

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL
DE LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADA:

“EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE
TRIMETILAMINA EN EL AIRE”

PRESENTADA POR:

ABIU JOSUÉ PADILLA LAURIANO

LIMA-PERU

2001

RESUMEN

La presencia de vapores o gases mal olientes en el aire, no solo pueden causar malestar en las comunidades urbanas o rurales, sino que muchos de ellos pueden ser nocivos para el hombre, animales y plantas, pudiendo también causar corrosión y otros daños a los materiales de las instalaciones, edificios, maquinarias, etc.

En la década del 60 se presentó en Lima, por primera vez en el país, un problema severo de contaminación del aire con sustancias mal olientes, generadas por la emisión de efluentes de las fábricas de harina de pescado, asentadas en el litoral del Callao. El gobierno central de ese entonces, encargó al Instituto de Salud Ocupacional y al Instituto del Mar, estudiar el problema y proponer las alternativas de solución correspondientes.

El problema fue mitigado, a través de algunos cambios en la tecnología de producción de harina, y por el tratamiento de los efluentes, previo a su descarga al ambiente.

Cuando se planificó el estudio de la contaminación por malos olores en Lima, se consideró como contaminantes químicos responsables, sólo al amoníaco y al sulfuro de hidrógeno, los que finalmente fueron evaluados, dejando de lado otros contaminantes igualmente importantes y aún más peligrosos, como es el caso de la Trimetilamina, la cual ha sido declarada sustancia peligrosa por la OMS (Organización Mundial de la Salud).

Nunca antes en el Perú se han realizado investigaciones sobre la presencia de Trimetilamina en el aire y los efectos que puedan estar causando sobre la salud y el deterioro del medio ambiente, siendo esto la principal motivación de la presente Tesis, por lo cual se hizo lo siguiente: se seleccionó y estandarizó un método analítico conveniente para la determinación de la Trimetilamina en el aire, se desarrolló un procedimiento de muestreo apropiado para captar la Trimetilamina en el aire y finalmente se aplicó el método analítico y la técnica de muestreo estudiada, a la evaluación de la Trimetilamina en el aire de una ciudad costera del país.

INDICE

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCION - - - - - | 01 |
| CAPITULO 1 | |
| LA TRIMETILAMINA - - - - - | 03 |
| 1.1 Generalidades - - - - - | 03 |
| 1.2 Propiedades Físicas y Químicas - - - - - | 04 |
| 1.3 Preparación de la Trimetilamina - - - - - | 05 |
| 1.4 Reacciones de la Trimetilamina - - - - - | 07 |
| 1.5 Aspecto Toxicológico de la Trimetilamina- - - - - | 09 |
| CAPITULO 2 | |
| LOS METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE TRIMETILAMINA - - - - - | 15 |
| 2.1 Método de Dyer - - - - - | 15 |
| 2.2 Método de Conway ,Beatty and Gibbons - - - - - | 17 |
| 2.3 Método de Salwin - - - - - | 18 |
| CAPITULO 3 | |
| EL METODO ANALITICO APLICADO - - - - - | 19 |
| 3.1 Fundamento - - - - - | 19 |
| 3.2 Protocolo o procedimiento para el análisis de TMA por el método analítico de Dyer - - - - - | 20 |
| 3.2 Reactivos requeridos - - - - - | 22 |
| 3.4 Parámetros de estandarización del método analítico de Dyer- - | 23 |
| 3.4.1 Longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) del Compuesto absorbente- - - - - | 39 |

| | Pág |
|---|-----|
| 3.4.2 Determinación del Intervalo de mínimo error relativo de concentración ($\Delta C/C$) - - - - - | 37 |
| 3.4.3 Determinación de la estabilidad del compuesto Absorbente - - - - - | 41 |
| 3.4.4 Carta de control de blancos - - - - - | 47 |
| 3.4.5 Sensibilidad del método analítico - - - - - | 51 |
| 3.4.6 Carta de control de soluciones estándar de TMA y Evaluación de la reproducibilidad del método analítico | 52 |
| 3.4.7 Prueba de linealidad: Curva de calibración - - - - - | 61 |
| 3.4.8 Absortividad del compuesto absorbente - - - - - | 65 |
| 3.4.9 Recuperación de TMA en el método analítico - - - - - | 66 |
| 3.4.10 Interferencia del amoniaco - - - - - | 69 |
| 3.4.11 Control de la interferencia del amoniaco en el análisis de muestras - - - - - | 72 |
| CAPITULO 4 | |
| DESARROLLO DE LA TECNICA DE MUESTREO DE LA TRIMETILAMINA EN EL AIRE - - - - - | |
| | 76 |
| 4.1 Pruebas para formular la solución captadora - - - - - | 77 |
| 4.1.1 Prueba con alcohol-agua 1:1- - - - - | 77 |
| 4.1.2 Prueba con alcohol-agua 2:1- - - - - | 85 |
| 4.1.3 Prueba con ácido clorhídrico 1:3 - - - - - | 87 |
| CAPITULO 5 | |
| APLICACIÓN DE LA TECNICA DE MUESTREO Y METODO DE ANALISIS PARA LA EVALUACION DE T.M.A EN EL AIRE DEL PUERTO DE CHIMBOTE - - - - - | |
| | 93 |
| 5.1 Antecedentes sobre evaluación de TMA en el aire - - - - - | 96 |

| | | | |
|--------------------------------------|---|-----|-----|
| 5.2 | Planificación del muestreo de TMA en el Puerto de Chimbote - - - | 96 | |
| 5.3 | Programa de Muestreo - - - - - | 102 | |
| 5.4 | Muestreo - - - - - | 103 | |
| 5.5 | Análisis estadístico de los resultados obtenidos del muestreo de TMA en el aire del Puerto de Chimbote - - - - - | 111 | |
| CAPITULO 6 | | | |
| CONCLUSIONES GENERALES - - - - - | | | 120 |
| ANEXOS - - - - - | | | 121 |
| ANEXO 1 - - - - - | | | 122 |
| ANEXO 2 - - - - - | | | 124 |
| ANEXO 3 - - - - - | | | 128 |
| ANEXO 4 - - - - - | | | 137 |
| ANEXO 5 - - - - - | | | 144 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS - - - - - | | | 146 |

INDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|----------|--|
| Fig 3.1 | Curva de barrido N° 1 - - - - - 27 |
| Fig 3.2 | Curva de barrido N° 2 - - - - - 31 |
| Fig 3.3 | Curva de barrido N° 3 - - - - - 35 |
| Fig 3.4 | Curvas de barrido conjuntas - - - - - 36 |
| Fig 3.5 | Curva de Ringbom - - - - - 40 |
| Fig 3.6 | Curva de Estabilidad N° 1 - - - - - 42 |
| Fig 3.7 | Curva de Estabilidad N° 2 - - - - - 44 |
| Fig 3.8 | Curva de Estabilidad N° 3 - - - - - 46 |
| Fig 3.9 | Carta de Control de blancos N° 1 - - - - - 48 |
| Fig 3.10 | Carta de Control de blancos N° 2 - - - - - 50 |
| Fig 3.11 | Carta de Control de Estandares N° 1 - - - - - 54 |
| Fig 3.12 | Carta de Control de Estandares N° 2 - - - - - 57 |
| Fig 3.13 | Carta de Control de Estandares N° 3 - - - - - 59 |
| Fig 3.14 | Curva de Calibración - - - - - 64 |
| Fig 3.15 | Barrido espectral del NH ₃ tratada por el método de Dyer - - 70 |
| Fig 3.16 | Barrido espectral de TMA tratada por el método de Nessler- 74 |
| Fig 4.1 | Equipo para prueba de la Solución Captadora - - - - - 92 |
| Fig 5.1 | Mapa del Puerto de Chimbote - - - - - 94 |
| Fig 5.2 | Plano del Puerto de Chimbote - - - - - 95 |
| Fig 5.3 | Croquis mostrando los puntos de muestreo en la localidad de Florida Baja - - - - - 101 |
| Fig 5.4 | Gráfica comparativa de la concentración promedio de TMA encontrada en cada zona - - - - - 113 |

| | | |
|---------|--|-----|
| Fig 5.5 | Gráfica comparativa de la concentración promedio de TMA encontrada en cada turno ----- | 115 |
| Fig 5.6 | Gráfica comparativa de la concentración promedio de TMA encontrada en cada número de muestreo. ----- | 114 |

INDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|------------|--|
| Tabla 3.1 | Valores para la Curva de barrido N° 1 ----- 24 |
| Tabla 3.2 | Valores para la Curva de barrido N° 2 ----- 28 |
| Tabla 3.3 | Valores para la Curva de barrido N° 3 ----- 32 |
| Tabla 3.4 | Valores de absortancia para la Curva de Ringbom ----- 39 |
| Tabla 3.5 | Valores para la Curva de Estabilidad N° 1 ----- 41 |
| Tabla 3.6 | Valores para la Curva de Estabilidad N° 2 ----- 43 |
| Tabla 3.7 | Valores para la Curva de Estabilidad N° 3 ----- 45 |
| Tabla 3.8 | Absorbancias para la Carta de Control de Blancos N° 1 -- 47 |
| Tabla 3.9 | Absorbancias para la Carta de Control de Blancos N° 2 -- 49 |
| Tabla 3.10 | Absorbancias para la Carta de Control de Estándares N° 1 ----- 52 |
| Tabla 3.11 | Absorbancias para la Carta de Control de Estándares N° 2 ----- 55 |
| Tabla 3.12 | Absorbancias para la Carta de Control de Estándares N° 3 ----- 58 |
| Tabla 3.13 | Valores para la Curva de Calibración ----- 61 |
| Tabla 3.14 | Valores para el calculo del coeficiente de correlación(r) y la ecuación de regresión de la curva de calibración ----- 62 |
| Tabla 3.15 | Valores de concentración de TMA recuperada ----- 67 |
| Tabla 3.16 | Valores de absorbancia y absortividad para determinar la interferencia del NH ₃ en el método analítico de Dyer ---- 69 |
| Tabla 3.17 | Valores para determinar la interferencia de la TMA en el método de Nessler ----- 73 |
| Tabla 5.1 | Cronograma de Actividades ----- 97 |
| Tabla 5.2 | Programa de Muestreo ----- 102 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 5.3 | 1er Muestreo - - - - - | 106 |
| Tabla 5.4 | 2do Muestreo - - - - - | 107 |
| Tabla 5.5 | 3er Muestreo - - - - - | 108 |
| Tabla 5.6 | 4to Muestreo | 109 |
| Tabla 5.7 | 5to Muestreo | 110 |
| Tabla 5.8 | Datos agrupados según el lugar de muestreo - - - - - | 112 |
| Tabla 5.9 | Datos agrupados según el turno de muestreo - - - - - | 114 |
| Tabla 5.10 | Datos agrupados según la fecha de muestreo - - - - - | 116 |

INTRODUCCION

La presencia de vapores o gases mal olientes en el aire, no solo pueden causar malestar en las comunidades urbanas o rurales , si no que mucho de ellos pueden ser nocivos para el hombre, animales y plantas, pudiendo también causar corrosión y otros daños a los materiales de las instalaciones, edificios, maquinarias, etc.

En la década del 60 se presentó en Lima, por primera vez en el país, un problema severo de contaminación del aire con sustancias mal olientes, generadas por la emisión de efluentes de las fábricas de harina de pescado, asentadas en el litoral del Callao. El gobierno central de ese entonces, encargó al Instituto de Salud Ocupacional y al Instituto del Mar, estudiar el problema y proponer las alternativas de solución correspondientes (Ref. 14 . 6-7).

El problema fue mitigado, a través de algunos cambios en la tecnología de producción de harina, y por el tratamiento de los efluentes, previo a su descarga al ambiente.

Cuando se planificó el estudio de la contaminación por malos olores en Lima ,se consideró como contaminantes químicos responsables. sólo al amoniaco y al sulfuro de hidrógeno, los que finalmente fueron evaluados, dejando de lado otros contaminantes igualmente importantes y aún mas peligrosos, como es el caso de la Trimetilamina, la cual ha sido declarada sustancia peligrosa por la OMS (Organización Mundial de la Salud).

Nunca antes en el Perú se han realizado investigaciones sobre la presencia de Trimetilamina en el aire ni los efectos que pueda estar causando sobre la salud y el deterioro del medio ambiente, siendo esto la

principal motivación de la presente Tesis, la cual tiene los siguientes objetivos:

- 1°. Seleccionar y estandarizar el método analítico mas conveniente para la determinación de la Trimetilamina en el aire.
- 2°. Desarrollar un procedimiento de muestreo apropiado, para captar la trimetilamina en el aire.
- 3°. Aplicar el método analítico y la técnica de muestreo estudiada, a la evaluación de la Trimetilamina en el aire de una ciudad costera del país, en cuyas proximidades se encuentren instaladas y en funcionamiento, fábricas de harina de pescado que estén causando contaminación por malos olores.

Capítulo 1

LA TRIMETILAMINA

1.1 Generalidades

La TMA , es una sustancia que se encuentra en forma natural en el tejido de muchos animales y plantas, así como en la orina humana . La presencia de TMA en el tejido muscular del pescado y la naturaleza volátil de esta sustancia , hacen que se encuentre en los efluentes de las fábricas que procesan harina de pescado, generando problemas por malos olores en el aire

La TMA ha sido clasificada como sustancia peligrosa en el contexto de la cooperación entre el PICS y la Comisión designada por la Comunidad Europea CEE en 1991 y se reporta como sustancia extremadamente inflamable y de naturaleza tóxica manifestada por su carácter irritante de la piel, los ojos y el tracto respiratorio superior. También el sistema digestivo es atacado por la TMA , produciendo dolor abdominal, diarrea y vómitos, pero esto sólo ocurre cuando hay ingestión accidental de la sustancia.

La TMA ejerce acción corrosiva sobre varios metales y aleaciones, entre ellos cobre, cinc ,estaño, mercurio , latón y bronce, por lo que muchas instalaciones eléctricas se ven fuertemente afectadas cuando se exponen al aire contaminado con la TMA (11: 1,2).

1.2 Propiedades Físicas y Químicas(7:851 ,11:1 ,15:661)

La Trimetilamina, en las condiciones comunes de presión y temperatura, es muy soluble en solventes orgánicos y en agua. Tiene un punto de fusión y densidad muy baja. Por encima de las 100ppm en el aire tiene un olor muy parecido al amoniac, pero cuando está a concentraciones por debajo de las 100ppm, presenta un olor a pescado podrido muy penetrante y desagradable que se impregna en la ropa.

Las principales propiedades físicas y químicas de la Trimetilamina son:

Peso Molecular: 59,11g/mol

Punto de Fusión: -117,2 °C

Punto de Ebullición: 2,87 °C

Densidad relativa:

0,6356 g/mL a 20 °C

0,656g/mL a 0° C

Solubilidad :

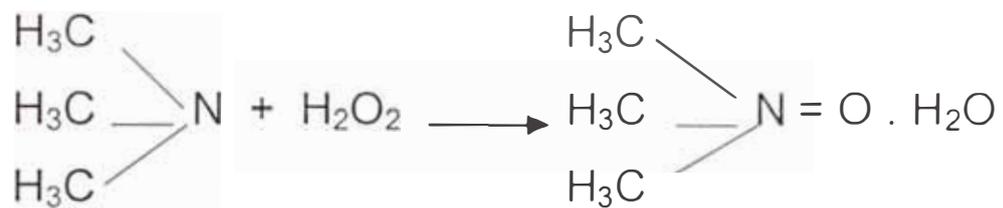
Completamente miscible en el agua, alcohol, eter, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, acetona y dimetilsulfoxido.

1.4 Reacciones de la Trimetilamina:(1:40 , 2: 864)

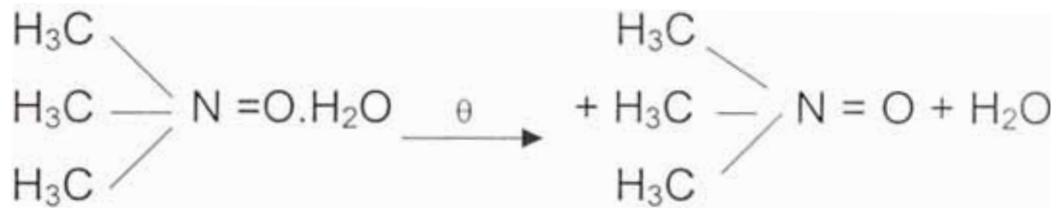
Entre las reacciones químicas más importantes de la T.M.A se encuentran las siguientes:

a) Formación del óxido de TMA, bajo la acción del peróxido de Hidrógeno, el cual se cumple en dos etapas:

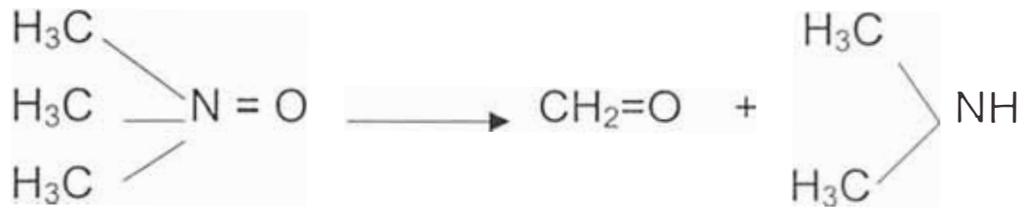
a.1)



a.2)



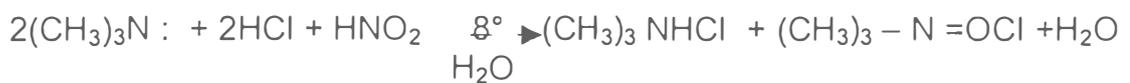
Se ha encontrado que el óxido de TMA tiene importantes propiedades bioquímicas, siendo actualmente motivo de investigación en los E.E.U.U y otros países.



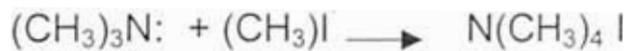
b) Reacción de Alquilación: (2 : 875)



c) Reacción con el ácido nitroso: (2 : 879)



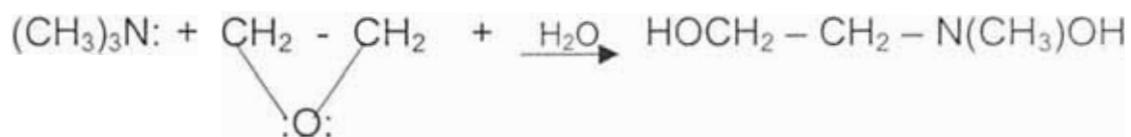
d) Reacción con el yoduro de metilo : (1 : 52)



e) Reacción con el acetileno : (1 : 69)



f) Reacción con el óxido de etileno: (1: 61)



1.5 Aspecto Toxicológico de la Trimetilamina(7: 3,4,5)

La TMA. ,se descompone a altas temperaturas formando gases tóxicos tales como los óxidos de nitrógeno(NO y NO₂)

Como ya se ha indicado la TMA, es un fuerte irritante de los ojos, piel y tracto respiratorio, aún en bajas concentraciones y puede causar daño pulmonar permanente.

No existe información sobre los efectos de Carcinogenicidad, Teratogenicidad, Embriotoxicidad y Mutagenicidad en humanos o animales, sin embargo, sí se conoce que puede reaccionar con agentes nitrosantes(nitritos, ácido nitroso y óxidos de nitrógeno) para formar nitrosaminas, las cuales pueden ser causantes de cáncer.

La Trimetilamina no se acumula en el organismo, es totalmente absorbida al ingresar por el tracto respiratorio ó digestivo. Algunos investigadores proponen que en el organismo la Trimetilamina es convertida en dimetilamina, mientras que otros sugieren que es oxidada a óxido de trimetilamina y fijada como tal en los tejidos.

a) Inhalación:

El aire contaminado con Trimetilamina puede irritar la nariz, garganta y pulmones con síntomas como carraspera, tos y disminución de la capacidad respiratoria.

En muy altas concentraciones puede causar un incremento de líquido en los pulmones (edema pulmonar), lo cual puede ser fatal. Los síntomas de edema pulmonar, se manifiestan por el acortamiento de la respiración y no aparece antes si no después de algunas horas de estar expuesto a altas concentraciones del contaminante, pudiendo agravarse por el esfuerzo físico.

Ningún efecto dañino ha sido reportado en personas que trabajan con TMA en un promedio de concentraciones de 5ppm o menos. Concentraciones que superan los 20ppm ya pueden causar irritación

Una exposición muy prolongada a concentraciones altas de TMA puede causar alergia, síntomas de asma bronquial y constipación

En un estudio con ratones , una concentración de 61ppm de TMA en el aire causó severa disminución de la capacidad respiratoria de los animales de prueba.

En otro estudio se sometió a los ratones a concentraciones de 10 a 31ppm de TMA en el aire por 5h diarias durante 7 meses, encontrándose a través de la autopsia al final del experimento, pulmones dañados.

hígado y riñón sangrante, así como bazo deteriorado. Como es lógico, estos efectos fueron más severos en la dosis más alta (31ppm) que en la más baja(10ppm) .

b) Contacto con la piel:

Cuando la TMA toma contacto con la piel puede causar irritación severa con fuerte enrojecimiento y dolor en la zona de contacto. El repetido o prolongado contacto de la TMA con la piel puede además causar alergia dérmica.

Una vez que una persona ha sido sensibilizada por exposición de la piel con la TMA, su contacto, aún a pequeñas concentraciones, puede desarrollar dermatitis, picazón, salpullido e inflamación, lo cual se localiza principalmente en las manos y brazos.

c) Contacto con los ojos:

La TMA puede causar severa irritación a los ojos con enrojecimiento , ardor e imposibilidad de visión.

El vapor de TMA como muchas aminas puede causar el disturbio visual comúnmente conocido como "Blue haze" ó "Halo visión" , producido después de aproximadamente 1 a 3 horas de exposición a altas concentraciones, percibiendo los objetos de color azulado y con un halo alrededor de ellos.

Los efectos normalmente no duran más de un día y no dejan secuelas ; sin embargo, después de prolongadas exposiciones los efectos podrían tomar varios días para borrarse, y podría estar acompañado por una anormal sensibilidad a la luz (Fotofobia) y malestar ocular debido al enrojecimiento de la superficie de la córnea.

Se ha reportado que algunos pescadores al descargar los botes de pesca que habían permanecido un largo periodo en el mar experimentaron inflamación de la córnea, probablemente debido a la presencia de la TMA desprendida del pescado que comenzaba a descomponerse.

d) Ingestión:

Es raro que ocurra la ingestión de TMA , salvo casos accidentales y la literatura no los reporta.

1.5.1 Acción e Importancia de la Trimetilamina como Contaminante:

Después de haber presentado los principales aspectos toxicológicos, podemos decir que la trimetilamina es un contaminante que puede manifestar sus efectos a corto ó largo plazo, dependiendo de la concentración a la que se esta expuesto. En todo caso, puede tardar años hasta que se presenten los primeros síntomas de haber estado expuesto al contaminante. Los más indefensos a la acción de la TMA en el aire, son los niños ya que su organismo no tiene la energía suficiente para contrarrestar los efectos de este contaminante, por eso precisamente es de vital importancia su evaluación en el aire respirable para conocer realmente cuáles son los riesgos a que se somete la población que está involucrada en el problema de los malos olores en el aire que contiene el contaminante.

1.5.2 Limites permisibles y pautas para considerar las respuestas biológicas a la Trimetilamina(7: 7-9)

La ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) propone un promedio pesado de 5ppm($12\text{mg}/\text{m}^3$) para una jornada laboral de 8 horas y 15 ppm ($36\text{mg}/\text{m}^3$) para periodos cortos.

LA OSHA (U.S. Ocupacional Safety and Health Administration) ha propuesto 10 ppm($24\text{mg}/\text{m}^3$) para una jornada laboral y 15ppm ($36\text{mg}/\text{m}^3$) para periodos cortos.

La AIHA (Asociación Americana de Higienistas Industriales) propuso en 1996 los siguientes limites expresados como E.R.P.G (Emergency Response Planning Guidelines)

| | | |
|----------|---|--------|
| ERPG – 1 | : | 0,1ppm |
| ERPG – 2 | : | 100ppm |
| ERPG – 3 | : | 500ppm |

ERPG – 1

Es la máxima concentración del contaminante en el aire, debajo del cual se cree que casi todas las personas pueden exponerse por una hora, experimentando solo una leve sensación de olor desagradable.

ERPG – 2 :

Es la máxima concentración del contaminante en el aire, debajo del cual se cree que casi todas las personas pueden estar expuestas por una hora sin experimentar efectos irreversibles u otros efectos serios a la salud o síntomas que podrían deteriorar su habilidad individual para conducirse.

ERPG – 3 :

Es la máxima concentración del contaminante en el aire debajo del cual se cree que casi todas las personas pueden estar expuestas por una hora sin experimentar efectos que amenacen su salud y su vida.

Capítulo 2

METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE TRIMETILAMINA

La Asociación de Control Fisheries Research Board of Canada (F.R.B.C) , realizó una investigación de métodos para la determinación de trimetilamina , en un intento para encontrar el mejor procedimiento para su detección en pescado u otros productos marinos.

Todos los métodos considerados por esa institución fueron revisados previamente, para poder aplicarlos en un análisis práctico y rutinario. En este sentido, tres diferentes métodos resultaron los más satisfactorios: a) el Método de Dyer,b) el Método de Conway ,Beatty and Gibbons y c) el Método de Salwin .

