



TRABAJO FIN DE GRADO GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
DE NO₂ EN EL AIRE AMBIENTE MEDIANTE
ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO.**

Eva González Carmona

Madrid, julio 2018

Tutores: Adolfo Narros Sierra y María Isabel del Peso

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores, María Isabel del Peso y Adolfo Narros Sierra, darme la oportunidad de realizar este Trabajo de Fin Grado, con el que he podido aprender y disfrutar mucho. Muchas gracias por vuestra confianza y dedicación, por enseñarme, guiarme y apoyarme en todo.

También quiero agradecer a mis amigos y compañeros del laboratorio, por animarme y escucharme. En especial, a Marta, Fran y David, por su infinita paciencia por aguantar mis quejas, frustraciones y agobios día tras día, por levantar mi ánimo y sacarme una sonrisa cuando más lo necesitaba.

A mi familia, por su confianza y apoyo, y, sobre todo, a mi sobrina, por ser una fuente inagotable de inocencia y cariño y alegrar mis días cuando está conmigo.

Por último, pero no menos importante, agradecer a la Universidad Politécnica de Madrid, y en concreto, al Vicerrectorado de Calidad y Eficiencia, por concederme una beca por la realización de este TFG, que forma parte del ámbito de las estrategias para la mejora de la sostenibilidad ambiental de la UPM.

RESUMEN.

El NO₂ es un contaminante atmosférico que, en las grandes ciudades como Madrid, procede principalmente del tráfico rodado.

En los últimos tiempos se están produciendo, cada vez con más frecuencia, episodios de alta contaminación, en los que el dióxido de nitrógeno y otros contaminantes procedentes también del tráfico alcanzan concentraciones muy elevadas, con los efectos nocivos sobre la salud que eso conlleva. En concreto, la exposición a altas concentraciones de NO₂ está fuertemente relacionada con problemas respiratorios.

Es por ello, que en este proyecto se persiguen principalmente dos objetivos: el diseño y la puesta a punto de un método de Análisis por Inyección en Flujo (FIA) basado en el método de Griess-Saltzman para la determinación de la concentración de NO₂; y con él, hallar la concentración de dióxido de nitrógeno a la que se ha estado expuesto tanto en el interior como en los alrededores de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la UPM, mediante la exposición de tubos pasivos durante dos campañas de tres semanas de duración cada una.

El método de Griess-Saltzman es usado para conocer la masa de dióxido de nitrógeno en una muestra por análisis espectrofotométrico. Para ello, los iones nitrito de las muestras reaccionan con Sulfanilamida (SAM) para formar una sal de diazonio, que a su vez reacciona con N-(1-naftil) Etilendiamina Diclorhidrato (NEDD) para formar un compuesto azoico de color rosa, del cual se medirá su absorbancia y se hallará la masa de NO₂ que tenía la muestra usando una recta de calibrado.

Se realizó un montaje FIA sencillo que consta de dos canales, por los cuales circulan los reactivos, que son impulsados a lo largo del circuito mediante una bomba peristáltica. En el canal correspondiente al reactivo SAM se incluye una válvula de seis vías para inyectar las muestras de NO₂. Después, ambos canales confluyen y la mezcla resultante pasa por un reactor donde se produce la reacción durante unos segundos antes de llegar al espectrofotómetro. Se han realizado diversas pruebas para seleccionar el caudal de reactivos, la concentración de los mismos y la longitud del reactor óptimos.

El siguiente paso es la colocación de 50 tubos captadores pasivos de difusión tipo Palmes tanto dentro como fuera de la ETSII, en concreto, 20 se instalan dentro y 30 fuera, de

los cuales 6 se colocan en la estación de la Castellana del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid, la cual se tomará como referencia para ajustar los resultados que se obtengan. Los tubos son transparentes, de plástico, están abiertos en el extremo inferior y en la parte superior están cerrados mediante un tapón, en el que se añaden dos mallas de acero inoxidable y trietanolamina como agente absorbente de NO₂.

Una vez que los tubos han estado expuestos las tres semanas, se recogen y se tapa el extremo abierto, con la finalidad de que no absorban más dióxido de nitrógeno.

Por último, en el laboratorio, se procede a la desorción del NO₂ mediante la adicción de dos mililitros de agua a los tubos y, a continuación, se analizan las muestras según el método FIA desarrollado en este trabajo.

Los resultados que se obtuvieron con el Análisis por Inyección en Flujo fueron muy precisos y reproducibles.

Con respecto a los valores de NO₂ se pudo observar que, como era de esperar, los tubos que estuvieron expuestos más cerca de la fuente de emisión, que es la calle de la Castellana, tienen los mayores valores promedio. También se comprobó que dentro del edificio de la escuela, los valores no superan los 40 microgramos/m³ que es el valor promedio límite anual, aunque en algunas zonas, como en la entrada principal está cerca de este valor. De igual manera, fuera del edificio, los valores promedios sí superan los 40 microgramos/m³ y, aunque estas campañas hayan sido temporales, se puede extrapolar a todo el año y afirmar que, aunque no se entre en escenarios de alta contaminación, se está expuesto a valores que pueden poner en riesgo la salud de los ciudadanos.

Palabras clave: Análisis por Inyección en Flujo, Dióxido de Nitrógeno, Tubos pasivos, Griess-Saltzman.

Códigos UNESCO: 2301 Química Analítica, 330801 - Control de la Contaminación Atmosférica.

ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS.	3
RESUMEN.	5
ÍNDICE DE FIGURAS.	11
ÍNDICE DE TABLAS.	13
ACRÓNIMOS.	15
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	17
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.	19
CAPÍTULO 3. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
3.1. Contaminación atmosférica.	21
3.1.1. Óxidos de nitrógeno, NO _x	21
3.1.2. Valores legislados de NO ₂	22
3.1.3. Efectos en la salud y los ecosistemas.	22
3.2. Análisis por Inyección en Flujo.	23
3.3. Tubos captadores pasivos tipo Palmes.....	26
3.3.1. Captación de la muestra.	28
3.4. Método de Griess-Saltzman.	29
CAPÍTULO 4. REACTIVOS Y EQUIPOS.	33
CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA.	37
5.1. Montaje experimental.	37
5.1.1. Montaje con un único canal.....	38
5.2. Preparación de disoluciones.....	38
5.2.1. Disoluciones patrón de nitrito sódico	38
5.2.2. Preparación de los reactivos.	39
5.3. Recta de calibrado.....	40

5.4.	Determinación de las condiciones de operación.....	40
5.4.1.	Longitud de onda de máxima absorbancia.....	40
5.4.2.	Calibración de la bomba peristáltica.....	41
5.4.3.	Caudal de los reactivos.....	41
5.4.4.	Longitud del reactor.	41
5.4.5.	Funcionamiento de montaje con un canal.	41
5.4.6.	Concentración de los reactivos.	41
5.4.7.	Volumen de desorbente.	42
5.5.	Preparación de los tubos pasivos.	42
5.6.	Colocación de los tubos pasivos.....	42
5.7.	Cálculo de las concentraciones ambientales de NO ₂	44
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		47
6.1.	Determinación de las condiciones de trabajo.....	47
6.1.1.	Longitud de onda de máxima absorbancia.....	47
6.1.2.	Calibración de la bomba peristáltica.....	47
6.1.3.	Velocidad de giro de la bomba peristáltica y longitud del reactor.	49
6.1.4.	Funcionamiento con un canal.	52
6.1.5.	Concentración de los reactivos.	53
6.1.6.	Volumen de agua destilada empleada en la desorción de los tubos.	54
6.1.7.	Parámetros de trabajo finales.	56
6.2.	Resultados de la campaña de navidad.	56
6.3.	Resultados de la campaña de abril.....	60
6.4.	Gradiente de la concentración de NO ₂	63
6.5.	..Comparación del gasto de reactivos entre el sistema FIA y el método manual de análisis.....	64
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....		67
CAPÍTULO 8. LÍNEAS FUTURAS.....		71
CAPÍTULO 9. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO.....		73
9.1.	Planificación temporal.....	73
9.2.	Presupuesto	73
9.2.1.	Reactivos.....	74
9.2.2.	Equipos.....	75

9.2.3. Material.....	75
9.2.4. Personal.....	76
9.2.5. Costes indirectos.....	76
9.2.6. Presupuesto total.....	76
CAPÍTULO 10. VALORACIÓN DE IMPACTOS.....	77
CAPÍTULO 11. BIBLIOGRAFÍA.....	79
CAPÍTULO 12. ANEXO I: TABLAS DE RESULTADOS.....	81
12.1. Tabla de resultados de la campaña de navidad.....	81
12.2. Tabla de resultados de la campaña de abril.....	83

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Comparación entre SFA y FIA. Fuente: “Análisis por Inyección en Flujo” (11).....	24
Figura 2. Señal de salida de una muestra. Fuente: “Desarrollo de un sistema hidrodinámico para sistemas de análisis en flujo miniaturizados”, R.M. Camarillo-Escobedo , F. Valdes-Perezgasga y J. Alonso-Chamarro.....	25
Figura 3. Componentes de los tubos de difusión. Fuente: AEA Energy & Environment (17)	27
Figura 4. Tubos pasivos de difusión fijados correctamente. Fuente: elaboración propia.....	28
Figura 5. Reacción de Griess-Saltzman. Fuente: tesis doctoral “The link between DNA lesion formation and cytotoxicity in human HCT116 cells exposed to toxic levels of nitric oxide”, Brandon Skylur Russell, Universidad de Mississippi, 2008.....	30
Figura 6. Intensidad del color formado por diferentes concentraciones de NO ₂ . Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 7. Bomba peristáltica. Fuente: elaboración propia.	33
Figura 8. Espectrofotómetro UV. Fuente: elaboración propia.....	34
Figura 9. Válvula de seis vías. Fuente: elaboración propia.	34
Figura 10. Agitador. Fuente: elaboración propia.	35
Figura 11. Montaje FIA con dos canales. Fuente: elaboración propia.....	37
Figura 12. Montaje FIA con un canal. Fuente: elaboración propia.	38
Figura 13. Disoluciones patrón. Fuente: elaboración propia.	39
Figura 14. Mapa de colocación de tubos pasivos. Fuente: elaboración propia.	43
Figura 15. Tubos en la estación de la Castellana. Fuente: elaboración propia.	43
Figura 16. Tubo en el laboratorio de Química II. Fuente: elaboración propia.	44
Figura 17. Espectro de absorción visible de una muestra.....	47
Figura 18. Recta de calibrado de los dos canales de la bomba	48
Figura 19. Prueba con reactor de 50 cm.....	50
Figura 20. Prueba con reactor de 1 m	50
Figura 21. Comparación entre los dos reactores de la absorbancia obtenida.	51
Figura 22. Gasto de reactivos en los dos reactores.	51
Figura 23. Un canal con NEDD en continuo.	52
Figura 24. Recta de calibrado para un canal con SAM en continuo.....	53
Figura 25. Recta de calibrado para distintas concentraciones de reactivos.	54

Figura 26. Rectas de calibrado para 4 ml de agua.....	55
Figura 27. Rectas de calibrado para 2 ml de agua.....	55
Figura 28. Primera recta de calibrado de la campaña de navidad.	56
Figura 29. Segunda recta de calibrado de la campaña de navidad.....	57
Figura 30. Mapa de resultados campaña navidad.	59
Figura 31. Recta de calibrado de la campaña de abril.	60
Figura 32. Salida por el espectrofotómetro de una tanda de muestras.	61
Figura 33. Mapa de resultados campaña abril.	62
Figura 34. Gradiente de concentración con la distancia.....	63
Figura 35. Diagrama de Gantt.	73

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Calibrado de la bomba	48
Tabla 2. Caudales después de soltar los Cassettes.....	49
Tabla 3. Caudal de salida del reactor.....	49
Tabla 4. Concentración NO ₂ en la estación de la Castellana (navidad).....	57
Tabla 5. Concentración NO ₂ en la estación de la Castellana (abril).	61
Tabla 6. Concentración de NO ₂ según la distancia a la fuente emisora.	63
Tabla 7. Coste de los reactivos.	74
Tabla 8. Coste unitario de reactivos de una muestra.	74
Tabla 9. Coste de los equipos.....	75
Tabla 10. Coste del material.	75
Tabla 11. Coste de personal.	76
Tabla 12. Presupuesto total.	76
Tabla 13. Tabla de resultados campaña navidad.....	82
Tabla 14. Tabla de resultados campaña Abril.	84

ACRÓNIMOS.

A lo largo del presente texto aparecerán los siguientes acrónimos:

- FIA: Análisis por Inyección en Flujo (*Flow Injection Analysis*).
- SAM: sulfanilamida.
- NEDD: N-(1-naftil) Etilendiamina Diclorhidrato.
- TEA: trietanolamina.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

La contaminación atmosférica en las ciudades representa un grave problema para el medio ambiente y la salud. Gracias a las medidas tomadas para reducir la contaminación y los avances tecnológicos la calidad del aire está mejorando, pero a un ritmo muy lento (1). Para este estudio, se ha elegido determinar los niveles promedio de dióxido de nitrógeno (NO₂) a los que se ha estado expuesto en una pequeña área que comprende la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la Universidad Politécnica de Madrid y sus alrededores. Este contaminante proviene principalmente del tráfico rodado y la exposición a altas concentraciones del mismo es la causa de muchos problemas respiratorios (2). Un estudio realizado en Madrid (3), ha comprobado que existe una relación entre la calidad del aire de Madrid y el número de visitas a urgencias en los hospitales por patologías respiratorias.

Se van a utilizar tubos captadores pasivos de difusión tipo Palmes, en los que se añade trietanolamina como agente absorbente, donde el NO₂ quedará retenido. Estos dispositivos, además de ser económicos, no necesitan suministro eléctrico, por lo que se han podido colocar tanto en el interior de la ETSII como en diversos puntos los alrededores, durante dos periodos de tres semanas de duración cada uno. Con ello se quiere establecer una visión global de los niveles de exposición en la zona y dentro del edificio, y ver cómo varían los niveles dependiendo de la localización de cada tubo.

La determinación del dióxido de nitrógeno se va a llevar a cabo mediante un sistema de Análisis por Inyección en Flujo (FIA) basado en el método de Griess-Saltzman. El FIA presenta unas ventajas con respecto al método manual, tales como la reproducibilidad de los resultados, la posibilidad de realizar varias medidas de una misma muestra y la eliminación de errores humanos, ya que los reactivos circularán en continuo, por lo que cada muestra reacciona con la misma cantidad de reactivos durante el mismo tiempo. Se va a realizar un montaje sencillo, se determinarán las condiciones óptimas de trabajo y se estudiará si este método es el adecuado para esta aplicación.

CAPÍTULO 2.

OBJETIVOS.

Los objetivos que se persiguen con la realización de este Trabajo Fin de Grado son:

- Diseñar un sistema de Análisis por Inyección en Flujo (FIA) en el que se pueda llevar a cabo el método de Griess-Saltzman para la determinación de la concentración de NO₂ en una muestra.
- Realizar el montaje FIA y establecer cuáles son las condiciones óptimas para trabajar.
- Determinar la concentración de dióxido de nitrógeno a la cual se ha estado expuesto tanto en el interior como en los alrededores de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la UPM, por medio de la exposición de captadores pasivos tipo Palmes durante dos campañas de tres semanas de duración cada una.
- Validar los resultados obtenidos tomando como referencia los valores registrados en la estación de la Castellana del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid durante el tiempo de exposición de los tubos.
- Comprobar la dispersión del dióxido de nitrógeno con la distancia, en concreto, desde la fuente emisora, el Paseo de la Castellana, hasta la ETSII.

CAPÍTULO 3.

FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Contaminación atmosférica.

La atmósfera, la cual es indispensable para la vida en la Tierra, es el recurso natural sobre el que los problemas ambientales son más graves, debido a la irreversibilidad de muchos de los procesos desencadenados por los contaminantes y cuyos efectos pueden darse no sólo a escala local, si no también planetaria.

La Directiva 2010/75/UE define la contaminación como “la introducción directa o indirecta, mediante la actividad humana, de sustancias, vibraciones, calor o ruido en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan tener efectos perjudiciales para la salud humana o la calidad del medio ambiente, o que puedan causar daños a los bienes materiales o deteriorar o perjudicar el disfrute u otras utilidades legítimas del medio ambiente” (4).

Entre los principales contaminantes se pueden destacar los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles, entre otros, siendo las fuentes fundamentales el transporte, las industrias, la generación de electricidad, la incineración de residuos, la agricultura o la ganadería.

La mayor parte de las fuentes contaminantes del aire están fuera del control de las personas, por lo que se requieren medidas por parte de los gobiernos, así como normas nacionales e internacionales para la limitación de las emisiones. Esta limitación es muy importante y necesaria, ya que según la Organización Mundial de la Salud, la contaminación atmosférica ha causado más de 4,2 millones de muertes al año en todo el mundo (5).

3.1.1. Óxidos de nitrógeno, NO_x.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) se refieren al conjunto de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno, (NO₂). Ambos son gases y mientras que el NO es incoloro y de olor dulce, el NO₂ es de color café amarillento con un olor sofocante (6).

Estos gases son contaminantes primarios que se emiten en procesos de combustión, principalmente en los motores de los vehículos (especialmente los motores diésel), aunque también producirse en instalaciones industriales y de generación de electricidad. Su formación consiste en la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire a altas temperaturas.

El óxido nítrico es muy inestable, por lo que se oxida a NO_2 con el paso del tiempo, siendo este dióxido de nitrógeno un contaminante secundario (7).

3.1.2. Valores legislados de NO_2 .

En el Boletín Oficial del Estado (8) se recogen los valores límite de dióxido de nitrógeno para la protección de la salud marcados por la Directiva 2008/50/CE (9), los cuales son:

- Valor límite anual: $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Valor límite horario: $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrá superarse en más de 18 ocasiones en un año civil.
- Umbral de alerta: $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El umbral alerta se considera superado cuando se excede este valor durante tres horas consecutivas en lugares representativos de la calidad del aire en un área de al menos 100 km^2 , o en una zona o aglomeración entera, si esta última superficie es menor.

