

**CARACTERIZACIÓN Y SEMICUANTIFICACIÓN DE LOS GASES ORGÁNICOS
VOLÁTILES NO METAGENICOS (COVNM) GENERADOS EN EL RELLENO
SANITARIO ANTANAS DEL MUNICIPIO DE SAN JUAN DE PASTO**

**SOFIA ISABEL FREYRE BERNAL
MARY LUZ VALENCIA ENRÍQUEZ**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2004**

**CARACTERIZACIÓN Y SEMICUANTIFICACIÓN DE LOS GASES ORGÁNICOS
VOLÁTILES NO METAGENICOS (COVNM) GENERADOS EN EL RELLENO
SANITARIO ANTANAS DEL MUNICIPIO DE SAN JUAN DE PASTO**

**SOFIA ISABEL FREYRE BERNAL
MARY LUZ VALENCIA ENRIQUEZ**

Tesis de Grado para optar el título de químico

**Director:
JUAN JOSÉ LOZADA CASTRO
Magíster en Química**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2004**

Nota de aceptación

PRESIDENTE

JURADO

JURADO

San Juan de Pasto, Mayo de 2004

A Dios por ser la luz que guía mi camino, a mi hija Isabella Escobar Valencia Enriquez por brindarme momentos de alegría y paz a mi vida, a mis padres Juan Valencia y Clemencia Enriquez por su amor y apoyo desinteresado y a mi esposo Vladimir Escobar por su paciencia, comprensión y colaboración a lo largo de la realización de este trabajo.

Mary Luz Valencia Enríquez.

A Dios por darme paciencia y tranquilidad, a mis padres Carmen Bernal y Jorge Freyre por brindar apoyo, confianza y ante todo amor, a mis hermanos Adriana, Andrés y Paola; por ser mi inspiración diaria y a quienes dedico este sueño hecho realidad; y a mi novio Olmes Zúñiga por su amor y apoyo incondicional.

Sofía Isabel Freyre Bernal

AGRADECIMIENTOS

Empresa Metropolitana de Aseo – EMAS, por su patrocinio en esta investigación

Ricardo Londoño, Ingeniero Civil, Director Técnico EMAS

Juan José Lozada Castro, Magíster en Química, por su asesoría y continua colaboración

Y en general a todas las personas que de una u otra manera colaboraron para el desarrollo satisfactorio de este trabajo.

“Las ideas y conclusiones aportados en la tesis de grado, son responsabilidad exclusiva de los autores”

“Artículo 1 del acuerdo No. 234 de Octubre 11 de 1966, emanada por el honorable Concejo Directivo de la Universidad de Nariño”.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. ANTECEDENTES	20
2. MARCO TEÓRICO	22
2.1 RELLENO SANITARIO	22
2.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METAGÉNICOS	24
2.3 IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METAGÉNICOS	25
2.4 EFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE	27
2.5 EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA	28
2.6 MUESTREO Y TÉCNICA DE ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METAGÉNICOS	30
2.7 MICRO- EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	30
2.7.1 Fundamentos de la Técnica de Micro Extracción en Fase Sólida	32
2.7.2 Etapas de la Técnica de Micro Extracción en Fase Sólida.	33
2.7.3 Tipos de Fibra de Micro Extracción en Fase Sólida	35
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
3.1 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MUESTREO	39
3.1.1 Diseño del recipiente de recolección de Biogás	39
3.1.2 Medición del Flujo de Biogás en la Chimenea.	41
3.1.3 Descripción de los sitios de Recolección de las muestras	43
3.2 MATERIALES Y MÉTODOS	45
3.3 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA	46
3.3.1 Determinación de condiciones Cromatográficas	46
3.3.1.1 Tiempo Muerto	46
3.3.1.2 Flujo Óptimo/Curva de Van Deemter	47
3.3.1.3 Determinación de la Señal Ruido	47

3.4 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICRO EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	47
3.4.1 Determinación del tiempo de extracción de la fibra	47
3.4.2 Curva de calibración	48
3.4.2.1 Método estándar externo por micro extracción en fase sólida	48
3.4.2.2 Método estándar externo por inyección	49
3.4.3 Determinación de la estabilidad del contenido de compuestos orgánicos volátiles no metagénicos Vs. El tiempo de almacenamiento en el cilindro	49
3.5 EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS	50
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MUESTREO	52
4.1.1 Diseño del recipiente de recolección de biogás	52
4.1.2 Medición del flujo de biogás de la chimenea	52
4.2 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA	54
4.2.1 Determinación de las condiciones cromatográficas	54
4.2.1.1 Tiempo muerto	54
4.2.1.2 Flujo óptimo curva de Van-Deemter	55
4.2.1.3 Programación de la temperatura del horno	56
4.2.1.4 Determinación de la Señal Ruido	57
4.3 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICRO EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	59
4.3.1 Determinación del Tiempo Óptimo de Extracción de la Fibra	59
4.3.2 Curva de Calibración	60
4.3.2.1 Método de Estándar Externo por Micro Extracción en Fase Sólida	61
4.3.2.2 Método de Estándar Externo por Inyección	63
4.4 EXACTITUD DE LA TÉCNICA	66
4.5 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL CONTENIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METAGÉNICOS Vs. EL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN EL CILINDRO	67

4.6 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METAGÉNICOS EN EL RELLENO SANITARIO ANTANAS	69
4.7 DOCUMENTACIÓN SOBRE LA TOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS NO METAGÉNICOS IDENTIFICADOS EN EL RELLENO SANITARIO ANTANAS	75
5. CONCLUSIONES	79
6. RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Fases de Descomposición de los Residuos Sólidos	23
Cuadro 2. Tasas globales de emisión estimadas de VOC por la vegetación (Tg/año)	24
Cuadro 3. Emisiones Antropogénicas globales estimadas	25
Cuadro 4. Sensibilidad de especies vegetales al Ozono	28
Cuadro 5. Características toxicológicas de los COVNM	29
Cuadro 6. Fibras absorbentes vs. fibras absorbentes	36
Cuadro 7. Fases estacionarias más utilizadas en SPME	38
Cuadro 8. Datos de Muestreo	39
Cuadro 9. Estudio de la determinación del Tiempo Muerto	55
Cuadro 10. Estudio del Flujo Óptimo – Curva de Van Deemter	56
Cuadro 11. Estudio de la reproducibilidad de las áreas para la mezcla de estándares COVNM analizados por CG-FID y SPME	62
Cuadro 12. Estudio de la reproducibilidad en los tiempos de retención por SPME	62
Cuadro 13. Estudio de la reproducibilidad de las áreas para la mezcla de estándares de COV's, analizados por CG-FID por inyección	64
Cuadro 14. Estudio de la reproducibilidad de los tiempos de retención para la mezcla de estándares de COV's, analizados por CG-FID por inyección	64
Cuadro 15. Comparación de la Cantidad de Estándar utilizado para detector FID y MS	67
Cuadro 16. Estudio de la estabilidad de las muestras con respecto a los porcentajes de pérdida	68

Cuadro17. COVNM Identificados en las Chimeneas del Relleno sanitario Antanas	70
Cuadro18. Áreas Cromatográficas de los compuestos identificados en los horarios de mañana y tarde	70
Cuadro 19. Temperatura promedio en los horarios de mañana y tarde	71
Cuadro 20. COVNM Semicuantificados en las Chimeneas del Relleno sanitario Antanas	73
Cuadro 21. Tasas de emisión con base en el aporte promedio de COVNM en el biogás proveniente de las chimeneas	74
Cuadro 22. Límites de exposición ocupacional para COVNM	75
Cuadro 23. Comparación de las emisiones en Antanas con las emisiones de Doña Juana	76

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 Degradación de los Residuos sólidos	22
Figura 2 Esquema del dispositivo comercial de SPME	32
Figura 3 Esquema del proceso de SPME-GC	34
Figura 4. Efecto del volumen del Glass liner en la desorción térmica en GC	35
Figura 5. Clasificación de las fibras de SPME por absorción o adsorción	36
Figura 6. Vaciado del cilindro de acero inoxidable	40
Figura 7. Cilindro de muestreo	41
Figura 8. Medición del Flujo. Flujometro	42
Figura 9. Determinación del tiempo de muestreo	43
Figura 10 Muestreo de Biogás a) en Chimenea en levantamiento, b) chimenea clausurada	43
Figura 11. Chimeneas del Relleno Sanitario Antanas.	45
Figura 12. Cromatografo de Gases	45
Figura 13. Extracción <i>head space</i> con fibra	49
Figura 14. Fibra de SPME en el Cilindro	50
Figura 15. Fibra de SPME en el puerto de inyección del cromatógrafo de Gases	51
Figura 16. Semicuantificación por extrapolación de Área (μV) vs. Concentración (μg)	51
Figura 17. Botella de Giggenbach	52

Figura 18. Comparación del flujo de biogás con respecto al tiempo en época de verano	53
Figura 19. Comparación del flujo de biogás con respecto al tiempo en época de invierno	53
Figura 20. Flujo Óptimo – Curva de Van Deemter	56
Figura 21. Cromatograma muestra de biogás	57
Figura 22. Determinación de la señal ruido (a) señal del blanco (b) estándar 0.5ppm (c) estándar 1ppm (d) estándar 3ppm	58
Figura 23. Estudio del Tiempo Óptimo de Extracción de la fibra CARB/PDMS 75 μ m (a) Etapas de Pre-equilibrio y etapa de equilibrio (b) Tiempo óptimo de extracción	60
Figura 24. Estudio de las curvas de calibración de los COV presentes en el estándar	53
Figura 25. Curva de Calibración de la mezcla de estándares COV por inyección	65
Figura 26. Seguimiento de la estabilidad de las muestras de biogás con respecto al tiempo	68
Figura 27. Distribución Laboral de Relleno Sanitario Antanas	77
Figura 28. Síntomas y afecciones sobre los trabajadores por Exposición al Gas de Relleno sanitario	77
Figura 29. Tiempo de Exposición de los Trabajadores a los Gases del relleno sanitario Antanas	78

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Relleno Sanitario Vaso I

Anexo B. Análisis Estadístico de Heterogeneidad del Relleno Sanitario Antanas

Anexo C. Formato de encuesta

RESUMEN

Los Compuestos orgánicos volátiles No Metagénicos (COVNM) se consideran contaminantes primarios y son los precursores para la formación de ozono troposférico, por lo cual tienen efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente. En la presente investigación se identificaron 21 y semicuantificaron ocho COVNM emitidos por las chimeneas del relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto, para lo cual se estandarizó la técnica de muestreo para los gases orgánicos volátiles con un cilindro de acero inoxidable de dos Litros de capacidad a aja presión, el cual posee un sistema adecuado para la extracción de los analitos por técnica de Micro Extracción en Fase Sólida (SPME) con una fibra de CARBOXEN/PDMS 75 μ m.

Posteriormente se estandarizó la técnica de análisis de SPME y Cromatografía de Gases (GC) con detector de Ionización de Llama (FID) Se caracterizaron 8 de los 21 COVNM en el biogás, por el método de comparación de los tiempos de retención con el estándar de calibración (Mezcla 2 de COV. Supelco Bellafonte USA); se semicuantificaron los COVNM caracterizados por el método del Estándar Externo y se obtuvieron concentraciones entre un límite inferior de 2275ppb que corresponde al estireno y un límite mayor a 18200ppb que corresponde a tolueno, m-xileno y p-isopropiltolueno. Además se encontró una tasa de emisión de COVNM por parte de las chimeneas para el relleno sanitario Antanas de $4.7 \cdot 10^{-4}$ Mg/Año considerablemente baja con relación a las normas de la EPA, sin incidencias graves en la salud humana y el medio ambiente.

ABSTRACT

The No methagenic volatile organic Compounds (NMCOV) they are considered primary pollutants and they are the precursors for the formation of ozone tropospheric, reason why they have noxious effects on the human health and the environment. In the present research 21 and semicuantificaron eight NMCOV were identified emitted by the chimneys of the sanitary filling Antanas of the city of San Juan de Pasto. Furthermore, the sampling technique was standardized for the volatile organic gases, using an cylinder of stainless steel of two Liters of capacity to low pressure, which has an appropriate system for the extraction of the sampling using the Solid Phase solid Micro Extration, technique, (SPME) with a fiber of CARBOXEN/PDMS 75 μ m.

Also, the conditions for the analysis by SPME and GC whit Fid detector, were estandardized. 8 of the 21 NMCOV, were characterized in the biogás, for the method of comparison of retention times with the calibration standard (it Mixes 2 of NMCOV. Supelco Bellafonte USA); the NMVOC characterized by the External Standard, were semicuantified. It was obtained concentrations beewen a botton limit of 2275ppb, corresponding to the estirene, and a top limit of 18200ppb, corresponding to toluene, m-xilene and p-isopropiltoluene. Furthermore, it was found emission rete of NMCOV from chimneys for the sanitary filling Antanas 4.7*10⁻⁴Mp/Year considerably low with respect to EPA parameters , which without low incidences in the human health and the environment.

LISTA DE ABREVIATURAS

CARB/PDMS	Carboxen/Polidimetilsiloxano
CG	Cromatografía de Gases
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
COVNM	Compuestos Orgánicos Volátiles No Metagénicos
EMAS	Empresa Metropolitana de Aseo
EPA	Environmental Protection Agency
HS	Head Space
IDLH	Inmediately Dangerous to Life or Death Concentration
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PEL	Permissible Exposure Limits
REL	Recomended Exposure Limits
SPME	Solid Phase Microextration
TLV	Treshold Limit Values

INTRODUCCIÓN

El relleno sanitario Antanas del Municipio de San Juan de Pasto es un sistema diseñado para la disposición final de residuos sólidos con el objetivo de minimizar los efectos en la salud y el medio ambiente.

Según Tchobanoglous¹, la generación de los principales gases en un relleno sanitario depende de la fase en que se encuentre, es decir el biogás está relacionado con el tiempo de descomposición de los residuos sólidos que varían según la distribución de los componentes orgánicos, la disponibilidad de nutrientes, el contenido de humedad de los residuos y el grado de compactación inicial.

La emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles No Metagénicos (COVNM) a la troposfera es el resultado inevitable del tratamiento y eliminación de los residuos sólidos, que al ser eliminados al medio ambiente contaminan y traen consecuencias a la salud humana. Los COVNM son percibidos por los seres vivos de manera directa cuando se exponen a las emanaciones de biogás de las chimeneas e indirecta cuando los COVNM participan como precursores en la formación de sustancias químicas tóxicas como el ozono troposférico.

Para la caracterización de los gases orgánicos especialmente los de bajo peso molecular Compuestos Orgánicos Volátiles No Metagénicos (COVNM) del relleno sanitario se empleó un novedoso método de análisis denominado Micro Extracción en Fase Sólida (SPME) por el cual se prepara la muestra y se extraen los compuestos de interés concentrándolos por medio de proceso de adsorción para luego analizarlos por Cromatografía de Gases (GC) con Detector de Ionización de Llama (FID)

Los resultados obtenidos tanto de caracterización como de semicuantificación son de gran utilidad para la Empresa Metropolitana de Aseo (EMAS), empresa patrocinadora, ya que se ha preocupado en tomar sí es necesario medidas de contingencia las cuales deben encaminarse al buen manejo y control de residuos sólidos urbanos de modo que contribuya al mejoramiento de la calidad del medio ambiente.

¹ TCHOBANOGLIOUS, Tomás. Gestión Integral de Residuos sólidos. Madrid. Mc Graw Hill. 1994. p.453

1. ANTECEDENTES

Los estudios que se han llevado a cabo sobre las emisiones de COV en rellenos sanitarios del mundo han sido adelantados en Estados Unidos, Australia, Belgica, Grecia y Reino Unido principalmente (90's). En Estados Unidos se han realizado mediciones y monitoreos de COV en varios de sus rellenos, incluidos el de Fresh Kills en New York, algunos en Nueva Jersey, Texas y Wisconsin para evaluar y caracterizar la composición de los gases emitidos en estos sitios ^{2,3,4} con el fin de diseñar estrategias eficientes de ingeniería para minimizar la migración de COV tanto al aire como a los acuíferos o agua subterránea ⁵, también para evitar que estos compuestos sean problema a la hora de producir energía eléctrica por la combustión de los gases ⁶. En Australia, Reino Unido, al igual que en Estados Unidos se ha buscado saber la composición del biogás de varios rellenos demostrando la presencia y alta variabilidad de los COV ^{7,8}. En Grecia, se han estudiado las emisiones de compuestos orgánicos que pueden crear problemas en la salud humana como el metano, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, dióxidos de azufre, nitrógeno y ciertos COV ⁹. Belgica se interesó por los COV que producen malos olores (Limoneno y p-cimeno) ¹⁰. Cabe anotar que para el análisis cuali y cuantitativo de compuestos han utilizado generalmente Cromatografía de Gases (GC) acoplada con Espectrometría de Masas (MS) pero también se han empleado otros sistemas de detección: los detectores de Ionización de Flama (FID), detectores de Conductividad Térmica (TCD), espectroscopia de Emisión Atómica (AES) y detector de emisión atómica (AED).