2.1 Método de Dyer (8:725-6 ,9:292-3 , 10:764-7)

Este método fue propuesto por la F.R.B.C en Febrero del año 1959 para la inspección de alimentos marinos, por tener la sensibilidad y el rango satisfactorio para dicho fin.

El método consiste en extraer la TMA de la muestra, (para lo cual se han experimentado diferentes procedimientos de extracción), para luego tratar el extracto con ácido pícrico en presencia de Tolueno, formándose un compuesto coloreado que absorbe a 410nm. En este método, los procedimientos propuestos para extraer la TMA, de muestras de pescado fueron:

a) Procedimiento de Dyer:

100 g de muestra se mezcla con 200mL de ácido tricloroacético al 7,5% por unos minutos y el extracto luego se centrifuga o filtra . El extracto obtenido es muy estable.

b) Procedimiento de Shewan :

100 gramos de muestra se mezclan con 5 gr de ácido tricloroacético sólido y se deja en contacto durante 15 minutos aproximadamente. Cumplido el tiempo se separa el extracto.

c) Procedimiento de Mounsey:

100gr de muestra se mezcla con 200mL de solución de formaldehído al 5% (1 volumen de formaldehído comercial diluido a 8 volúmenes con agua) y se deja en contacto durante 15 minutos aproximadamente, obteniéndose el correspondiente extracto . El extracto obtenido es muy estable.

d) Procedimiento de Hoogland:

100gr de muestra se mezcla con 200mL de agua y se deja en contacto durante aproximadamente 15 minutos después del cual se separa el extracto. El extracto no es muy estable para los diferentes tipos de pescado; aunque si es satisfactorio para bacalao. Algunos reportes indican que la extracción de ciertas especies, por este procedimiento es incompleta.

Los resultados de la recuperación de TMA efectuados en 9 Laboratorios usando el procedimiento de extracción de Dyer (correspondiente a 70 determinaciones) , no tuvieron diferencias estadísticamente significativa en 8 de los 9 laboratorios.

2.2 Método de Conway ,Beatty and Gibbons(8:731)

Este método fue propuesto por la "División of Food Standards and Additives de la Food and Drug Administration" , Washington,D.C, en Marzo de 1971 y está basado en la determinación de aminas volátiles por burbujeo, micro difusión y destilación.

Las aminas volátiles son destiladas y atrapadas en una solución estándar de ácido, la cual se titula por retroceso con una solución estándar de base y los resultados son expresados como Trimetilamina nitrógeno (TMA-N) .

Los mismos autores mencionados también separaron fracciones de aminas volátiles de pescado por oxidación con permanganato de potasio, encontrando que el 95% correspondía a TMA.

2.3 Método de Salwin (5:172, 6:396)

Este método fue propuesto por la "Society for Analytical Chemistry of England" Londres , Inglaterra el año 1968 y consiste en mezclar 10 gr de muestra con 250 mL de agua fresca , 1 ó 2 gr de MgO y 20 gotas de solución neutra de formaldehído para obtener un extracto. El extracto es destilado y recibido en 25mL de solución de ácido bórico al 2% con indicador rojo de metilo y finalmente titulado con ácido sulfúrico diluido para obtener la concentración de TMA.

Capítulo 3

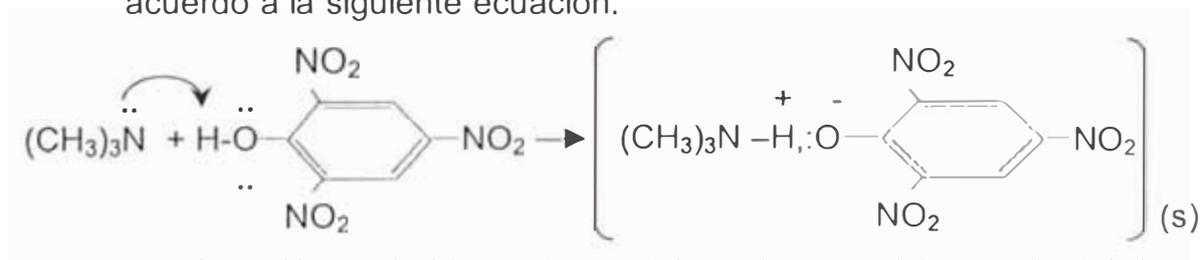
EL METODO ANALITICO APLICADO

Tomando en cuenta las características de los métodos analíticos presentados en el capítulo 2 y la disponibilidad de los reactivos, materiales e instrumentos que se disponía en el laboratorio en el que se realizó la parte experimental de la Tesis (Lab N° 33), se decidió utilizar el método de Dyer para el análisis de trimetilamina, que en adelante será denominado "el método analítico de Dyer", adaptándolo para su aplicación a muestras de aire y sometiéndolo a la correspondiente estandarización.

3.1 Fundamento:

El método analítico de Dyer, como ya se ha indicado, consiste en convertir la TMA en un compuesto absorbente en el rango visible del espectro, por reacción con el ácido pícrico, el cual es muy soluble en Tolueno.

Según la especulación teórica, el compuesto absorbente de color amarillo, es el producto de una reacción ácido-base, de acuerdo a la siguiente ecuación:



La absorción probablemente se deba a las transiciones electrónicas ($n-\pi^*$) en los enlaces C=O y C=N y ($\pi-\pi^*$) en los enlace C=C y al rearrreglo en el anillo bencénico.

3.2 Protocolo o procedimiento para el análisis de TMA por el método analítico de Dyer.

El protocolo o procedimiento seguido, tanto para la estandarización como para el análisis de las muestras de aire estudiadas, es el siguiente:

Pipetear una alícuota de una solución estándar de TMA en un tubo de prueba pirex de 20x150mL y diluir a 4mL con agua para obtener soluciones cuya concentración este comprendida entre 0,01–0,03mg/de TMA . Para los blancos usar solo 4mL de agua destilada.

Añadir a cada tubo, incluyendo el blanco 1ml de HCHO al 20%, 10ml de tolueno y 3mL de solución saturada de carbonato de potasio, tapar el tubo y agitar vigorosamente aproximadamente unas 40 veces.

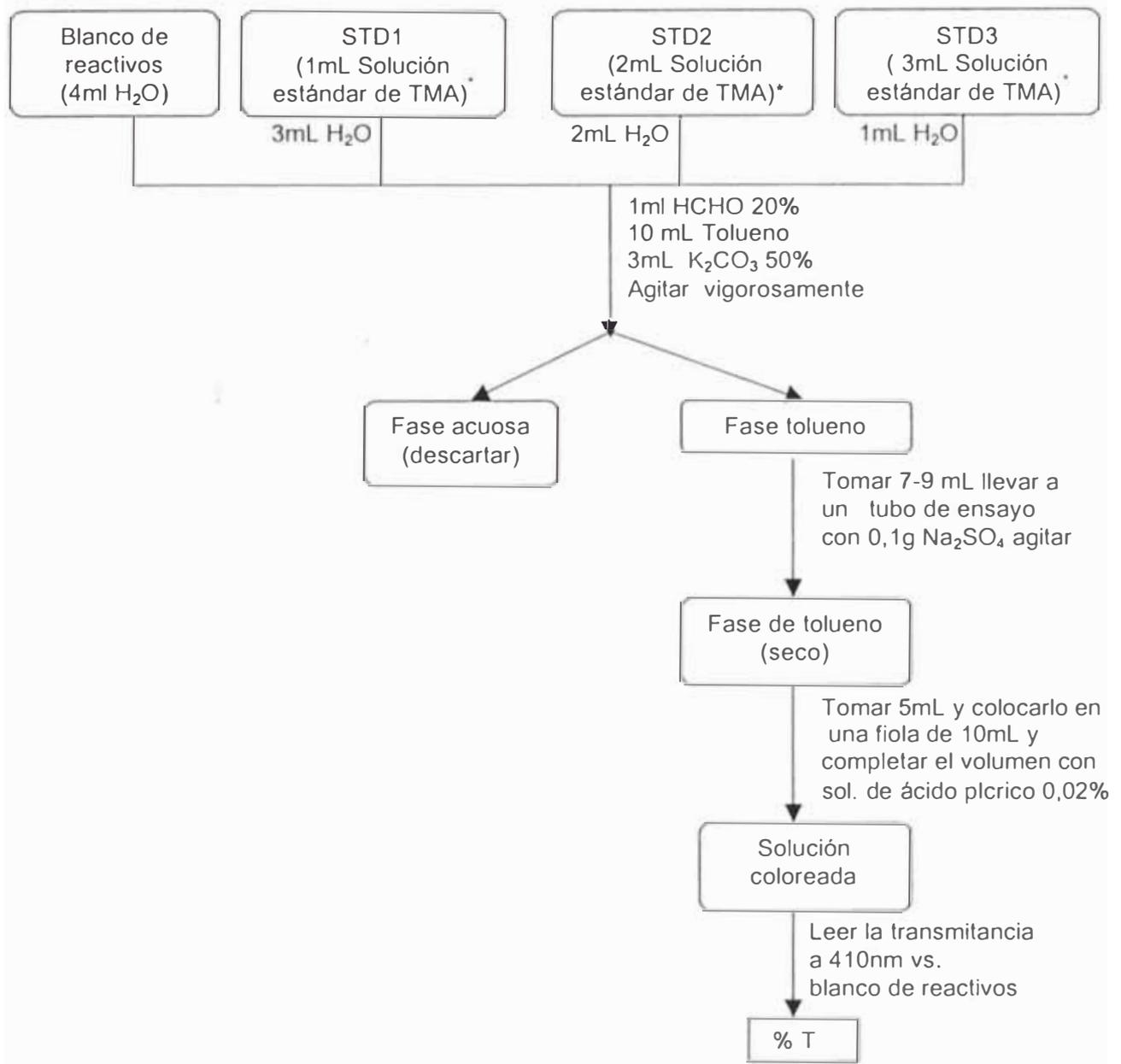
Tomar de 7-9 mL de la fase tolueno (evitar sacar gotas de la fase acuosa) y llevar a un tubo de prueba seco que contenga ~0,1g de sulfato de sodio anhidro. Tapar el tubo y agitar vigorosamente para deshumedecer el tolueno.

Pipetear 5mL de la fase de tolueno anhidra dentro de una fiola de 10mL limpia y seca y completar el volumen a 10mL con solución de ácido pícrico al 0,02% en tolueno seco que actua como solución de desarrollo de color.

Leer en un espectrofotómetro, el %T de las soluciones que contiene TMA, contra el blanco de reactivos a 410nm, usando una celda de 1,00cm . Si la alícuota original contiene > 0,03 mg TMA-N,

diluir con solución de ácido tricloroacético y repetir el procedimiento.

DIAGRAMA DE FLUJO:



(*) Concentración de la solución estándar de TMA: 103ug/mL

3.3 Reactivos requeridos.(preparación, ver Anexo 1)

- 3.3.1 Solución de ácido sulfúrico 0,1N
- 3.3.2 Solución de hidróxido de sodio al 4%
- 3.3.3 Indicador mixto ácido – base
- 3.3.4 Solución de ácido bórico al 4%
- 3.3.5 Solución de formaldehído al 20%
- 3.3.6 Solución de ácido tricloroacético al 7,5%
- 3.3.7 Solución de ácido de ácido pícrico al 0,02% en tolueno seco (solución de desarrollo de color).
- 3.3.8 Solución de carbonato de potasio al 50%
- 3.3.9 Tolueno para análisis (P.A)
- 3.3.10 Solución patrón de Trimetilamina (10,33 mg TMA/mL).
- 3.3.11 Solución estándar de Trimetilamina (103,3 ug TMA/mL).

3.4 PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN DEL METODO ANALITICO DE DYER:

Para la estandarización del método analítico de Dyer se estudiaron experimentalmente los siguientes parámetros: 1)Longitud de onda de máxima absorción, 2)Intervalo de mínimo de error relativo de concentración, 3)Estabilidad, 4)Sensibilidad y 5)Reproducibilidad.

3.4.1 Longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) del compuesto absorbente formado por la TMA:

Para determinar la longitud de onda de máxima absorción del compuesto absorbente , se prepararon 3 series de soluciones conteniendo 2,9 , 5,7 y 8,6 ug/mL de TMA, respectivamente, y se les aplico el procedimiento correspondiente al método analítico de Dyer. Cada solución fue sometida a un barrido de longitud de onda, entre 352 y 470 nm, con un incremento de 2 en 2nm, midiendo las absorbancias contra un blanco de reactivos, en una celda de 1,00cm de paso de luz.

Los resultados de las mediciones de absorbancia de cada serie se presentan en las tablas 3.1 , 3.2 y 3.3 , acompañadas de sus correspondientes curvas de barrido. Al final se presentan las curvas de barrido conjuntas para apreciar la variación de λ_{max} , para las tres series.

Tabla 3.1 Valores de absorbancia para la Curva de Barrido N° 1

Concentración de TMA: 2,9ug/mL

| λ (nm) | Absorbancia |
|----------------|-------------|
| 352 | 0,399 |
| 354 | 0,373 |
| 356 | 0,345 |
| 358 | 0,319 |
| 360 | 0,294 |
| 362 | 0,269 |
| 364 | 0,249 |
| 366 | 0,232 |
| 368 | 0,221 |
| 370 | 0,213 |
| 372 | 0,210 |
| 374 | 0,211 |
| 376 | 0,215 |
| 378 | 0,221 |
| 380 | 0,230 |
| 382 | 0,242 |
| 384 | 0,256 |
| 386 | 0,272 |
| 388 | 0,288 |
| 390 | 0,305 |
| 392 | 0,320 |
| 394 | 0,335 |
| 396 | 0,349 |

| | |
|-----|-------|
| 398 | 0,360 |
| 400 | 0,371 |
| 402 | 0,379 |
| 404 | 0,385 |
| 406 | 0,390 |
| 408 | 0,393 |
| 410 | 0,394 |
| 412 | 0,393 |
| 414 | 0,390 |
| 416 | 0,384 |
| 418 | 0,375 |
| 420 | 0,364 |
| 422 | 0,348 |
| 424 | 0,331 |
| 426 | 0,312 |
| 428 | 0,290 |
| 430 | 0,267 |
| 432 | 0,242 |
| 434 | 0,217 |
| 436 | 0,193 |
| 438 | 0,169 |
| 440 | 0,145 |
| 442 | 0,124 |
| 444 | 0,104 |
| 446 | 0,087 |
| 448 | 0,072 |

| | |
|-----|-------|
| 450 | 0,058 |
| 452 | 0,047 |
| 454 | 0,038 |
| 456 | 0,031 |
| 458 | 0,025 |
| 460 | 0,020 |
| 462 | 0,016 |
| 464 | 0,014 |
| 466 | 0,012 |
| 468 | 0,010 |
| 470 | 0,009 |

Fig 3.1 Curva de barrido N° 1

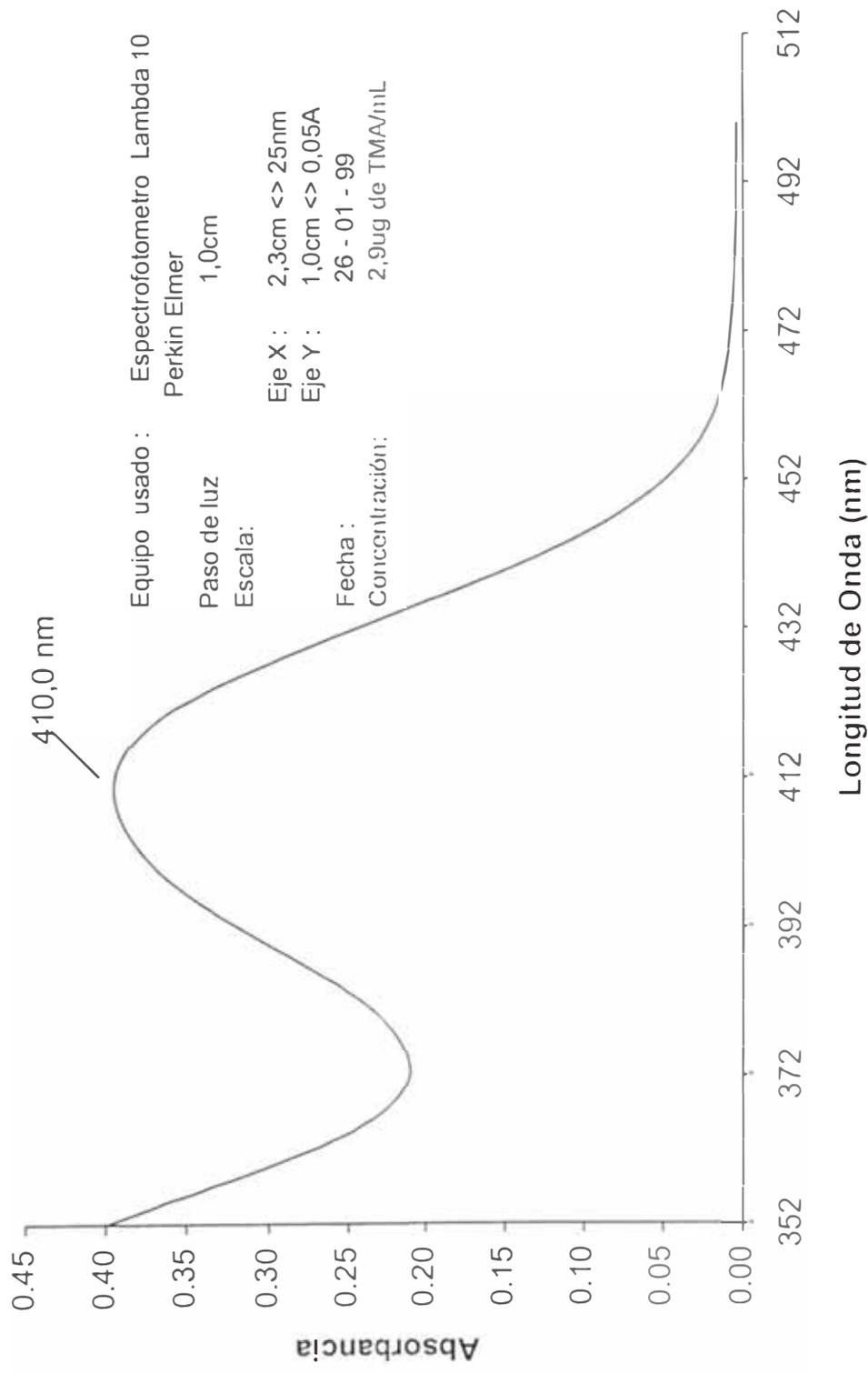


Tabla 3.2 Valores de absorbancia para la Curva de Barrido N° 2

Concentración de TMA: 5,7ug/mL

| λ (nm) | Absorbancia |
|----------------|-------------|
| 352 | 0,801 |
| 354 | 0,754 |
| 356 | 0,704 |
| 358 | 0,651 |
| 360 | 0,601 |
| 362 | 0,554 |
| 364 | 0,514 |
| 366 | 0,481 |
| 368 | 0,455 |
| 370 | 0,438 |
| 372 | 0,425 |
| 374 | 0,420 |
| 376 | 0,420 |
| 378 | 0,426 |
| 380 | 0,436 |
| 382 | 0,450 |
| 384 | 0,467 |
| 386 | 0,487 |
| 388 | 0,510 |
| 390 | 0,533 |
| 392 | 0,556 |
| 394 | 0,577 |
| 396 | 0,596 |

| | |
|-----|-------|
| 398 | 0,612 |
| 400 | 0,626 |
| 402 | 0,637 |
| 404 | 0,645 |
| 406 | 0,651 |
| 408 | 0,655 |
| 410 | 0,655 |
| 412 | 0,652 |
| 414 | 0,645 |
| 416 | 0,634 |
| 418 | 0,618 |
| 420 | 0,597 |
| 422 | 0,571 |
| 424 | 0,541 |
| 426 | 0,507 |
| 428 | 0,470 |
| 430 | 0,431 |
| 432 | 0,390 |
| 434 | 0,349 |
| 436 | 0,308 |
| 438 | 0,267 |
| 440 | 0,229 |
| 442 | 0,193 |
| 444 | 0,161 |
| 446 | 0,131 |
| 448 | 0,106 |

| | |
|-----|-------|
| 450 | 0,083 |
| 452 | 0,065 |
| 454 | 0,049 |
| 456 | 0,036 |
| 458 | 0,026 |
| 460 | 0,018 |
| 462 | 0,011 |
| 464 | 0,006 |
| 466 | 0,002 |
| 468 | 0,000 |
| 470 | 0,000 |

Fig 3.2 Curva de Barrido N° 2

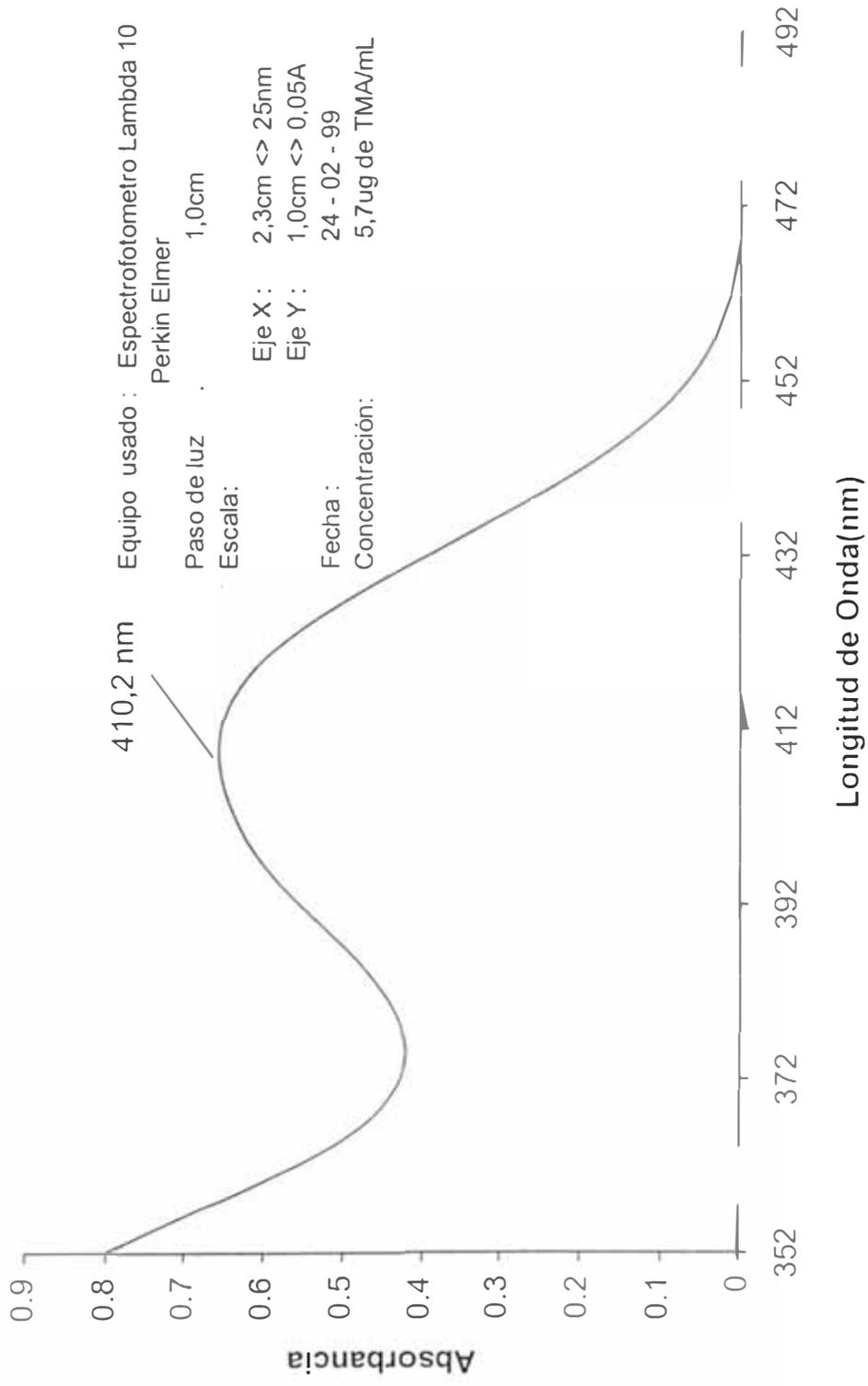


Tabla 3.3 Valores de absorbancia para la Curva de Barrido N° 3

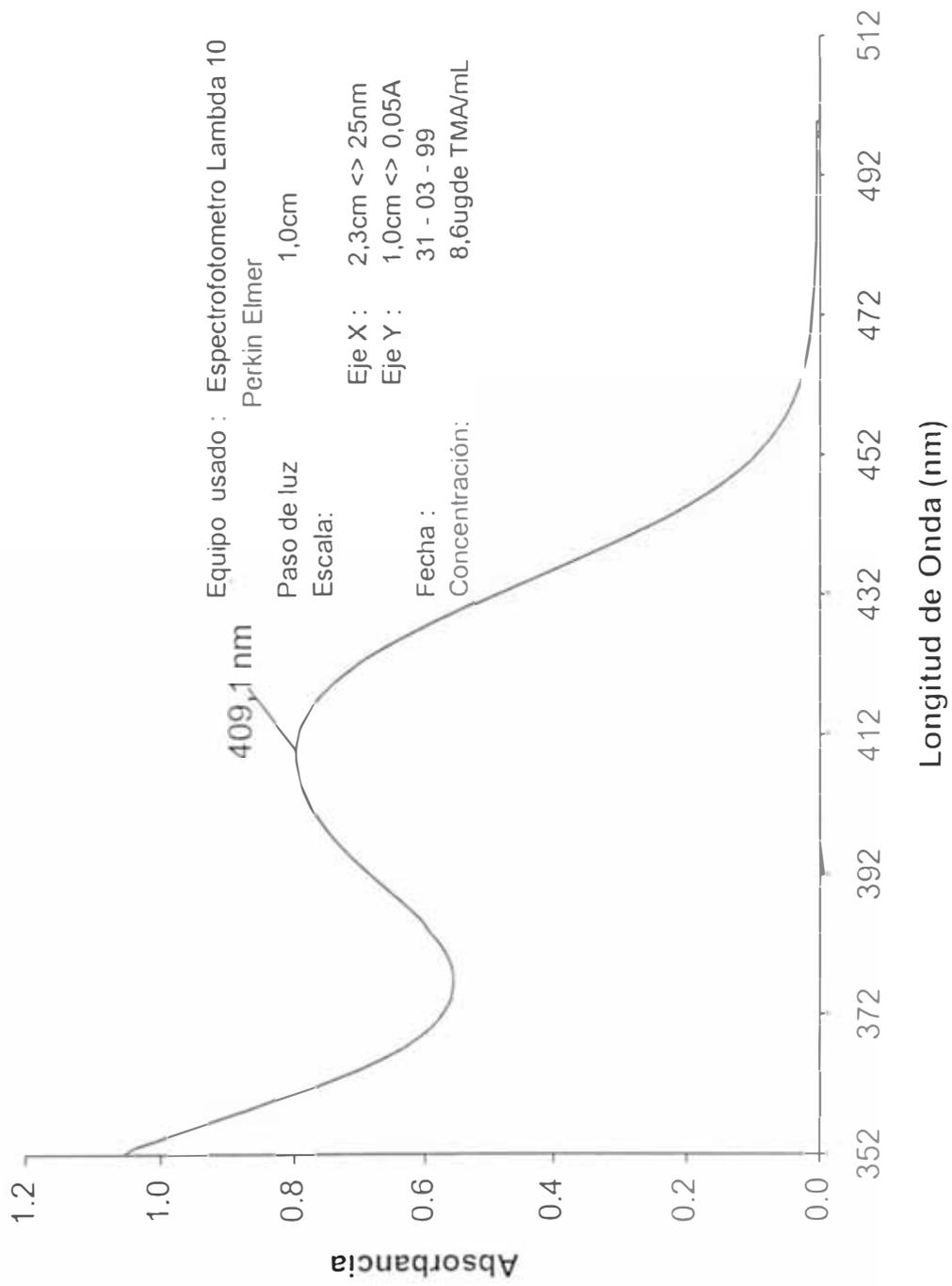
Concentración de TMA: 8,6ug/mL

| λ (nm) | Absorbancia |
|----------------|-------------|
| 352 | 1,055 |
| 354 | 1,004 |
| 356 | 0,943 |
| 358 | 0,876 |
| 360 | 0,815 |
| 362 | 0,753 |
| 364 | 0,700 |
| 366 | 0,654 |
| 368 | 0,617 |
| 370 | 0,589 |
| 372 | 0,571 |
| 374 | 0,559 |
| 376 | 0,556 |
| 378 | 0,557 |
| 380 | 0,564 |
| 382 | 0,577 |
| 384 | 0,596 |
| 386 | 0,613 |
| 388 | 0,637 |
| 390 | 0,662 |
| 392 | 0,686 |
| 394 | 0,710 |