3.1.3. Efectos en la salud y los ecosistemas.

Los efectos en la salud producidos por el dióxido de nitrógeno más comunes son tos, irritación de ojos y garganta, molestias al respirar, cansancio o fatiga y sensación de falta de aire. Además, la exposición a elevadas concentraciones de NO_2 puede producir irritación en los pulmones y disminuir la función pulmonar y la resistencia a enfermedades respiratorias. Esta irritación se relaciona con el aumento de la mucosa de las vías respiratorias, lo cual puede aumentar las infecciones respiratorias y agudizar los síntomas de pacientes que ya padecen ciertas enfermedades.

La población más vulnerable a estos efectos son las personas asmáticas, alérgicas, con enfermedades respiratorias crónicas y/o cardiovasculares, con trastornos inmunológicos, embarazadas, menores de 6 años y mayores de 65 años. Es por ello, que se recomienda limitar la exposición, en la medida de lo posible, en episodios de alta contaminación (2).

Por otra parte, los óxidos de nitrógeno junto con los compuestos orgánicos volátiles (COVs), también procedentes del tráfico rodado, y en presencia de radiación ultravioleta,

forman el ozono troposférico. Este ozono, que es un contaminante secundario, ocasiona los mismos efectos sobre la salud que el dióxido de nitrógeno (10).

Con respecto a las consecuencias en los ecosistemas, el NO₂ influyen en la acidificación y eutrofización de estos y en la limitación del crecimiento vegetal (7). Además, el dióxido de nitrógeno al entrar en contacto con el agua que hay en la atmósfera, forma ácido nítrico, causante, junto con el ácido sulfúrico, de la lluvia ácida, que consiste en la precipitación de agua con un pH muy bajo que ataca a las plantas y corroe los materiales.

3.2. Análisis por Inyección en Flujo.

Los procesos analíticos en los que la concentración del analito es medida sin interrumpir un flujo de fluido se denominan métodos continuos. En este tipo de técnica, las muestras se introducen sucesivamente y a intervalos regulares de tiempo en un canal por el que circula un reactivo. Después, el flujo pasa por una zona de mezcla y reacción, hasta que finalmente llega a una cubeta de flujo, que pertenece al sistema de detención, donde cada muestra origina una señal transitoria en forma de curva. La altura máxima, normalmente, de dicha curva se relaciona con el parámetro que se quiere determinar de cada muestra (11) . Se pueden distinguir dos tipos generales de métodos continuos:

- Segmentados (CFA): fueron los métodos desarrollados en primer lugar. Las muestras se aspiran secuencialmente y se separan mediante burbujas de aire, que segmentan el flujo, y que se eliminan antes de llegar al detector.
- No segmentados: son las técnicas de Análisis por Inyección en Flujo (FIA). Se desarrollaron después del SFA y, en este caso, el flujo no se segmenta con burbujas de aire y la muestra se inyecta en vez de aspirarse.

En la Figura 1 se muestra una comparativa de ambos sistemas y sus salidas registradas en el detector.

El Análisis por Inyección en flujo fue denominado así por Ruzicka y Hansen en 1975 (12), y supuso una revolución metodológica en Química Analítica, debido a su fundamento simple, su manejo sencillo y cómodo y su capacidad para lograr unos resultados rápidos, exactos, precisos y reproducibles, sin olvidarse de su gran versatilidad. El método FIA puede adaptarse fácilmente a todo tipo de necesidades sin tener que hacer cambios complejos, y, además, permite a los investigadores realizar los cambios en el sistema, con el fin de optimizarlo o de controlar las variables químicas. De igual manera, la ausencia de burbujas de aire hace que se consigan caudales más reproducibles, que se aumente la velocidad de muestreo y que el montaje sea más sencillo (11).

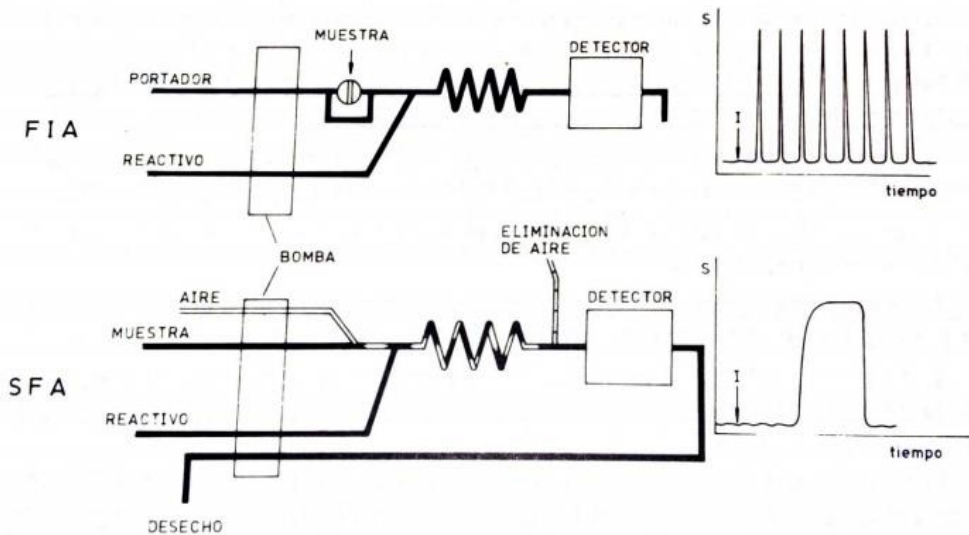


Figura 1. Comparación entre SFA y FIA.

Fuente: "Análisis por Inyección en Flujo" (11)

Como se puede observar en la Figura 1, el sistema FIA consta de los siguientes elementos:

- Unidad de propulsión: puede ser una bomba peristáltica, un sistema de presión gaseosa o la propia fuerza de la gravedad, y establece el caudal de una o varias disoluciones.
- Sistema de inyección: es lo que permite introducir en el flujo, sin interrumpirlo, un volumen, que será igual para todas las muestras.
- Reactor: es donde tiene lugar el transporte, con o sin proceso adicional (reacción química, por ejemplo). Puede ser un tubo recto, en forma de serpentín o con relleno, entre otras muchas opciones.
- Célula de flujo: es donde se realiza la medida, por lo que debe estar incorporada en el aparato adecuado.

En la Figura 1 también se muestra la señal que se registra en el sistema de detección. Es una señal transitoria en forma de pico y que es resultado de tres procesos consecutivos: proceso de transporte, reacción química y medición de la señal (13). La altura de pico se relaciona con la concentración del componente de la muestra inyectada.

El FIA es igualmente una alternativa a los métodos químicos analíticos desarrollados de forma manual, y presenta unas ventajas con respecto a este, como que se puede reducir el tiempo de análisis, los resultados son reproducibles y se minimiza el contacto entre el investigador y los reactivos.

En los primeros trabajos sobre el Análisis por Inyección en Flujo (14) se creía que el flujo existente era turbulento, lo cual explicaría la falta de contaminación entre muestras consecutivas, pero en otros estudios (15) se descubrió que el número de Reynolds era siempre menor que 2000, por lo que se pudo asegurar que el flujo era laminar. Esto presenta unas ventajas como que la zona de la muestra está bien definida y la posibilidad de utilizar caudales reducidos.

Los fundamentos del FIA se relacionan la dispersión, o lo que es lo mismo, la dilución que sufre un volumen de muestra inyectada en el flujo. Se caracteriza por el perfil de concentración de la zona de muestra, que como se ha comentado antes está bien definido, en un determinado punto del sistema. La señal de salida del detector es una representación de la dispersión en ese punto, por lo que se puede determinar la influencia de las diversas variables a partir de la forma de la señal obtenida, en concreto, en la altura del pico (H) y el tiempo de retorno (T'), como se muestra en la Figura 2.

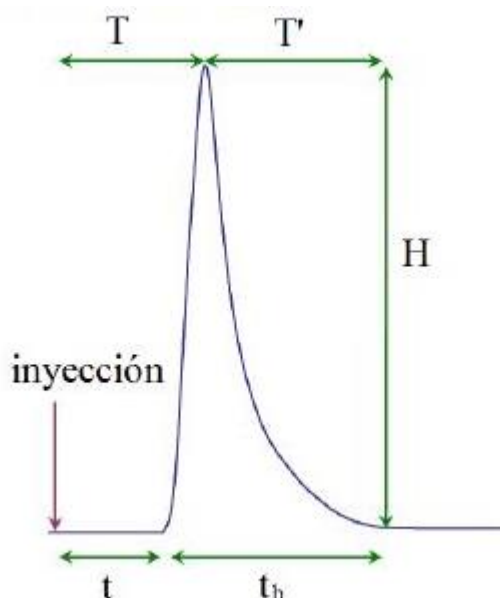


Figura 2. Señal de salida de una muestra.

Fuente: "Desarrollo de un sistema hidrodinámico para sistemas de análisis en flujo miniaturizados", R.M. Camarillo-Escobedo, F. Valdes-Perezgasga y J. Alonso-Chamarro.

Se pueden distinguir dos mecanismos de dispersión:

- Transporte por convección: se desarrolla en condiciones de flujo laminar y origina un perfil parabólico de velocidades.
- Transporte por difusión: se debe a la existencia de gradientes horizontales (difusión axial) y verticales (difusión radial) de concentración. La difusión axial no tiene un efecto significativo en la dispersión, pero en cambio, la difusión radial es

fundamental para que se mantenga la identidad de cada muestra, ya que se retrasa su dilución en el flujo portador.

Dependiendo del punto que se considere, el perfil de la muestra es distinto, ya que la contribución de cada tipo de transporte también varía:

- Después de la inyección, el transporte por convección predomina.
- Transcurrido un corto espacio de tiempo, empieza a ser significativa la contribución de la difusión radial y se superpone a la convección, siendo esta la situación en la que se trabaja normalmente en el FIA. La señal que se registra es como la mostrada en la Figura 2.
- Si transcurre un tiempo largo desde la inyección hasta el sistema de detección, la difusión radial es la predominante, y el perfil que se obtendría sería una curva gaussiana.

Cualquiera de estas situaciones se puede producir, y ello depende significativamente de las condiciones geométricas e hidrodinámicas del sistema. Los parámetros que se pueden variar para cambiar la forma del pico, y, por tanto, la dispersión de la muestra, son:

- Volumen de la muestra: la dispersión disminuye al aumentar el volumen introducido de muestra, aunque si el volumen es muy grande, puede que haya una parte que no se diluya, por lo que no se obtendría un pico.
- Caudal de reactivos: cuando aumenta el caudal, disminuye la dilución.
- Reactor: a mayor longitud, mayor es la dispersión obtenida. Además, si se utiliza un serpentín para enrollar el reactor, éste contribuye a reducir la dispersión, y cuanto menor es su diámetro, menor es la dilución

Por último, hay que mencionar que si la dispersión aumenta, la altura de los picos disminuye, y con esto, la sensibilidad del análisis, y el tiempo de salida de las muestras aumenta, disminuyendo la capacidad de muestreo del sistema. Por este motivo, es muy importante la elección de los parámetros óptimos para cada aplicación en la que se use el Análisis por Inyección en Flujo (11).

3.3. Tubos captadores pasivos tipo Palmes.

Los tubos pasivos de difusión tipo Palmes se denominan así por uno de sus inventores, Edward Palmes, en 1976 (16). Son unos dispositivos utilizados para medir los niveles de diversos contaminantes ambientales gaseosos. Son muy económicos y funcionan mediante la difusión natural del aire a lo largo del tubo, por lo que no necesitan suministro eléctrico para su función, al igual que no requieren labores de mantenimiento.

Los tubos pasivos deben estar expuestos en lugares en los que haya circulación de aire, por periodos largos de tiempo (días o semanas), por lo que no son los indicados si lo que se quiere mediciones en tiempo real. Por este motivo, los resultados que se obtienen son los promedios de las concentraciones alcanzadas del contaminante que se quiera monitorizar, durante el tiempo de exposición

Sus principales aplicaciones son determinar el valor promedio de la concentración de un cierto contaminante en una gran extensión de terreno, así como en el interior de edificios y viviendas; y estudiar la difusión de los contaminantes en el aire ambiente desde el foco de emisión. Además, también pueden ser útiles para monitorizar los niveles de concentración en zonas en las que no se puedan colocar analizadores automáticos.

Los tubos de difusión constan de los siguientes componentes (17):

- Tubo: es de plástico transparente, de 7 cm de largo y 1,1 cm de diámetro interior.
- Mallas: son de acero inoxidable y de diámetro ligeramente superior al diámetro interior del tubo. En ellas se añade el agente absorbente, que para el caso del NO₂ es trietanolamina, la cual convierte el dióxido de nitrógeno capturado en nitrito.
- Tapón: es de plástico opaco flexible y su función es sujetar las mallas en su lugar y prevenir que estas se ensucien o se mojen si llueve. Mientras los tubos no están expuestos en el aire ambiente, el extremo que iría abierto debe taparse, con el objetivo de que no se absorba nada de NO₂, antes o después de la exposición.

En la Figura 3 se muestran las distintas partes que componen los captadores pasivos:

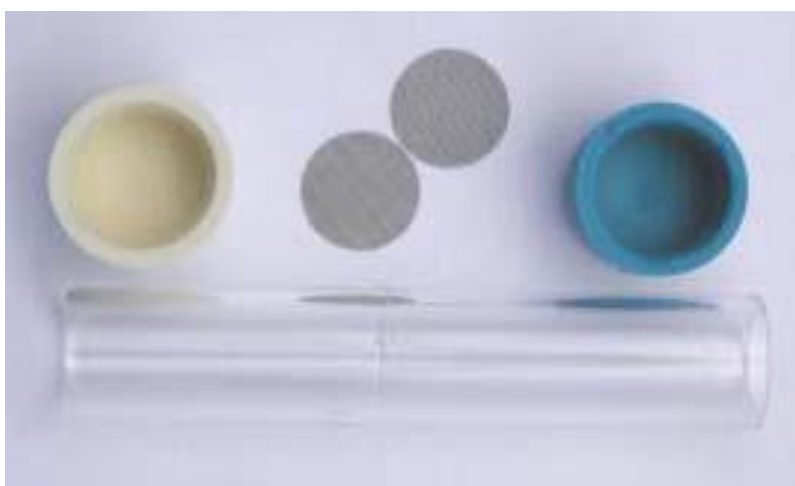


Figura 3. Componentes de los tubos de difusión.

Fuente: AEA Energy & Environment (17)

La manera correcta de utilizarlos es colocándolos en posición vertical mediante el uso de un soporte, que debe estar perfectamente fijado a la superficie mediante bridas u otros

sistemas de fijación. Además, el extremo abierto de los tubos debe quedar hacia abajo. En la Figura 4 se muestran unos tubos expuestos correctamente.



Figura 4. Tubos pasivos de difusión fijados correctamente.

Fuente: elaboración propia.

3.3.1. Captación de la muestra.

La captación de los contaminantes se produce mediante un fenómeno de difusión molecular, por el que las moléculas de los contaminantes se difunden espontáneamente a través de la masa de aire del tubo, hasta llegar al absorbente.

La fuerza que hace esto posible es el gradiente de concentración del contaminante, desde la concentración de dicho contaminante en el exterior hasta la concentración nula en el interior del agente absorbente (18).

Según la ley de Fick para difusión molecular del gas 1 en el gas 2 (17):

$$F = -D_{12} \frac{(C_0 - C_1)}{L} = D_{12} \frac{(C_1 - C_0)}{L} \left(\frac{\text{moles}}{\text{área} \cdot \text{tiempo}} \right)$$

Siendo F el flujo del contaminante, D_{12} el coeficiente de difusión de 1 en 2 (área/tiempo), L la longitud del tubo, C_0 la concentración del gas en el absorbente y C_1 la concentración promedio en el exterior en el tiempo de exposición.

Se puede calcular la cantidad de moles de gas, Q, que se difunde a través de un tubo de área a en un determinado tiempo, t.

$$Q = F \cdot a \cdot t = D_{12} \frac{(C_1 - C_0)}{L} \cdot a \cdot t \text{ (moles)}$$

La concentración en el agente absorbente se toma como nula, por lo que la concentración promedio en el exterior se puede calcular como:

$$C_l = \frac{Q \cdot L}{D_{12} \cdot a \cdot t} \left(\frac{\text{moles}}{\text{volumen}} \right)$$

Se puede hallar también la concentración másica, a partir de la masa, *m*, recogida en el agente absorbente:

$$C_l = \frac{m \cdot L}{D_{12} \cdot a \cdot t} \left(\frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \right)$$

El coeficiente de captación, *S*, se define como (18):

$$S = \frac{D_{12} \cdot a}{L} \left(\frac{\text{volumen}}{\text{tiempo}} \right)$$

Por tanto, la concentración másica sería:

$$C = \frac{m}{S \cdot t}$$

Para finalizar, es necesario mencionar que el valor de *D* a 273 K y 1 atm para la difusión de NO₂ en aire es 0.1361 cm²/s, pero este valor es dependiente de la temperatura, por lo que hay que corregirlo (19).

$$D_T = D_{273} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1.81}$$

3.4. Método de Griess-Saltzman.

El método de Griess-Saltzman se emplea para conocer la masa de dióxido de nitrógeno en una muestra por análisis espectrofotométrico. Se basa en una reacción de diazotación, en la que los iones nitrito reaccionan con Sulfanilamida para formar una sal de diazonio, que a su vez reacciona con N-(1-naftil) Etilendiamina Diclorhidrato para formar un compuesto azoico de color rosa. En la Figura 5 se muestra la reacción y en la Figura 6 la intensidad del color obtenido para distintas concentraciones, ordenadas de menor a mayor.