² LA REGINA, Jhon. Et al. Volatile Organic Compounds at Hazardous Waste Sites and Sanitary Landfill in New Jersey. En: Institute of Technology. New York. Vol. 13, No. 6 (feb.-abr. 1990); p. 25.

³ EKLUND, Byron. Et al. Characterization of Landfill Gas Composition at the Fresh Kills Municipal Solid-Waste Landfill. En: Environmental Science Technology. New York. Vol. 32, No. 8 (may. 1998); p. 37.

⁴ VANDERGLAS, Thomas. Et al. Evaluating SVE of Chlorinated Compounds From a Landfill in Fractured Limestone. Fractured Media. En: Environmental Science Technology. New York. Vol. 35, No. 8 (jul. 1997); p. 7-12.

⁵ BATTISTA, Joshep. Volatile Organic Compounds at Wisconsin Landfills: Recent Findings. Wisconsin Department of Natural Resources (DNR). Bureau of Solid and Hazardous. En: Environmental Science Technology. New York. Vol. 34, No. 5 (ene. 1994); p. 7-12.

⁶ SCHWEIGKFLER, Michael. and NIESSNER Robert. Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis. En: Environmental Science. Technology. New York. Vol. 33, No. 9 (Dic. 1999); p. 26.

⁷ DUFFY, Brand. Et al. Composition of Trace Hydrocarbon and Chlorinated Hydrocarbon Compounds in Landfill Gas. En: CSIRO Division of Coal & Energy Technology. Wisconsin. Vol. 5, No. 3 (jul. 1998); p. 39.

⁸ ALLEN, Maurice. Et al. Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U. S. Waste Disposal Sites. En: Environmental Science. Technology. New York. Vol. 31, No. 5 (Ago. 1997); p. 45.

⁹ LOIZIDOU, Mark. Et al. Study on the gaseous emissions from Landfill. The Science of the total Environment. En: Environmental Science. Technology. New York. Vol. 27, No. 10 (Jul. 1992); p. 10.

¹⁰ TERMONIA, Allen. Et al. Characterisation and On-Site Monitoring of Odorous Organic Compounds in the Environment of a Landfill Site. En: Environmental Analytical Chemistry. New York. Vol. 73, No. 24 (jun-1999); p. 43-57.

En Colombia la Química investigadora Sandra Estévez, evidenció la presencia de los COV en las emisiones del biogás del relleno sanitario de Doña Juana (1999) en el centro de investigaciones en Ingeniería Ambiental utilizando Micro extracción en Fase Sólida (SPME) para el aislamiento de COV y GC/MS para su separación, análisis e identificación.

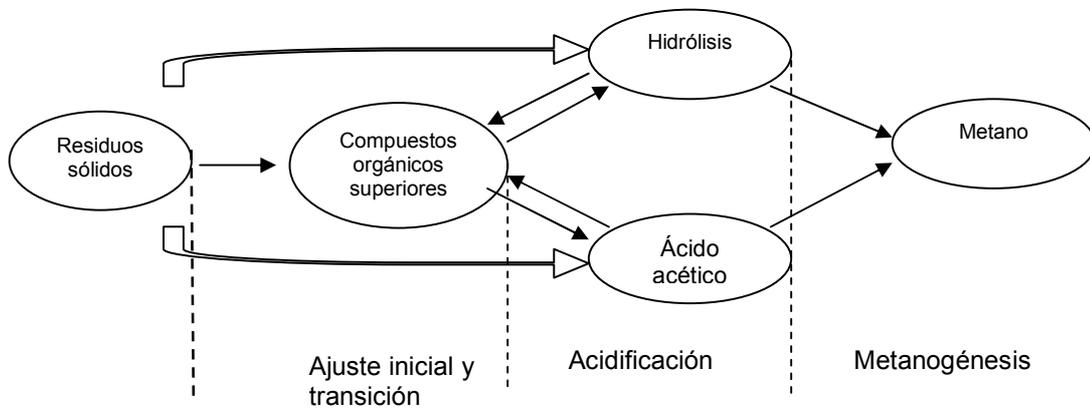
2. MARCO TEÓRICO

2.1 RELLENO SANITARIO

Según La Grega¹¹ los residuos sólidos son todos los residuos que surgen de las actividades humanas y animales, normalmente son sólidos móviles sin empleo conocido y que se desechan como inútiles o no requeridos.

El Relleno Sanitario es una técnica de eliminación final de los residuos sólidos en el suelo, que minimiza las posibles molestias y peligros para la salud humana y el medio ambiente durante su operación y después de terminado el mismo. Esta técnica utiliza principios de ingeniería para confinar la residuos sólidos en un área lo más pequeña posible, cubriéndola con capas de tierra diariamente y compactándola para reducir su volumen. La degradación de los residuos sólidos se lleva a cabo en diferentes fases como se indica en la tabla 1 y la Figura 1:

Figura 1. Degradación de los Residuos sólidos



¹¹ LAGREGA, Melissa. Gestión de Residuos Tóxicos Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos. En: Environmental Analytical Chemical. Madrid. Vol 1. No. 23 (1996); p 115.

Cuadro 1. Fases de Descomposición de los Residuos Sólidos

Fase	Características	Productos obtenidos
Ajuste inicial y Transición	La materia orgánica se oxida y la descomposición microbiana es aerobia	Hay producción de agua, dióxido de carbono, compuestos nitrogenados y calor.
Acidificación	Etapa de descomposición anaerobia donde se presentan dos procesos: La Hidrólisis de los compuestos orgánicos superiores y la formación de ácido acético. El pH desciende hasta valores de 5 o menos, los metales pesados se disuelven.	Hay producción de ácidos grasos, acético y otros de bajo peso molecular, también hay emanación de gases de olor ofensivo como el ácido sulfhídrico (H ₂ S), mercaptanos y Compuestos Orgánicos Volátiles No Metagénicos (COVNM).
Metanogénesis	Etapa de descomposición anaerobia. El ácido acético producido se convierte en metano, el pH aumenta entre 6.8 y 8.0 y hay precipitación de metales pesados	Hay producción de metano, hidrogeno dióxido de carbono, amoniaco y COVNM

La reacción general de descomposición de los residuos sólidos es la siguiente:



Donde,

M.O = Materia Orgánica.

M.O.B = Materia Orgánica biodegradada

O.G = Otros gases como compuestos orgánicos volátiles.

Por su parte el gas del relleno sanitario está compuesto de varios gases que están presentes en grandes cantidades (gases principales) y de varios gases que están presentes en pequeñas cantidades (oligogases). Los gases principales dependen de la descomposición de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos. Algunos de los oligogases ¹² como los compuestos orgánicos volátiles, aunque presentes en pequeñas cantidades, pueden ser tóxicos y podrían presentar riesgos para la salud pública.

Desde el punto de vista químico existen básicamente 3 categorías diversas de sustancias químicas orgánicas de acuerdo al grado de volatilidad: sustancias orgánicas volátiles, semivolátiles, y no volátiles.

¹² MURRAY, George. Improving Environment Laboratory Efficiency by Screening VOCs. En Environmental Analytical Chemical. Texas. Vol 4. No. 2 (1996); p 28.

2.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES NO METAGENICOS (COVNM)

Los compuestos orgánicos volátiles son químicos orgánicos que poseen una alta presión de vapor que les permite una rápida evaporación. Son, por lo general, compuestos relativamente pequeños, y entre sus propiedades fisicoquímicas que incluye una alta capacidad de solubilidad en agua, una alta presión de vapor, lo que significa que se encuentran en estado de vapor o tienen volatilidad y que participan en reacciones fotoquímicas atmosféricas. Lo anterior excluye al monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico y carbonatos.

Los COVNM se encuentran en el aire en proporciones variables, que van desde las partes por billón (ppb) hasta las partes por millón (ppm). Estos compuestos contribuyen a una tasa de emisión anual de contaminantes atmosféricos de 8.5 a 17 millones de toneladas métricas por año.¹³ Las principales fuentes de COVNM se clasifican en: naturales y antropogénicos; dentro de los naturales se tienen los bosques, humedales y tundras como se indica en el cuadro 2; y dentro de los antropogénicos se pueden agrupar como procesos industriales, combustibles fósiles para transporte y generación de energía eléctrica, productos para el hogar, rellenos sanitarios y plantas de tratamiento de desechos como se indica en el cuadro 3.

Cuadro 2. Tasas globales de emisión estimadas de VOC por la vegetación (Tg/año)

Fuente	Isopreno	Monoterpenos	ORVOC ^a
Bosques	372	95	177
Cultivos	24	6	45
Arbustos	103	25	33
Océano	0	0	2.5
Otros	4	1	2
Total	503	127	260

a: Otros VOC biogénicos reactivos
Fuente: Seinfeld and Pandis. (1998)¹⁴

¹³ ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA, U.S., 1986

¹⁴ SEINFELD, John and Pandis Spyros. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons. En Environmental Analytical Chemical. New York. Vol 8. No. 5 (jun-1998); p 18.

Cuadro 3. Emisiones Antropogénicas globales estimadas

Actividad	Emision (tg/año)
Producción y distribución de Combustibles	
Petróleo	8
Gas Natural	2
Refinación	5
Distribución de gasolina	2.5
Consumo de Combustibles	
Carbón	3.5
Biomasa	25
Residuos de cultivos (incluyendo desechos)	14.5
Carbón animal	2.5
Estiércol	3
Trasporte en carretera	36
Industria química	2
Uso de solventes	20
Quema incontrolada de residuos	8
Otros	10
TOTAL	142

Fuente: Seinfeld and Pandis. (1998)¹⁵

2.3 IMPORTANCIA DE LOS COVNM

Los COVNM, probablemente constituyen la segunda clase más amplia y diversa de emisiones, después de las partículas. En la atmósfera, son considerados como contaminantes primarios porque actúan como precursores en la formación de ozono troposférico y permanecen mayor tiempo en la atmósfera. La concentración de ozono en la troposfera es el resultado neto de una gran diversidad de procesos atmosféricos que incluyen su producción fotoquímica a partir de otros contaminantes primarios y su transporte a otras regiones^{16,17}.

En la troposfera donde solo están presentes radiaciones de longitud de onda (λ) mayor a 280 nm, la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO₂ según la reacción 1 (r-1).



El oxígeno atómico resultante reacciona con el oxígeno molecular formando ozono: (r-2)

¹⁵ Ibid, 13 p

¹⁶ ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA, U.S, 1986. Op.cit.

¹⁷ HAAGEN,Smit. Industry Engineering Chemical. . En Environmental Chemical. Colorado. Vol 6. No. 3 (jun-1982); p 44



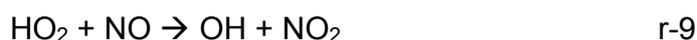
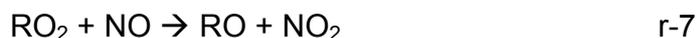
En ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del NO con O₃ completa el ciclo regenerando una molécula de NO₂: (r-3)



Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de O₃ dada por la relación de un estado fotoestacionario: reacciones químicas, inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de O₃ y otros oxidantes fotoquímicos como contaminantes secundarios¹⁸.

Los contaminantes primarios involucrados en esta formación de O₃ fotoquímico son denominados precursores y están representados por compuestos orgánicos volátiles no metagenicos, especialmente hidrocarburos (RH) provenientes principalmente de emisiones del escape de automotores y fuentes estacionarias.

Las reacciones básicas que conducen a la formación fotoquímica del O₃ han sido identificadas y suelen expresarse integrando el siguiente mecanismo según^{19,20}.



El mecanismo se inicia por acción del radical OH,²¹ que es una especie que posee un electrón desapareado y es muy reactivo, el cual es formado por reacción con el

¹⁸ COLBECK, Ignacio. Science &.Programation, . En Environmental Analytical Chemical. Oxford. Vol 7. No. 2 (jun-1988); p 20.

¹⁹ SIMPSON, Oriand, The Norwegian Meteorological Institute. . En Environmental Analytical. Norway. Vol 1. No. 12 (otub 1992); p 1-91.

²⁰BADR, Lissa. Applied Energy . En Environmental Analytical Chemical. Oxford. Vol 41. No. 3 (sep-1998); p137.

oxígeno atómico (r-4). Se supone que el compuesto orgánico es un hidrocarburo RH (R puede ser CH₃, C₂H₅, etc.). La captura de un átomo de hidrógeno rompe el enlace covalente en RH, creando otro radical libre R (r-5), que en presencia de oxígeno forma radicales oxigenados (r-6). El peroxo radical oxida al NO formándose el radical RO (r-7) que en presencia de oxígeno produce un aldehído RCHO y un nuevo radical, hidroperoxilo HO₂ (r-8), que oxida otra molécula de NO (r-9). El resultado neto es la formación de dos moléculas de O₃ y un aldehído RCHO, cuya degradación posterior puede producir nuevas moléculas de O₃ (r-11). El número de moléculas de O₃ producidas por oxidación de un hidrocarburo dependerá de su estructura y de la composición atmosférica para producir una mezcla de más de cien contaminantes secundarios que forman Smog Fotoquímico²². Para las especies encontradas en la troposfera que contienen de dos a seis átomos de carbono pueden generar de cuatro a 14 moléculas de O₃.

El producto de estas reacciones es el ozono que a bajas concentraciones es un contaminante poderoso, además del formaldehído, y el peroxiacetilnitrato (PAN) entre otros; las fuertes condiciones oxidantes del smog fotoquímico producen ácido sulfúrico, partículas de sulfato (cuando reaccionan con el dióxido de azufre presente en la atmósfera) y ácido nítrico²³. Los COVNM contribuyen al efecto invernadero y muchas veces pueden ser más poderosos que el CO₂ por su alta reactividad química.

Las características de los COVNM difieren mucho de compuesto a compuesto, algunos son muy reactivos a nivel troposférico con la presencia de luz solar y otros, son bastante estables y permanecen en la atmósfera por largo tiempo y además reaccionan en la estratósfera (deterioro de la capa de ozono). Estos compuestos tienen bajo punto de ebullición sin embargo, la solubilidad y la inflamabilidad varía significativamente entre compuestos lo que causa diferentes impactos sobre el ambiente.

2.4 EFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE

Sus efectos en el medio ambiente son principalmente formación de ozono fotoquímico y otras especies reactivas del oxígeno a escalas urbanas y regionales, influencia sobre el efecto invernadero y cambio climático global. También se tienen efectos indirectos que favorecen el aumento del ozono O₃, en la base de la atmósfera o troposfera; los efectos de este compuesto sobre la vegetación son significativos, pues al ser un oxidante poderoso, los daños ocurren en la estructura de las hojas donde se encuentran los mecanismos de construcción de toda la

²¹ GROSJEAN, Obrian. Atmospheric Environmental. En: Analytical Chemical. Boston. Vol. 26. No. 6 (mar.1992); p 36.

²² MILLER, Gus. Living in the Environment. Principles Connections and solutions. En: Wadsworth Publishing Company. Atlanta. Vol 7. No. 4 (mar.1997); p 22.

²³ SHARMA, Betty. Environmental Chemistry. En: Analytical Chemical. India. Vol. 2. No. 9 (nov.1994); p 28.

planta y se han observado que con concentraciones de 0.1 ppm o menores, para periodos de exposición de una a ocho horas ocurren daños irreparables en las plantas como se indica en el cuadro 4.