| | |
|-----|-------|
| 398 | 0,750 |
| 400 | 0,765 |
| 402 | 0,777 |
| 404 | 0,787 |
| 406 | 0,793 |
| 408 | 0,797 |
| 410 | 0,797 |
| 412 | 0,793 |
| 414 | 0,785 |
| 416 | 0,772 |
| 418 | 0,753 |
| 420 | 0,730 |
| 422 | 0,702 |
| 424 | 0,667 |
| 426 | 0,627 |
| 428 | 0,583 |
| 430 | 0,536 |
| 432 | 0,487 |
| 434 | 0,437 |
| 436 | 0,388 |
| 438 | 0,340 |
| 440 | 0,293 |
| 442 | 0,249 |
| 444 | 0,209 |
| 446 | 0,174 |
| 448 | 0,143 |

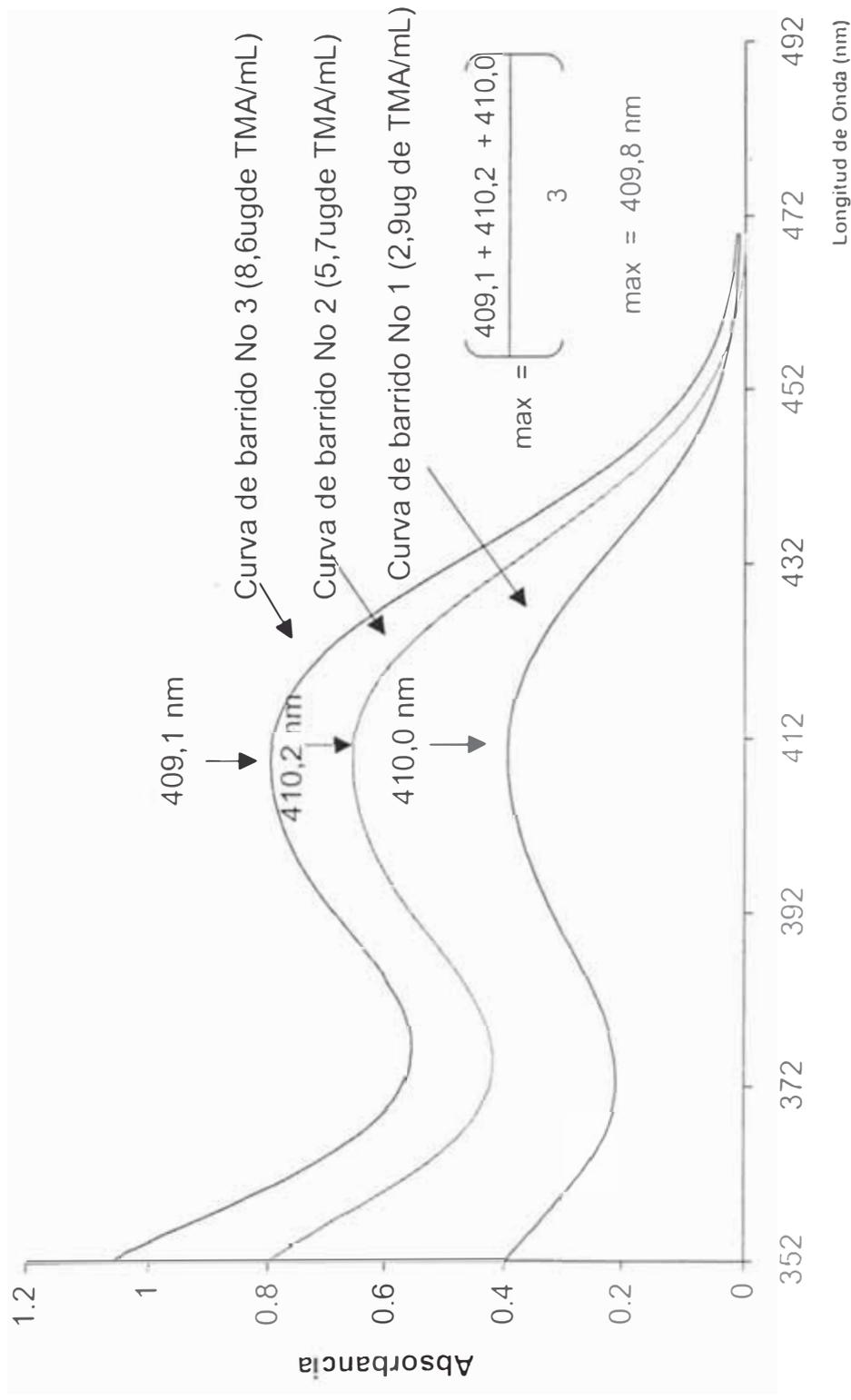
| | |
|-----|-------|
| 450 | 0,117 |
| 452 | 0,095 |
| 454 | 0,076 |
| 456 | 0,060 |
| 458 | 0,047 |
| 460 | 0,038 |
| 462 | 0,030 |
| 464 | 0,024 |
| 466 | 0,019 |
| 468 | 0,016 |
| 470 | 0,014 |

Fig 3.3 Curva de Barrido N° 3



Para una mayor ilustración en la siguiente gráfica se presenta las tres curvas de barrido conjuntamente.

Fig 3.4 Curvas de barrido conjuntas



De las longitudes de onda de máxima absorción obtenidas de las curvas de barrido 1,2 y 3, para las concentraciones de 2,9 5,7 y 8,6 ug/mL de TMA, se obtiene la longitud de onda de máxima absorción promedio de 409,8nm, la cual es utilizada en todas las mediciones de absorbancia siguientes.

3.4.2 Determinación del intervalo de Mínimo Error relativo de concentración $[\Delta C/C]$ (4:34 – 7,12:20-4)

Para determinar el intervalo de concentración en el cual se tiene el mínimo error relativo de concentración se utilizó el método de Ringbom cuya fundamentación analítica es la siguiente

De la expresión que determina la variación infinitesimal de la concentración real ($dc/c =$ error relativo de concentración), a través de las mediciones de la transmitancia T para sistemas que obedecen la ley de Beer, se obtiene:

$$\frac{dc/c}{dT} = \frac{d \ln(c)}{dT} = \frac{2,303 d \log(c)}{dT} = \frac{2,303}{dT / d \log(c)}$$

Para intervalos pequeños

$$\frac{\Delta c / c}{\Delta T} = \frac{2,303}{\Delta T / \Delta \log c}$$

donde: $\Delta T / \Delta \log c$, es la pendiente m de la curva obtenida al graficar T vs log c .

$$\frac{\text{error relativo de concentración}}{\text{error fotométrico absoluto}} = \frac{2,303}{m}$$

Expresando el error relativo de concentración en porcentaje, por 1% de error fotométrico absoluto se tiene:

$$\frac{100 \Delta C}{C} = \frac{230,3}{m}$$

Esta última ecuación nos indica que 230,3 dividido entre la pendiente de la curva (m), %Absortancia vs log c, nos mide el $\%(\Delta c / c)$ para 1% de error fotométrico absoluto.

Para la obtención de la curva (m), de Ringbom se prepararon soluciones de TMA de las concentraciones comprendidas entre 0,1 y 25,0 ug/mL las cuales fueron leídas en una celda de 1,0 cm de paso de luz, a 409,8 nm y 20 minutos después de haber agregado el reactivo de desarrollo de color.

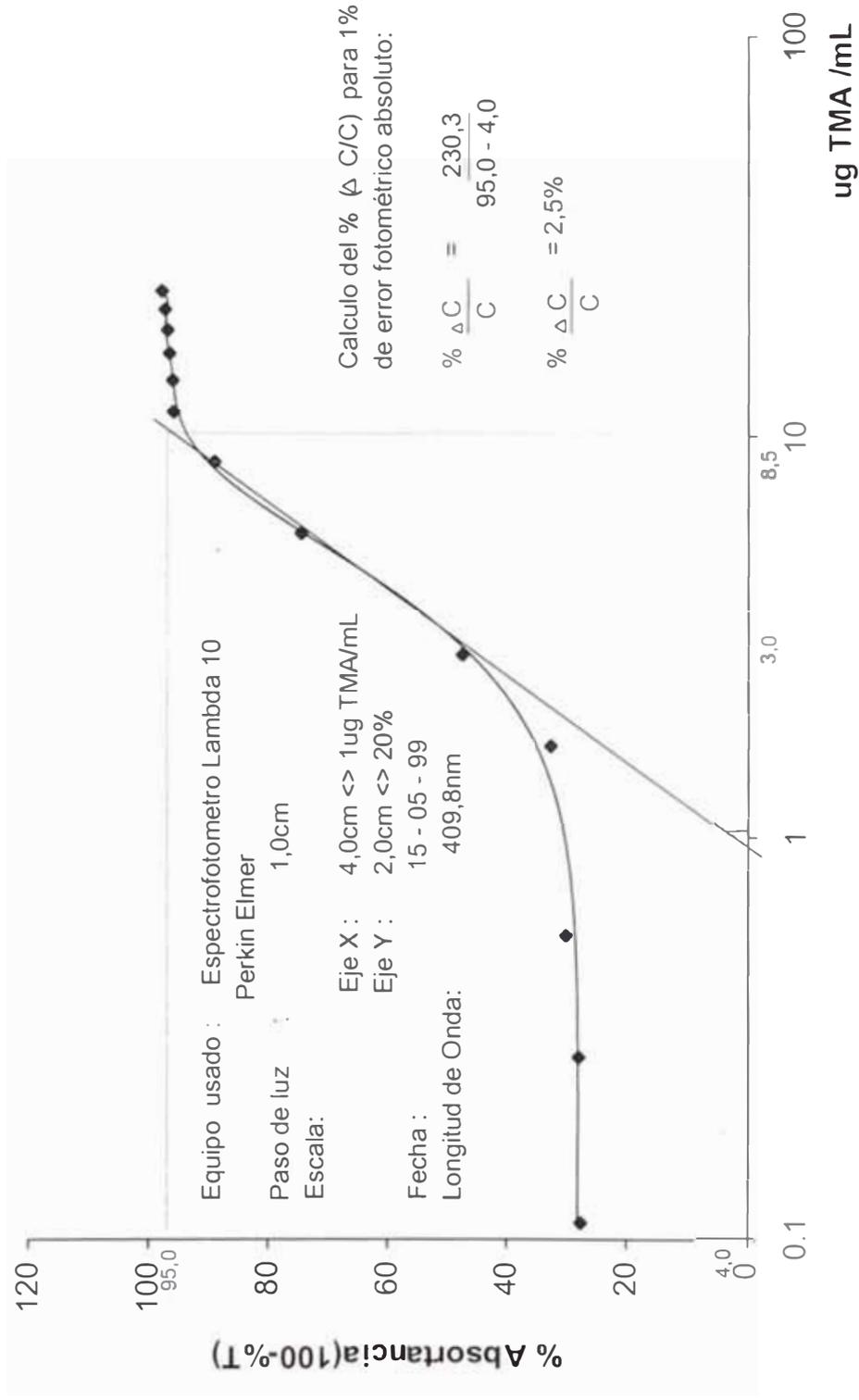
De la gráfica % Absortancia vs Log de la concentración (curva de Ringbom) se obtuvo que el rango de concentración de mínimo porcentaje de error relativo de concentración, para 1% de error fotométrico absoluto, el cual está comprendido entre 3,0 y 8,5 ug/mL de TMA.

Tabla 3.4 Valores de % absortancia (100-%T) obtenidos, para la Curva de Ringbom

Tiempo de lectura: 20minutos

| Solución | ug TMA/mL | %T | 100-%T |
|----------|-----------|-------|--------|
| 01 | 0,11 | 72,39 | 27,61 |
| 02 | 0,285 | 72,03 | 27,97 |
| 03 | 0,57 | 69,63 | 30,37 |
| 04 | 1,71 | 67,25 | 32,75 |
| 05 | 2,87 | 52,50 | 47,5 |
| 06 | 5,74 | 25,49 | 74,51 |
| 07 | 8,61 | 11,01 | 88,99 |
| 08 | 11,48 | 4,11 | 95,89 |
| 09 | 13,77 | 4,03 | 95,97 |
| 10 | 16,07 | 3,49 | 96,51 |
| 11 | 18,37 | 3,18 | 96,82 |
| 12 | 20,66 | 2,76 | 97,24 |
| 13 | 22,96 | 2,21 | 97,79 |

Fig 3.5 Curva de Ringbom



3.4.3 Determinación de la estabilidad del compuesto absorbente.

Para determinar la estabilidad del compuesto coloreado absorbente, en función del tiempo, se estudio el comportamiento de soluciones correspondientes a tres concentraciones diferentes de TMA, 2,9 ; 5,7 y 8,6ug/mL ; en el intervalo de 5 a 90 minutos después de agregar la solución de desarrollo de color. Las correspondientes absorbancias se midieron contra un blanco de reactivos a 409,8nm en una celda de 1,00 cm de paso de luz. Las absorbancias para los diferentes tiempos, se muestran en las siguientes tablas, las cuales están acompañadas por las curvas correspondientes.

Tabla 3.5 Valores de absorbancia para la curva de estabilidad N°1

| Concentración de TMA: 2,9 ug/mL | |
|---------------------------------|-------------|
| Tiempo (min) | Absorbancia |
| 0 | 0,377 |
| 5 | 0,386 |
| 10 | 0,388 |
| 15 | 0,389 |
| 20 | 0,390 |
| 25 | 0,391 |
| 30 | 0,392 |
| 35 | 0,392 |
| 40 | 0,393 |
| 45 | 0,393 |
| 50 | 0,393 |
| 55 | 0,393 |
| 60 | 0,393 |
| 65 | 0,393 |
| 70 | 0,393 |
| 75 | 0,394 |
| 80 | 0,394 |
| 85 | 0,394 |
| 90 | 0,394 |

Fig 3.6 Curva de Estabilidad N° 1

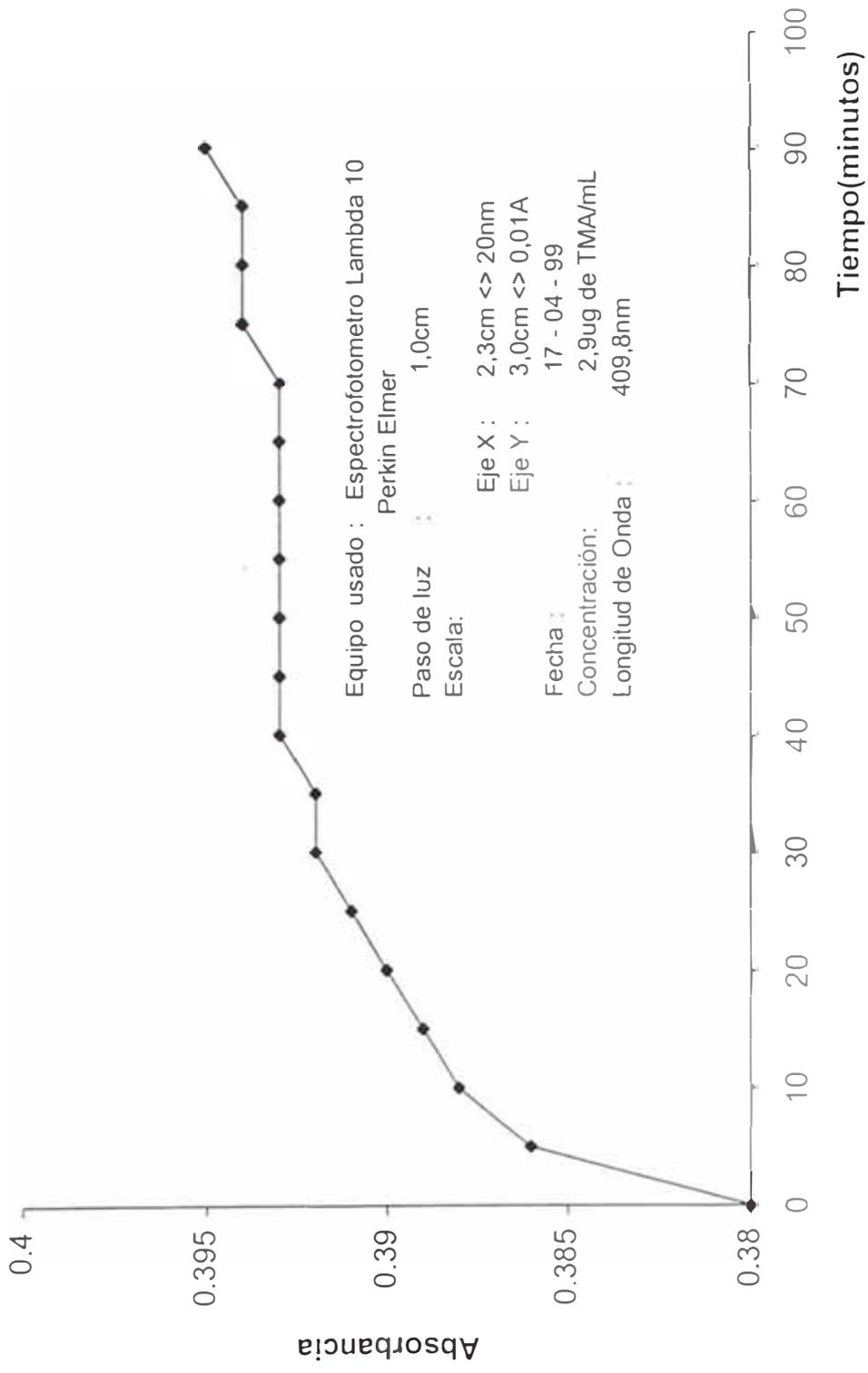


Tabla N° 3.6 Valores de absorbancia para la curva de estabilidad N° 2

Concentración de TMA: 5,7 ug/mL

| Tiempo (min) | Absorbancia |
|--------------|-------------|
| 0 | 0,4178 |
| 5 | 0,4177 |
| 10 | 0,418 |
| 15 | 0,4182 |
| 20 | 0,4183 |
| 25 | 0,4184 |
| 30 | 0,4184 |
| 35 | 0,4184 |
| 40 | 0,4184 |
| 45 | 0,4184 |
| 50 | 0,4184 |
| 55 | 0,4184 |
| 60 | 0,4184 |
| 65 | 0,4184 |
| 70 | 0,4185 |
| 75 | 0,4185 |
| 80 | 0,4185 |
| 85 | 0,4186 |
| 90 | 0,4186 |