La formación del color es inmediata y para que sea completa, la reacción debe llevarse a cabo durante, al menos, 15 minutos. La absorbancia de la muestra se determina con una longitud de onda entre 540 y 550 nm y después, esta absorbancia se compara con una recta de calibración (donde se relaciona la absorbancia de unas disoluciones patrón con la concentración conocida de estas) para hallar así la masa de dióxido de nitrógeno (20).

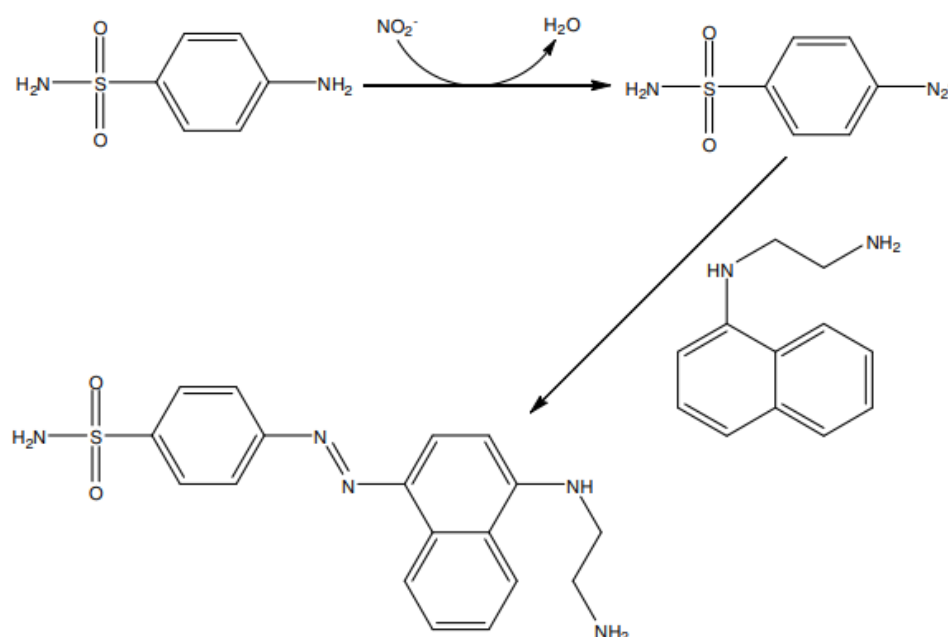


Figura 5. Reacción de Griess-Saltzman.

Fuente: tesis doctoral “The link between DNA lesion formation and cytotoxicity in human HCT116 cells exposed to toxic levels of nitric oxide”, Brandon Skylur Russell, Universidad de Mississippi, 2008.



Figura 6. Intensidad del color formado por diferentes concentraciones de NO_2 .

Fuente: Elaboración propia.

La reacción de Griess-Saltzman se puede realizar mediante dos métodos principalmente (17):

- Método manual: es el más utilizado. En él, los reactivos se añaden directamente en los tubos pasivos y se mide la absorbancia cuando la reacción se ha completado.

- Método automático: no es tan común y es el que se va a utilizar en este proyecto. Las muestras captadas en los tubos pasivos se desorben con agua y la reacción se efectúa durante unos pocos segundos antes de pasar por el espectrofotómetro, donde se mide la intensidad del color formado.

CAPÍTULO 4. REACTIVOS Y EQUIPOS.

Los reactivos necesarios son:

- Nitrito, solución patrón de 1000 mg/l (Panreac).
- Sulfanilamida, p.a. (Panreac).
- N-(1-naftil) etilendiamina, p.a. (Panreac).
- Ácido orto-fosfórico 85%, p.a. (Panreac).
- Trietanolamina, p.a. (Panreac).

Los equipos que se van a utilizar son:

- Bomba peristáltica (Heidolph, PumpDrive 5201) (Figura 7).



Figura 7. Bomba peristáltica.

Fuente: elaboración propia.

- Espectrofotómetro UV (Perkin Elmer, Lambda 35) (Figura 8).



Figura 8. Espectrofotómetro UV.
Fuente: elaboración propia.

Otros materiales necesarios:

- Tubos de teflón de varios diámetros internos.
- Conectores de tubos.
- Válvula de seis vías (Cheminert, C22-3186) (Figura 9).

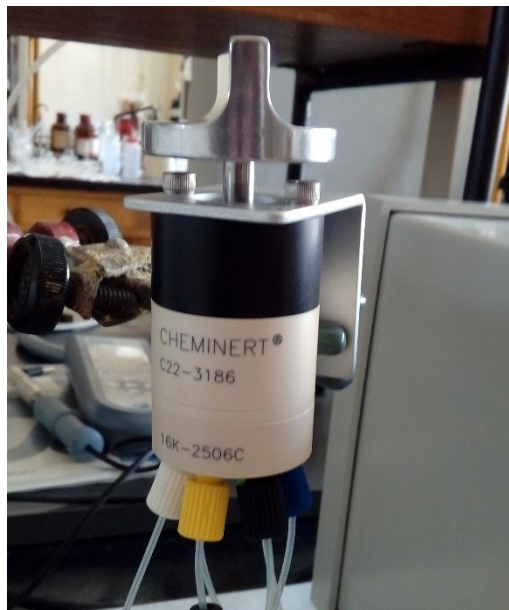


Figura 9. Válvula de seis vías.
Fuente: elaboración propia.

- Unión en T.
- Agitador (Ika, Vortex Genius 3) (Figura 10).



Figura 10. Agitador.

Fuente: elaboración propia.

CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA.

5.1. Montaje experimental.

El montaje de partida para el Análisis por Inyección en Flujo consta de dos canales, uno para cada reactivo, el cual se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Montaje FIA con dos canales.

Fuente: elaboración propia.

Los reactivos son impulsados a lo largo del circuito mediante una bomba peristáltica, previamente calibrada. En el canal por el que circula el SAM se instala la válvula de seis vías, por donde se introducirán las muestras. A continuación de la válvula se encuentra una unión en T, donde confluirán el SAM con la muestra y el NEDD, que circula por el otro canal. Esta mezcla pasará por un reactor, en el cual se producirá la reacción antes de llegar al espectrofotómetro, donde se medirá su absorbancia, y, por último, al desecho. Se debe tener

la precaución de probar el montaje una vez acoplado usando agua, con el fin de comprobar que no existen fugas en los diferentes conectores.

5.1.1. Montaje con un único canal.

Para esta disposición, se elimina uno de los canales. En el canal que queda, circula uno de los dos reactivos y, a través de la válvula de seis vías, se introduce en el flujo la muestra con el otro reactivo. Se elimina también la unión en T, por lo que la salida de la válvula se une directamente con el reactor. En la Figura 12 se muestra cómo quedaría este montaje.



Figura 12. Montaje FIA con un canal.

Fuente: elaboración propia.

5.2. Preparación de disoluciones.

Se han preparado disoluciones patrón de nitrito y de los reactivos SAM y NEDD según los procedimientos descritos a continuación.

5.2.1. Disoluciones patrón de nitrito sódico.

Se han de preparar patrones con distinta concentración de nitrito, con el fin de realizar unas rectas de calibrado que permitan comparar la influencia de los diferentes parámetros del montaje que se van a estudiar para hallar las condiciones óptimas de trabajo. Además, una vez se determinan en qué condiciones se va a trabajar, una recta de calibrado será necesaria para calcular las concentraciones de NO_2 contenido en las muestras tomadas en el ambiente.

Para ello, se parte de una disolución madre de nitrito de sodio (1,000 ± 0,002 g NO₂/l) y se preparan los siguientes patrones (17):

- Patrón de 120 µg/ml: en un matraz de 10 ml, añadir 1,2 ml de disolución madre y enrasar con agua destilada.
- Patrón de 90 µg/ml: en un matraz de 10 ml, añadir 0,9 ml de disolución madre y enrasar con agua destilada.
- Patrón de 60 µg/ml: en un matraz de 10 ml, añadir 0,6 ml de disolución madre y enrasar con agua destilada.
- Patrón de 30 µg/ml: en un matraz de 10 ml, añadir 0,3 ml de disolución madre y enrasar con agua destilada.
- Patrón de 15 µg/ml: en un matraz de 10 ml, añadir 0,15 ml de disolución madre y enrasar con agua destilada.

En la Figura 13 se muestran las disoluciones patrón ya preparadas.

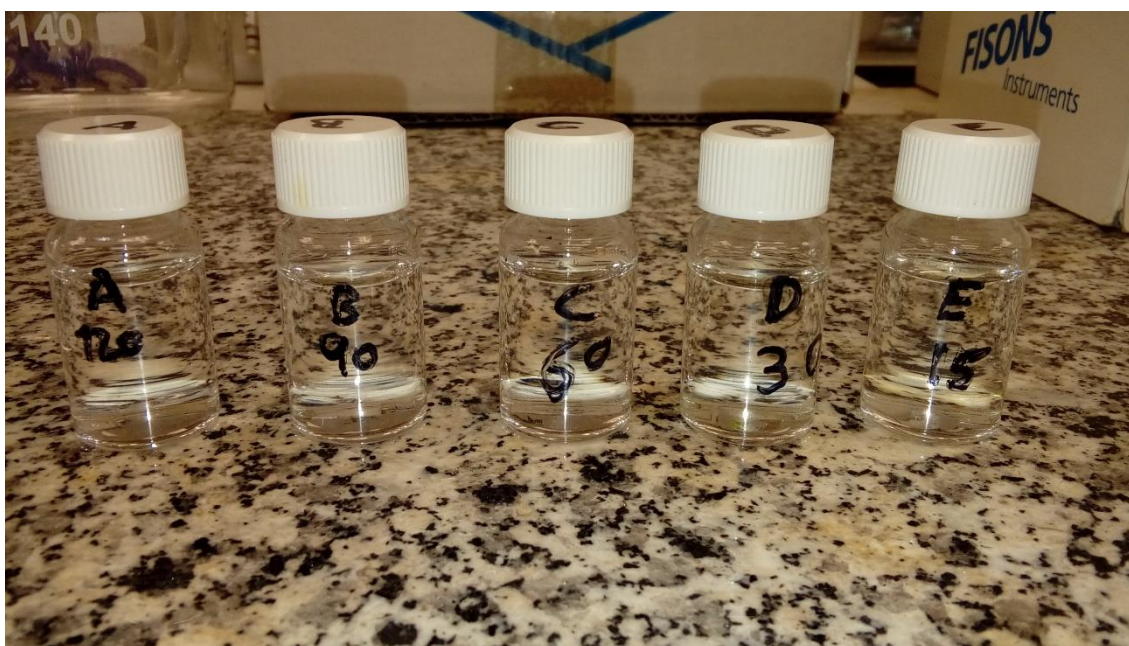


Figura 13. Disoluciones patrón.

Fuente: elaboración propia.

5.2.2. Preparación de los reactivos.

Se va a preparar un litro de cada reactivo, entonces:

- Para la sulfanilamida (SAM): en un matraz aforado se disuelven 10±0,01 g en 300 ml de agua destilada y se añaden 30 ml de ácido ortofosfórico. Se mezcla todo bien y se enrasa.

- Para la N-(1-naftil)-etilendiamina (NEDD): se disuelve 70 ± 1 mg en 300 ml de agua destilada, se mezcla bien y se enrasa hasta un litro.

Un estudio ha encontrado que es importante para la formación óptima del color el ratio de 7×10^{-3} g de NEDD por 1 g de SAM (21). Estos reactivos deben almacenarse en botellas oscuras de cristal, ya que la luz puede degradarlos, resistiendo en buenas condiciones hasta 6 meses (17).

5.3. Recta de calibrado.

Para obtener la recta de calibrado se determinará la absorbancia de seis disoluciones:

- Cinco disoluciones patrón, de las cuales se toman 50 μ l, que se introducen en un tubo Palmes, y se añaden 2 o 4 ml de agua destilada.
- Una disolución blanco, que consiste en agua destilada con la que se prepararon las muestras.

Es muy importante tener en cuenta que la cantidad de agua añadida a los patrones debe ser la misma que la que se vaya a añadir posteriormente al analizar las muestras reales.

Para cada una de las disoluciones patrón o blanco, se realizan 2 o 3 inyecciones, y el valor de la absorbancia es la media de los picos de absorbancia obtenidos. Para hallar la absorbancia correspondiente a cada concentración de patrón, para las condiciones de operación que se estén utilizando, es necesario restarle el valor de la absorbancia del blanco.

5.4. Determinación de las condiciones de operación.

5.4.1. Longitud de onda de máxima absorbancia.

En primer lugar, es primordial conocer a qué longitud de onda se tiene la máxima absorbancia para el producto de la reacción de NO_2 con SAM y NEDD, aunque se conoce que está en el rango de 540-550 nm (20). Para determinar con exactitud dicha longitud de onda, se inyecta una muestra de alguno de los patrones y se para la bomba peristáltica cuando se observe que la mezcla ha llegado al espectrofotómetro. Esto se puede observar visualmente, dado que el fluido es de color rosa intenso. Se debe esperar al menos 15 minutos para que la reacción sea completa y, a continuación, se realiza un espectro de absorción de la muestra.

5.4.2. Calibración de la bomba peristáltica.

Antes de comenzar a realizar medidas, se debe calibrar la bomba para conocer qué caudales se obtienen para las distintas velocidades de giro. Para ello, partiendo de que se usan dos canales y con la ayuda de dos vasos de precipitados, se pesará la cantidad de líquido desplazado, que será agua destilada, por la bomba en un determinado tiempo.

5.4.3. Caudal de los reactivos.

El caudal de reactivos influye sobre el tiempo de reacción, y este, sobre el desarrollo del color. El objetivo es obtener el caudal de reactivos que, para una concentración de patrón dada, proporcione picos de absorbancia de mayor intensidad para un rango de velocidad de la bomba entre 5 y 30 rpm.

5.4.4. Longitud del reactor.

El reactor es un tubo de teflón arrollado en espiral y de una determinada longitud, la cual también influye sobre el desarrollo del color. El tiempo de reacción, depende de los caudales y de la longitud del reactor. Se prueba con reactores de dos longitudes diferentes, en concreto, 50 y 100 cm, y se selecciona aquel con el que, para un caudal de reactivos dado, se obtenga un mayor pico de absorbancia.

5.4.5. Funcionamiento de montaje con un canal.

Buscando el ahorro de los reactivos necesarios, se va a probar el funcionamiento con un sólo canal. Se realizan ensayos para un reactivo por el canal y el otro con la muestra.

5.4.6. Concentración de los reactivos.

Al igual que en el apartado anterior, la finalidad es ahorrar en reactivos, por lo que se ensayarán distintas diluciones de estos, en concreto se probará diluyendo a la mitad y a la cuarta parte la concentración de los reactivos de partida.

5.4.7. Volumen de desorbente.

A las muestras tanto de disoluciones patrón como a las reales hay que añadirles una cierta cantidad de agua antes de proceder a analizarlas, por lo que se va a probar el efecto que tiene añadir 2 o 4 ml.

5.5. Preparación de los tubos pasivos.

Los tubos pasivos que se van a utilizar contienen dos mallas de acero inoxidable, sujetas con un tapón en el extremo superior del tubo, con el agente absorbente, que es trietanolamina (TEA). La disolución de absorbente que se utiliza es 20% TEA y 80% agua, en volumen (17). Se añade 50 µl en cada tapón con las mallas y, si es necesario, se le da unos ligeros toques para que el absorbente se distribuya uniformemente en las mallas. Por último, se almacenan en la nevera hasta el día en el que se vayan a colocar.

5.6. Colocación de los tubos pasivos.

Se van a colocar un total de 50 tubos, en concreto, 20 en el interior de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid y 30 en los alrededores. En la Figura 14 se muestra un mapa de los puntos donde se pusieron los tubos. Los tubos del exterior se colocaron principalmente en farolas y en el interior de la Escuela, en paredes, empleando unos soportes y bridas para su sujeción, como se observa en la Figura 15 y Figura 16.

En la estación de la Castellana del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid, que se tomará como referencia, se colocan 6 de los tubos (Figura 15).

Dentro de la Escuela, se han instalado ocho tubos en las clases de los extremos del aula (aulas E5, E1, 37, 31, 26, 21, 17 y 12), uno en la entrada de la biblioteca, cuatro en la sala de la máquina, cuatro en la rotonda y tres en los laboratorios de Química II (Figura 16).

Es importante que los tubos permanezcan en posición vertical, es por ello que los soportes deben estar fijados apropiadamente a la superficie.

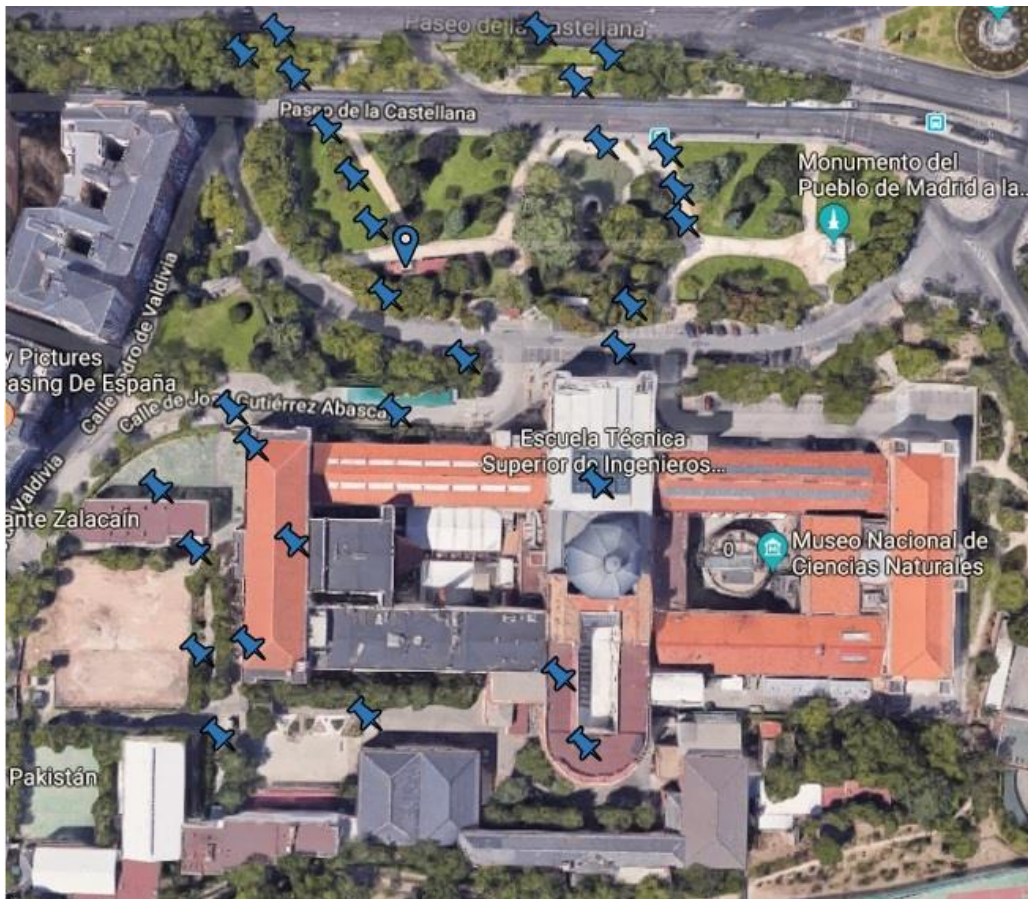


Figura 14. Mapa de colocación de tubos pasivos.
Fuente: elaboración propia.