Cuadro 4. Sensibilidad de especies vegetales al Ozono

Tipo de especie vegetal	Sensibilidad
Trigo	+++
Remolacha	+
Durazno	+++
Papa	+++
Zanahoria	++
Avena	++
Arveja	++
Melocotón	+
Fresa	+
Marañón	++
Pino	++
tabaco	+++

Fuente: Le Cloirec (1998) ²⁴

2.5 EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA

Los compuestos orgánicos volátiles no metagénicos tienen efectos cancerígenos y no cancerígenos esto se refiere a que tienen efectos sobre el sistema nervioso central, pueden causar problemas respiratorios y renales, entre otros ²⁵. También son considerados bioacumulables en los tejidos lípidicos de los animales incluidos los humanos. (Canada's National Environmental Indicators Series), por estas razones se hace necesario observar los efectos nocivos como se indica en el cuadro 5.

²⁴ LE CLOIREC, Pierre. Les composés organiques volatiles (COV) dans l' environnement. En: Ecole des Mines de Nantes. Paris. Vol. 4 No. 9 (may.1998). p. 22

²⁵ MILLER, Gus. op.cit. 25p

Cuadro 5. Características toxicológicas de los COVNM

Compuesto	Volatilidad	Penetración Cutánea	Poder Irritante	Poder Narcótico	Toxicidad Específica
Acetato de Etilo	+++	+	++	+	-
Acetona	+++	+	+	++	-
Benceno	+++	++	+	++	Médula ósea, Cancerígeno
Diclorometano	+++	+	+++	++	Intoxicación
Etilenglicol	+	0	++	+	Riñón (agudo)
n-hexano	++	++	+	++	Nervio periférico
Isopropanol	++	0	+	++	-
Metanol	++	++	+	+	Nervio óptico
Metil butil Cetona	+	+	+	++	Nervio periférico
Estireno	+++	++	++	++	Médula ósea, Hígado y Cancerígeno
Tolueno	++	+	+	++	Teratogénico
Tricloroetileno	++	++	++	++	Corazón, cancerígeno
Xileno	+	++	+	++	-

Fuente: Le Cloirec (1998)²⁶

Las emisiones de COV tienen efectos directos e indirectos importantes sobre la salud humana, los directos se clasifican en poder de penetración cutánea, poder irritante, poder narcótico y toxicidad específica como médula ósea (cancerígeno) y los indirectos por la formación de O₃, ya que su poder oxidante actúa como irritante de los ojos y del aparato respiratorio, también se ha descubierto que la exposición intermitente al ozono es más dañina que la exposición continua.

Los COVNM que mayor interés genera desde el punto de vista toxicológico son el benceno y el cloruro de vinilo principalmente, puesto que son regulados en Estados Unidos por ser peligrosos para la salud humana²⁷. Otros efectos sobre la salud humana son depresión aguda del sistema nervioso central, leucemia, anemia aplásica, dermatitis, problemas crónicos como disminución de la memoria, neumonitis, edema pulmonar agudo y asma. Por lo anterior es importante caracterizar los COVNM en la fuente²⁸. Básicamente, se respira COVNM todos los días puesto que están en todas partes, en el aire, en las edificaciones, las casas, bosques, etc. sin embargo, las concentraciones de la mayoría de estos compuestos es más alta dentro de los sitios que fuera de ellos (Environment

²⁶ LE CLOIREC, Pierre. op.cit. 456p

²⁷ NEVERS, Nany. Ingeniería de Control de la Contaminación del Aire. McGrawHill. Mexico.1998. 235p.

²⁸FAJARDO, Ruben y GARCIA, Carlos. Simulación de la calidad del aire en Santafé de Bogotá. Trabajo realizado en el curso de contaminación atmosférica Universidad de los Andes.1999. 20p

Institute-Indoor Pollution Unit, Italy). Con lo anterior, se observan algunos de los daños que los COVNM pueden causar y por esto se hace necesario e importante su análisis en todas las fuentes, en este caso en el relleno Sanitario Antanas.

2.6 MUESTREO Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE COVNM

Para la medición y determinación de COVNM en rellenos sanitario se han diseñado varias técnicas de monitoreo y de muestreo, un monitoreo es mirar los contaminantes in-situ y por lo general se realiza con equipos personales como los aparatos digitales con detección infrarroja, que permiten determinar la concentración total de COVNM en tiempo real, el problema de este tipo de aparatos es que no permiten la separación de los COVNM que se presenta en el lugar de monitoreo.

También hay cromatógrafos de gases portátiles que poseen un amplio rango de posibilidades de identificación in-situ y además tienen mayor sensibilidad (hasta 1ppb de benceno por ejemplo), pero la información debe ser transferida a un computador para la obtención de los reportes de análisis (PerkinElmer Instruments).

Por otro lado, se tienen los muestreos que consisten en tomar una muestra por diferentes métodos ya sea por medio de bombas que proveen un gradiente de presión mediante ventiladores o compresores mecánicos especiales para el llenado de bolsas, estos son sistemas activos de recolección; pero también hay sistemas pasivos que permiten que el gradiente natural de presión se obtenga por incremento de la presión generada en la movilización del gas (cilindro de acero inoxidable, Cámaras Rígidas) con el fin de capturar los compuestos y llevarlos al laboratorio para posteriores análisis. La ventaja del muestreo/análisis al hacer uso de la técnica de Micro Extracción en Fase Sólida (SPME) y Cromatografía de Gases (GC) sobre el monitoreo es la información sobre la identidad de cada sustancia y no solo lectura total de COVNM pero este tipo de análisis requiere un tiempo adicional para estandarizar la técnica de muestreo y análisis cromatográfico, además de la semicuantificación propia de los análisis por SPME.

2.7 MICRO EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPME)

La técnica de SPME se basa en la extracción de los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida que está recubierta de una fase, en la mayoría de los casos polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura o un disolvente orgánico²⁹. El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica permiten incorporarla en una jeringa. De esta forma, se facilita su manipulación y al mismo tiempo se protege la fibra cuando no se utiliza, ya que

²⁹ ALPENDURADA, Martha. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. En: Journal Chromatographic. New Jersey. Vol. 2 No. 6 (abr. 2000). p.3.

ésta permanece dentro de la aguja de la jeringa. Un esquema del dispositivo comercial de SPME se muestra en la figura 2.

Esta técnica presenta una serie de ventajas ya que es muy simple, presenta un bajo costo, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa del uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración, a diferencia de la Extracción Líquido – Líquido (ELL) y la Extracción en fase sólida (EFS).^{30,31} Además, debido a su diseño, es fácilmente transportable por lo que la hace una técnica muy adecuada para realizar análisis de campo^{32 33 34}. Otra ventaja que presenta es la posibilidad de utilizarse con todos los tipos de muestras, ya sean gaseosas como por ejemplo aire³⁵, líquidas como aguas o bebidas,^{36,37} o sólidas como sedimentos, alimentos,^{38,39} etc. Además, se puede aplicar a la determinación de compuestos de diferente volatilidad^{40,41}.

³⁰ Ibid, p.19

³¹ PAWLISZYN, Joseph. Solid phase microextraction, theory and practice, New York, 1997. p. 32

³² HAAGEN, Smit op. cit p. 14

³³ PAWLISZYN, Joseph. op. cit p. 45

³⁴ Ibid, p. 78

³⁵ KOZIEL, Anna. Pollution Chemistry En: Journal Analytical Chemical. New York. Vol. 5 No 7 (mar. 2000). p. 18.

³⁶ GERECKE, Alex. Et al. Chromatografic. En: Journal Analytical Chemical. New York. Vol. 9 No 4 (mar. 2001). P. 9.

³⁷ CONSTANT, Margareth. Contamination atmospheric. En: Journal American Society Chemical. Oxford. Vol. 5 No. 6 (ene. 1997) p.12

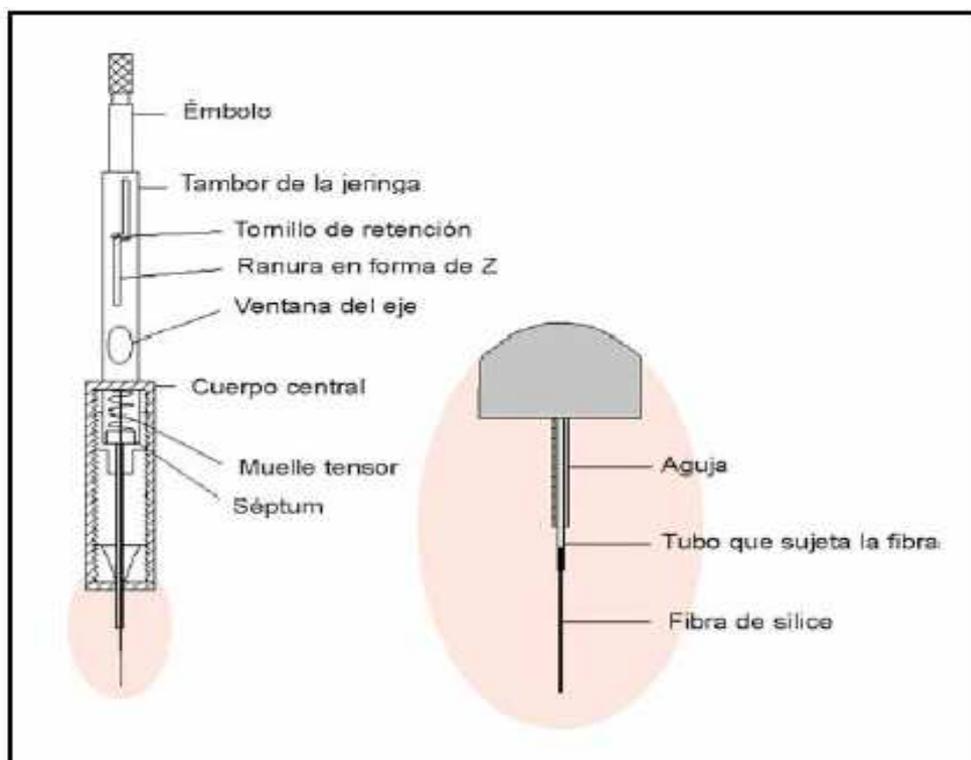
³⁸ SANTOS, Franco. Et al. Chromatografic. En: Journal Analytical Chemical. New York. Vol. 7 No 2 (feb.1997). p.14.

³⁹ SONG, Jeremias. Et al. Pollution. En: Journal Agricole Food Chemical. Kansas. Vol. 5 No. 7 (jul. 1998) p32.

⁴⁰ ALPENDURADA, Martha. op. cit.19p

⁴¹ PAWLISZYN, Joseph J. op. cit. 215p.

Figura 2. Esquema del Dispositivo comercial de SPME



2.7.1 Fundamentos de la técnica de SPME. El principio en el que se basa la técnica de SPME generalmente es la partición de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de fibra⁴². Así, el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza cuando la fibra entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra.

Existen básicamente dos modos de extracción posibles en SPME, introduciendo la fibra directamente en la muestra o bien en el espacio de cabeza o *head space*. Louch⁴³ explica la dinámica del proceso de absorción cuando la fibra se introduce directamente en la muestra y confirma la relación lineal que existe entre la cantidad de analito absorbida por la fibra en el estado de equilibrio y la concentración de éste en la muestra.

⁴² PAWLISZYN, Joseph. op. cit 35p.

⁴³ LOUCH, Daniels. Volatil organic Compounds En: Analytical Chemical. England. Vol. 4 No. 17(mar. 1992) p.11.

La cantidad de analito extraída es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra e independiente del volumen de muestra. Esta aproximación no es válida en el caso en que los analitos a determinar tengan valores de la Constante de distribución muy elevados (gran afinidad por la fibra) y se estén utilizando volúmenes de muestra muy pequeños. Otro factor que se debe tener en cuenta es el hecho de que no en todos los tipos de fibras existentes actualmente la extracción de los analitos se realiza mediante un proceso de absorción, para lo cual existen fibras, que se mencionarán posteriormente, en las que la extracción de los analitos se produce mediante un proceso de adsorción⁴⁴.

En SPME también se debe tener en cuenta la cinética del proceso ya que los analitos deben ser transportados desde la matriz de la muestra a la fibra en inmersión o desde la matriz de la muestra al espacio de cabeza y de allí hacia la fibra, en el caso de que la extracción se realice mediante extracción del espacio de cabeza de la muestra (HS-SPME). Para aumentar la velocidad de la extracción es necesario utilizar un sistema de agitación de manera que se facilite la difusión de los analitos hacia la superficie de la fibra. Esto no es necesario con muestras gaseosas ya que la propia convección del aire es suficiente para llegar al equilibrio de forma rápida. En muestras líquidas, sin embargo, se han utilizado diferentes modos de agitación como por ejemplo barras magnéticas agitadoras, ultrasonidos o movimientos de la fibra o del vial. Estos sistemas de agitación sirven para disminuir el efecto causado por la zona estática que se forma alrededor de la fibra y que disminuye la velocidad de extracción, así como para compensar los bajos coeficientes de difusión de las matrices líquidas⁴⁵. La agitación con barras magnéticas es la más frecuente aunque algunos autores han comparado los diferentes modos de agitación y, según ellos, el más efectivo es la agitación por ultrasonidos pero tiene como inconveniente que debido a la elevada cantidad de energía suministrada, se produce un calentamiento de la muestra que puede provocar la degradación de los analitos⁴⁶. En consecuencia, la eficacia de la extracción depende del coeficiente de partición o de distribución, que es un parámetro característico de cada pareja analito fibra y que describe las propiedades del recubrimiento de la fibra y su afinidad para cada analito.

2.7.2 Etapas de la técnica de SPME. En el proceso de SPME se pueden diferenciar principalmente dos etapas. Una primera etapa de extracción en la que la fibra recubierta del polímero se pone en contacto con la muestra durante un tiempo y temperatura determinadas, de manera que se produce una migración de los analitos desde la solución a la fibra hasta que se alcanza la situación de

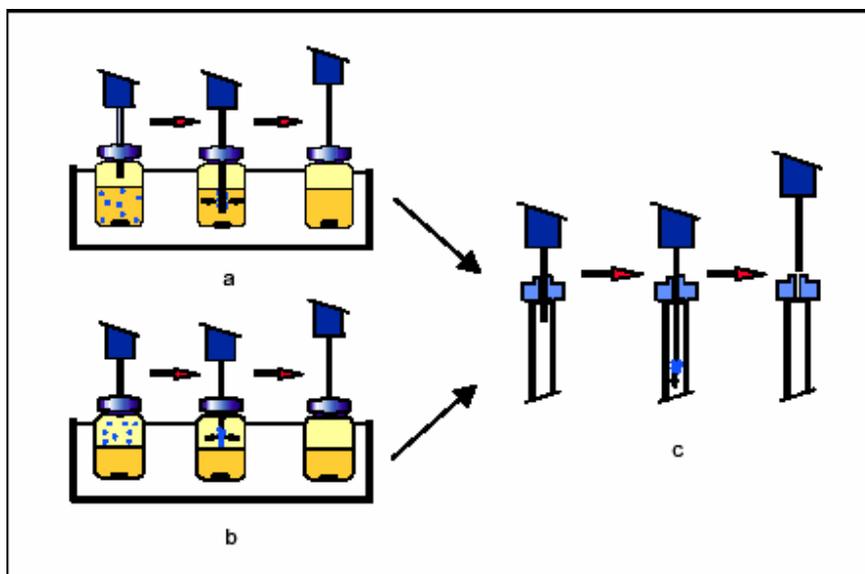
⁴⁴ HAAGEN, Smit. op. cit p.25

⁴⁵ PAWLISZYN, Joseph. op. cit p. 43

⁴⁶ Ibid, p.43

equilibrio. Después de esta primera etapa, se realiza la desorción de los analitos retenidos por la fibra. Como se ha comentado en el apartado anterior, existen dos formas básicas de realizar la extracción en SPME: extracción por inmersión directa o bien del espacio de cabeza. El modo de extracción Head Space – Micro Extracción en Fase Sólida (HS-SPME) permite proteger la fibra de estos compuestos de elevado peso molecular u otras interferencias no volátiles. Además permite modificar la matriz de la muestra, como por ejemplo variando el pH, sin dañar la fibra. En la figura 3 se muestra una ilustración del proceso de SPME por inmersión y espacio de cabeza.