Fig 3.7 Curva de Estabilidad N° 2

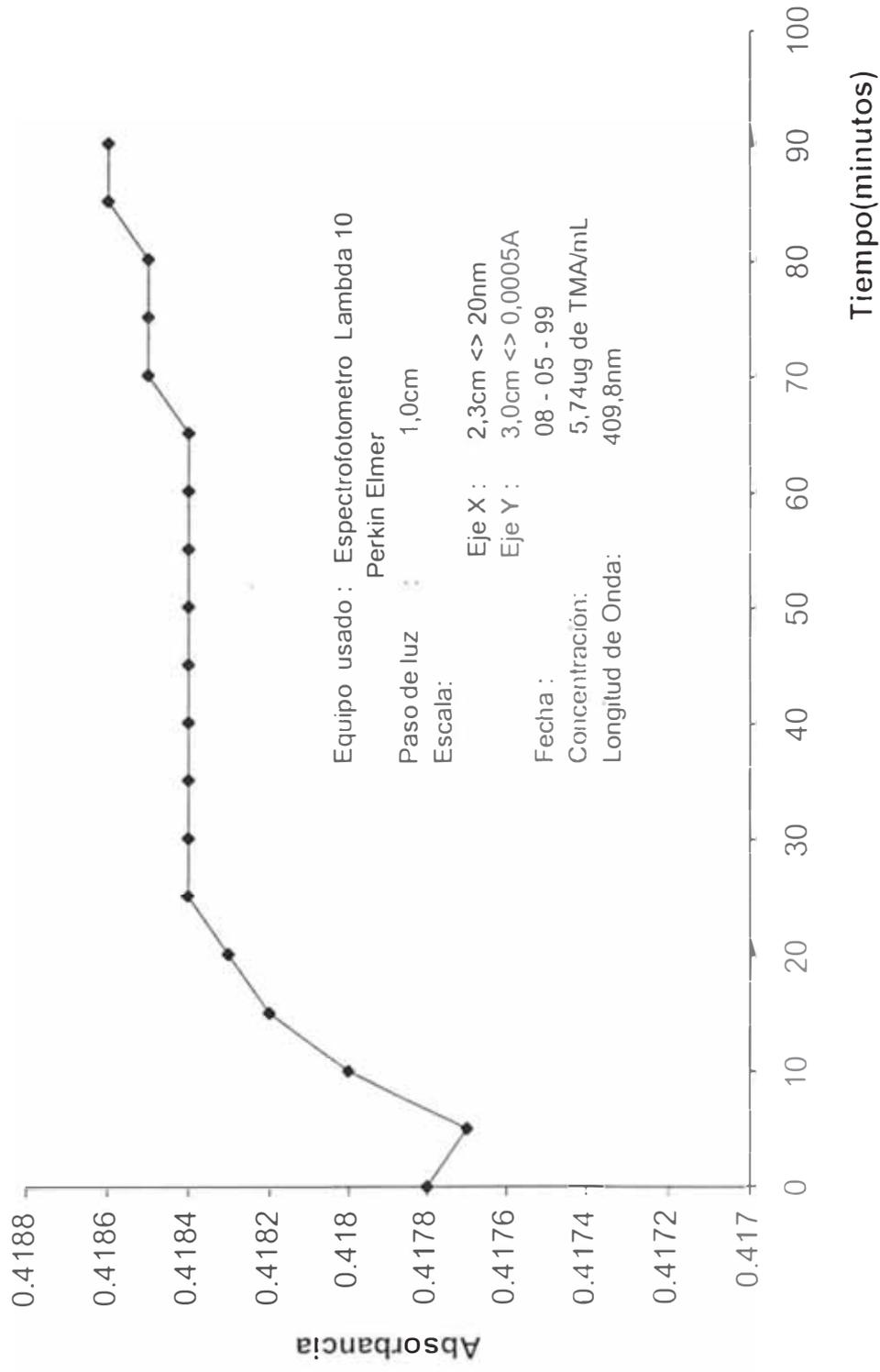
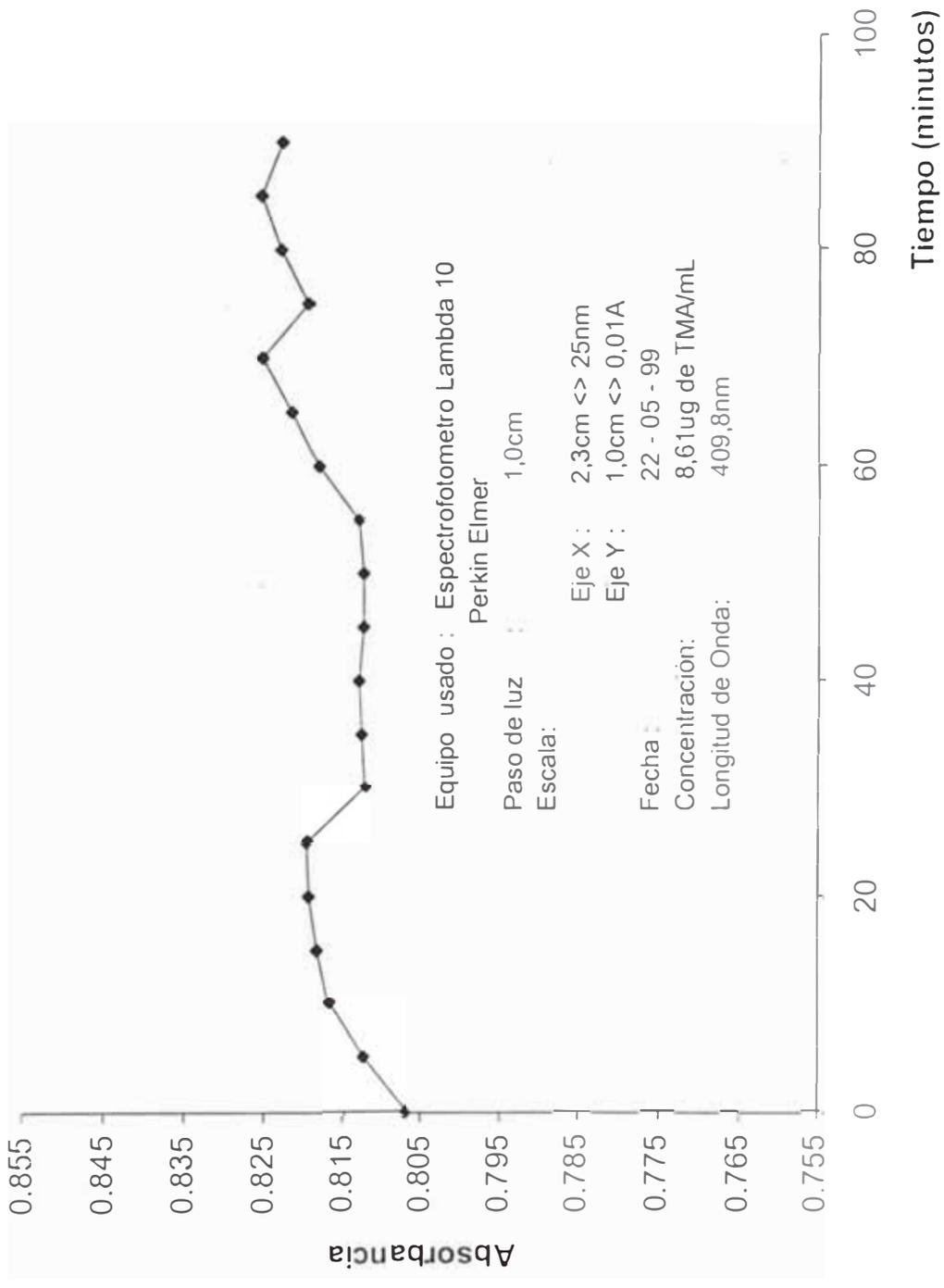


Tabla 3.7 Valores de absorbancia para la curva de estabilidad N° 3

Concentración de TMA: 8,6ug/mL

| Tiempo (minutos) | Absorbancia |
|------------------|-------------|
| 0 | 0,807 |
| 5 | 0,813 |
| 10 | 0,817 |
| 15 | 0,818 |
| 20 | 0,819 |
| 25 | 0,82 |
| 30 | 0,812 |
| 35 | 0,813 |
| 40 | 0,813 |
| 45 | 0,812 |
| 50 | 0,812 |
| 55 | 0,813 |
| 60 | 0,818 |
| 65 | 0,821 |
| 70 | 0,825 |
| 75 | 0,819 |
| 80 | 0,823 |
| 85 | 0,825 |
| 90 | 0,823 |

Fig 3.8 Curva de Estabilidad N° 3



De los datos obtenidos y mostrados en las curvas 1,2 y 3, se concluye que el tiempo óptimo de lectura esta comprendido entre 40 y 50 minutos después de agregar la solución de desarrollo de color y este fue el tiempo considerado para todas las lecturas que se efectuaron posteriormente.

3.4.4 Carta de control de blancos (4: 78-9)

Para determinar la sensibilidad del método fue necesario preparar una carta de control de blancos para dos series que contenían todos los reactivos considerados en el procedimiento del método analítico de Dyer, excepto TMA. Cada blanco fue leído contra agua destilada a 409,8 nm y en una celda de 1,0cm de paso de luz. Los resultados se muestran en las siguientes tablas y figuras:

Tabla 3.8 Absorbancias para la carta de control de blancos N° 1:

Número de blancos: 10 Valor objetivo de absorbancia: 0,000

| N° de Blanco | %Transmitancia | Absorbancia (X_1) |
|--------------|----------------|--------------------------|
| 01 | 97,9 | 0,0092 |
| 02 | 97,8 | 0,0097 |
| 03 | 97,7 | 0,0101 |
| 04 | 97,9 | 0,0092 |
| 05 | 97,7 | 0,0101 |
| 06 | 97,8 | 0,0097 |
| 07 | 97,8 | 0,0097 |
| 08 | 97,8 | 0,0097 |
| 09 | 97,9 | 0,0092 |
| 10 | 97,8 | 0,0097 |

$$\bar{X}_1 = 0,0096$$

Fig 3.9 CARTA DE CONTROL DE BLANCOS N° 1

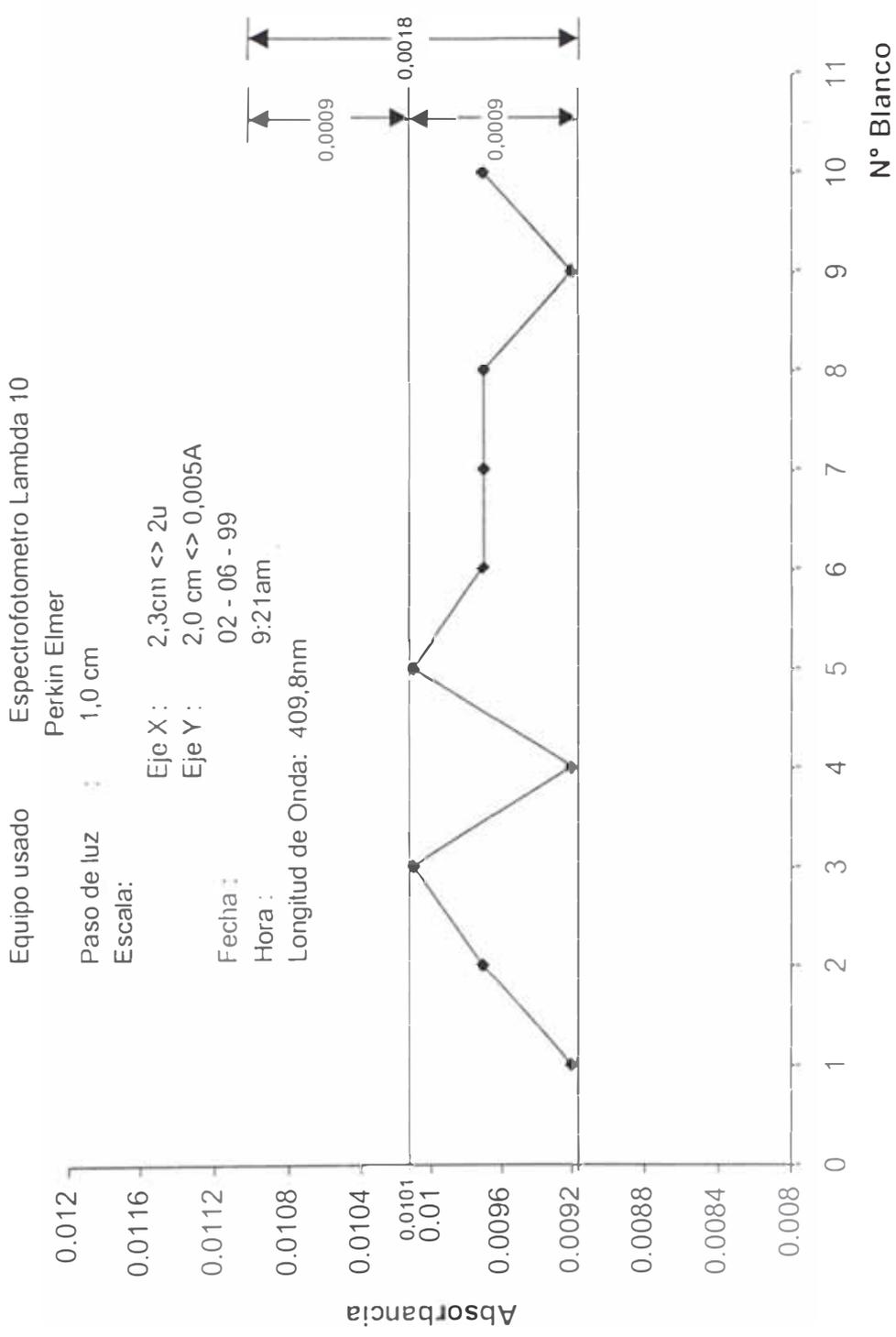


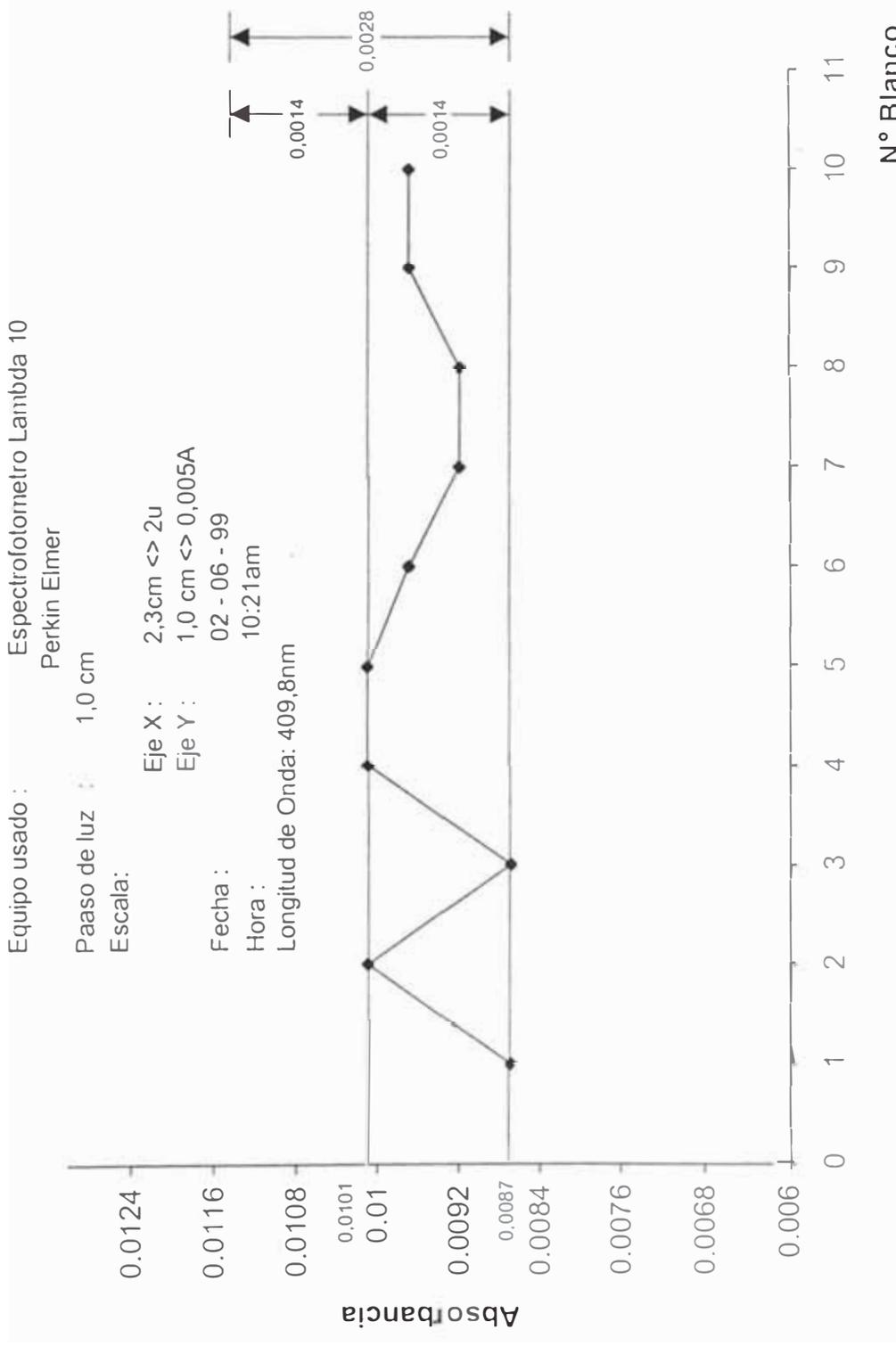
Tabla 3.9 Absorbancias para la carta de control de blancos N° 2

Número de blancos : 10 Valor objetivo de absorbancia: 0,000

| N° de Muestra | %Transmitancia | Absorbancia (X_2) |
|---------------|----------------|--------------------------|
| 01 | 98,0 | 0,0087 |
| 02 | 97,7 | 0,0101 |
| 03 | 98,0 | 0,0087 |
| 04 | 97,7 | 0,0101 |
| 05 | 97,7 | 0,0101 |
| 06 | 97,8 | 0,0097 |
| 07 | 97,9 | 0,0092 |
| 08 | 97,9 | 0,0092 |
| 09 | 97,8 | 0,0097 |
| 10 | 97,8 | 0,0097 |

$$\bar{X}_2 = 0,0095$$

Fig 3.10 CARTA DE CONTROL DE BLANCOS N° 2



3.4.5 Sensibilidad del método analítico.

La dispersión de las lecturas promedio de absorbancia de blancos se consideran como ruido por lo que la señal que nos permitirá detectar la presencia de TMA en la muestra, según lo establecido, debe corresponder al doble de esta dispersión.

Considerando las cartas de control de blancos mostradas en las figuras 3.10 y 3.11, la dispersión promedio de absorbancia es:

$$\frac{0,0009 + 0,0014}{2} = 0,0012$$

Esto quiere decir que las lecturas de absorbancia que se obtengan con el método analítico de Dyer denotarán la presencia de TMA en las muestras analizadas cuando sus valores estén por encima de 0,0024 unidades de absorbancia ($2 \times 0,0012$), valor que marca la sensibilidad del método.

3.4.6 Carta de control de soluciones estándar de TMA y evaluación de la reproducibilidad del método analítico(4:79)

Para evaluar la reproducibilidad de las mediciones de absorbancia a través de las correspondientes cartas de control, se prepararon varias soluciones de una misma concentración de TMA, aplicándoles el procedimiento establecido en el método analítico de Dyer. Las absorbancias obtenidas, así como los cálculos y las correspondientes cartas de control se presentan a continuación:

Tabla 3.10 Absorbancias para la carta de control de estándares N° 1:

Concentración de cada estándar: 2,7 ugTMA/mL

| N° de estándar | %Transmitancia | Absorbancia (X_1) | $(X_1 - \bar{X}_1)^2$ |
|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 – 1 | 52,7 | 0,278 | $1,15 \times 10^{-5}$ |
| 2 – 1 | 52,7 | 0,278 | $1,15 \times 10^{-5}$ |
| 3 – 1 | 52,6 | 0,279 | $1,93 \times 10^{-5}$ |
| 4 – 1 | 52,7 | 0,278 | $1,15 \times 10^{-5}$ |
| 5 – 1 | 52,6 | 0,279 | $1,93 \times 10^{-5}$ |
| 6 – 1 | 54,2 | 0,266 | $7,39 \times 10^{-5}$ |
| 7 – 1 | 54,2 | 0,266 | $7,39 \times 10^{-5}$ |
| 8 – 1 | 52,7 | 0,278 | $1,15 \times 10^{-5}$ |
| 9 – 1 | 53,4 | 0,272 | $6,76 \times 10^{-6}$ |
| 10 – 1 | 53,4 | 0,272 | $6,76 \times 10^{-6}$ |

$\bar{X}_1 = 0,2746 \quad \Sigma (X_1 - \bar{X}_1)^2 = 2,46 \times 10^{-4}$

Desviación estándar N° 1:

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{(\bar{X}_1 - X_1)^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{2,46 \times 10^{-4}}{9}}$$

$$\sigma_1 = 5,2 \times 10^{-3} = 0,0052$$

$$2\sigma_1 = 10,4 \times 10^{-3} = 0,0104$$

$$3\sigma_1 = 15,6 \times 10^{-3} = 0,0156$$

Rango de dispersión de las lecturas de estándares N° 1:

$$X_1 + \sigma_1 = 0,2746 + 0,0052 = 0,2798 \text{ (línea alerta superior)}$$

$$X_1 - \sigma_1 = 0,2746 - 0,0052 = 0,2694 \text{ (línea alerta inferior)}$$

$$X_1 + 2\sigma_1 = 0,2746 + 0,0104 = 0,2850 \text{ (línea de acción superior)}$$

$$X_1 - 2\sigma_1 = 0,2746 - 0,0104 = 0,2642 \text{ (línea de acción inferior)}$$

Fig 3.11 CARTA DE CONTROL DE ESTANDARES N°1

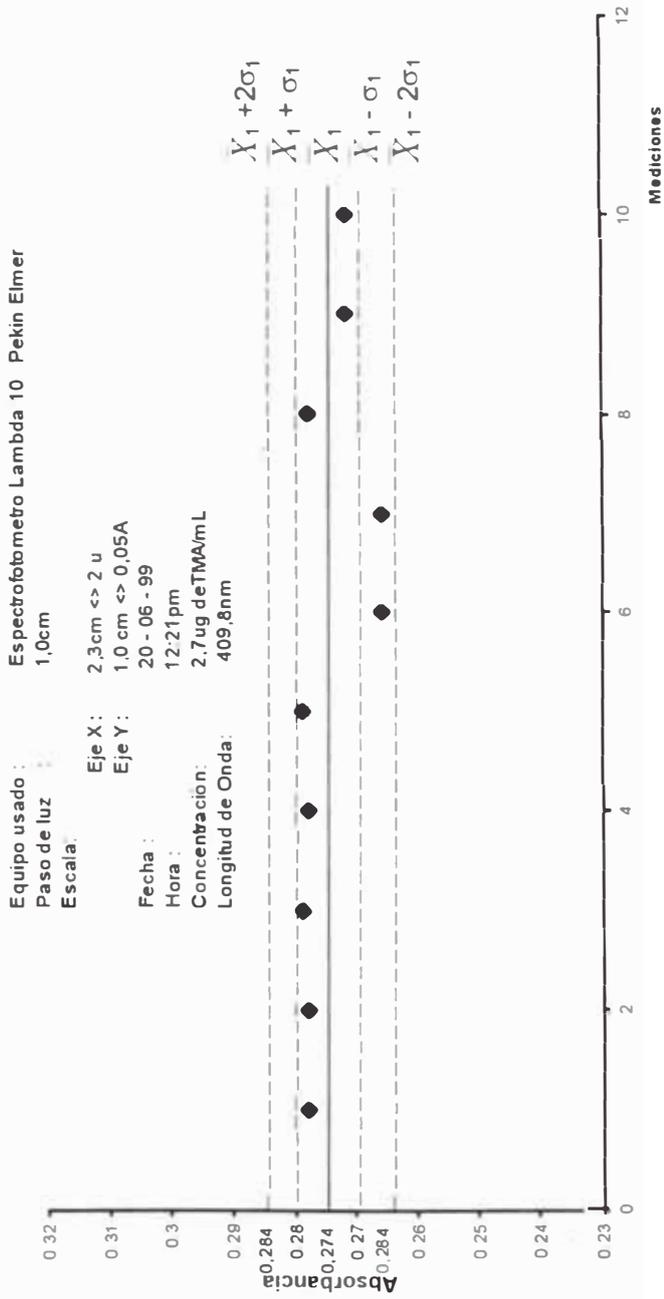


Tabla 3.11 Absorbancias para la carta de control de estándares N° 2

Concentración de cada estandar: 5,4 ugTMA/mL

| N° Estándar | % Transmitancia | Absorbancia | $(X_2 - \bar{X}_2)^2$ |
|-------------|-----------------|-------------|-----------------------|
| 1 - 2 | 26,3 | 0,580 | $1,6 \times 10^{-5}$ |
| 2 - 2 | 26,4 | 0,578 | $0,4 \times 10^{-5}$ |
| 3 - 2 | 26,1 | 0,583 | $4,9 \times 10^{-5}$ |
| 4 - 2 | 27,0 | 0,568 | $6,4 \times 10^{-5}$ |
| 5 - 2 | 26,7 | 0,573 | $0,9 \times 10^{-5}$ |
| 6 - 2 | 26,7 | 0,573 | $0,9 \times 10^{-5}$ |
| 7 - 2 | 26,5 | 0,576 | $0,0 \times 10^{-5}$ |
| 8 - 2 | 26,7 | 0,573 | $0,9 \times 10^{-5}$ |
| 9 - 2 | 26,2 | 0,582 | $3,6 \times 10^{-5}$ |
| 10 - 2 | 26,6 | 0,575 | $0,1 \times 10^{-5}$ |

$$\bar{X}_2 = 0,5760 \quad \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 19,7 \times 10^{-5}$$

Desviación estandar N° 2:

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{(\bar{X}_2 - X_2)^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{19,7 \times 10^{-5}}{9}}$$

$$\sigma_2 = 4,7 \times 10^{-3} = 0,0047$$

$$2\sigma_2 = 9,4 \times 10^{-3} = 0,0094$$

$$3\sigma_2 = 14,1 \times 10^{-4} = 0,0141$$

Rango de dispersión de las lecturas de estándares N° 2:

$$X_2 + \sigma_2 = 0,5760 + 0,0047 = 0,5807 \text{ (línea alerta superior)}$$

$$X_2 - \sigma_2 = 0,5760 - 0,0047 = 0,5713 \text{ (línea alerta inferior)}$$

$$X_2 + 2\sigma_2 = 0,5760 + 0,0094 = 0,5854 \text{ (línea de acción superior)}$$

$$X_2 - 2\sigma_2 = 0,5760 - 0,0094 = 0,5666 \text{ (línea de acción inferior)}$$

Fig 3.12 CARTA DE CONTROL DE ESTANDARES N°2

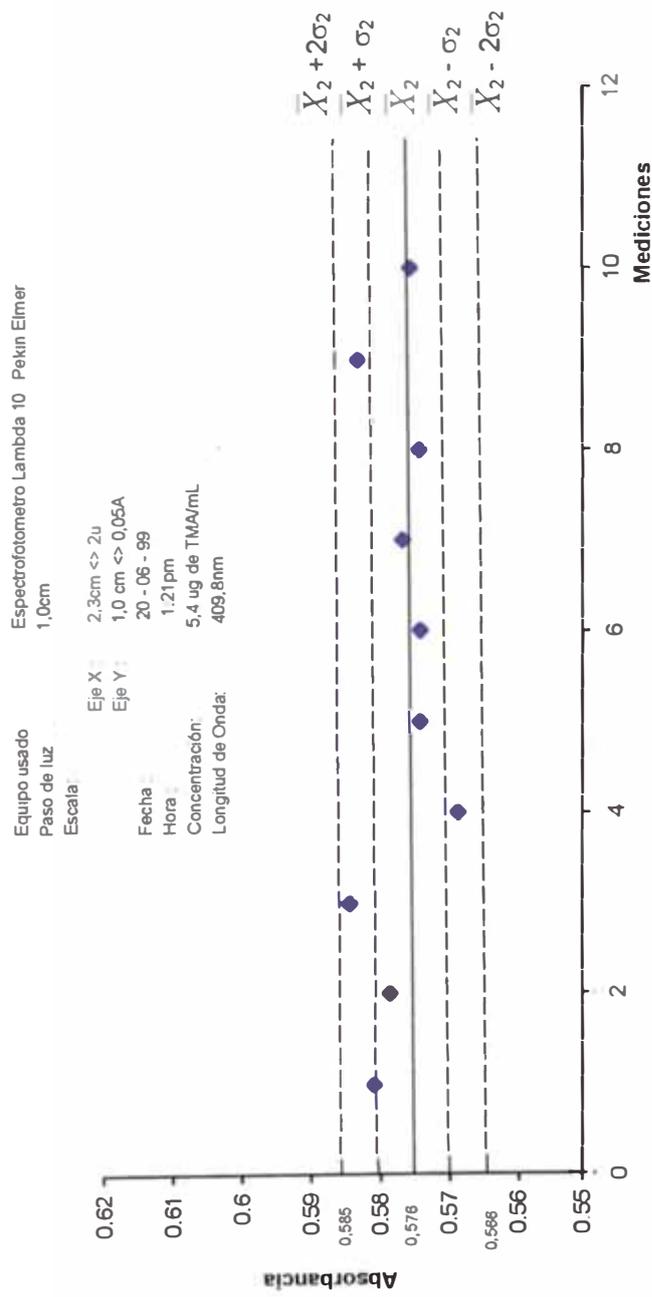


Tabla 3.12 Absorbancias para la carta de control de estandares N° 3

Concentración teorica de cada estandar: 8,3ugTMA/mL

| N° de Estándar | %Transmitancia | Absorbancia | $(X_3 - \bar{X}_3)^2$ |
|----------------|----------------|-------------|-----------------------|
| M1 | 12,8 | 0,892 | $4,2 \times 10^{-5}$ |
| M2 | 12,8 | 0,892 | $4,2 \times 10^{-5}$ |
| M3 | 12,8 | 0,892 | $4,2 \times 10^{-5}$ |
| M4 | 12,6 | 0,899 | $2,5 \times 10^{-7}$ |
| M5 | 12,6 | 0,899 | $2,5 \times 10^{-7}$ |
| M6 | 12,4 | 0,906 | $5,6 \times 10^{-5}$ |
| M7 | 12,5 | 0,903 | $2,0 \times 10^{-5}$ |
| M8 | 12,5 | 0,903 | $2,0 \times 10^{-5}$ |
| M9 | 12,5 | 0,903 | $2,0 \times 10^{-5}$ |
| M10 | 12,7 | 0,896 | $6,2 \times 10^{-6}$ |

$$\bar{X}_3 = 0,8985 \quad \sum (X_3 - \bar{X}_3)^2 = 2,48 \times 10^{-4}$$

Desviación estándar N° 3 :