Figura 15. Tubos en la estación de la Castellana.
Fuente: elaboración propia.



Figura 16. Tubo en el laboratorio de Química II.

Fuente: elaboración propia.

5.7. Cálculo de las concentraciones ambientales de NO₂.

Una vez determinadas las condiciones con las que se va a trabajar y realizada la recta de calibrado para las mismas, se procede al análisis de las muestras reales, obtenidas a partir de la exposición de los tubos pasivos en el ambiente durante tres semanas. Es importante y necesario la realización de una recta de calibrado cada vez que se vaya a hacer el análisis de muestras.

El NO₂ recogido en los tubos se extrae añadiendo un volumen conocido de agua destilada a cada tubo, después se agitan durante varios segundos y de las disoluciones resultantes se hacen 2 o 3 inyecciones. El valor de la absorbancia es la media de los valores máximos de absorbancia de las inyecciones de cada tubo, al que se le resta el valor del blanco, que consiste en un tubo preparado de la misma manera que los empleados para recoger el NO₂, pero que no fue expuesto al ambiente. Para conocer la concentración de NO₂ que ha quedado retenida durante el tiempo de exposición, se siguen los siguientes pasos (17):

- 1) Hallar la concentración de dióxido de nitrógeno en la disolución de cada tubo empleando la recta de calibrado (µg/ml)
- 2) Calcular la masa de nitrito recogida en cada tubo (µg) (concentración de NO₂ multiplicada por el volumen de agua empleada en la desorción)
- 3) La concentración de NO₂ en el aire ambiente se calcula según la fórmula:

$$C = \frac{1}{S} \times \frac{m}{t}$$

Donde:

- C: concentración de nitrito en la atmósfera (µg/m³).
- S: coeficiente de captación (m³/h).

- m = masa de nitrito en el tubo (μg).
- t = tiempo de exposición (h).

El coeficiente de captación se calcula como:

$$S = \frac{D \cdot a}{l}$$

Siendo:

- D = coeficiente de difusión de NO₂ en aire (m²/h).
- a = área del tubo (m²).
- l = longitud del tubo (m).

El valor de D a 273 K y 1 atm para la difusión de NO₂ en aire es 0.1361 cm²/s. Este valor es dependiente de la temperatura, por lo que hay que corregirlo (19).

$$D_T = D_{273} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1.81}$$

Los valores de concentración obtenidos en los 6 tubos que fueron colocados en la estación de la Castellana del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid, se promedian y se comparan con los valores obtenidos por el analizador de NO₂ de la estación, que es un equipo que determina la concentración de dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno mediante quimiluminiscencia, que es el método de referencia según la norma EN 14211 (22). La comparación permite determinar un factor de corrección que se aplicará a todos los tubos analizados.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1. Determinación de las condiciones de trabajo.

6.1.1. Longitud de onda de máxima absorbancia.

En las condiciones descritas en el apartado 5.4.1, se registró un espectro de una muestra entre las longitudes de onda de 350 y 700 nm, el cual se muestra en la Figura 17.

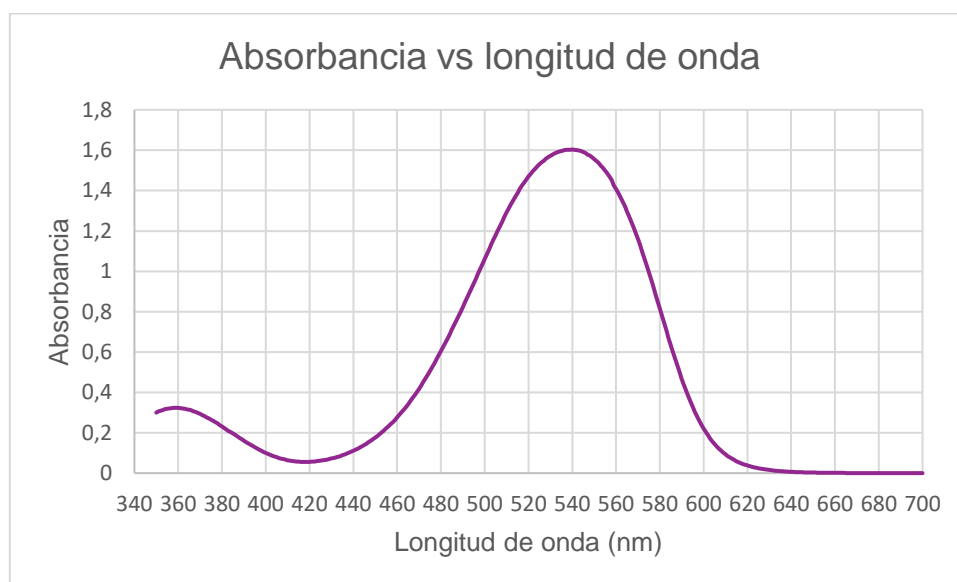


Figura 17. Espectro de absorción visible de una muestra.

Se esperaba que el valor máximo de absorbancia se diera en el rango 540-550 nm, y efectivamente, se da a 540 nm. Por tanto, se harán todas las medidas a esta longitud de onda.

6.1.2. Calibración de la bomba peristáltica.

Para calibrar la bomba, se necesitan dos vasos de precipitados, que se pesaron completamente secos (m_{1i} y m_{2i}), y en ellos se recogió el agua destilada desplazada por la bomba en un cierto tiempo para cada canal. Posteriormente se volvieron a pesar (m_{1f} y m_{2f}) y, dado que se empleó agua destilada (densidad ~ 1 g/ml), es posible calcular el caudal de cada canal simplemente hallando la diferencia de peso y dividiendo entre los minutos que ha estado

la bomba en funcionamiento. Se hace esto para un rango de valores de velocidad de la bomba entre 5 y 30 rpm, a intervalos de 5 rpm. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

rpm	t (min)	m _{1i} (g)	m _{1f} (g)	m _{2i} (g)	m _{2f} (g)	Q ₁ (ml/min)	Q ₂ (ml/min)
5	5	50,2568	51,6863	47,6113	49,0064	0,29	0,28
10	5	50,2558	53,0730	47,6103	50,3423	0,56	0,55
15	3	50,2550	52,7648	47,6100	50,0041	0,84	0,80
20	3	50,2554	53,5666	47,6108	50,7994	1,10	1,06
25	3	50,2566	54,3064	47,6100	51,5392	1,35	1,31
30	3	50,2564	55,1032	47,6110	52,3034	1,62	1,56

Tabla 1. Calibrado de la bomba

Se puede observar que la diferencia entre los caudales para cada canal no es significativa, y en ningún caso supera el 5%. Se ha realizado una recta de calibrado de los canales de la bomba peristáltica, la cual se muestra en la Figura 18, que permitirá conocer el caudal de cada canal a cualquier velocidad dentro del rango medido. Se puede apreciar que la regresión obtenida se ajusta correctamente a los datos experimentales.

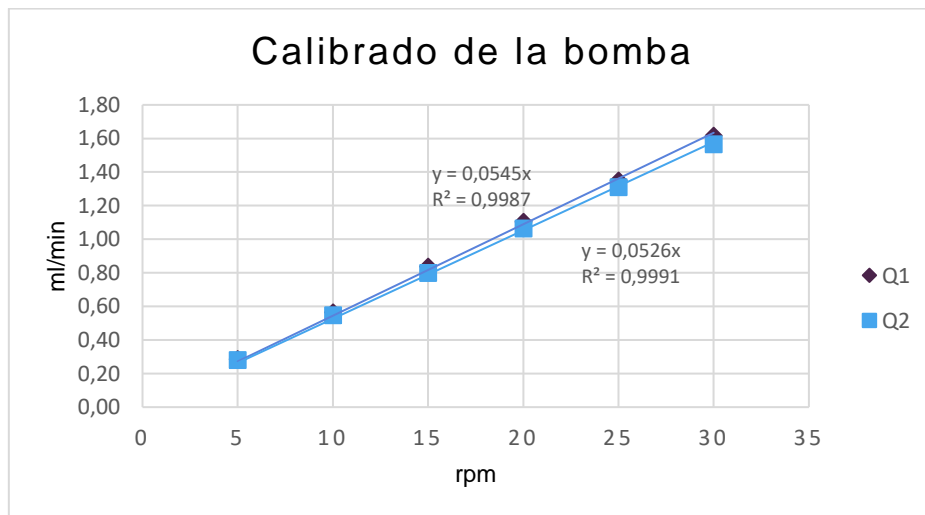


Figura 18. Recta de calibrado de los dos canales de la bomba

Por otro lado, la bomba posee unos accesorios para sujetar los tubos, llamados *Cassettes*, los cuales hay que desacoplar cuando se termina de usar la bomba, con el objetivo de que no se produzca desgaste en la misma, los tubos ni en los propios *Cassettes*, debido a la presión que ejercen para que se produzca el desplazamiento del líquido. Se ha realizado

una medida del caudal soltando y volviendo a colocar los *Cassettes* a dos velocidades, 10 y 20 rpm, con el fin de comprobar si se sigue obteniendo los mismos caudales. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

rpm	t (min)	m _{1i} (g)	m _{1f} (g)	m _{2i} (g)	m _{2f} (g)	Q ₁ (ml/min)	Q ₂ (ml/min)
10	5	50,2557	53,0223	47,6105	50,2645	0,55	0,53
20	3	50,2560	53,5076	47,6112	50,7459	1,08	1,04

Tabla 2. Caudales después de soltar los *Cassettes*.

Comparando con los caudales obtenidos en la Tabla 1, se puede apreciar que la diferencia entre éstos y aquellos es menor al 3%, por lo que se puede afirmar que se conocerá cada día el caudal con el que se trabaja sin necesidad de hacer una calibración de nuevo.

Además, una vez realizado todo el montaje FIA, se realizó una comprobación de que el caudal que se obtiene a la salida del reactor sea la suma de los caudales de los dos canales. En la Tabla 3 se muestra los datos obtenidos.

rpm	t (min)	m _{1i} (g)	m _{1f} (g)	Q ₁ (ml/min)	Q _T (ml/min)
20	3	50,2549	56,8091	2,18	2,17
30	3	50,2545	59,8256	3,19	3,18

Tabla 3. Caudal de salida del reactor

Siendo Q_T la suma de los caudales de los dos canales por separado (mostrados en la Tabla 1), se observa que se cumple el balance de masa y es, además, otra manera de demostrar que no hay fugas en el montaje realizado.

6.1.3. Velocidad de giro de la bomba peristáltica y longitud del reactor.

Tomando la disolución patrón de NO₂ correspondiente a 60 µg/ml, se preparan muestras para realizar pruebas con dos reactores de distinta longitud, en concreto, 50 y 100 cm, variando la velocidad de giro de la bomba, lo que hace que cambien los caudales de los reactivos. En la Figura 19 se muestra la señal obtenida para el reactor de 50 cm y en la Figura 20, lo que se obtuvo con el reactor de 1 m.

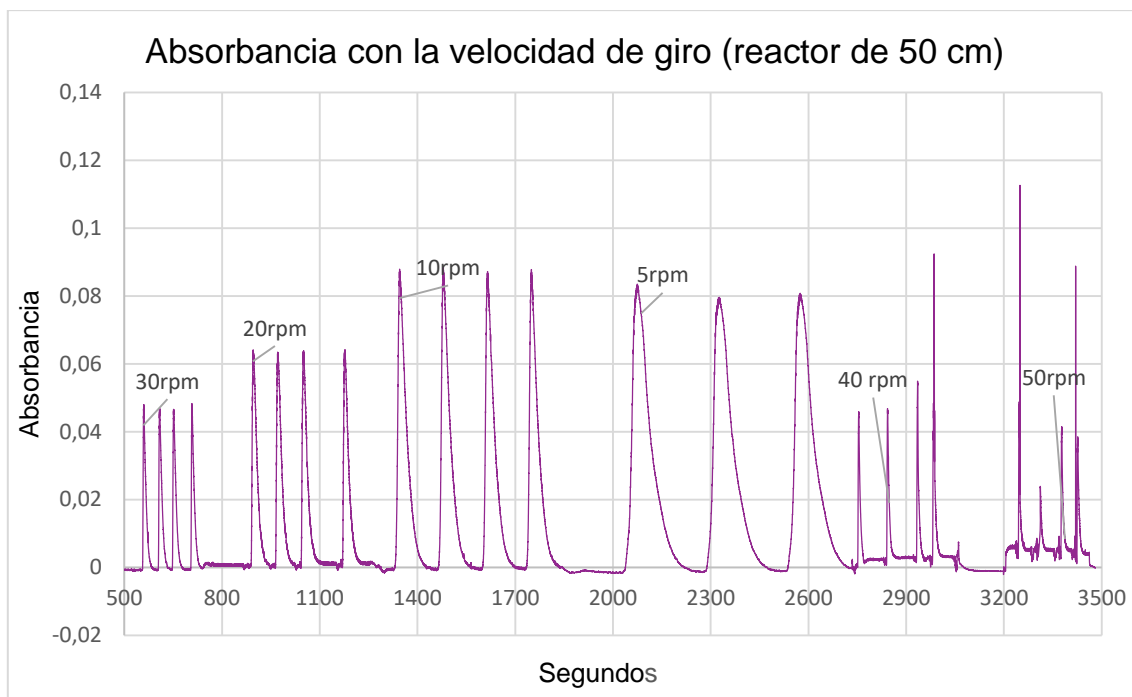


Figura 19. Prueba con reactor de 50 cm.

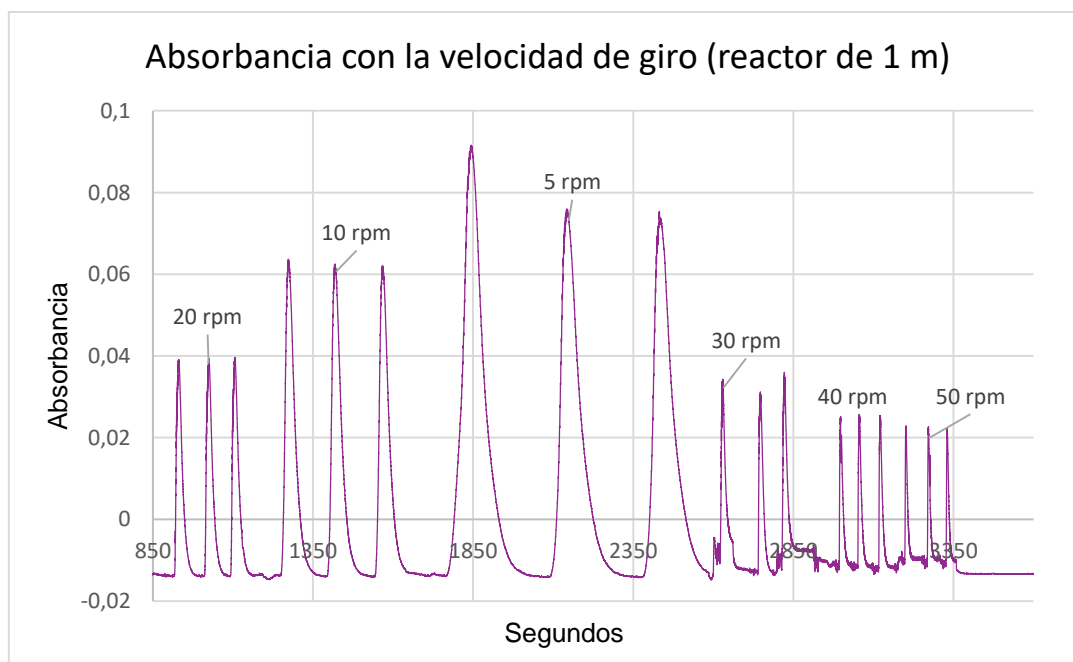


Figura 20. Prueba con reactor de 1 m

Como se puede observar, ambos reactores no dan buenos resultados para altas velocidades de giro de la bomba, o lo que es lo mismo, cuando los caudales de los reactivos son altos. Esto puede deberse a que se genera cierta turbulencia que desestabiliza la señal que se mide. Por tanto, se decide que se va a trabajar a bajas velocidades, en particular a 5,

10 o 20 rpm. Para decidir, con qué reactor se trabaja y a qué velocidad, se comparan las absorbancias obtenidas por cada reactor (Figura 21) y se calcula el gasto de reactivos en ml asociados a cada velocidad para la obtención de un pico (Figura 22). Para realizar este cálculo se ha tenido en cuenta el tiempo que tarda en salir un pico completo en cada inyección.