Figura 3. Esquema del proceso de SPME-GC a) inmersión directa; b) HS-SPME; c) Desorción Térmica en CG



En lo que respecta a la etapa de desorción, ésta se realiza térmicamente, si la SPME se acopla a la GC,⁴⁷

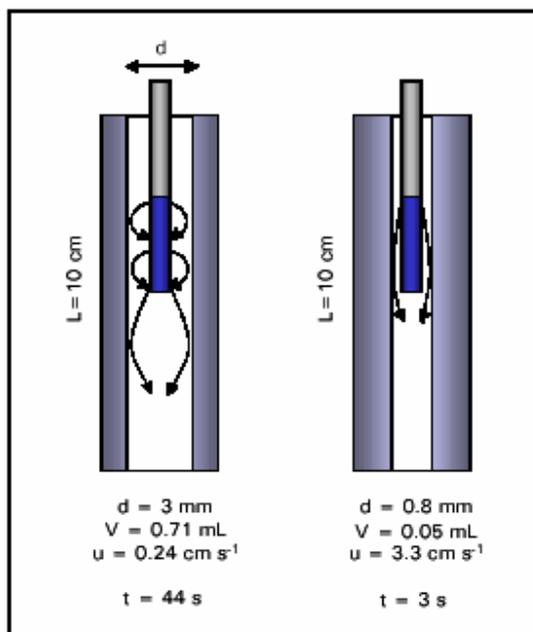
La forma más habitual de llevar a cabo la desorción de los analitos es térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases, como se puede ver en la figura 3, de forma que al aumentar la temperatura la afinidad de los compuestos por la fibra disminuye y los analitos son introducidos en la columna analítica por el flujo del gas portador.

Además, el diámetro del *liner* de dichos inyectores debe ser lo más similar posible al diámetro de la fibra para asegurar una transferencia rápida de los analitos

⁴⁷ GERECKE, Alex. Et al. op.cit. p.98

desde el inyector a la columna. En la figura 4 se puede observar el efecto del volumen del glass liner en la desorción⁴⁸. La fibra debe quedar situada en el centro del inserto durante la desorción para que se produzca un calentamiento rápido y reproducible⁴⁹.

Figura 4. Efecto del volumen del Glass liner en la desorción térmica en GC



2.7.3 Tipos de fibras en SPME. La extracción de los analitos de la muestra mediante las fibras de SPME se debe principalmente a fenómenos de absorción y adsorción en el cuadro 6 se definen las principales diferencias entre estos fenómenos.

⁴⁸ PAWLISZYN. J. op. cit 58p

⁴⁹ Ibid, p.65

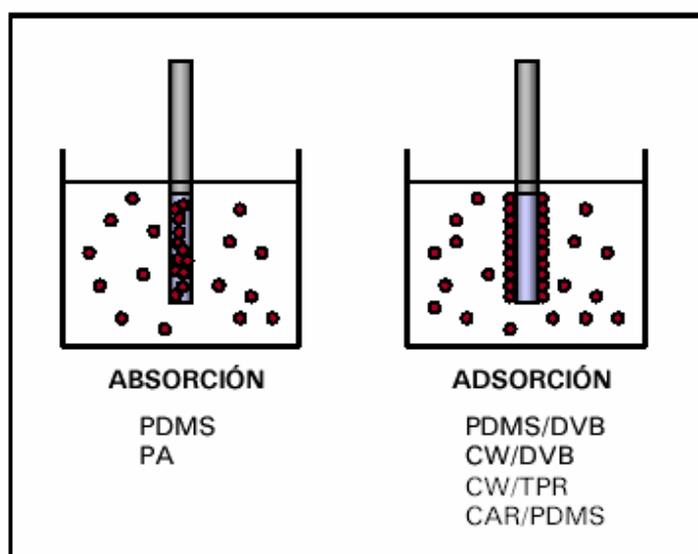
Cuadro 6. Fibras adsorbentes vs fibras absorbentes

Fibras de tipo adsorbente	Fibras de tipo absorbente
<p>Interacciones físicas o químicas con los analitos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fibras de Material poroso • Tienen gran superficie de área • Se pueden derivatizar químicamente <p>Los analitos compiten por sitios en la fibra</p> <p>Las fibras tienen una capacidad limitada</p>	<p>Los analitos son extraídos por partición</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fase líquida • Retiene los analitos por el espesor de la capa <p>Los analitos no compiten por sitios</p> <p>Las fibras tienen alta capacidad de extracción de analito</p>

Fuente: Supelco

En la figura 5 se clasifican las fibras comerciales según si el proceso de extracción se produce mayoritariamente por absorción o adsorción.

Figura 5. Clasificación de las fibras de SPME por absorción o adsorción



Actualmente hay fibras con diferentes recubrimientos de manera que la técnica de SPME puede usarse para determinar un amplio grupo de compuestos. Los primeros recubrimientos comercializados fueron los de tipo absorbente como polidimetilsiloxano (PDMS) y poliácido acrílico (PA) y los recubrimientos adsorbentes

han ido aumentando progresivamente y en la actualidad cubren un amplio conjunto de aplicaciones; para lo cual se utilizan recubrimientos polares como Carbowax (CW), Carboxen y divinilbenceno y recubrimientos apolares como PDMS, además, los espesores de los recubrimientos varían de acuerdo a la necesidad análisis y así mismo a la constante de distribución, masa molecular y volatilidad de los analitos. Como consecuencia la combinación de dos o más de estos recubrimientos trae ventajas de polaridad, selectividad y/o especificidad de las fibras hacia los analitos, es decir, las fibras deben ser escogidas según las necesidades en función de peso molecular y polaridad de los analitos, en los cuadros 6 y 7 se muestran los diferentes tipos de fibras con sus respectivos usos.

En esta investigación se utilizó la fibra de tipo adsorbente de CAR/PDMS debido a la propiedades de extracción de sus recubrimientos ya que posee un área amplia de superficie conformada en un gran porcentaje por micro poros que no están sellados y presentan forma cónica lo que permite que los analitos con mayor afinidad atraviesen completamente el poro a consecuencia de las fuerzas de atracción de Van der Waals y puentes de hidrógeno, así mismo la forma cónica del micro poro mejora el proceso de desorción de los analitos en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases. En general, en este tipo de fibras, los coeficientes de distribución de los analitos son mayores que los que presentan las fibras de absorción. El principal inconveniente es el intervalo lineal dinámico, que es menor que en las fibras de absorción, y los problemas de desplazamiento que presentan ⁵⁰.

⁵⁰ PAWLISZYN, Joseph. op. cit p.57

Cuadro 7. Fases estacionarias más utilizadas en SPME

Fase estacionaria/ espesor	Analitos	Polaridad	Uso recomendado
PDMS			
100 μm	Volátiles	No polar	GC/HPLC
30 μm	Semivolátiles apolares	No polar	GC/HPLC
7 μm	Semivolátiles apolares. Polaridad media	No polar	GC/HPLC
PDMS/DVB			
65 μm	Volátiles polares	Bipolar	GC
60 μm	No volátiles	Bipolar	GC/HPLC
POLIACRILATO			
85 μm	Semivolátiles polares	Polar	GC/HPLC
CARBOXEN/PDMS			
75 μm	Gases y analitos de bajo peso molecular	Bipolar	GC
CARBOWAX(CW). CW/DVB			
65 μm	Analitos polares	Polar	GC
CW/RESINA TEMPLADA			
50 μm	Surfactantes	Polar	HPLC

Fuente: Hincapié A.⁵¹

⁵¹ HINCAPIÉ, Astrid. Análisis y comportamiento de compuestos orgánicos volátiles (COV) en las emisiones de biogás proveniente del relleno sanitario Doña Juana. Universidad de los Andes. Bogotá. 2001. 42p.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Esta investigación descriptiva proporciona información sobre el estado y tratamiento de los residuos sólidos en el relleno Sanitario Antanas relacionado con el biogás; estableciendo parámetros de referencia para servicio ambiental.

El relleno sanitario Antanas se ubica a 10 Km. al norte de la ciudad por la vía que de Pasto conduce al municipio de Buesaco a partir del punto denominado Chapultepec. El sitio de estudio es de una hectárea y media; y la posible homogeneidad en la disposición de los residuos sólidos en el relleno Sanitario permitió elegir tres unidades experimentales escogidas al azar, en este caso las chimeneas de biogás, que se distribuyen estratégicamente de extremo a extremo en el relleno Sanitario. (Anexo 1)

Después de haber estandarizado la técnica de muestreo y análisis Instrumental se realizó el estudio cromatográfico del biogás emanado por las chimeneas en un período de tiempo de 6 semanas (30 días hábiles)

Se realizó el muestreo a las unidades experimentales escogidas según se explicó antes las cuales se denominaron A, B, C. Por cada unidad se recolectaron 30 datos en 2 horarios distintos; Mañana (M) y Tarde (T) para un total de 90 muestras, de modo que se obtenga reproducibilidad en los datos. Como se indica en el cuadro 8.

Cuadro 8. Datos del Muestreo

Día	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
A	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T
B	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T
C	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T	M	T

3.1 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MUESTREO

3.1.1 Diseño del recipiente de recolección de biogás. El análisis de matrices gaseosas requiere un sistema adecuado de muestreo debido a sus propiedades físicas como la alta presión de vapor que les permite una rápida evaporación y dispersión de los mismos a la atmósfera lo que dificulta su recolección a condiciones normales por lo anterior fue necesario diseñar un recipiente que cumpla las necesidades mínimas de extracción, almacenamiento y conservación de la muestra de biogás. Para lo cual se utilizaron cilindros en acero inoxidable de 2 litros de capacidad, provistos de una llave de material galvanizado con cierre hermético (Figura 7); se acoplo a la misma una extensión para extraer el aire del

cilindro con una bomba de vacío a -22psi antes del muestreo, como se indica en el figura 6. Una vez vaciado los cilindros se procedió a recolectar una muestra de biogás proveniente de las emanaciones de las chimeneas en un tiempo de 30 minutos, la entrada de biogás de la chimenea hacia el cilindro se produce hasta que la presión interna del cilindro sea igual a la presión atmosférica, es decir es consecuencia de la diferencia de presiones. Así mismo a la extensión de la llave hermética del cilindro se le adaptó un septum de material de silicona inerte para facilitar la extracción de los analitos de la muestra de biogás por técnica SPME en el laboratorio de cromatografía de gases después de realizado el muestreo en el Relleno Sanitario Antanas.

Figura 6. Vaciado del cilindro de acero inoxidable

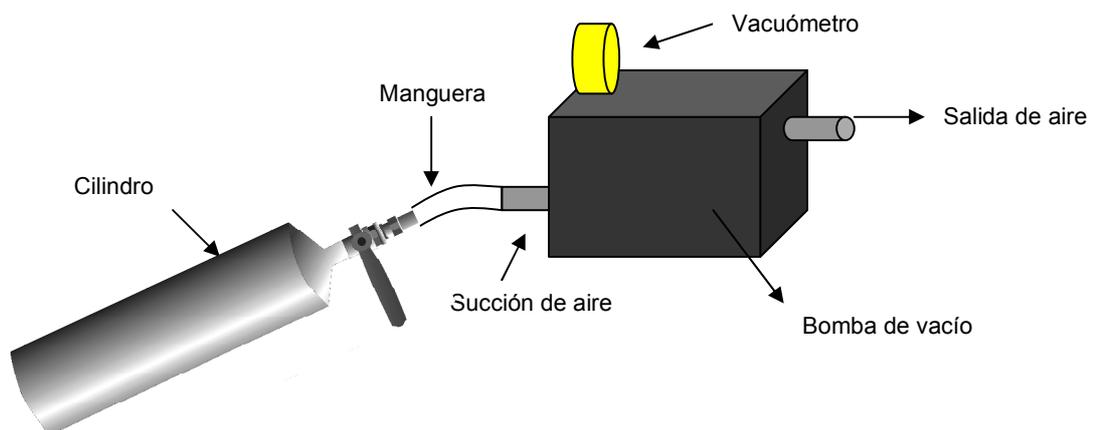


Figura 7. Cilindro de muestreo



3.1.2 Medición del flujo de biogás en la chimenea. Es de gran importancia determinar el flujo de biogás para tener idea de la emisión de COV a la atmósfera; para esto se midió el flujo utilizando un flujómetro de película de jabón que se emplea para medir flujos bajos (puede medir flujos del orden de 0.1ml/min.) que consta de una bureta graduada de cero a 25cc con dos desprendimientos ubicados en la parte superior e inferior de la bureta figura 6. Para llevar a cabo la medición del flujo en las chimeneas se conecto una manguera de 3mm de diámetro interno entre el flujómetro y la chimenea de manera que el gas fluya espontáneamente moviendo la pompa de jabón, de esta manera se obtienen resultados experimentales de volumen por unidad de tiempo.

Figura 8. Medición del Flujo. Flujometro



El tiempo de muestreo de biogás al cilindro se estableció mediante un sistema que consta de un flujómetro con dos desprendimientos laterales que se conectan independientemente, uno a la chimenea y el otro al cilindro con previo vació; de esta manera por diferencia de presión el cilindro succiona biogás desde la chimenea al cilindro pasando por el flujómetro de modo que el biogás movilice la pompa de jabón para controlar y determinar el tiempo total de muestreo manipulando la llave de cierre hermético del cilindro. Estos resultados se establecieron cuando la pompa de jabón en el flujómetro se desplazó a un volumen constante. Figura 9

Figura 9. Determinación del tiempo de muestreo



3.1.3 Descripción de los Sitios de recolección de las muestras. Las muestras de biogás se tomaron en las chimeneas a las cuales se les acoplo previamente un dispositivo plástico para confinar el biogás emanado por las mismas y que fluye espontáneamente a la atmósfera por efecto de la presión interna del relleno sanitario. Una vez confinado el biogás y después de dos días de purga se procedió a recolectar la muestra de biogás con el cilindro de acero inoxidable de modo que todo el flujo entre por succión al mismo como se indica en la figura 10.

Figura 10. Muestreo de Biogás a) en Chimenea en levantamiento, b) chimenea clausurada

a)



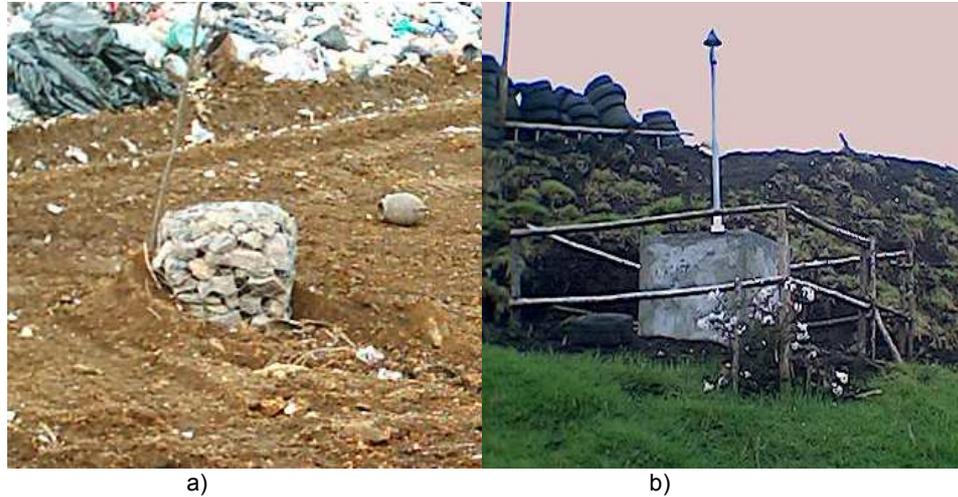
b)



La chimenea **A** ubicada en la parte superior derecha esta actualmente en proceso de clausura; la chimenea **B** localizada en la parte central esta en levantamiento porque aun hay disposición de residuos sólidos; y la chimenea **C** ubicada en la parte inferior izquierda esta clausurada, de este modo con la comparación de las chimeneas en los diferentes estados mencionados se evaluó la homogeneidad del relleno sanitario.

Las muestras de biogás, se recolectaron de las chimeneas las cuales tienen una dimensión de 1 metro cuadrado y la profundidad de estas depende de la altura del relleno que va desde 15 a 20m; la chimenea esta constituida por roca (piedra rajón) desde el fondo hasta la superficie del relleno de modo que el biogás se drena sin mayor dificultad por las rocas hacia la atmósfera; llamado este sistema, *extracción pasiva*. Figura 11.