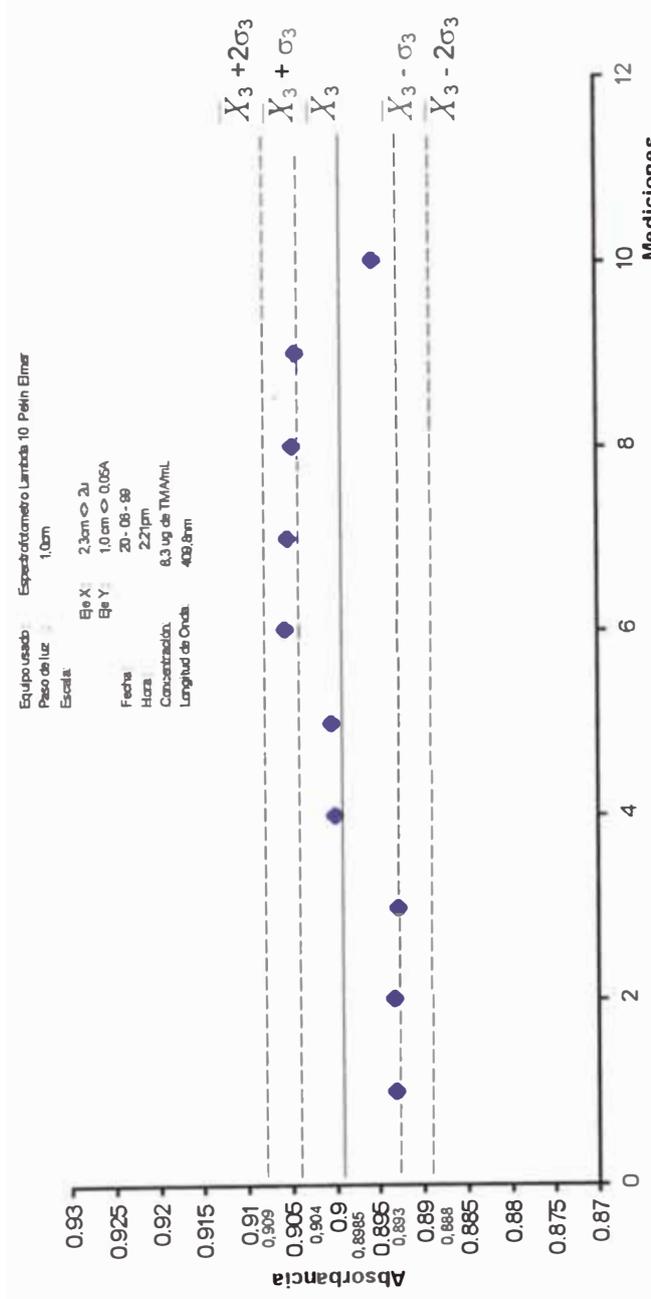
$$\sigma_3 = \sqrt{\frac{(\bar{X}_3 - X_3)^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{2,48 \times 10^{-4}}{9}}$$

$$\sigma_3 = 5,2 \times 10^{-3} = 0,0052$$

$$2\sigma_3 = 10,4 \times 10^{-3} = 0,0104$$

$$3\sigma_3 = 15,6 \times 10^{-3} = 0,0156$$

Fig 3.13 CARTA DE CONTROL DE ESTANDARES Nº3



Rango de dispersión de la lectura de estándares N° 3:

$$X_3 + \sigma_3 = 0,8985 + 0,0052 = 0,9037 \text{ (línea alerta superior)}$$

$$X_3 - \sigma_3 = 0,8985 - 0,0052 = 0,8933 \text{ (línea alerta inferior)}$$

$$X_3 + 2\sigma_3 = 0,8985 + 0,0104 = 0,9089 \text{ (línea de acción superior)}$$

$$X_3 - 2\sigma_3 = 0,8985 - 0,0104 = 0,8881 \text{ (línea de acción inferior)}$$

COMPARACIÓN DE LAS DESVIACIONES ESTANDARES:

Los valores de las desviaciones estándar para cada una de las tres series , σ_1 , σ_2 y σ_3 , se encuentran muy próximas unas a otras dando un promedio de 0,0050 para el rango de concentraciones estudiadas ($\sigma_1= 0,0050$, $\sigma_2=0,0047$ y $\sigma_3 = 0,0052$), pudiéndose concluir que la reproducibilidad del método analítico de Dyer es buena y las diferencias entre las desviaciones estándar se deben sólo a errores aleatorios.

3.4.7 Prueba de linealidad: Curva de Calibración:

Para probar la linealidad de la curva Absorbancia – Concentración, se procesaron por duplicado tres estándares, con concentración de TMA de 2,9ug/mL , 5,7ug/mL y 8,6ug/mL respectivamente, los cuales fueron leídos 40 minutos después de agregar la solución de desarrollo de color.

Tabla 3.13 Valores para la Curva de Calibración.

($\lambda = 409,8\text{nm}$; $b=1,0\text{cm}$)

| N° de estándares | ug de TMA/mL | Absorbancia <i>A</i> |
|---------------------|--------------|-------------------------|
| 02 | (Blanco) | 0,000 |
| 02 | 2,9 | 0,275 |
| 02 | 5,7 | 0,600 |
| 02 | 8,6 | 0,950 |

$$\sum \text{conc} = 17,2 \text{ ug TMA / mL} \quad \sum A = 1,825$$

Con los datos obtenidos para la curva de calibración, se preparo la siguiente tabla para el cálculo del coeficiente de correlación "r" y la ecuación de regresión de la curva de calibración.

Tabla N° 3.14 Valores para el cálculo del coeficiente de correlación (r) y la ecuación de regresión de la curva de calibración.

| ug TMA/mL (X_i) | Absorb. (y_i) | $x_i - \bar{x}$ | $(x_i - \bar{x})^2$ | $y_i - \bar{y}$ | $(y_i - \bar{y})^2$ | $(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$ |
|------------------------|----------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|----------------------------------|
| 0,0 | 0,000 | - 4,3 | 18,49 | -0,45625 | 0,2082 | 1,9619 |
| 2,9 | 0,275 | - 1,4 | 1,96 | -0,18125 | 0,0329 | 0,2538 |
| 5,7 | 0,600 | 1,4 | 1,96 | 0,14375 | 0,0207 | 0,2012 |
| 8,6 | 0,950 | 4,3 | 18,49 | 0,49375 | 0,2438 | 2,1231 |
| $\Sigma=17,2$ | 1,825 | 0,0 | 40,90 | 0,00000 | 0,5056 | 4,5400 |

$$\bar{x} = (17,2)/4 = 4,3 \quad ; \quad \bar{y} = 1,825 /4 = 0,45625$$

CALCULO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION (r)

Para calcular el coeficiente de correlación se usó la siguiente fórmula:

$$r = \frac{\sum_i \{ (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

reemplazando los valores de la tabla N° 3.17 se tiene:

$$r = \frac{(4,54)}{\sqrt{(40,9)(0,5056)}} = \frac{4,54}{\sqrt{20,68}} = \frac{4,54}{4,547}$$

$$r = 0,9985$$

Siendo el valor de r muy próximo a 1, se puede establecer que la relación entre la absorbancia y la concentración del compuesto absorbente formado con la TMA, es prácticamente lineal y la ecuación de la recta Y (Absorbancia) versus X ($\mu\text{gTMA/mL}$), se puede calcular, según la ecuación $y = bx + a$, como sigue:

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = 4,54$$

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = 40,90$$

Reemplazando valores se obtienen b y a , para la ecuación.

$$b = \frac{4,54}{40,90} = 0,111$$

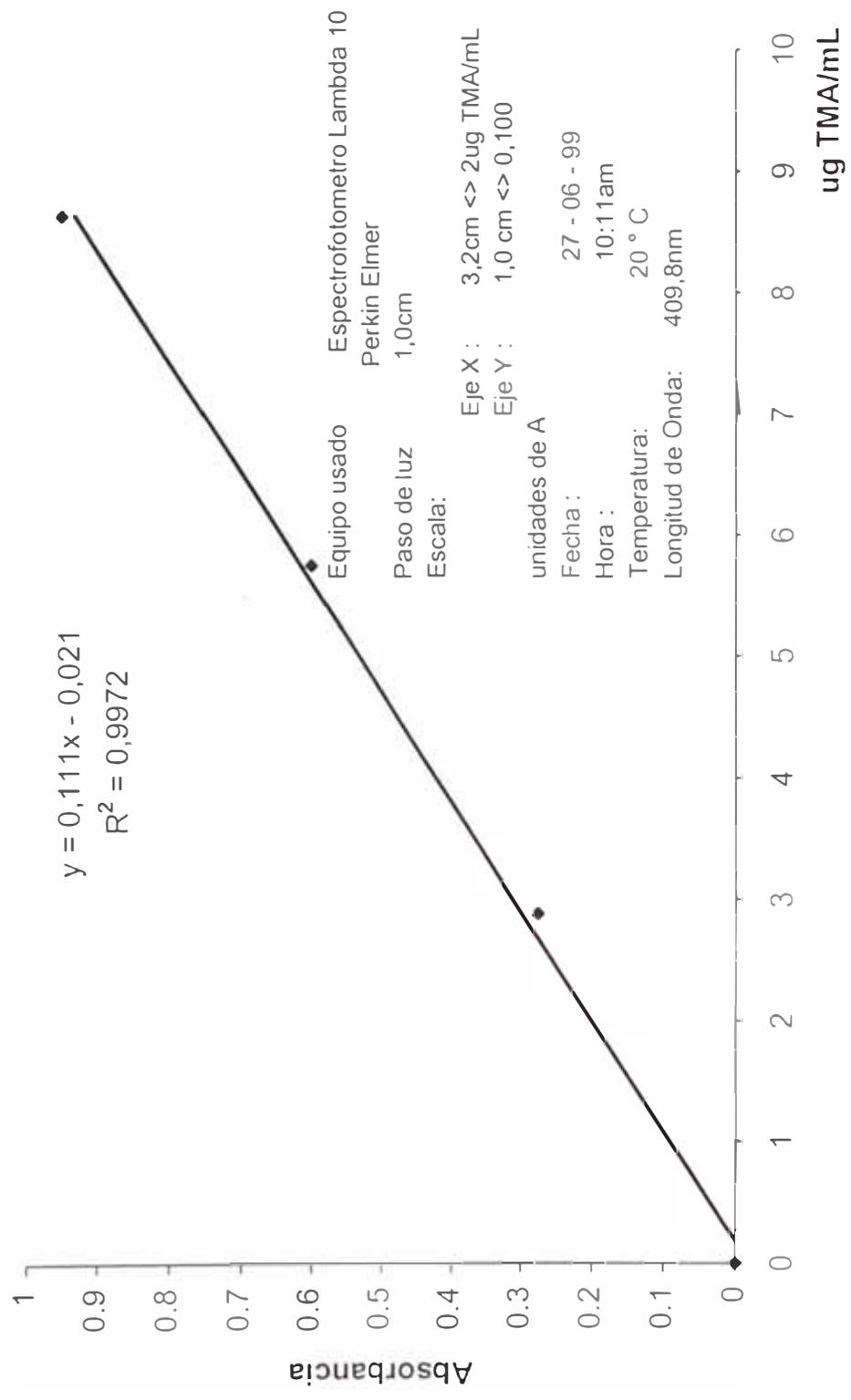
$$a = 0,4562 - 0,111(4,3)$$

$$a = -0,021$$

Luego la ecuación de la recta será : $y = 0,111x - 0,021$

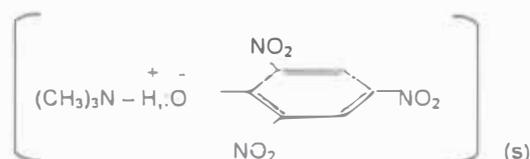
Para cálculos aproximados, se puede ajustar la curva a la ecuación $y=0,111x$

Fig 3.14 Curva de Calibración



3.4.8 Absortividad molar del compuesto absorbente formado por la TMA .

La absortividad molar del compuesto coloreado $\bar{\mathcal{E}}_{TMA}$, considerado como :



de peso molecular igual a 288,11 g/mol, se calcula de acuerdo a la ley de Beer como sigue:

$$\bar{\mathcal{E}}_{TMA} = \frac{\sum A^-}{\sum_{conc.} \cdot b} , \text{ donde } \sum_{conc.} \text{ debe estar expresada en}$$

moles/L , es decir debemos convertir 17,2 ug/mL (indicado en la Tabla N° 3.14) a moles/L.

$$17,2 \text{ ug TMA/mL} = 17,2 \times 10^{-3} \text{ mg TMA/mL} = 17,2 \times 10^{-3} \text{ gTMA /L}$$

$$\text{mol/L TMA} = \frac{17,2 \times 10^{-3} \text{ g/L}}{288,11 \text{ g/mol}} = 5,97 \times 10^{-5}$$

por lo que:

$$\bar{\mathcal{E}}_{TMA} = \frac{1,825}{(5,97 \times 10^{-5} \text{ moles / L}) \times 1,0 \text{ cm}} = 30\,569,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Este valor para la absorptividad molar del compuesto indica que es un absorbente muy fuerte, por lo que es posible medir concentraciones muy bajas de TMA en las muestras, lo que concuerda con la sensibilidad obtenida en 3.3.5(pg. 51), que corresponde a 0,0024 unidades de absorbancia (99,4%T).

3.4.9 Recuperación de TMA en el método analítico .

Para calcular el porcentaje de recuperación de TMA obtenido con el método analítico de Dyer se utilizaron los datos de absorbancia obtenidos para las cartas de control de estándares mostradas en las Tablas N° 3.10 , 3.11 , 3.12 (pgs 52,55 y 58) y la ecuación obtenida para la curva de calibración $y = 0,111x - 0,021$.

En la siguiente tabla se muestran las recuperaciones de TMA para los tres niveles de concentración estudiados (2,7 , 5,4 y 8,3 ug TMA/mL) y las correspondientes absorbancias (tomadas de las cartas de control de estándares) denotadas como A y C respectivamente.

Tabla N° 3.15 Valores de concentración de TMA recuperada

($\lambda=409,8\text{nm}$; $b= 1,0 \text{ cm}$)

| TMA Recuperada para 2,7 ugTMA/mL | | TMA Recuperada para 5,4 ugTMA/mL | | TMA Recuperada para 8,3 ugTMA/mL | |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| A ₁ | C ₁ ug/mL | A ₂ | C ₂ ug/mL | A ₃ | C ₃ ug/mL |
| 0,278 | 2,3 | 0,580 | 5,0 | 0,892 | 7,8 |
| 0,278 | 2,3 | 0,578 | 5,0 | 0,892 | 7,8 |
| 0,279 | 2,3 | 0,583 | 5,1 | 0,892 | 7,8 |
| 0,278 | 2,3 | 0,568 | 4,9 | 0,899 | 7,9 |
| 0,279 | 2,3 | 0,573 | 5,0 | 0,899 | 7,9 |
| 0,266 | 2,2 | 0,573 | 5,0 | 0,906 | 8,0 |
| 0,266 | 2,2 | 0,576 | 5,0 | 0,903 | 7,9 |
| 0,278 | 2,3 | 0,573 | 5,0 | 0,903 | 7,9 |
| 0,272 | 2,3 | 0,582 | 5,1 | 0,903 | 7,9 |
| 0,272 | 2,3 | 0,575 | 5,0 | 0,896 | 7,9 |
| C ₁ Prom | 2,3 | C ₂ Prom | 5,0 | C ₃ Prom | 7,9 |

Porcentaje de recuperación:

El porcentaje de recuperación de TMA para cada nivel de concentración estudiada son los siguientes:

A) para: 2,7 ug TMA/mL

$$\% \text{ Recuperación} = \left(\frac{2,3}{2,7} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Recuperación} = 85,2$$

B) para: 5,4 ug TMA/mL

$$\% \text{ Recuperación} = \left(\frac{5,0}{5,4} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Recuperación} = 92,6$$

C) para: 8,3 ug TMA/mL

$$\% \text{ Recuperación} = \left(\frac{7,9}{8,3} \right) \times 100$$

$$\% \text{ Recuperación} = 95,2$$

Finalmente; de acuerdo a los resultados obtenidos en A, B y C podemos concluir que el % de recuperación promedio es: $\frac{85,2 + 92,6 + 95,2}{3} = 90,1$

3.4.10 Interferencia del amoniaco .

Como las partículas de harina de pescado emitidas con los efluentes de la fábricas harineras, además de generar aminos también producen amoniaco, se considero prudente estudiar la posible interferencia de este último, en las determinaciones de TMA en el aire con el método analítico de Dyer.

Para probar la interferencia, se prepararon dos series de soluciones de amoniaco de concentraciones conocidas, comprendidas entre 0,5 y 2,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, aplicándoles a cada una el procedimiento establecido para el método analítico de Dyer. Los valores de absorbancia(A) así como de absortividad(a) obtenidas, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.16 Valores de absorbancia y absortividad para determinar la interferencia del NH_3 en el método analítico de Dyer. ($\lambda=409.8\text{nm}$; $b=1,0\text{cm}$)

| N° de soluciones | Conc . NH_3 $\mu\text{gr}/\text{mL}$ | A | a ($\text{mL}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) |
|------------------|--|-------|--|
| 02 | 0,5 | 0,008 | 0,016 |
| 02 | 1,0 | 0,013 | 0,013 |
| 02 | 1,5 | 0,017 | 0,013 |
| 02 | 2,0 | 0,023 | 0,012 |
| 02 | 2,5 | 0,029 | 0,012 |

$$\sum \text{conc} = 8,5\mu\text{g} / \text{mL} \quad \sum A = 0,090 \quad \sum a = 0,064\text{mL}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Para comprobar el comportamiento del NH_3 frente al método analítico de Dyer, se registró la curva espectral del compuesto formado por el amoniaco

a una concentración de 1,5 ug/mL de NH₃, la cual se muestra en la siguiente figura:

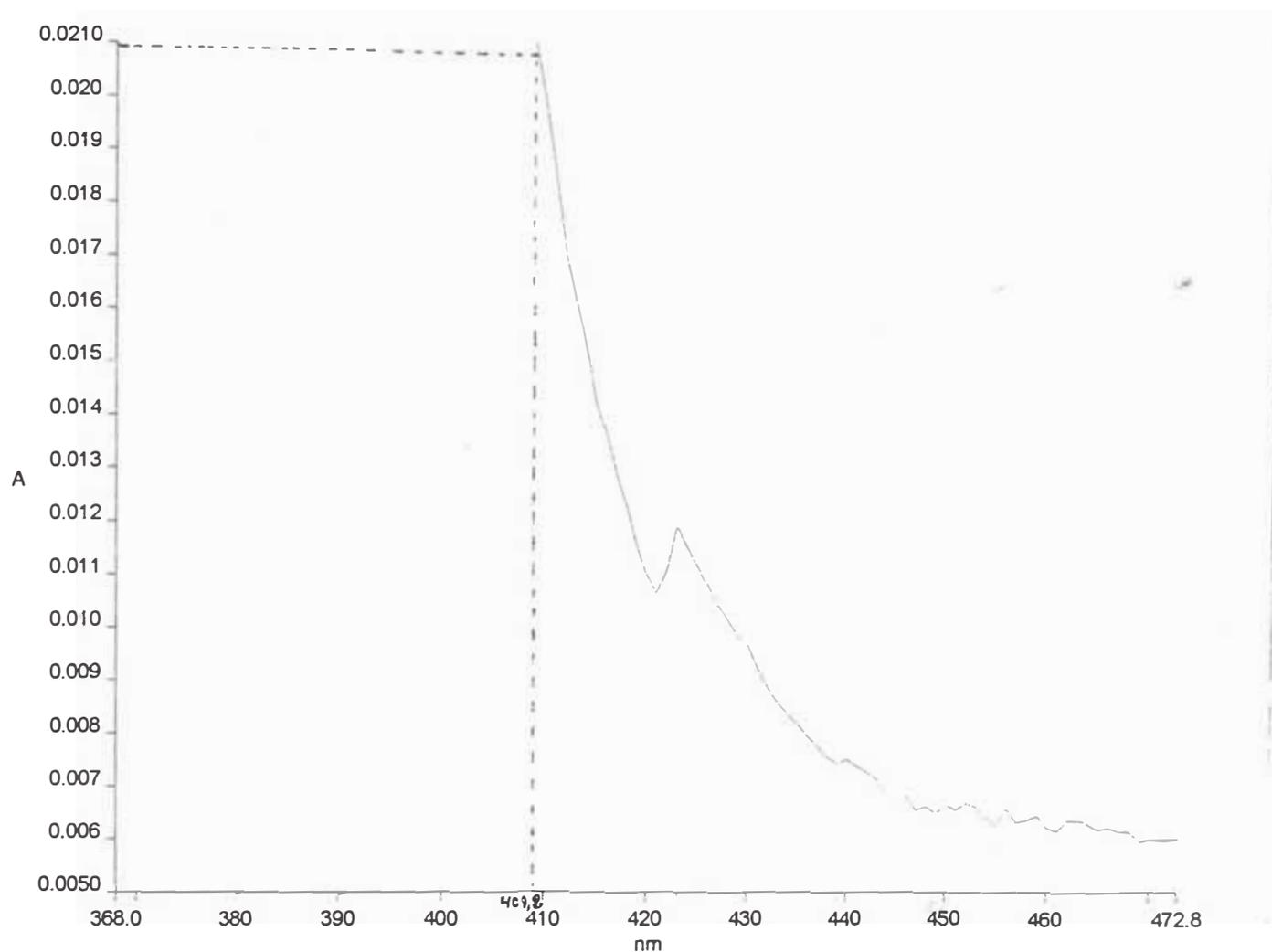


Fig 3.15 Barrido espectral del NH₃ tratada por el método de Dyer

Como puede observarse, la absorción que presenta el NH₃, para una concentración de 1,5 ug/mL, es muy débil (0,021 unidades de absorbancia) por lo que su interferencia en el método analítico de Dyer no es significativa.

El cálculo de la absorptividad del NH_3 nos comprueba lo observado en el barrido espectral.

La absorptividad promedio del compuesto que forma el amoníaco en el método analítico de Dyer, \bar{a}_{NH_3} , es:

$$\bar{a}_{\text{NH}_3} = \frac{\sum a}{5} = \frac{0,064 \text{ mL} \cdot \text{ug}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{5}$$

$$\bar{a}_{\text{NH}_3} = 0,013 \text{ mL} \cdot \text{ug}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Como lo indican los valores de las absorptividades promedio de la TMA, \bar{a}_{TMA} , (pg 64) y del NH_3 , \bar{a}_{NH_3} , (pg 66), la interferencia que causa el NH_3 en el método analítico de Dyer, es relativamente débil y puede corregirse muy fácilmente.

Comparando ambas absorptividades tenemos:

$$\frac{\bar{a}_{\text{NH}_3}}{\bar{a}_{\text{TMA}}} = \frac{0,013}{0,106} = \frac{1}{8,2} = 0,12$$

Esto nos indica que para igual concentración de NH_3 y TMA, la interferencia causada por el NH_3 , estaría en el orden del 12%

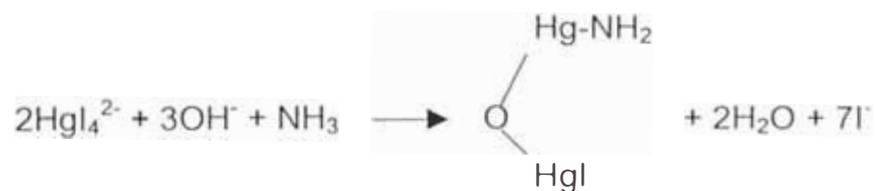
3.4.11 Control de la interferencia del amoniaco en el análisis de muestras.