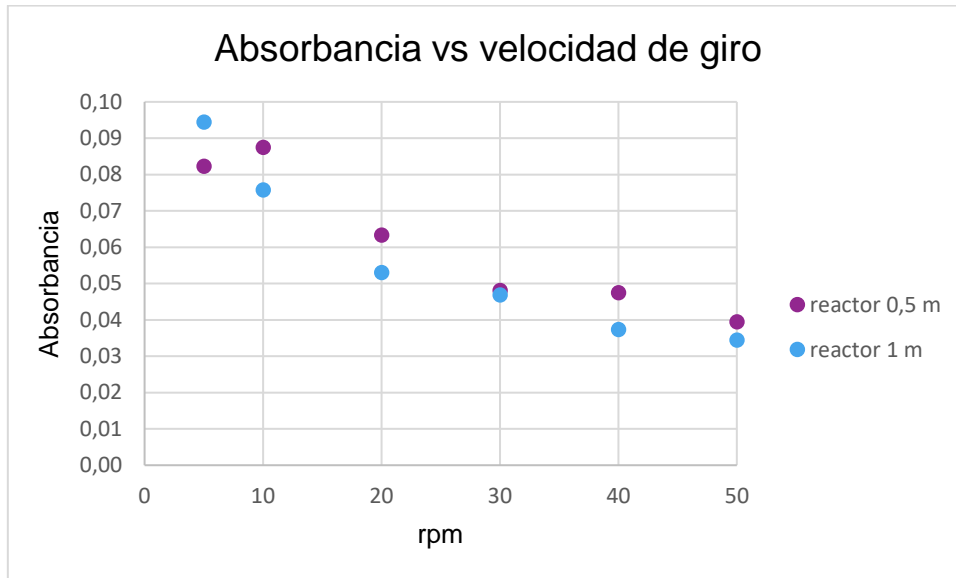


Figura 21. Comparación entre los dos reactores de la absorbancia obtenida.

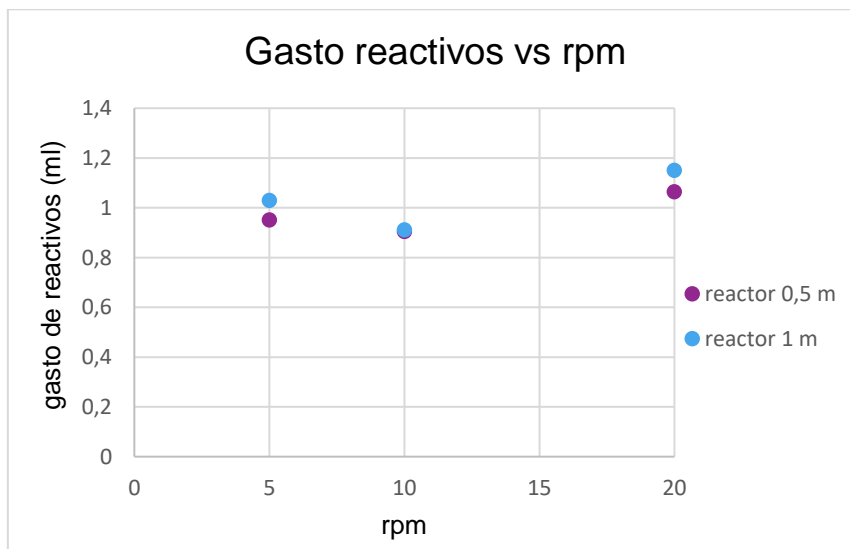


Figura 22. Gasto de reactivos en los dos reactores.

A la vista de la Figura 21 y la Figura 22, se decide que se trabajará con el reactor de 50 cm a una velocidad de 10 rpm, ya que en estas condiciones es como se obtiene la absorbancia más alta con el menor gasto de reactivos posible.

6.1.4. Funcionamiento con un canal.

En primer lugar, se realiza el montaje de la Figura 12, donde por el canal circulará un reactivo en continuo y el otro se añadirá con las disoluciones patrón. Para el caso en el que el NEDD circula en continuo y el SAM se inyecta con las muestras, las señales obtenidas se muestran en la Figura 23:

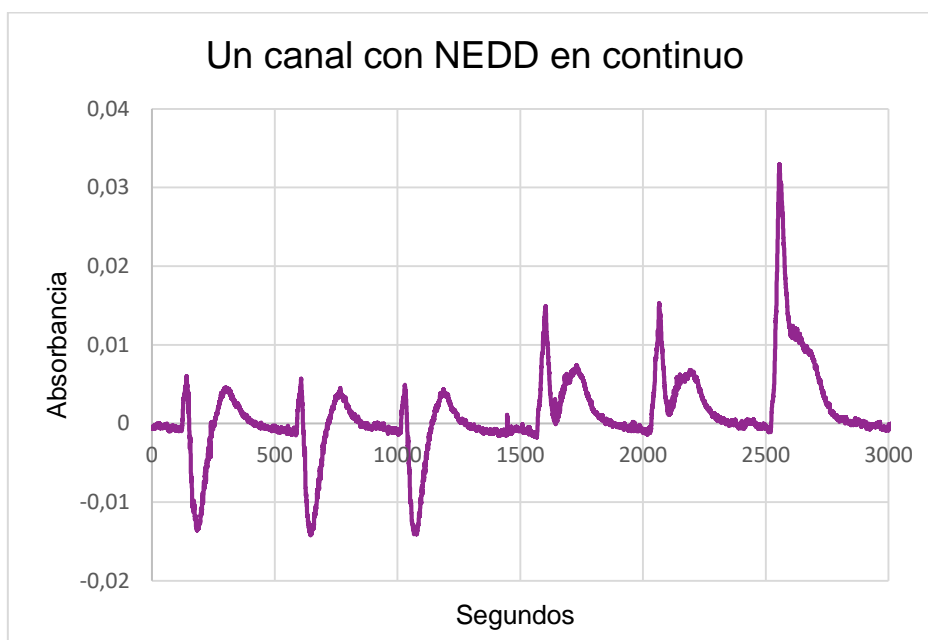


Figura 23. Un canal con NEDD en continuo.

Como se puede observar en la Figura 23, con esta configuración no se obtienen buenos resultados. Se probó después con el SAM en continuo y el NEDD con los patrones. En este caso sí se pudo obtener una recta de calibrado, que se muestra en la Figura 24, ya que la señal de salida del espectrofotómetro era idéntica a la que se obtenía cuando se usaban los dos canales. Sin embargo, se descartó utilizar esta disposición, puesto que para el mismo número de muestras e inyecciones que en las otras pruebas, el tiempo que llevó obtener la recta de calibrado completa fue casi el doble que cuando se tenían dos canales. Este resultado es lógico, ya que el caudal era la mitad que en las otras pruebas, al tener un único canal.

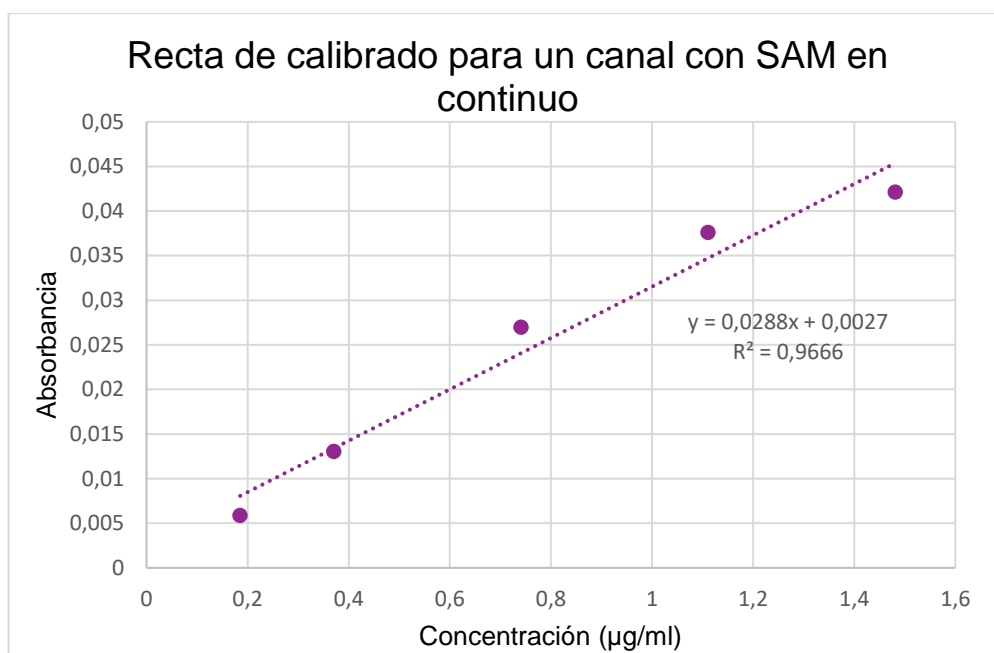


Figura 24. Recta de calibrado para un canal con SAM en continuo.

Por lo tanto, se decide que se va a continuar con la disposición inicial, es decir, dos canales, uno para cada reactivo.

6.1.5. Concentración de los reactivos.

Se ha realizado una recta de calibrado para cada una de las tres concentraciones de reactivos que se pretenden estudiar: la concentración de partida (0,058 M el SAM y $2,7 \cdot 10^{-4}$ M el NEDD), la mitad de esta y la cuarta parte. En la Figura 25 se muestran los valores obtenidos.

Para los tres casos, la recta de regresión obtenida se ajusta muy bien a los datos experimentales, con valores del coeficiente de correlación superiores a 0,96. Por tanto, con el objetivo de ahorrar reactivos sin perder mucha sensibilidad en el cálculo de las concentraciones, se decide trabajar con los reactivos diluidos a la mitad (0,029 M para el SAM y $1,35 \cdot 10^{-4}$ M para el NEDD).

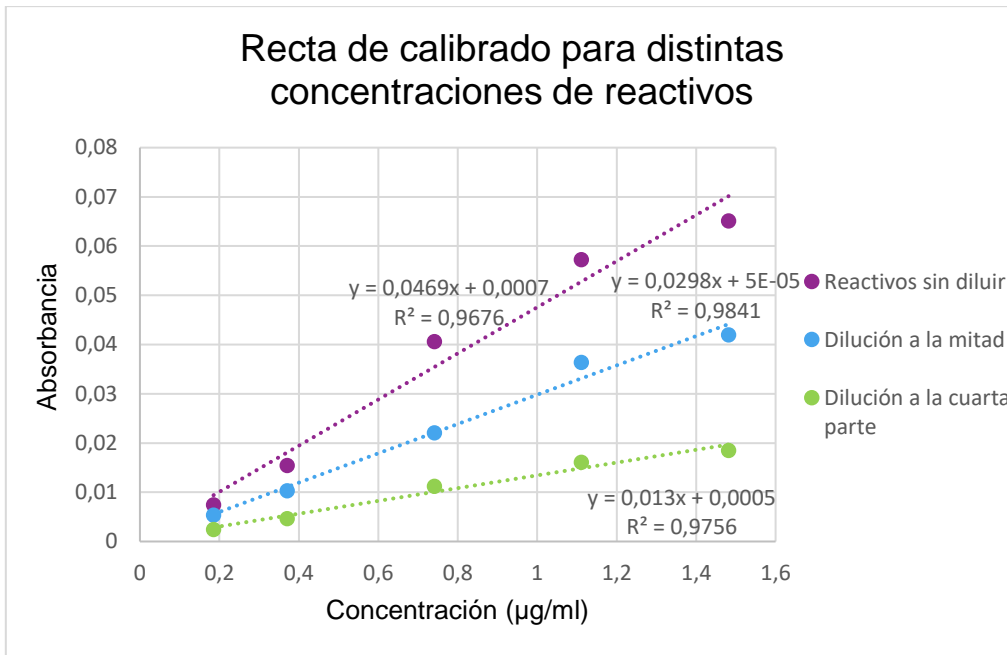


Figura 25. Recta de calibrado para distintas concentraciones de reactivos.

6.1.6. Volumen de agua destilada empleada en la desorción de los tubos.

Durante el transcurso de las pruebas se observó que la velocidad de la bomba a 10 rpm era demasiado lenta y las pruebas se demoraban mucho en el tiempo, pero, si se aumentaba la velocidad para agilizar los análisis, el valor de las absorbancias disminuía y, con ello, la sensibilidad de las rectas de calibrado. Para solucionar este inconveniente, se pensó en reducir el volumen de agua añadido a las muestras de 4 ml a 2 ml. Por este motivo, se hicieron unos ensayos a la velocidad de 10 y 15 rpm para un volumen de agua de 4 y 2 ml. En la Figura 26 se muestra la recta de calibrado cuando se añaden 4 ml y en la Figura 27 cuando se añaden 2 ml.

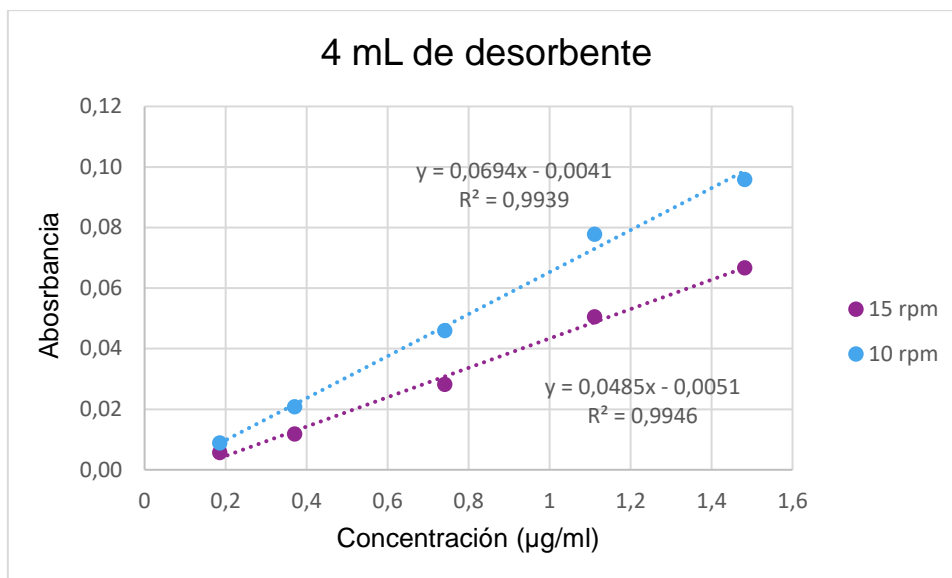


Figura 26. Rectas de calibrado para 4 ml de agua.

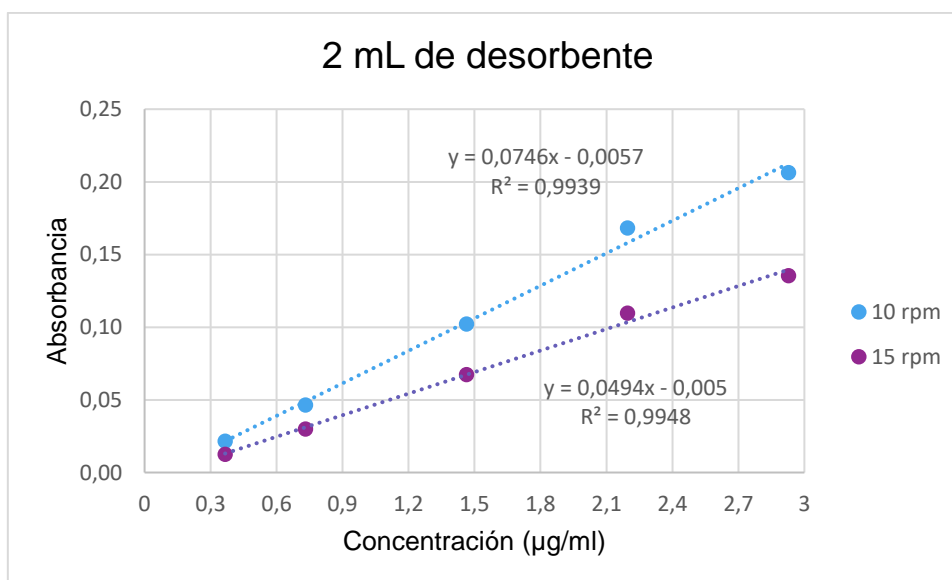


Figura 27. Rectas de calibrado para 2 ml de agua.

A la vista de los resultados, se decide finalmente trabajar a una velocidad de 15 rpm y añadir a las muestras 2 ml de agua, ya que se acelerarían los análisis y se obtendrían unas absorbancias mayores que con 10 rpm y 4 ml, que eran los valores que se estaban usando hasta el momento.

6.1.7. Parámetros de trabajo finales.

Una vez terminadas todas las pruebas, ya estaban decididas las condiciones óptimas de trabajo:

- Número de canales: dos, uno para cada reactivo.
- Longitud del reactor: 50 cm.
- Velocidad de la bomba: 15 rpm.
- Volumen de agua añadido: 2 ml.
- Concentración de los reactivos: la mitad de las concentraciones de partida, es decir, 0,029 M para SAM y $1,35 \cdot 10^{-4}$ M para NEDD.