Figura 11. Chimeneas del Relleno Sanitario Antanas. a) chimenea en levantamiento, b) chimenea Clausurada



3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de biogás recolectadas con el cilindro, en el relleno sanitario, se llevaron al laboratorio de cromatografía de gases de la Universidad de Nariño en el cual por técnica SPME y mediante uso de la fibra CARBOXEN/PDMS $75\mu\text{m}$ se extrajeron los analitos y se analizaron por Cromatografía de gases con detector FID con un Cromatógrafo de Gases GC-17A SHIMADZU dotado con un puerto de inyección split/splitless. Los compuestos se identificaron comparando los tiempos de retención obtenidos durante el análisis con los tiempos de retención de un estándar de COV (mezcla 2 de COV. Supelco, Bellefonte, PA, USA) figura 12.

Figura 12. Cromatografo de Gases



Para determinar la curva de Van Deemter se hizo necesario identificar el pico C-18 de la mezcla de estándares de n-parafinas (Supelco, Bellefonte, P.A. n-parafinas mix 1ml) para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas GCMS-QP5000 SHIMADZU GAS CHROMATOGRAPH MASS SPECTROMETER dotado con un puerto de inyección split/splitless. Para los análisis cromatográficos se utilizó una columna DB-20 (20% fenil y 80% dimetilxilosano) de longitud de 30 metros, 0.25mm de diámetro interno y 0.25 μ m de espesor de fase estacionaria ya que esta columna presentó mayor resolución para muestras gaseosas de relleno sanitario que la columna DB-5 (5% fenil y 95% polidimetilsiloxano) presentes en el laboratorio de cromatografía de gases de la Universidad de Nariño.

Debido a problemas de sensibilidad en el detector masas y para verificar los resultados de cualificación obtenidos del biogás por CG/FID en el laboratorio de cromatografía de gases de la Universidad de Nariño se solicitó servicios de análisis cromatográfico de presencia o ausencia de compuestos orgánicos volátiles a la Universidad de los Andes (C.I.I.A) . El análisis solicitado se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890, dotado con puerto de inyección split/splitless, una columna SPB-624 (6% Cianopropilfenil – 94% dimetilsiloxano copolímero), de 60m por 0.32mm (diámetro interno) por 1.80 μ m (espesor de la fase estacionaria) y un detector selectivo de masas (MSD) HP 5972 operado en el modo de barrido total (full scan). La línea de transferencia y la cámara de ionización se mantuvieron a 260°C y 170°C, respectivamente y un rango de masas m/z= 30-600. La programación de temperatura del horno fue: 45°C a 5°C/min hasta 250°C. Los compuestos se identificaron comparando los tiempos de retención obtenido durante el análisis con los tiempos de retención de un estándar de COV (EPA502/524 ORGANIC CALIBRATION MIX A SUPELCO) y realizando comparación con la biblioteca WILEY275.

3.3 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA

3.3.1 Determinación de Condiciones Cromatográficas

3.3.1.1 Tiempo muerto. Se determinó esta primera condición cromatográfica por inyección de 1 μ l de gas butano proveniente de un encendedor comercial con una jeringa HEWLETT PACKARD (HP) de 10 μ l en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases con detector FID con una razón split de 200:1, una isoterma de 25 °C, un flujo total de entrada de columna de 52ml/min y se varió el flujo interno del gas de arrastre en la columna con valores de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml/minuto. Este procedimiento se realizó 3 veces por cada valor de flujo interno para tener confiabilidad en los resultados y así calcular la velocidad lineal en cada caso.

3.3.1.2 Flujo óptimo – curva de Van Deemter. Para determinar el flujo interno óptimo de la columna se tomo como referencia los valores de flujo interno que se evaluaron con el tiempo muerto obtenido en las corridas cromatográficas con gas butano, a partir de esto, se realizaron análisis con una mezcla de estándar n-parafinas (C-6 hasta C-24) permaneciendo constantes el flujo total de 52 ml/min y la relación split de 200:1; para lograr la separación de cada uno de los compuestos del estándar se utilizo GC-FID con una rampa de temperatura del horno que inició a 25 °C @ 1°C /min hasta 40°C @ 2°C /min hasta 200°C; con un tiempo total del análisis 95 minutos se identifico el pico C-18 en el cromatógrama utilizando el detector masas bajo la mismas condiciones cromatográficas de GC-FID. Con los tiempos de retención y anchos de pico obtenidos para cada valor de flujo interno se procedió a calcular el número y la altura de los platos, con esta relación de datos se procedió a graficar altura del plato teórico vs velocidad lineal obtenida en el punto anterior.

3.3.1.3 Determinación de la Señal Ruido. Se determinó la señal ruido mediante corridas con gas de arrastre (blanco), se realizaron 10 corridas con el fin de encontrar con precisión los valores correspondientes a la ecuación 1 en las condiciones cromatográficas encontradas anteriormente.

$$LD = Sb + K Sb \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde,

LD= límite de detección

K= constante que es igual a 3 según criterio analítico

Sb= señal del blanco

Para encontrar el límite de detección fue necesario preparar estándares de calibración; para este efecto se utilizo la mezcla 2 de COV (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Se prepararon estándares de 0.5, 1 y 3ppm; a partir de una solución stock de 400ppm. Se expuso la fibra a estas concentraciones por *heade space* y se analizaron por GC-FID los cromatogramas obtenidos se compararon con la señal del blanco encontrada.

3.4 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA SPME

3.4.1 Determinación del tiempo de extracción de la Fibra. El tiempo óptimo de extracción se determinó mediante exposición de la fibra de CARB/PDMS 75 μm por técnica head space en intervalos de tiempo de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 120, 240, 360 minutos para lo cual se utilizó 5ml de una concentración intermedia (30 ppm) de estándar mezcla 2 de COV's (Supelco, Bellafonte,USA), se mantuvo la temperatura promedio de 30 °C en el sistema conservando las condiciones del muestreo del biogás. Se analizaron los cromatogramas obtenidos por FID y se graficó área total vs tiempo de extracción.

Debido a las características físicas de la muestra (estado gaseoso) no se tuvieron en cuenta algunas condiciones de optimización de extracción por fibra como pH, adición de sal y agitación⁵²; pero se evaluaron otras condiciones como el tiempo óptimo de extracción de la fibra, determinación de la curva de calibración y tiempo de almacenamiento de la muestra en el cilindro de acero inoxidable; además se mantuvo constante la temperatura del sistema (30°C), con el fin de validar la técnica de muestreo y análisis cromatográfico.

3.4.2 Curva de calibración

3.4.2.1 Método Estándar Externo por SPME. El método de estándar Externo es usado para matrices gaseosas como las muestras provenientes de las emanaciones del relleno sanitario. Para este estudio fue necesario preparar estándares de calibración y para este efecto se utilizó la mezcla 2 de COV's (SUPELCO, BELLEFONTE, PA, USA); con la solución stock de 400ppm del estándar se preparó patrones de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, ppm. Para la extracción de los analitos del estándar se procedió a calentar el vial que contenía 5ml del estándar a 30 °C durante 10 minutos en un baño de agua para asegurar que las sustancias volátiles se transfirieran y quedaran en el head space (espacio de cabeza) con el dispositivo de extracción manual se perforó el septum del vial de capacidad de 10ml y se expuso la fibra CARD/PDMS durante 10 minutos. Posteriormente se realizó la inyección del estándar en el cromatógrafo donde se desorben y se transfieren los analitos a la columna cromatográfica para su separación y posterior identificación en el detector FID, la fibra permaneció 10 minutos en el puerto de inyección para asegurar la desorción de los analitos. En la figura 13 se muestra el montaje de extracción head space para los estándares.

Con los datos obtenidos en las corridas cromatográficas después de analizar las muestras patrón por quinta vez según el coeficiente de variación, se graficó la curva de calibración (área cromatográfica vs concentración) la cual se utilizó para encontrar las concentraciones aproximadas de algunos compuestos identificados en las muestras de biogás en unidades de microgramos (μg). Una vez determinado el rango lineal de las curvas de calibración se procedió a encontrar el límite de confianza y la reproducibilidad de los tiempos de retención para los compuestos del estándar, así mismo se determinó límite de confianza y reproducibilidad para las áreas cromatográficas como se indica en las ecuaciones 2 y 3, con el fin de dar soporte estadístico a los resultados experimentales encontrados.

⁵² PAWLISZYN. J. op. cit 57p

$$LC = (t * s)/\sqrt{N} \quad \text{donde,} \quad \text{Ec. (2)}$$

LC : limite de confianza,

t : dato de la tabla de distribución t de student

s: desviación estándar

N: número de datos

$$Cv = (s/X)*100 \quad \text{donde,} \quad \text{Ec.(3)}$$

Cv: Coeficiente de variación

X: promedio de datos

Figura 13. Extracción *headspace* con fibra



3.4.2.2 Método del estándar externo por inyección. Así mismo se realizó una curva de calibración con inyección de 0.2 μ L de cada una de las concentraciones del estándar Mezcla 2 de COV's (SUPELCO, BELLEFONTE, PA, USA) bajo las mismas condiciones cromatográficas y estadísticas que se presentaron anteriormente. Con los datos obtenidos de las corridas cromatográficas se realizó una curva de calibración de las áreas cromatográficas obtenidas vs la cantidad de analito en unidades de nanogramos (ng).

3.4.3 Determinación de la Estabilidad del Contenido de COVNM vs el Tiempo de Almacenamiento de la Muestra en el Cilindro. Se realizó un ensayo de seguimiento de una muestra tomada en una chimenea escogida al azar (chimenea lateral derecha) para observar el comportamiento en el tiempo en cuanto a la

disminución en la cantidad y la concentración de los analitos. El procedimiento fue tomar una muestra de biogás en la chimenea, asegurar la llave de paso del cilindro, y analizarla en el laboratorio después de dos horas de su toma; se escogió este periodo de tiempo porque una hora es el tiempo que se demora el transporte en llegar al laboratorio desde el relleno sanitario y la otra hora mientras se preparan las condiciones del equipo, se corre un blanco de columna y de fibra por seguridad. Se analizó la misma muestra por detector FID durante varias horas y días en la misma semana para saber cual era su comportamiento y según esto saber cuantas muestras deben tomarse en un día para tener un análisis confiable.

3.5 EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS

La extracción de los compuestos orgánicos volátiles recolectados en el cilindro se realizó por micro extracción en fase sólida (SPME); la fibra se expuso en el cilindro por perforación de un septum inerte a los analitos durante 10 minutos como se observa en la figura 14. La fibra con los analitos absorbidos se expuso en el puerto de inyección a 200 °C en el modo *split* para desorberlos y analizarlos por detector FID. Antes de cada extracción se corrían blancos tanto de columna como de fibra para verificar la ausencia de contaminantes en el sistema de extracción (SPME) y de análisis anteriores.

Figura 14. Fibra de SPME en el Cilindro



La fibra permaneció en el puerto de inyección durante 10 minutos y la corrida cromatográfica fue de 55 minutos, los analitos se desorbieron como se observa en la figura 15.

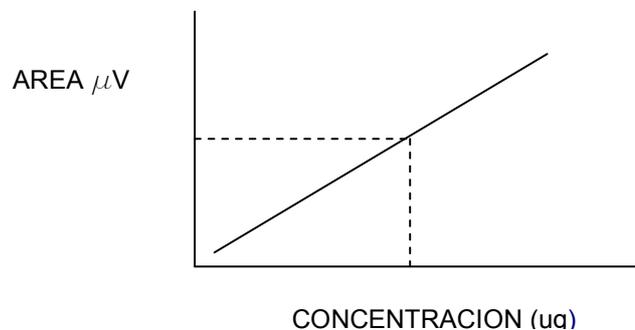
Figura 15. Fibra de SPME en el puerto de inyección del cromatógrafo de Gases



Para identificar los analitos de la muestra de biogás se utilizó la técnica de comparación de los tiempos de retención con los tiempos de los compuestos presentes en el estándar de acuerdo al límite de confianza encontrado en el numeral 3.4.2.1

Para la semicuantificación se utilizó la curva de calibración encontrada para cada uno de los compuestos presentes en el estándar en unidades de μg existentes en 5ml de *head space* y por extrapolación de las áreas cromatográficas de los compuestos cualificados en la muestra de biogás se encontró la concentración de biogás en μg para cada uno de los compuestos como se indica en la figura 16. posteriormente esta cantidad se relaciono con el volumen del cilindro (2 litros) para obtener la concentración total de cada COV en unidades de $\mu\text{g/l}$.

Figura 16. Semicuantificación por extrapolación de Área (μV) vs Concentración (μg)



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan de acuerdo al desarrollo de la metodología

4.1 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE MUESTREO

4.1.1 Diseño del recipiente de recolección de biogás. En un principio la metodología de muestreo se pensó en base a un recipiente de vidrio llamado “botella de Giggenbach” el cual es utilizado específicamente para extraer gases volcánicos en solución de KOH por succión. La botella es de material de vidrio pyrex con una válvula de teflón que proporciona cierre hermético (figura 17) la dificultad que presentó la botella principalmente es la extracción por técnica SPME del biogás insoluble en KOH después de su recolección en campo, aunque se conoce que para analizar por cromatografía de gases la fase gaseosa presente en la botella se puede utilizar la técnica de contra aire. Por otra parte al tratarse de un recipiente traslucido la muestra de biogás se puede degradar fácilmente con la luz; además dependiendo de las condiciones de preservación de la muestra como temperatura y luz los analitos pueden adherirse a las paredes del recipiente disminuyendo la concentración de los mismos en el momento del análisis obteniendo resultados poco confiables. Por último el recipiente de vidrio por ser material frágil presenta inconvenientes de transporte y el vacío es limitado.

Figura 17. Botella de Giggenbach



En consecuencia, se diseñó un recipiente que descartara la mayoría de inconvenientes anteriores pero que cumpliera la función de extraer la muestra.

4.1.2 Medición del Flujo de Biogás de la Chimenea. El flujo de biogás emanado por la chimenea se determinó en época de verano entre los meses de febrero – abril y en época de invierno entre los meses de octubre – Diciembre. Las lecturas volumétricas con respecto al tiempo se midieron con un flujómetro de película de jabón, el cual por diferencia de presión empuja la burbuja de jabón debido a la salida de biogás a la atmósfera; los resultados obtenidos reportan flujos bajos y al

mismo tiempo no son constantes a causa de factores como el clima, la presión interna del relleno y la difusión de los gases hacia la atmósfera por sitios diferentes a las chimeneas, pues puede haber chimeneas obstruidas por movimientos de acomodación de los residuos sólidos lo que hace buscar otras alternativas para poder salir del suelo. Esto sucede con más frecuencia cuando hay periodos secos, pues los intersticios se encuentran libres de humedad lo que facilita aun más la salida de biogás como se observa en la Figura 18 para flujos mayores en época de verano y flujos bajos en la época de invierno en la figura 19. Las graficas ilustran la variación del flujo con respecto al tiempo.