Comprobada la interferencia del NH_3 , se hizo necesario estudiar la forma de controlarla para poder evaluar la TMA en las muestras de aire contaminado con los efluentes emitidos por las fábricas de harina de pescado.

Después de considerar varias alternativas, se decidió por la siguiente:

- 1.- Analizar cada muestra tanto por el método analítico de Dyer(para determinar TMA + NH_3) como por el método de Nessler (para determinar sólo NH_3).
- 2.- Corregir los valores obtenidos con el método analítico de Dyer, restando los obtenidos para el NH_3 con el método de Nessler.

Esta alternativa de control requiere que la TMA no interfiera en el método de Nessler, el cuál se basa en la reacción del NH_3 con una solución de tetrayodo mercurato alcalinizado con hidróxido de sodio o potasio de acuerdo a la siguiente ecuación:



La no interferencia de la TMA en el método de Nessler se comprobó experimentalmente tratando cinco soluciones de 1,2 ug TMA/mL, por el método de Nessler (Ver Anexo 2). Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 3.17 Valores para determinar la interferencia de la TMA en el método de Nessler

($\lambda = 425,0 \text{ nm}$, $b = 1,0 \text{ cm}$)

| Soluciones | ug TMA/mL | Absorbancia (A) | % Interferencia |
|------------|-----------|--------------------|-----------------|
| 01 | 1,2 | 0,000 | 0,00 |
| 02 | 1,2 | 0,000 | 0,00 |
| 03 | 1,2 | 0,000 | 0,00 |
| 04 | 1,2 | 0,000 | 0,00 |
| 05 | 1,2 | 0,000 | 0,00 |

Para observar, aún con mayor claridad, que la TMA no interfiere en el método de Nessler, se efectuó un barrido espectral de una alícuota de TMA, obteniendo el resultado que se muestra en la siguiente gráfica:

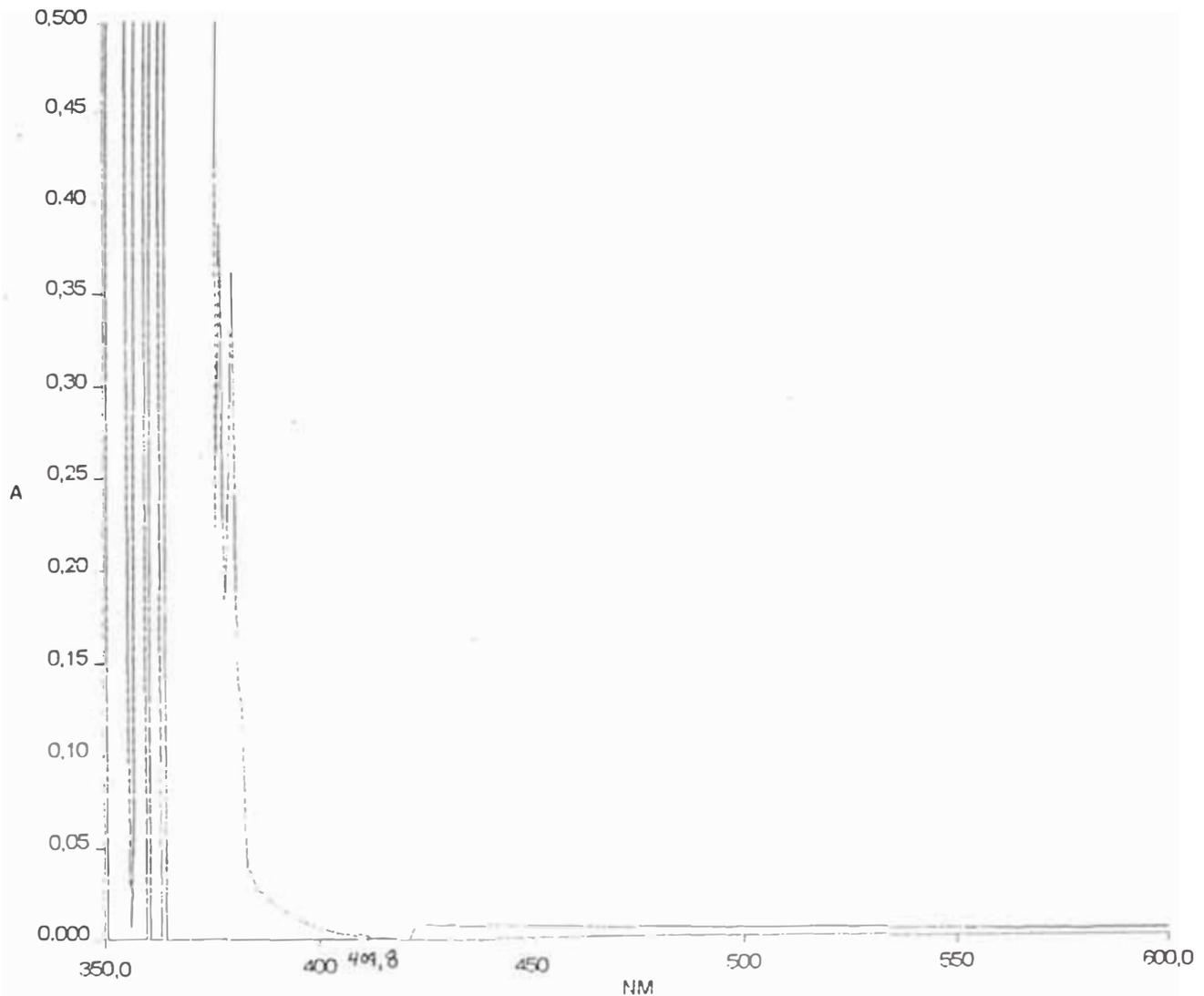


Fig 3.16 Barrido espectral de TMA tratada por el método de Nessler

Concentración de TMA = 2,87 ug/mL.

Como puede observarse, no aparece ningún valor de absorción apreciable a la longitud de onda de máxima absorción que de la TMA, es decir a 409,8nm

Después de haber estandarizado el método analítico de Dyer para la determinación de TMA en el aire y haber hecho el control respectivo del NH_3 como interferente, se llega a las siguientes conclusiones:

El método seleccionado es estable dentro de un determinado intervalo de tiempo(40 –50 minutos), no debiendo tomarse datos antes o después de este intervalo.

La TMA absorbe fuertemente en el rango visible a 409,8 nm .

Para rangos comprendidos entre 2 y 9 ug TMA /mL la relación absorbancia – concentración, cumple dentro del error experimental, con la ley de Beer.

El método presenta desviación estándar del orden de + 0,005 ug/mL(promedio), lo cual nos indica que el método tiene una buena precisión.

La interferencia del NH_3 puede ser controlada, evaluando su concentración con el método de Nessler y restando esta concentración del valor obtenido con el método de Dyer(NH_3 +TMA).

El método presenta un porcentaje de recuperación promedio de 90,1% lo cual nos indica un buen comportamiento cuantitativo.

Capítulo 4

DESARROLLO DE LA TÉCNICA PARA EL MUESTREO DE TRIMETILAMINA EN EL AIRE

Después de haber estandarizado el método analítico de Dyer para la determinación de TMA en el aire, fue necesario desarrollar la técnica para el muestreo, determinando el medio colector (filtro, solución, absorbente sólido, recipiente elástico o rígido, etc) y del aparato o sistema de captación correspondiente.

Debido a la disponibilidad en el laboratorio de burbujeadores, bombas de succión y medidores de flujo, entre otros, se decidió experimentar con solución captadora, en un equipo de burbujeo.

Para formular la solución captadora, se partió de los datos de solubilidad de la TMA encontrados en el Handbook, donde se dice que es soluble en agua y en varios solventes orgánicos, entre ellos el alcohol etílico. Considerando los datos de solubilidad y el carácter alcalino de la TMA, se decidió probar la eficiencia de captación con solución agua-alcohol 1:1 y 1:2 y con solución de ácido clorhídrico 1:3. El dispositivo de muestreo que se utilizó para las pruebas es el que se muestra en la Fig. N° 4.1

4.1 PRUEBAS PARA FORMULAR LA SOLUCION CAPTADORA

Para formular la solución captadora se probó tal como se ha mencionado anteriormente, con solución agua-alcohol 1:1 y 1:2, y con solución de ácido clorhídrico 1:3, procediendo como sigue:

Se arma el equipo mostrado en la figura 4.1 , colocando como medidor de flujo un manómetro en U previamente calibrado.

Se colocan volúmenes iguales de solución captadora en dos frascos burbujeadores colectores puestos en serie.

Se coloca un volumen medido de solución de TMA de concentración conocida en el frasco generador.

Se verifica la ausencia de fugas de aire en el sistema.

Se pone en funcionamiento el sistema de succión, graduando el flujo de aire para controlar el burbujeo en los frascos colectores, mediante el manómetro en U .

Terminado el tiempo de burbujeo establecido, se procede a desconectar el sistema de succión y se miden los volúmenes finales de los frascos burbujeadores colectores.

Se toma una alícuota de cada frasco (generadores y burbujeadores) y se analizan por separado para determinar la cantidad de TMA en cada uno de ellos, usando el método analítico de Dyer

4.1.1 Pruebas con agua-alcohol 1:1 :

Se realizaron tres pruebas, para la primera se usó 10mL de sol de TMA de 103,3ug/mL, para la segunda 20mL y para la tercera 30mL.

Las cantidades de TMA contenidas tanto en el frasco generador como en los dos frascos burbujeadores (colectores colocados en serie), al finalizar la prueba, se indican en los correspondientes esquemas.

El porcentaje de eficiencia de captación se calcula a través de la siguiente formula:

$$\% \text{ de eficiencia} = \frac{W_{FBC}}{W_{Gi} - W_{Gf}} \times 100$$

Donde:

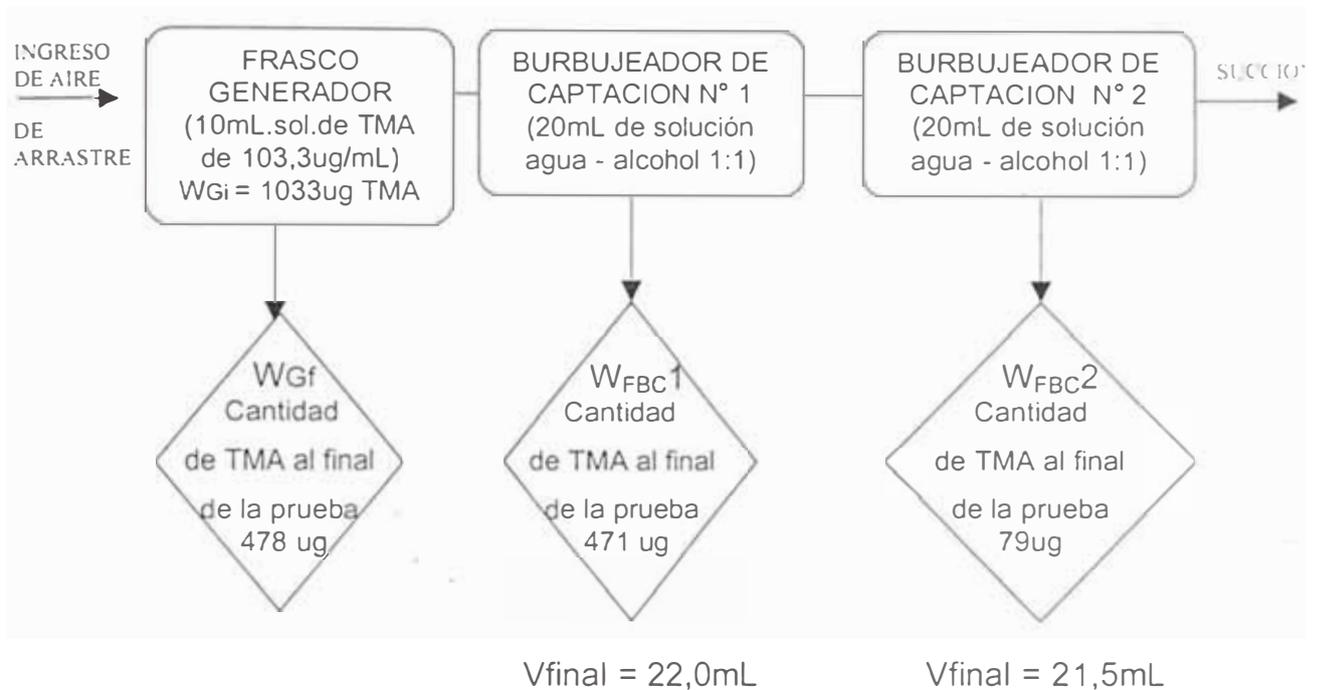
W_{Gi} = cantidad inicial de TMA en el frasco generador

W_{Gf} = cantidad final de TMA en el frasco generador

W_{FBC} = cantidad de TMA en el frasco burbujeador
colector al final de la prueba.

A) Primera prueba:

Solución de captación: 20mL de alcohol – agua 1:1



Condiciones de operación:

Caudal de arrastre por succión= 35,0 Litros/hora

Temperatura = 25 °C

Tiempo de prueba = 30 minutos

Eficiencia de captación de la primera prueba con agua-alcohol 1:1

Porcentaje de eficiencia de captación en el primer frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{471 \text{ugTMA}}{(1033 - 478) \text{ugTMA}} \times 100 = 84,9$$

Porcentaje de eficiencia de captación en el segundo frasco burbujeador colector:

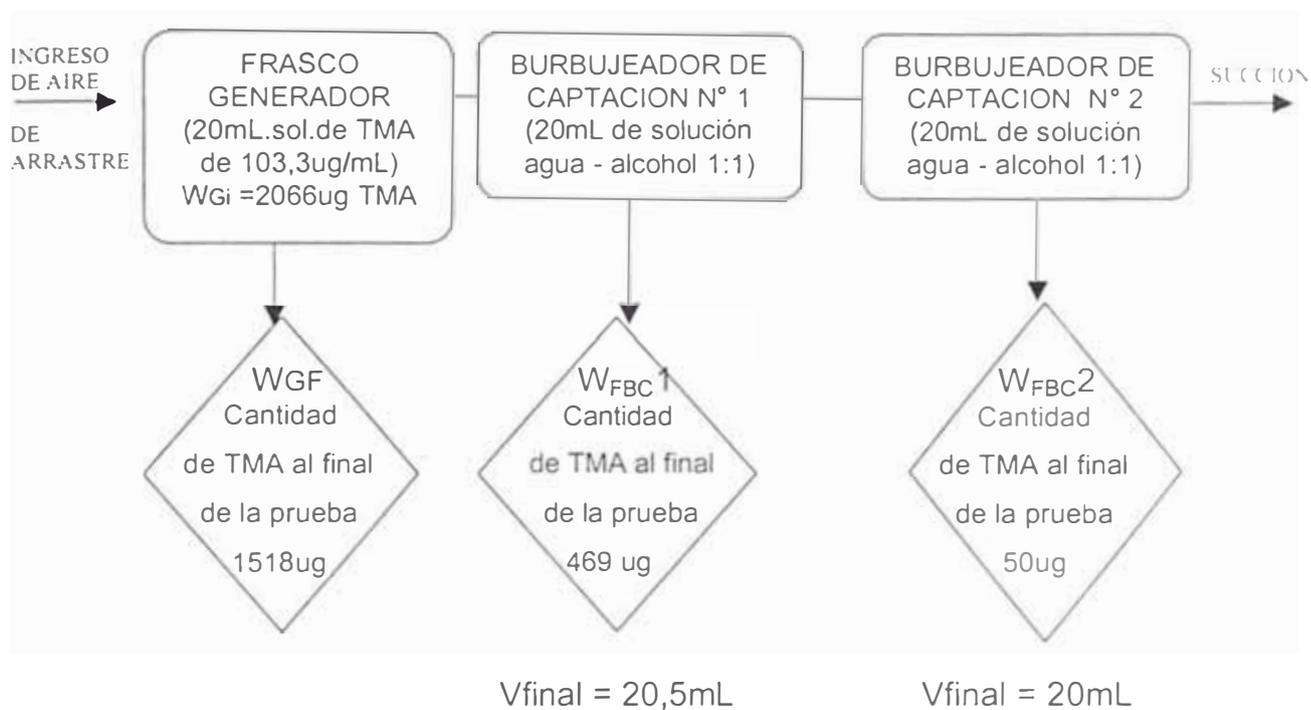
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{79 \text{ugTMA}}{(1033 - 478) \text{ugTMA}} \times 100 = 14,2$$

Porcentaje de eficiencia total del tren de muestreo (02 frascos burbujeadores colectores, en serie)

$$\% \text{ Eficiencia total} = 84,9 + 14,2 = 99,1$$

B) Segunda prueba:

Solución de Captación: 20mL de agua-alcohol 1:1



Condiciones de operación:

Caudal de arrastre por succión = 35,0 Litros/hora

Temperatura = 25 °C

Tiempo de prueba = 30 minutos

Eficiencia de captación de la segunda prueba con agua-alcohol 1:1

Porcentaje de eficiencia de captación en el primer frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{469\text{ugTMA}}{(2066 - 1518)\text{ugTMA}} \times 100 = 85,6$$

Porcentaje de eficiencia de captación en el segundo frasco burbujeador colector:

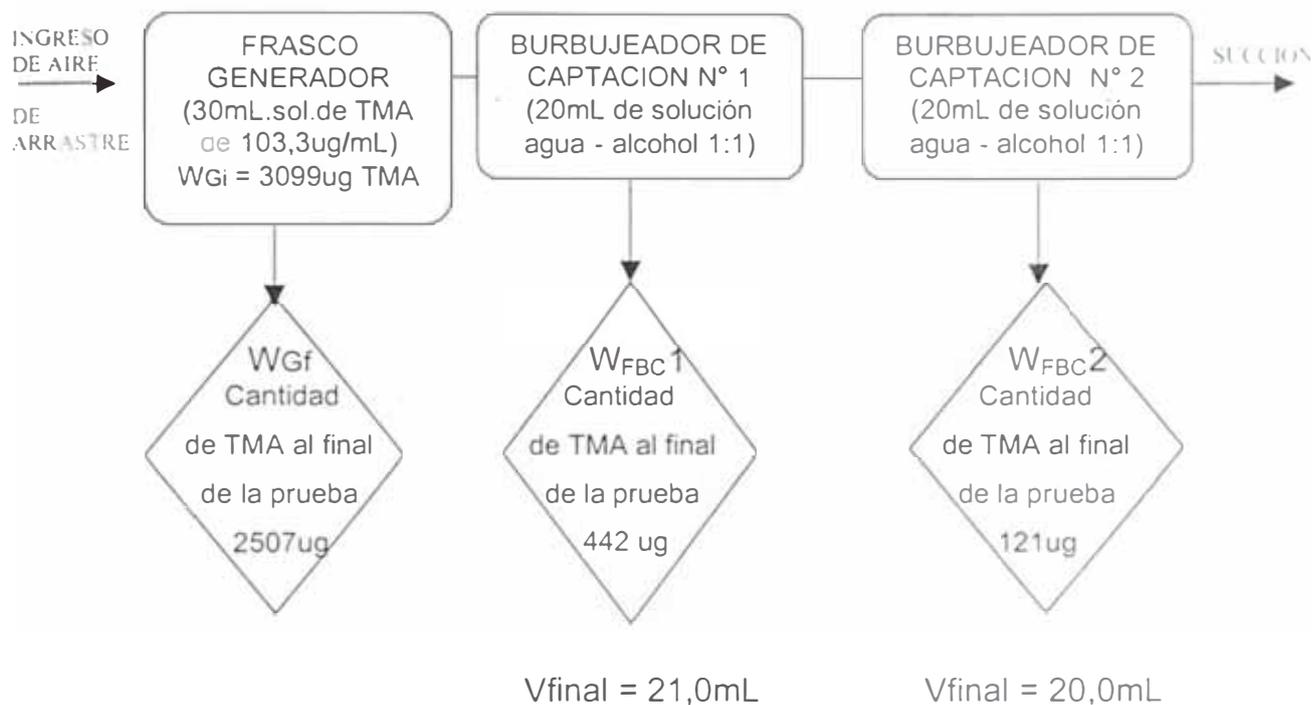
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{50\text{ugTMA}}{(2066 - 1518)\text{ugTMA}} \times 100 = 9,1$$

Porcentaje de eficiencia total del tren de muestreo (02 frascos burbujeadores colectores, en serie)

$$\% \text{ Eficiencia total} = 85,6 + 9,1 = 94,7$$

C) Tercera prueba:

Solución de Captación: 20mL de agua-alcohol 1:1



Condiciones de operación:

Caudal de arrastre por succión= 35,0 Litros/hora

Temperatura = 25 °C

Tiempo de prueba = 30 minutos

Eficiencia de captación de la tercera prueba con agua-alcohol 1:1

Porcentaje de eficiencia de captación en el primer frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{442\text{ugTMA}}{(3099 - 2507)\text{ugTMA}} \times 100 = 74,7$$

Porcentaje de eficiencia de captación en el segundo frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{121\text{ugTMA}}{(3099 - 2507)\text{ugTMA}} \times 100 = 20,4$$

Porcentaje de eficiencia total del tren de muestreo (02 frascos burbujeadores colectores, en serie)

$$\% \text{ Eficiencia total} = 74,7 + 20,4 = 95,1$$

Porcentaje de eficiencia promedio para las tres pruebas con solución agua-alcohol 1:1 :

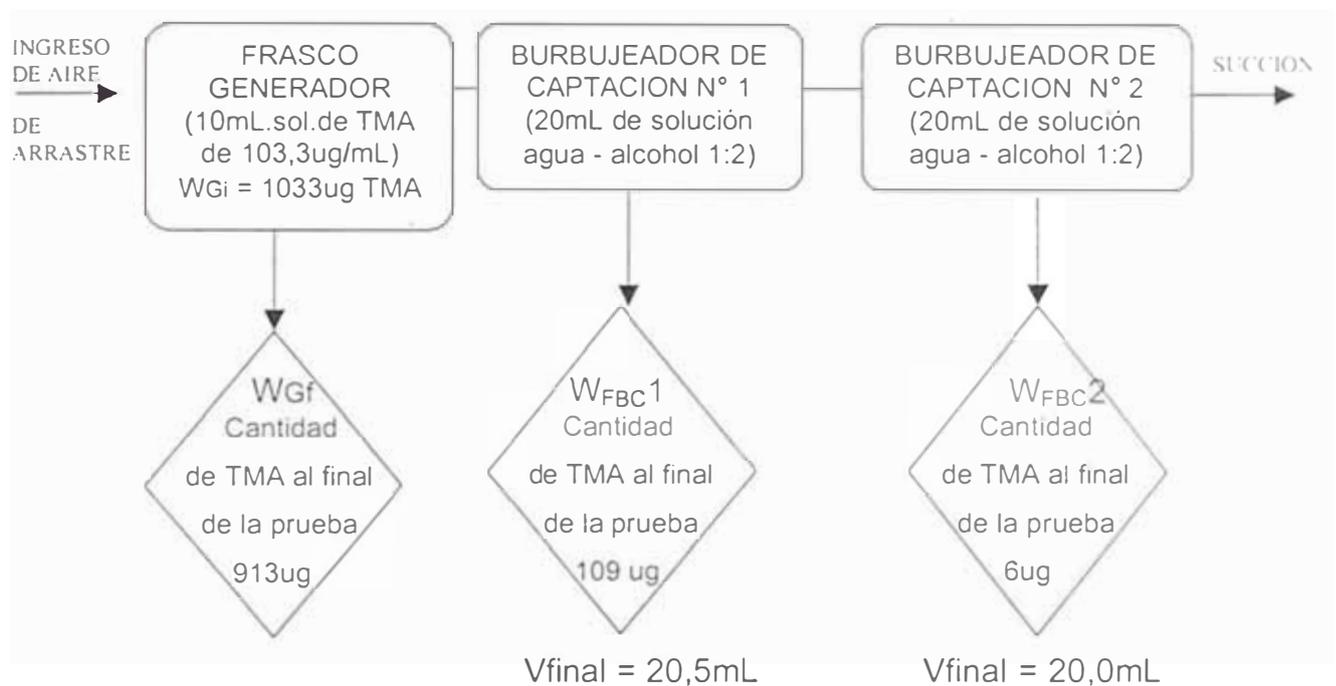
$$\% \text{ Eficiencia promedio} = \frac{99,1 + 94,7 + 95,1}{3} = 96,3$$

4.1.2 Prueba con agua - alcohol 1:2

Solución de Captación: 20mL de agua-alcohol 1:2

Se realizó una prueba, colocando en el frasco generador 10mL de solución de TMA de 0,103mg/mL.