6.2. Resultados de la campaña de navidad.

La primera campaña se llevó a cabo desde el 19 de diciembre de 2017 hasta el 9 de enero de 2018. Durante ese tiempo:

- La temperatura media fue de 11,5 °C.
- La concentración media de NO_2 en la estación de la Castellana fue $49,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los tubos recogidos se analizaron en dos días distintos, por lo que se hicieron dos rectas de calibrado, una para cada día. El primer día se analizaron todos los tubos que estuvieron en el exterior (recta de calibrado de la Figura 28) y el segundo día todos los tubos colocados en el interior de la escuela (recta de calibrado de la Figura 29)

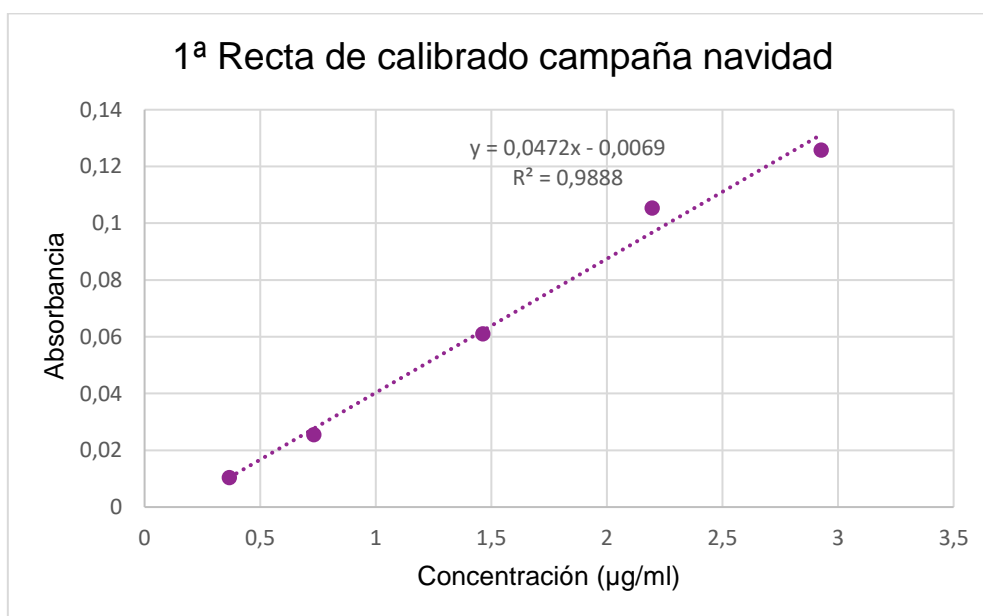


Figura 28. Primera recta de calibrado de la campaña de navidad.

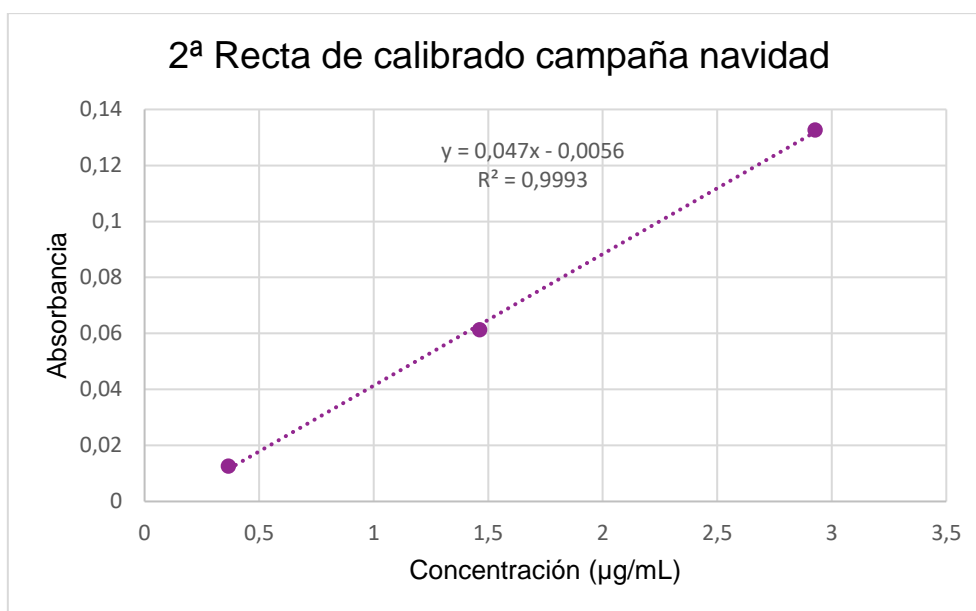


Figura 29. Segunda recta de calibrado de la campaña de Navidad.

Se analizaron los tubos y se calculó la concentración ambiente de NO₂ según se explicó en el apartado correspondiente de la metodología. Los resultados obtenidos para todos los tubos se recogen en la Tabla 13, situada en el Anexo I. En la Tabla 4 se van a mostrar los valores de concentración de dióxido de nitrógeno que se obtuvieron en los seis tubos colocados en la estación de la Castellana del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid, para compararlos con el valor que da dicha estación y establecer un factor de corrección de la concentración en caso de que fuera necesario.

Lugar	C. ambiental calculada (µg/m ³)
Estación del Ayuntamiento	50,6
Estación del Ayuntamiento	54,9
Estación del Ayuntamiento	46,6
Estación del Ayuntamiento	51,6
Estación del Ayuntamiento	50,8
Estación del Ayuntamiento	51,0
Promedio Concentración	50,9

Tabla 4. Concentración NO₂ en la estación de la Castellana (Navidad).

Se obtiene un valor promedio de concentración de 50,9 µg/m³, que presenta un error con respecto al valor que suministró la estación (49,7 µg/m³) del 2,34%. Estos resultados

tienen una desviación estándar del 2,65% y hay dos datos que pueden ser susceptibles de ser rechazados, 54,9 y 46,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por este motivo, se les va a realizar un test Q a estos datos. Para ello, se calcula:

$$Q_{\text{exp}} = \frac{|X_d - X_p|}{w}$$

Siendo:

- X_d : el valor que se está dudando si rechazar.
- X_p : el valor más cercano a este.
- w : el dato mayor menos el menor.

El resultado obtenido se compara con un valor teórico. En concreto, para 6 datos con una confianza del 95%, $Q_{\text{crit}}=0,625$ (23). Si Q_{crit} es menor que Q_{exp} el dato se rechaza. Por tanto:

- Para 54,92, $Q_{\text{exp}}=0,405$.
- Para 46,6, $Q_{\text{exp}}=0,473$.

En ambos casos no se sobrepasa el valor crítico, por lo que con un 95% de confianza se puede afirmar que no es necesario rechazar estos datos.

Una vez realizada esta comprobación, se pasa a determinar el factor de corrección a aplicar a las concentraciones calculadas, debido a la diferencia de existente entre el valor obtenido a partir del análisis de los tubos y el valor proporcionado por la estación. Este factor de corrección será el cociente entre ambos valores.

$$\text{F. Corrección} = \frac{49,7}{50,9} = 0,977$$

Se multiplican todas las concentraciones obtenidas por este factor para hallar la concentración de NO_2 corregida en el resto de los tubos. Estos valores se recogen también en la Tabla 13 del Anexo I.

Por último, en la Figura 30, se presenta un mapa donde se muestran estas concentraciones de dióxido de nitrógeno corregidas en sus respectivas localizaciones.

paseo entre ambos, el cual tiene abundantes árboles, la concentración de NO_2 desciende significativamente, en concreto, un 33%.

6.3. Resultados de la campaña de abril.

La campaña de abril tuvo lugar desde el 4 al 27 de abril de 2018. En esas semanas:

- La temperatura media fue de $12,7\text{ }^\circ\text{C}$.
- La concentración media de NO_2 en la estación de la Castellana fue $37,6\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

En esta campaña, todos los tubos se analizaron el mismo día, siendo la recta de calibrado obtenida la mostrada en la Figura 31. Se puede observar que existe una diferencia significativa en la ecuación de la recta con respecto a las obtenidas en la Figura 28 y Figura 29. Esto es debido a que fue necesario ajustar los *Cassettes* de la bomba, ya que se habían aflojado y no impulsaban los reactivos apropiadamente.

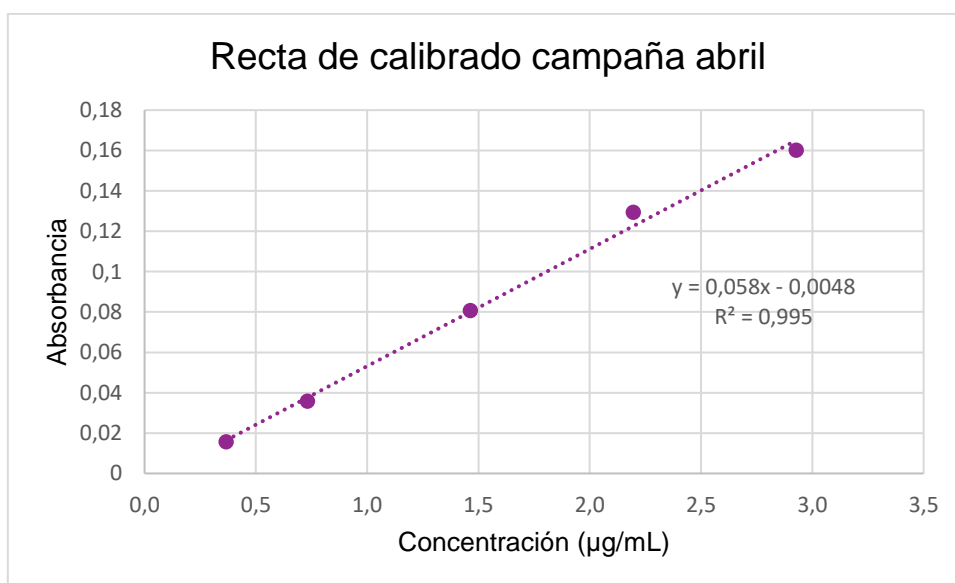


Figura 31. Recta de calibrado de la campaña de abril.

En la Figura 32 se muestra la salida por el espectrofotómetro de una de las tandas de análisis de los tubos, donde se realizaron dos inyecciones por cada muestra.

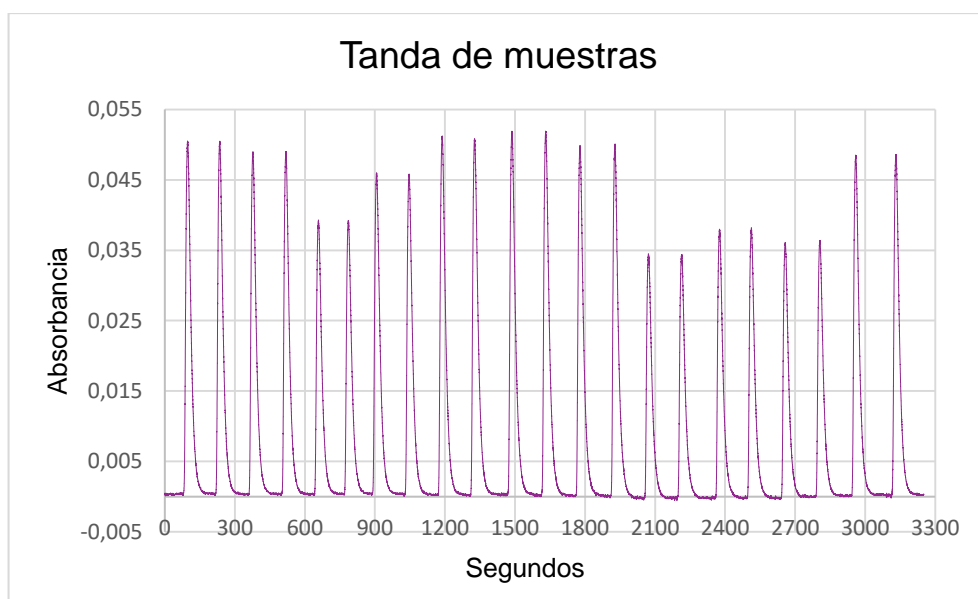


Figura 32. Salida por el espectrofotómetro de una tanda de muestras.

Se puede comprobar que los valores son muy precisos y altamente reproducibles. En el Anexo I, en la Tabla 14, se recogen los resultados obtenidos en el análisis. En la Tabla 5 se muestran la concentración de NO₂ en los tubos colocados en la estación del Ayuntamiento.

Lugar	C. ambiental calculada (µg/m ³)
Estación del Ayuntamiento	45,0
Estación del Ayuntamiento	39,8
Estación del Ayuntamiento	42,2
Estación del Ayuntamiento	39,0
Estación del Ayuntamiento	38,4
Estación del Ayuntamiento	38,2
Promedio Concentración	40,5

Tabla 5. Concentración NO₂ en la estación de la Castellana (abril).

Se obtiene un valor promedio de concentración de dióxido de nitrógeno de 40,5 µg/m³, que presenta un error con respecto a la estación (37,6 µg/m³) del 7,47%, con una desviación estándar entre los valores del 2,65%. Existe un dato que hay que estudiar si se rechaza, 45 µg/m³, por lo que se le realiza un test Q. Recordando del epígrafe anterior, para 6 datos con una confianza del 95%, Q_{crit}=0,625.

- Para 45 µg/m³, Q_{exp}=0,415.

El valor de Q_{exp} es menor que el de Q_{crit}, por lo que no es aconsejable rechazar este dato.

A continuación, se determina el factor de corrección a aplicar a las concentraciones calculadas. En este caso, será:

$$F. \text{ Corrección} = \frac{37,6}{40,5} = 0,931$$

Los valores resultantes de corregir con este factor las concentraciones calculadas también son recogidos en la Tabla 14 del Anexo I.

Para finalizar, en la Figura 33 se muestra el mapa con las concentraciones de NO₂ para cada punto en esta campaña. Al igual que en la campaña de navidad, dentro del edificio no se ha superado los 40 µg/m³ marcados por el valor promedio límite anual. Se puede observar que, en el exterior, las concentraciones son más bajas que en navidad e incluso en varios puntos no se alcanzan los 40 µg/m³. Esto es debido a que, en abril, las condiciones meteorológicas fueron muy inestables, con episodios de lluvias continuadas durante días y fuertes rachas de viento. De igual manera, se puede apreciar un descenso, posiblemente debido a la vegetación, en el paseo entre la calle de la Castellana y la vía de servicio del 28%.

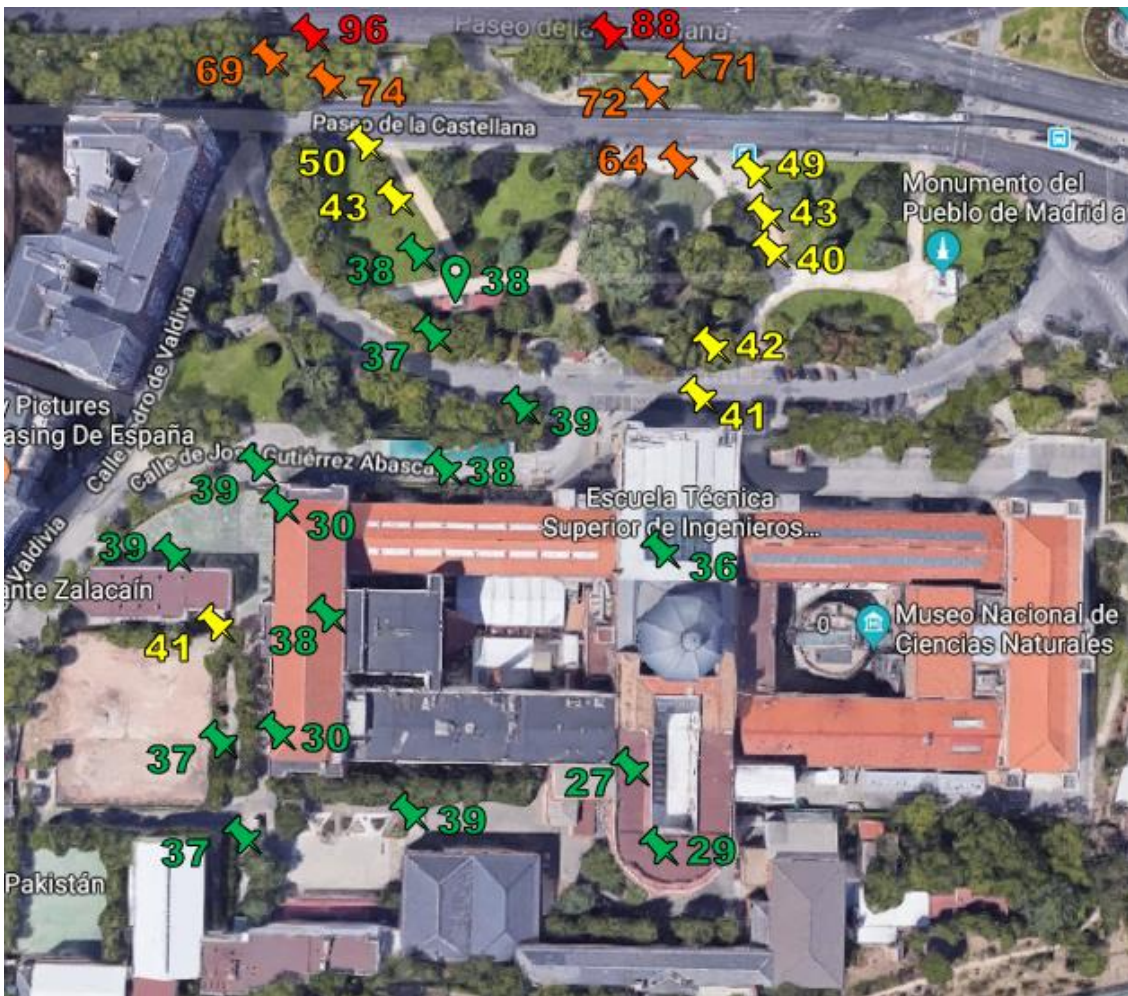


Figura 33. Mapa de resultados campaña abril.

6.4. Gradiente de la concentración de NO₂.

Para estudiar la variación de la concentración de dióxido de nitrógeno con la distancia, el punto de partida es el Paseo de la Castellana, que es la principal fuente emisora de NO₂ en la zona en la que se está realizando el estudio, y, en línea recta, se toman varios puntos hasta llegar a la ETSII. En la Tabla 6 se recogen los valores de dióxido de nitrógeno en cada punto y la distancia hasta la Castellana, para las dos campañas, y se representan en la Figura 34.

Lugar	Distancia (m)	Campaña de navidad	Campaña de abril
		Concentración (µg/m ³)	Concentración (µg/m ³)
Castellana	0	99	96
Vía de servicio	15	80	74
2º farola hacia estación Ayunt.	50	52	43
Estación del Ayuntamiento	75	50	38
Aparcamiento en frente estación	90	51	37
Aparcamiento profesores ETSII	120	47	38

Tabla 6. Concentración de NO₂ según la distancia a la fuente emisora.