Figura 18. Comparación del flujo de biogás con respecto al tiempo en época de verano

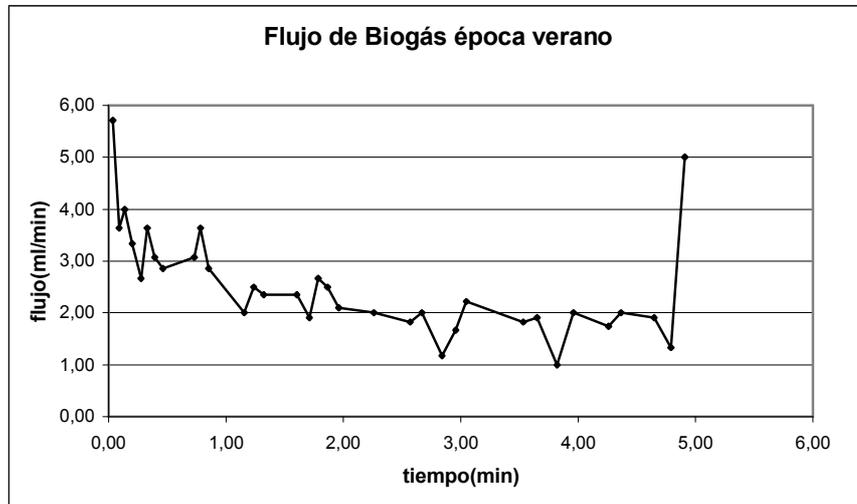
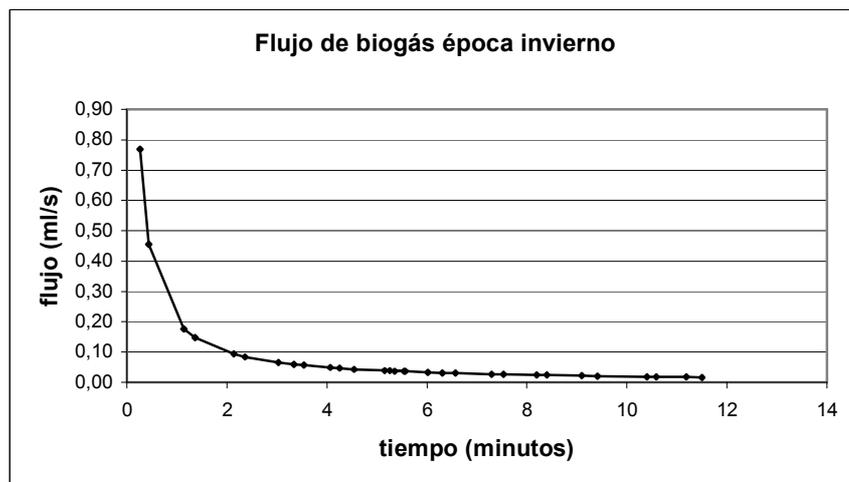


Figura 19. Comparación del flujo de biogás con respecto al tiempo en época de invierno



El valor estimado del flujo de biogás a la atmósfera por parte de las chimeneas es de 78.3 ml/s, este valor es un promedio de los resultados obtenidos relacionado con el número total de 29 chimeneas existentes en el relleno sanitario; se puede aproximar este valor debido a la homogeneidad del mismo. Sin embargo dar la emisión total de biogás a la atmósfera sin tener experiencia resulta arriesgado por lo tanto esta investigación se limitó a dar la tasa de emisión que aportan las chimeneas en términos generales.

El tiempo de muestreo promedio establecido para el sistema que se indica en la figura 9 es de 30 minutos; tiempo suficiente para que los compuestos del biogás presentes en la chimenea ingresen al cilindro y esta sea una muestra representativa. Los 30 minutos de muestreo se establecieron entre un flujo inicial de 0.08ml/s y un flujo final de 1.66ml/s de entrada de biogás al cilindro dependiendo de la época y del clima del día.

4.2 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA

4.2.1 Determinación de condiciones cromatográficas. Como se pudo indicar en los antecedentes el análisis de COV en Colombia solo se ha trabajado CG/MS con técnica SPME por lo tanto y como se anoto en los objetivos esta investigación se encamina al análisis de COV con técnica SPME y CG/FID, en consecuencia surgió la necesidad de establecer condiciones cromatográficas para estandarizar la técnica de análisis cualitativo y semicuantitativo con el fin de estudiar la composición del biogás emanado por las chimeneas del relleno sanitario Antanas.

4.2.1.1 Tiempo muerto. La columna cromatográfica utilizada para esta investigación es medianamente polar porque esta constituida por una fase estacionaria de 20% fenil y 80% polidimetilsiloxano con diámetro interno de 0.25mm y un espesor de la fase de 0.25 μ m, por la característica química de la fase estacionaria se utilizo gas butano en la determinación del tiempo muerto.

Después de realizar 3 corridas cromatográficas de gas butano según el coeficiente de variación encontrado, para cada uno de los flujos evaluados se obtuvo un promedio en el tiempo de retención para el gas butano por cada uno de los valores de flujo. Como se indica en el cuadro 9

Cuadro 9. Estudio de la determinación del Tiempo Muerto

Flujo interno (ml/minuto)	Tiempo muerto (minuto)	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Limite de confianza	Velocidad lineal (cm/s)
0.5	3.594	0.03135	0.87	+ 0.083	13.91
1.0	2.201	0.05796	1.27	+ 0.153	22.71
1.5	1.896	0.012801	0.67	+ 0.033	26.371
2.0	1.352	0.023274	1.72	+ 0.061	36.982

4.2.1.2 Flujo optimo – curva de Van Deemter. En cromatografía de gases capilar el tipo y proporción del flujo interno del gas de arrastre, que para efectos de este trabajo fue helio por ser menos viscoso en comparación con Nitrógeno, puede afectar considerablemente la eficiencia de la columna, esta eficiencia se midió mediante la determinación del número y altura de los platos teóricos del Carbono 18 (C-18) del estándar de n-parafinas mediante la aplicación de las ecuaciones 4 y 5. Los tiempos de retención, anchos de pico, el número y la altura de los platos teóricos obtenidos del C-18 del estándar para cada valor del flujo interno se indican en el cuadro 10. Con estos valores se procedió a graficar altura del plato teórico vs velocidad lineal, la curva de Van Deemter obtenida determina que el flujo interno optimo del gas de arrastre en la columna es de 1.0ml/minuto, como se muestra en la figura 20, a este valor la altura de los platos teóricos es de 0.2123mm y el número de los mismos es de 141282.308, lo cual indica que la columna tiene una eficiencia aceptable.

$$N = 16(w / tr)^2 \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

N: Número de platos teóricos

W: ancho de pico

tr: tiempo de retención

$$H = L / N \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde:

H: altura de plato teórico (mm)

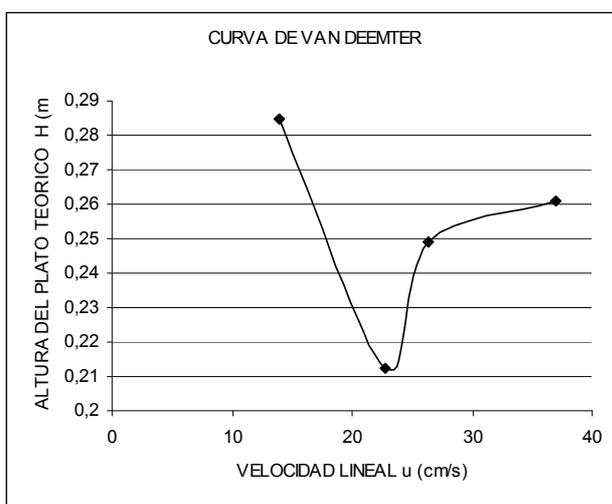
L: longitud de la columna

N: Número de Platos Teóricos

Cuadro 10. Estudio del Flujo Óptimo – Curva de Van Deemter

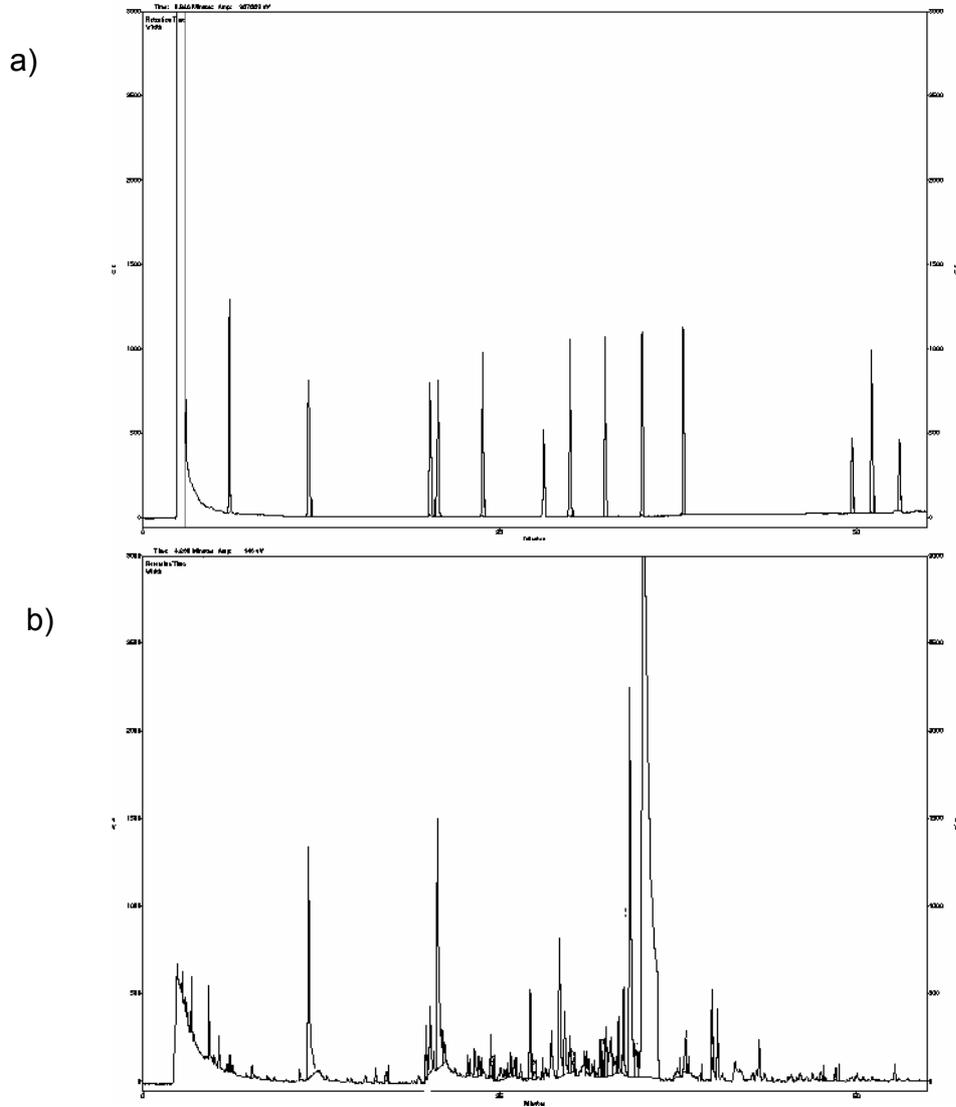
Flujo interno (ml/minuto)	Tiempo de retención c-18 (minutos)	Ancho de pico (minutos)	Numero de platos teóricos	Altura de platos teóricos (mm)	Velocidad lineal tiempo muerto (cm/s)
0.5	35.124	0.433	105281.51	0.2849	13.9
1.0	30.164	0.321	141282.30	0.2123	22.71
1.5	27.324	0.315	120389.17	0.249	26.371
2.0	25.581	0.302	114799.80	0.261	36.982

Figura 20. Flujo Óptimo – Curva de Van Deemter



4.2.1.3 Programación de Temperatura del horno. La programación del horno seleccionada para GC-FID fue: 25°C @ 1°C/min hasta 40°C @ 2°C /min hasta 120°C, tiempo de análisis 55 minutos. Se disminuyó el tiempo del análisis porque al pasar una concentración conocida del estándar Mezcla 2 COV (SUPELCO, BELLAFONTE, USA) el último compuesto del estándar sale a un tiempo de retención de 53.138 minutos por lo tanto la temperatura final de la programación del horno disminuyó a 120 grados centígrados dando lugar a un tiempo total de análisis de 55 minutos. Posteriormente se realizó una corrida cromatográfica con biogás para confirmar el tiempo total del análisis, observando que después de los 55 minutos no se evidenció la presencia de ningún analito. Figura 21.

Figura 21. a) Cromatograma muestra de estándar b) Cromatograma muestra de biogás

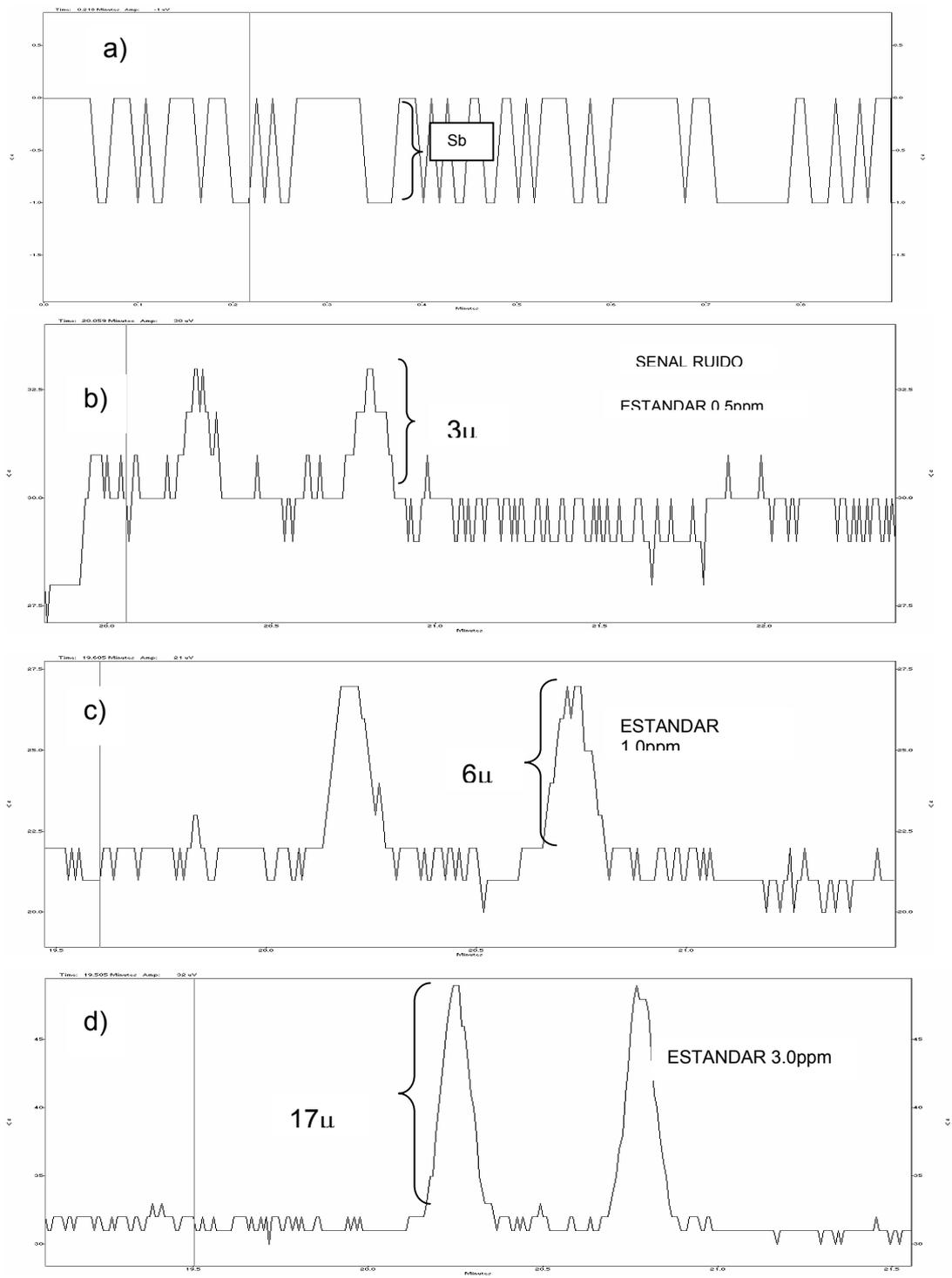


4.2.1.4 Determinación de la Señal Ruido. Con los cromatogramas del blanco se obtuvo los valores de las variables de la ecuación 1 y que así mismo se relacionan en la figura 22. Según lo anterior el resultado de la ecuación 1 es:

$$LD = -1+3(1) = 2\mu V$$

Después de comparar los cromatogramas de los estándares de 0.5, 1.0 y 3.0ppm se determinó que la cantidad mínima detectable de estándar en unidades de ppm para el detector **FID** corresponde a 1ppm como se indica en la figura 22.