Las cantidades de TMA que quedaron tanto en el frasco generador como en los dos frascos burbujeadores colectores después de la prueba, se indican en el siguiente esquema:



Condiciones de operación:

Caudal de arrastre por succión = 35,0 Litros/hora

Temperatura = 25 °C

Tiempo de prueba = 30 minutos

Eficiencia de captación de la prueba agua-alcohol 1:2

Porcentaje de eficiencia de captación en el primer frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{109\mu\text{gTMA}}{(1033 - 913)\mu\text{gTMA}} \times 100 = 90,8$$

Porcentaje de eficiencia de captación en el segundo frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{6\mu\text{gTMA}}{(1033 - 913)\mu\text{gTMA}} \times 100 = 5,0$$

Porcentaje de eficiencia total del tren de muestreo (02 frascos burbujeadores colectores, en serie)

$$\% \text{ Eficiencia total} = 90,8 + 5,0 = 95,8$$

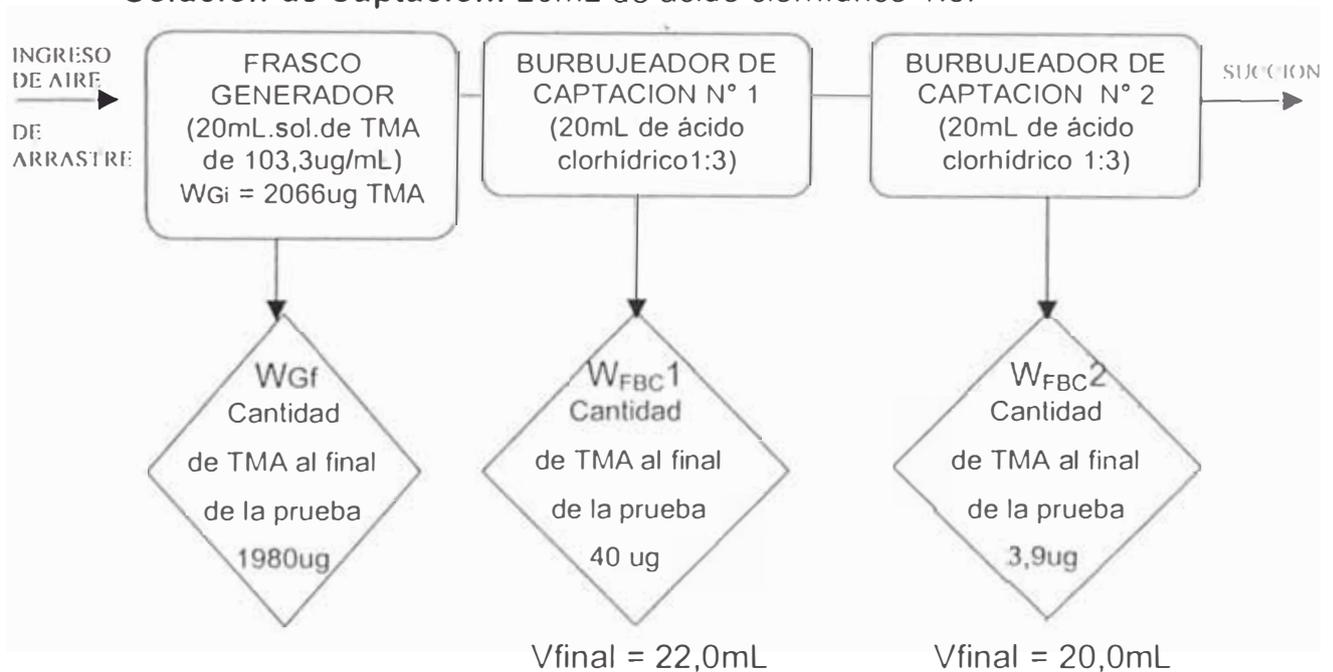
4.1.3 Pruebas con ácido clorhídrico 1:3 :

Se realizaron dos pruebas, para la primera se colocó en el frasco generador 20mL de solución de TMA de 103,3 ug/mL y para la segunda 30mL.

Las cantidades de TMA que quedaron tanto en el frasco generador como en los dos frascos burbujeadores colectores después de la prueba, se indican en los siguientes esquemas:

A) Primera prueba:

Solución de Captación: 20mL de ácido clorhídrico 1:3:



Condiciones de operación

Caudal de arrastre por succión = 35,25 Litros/hora

Temperatura = 20 °C

Tiempo de prueba = 20 minutos

Eficiencia de captación de la primera prueba con ácido clorhídrico 1:3 :

Porcentaje de eficiencia de captación en el primer frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{40\text{ugTMA}}{(2066 - 1980)\text{ugTMA}} \times 100 = 46,5$$

Porcentaje de eficiencia de captación en el segundo frasco burbujeador colector:

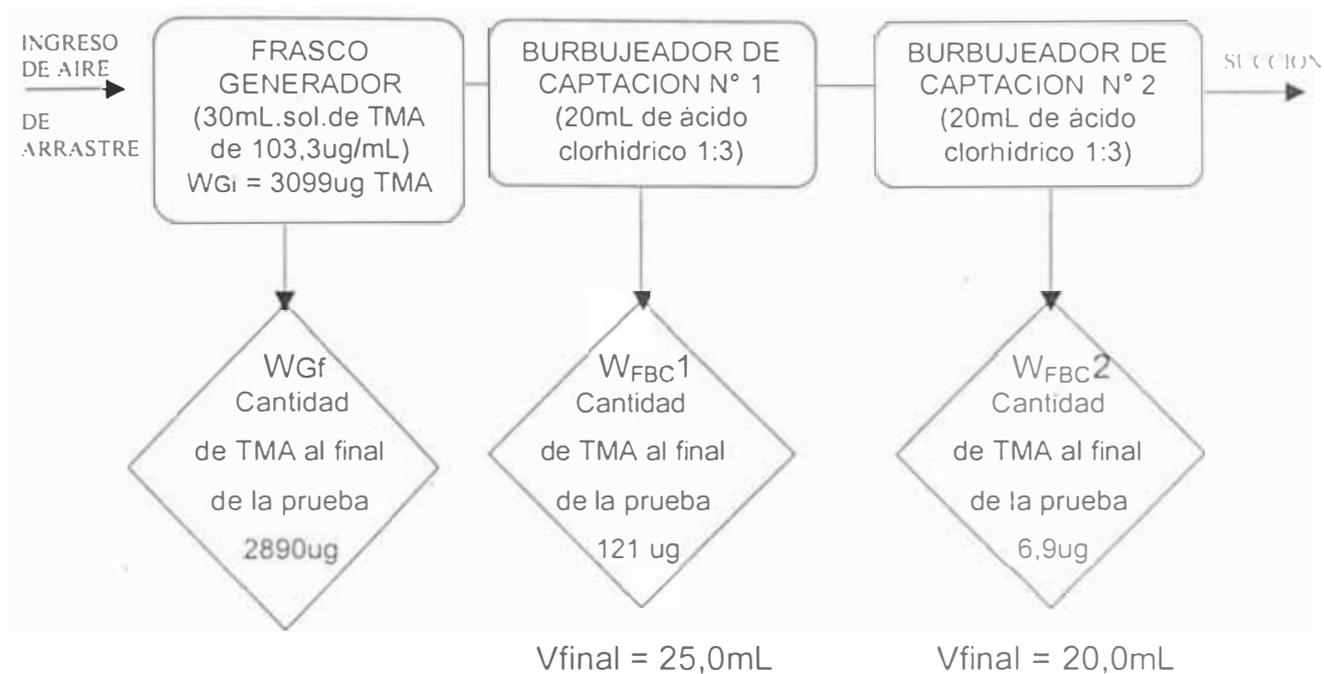
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{3,9\text{ugTMA}}{(2066 - 1980)\text{ugTMA}} \times 100 = 4,5$$

Porcentaje de eficiencia total del tren de muestreo (02 frascos burbujeadores colectores, en serie)

$$\% \text{ Eficiencia total} = 46,5 + 4,5 = 51,0$$

B) Segunda prueba:

Solución de Captación: 30mL de ácido clorhídrico 1:3



Condiciones de operación:

Caudal de arrastre por succión = 33,5 Litros/hora

Temperatura = 20 °C

Tiempo de prueba = 20 minutos

Eficiencia de captación de la segunda prueba con ácido clorhídrico 1:3 :

Porcentaje de eficiencia de captación en el primer frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{121\text{ugTMA}}{(3099 - 2890)\text{ugTMA}} \times 100 = 57,9$$

Porcentaje de eficiencia de captación en el segundo frasco burbujeador colector:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{6,9\text{ugTMA}}{(3099 - 2890)\text{ugTMA}} \times 100 = 3,3$$

Porcentaje de eficiencia total del tren de muestreo (02 frascos burbujeadores colectores, en serie)

$$\% \text{ Eficiencia total} = 57,9 + 3,3 = 61,2$$

Porcentaje de eficiencia promedio para las dos pruebas con ácido clorhídrico 1:3 :

$$\% \text{ Eficiencia promedio} = \frac{51,0 + 61,2}{2} = 56,1$$

De todas las pruebas efectuadas en el desarrollo de la técnica de muestreo de TMA en el aire, se concluye lo siguiente:

La solución de ácido clorhídrico 1:3 no es una solución de captación de TMA adecuada, debido a que presenta una eficiencia de captación promedio muy baja (56,1%), motivo por el cual no fue considerada para los muestreos posteriores.

Las soluciones de agua-alcohol 1:1 y agua-alcohol 1:2 presentan eficiencias de captación promedio de 96,3% y 95,8% respectivamente, lo cual nos indica que estas soluciones son adecuadas para la captación de TMA en el aire. Sin embargo se ha descartado el uso de la solución agua-alcohol 1:2, debido a que el alcohol es muy volátil, y estando este en alta concentración se evapora muy rápidamente, dejando muy poco volumen para el atrapamiento. Por esta razón se concluye que la primera solución (agua-alcohol 1:1) es la más adecuada y es la que se usó en las captaciones de muestras de aire en el Puerto de Chimbote.

Dado fundamentalmente que la eficiencia de captación depende del medio colector, del flujo y del dispositivo usado (Midget impinger) en el laboratorio, las pruebas de campo deberán tener una eficiencia similar a la obtenida en el laboratorio.



Fig 4.1 Equipo para probar las Soluciones Captadoras

Capítulo 5

APLICACIÓN DE LA TECNICA DE MUESTREO Y EL METODO DE ANÁLISIS, PARA LA EVALUACION DE TMA EN EL AIRE DEL PUERTO DE CHIMBOTE

Como se conoce, hay varios puertos en el litoral peruano que están sufriendo los efectos de la contaminación por los malos olores producida por las fábricas de harina de pescado, entre ellos el puerto de Chimbote que presenta casi permanentemente (Salvo periodos de veda de la pesca), el problema de malos olores en su aire ambiental. Las comunidades adyacentes a la ciudad de Chimbote continuamente vienen reclamando solución a esta problemática, siendo así que en 1999 la comunidad de Florida Baja elevó su protesta al Ministerio de Salud, Concejo Provincial , Ministerio de Pesquería, Policía Ecológica Nacional y Defensoría del Pueblo, cursando además un oficio a la Secretaria Ejecutiva del CONAM Regional Ancash , solicitando que estas instituciones tomen cartas en el asunto y den las alternativas de solución a este problema, a la brevedad posible. Las razones antes mencionadas fueron las que decidieron que fuera el Puerto de Chimbote el lugar donde se probara la técnica de muestreo y el método de análisis del aire ambiental, seleccionando la zona correspondiente a la (UU.PP) de Florida Baja. Para visualizar con mayor claridad en qué lugar del Puerto de Chimbote se encuentra la zona mencionada se presenta a continuación el Mapa y plano correspondiente.

5.1 Antecedentes sobre evaluación de TMA en el aire:

Según los datos que se han encontrado acerca de la evaluación de Trimetilamina en el aire existe muy poca información de trabajos anteriores hechos con el fin preciso de evaluar este contaminante en los humos de las fábricas harineras . Algunos países desarrollados como Japón, Inglaterra ,Alemania y Estados Unidos han hecho investigación sobre la TMA solamente en muestras de pescado ,los cuales hemos mencionado en el capítulo 2. (8:725 , 9:292 ,10:765)

5.2 Planificación del muestreo de TMA en el puerto de Chimbote:

Para el muestreo de TMA en el aire del puerto de Chimbote previamente se estableció el cronograma de las actividades a realizar, considerando los viajes de información y la ubicación de los lugares y puntos de muestreo. Posteriormente y en base a los informes recabados se estableció el correspondiente cronograma de actividades.

Tabla 5.1 Cronograma de actividades:

| N° de Viaje | Fecha | Actividad |
|-------------|------------------------------|---|
| 01 | 28 – 29 de Marzo de 2000 | Se ubicaron los puntos de muestreo en el lugar específico. |
| 02 | 10 – 12 de Mayo de 2000 | Se formalizo las gestiones, recavándose los permisos respectivos |
| 03 | 30 – 31 de Mayo de 2000 | No se pudo iniciar el muestreo, por haberse dispuesto un periodo de veda corta. |
| 04 | 08 – 10 de Junio de 2000 | 1er muestreo |
| 05 | 22 – 23 de Junio de 2000 | 2do muestreo |
| 06 | 06 – 07 de Julio de 2000 | 3er muestreo |
| 07 | 20 – 22 de Julio de 2000 | 4to muestreo |
| 08 | 01 – 31 de Agosto de 2000 | No se pudo muestrear por ser periodo de veda larga |
| 09 | 01 – 30 de Setiembre de 2000 | Continuación del periodo de veda larga |
| 10 | 21 – 23 de Octubre de 2000 | 5to y ultimo muestreo |

Nota:

El análisis de las muestras fueron realizadas 48 horas después del muestreo.

5.2.1 Ubicación del lugar de muestreo:

Antes de iniciar las actividades de muestreo, fue necesario realizar dos visitas previas al puerto de Chimbote, la primera el 30 de marzo y la segunda el 10 de mayo del 2000, con el fin de recoger información y establecer la zona y los correspondientes puntos de muestreo. En dichas visitas también se estableció contacto con las autoridades vinculadas al problema de la contaminación y con algunos pobladores afectados por el problema. Se llevó a cabo una entrevista con el Director General del Ministerio de Pesquería con sede en Chimbote, con el Gobernador de la localidad de Florida Baja, con el Director del Centro Educativo Pedro Paulet y con el Director del Puesto de Salud de Florida Baja, obteniendo el apoyo y la información requerida.

En base a las observaciones realizadas durante las visitas previas y la información y sugerencias recibidas, se determinó fijar como zona de muestreo la localidad de Florida Baja por tener las características de zona representativa del problema que se deseaba evaluar.

Además se tuvo conocimiento que los pobladores de Florida Baja ya habían tomado interés en el problema, habiendo presentado varias denuncias protestando por lo que consideraban un atentado a la libertad de vida cometido por las fábricas de harina de pescado especialmente la SIPESA U.O. 31 por ser la más grande de todo el puerto (Ver plano).

5.2.2 Antecedentes del Lugar de Muestreo:

Los primeros días de 1999 los pobladores de Florida Baja situada en el cono norte del puerto de Chimbote por intermedio de su Junta Directiva de Pobladores se pronuncian y elevan su protesta adjuntando las firmas de pobladores, al Ministerio de Salud, Concejo Provincial del Santa, Ministerio de Pesquería, Policía Nacional Ecológica, Defensoría del Pueblo y a la Comisión Social de la Provincia del Santa denunciando también el grave daño a la niñez que causa esta problemática. (Ver Anexo 3)

El 10 de Enero de 1999 el diario el Comercio publicó en su suplemento un artículo referente a la problemática en el puerto de Chimbote, haciendo hincapié en la grave destrucción ecológica que está sufriendo este puerto, mostrando el deplorable estado en que se encuentran sus viviendas comparado con lo que eran hace 50 años (Ver Anexo 3).

El 10 de Diciembre de 1999 el Jefe del Centro de Salud de Florida Baja curso un oficio (Oficio N° 100-99-PSFL-UTES-LC.CH) al Jefe de la Unidad Técnica de Saneamiento Ambiental, en donde le solicita una inmediata inspección, para prevenir brotes epidémicos de enfermedades con consecuencias lamentables (Ver Anexo 3), que pudiera ocasionar el problema de los malos olores.

El 22 de Diciembre de 1999 la comunidad de Florida Baja por medio de su Teniente Gobernador cursa un oficio a la Secretaria Ejecutiva Regional Ancash del CONAM en

donde solicitan con carácter de urgente que esta institución tome cartas en el asunto y de alternativas de solución a la problemática ambiental (Ver Anexo 3).

5.2.3 Ubicación de los puntos de muestreo:

Una vez ubicada la zona de muestreo, en la localidad de Florida Baja de la ciudad de Chimbote , se procedió a ubicar puntos específicos para la captación de muestras, seleccionándose el colegio "Pedro Paulet" (Jr Huancavelica N° 620) , El Centro de Salud de Florida Baja (Jr. Moquegua N° 200) y una vivienda (Jr Tacna N° 395) aledañas a las fábricas harineras (Ver fotografías en el Anexo 4)

Para tener acceso a dichos establecimientos fue necesario solicitar los respectivos permisos, los cuales fueron otorgados sin mayor dificultad.

El Colegio y El Centro de Salud fueron seleccionados por ser lugares públicos donde diariamente hay mucha afluencia de personas, niños y adultos ; finalmente la vivienda fue seleccionada por encontrarse muy cerca al grupo de fábricas harineras más importantes. Para tener una idea más clara de la zona de muestreo, a continuación presentamos un croquis mostrando los puntos de muestreo en la localidad de Florida Baja.

5.3 Programa de muestreo:

El programa de muestreo está dado en base a las horas que se va a muestrear y en los lugares en que se va a captar las muestras.

Tabla 5.2 Programa de Muestreo:

| Turno | Intervalo de muestreo (Horas) | Lugar |
|--------|-------------------------------|---|
| Mañana | 08 – 09 | Vivienda de la Sra. Paredes (Jr. Tacna N° 395) |
| | 09 – 10 | Colegio de primaria Pedro Paulet (Jr Huancavelica N° 620) |
| | 10:30 – 11:30 | Centro de Salud (Jr Moquegua N° 200) |
| Tarde | 02 – 03 | Centro de Salud |
| | 03 – 04 | Colegio de primaria Pedro Paulet |
| | 4:30 – 5:30 | Vivienda de la Sra Paredes |
| Noche | 08 – 09 | Vivienda de la Sra Paredes |
| | 09 – 10 | Colegio de primaria Pedro Paulet |
| | 10 – 11 | Centro de Salud |

5.4 Muestreo:

Después de haber elaborado los correspondientes cronogramas y haber obtenido los respectivos permisos, se procedió hacer los preparativos para el muestreo:

5.4.1 Preparativos iniciales:

Para el muestreo fue indispensable disponer de los siguientes materiales:

01 bomba de succión portátil "SENSIDINE" la cual tiene incorporado un manómetro graduado en $\text{pie}^3 / \text{hora}$, 02 Midget impinger graduados de 25mL, Frascos burbujeadores de plástico de 250mL ,01 Kitasato de 250mL ,01Cooler, 06 mangueras, cinta masking tape y algodón. Una vez dispuesto de todos los materiales mencionados se procedió a codificar los puntos de muestreo de la siguiente manera:

"TMA-UNI-COL" para las muestras captadas en el colegio.

"TMA-UNI-POS" para las muestras captadas en el Centro de Salud.

"TMA-UNI-VIV" para las muestras captadas en la vivienda

Una vez culminado los preparativos se procedió a disponer los viajes al puerto de Chimbote para realizar los muestreos respectivos de acuerdo al programa de la Tabla 5.2

5.4.2 Procedimiento de muestreo:

Las muestras fueron colectadas entre el 09 de junio y el 23 de octubre del 2000 .En el lugar de muestreo se armó el sistema de la Fig. 5.4 , colocándolo en un lugar adecuado de tal manera que nos permitiera captar la muestra representativa, en el menor tiempo posible.

Antes de proceder a la captación de la muestra se verificó la ausencia de fugas en el sistema, y luego se ajustó la succión de la bomba para fijar un flujo de $1,2\text{pie}^3/\text{hora}$ el cual es equivalente a 34 L/hora. Después de tener el flujo deseado se procedió a la captación de las muestras haciéndola burbujear en la solución captadora por espacio de 40 minutos.

Ni en las mañanas ni en las tardes hubo problemas para el muestreo, pero en lo referente al clima este era muy variable, ya que a veces era caluroso, otras veces nublado ó lluvioso y el viento también era variable soplando de S a N ó SE a NO.

En las tardes tampoco hubo problemas para el muestreo, en cuanto al clima, este era templado y el viento era estable soplando de NE a SO

En las noches se presentó un problema para muestrear en el interior del colegio, pues este se encontraba cerrado y hubo que muestrear en los exteriores.

En cuanto al clima en las noches este era frío y el viento soplaba fuertemente de NO a SE.

Después de terminar cada muestreo se guardó la muestra en los frascos de plástico, se rotularon con el código correspondiente y se sellaron con cinta masking tape

Posteriormente las muestras se analizaron en el laboratorio N° 33 de la Facultad.

Los resultados del análisis, previamente corregidos con el % de eficiencia de captación (96,3%), se presentan en 7 tablas, como sigue:

En la Tabla 5.3 figuran los datos tomados en el primer muestreo hecho entre el viernes 9 y sábado 10 de junio. En estos días las fábricas harineras trabajaron los tres turnos a toda capacidad expulsando humo contaminado durante todo el día y la noche , siendo esta ultima la más insoportable incluso la humareda estaba acompañada de hollín que dificultaba respirar normalmente.

En la tabla 5.4 figuran los datos tomados en el segundo muestreo hecho entre el viernes 23 y el sábado 24 de junio. En estos días las fábricas estaban trabajando por debajo de su capacidad máxima.

En la tabla 5.5 figuran los datos tomados en el tercer muestreo hecho entre el viernes 07 y sábado 08 de julio. En estos días las fábricas seguían trabajando por debajo de su máxima capacidad y sólo en las tardes y noches.

En la tabla 5.6 figuran los datos tomados en el cuarto muestreo hecho entre el viernes 21 y sábado 22 de julio. En estos días las fábricas empezaron a trabajar en su máxima capacidad tanto en el día como en las noches debido a que el 1° de agosto se iba a iniciar la veda larga que terminó el 21 de octubre. El anuncio de la veda larga nos motivó a considerar la toma de una muestra, antes que esta veda se levante.

Finalmente en la tabla 5.7 figuran los datos tomados en el quinto muestreo entre el sábado 21 y lunes 23 de octubre. En estos días las fábricas retornaban a trabajar después de una veda larga de 3 meses, haciéndolo a media capacidad

5.4 Resultados del análisis de las muestras colectadas.

Tabla 5.3 Primer muestreo:

09 – 10 de Junio de 2000

| Muestra | Hora | mg NH ₃ /m ³ de Aire | mg TMA/m ³ de Aire | Lugar |
|----------------|-------------|---|----------------------------------|----------|
| TMA-UNI-COL-01 | 9:30-10:10 | 1,9 | 13,5 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-02 | 14:00-14:40 | 2,8 | 20,1 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-03 | 10:30-11:10 | 3,7 | 26,3 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-04 | 12:30-13:15 | 4,1 | 29,0 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-05 | 15:00-15:40 | 2,1 | 14,7 | Colegio |
| TMA-UNI-POS-01 | 10:30-11:10 | 2,5 | 17,3 | Posta |
| TMA-UNI-POS-02 | 15:00-15:40 | 4,1 | 28,6 | Posta |
| TMA-UNI-POS-03 | 11:30-12:10 | 4,6 | 32,2 | Posta |
| TMA-UNI-POS-04 | 14:00-14:40 | 2,6 | 18,5 | Posta |
| TMA-UNI-POS-05 | 20:00-20:40 | 2,5 | 17,5 | Posta |
| TMA-UNI-VIV-01 | 8:30-9:10 | 2,3 | 16,1 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-02 | 16:30-17:10 | 4,6 | 32,2 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-03 | 19:30-20:10 | 3,5 | 24,7 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-04 | 09:30-10:10 | 3,0 | 21,3 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-05 | 16:00-16:40 | 2,2 | 15,3 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-06 | 19:00-19:40 | 2,7 | 18,7 | Vivienda |

Tabla 5.4 2do muestreo:

23 – 24 de Junio de 2000

| Muestra | Hora | mg NH ₃ /m ³ de aire | mg TMA/m ³ de aire | Lugar |
|----------------|-------------|---|----------------------------------|----------|
| TMA-UNI-COL-06 | 9:30-10:10 | 0,9 | 6,1 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-07 | 14:15-14:55 | 0,8 | 5,6 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-08 | 20:00-20:40 | 3,1 | 21,7 | Colegio |
| TMA-UNI-POS-06 | 15:00-15:40 | 0,7 | 5,0 | Posta |
| TMA-UNI-VIV-07 | 8:30-9:10 | 0,5 | 3,8 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-08 | 16:00-16:40 | 2,6 | 18,0 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-09 | 16:45-17:25 | 1,4 | 9,8 | Vivienda |

Tabla 5.5 3er muestreo:

07 – 08 de Julio de 2000

| Muestra | Hora | mg NH ₃ /m ³ de aire | mgTMA/m ³ de aire | Lugar |
|----------------|-------------|---|---------------------------------|----------|
| TMA-UNI-COL-09 | 09:40-10:30 | 0,8 | 5,4 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-10 | 15:00-15:50 | 0,7 | 4,9 | Colegio |
| TMA-UNI-POS-07 | 11:00-11:50 | 1,2 | 8,6 | Posta |
| TMA-UNI-POS-08 | 14:00-14:50 | 1,3 | 9,4 | Posta |
| TMA-UNI-VIV-10 | 08:30-09:10 | 0,6 | 4,4 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-11 | 16:00-16:50 | 0,5 | 3,6 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-12 | 17:00-17:50 | 0,7 | 4,8 | Vivienda |

Tabla 5.6 4to muestreo:
21 – 22 de Julio de 2000

| Muestra | Hora | mg NH ₃ /m ³ de aire | mgTMA/m ³ de aire | Lugar |
|----------------|-------------|---|---------------------------------|----------|
| TMA-UNI-COL-11 | 09:30-10:10 | 2,4 | 16,8 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-12 | 10:30-11:10 | 1,7 | 6,2 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-13 | 14:00-14:40 | 3,1 | 10,9 | Colegio |
| TMA-UNI-POS-09 | 11:30-12:10 | 0,5 | 1,8 | Posta |
| TMA-UNI-VIV-13 | 19:00-19:40 | 4,5 | 15,7 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-14 | 20:00-20:40 | 4,1 | 14,4 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-15 | 08:30-09:10 | 5,5 | 19,5 | Vivienda |

Tabla 5.7 5to muestreo:

21 – 23 de Octubre de 2000

| Muestra | Hora | mg NH ₃ /m ³ de aire | mg TMA/m ³ de aire | Lugar |
|--------------------|-------------|---|----------------------------------|----------|
| TMA-UNI-COL-14 | 09:30-10:10 | 0,5 | 3,8 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-15 | 10:30-11:10 | 0,3 | 2,0 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-16 | 14:00-14:40 | 0,3 | 1,9 | Colegio |
| TMA-UNI-COL-17 | 16:00-16:40 | 0,2 | 1,7 | Colegio |
| TMA-UNI-POS-10 | 11:30-12:10 | 0,8 | 6,0 | Posta |
| TMA-UNI-POS-11 | 17:00-17:40 | 0,2 | 1,8 | Posta |
| TMA-UNI-POS-12 | 18:00-18:40 | 0,2 | 1,7 | Posta |
| (*) TMA-UNI-VIV-16 | 19:00-19:40 | 0,2 | 1,3 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-17 | 20:00-20:40 | 0,4 | 2,6 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-18 | 08:30-09:10 | 0,4 | 2,8 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-19 | 19:30-20:10 | 0,3 | 2,5 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-20 | 20:30-21:10 | 1,1 | 7,6 | Vivienda |
| TMA-UNI-VIV-21 | 21:30-22:10 | 1,8 | 25,2 | Vivienda |

(*) La muestra codificada como TMA-UNI-VIV-16 fue tomada un día antes de levantarse el periodo de veda larga.