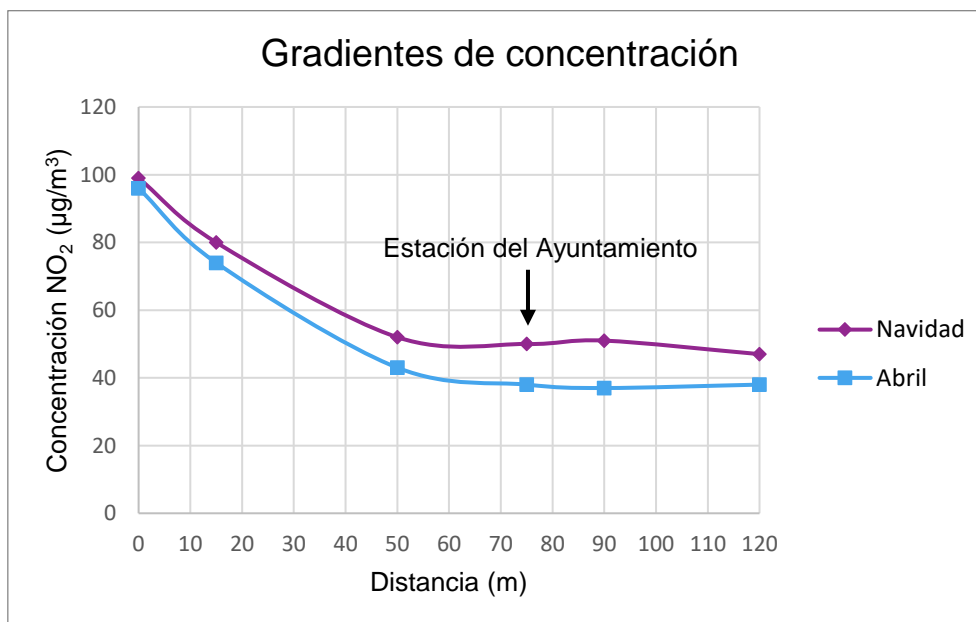


Figura 34. Gradiente de concentración con la distancia.

A la vista de la Figura 34 se puede apreciar que hay una importante reducción en los valores de NO₂, en concreto del 47% en la campaña de navidad y del 55% en la campaña de

abril, en una distancia de 50 metros desde el origen. A partir de este punto, las concentraciones se estabilizan, siendo estos valores los representativos de la contaminación de fondo. La estación del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid al encontrarse ubicada a unos 75 metros del foco de emisión, su principal objetivo es la monitorización de dicha contaminación de fondo.

6.5. Comparación del gasto de reactivos entre el sistema FIA y el método manual de análisis.

Por último, se quiere conocer si el sistema FIA que se está estudiando presenta un ahorro de reactivos con respecto al método manual. En el método manual, los reactivos se añaden directamente a los tubos; en particular, se agregan 2 ml de cada uno. Además, la concentración de los mismos es distinta que en el método automático (17):

- SAM: se disuelven 10 ± 0.01 g y 25 ml de ácido ortofosfórico en 500 ml de agua destilada (0,116 M)
- NEDD: se disuelven 70 ± 1 mg en 500 ml de agua destilada ($5,4 \cdot 10^{-4}$ M)

Para poder comparar ambos métodos, se tomará una sola inyección de cada muestra, ya que en el método manual sólo se realiza una medida de cada tubo, con el fin de que la comparación se realice en igualdad de condiciones. Para un total de 58 muestras (50 tubos expuestos, 2 blancos y 6 de la recta de calibrado), se tendría:

- Para el método automático, primero se hace una estimación del tiempo que llevaría realizar las 58 inyecciones. Teniendo en cuenta que la señal de dos inyecciones se obtenía en más o menos 5 minutos (Figura 32), se puede aproximar a 150 minutos el tiempo necesario para el análisis de las 58 muestras. Tomando el caudal de cada canal (Tabla 1), se puede calcular el gasto de cada reactivo:
 - o SAM: el caudal de reactivo es de 0,84 ml/min, lo que equivale a un gasto de 126 ml en total, y la concentración es 0,029 M. Además, el peso molecular es 172,2 g/mol. Por tanto:

$$\frac{0,029 \text{ mol}}{1} \cdot 126 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 3,554 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{172,2 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 3,554 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,63 \text{ g}$$
 - o NEDD: el caudal es de 0,80 ml/min, lo que corresponde a un gasto de 120 ml, siendo la concentración $1,35 \cdot 10^{-4}$ M y el peso molecular 259,18 g/mol. Entonces:

$$\frac{1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1} \cdot 120 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{259,18 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 4,2 \text{ mg}$$

- Para el método manual, es necesario conocer el volumen de reactivos que se utilizaría en el análisis de las 58 muestras. Como se añaden 2 ml tanto de SAM como de NEDD, el volumen total gastado sería de 116 ml para cada uno. Por lo cual:

- SAM:

$$\frac{0,116 \text{ mol}}{1} \cdot 116 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,013 \text{ mol}$$

$$\frac{172,2 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 0,013 \text{ mol} = 2,32 \text{ g}$$

- NEDD:

$$\frac{5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1} \cdot 116 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 6,264 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{259,18 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 6,264 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 16,24 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 16,24 \text{ mg}$$

Como se puede apreciar, el sistema de análisis manual conlleva un gasto de reactivos casi 4 veces mayor que en el sistema por inyección en flujo utilizado.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.

El uso de tubos captadores pasivos tipo Palmes para la determinación de la concentración de dióxido de nitrógeno es muy acertado debido a su reducido coste y a que no necesitan suministro eléctrico ni mantenimiento. Gracias a esto, se pueden utilizar para conocer la calidad del aire en grandes extensiones de superficie y también en el interior de edificios y viviendas.

Aunque el método utilizado comúnmente para cuantificar el NO₂ recogido en los tubos es el manual, el sistema FIA con el que se ha trabajado en este proyecto presenta las siguientes ventajas con respecto al método manual:

- Se elimina gran parte del error humano, ya que al estar los dos reactivos, SAM y NEDD, en continuo, todas las muestras reaccionan el mismo tiempo con la misma cantidad de reactivos.
- Los picos de absorbancia obtenidos son de gran precisión y reproducibilidad.
- A igualdad de número de muestras, el gasto de reactivos es casi cuatro veces menor que en el método manual.
- Mientras que en el método manual sólo se puede hacer una medida de cada muestra, con este método automático es posible realizar varias medidas de una misma muestra, lo que permite que se puedan descartar valores sospechosos con una mayor seguridad.
- El tiempo de análisis es similar entre ambos métodos.

Pero presenta una gran desventaja:

- El tratamiento de los datos de salida del espectrofotómetro ha sido totalmente manual, y, en ocasiones, se ha tenido problemas de deriva en la línea base de la señal en continuo, lo que hizo que el tratamiento de datos se alargara varias horas, pues requería corregir los valores de absorbancia de cada pico obtenido, uno por uno.

Sin embargo, con el uso de un software adecuado se podría salvar este inconveniente, agilizando el proceso de análisis de resultados, lo que perfilaría al método automático como la mejor opción para esta aplicación.

Otra de las cosas que se querían observar era el comportamiento de la reacción de Griess-Saltzman en el sistema FIA, ya que para que esta reacción sea completa debe transcurrir de 15 a 30 minutos, y con el Análisis por Inyección en Flujo la reacción se produce durante apenas unos segundos. Se ha demostrado que la formación del color es lo suficientemente rápida como para que se pueda hacer una medida eficaz de la absorbancia.

Por último, con respecto a los resultados de NO₂ obtenidos, se deben comentar varias cosas:

- En las dos campañas realizadas, se produce una sobreestimación de la concentración de NO₂, lo que puede deberse a un acortamiento del recorrido efectivo de difusión, ocasionado por la turbulencia que el aire crea a la entrada del tubo (24) (25) o al bloqueo de la luz ultravioleta por el material del tubo, lo que reduce la fotólisis del NO₂ (26).
- La discrepancia de los valores de dióxido de nitrógeno obtenidos con respecto al promedio registrado en la estación de la Castellana, pueden ser ocasionados, además de por lo mencionado anteriormente, por los errores humanos, ya que a diferencia de las estaciones del Sistema de Vigilancia de la Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid, que están completamente automatizadas, el sistema FIA que se ha utilizado requiere de la preparación e inyección manual de las muestras, así como el posterior tratamiento de los datos de salida del espectrofotómetro.
- El error obtenido en los dos periodos de estudio ha sido del 2,34% en navidad y del 7,47% en abril. En la Directiva 2008/50/CE (9) se fija el valor máximo del error de los resultados de medidas indicativas con respecto de la referencia en un 25%, el cual ha estado muy lejos de sobrepasarse en los dos casos.
- Uno de los factores clave en la diferencia de los niveles de NO₂ obtenidos entre las dos campañas que se realizaron es la inestabilidad meteorológica. Mientras que en el periodo de navidad se gozó de cierta estabilidad climática, sin apenas lluvia o viento, lo cual llevó a que a finales de enero se llegara a activar el protocolo anticontaminación por altas concentraciones de NO₂, en abril sí se dieron grandes episodios lluvia, acompañados con fuertes ráfagas de viento.
- Como se esperaba, los valores más altos se dan en los puntos situados en el foco de emisión, el Paseo de la Castellana, y su concentración ha sido entre 2 y 2,5 veces mayores que el valor límite anual, 40 µg/m³. Estos niveles van descendiendo a medida que aumenta la distancia a la fuente, llegando a apreciarse una reducción en la concentración del 47% en la campaña de navidad y un 55% en la de abril, a 50 metros de distancia, siendo este punto representativo de la contaminación de fondo. Por tanto,

se puede afirmar que medir esta contaminación de fondo es el objetivo de la estación de la Castellana, situada a 75 metros del foco de emisión.

- Se ha observado una posible influencia de la vegetación y su efecto pantalla en los niveles de NO₂. En concreto, el valor de la concentración de dióxido de nitrógeno en el paseo que hay entre la carretera de la Castellana y la vía de servicio, es un 33% menor con respecto a los valores obtenidos en la Castellana en el estudio de navidad y un 28% menor para el de abril.
- Por último, en el interior del edificio de la ETSII, al contrario que en el exterior, no se superó en ninguno de los puntos el valor promedio límite anual, pero sí ha estado muy cerca en algunas zonas, como en la entrada de la biblioteca, en la sala de la máquina y rotonda. Esto lleva a pensar que cuando en el exterior se estuvieran registrando altas concentraciones, dentro de la ETSII se rebasaría el valor límite promedio legal, con el efecto que eso puede tener para la salud.

Por todo ello, se puede concluir que los captadores pasivos de NO₂, aunque no midan valores en tiempo real, son muy útiles para obtener una visión global de los niveles de exposición en grandes extensiones de superficie y en interiores. Por su parte, se ha verificado que el uso de FIA para el análisis de las muestras es una potencial alternativa al método manual, que es el usado mayoritariamente en la actualidad, debido a las diversas ventajas que presenta frente a este, como puede ser que permite realizar varias medidas por cada muestra, el gasto de menos reactivos, o, la más importante, la precisión de los resultados y bajos errores con respecto a los valores de referencia. Para finalizar, hay que mencionar que en el exterior los valores superan el valor límite promedio anual, aun cuando el tiempo es tan inestable que no permite a los contaminantes concentrarse, y en el interior ha estado cerca de rebasarse. Con esto se puede afirmar que las personas pueden estar expuestas a valores que presentan un riesgo importante para su salud muchas horas al día.

CAPÍTULO 8. LÍNEAS FUTURAS.

Con los valores obtenidos en varios puntos del exterior de la ETSII, desde la fuente de emisión hasta la Escuela, se ha determinado la dispersión horizontal del NO₂, por lo que podría ser interesante el estudio de la dispersión vertical en el foco de emisión, mediante la colocación de varios tubos, en alguna farola o poste, a distintas alturas. Por otro lado, se pudo observar que la vegetación parecía ejercer un efecto pantalla, reduciendo los niveles de NO₂, es por ello que podría investigarse con más profundidad este hecho, comparando los valores de concentración de dióxido de nitrógeno en dos zonas del Paseo de la Castellana, una con abundante vegetación y la otra no.

A la vista de los buenos resultados obtenidos con el sistema de Análisis por Inyección en Flujo para el dióxido de nitrógeno, se podría comprobar su utilidad para la determinación de la concentración de otros contaminantes atmosféricos, tales como el ozono (O₃), dióxido de azufre (SO₂), dióxido de carbono (CO₂) o amoníaco (NH₃), cuyos niveles están aumentando últimamente, debido al uso de urea en algunos vehículos con el fin de reducir las emisiones de NO_x.

Como ya se comentó en el apartado de conclusiones, la principal desventaja del FIA era el tratamiento posterior de datos, que ha sido completamente manual y que, a veces, se necesitaban correcciones en los valores obtenidos debido a un fenómeno de deriva en la línea base. Por ello, en el futuro se podría diseñar y desarrollar un software adecuado que facilite el tratamiento de datos, que, por ejemplo, detectara y calculara los valores máximos de absorbancia de cada muestra y corrigiera automáticamente los problemas ocasionados por la deriva de la línea base.

CAPÍTULO 9. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO.

9.1. Planificación temporal.

La realización de este Trabajo Fin de Grado ha tenido lugar de septiembre a junio. Las diferentes etapas y su extensión en el tiempo se presentan en el diagrama de Gantt de la Figura 35.

Id.	Nombre de tarea	Comienzo	Fin	Duración	T4 17			T1 18			T2 18		
					oct.	nov.	dic.	ene.	feb.	mar.	abr.	may.	jun.
1	Estudio preliminar	27/09/2017	25/10/2017	29d									
2	Reunión informativa TFG	27/09/2017	27/09/2017	0d	◆ Inicio 27/09/2017								
3	Estudio bibliográfico	27/09/2017	25/10/2017	29d									
4	Desarrollo de las pruebas	25/10/2017	28/12/2017	65d									
5	Calibración de la bomba y montaje	25/10/2017	30/10/2017	6d									
6	Pruebas montaje y espectro	02/11/2017	05/11/2017	4d									
7	Pruebas reactores y velocidad bomba	06/11/2017	15/11/2017	10d									
8	Pruebas diluciones	21/11/2017	30/11/2017	10d									
9	Pruebas un canal	04/12/2017	10/12/2017	7d									
10	Preparación reactivos y patrones	12/12/2017	13/12/2017	2d									
11	Pruebas volumen de desorbente	20/12/2017	28/12/2017	9d									
12	Desarrollo de los experimentos	13/12/2017	31/05/2018	170d									
13	Preparación tubos 1ª campaña	13/12/2017	13/12/2017	1d									
14	Exposición de los tubos 1ª campaña	19/12/2017	09/01/2018	22d									
15	Análisis tubos y resultados 1ª campaña	29/01/2018	10/03/2018	41d									
16	Preparación tubos 2ª campaña	20/03/2018	20/03/2018	1d									
17	Exposición de los tubos 2ª campaña	04/04/2018	27/04/2018	24d									
18	Análisis tubos y resultados 2ª campaña	24/05/2018	31/05/2018	8d									
19	Memoria	20/03/2018	22/06/2018	94d									
20	Redacción de la memoria	20/03/2018	18/06/2018	91d									
21	Revisiones	11/06/2018	20/06/2018	10d									
22	Entrega	22/06/2018	22/06/2018	0d	Fin 22/06/2018 ◆								

Figura 35. Diagrama de Gantt.

9.2. Presupuesto

El desarrollo de los diversos experimentos lleva implícito unos gastos que se pueden desglosar en reactivos, equipos, material, personal y costes indirectos, los cuales se detallan a continuación.

9.2.1. Reactivos.

El coste de los reactivos empleados se recoge en la Tabla 7.

Reactivo	Marca	Precio	Cantidad	Total
SAM	Panreac	100,90 € / 100 g	5 g	5,05 €
NEDD		51,50 € / 5 g	0,0355 g	0,37 €
Ácido ortofosfórico		35,30 € / 1000 ml	15 ml	0,53 €
Nitrito patrón		55,50 € / 500 ml	3,15 ml	0,35 €
TEA		62,70 € / 1000 ml	1,32 ml	0,09 €
Total				6,39 €

Tabla 7. Coste de los reactivos.

En el apartado 6.5 se ha calculado el gasto másico de SAM y NEDD para el análisis de 58 muestras. Con esto se puede hallar el coste unitario de cada muestra (Tabla 8), siendo las cantidades necesarias de cada reactivo:

- SAM:

$$\frac{0,63 \text{ g}}{58 \text{ muestras}} = 0,011 \text{ g/muestra}$$

- NEDD:

$$\frac{4,2 \text{ mg}}{58 \text{ muestras}} = 0,072 \text{ mg/muestra}$$

- Ácido Ortofosfórico:

$$\frac{15 \text{ ml}}{5 \text{ g SAM}} \cdot 0,011 \text{ g SAM} = 0,033 \text{ ml/muestra}$$

Reactivo	Precio	Cantidad	Total
SAM	100,90 € / 100 g	0,011 g	0,01 €
NEDD	51,50 € / 5 g	0,072 mg	0 €
Ácido ortofosfórico	35,30 € / 1000 ml	0,033 ml	0 €
TEA	62,70 € / 1000 ml	50 µl	0 €
Total			0,01 €

Tabla 8. Coste unitario de reactivos para una muestra.

Como se puede apreciar, el coste de reactivos para una única muestra es casi inexistente, 0,01 €.

9.2.2. Equipos.

En la Tabla 9 se muestran los costes asociados al uso de los equipos. Considerando una amortización en 10 años, para hallar estos valores se toma una utilización de los aparatos de 7 meses, de noviembre a mayo.