Figura 22. Determinación de Señal Ruido y Límite de Detección. (a) Señal del Blanco. (b) estándar 0.5ppm. (c) estándar 1ppm. (d) estándar 3ppm



4.3 ESTANDARIZACIÓN DE LA TÉCNICA SPME

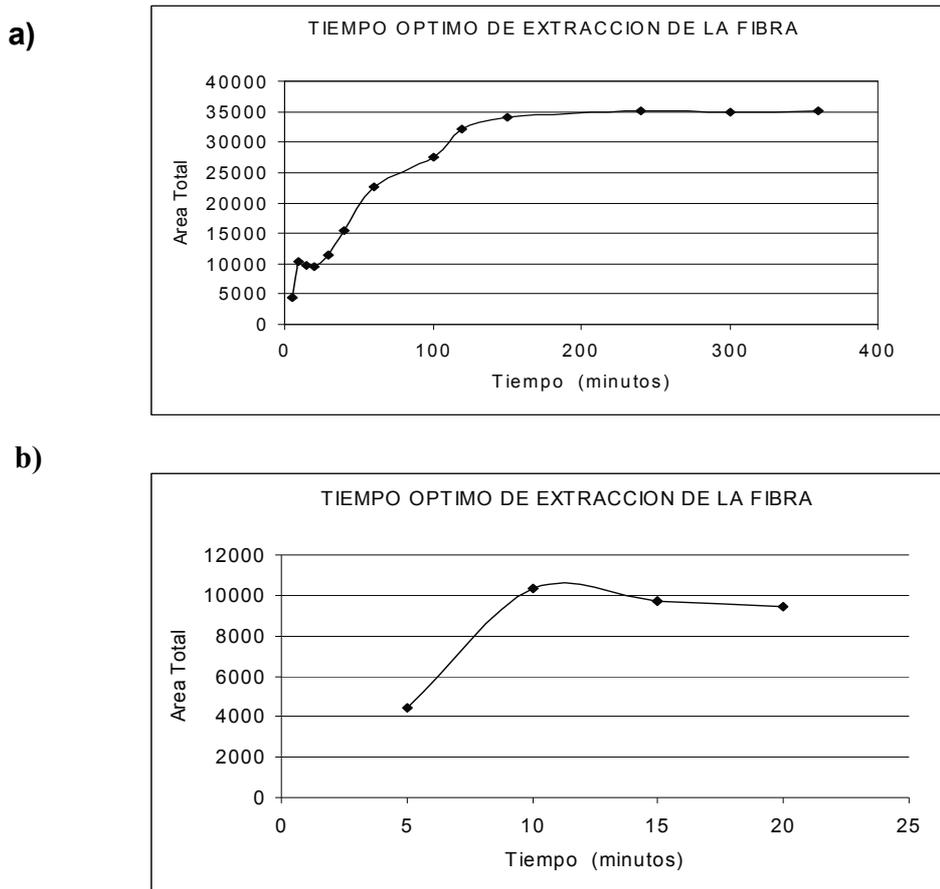
En esta investigación al aplicar la técnica de SPME al análisis de matrices gaseosas como el biogás proveniente de las chimeneas del relleno sanitario Antanas se presentó la dificultad en el proceso de cuantificación por el inconveniente en la preparación de los estándares de calibración en estado gaseoso y el uso del detector FID por lo que se optó estandarizar la técnica por Estándar Externo, conservando las mismas condiciones de muestreo, preparación de muestra y análisis cromatográfico de modo que se obtuvieron resultados reproducibles. La fibra se escogió según la necesidad, en función del peso molecular y la polaridad de los analitos de interés presentes en la muestra de biogás (COVNM) por lo cual se utilizó una fibra con grandes áreas de superficie, como carboxen/PDMS 75 μm que tiene la ventaja de ser bipolar, que permitió extraer analitos volátiles de bajo peso molecular de las muestras biogás los cuales tienen mayor incidencia ambiental.

4.3.1 Determinación del tiempo óptimo de extracción de la Fibra. El tiempo de extracción en SPME es un parámetro muy importante a tener en cuenta. Al desarrollar este método analítico basado en SPME se procedió a determinar el tiempo necesario para llegar al estado de equilibrio que es característico de cada analito-fibra. El tiempo de equilibrio es aquél a partir del cual la cantidad de analito extraída se mantiene constante. Sin embargo, se observó que para algunos compuestos el tiempo necesario para llegar a esta situación es muy elevado por lo que se optó por trabajar en condiciones de no equilibrio y se seleccionó un tiempo de extracción inferior para no alargar el tiempo de análisis. En este caso fue importante controlar estrictamente el tiempo de extracción ya que se observó que en pequeñas oscilaciones en la medida del tiempo pueden variar de forma considerable la cantidad de analito extraída, tal y como se puede observar en la figura 5.

En esta investigación el estudio de la técnica de SPME tiene dos etapas fundamentales la primera corresponde a un pre-equilibrio que oscila en un intervalo de tiempo de exposición de 0 a 120 minutos y una segunda etapa de equilibrio que dura de 150 hasta 360 minutos aproximadamente como se observa en la figura 23a; esto sucede porque cada componente de la muestra posee una constante de distribución que determina el proceso y tiempo de adsorción en la fibra, además de la competencia de cada analito por un sitio en la misma, por lo tanto el uso de la técnica de SPME, la complejidad que representa una matriz gaseosa y el tiempo de extracción de compuestos en la fibra, permite semicuantificar puesto que entre los 10 y 20 minutos de adsorción se asume un error experimental del 30% cuando para cuantificar es admisible un error del 5% desde el punto de vista estadístico. En la presente investigación los 10 minutos de

extracción son óptimos para realizar análisis aproximados en cuanto a la composición y cantidad de las muestras analizadas figura 23b.

Figura 23. Estudio del Tiempo óptimo de Extracción de la fibra carboxen/PDMS 75 μ m (a) Etapas de Pre-equilibrio y etapa de Equilibrio (b) Tiempo óptimo de extracción



4.3.2 Curva de Calibración. La calibración por estándar externo compara la respuesta del detector de la muestra problema con la respuesta de los estándares de calibración. El FID es un detector de alta sensibilidad pues permite detectar los iones de Carbono que se forman durante la combustión a alta temperatura. Sumado a la alta sensibilidad, este detector presenta la característica de poseer un Factor de Respuesta en masa casi idéntico para todos los hidrocarburos. La misma masa de distintos componentes produce la misma intensidad de señal en el detector. Esta característica transforma al FID en un detector de mucha utilidad pues no es necesario conocer la fórmula de un componente para conocer su aporte a la masa total del sistema.

En esta investigación se aprovecha esta característica del detector FID para elaborar la curva de calibración por estándar externo la cual se realizó por la técnica SPME y el método de inyección de estándar.

4.3.2.1 Método de Estándar Externo por SPME. Los datos obtenidos en la corrida cromatográfica después de analizar las muestras patrón por quinta vez, mostraron una reproducibilidad aceptable según la regresión lineal y el coeficiente de variación que no sobrepaso el 5% como se indica en el cuadro 11, así se obtuvo una curva de calibración con un rango lineal dinámico que oscila entre 10 y 80 ppm es decir la razón entre la menor y la mayor masa entre las cuales el factor de respuesta del detector FID para los compuestos es constante, esto es, donde la curva de calibración es lineal con la cual se pudo semicuantificar algunos compuestos orgánicos volátiles generados en el biogás

La reproducibilidad del método con respecto a los tiempos de retención se reporta en el cuadro 12 para diez repeticiones de una concentración de 30ppm de la mezcla de estándares, así mismo se relaciona el límite de confianza dentro del cual oscila el tiempo de retención del analito identificado, de esta manera se tiene la certeza de identificar con precisión el compuesto presente en la muestra de biogás en un tiempo de retención esperado para cada uno de los compuestos presentes en el estándar.

Cuadro 11. Estudio de la reproducibilidad de las áreas para la mezcla de estándares COVNM analizados por CG-FID y SPME

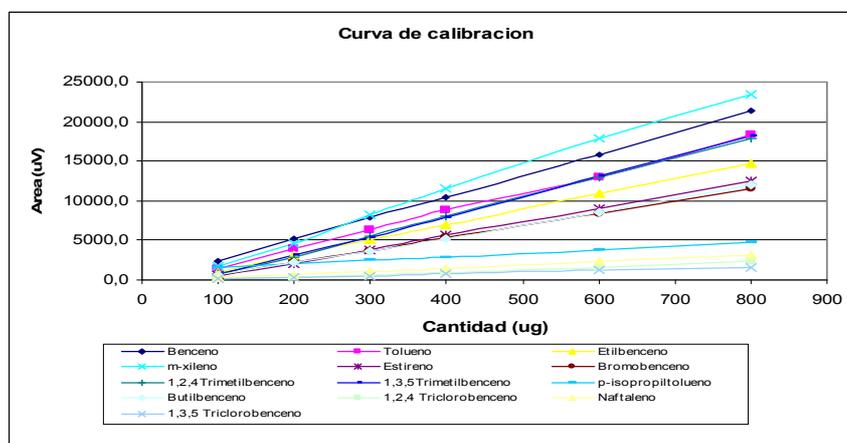
Cantidad, μg	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	M-xileno	Estireno	Bromobenceno	1,2,4,trimetilbenceno	1,3,5 trimetilbenceno	P-isopropiltolueno	Butilbenceno	1,2,4 triclorobenceno	Naftaleno	1,3,5 triclorobenceno
Área total promedio													
100	2424.2	1496.2	1007.4	1666.8	675.2	460.2	773.4	620.0	1614.2	636.4	102.4	243.4	97.0
200	5159.0	3949.2	3134.2	4600.8	2103.8	2287.0	2842.6	3107.8	1987.0	2198.0	367.6	643.8	327.0
300	7958.4	6253.8	5033.0	8233.6	3850.6	3653.8	5552.6	5411.2	2484.0	3676.0	710.0	1054.4	525.2
400	10500.6	8792.2	6946.0	11534.4	5640.2	5347.0	8032.2	7946.6	2895.2	5181.4	985.0	1436.0	736.2
600	15895.8	12976.2	10976.4	17896.0	8975.8	8364.8	12947.0	13057.6	3847.0	8543.8	1646.4	2347.0	1200.2
800	21366.6	18384.2	14671.8	23462.4	12552.6	11481.6	17852.4	18195.8	4729.6	11956.4	2332.4	3206.4	1645.4
Desviación Estándar													
100	15.01	8.90	6.99	1.30	1.92	2.39	3.21	1.58	2.95	2.07	2.30	3.05	1.58
200	70.19	2.77	37.22	2.77	4.44	1.58	124.33	5.63	1.58	1.58	10.74	1.92	1.58
300	127.22	5.02	1.58	2.30	2.07	1.92	2.41	7.33	2.92	173.16	1.58	2.07	3.42
400	25.31	3.35	1.58	3.91	1.92	1.58	1.92	2.41	1.79	240.73	1.58	3.54	2.39
600	1.92	2.39	1.82	2.74	1.92	1.92	1.58	2.07	2.12	2.05	2.41	1.58	3.11
800	2.07	3.96	16.35	41.73	49.72	3.36	3.36	28.10	2.30	47.43	81.80	7.30	5.68
Coefficiente de Variación CV%													
100	0.619	0.595	0.693	0.078	0.285	0.519	0.415	0.255	0.183	0.326	2.248	1.253	1.630
200	1.361	0.070	1.188	0.060	0.211	0.069	4.374	0.181	0.080	0.072	2.921	0.299	0.484
300	1.599	0.080	0.031	0.028	0.054	0.053	0.043	0.135	0.117	4.711	0.223	0.197	0.651
400	0.241	0.038	0.023	0.034	0.034	0.030	0.024	0.030	0.062	4.646	0.161	0.246	0.324
600	0.012	0.018	0.017	0.015	0.021	0.023	0.012	0.016	0.055	0.024	0.146	0.067	0.259
800	0.010	0.022	0.111	0.178	0.396	0.029	0.019	0.154	0.049	0.397	3.507	0.228	0.345
Coefficiente de Regresión Lineal (R)													
	0.9999	0.9987	0.9997	0.9985	0.9994	0.9994	0.9996	0.9997	0.9994	0.9991	0.9987	0.9993	0.9996

Cuadro 12. Estudio de la reproducibilidad en los tiempos de retención por SPME

Estándar COVs 30 ppm	Benceno	Tolueno	etilbenceno	m-xileno	Estireno	Bromobenceno	1,2,4,trimetilbenceno	1,3,5 trimetilbenceno	p-isopropiltolueno	Butilbenceno	1,2,4 triclorobenceno	Naftaleno	1,3,5 triclorobenceno
Media	6.11	11.65	20.20	20.73	23.87	28.16	30.00	32.51	35.09	37.99	49.80	51.19	53.12
Desviación estándar	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.06
Coefficiente de Variación	0.21	0.18	0.13	0.12	0.07	0.25	0.10	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.10
Limite de Confianza	0.03	0.06	0.07	0.07	0.05	0.08	0.08	0.10	0.11	0.11	0.15	0.15	0.15

Con el área total promedio y la cantidad en masa (μg) de los analitos del estándar se realizó la curva de calibración para cada compuesto (figura 24) y se obtuvo regresiones lineales con valores cercanos a uno lo que quiere decir que hay una correlación lineal entre la concentración y el área cromatográfica, esto permitiría cuantificar los compuestos del biogás para cada compuesto según las regresiones halladas como se muestra en el cuadro 11, pero debido al uso de la técnica de SPME, a la calibración por estándar externo y al tiempo en el cual se extraen los compuestos en la fibra estos se semicuantificaron por extrapolación de las áreas cromatográficas de modo que se determinó la cantidad en microgramos de el compuesto identificado por el volumen de biogás presente en el cilindro (2L).

Figura 24. Estudio de las curvas de calibración de los COV presentes en el estándar



4.3.2.2 Método del estándar externo por inyección. Por el método de inyección puede existir la posibilidad de comparar la respuesta en masa (ng) de los analitos extraídos por SPME de la muestra de biogás con la respuesta de la mezcla de estándares por inyección.

Al igual que con la curva de calibración con SPME se realizó una curva de calibración por inyección. Los datos obtenidos de área de cada una de las corridas cromatográficas mostraron una reproducibilidad aceptable y el coeficiente de variación no sobrepasó el 6% como se indica en el cuadro 13, así mismo se estudio la reproducibilidad en los tiempos de retención para determinar el intervalo en el cual se puede encontrar un compuesto de la muestra de biogás, este intervalo lo determina el limite de confianza según el cuadro 14.

Cuadro 13. Estudio de la reproducibilidad de las áreas para la mezcla de estándares de COV's, analizados por CG-FID por inyección

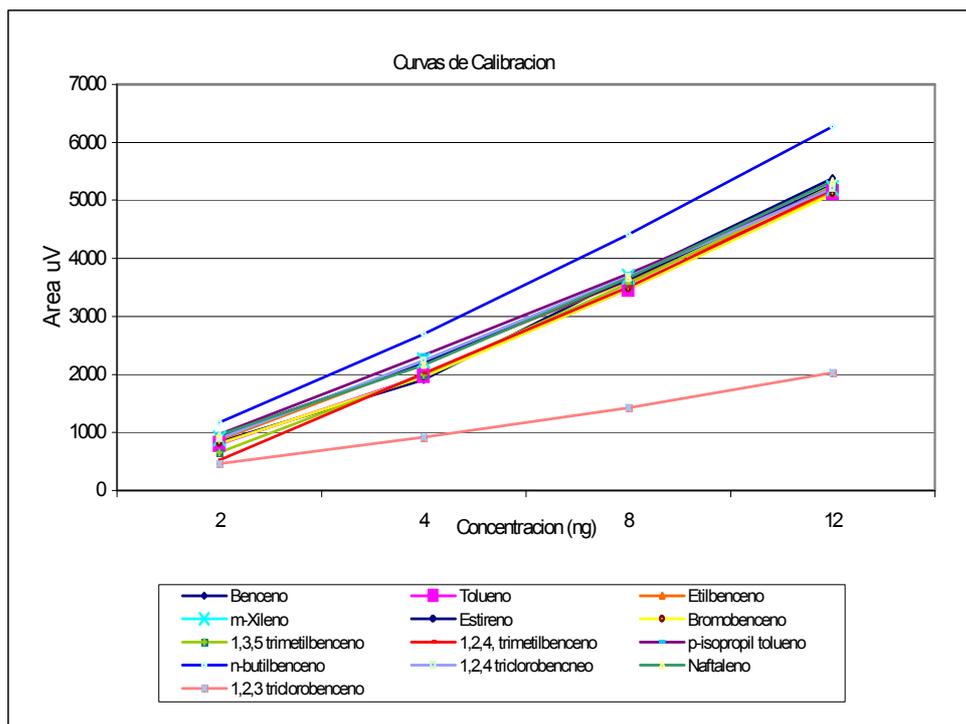
Cantidad, ng	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m-xileno	Estireno	Bromobenceno	1,3,5, trimetilbenceno	1,2,4 trimetilbenceno	p-isopropiltolueno	Butilbenceno	1,2,4 tricloobenceno	Naftaleno	1,3,5 tricloobenceno
Área Total Promedio													
2	838.8	792.8	869.2	896.6	942.8	809.16	651.2	523.6	970.4	1170.3	482.8	949.8	453.8
4	1915.8	1977.6	2205.8	2234.8	2201	1958.16	1995.4	2019	2334	2701.2	996	2158.8	917.2
8	3692.2	3465.2	3612.2	3681.4	3639	3464.24	3562.8	3512	3731	4411	1754.8	3668.2	1428.4
12	5381.8	5142.4	5123.4	5216.2	5266	5115.56	5247.4	5182.4	5209	6273.2	2476.8	5335.4	2032.4
Desviación Estándar													
2	46.91	34.55	41.15	41.39	37.52	6.32	16.93	21.27	44.47	34.21	15.09	46.78	22.04
4	56.33	76.72	76.13	104.96	107.55	31.48	77.99	74.67	65.05	110.28	27.38	73.15	42.17
8	141.33	143.39	140.28	174.87	87.71	105.02	141.83	134.41	44.89	96.63	84.57	57.46	33.51
12	175.15	226.01	97.00	241.18	202.00	55.58	218.76	135.08	84.01	80.86	58.02	108.36	88.88
Coefficiente de variación CV%													
2	5.59	4.36	4.73	4.62	3.98	1.20	2.60	4.06	4.58	3.50	3.13	4.93	4.86
4	2.94	3.88	3.45	4.70	4.89	2.16	3.91	3.70	2.79	4.94	2.75	3.39	4.60
8	3.83	4.14	3.88	4.75	2.41	4.42	3.98	3.83	1.20	2.64	4.82	1.57	2.35
12	3.25	4.40	1.89	4.62	3.84	1.68	4.17	2.61	1.61	1.55	2.34	2.03	4.37
Coefficiente de Regresión Lineal (R)													
	0.9896	0.9942	0.9992	0.9991	0.9967	0.9938	0.9975	0.9992	0.9997	0.9981	0.9935	0.995	0.9963