5.5 Análisis estadístico de los resultados obtenidos del muestreo de TMA en el aire del Puerto de Chimbote.

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos del muestreo se presentan tres tablas como sigue:

En la tabla 5.8 se han agrupado los valores de acuerdo al lugar de muestreo, determinando el promedio del turno mañana, tarde y noche de cada zona y además se indica el promedio total en cada turno .

En la tabla 5.9 se han agrupado los valores obtenidos en los tres turnos de muestreo , indicando el promedio en cada uno de ellos.

Finalmente en la tabla 5.10 se han agrupado los valores de acuerdo al número de muestreo , indicando los promedios en los tres lugares de muestreo y en cada fecha.

Las tablas 5.8 ,5.9 y 5.10 se presentan a continuación con sus correspondientes grafica de barras , haciendo una comparación con el limite máximo permisible.

Tabla N° 5.8 Datos agrupados según el lugar de muestreo

| Turno | Colegio (mgTMA/m ³ de aire) | Centro Médico (mg TMA/m ³ de aire) | Vivienda (mg TMA/m ³ de aire) | Promedio Total |
|----------|--|---|--|-------------------|
| Mañana | 13,5 | 17,3 | 16,1 | |
| | 26,3 | 32,2 | 21,3 | |
| | 6,1 | 8,6 | 3,8 | |
| | 5,4 | 1,8 | 4,4 | |
| | 16,8 | 6,0 | 19,5 | |
| | 6,2 | | 2,8 | |
| | 3,8 | | | |
| | 2,0 | | | |
| Promedio | 10,0 | 13,2 | 11,3 | 11,5 |
| Tarde | 20,1 | 28,6 | 32,2 | |
| | 29,0 | 18,5 | 15,3 | |
| | 14,7 | 5,0 | 18,0 | |
| | 5,6 | 9,4 | 9,8 | |
| | 4,9 | 1,8 | 3,6 | |
| | 10,9 | 1,7 | 4,8 | |
| | 1,9 | | | |
| | 1,7 | | | |
| Promedio | 11,1 | 10,8 | 13,9 | 11,9 |
| Noche | 21,7 | 17,5 | 24,7 | |
| | | | 18,7 | |
| | | | 15,7 | |
| | | | 14,4 | |
| | | | 1,3 | |
| | | | 2,6 | |
| | | | 2,5 | |
| | | | 7,6 | |
| | | 25,2 | | |
| Promedio | 21,7 | 17,5 | 12,5 | 17,2 |

Fig 5.4 Gráfica comparativa de la concentración promedio de TMA encontrado en cada zona

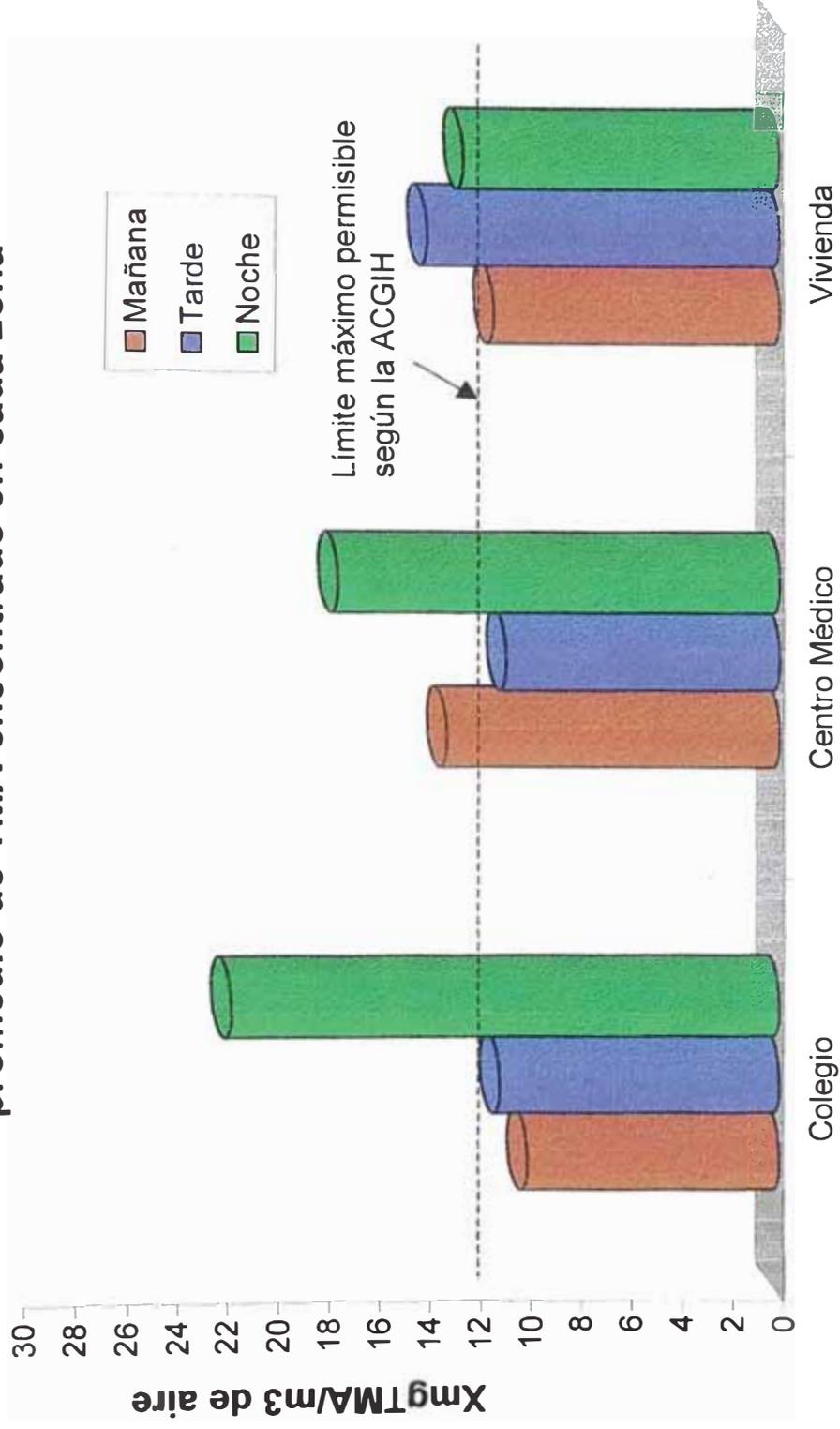


Tabla N° 5.9 Datos agrupados según el turno de muestreo

| | Mañana (mg TMA/m ³ de aire) | Tarde (mg TMA/m ³ de aire) | Noche (mg TMA/m ³ de aire) |
|----------|--|---|---|
| | 13,5 | 20,1 | 21,7 |
| | 26,3 | 29,0 | 17,5 |
| | 6,1 | 14,7 | 24,7 |
| | 5,4 | 5,6 | 18,7 |
| | 16,8 | 4,9 | 15,7 |
| | 6,2 | 10,9 | 14,4 |
| | 3,8 | 1,9 | 1,3 |
| | 2,0 | 1,7 | 2,6 |
| | 17,3 | 28,6 | 2,5 |
| | 32,2 | 18,5 | 7,6 |
| | 8,6 | 5,0 | 25,2 |
| | 1,8 | 9,4 | |
| | 6,0 | 1,8 | |
| | 16,1 | 1,7 | |
| | 21,3 | 32,2 | |
| | 3,8 | 15,3 | |
| | 4,4 | 18,0 | |
| | 19,5 | 9,8 | |
| | 2,8 | 3,6 | |
| | | 4,8 | |
| Promedio | 11,3 | 11,9 | 13,8 |

Fig 5.5 Gráfica comparativa de la concentración promedio de TMA encontrada en cada turno

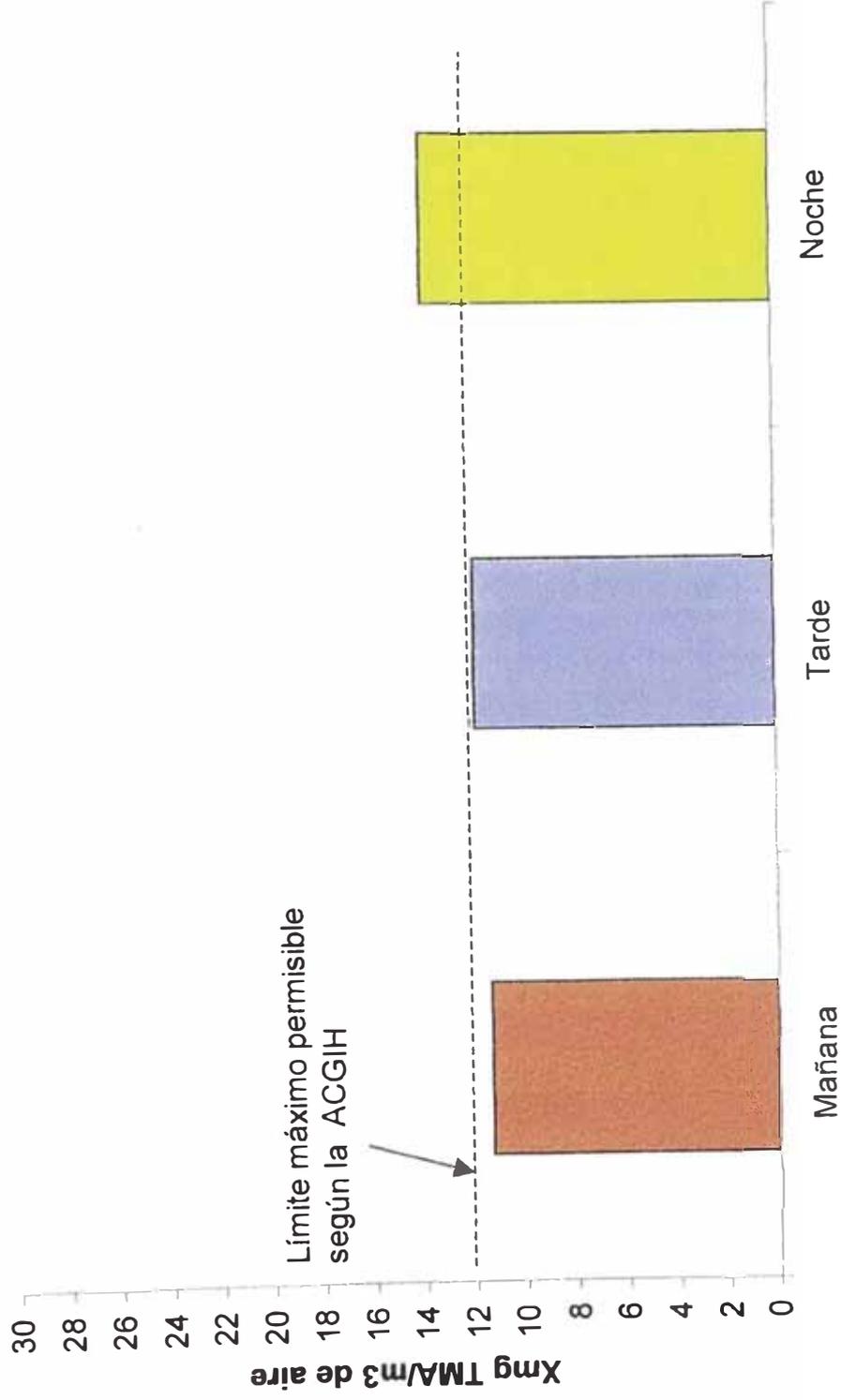
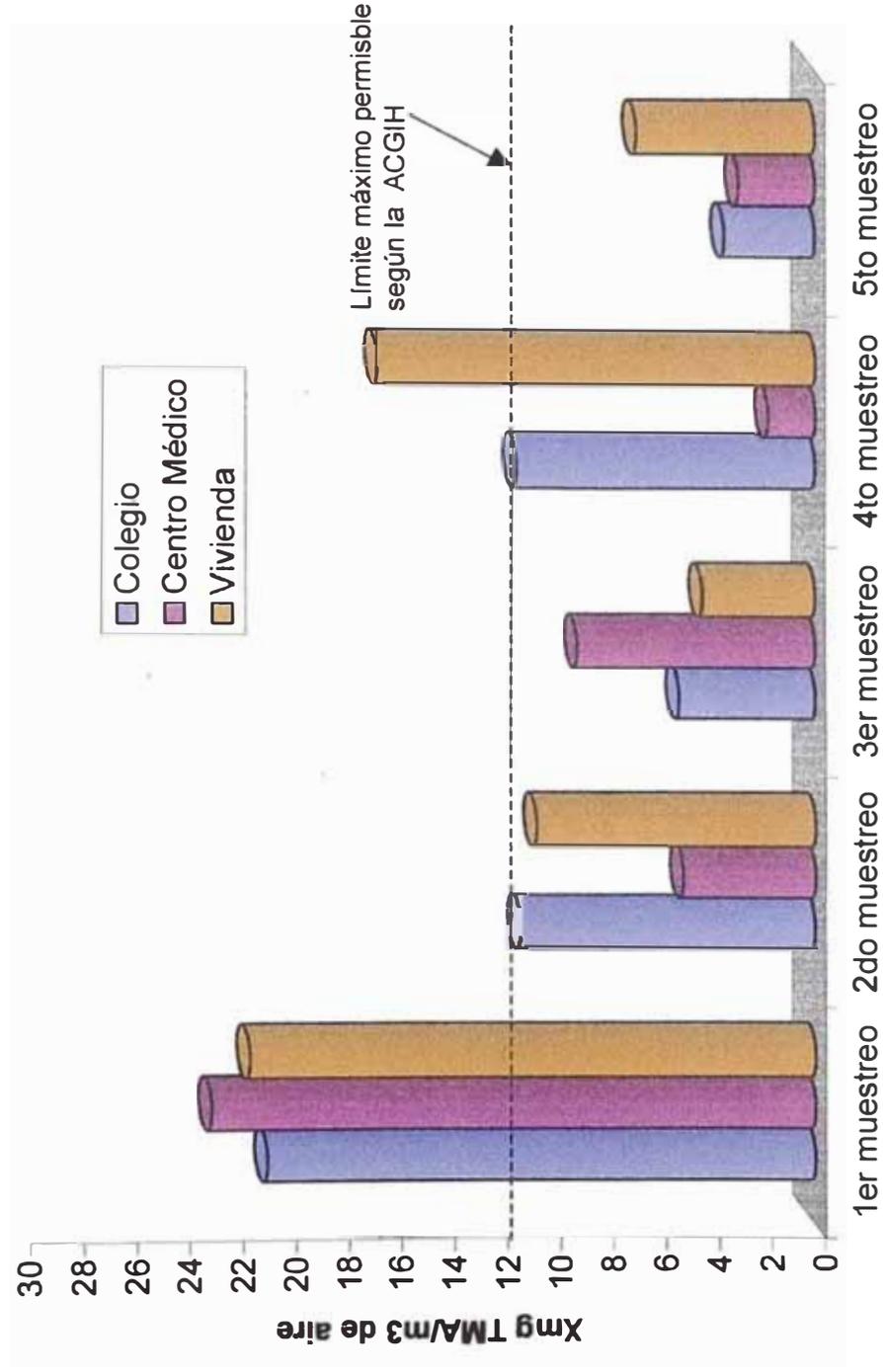


Tabla N° 5.10 Datos agrupados según el número de muestreo

| Lugar | 1er muestreo mg TMA/m ³ de aire | 2do muestreo mg TMA/m ³ de aire | 3er muestreo mg TMA/m ³ de aire | 4to muestreo mg TMA/m ³ de aire | 5to muestreo mg TMA/m ³ de aire |
|------------|--|--|--|--|--|
| Colegio | 13,5 | 6,1 | 5,4 | 16,8 | 3,8 |
| | 20,1 | 5,6 | 4,9 | 6,2 | 2,0 |
| | 26,3 | 21,7 | | 10,9 | 1,9 |
| | 29,0 | | | | 1,7 |
| | 14,7 | | | | |
| Promedio | 20,7 | 11,1 | 5,1 | 11,3 | 3,4 |
| Centro Med | 17,3 | 5,0 | 8,6 | 1,8 | 6,0 |
| | 28,6 | | 9,4 | | 1,7 |
| | 32,2 | | | | 1,8 |
| | 18,5 | | | | |
| | 17,5 | | | | |
| Promedio | 22,8 | 5,0 | 9,0 | 1,8 | 2,9 |
| Vivienda | 16,1 | 3,8 | 4,4 | 15,7 | 1,3 |
| | 32,2 | 18,0 | 3,6 | 14,4 | 2,6 |
| | 24,7 | 9,8 | 4,8 | 19,5 | 2,8 |
| | 21,3 | | | | 2,5 |
| | 15,3 | | | | 7,6 |
| | 18,7 | | | | 25,2 |
| Promedio | 21,4 | 10,5 | 4,3 | 16,5 | 6,7 |

Fig 5.6 Gráfica comparativa de la concentración promedio de TMA encontrado en cada número de muestreo



Después de haber efectuado el análisis estadístico de los resultados del muestreo de aire en la Ciudad de Chimbote se concluye lo siguiente:

- Es posible aplicar tanto la técnica de muestreo como el método analítico, estudiados, a las evaluaciones de campo de TMA en el aire, aún en presencia del amoníaco.
- Tanto la técnica de muestreo como el método analítico, estudiado constituyen procedimientos relativamente simples que lo hacen recomendables para los estudios integrales de contaminación por malos olores, generados por las fábricas de harina de pescado.
- A pesar que la presente Tesis no esta dirigida a la evaluación completa de TMA en el aire del puerto de Chimbote, los resultados de los muestreos realizados en la UU. PP Florida Baja, nos muestra lo siguiente:
 - En el 1er muestreo la mayor concentración promedio (22,8mg TMA/m³ de aire) se encontró en el Centro Médico y la menor (20,7mg TMA/m³ de aire) se encontró en el Colegio.
 - En el 2do muestreo la mayor concentración promedio (11,1mg TMA/m³ de aire) se encontró en el colegio y la menor(5,0mg TMA/m³ de aire) se encontró en el Centro Médico.
 - En el 3er muestreo la mayor concentración promedio(9,0 mg TMA/m³ de aire) se encontró en el Centro Médico y la menor (4,3 mg TMA/m³) se encontró en la Vivienda.
 - En el 4to muestreo la mayor concentración promedio(16,5 mg TMA/m³ de aire) se encontró en la Vivienda y la menor (1,8 mg TMA/m³) se encontró en el Centro Médico.

- En el 5to y último muestreo la mayor concentración promedio(6,7 mg TMA/m³ de aire) se encontró en la Vivienda y la menor (2,9 mg TMA/m³) se encontró en el Centro Médico.
- De todo el periodo de muestreo, la mayor concentración promedio de TMA en el aire (21,6mg TMA/m³ de aire) se encontró en el 1er muestreo, efectuado entre el 09-10 de Junio de 2000, siendo los lugares mas afectados la Vivienda y el Centro Médico.
- En los tres puntos de muestreo la concentración de TMA encontrada supera el limite máximo permisible establecido por la ACGIH, siendo el Colegio Pedro Paulet el lugar mas afectado.
- Las concentraciones de TMA en el aire varían entre 1,9mg-32,2mg/m³ de aire y disminuyen en periodos de veda hasta 1,3 mg/m³ de aire.

Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES

1. Se ha estudiado y adaptado un método analítico con muy buenas características, para la evaluación de TMA en el aire el cual puede aplicarse en los estudios de impacto ambiental relacionado con el funcionamiento de las fábricas de harina de pescado.
2. Es posible realizar la evaluación de TMA en el aire mediante el método analítico estudiado, en presencia del NH_3 , cuya interferencia se controla a través del procedimiento propuesto.
3. Se ha desarrollado una técnica de muestreo con una eficiencia de 96,3% ,el cual lo hace recomendable para las evaluaciones de campo de TMA en el aire.
4. A pesar que la presente Tesis no tenía como objetivo efectuar un estudio completo de TMA en el aire del Puerto de Chimbote, se ha podido comprobar que en una zona específica como es la UU.PP Florida Baja los niveles de este contaminante en algunos puntos de muestreo sobrepasa el límite máximo permisible establecido por la ACGIH, lo cual hace recomendable que las autoridades competentes tomen cartas en el asunto, en salvaguarda de la salud de la población

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Ian T.Millar – H.D.Sprin Gill ,“Organic Chemistry of Nitrogen”, Ed.Clarendon Press, Oxford, 1ra edición,1980 ; Págs (40,52,69).
2. Solomons,T.W.G , “Química Orgánica”, Ed Limusa ,Mexico D.F 2da Edición ,1980 ; Págs. (864 – 5).
3. Turk – Turk , Wittes - Wittes , “Tratado de Ecología” , Ed. Interamericana Mexico D.F , 2da Edición ,1981 , Págs (364-372,383-390).
4. J.C.Miller y J.N. Miller ,“Estadística para Química Analítica”, Ed Addison-Wesley, Iberoamericanas ,USA , 1ra Edición,1993 , Págs. (22-37 ,103-104).
5. David Pearson , “Laboratory Techniques in Food Analysis” , Ed. Butterworths, London , 2da Edición ,1975, Págs (168,170, 172).
6. David Pearson , “The Chemical Analysis of Food” , Edt Longman, London, 6ta Edición, 1970 , Págs (396,397).
7. Gessner G. Hawley , “Diccionario de Química y de Productos Químicos” , Edt Omega S.A , Barcelona ,1ra Edición,1975; Págs (851 - 2).

8. Collaborative Study of a Method for Determination of Trimethylamine Nitrogen in Fish; Frederick E. Boland – Dorothy D. Paige (Division of Food Chemistry and Technology, Food and Drug Administration, Washintong DC), Journal of the AOAC, Vol 54 N° 3, Marzo 1971 ; Págs (725 –726).
9. Report on Trimethylamine in Fish; W.J. Dyer Associate Referee(Fisheries Research Board of Canada, Halifax, Nova , Scotia), Journal of the AOAC , Vol 42 N° 2,Febrero 1959 ; Págs(292-293).
- 10.Determination of Trimethylamine Nitrogen in Extracts and Volatile Fractions of Fish; Samme Bether and Freed Hilling (División of Food Standars and Additives and Drug Administration Washington DC ; Journal of the AOAC, Vol 4, N° 4, Abril 1958 ; Págs (764 – 767).
- 11.Cheminfo record N° 348 , Canadian Centre for Occupational Health and Safety – February 1997.
- 12.Clifton E. Meloan , Robert M.Kiser , “Problemas y Experimentos en Análisis Instrumental” , Ed Reverté , Mexico , 1ra Edición , 1973 , Págs(20 –24).
- 13.C.A Rojahn , “Preparación de Productos Químicos y Químico Farmacéutico” , Ed. Atlante , México D.F , 2da Edición , 1942 , Págs (275 – 6).

14. Estudio Preliminar de la Contaminación Atmosférica de la Gran Lima ,
Anibal Gastañaga Coll , Rev. Salud Ocupacional Vol 8 N°2 , Febrero
1963 , Págs (5 – 25).
15. John A. Dean , “ Lange Manual de Química” , Ed Mc Graw Hill , México ,
1ra Edición, 1989, Vol III, Parte 7 ,Pág (661).
16. ASTM ,”Standard Definitions of Terms Relating to Atmospheric sampling
and analysis”,Ed Staff,EUA,10ma Edición,1970, Vol 34,parte 13 ,
Pág(338-345).
17. P.W.Atkins , “Fisicoquímica” ,ed Addison-Wesley Iberoamericana, EUA,
3ra Edición, 1991 , Pág(540-542).