Equipo	Marca	Precio / unidad	Total
Bomba peristáltica	Heidolph	3236 €	188,77 €
Espectrofotómetro UV	Perkin Elmer	5500 €	320,83 €
Balanza analítica	Precisa	1402 €	81,78 €
Agitador	Ika	510 €	29,75 €
Total			621,13 €

Tabla 9. Coste de los equipos.

9.2.3. Material.

Los materiales necesarios en el desarrollo del proyecto y su correspondiente coste se exponen en la Tabla 10.

Material	Marca	Precio / unidad	Cantidad	Total
Matraz aforado 1000 ml	Labbox	7,81 €	2	15,62 €
Matraz aforado 10 ml	Labbox	2,11 €	5	10,55 €
Vaso de precipitados 250 ml	Labbox	0,76 €	1	0,76 €
Vaso de precipitados 1000 ml	Labbox	1,97 €	1	1,97 €
Pipeta automática 20 – 200 µl	CAPP	159,00 €	1	159,00 €
Pipeta automática 1 – 5 ml	CAPP	165,00 €	1	165,00 €
Válvula de seis vías	Cheminert	594,00 €	1	594,00 €
Conectores	Heidolph	34,52 €	2	69,04 €
Cassettes para bomba	Heidolph	353,34 €	2	706,68 €
Cubeta de flujo	Hellma	366,20 €	1	366,20 €
Jeringuillas desechables	Injekt	0,05 €	2	0,10 €
Unión en T	Symta	22,95 €	1	22,95 €
Total				2111,87 €

Tabla 10. Coste del material.

9.2.4. Personal.

En este TFG han estado implicados dos Profesores Ingenieros Químicos y una alumna de último curso de grado, que equivaldría a un Ingeniero Junior. Los costes de personal se muestran en la Tabla 11.

Personal	Número	Coste horario	Horas	Total
Prof. Ingeniero Químico	2	40 €	50 h	2000 €
Ingeniero Junior	1	15 €	350 h	5250 €
Total				7250 €

Tabla 11. Coste de personal.

9.2.5. Costes indirectos.

Por último, hay que tener en cuenta otros gastos derivados de la experimentación, como puede ser la luz y el agua, cuyo valor se estima como un 15% del total de los otros costes.

9.2.6. Presupuesto total.

Para concluir, en la Tabla 12 se recopila el coste total de este proyecto.

Partida	Total
Reactivos	6,39 €
Equipos	621,13 €
Material	2111,87 €
Personal	7250,00 €
Costes Indirectos	1498,41 €
Total	11487,80 €

Tabla 12. Presupuesto total.

CAPÍTULO 10. VALORACIÓN DE IMPACTOS.

La determinación del NO₂ en el ambiente mediante su captación tubos pasivos y posterior análisis mediante FIA, tiene sin duda, unos impactos que deben evaluarse.

Por un lado, en el plano económico, se puede señalar que los captadores pasivos tienen un bajo coste y que, a diferencia de otros métodos, no necesitan suministro eléctrico, lo que supone un gran ahorro de energía. Además, no necesitan actividades de mantenimiento.

Por su parte, el efecto que se tiene sobre el medio ambiente es que con el método de análisis automático desarrollado se generan residuos cuatro veces menos concentrados que en el método manual, que es el utilizado mayoritariamente. De igual manera, las concentraciones de los reactivos utilizadas son tan bajas que no presentan un serio problema para la naturaleza, aún en caso de vertido.

Para finalizar, se debe mencionar el impacto social que puede tener el estudio realizado en este Trabajo Fin de Grado, ya que en episodios de alta contaminación se recomienda, especialmente a la población más vulnerable, limitar el tiempo de exposición en el exterior en la medida de lo posible, y, se tiene la creencia de que en el interior de las casas y edificios la concentración de dióxido de nitrógeno no sobrepasa los valores que suponen un riesgo para la salud. Con este sistema se puede conocer la concentración de NO₂ a la que se está expuesto no sólo en exteriores, sino también en interiores, lo que puede generar un efecto de concienciación en la sociedad al conocer estos niveles.

CAPÍTULO 11. BIBLIOGRAFÍA.

1. **Agencia Europea de Medio Ambiente.** *Mejorar la calidad del aire en las ciudades europeas resultará muy beneficioso para la salud.* [En línea] [Citado el: 18 de junio de 2018.] https://www.eea.europa.eu/es/highlights/mejorar-la-calidad-del-aire#_blank.
2. **Ayuntamiento de Madrid.** *Dióxido de nitrógeno y salud.* [En línea] [Citado el: 14 de junio de 2018.] <http://www.madrid.es/portales/munimadrid/es/Inicio/Medio-ambiente/Dioxido-de-nitrogeno-y-Salud?vgnextfmt=default&vgnextoid=7f9c7fb3af761510VgnVCM2000000c205a0aRCRD&vgnnextchannel=3edd31d3b28fe410VgnVCM1000000b205a0aRCRD>.
3. **Sanitas Data Salud.** *Las visitas a urgencias por problemas respiratorios están relacionadas con la concentración de la contaminación atmosférica.* [En línea] [Citado el: 14 de junio de 2018.] <http://sanitasdatasalud.es/las-visitas-a-urgencias-por-problemas-respiratorios-estan-relacionadas-con-la-contaminacion-atmosferica/>.
4. **Diario Oficial de la Unión Europea.** *Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).* 2010.
5. **Organización Mundial de la Salud.** *Calidad del aire y salud.* [En línea] [Citado el: 14 de junio de 2018.] [http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
6. **Chang, R.** *Química.* Colombia. McGraw-Hill, 2002.
7. **Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.** *Calidad del aire.* [En línea] [Citado el: 14 de junio de 2018.] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/oxidos-nitrogeno.aspx>.
8. **Boletín Oficial del Estado.** *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.* 2011.
9. **Diario Oficial de la Unión Europea.** *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo del 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.* 2008.
10. **Generalitat de Catalunya.** *¿Qué es el ozono troposférico?* [En línea] [Citado el: 14 de junio de 2018.] http://mediambient.gencat.cat/es/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laire/avaluacio/campanya_ozo/que_es_lozo_troposferic/.

11. **Valcarcel Cases, M., y Luque de Castro, M. D.** *Análisis por Inyección en Flujo*. Córdoba. 1994.
12. **Ruzicka, J. y Hansen, E.H.** *Flow Injection Analysis*. New York. 1981.
13. **Mottola, H. A., y Hanna, A.** *Kinetic parameters relevant to repetitive determinations via transient signals in flow-through systems*. 1978.
14. **Ruzicka, J. y Hansen, E.H.** *Flow Injection Analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis*. 1975.
15. **Ruzicka, J. y Hansen, E.H., y Zagatto, E. A.** *Flow injection analysis. Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate*. 1977.
16. **Palmer, E. D., Gunnison, A. F., Di Mattio, J. y Tomczyk, C.** *A Personal Sampler for Nitrogen Dioxide*. 1976.
17. **AEA Energy & Environment.** *Diffusion Tubes for Ambient NO₂ Monitoring: Practical Guidance*. Didcot : s.n., 2008.
18. **Comunidad de Madrid.** *Evaluación de las emisiones difusas mediante la utilización de captadores pasivos*. 2016.
19. **Massman, W. J.** *A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP*. *Atmospheric Environment*. 1998. págs. 1111-1127.
20. **Organización Internacional de Estandarización.** *ISO 6768: Ambient air - Determination of mass concentration of nitrogen dioxide - Modified Griess-Saltzman method*. 1998.
21. **Targa, J., Rendell, A. y Truesdale, V. de AEA Energy & Environment.** *Investigation on pH, TEA and colour reagent*. 2007.
22. **Comité Europeo de Normalización.** *EN 14211: Calidad del aire ambiente - Método de medida para la determinación de la concentración de dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno mediante quimiluminiscencia*. 2005.
23. **Skoog, D. A., West, D. M., y Holler, F. J.** *Fundamentos de Química Analítica*. 4ª Ed. Barcelona. Reverté S. A., 1996.
24. **Atkins, D. H. F., Sandalls, J., Law, D. V., Hough, A. M. y Stevenson, K. J.** *The measurement of nitrogen dioxide in the outdoor environment using passive diffusion tube samplers*. Harwell Energy & Environment, 1986.
25. **Campbell, G. W., Stedman, J. R., y Stevenson, K. J.** *A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes, July - December 1991*. *Atmospheric Environment*. 1994. págs. 477-486.
26. **Heal, M. R., Kirby, C. y Cape, J. N.** *Systematic biases in measurement of urban nitrogen dioxide using passive diffusion samplers*. 2000. págs. 39-54.

CAPÍTULO 12.

ANEXO I: TABLAS DE RESULTADOS.

12.1. Tabla de resultados de la campaña de navidad.

Lugar	C. calib (µg/ml)	Masa NO ₂ (µg)	Horas exp.	C. calculada (µg/m ³)	C. corregida (µg/m ³)
Estación ayuntamiento	0,9555	1,9110	527,53	50,6	49,4
Estación ayuntamiento	1,0381	2,0763	527,53	54,9	53,7
Estación ayuntamiento	0,8814	1,7627	527,53	46,6	45,6
Estación ayuntamiento	0,9746	1,9492	527,53	51,6	50,4
Estación ayuntamiento	0,9597	1,9195	527,53	50,8	49,6
Estación ayuntamiento	0,9640	1,9280	527,53	51,0	49,8
Farola en frente estación (bajada)	0,9682	1,9364	527,42	51,2	50,1
Farola siguiente (bajada)	1,0127	2,0254	527,38	53,6	52,4
Farola siguiente (bajada)	1,1144	2,2288	527,37	59,0	57,6
Farola vía de servicio (bajada)	1,5466	3,0932	527,35	81,8	80,0
Farola paseo (bajada)	1,2797	2,5593	527,30	67,7	66,2
Farola Castellana (bajada)	1,9089	3,8178	527,30	101,0	98,7
Farola Castellana (subida)	1,6123	3,2246	527,27	85,3	83,4
Farola paseo (subida)	1,4153	2,8305	527,27	74,9	73,2
Farola vía de servicio (subida)	1,4555	2,9110	527,20	77,0	75,3
Farola fuente (subida)	1,2669	2,5339	527,18	67,1	65,5
Farola siguiente (subida)	1,0784	2,1568	527,17	57,1	55,8
Farola siguiente (subida)	1,0826	2,1653	527,13	57,3	56,0
Farola siguiente (subida)	1,0932	2,1864	527,15	57,9	56,6
Farola aparc entrada ppal	1,0593	2,1186	527,13	56,1	54,8
Farola entrada ppal	1,0869	2,1737	527,12	57,6	56,2
Farola entrada aparc profesores	1,0657	2,1314	527,20	56,4	55,1
Farola aparc en frente estación	0,9936	1,9873	527,17	52,6	51,4
1a farola dentro aparc profesores	0,9047	1,8093	527,13	47,9	46,8
Farola entrada clases	1,0403	2,0805	527,12	55,1	53,8
Aparcamiento profesores	0,9237	1,8475	527,10	48,9	47,8

Lugar	C. calib ($\mu\text{g/ml}$)	Masa NO_2 (μg)	Horas exp.	C. calculada ($\mu\text{g/m}^3$)	C. corregida ($\mu\text{g/m}^3$)
Tubo gimnasio	1,0678	2,1356	527,05	56,5	55,2
Farola pistas tenis	0,9449	1,8898	527,05	50,0	48,9
1a farola piscina	0,9322	1,8644	527,02	49,4	48,2
farola piscina cafetería	1,0593	2,1186	527,00	56,1	54,8
Biblioteca	0,7574	1,5149	526,97	40,1	39,2
Aula E5	0,6489	1,2979	526,95	34,4	33,6
Aula E1	0,6511	1,3021	526,87	34,5	33,7
Aula 31	0,5213	1,0426	526,83	27,6	27,0
Aula 21	0,5489	1,0979	526,80	29,1	28,4
Aula 26	0,5383	1,0766	526,77	28,5	27,9
Aula 17	0,6702	1,3404	526,70	35,5	34,7
Aula 12	0,5830	1,1660	526,58	30,9	30,2
Rotonda encima escalera	0,6574	1,3149	526,47	34,8	34,0
Rotonda encima publicaciones	0,6404	1,2809	526,45	34,0	33,2
Rotonda encima secretaría	0,6638	1,3277	526,42	35,2	34,4
Rotonda encima reprografía	0,6936	1,3872	526,42	36,8	35,9
Lab alumnos	0,4766	0,9532	526,30	25,3	24,7
Lab espectrofotómetro	0,3638	0,7277	526,30	19,3	18,8
Lab TFG	0,5787	1,1574	526,30	30,7	30,0
Aula 37	0,5511	1,1021	525,85	29,2	28,6
Publicaciones	0,6447	1,2894	502,58	35,8	35,0
Reprografía	0,6511	1,3021	502,58	36,2	35,3
Secretaría	0,6596	1,3191	502,58	36,6	35,8
Sala máquina hacia cafetería	0,6809	1,3617	502,58	37,8	36,9

Tabla 13. Tabla de resultados campaña navidad.

Donde:

- C. calib = concentración de NO_2 en las muestras, en $\mu\text{g/ml}$, calculada a partir de la recta de calibrado.
- Horas exp = el número de horas que los tubos estuvieron expuestos en el ambiente.
- C. calculada = concentración de NO_2 ambiental, en $\mu\text{g/m}^3$, calculada según se ha explicado en la metodología.
- C. corregida = concentración de NO_2 , en $\mu\text{g/m}^3$, corregida a partir de los valores de la estación de la Castellana del Ayuntamiento de Madrid.

12.2. Tabla de resultados de la campaña de abril.

Lugar	C. calib (µg/ml)	Masa NO ₂ (µg)	Horas exp.	C. calculada (µg/m ³)	C. corregida (µg/m ³)
Estación ayuntamiento	0,8996	1,7991	553,42	45,0	41,9
Estación ayuntamiento	0,7966	1,5931	553,42	39,8	37,1
Estación ayuntamiento	0,8435	1,6871	553,42	42,2	39,3
Estación ayuntamiento	0,7806	1,5612	553,42	39,0	36,3
Estación ayuntamiento	0,7677	1,5353	553,42	38,4	35,7
Estación ayuntamiento	0,7647	1,5293	553,42	38,2	35,6
Farola en frente estación (bajada)	0,8237	1,6474	553,47	41,2	38,3
Farola siguiente (bajada)	0,9164	1,8328	552,47	45,9	42,7
Farola siguiente (bajada)	1,0815	2,1629	553,45	54,1	50,3
Farola vía de servicio (bajada)	1,5987	3,1974	553,43	80,0	74,4
Farola paseo (bajada)	1,4918	2,9836	553,47	74,6	69,4
Farola Castellana (bajada)	2,0681	4,1362	553,47	103,4	96,3
Farola Castellana (subida)	1,8871	3,7741	553,47	94,4	87,8
Farola paseo (subida)	1,5159	3,0319	553,50	75,8	70,6
Farola vía de servicio (subida)	1,5414	3,0828	553,48	77,1	71,8
Farola fuente (subida)	1,3690	2,7379	553,48	68,5	63,7
Farola siguiente (subida)	1,0491	2,0983	553,48	52,5	48,8
Farola siguiente (subida)	0,9293	1,8586	553,48	46,5	43,3
Farola siguiente (subida)	0,8634	1,7267	553,48	43,2	40,2
Farola aparc entrada ppal	0,8944	1,7888	553,47	44,7	41,6
Farola entrada ppal	0,8750	1,7500	553,47	43,8	40,7
Farola entrada aparc profesores	0,8405	1,6810	553,00	42,1	39,2
Farola aparc en frente estación	0,7853	1,5707	553,08	39,3	36,6
1a farola dentro aparc profesores	0,8224	1,6448	553,45	41,1	38,3
Farola entrada clases	0,8392	1,6784	553,43	42,0	39,1
Aparcamiento profesores	0,8427	1,6853	553,43	42,1	39,2
Tubo gimnasio	0,8875	1,7750	553,43	44,4	41,3
Farola pistas tenis	0,7918	1,5836	553,43	39,6	36,9
1a farola piscina	0,7944	1,5888	553,45	39,7	37,0
farola piscina cafetería	0,8444	1,6888	553,45	42,2	39,3
Biblioteca	0,8211	1,6422	553,45	41,1	38,2
Aula 21	0,6509	1,3017	553,47	32,6	30,3
Rotonda encima reprografía	0,7664	1,5328	553,57	38,3	35,7
Rotonda encima secretaría	0,8565	1,7129	553,58	42,8	39,9
Rotonda encima publicaciones	0,8733	1,7466	553,55	43,7	40,6

Lugar	C. calib ($\mu\text{g/ml}$)	Masa NO_2 (μg)	Horas exp.	C. calculada ($\mu\text{g/m}^3$)	C. corregida ($\mu\text{g/m}^3$)
Rotonda encima escalera	0,8440	1,6879	553,63	42,2	39,3
Lab. alumnos	0,6086	1,2172	553,57	30,4	28,3
Lab. espectrofotómetro	0,5806	1,1612	553,60	29,0	27,0
Lab. TFG	0,6435	1,2871	552,28	32,3	30,0
Publicaciones	0,7177	1,4353	553,37	35,9	33,4
Reprografía	0,7569	1,5138	553,33	37,9	35,2
Secretaría	0,7000	1,4000	553,33	35,0	32,6
Sala máquina hacia cafetería	0,6780	1,3560	553,37	33,9	31,6
Aula E5	0,7198	1,4397	550,50	36,2	33,7
Aula 17	0,6780	1,3560	550,52	34,1	31,7
Aula 26	0,8151	1,6302	699,00	32,3	30,0
Aula E1	0,8276	1,6552	699,82	32,7	30,5
Aula 31	0,7022	1,4043	700,80	27,7	25,8
Aula 37	0,7047	1,4095	698,77	27,9	26,0
Aula 12	0,8569	1,7138	700,70	33,9	31,5

Tabla 14. Tabla de resultados campaña Abril.