Cuadro 14. Estudio de la reproducibilidad de los tiempos de retención para la mezcla de estándares de COV, analizados por CG-FID por inyección

Estándar COV 30 ppm	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m-xileno	Estireno	Bromobenceno	1,2,4, trimetilbenceno	1,3,5 trimetilbenceno	p-isopropiltolueno	Butilbenceno	1,2,4 tricloobenceno	Naftaleno	1,3,5 tricloobenceno
Media	6.10	11.64	20.20	20.72	23.86	28.16	29.98	32.49	35.06	37.95	49.76	51.15	53.08
Desviación estándar	0.01	0.02	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Coefficiente de Variación	0.22	0.20	0.18	0.17	0.14	0.12	0.14	0.09	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06
Limite de Confianza±	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04

El factor de correlación lineal para cada compuesto según la curva de calibración (figura 25) tiene valores cercanos a 1 como se muestra en el cuadro 13 lo que indica que existe linealidad entre el área cromatográfica y la concentración de cada analito del estándar con la cual es posible semicuantificar los compuestos orgánicos volátiles generados en el biogás.

Figura 25. Curva de Calibración de la mezcla de estándares COV's por inyección



Al tratar de semicuantificar por estándar externo por inyección la totalidad de la masa de los analitos presentes en un volumen de $0.2\mu\text{l}$ son analizados por el detector, mientras que al utilizar la técnica de SPME la cantidad de analito removida por la fibra es proporcional a la concentración de los compuestos en la muestra, y depende de la constante de distribución de cada uno de los analitos, del volumen de 5ml del *head space* y al tiempo de extracción de la fibra. Bajo estas condiciones los analitos son analizados por el detector FID. Los dos métodos de semicuantificación asumen errores, para el primero existe la certeza del volumen de inyección ($0.2\mu\text{l}$) de una concentración conocida de estándar, pero si se relaciona esta masa obtenida (ng) con la masa desconocida extraída por fibra existe el riesgo de asumir un error aleatorio porque no se puede relacionar dos técnicas como es inyección directa y extracción por fibra además de la diferencia considerable del volumen analizado $0.2\mu\text{l}$ con el volumen de dos litros del cilindro.

Para el segundo caso de estándar externo por SPME no existe la certeza de que la totalidad de los analitos se encuentren en fase gaseosa y que esta fase sea extraída en su totalidad por la fibra de Carboxen/PDMS, pero con esta técnica se asume un error experimental conocido del 30% (ecuación 6) cuando la fibra y la muestra alcanzan el equilibrio, o antes de este si los parámetros de muestreo como temperatura, volumen del estándar (fase líquida) y tiempo de extracción son controlados como se pudo evidenciar en esta investigación. Además la diferencia entre la relación del volumen del head space (5ml) y el volumen del cilindro (dos litros) no presenta mayor inconveniente porque la curva de calibración y la extracción de los analitos de la muestra de biogás se realizan por la misma técnica de SPME.

$$\%Error = (At / XA) * 100 \quad \text{Ec.6} \quad \text{donde,}$$

At: Área cromatográfica del tiempo óptimo de Extracción experimental en el período de pre – equilibrio

XA: Área cromatográfica promedio del período en Equilibrio

La muestra de biogás según los cromatogramas analizados presenta aproximadamente **20** compuestos los cuales son extraídos por la fibra en un tiempo de exposición de 10 minutos siendo este número de analitos una condición que afecta la cantidad en masa de compuesto adsorbido por la fibra, porque cada analito compite por un sitio en la fibra de acuerdo a la constante de distribución que éste posea y a la afinidad de los compuestos en la misma. Teniendo en cuenta estos análisis se deduce que semicuantificar por método de estándar externo por inyección no es conveniente cuando la curva de calibración y la preparación de la muestra de biogás se realizan por dos métodos diferentes y por lo tanto los resultados obtenidos en la comparación de las técnicas no son reproducibles. En consecuencia, se procedió a semicuantificar por el método de estándar externo por SPME.

4.3.3 Exactitud de la Técnica

La exactitud de la técnica permite comparar el porcentaje de recuperación de los estándares presentes en el cilindro por parte de la fibra con respecto a las curvas de calibración de los mismos realizadas por SPME.

Al hacer uso del detector FID se trabaja con una sensibilidad en unidades de ppm ya que como se menciona en el numeral 4.2.1.4 la concentración mínima detectable encontrada en esta investigación es de 1 ppm por lo tanto realizar la estandarización de la técnica con estas unidades trae como consecuencia incrementar la cantidad de estándar a utilizar y de igual manera los costos también aumentan, este análisis por costos es conveniente llevarlo a cabo por detector masas porque este detecta analitos en unidades de ppb hasta ppt lo que

disminuye las cantidades de estándar a utilizar como se indica en el cuadro 15 pero los problemas técnicos actuales del detector masas impidieron el desarrollo del trabajo por este medio por lo que se optó realizar esta investigación con detector FID.

Cuadro 15. Comparación de la Cantidad de Estándar utilizado para detector FID y MS

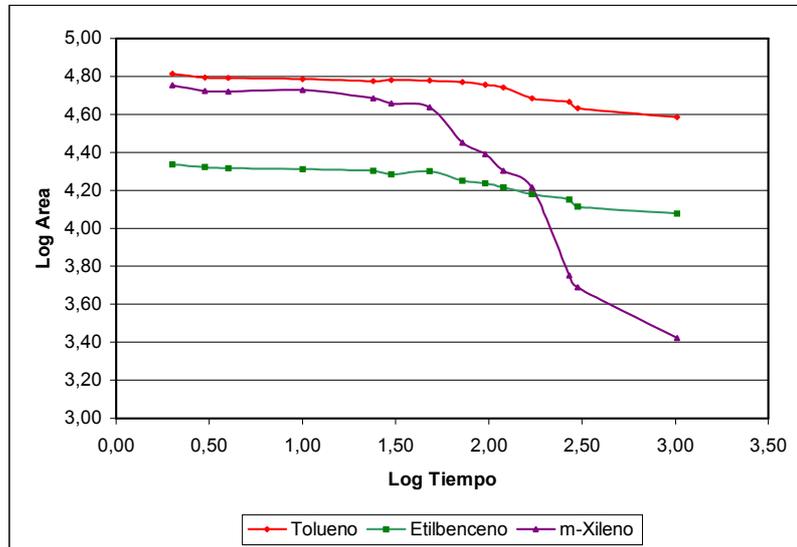
Concentración muestra patrón en el cilindro mg/l	Volumen (ml) de solución stock para fid	Concentración muestra patrón en el cilindro mg/l	Volumen (μ l) de solución stock para ms
10	50	$5 \cdot 10^{-5}$	0.25
20	100	$1 \cdot 10^{-4}$	0.5
30	150	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1
40	200	$5 \cdot 10^{-4}$	2
60	250	$1 \cdot 10^{-3}$	4

4.3.4 Determinación de la Estabilidad del contenido de COV vs. el Tiempo de Almacenamiento de la muestra en el cilindro

La estabilidad de las muestras se determinó mediante el seguimiento de las áreas cromatográficas de tres compuestos presentes en una muestra de biogás, como tolueno, etilbenceno y m-xileno, durante varias horas de almacenamiento después de su toma en la chimenea central del relleno sanitario, con esto se pudo observar el decaimiento de las áreas cromatográficas con respecto al tiempo de igual manera se determinó el número de muestras de biogás que se pueden tomar en un día para que el análisis de las mismas sea confiable, asegurando la menor pérdida de los compuestos ya sea por volatilización o por adsorción de los mismos a las paredes del cilindro. En la figura 26 se indica el comportamiento de la muestra de biogás con respecto al tiempo, entendiéndose que se graficó el Log de las áreas cromatográficas vs el Log del tiempo (en horas):

En la figura se puede observar que el área cromatográfica del tolueno disminuye en la cuatro primeras horas, con un porcentaje de pérdida de 4.56% y de allí en adelante hasta las 48 horas no presenta variaciones significativas posterior a este tiempo el porcentaje de pérdida es mucho mas amplio debido a que los compuestos pueden adsorberse en las paredes del cilindro. De igual manera, como se observa en el cuadro 16 los porcentajes de pérdida para los compuestos como etilbenceno y meta xileno, tienen un comportamiento muy similar con el tolueno en las primeras 48 horas, para períodos de tiempo más prolongados los porcentajes de perdida sobrepasan el 50%.

Figura 26. Seguimiento de la estabilidad de las muestras de biogás con respecto al tiempo



Cuadro 16. Estudio de la estabilidad de las muestras con respecto a los porcentajes de pérdida

Tiempo(horas)	% Tolueno	% Etil benceno	% m-xileno
4	4.56	4.20	7.20
10	6.15	5.20	5.28
24	8.51	6.89	14.83
48	7.61	7.53	23.29
120	14.96	23.85	64.48
270	28.91	34.23	90.03
1024	40.79	44.68	95.33

En consecuencia, como se pudo observar en la figura 26 y en el cuadro 16 las muestras de biogás se pueden almacenar en el cilindro de acero inoxidable durante cuatro días antes de realizar las corridas cromatográficas correspondientes, teniendo en cuenta que en las cuatro primeras horas puede haber un desplazamiento de los analitos hacia las paredes del cilindro es

recomendable someter las muestras a calentamiento a 30 grados centígrados de modo que los compuestos se liberen y permanezcan en fase gaseosa para realizar la extracción por SPME y el análisis por CG-FID correspondiente.

Como las muestras se pueden almacenar durante cuatro días y las corridas cromatográficas duran 55 minutos, entonces se pueden tomar 24 muestras para analizar 6 muestras en un día de trabajo de ocho horas. Además, la manera mas apropiada de almacenamiento para las muestras de biogás es a temperatura ambiente, en este caso para San Juan de Pasto es de 15 a 20 grados centígrados (Laboratorios Especializados- Universidad de Nariño-), en este tipo de muestreo con el cilindro de acero inoxidable se descarta las pérdidas de compuestos por degradación fotoquímica ya que la condición metálica inoxidable del cilindro inhibe la entrada de luz al mismo.

Con estas condiciones, se recolectaron las muestras de biogás y se identificaron los COVNM presentes en las muestras gaseosas provenientes de las chimeneas del Relleno Sanitario Antanas.

4.4 IDENTIFICACIÓN Y SEMICUANTIFICACIÓN DE COVNM EN EL RELLENO SANITARIO ANTANAS

Con la metodología y análisis propuestos se encontraron en promedio **20** compuestos orgánicos volátiles COVNM emitidos a la atmósfera desde el relleno Sanitario Antanas de los cuales se identificaron 8 compuestos según los tiempos de retención encontrados para cada uno de los compuestos presentes en el estándar mezcla 2 COV (SUPELCO, BELLEFONTE USA) como se indica en el cuadro 12.

Los picos que no se lograron identificar se deben al bajo contenido en la muestra y poca resolución de los mismos además de señales que no corresponden a componentes de la muestra sino a ruido del equipo. Los compuestos que se relacionan en el cuadro 17 son aquellos que aparecieron en todos los cromatogramas analizados para cada chimenea independientemente de la ubicación de la misma o sí corresponden al horario de muestreo realizado en la mañana o de la tarde.

Con las áreas cromatográficas encontradas después de realizar cada una de las corridas se encontraron variaciones en la emanación de biogás de las chimeneas en los diferentes horarios de muestreo, en el horario de la tarde se observó mayor emisión de biogás según las áreas cromatográficas reportadas en el cuadro 18

Cuadro 17. COVNM Identificados en las Chimeneas del Relleno sanitario Antanas

No Pico	Compuesto	TRE*	TRMB**
1	N.I		11,040
2	Tolueno	11,65	11,616
3	N.I		16,374
4	N.I		17,099
5	N.I		19,949
6	Etil benceno	20,2	20,199
7	m-xileno	20,73	20,757
8	N.I		22,790
9	Estireno	23.87	23,86
10	N.I		24,448
11	N.I		27,182
12	N.I		29,340
13	N.I		29,615
14	1,2,4 Trimetil benceno	30,00	29,965
15	1,3,5 trimetil benceno	32,51	32,481
16	N.I		33,347
17	p-IsopropilTolueno(D.I)	35,09	35,206
18	n-butil benceno	37,99	38,098
19	N.I		39,964
20	N.I		48,655
21	N.I		50,500

*TRE (Tiempo de Retención del Estándar)

**TRMB(Tiempo de Retención de la Muestra de Biogás).

Cuadro 18. Áreas Cromatográficas de los compuestos identificados en los horarios de mañana y tarde

Sitio de Muestreo	Tolueno	Etilbenceno	m-xileno	Estireno	1,3,5 trimetilbenceno	1,2,4 trimetilbenceno	n-butilbenceno	p-isopropil tolueno
Muestreo en horas de la mañana								
chimenea Derecha	28951	5080	25987	90	795	3568	456	412040
chimenea central	33032	3642	22567	88	750	3612	462	416175
chimenea izquierda	24870	4895	26541	89	723	3522	503	414622
Muestreo en horas de la Tarde								
chimenea Derecha	30562	6456	28965	102	1024	3821	501	521684
chimenea central	34643	4896	27423	96	983	3978	586	418962
chimenea izquierda	28547	5621	29962	105	998	3801	510	417523

Esto se debe a que el aumento de temperatura propio de las horas de la tarde (desde las 12m hasta las 3pm) influye en la salida del biogás de las chimeneas ya que la temperatura interna del relleno aumenta a causa del incremento de la temperatura externa como se indica en el cuadro 19. Este incremento hace que el biogás migre del interior del relleno hacia la atmósfera a consecuencia de la propiedad de difusión de los gases. Por su parte cuando el biogás es emitido al aire en condiciones de temperaturas bajas (horas de la mañana), se acumula en el sitio de emanación debido a que los fenómenos de transporte y difusión de los contaminantes ocurren demasiado lentos, siendo el olor característico del relleno el que evidencia esta situación. La baja temperatura es un fenómeno peligroso para la vida cuando hay contaminación porque los gases tóxicos entre ellos los COVNM se concentran hacia el suelo y puede llegar a equivaler hasta 14 veces más de su concentración inicial.

La emanación de biogás, además de la temperatura externa, depende de la presión interna del sistema, en el relleno sanitario esta presión es constante y suficiente para aumentar la presión de vapor de los compuestos orgánicos presentes en el relleno, por lo que se afecta el calor de vaporización de los compuestos orgánicos presentes en el mismo, debido a que la temperatura es directamente proporcional a la presión. Los COVNM necesitan un menor calor de vaporización, pues su tipo de interacción molecular es más débil que la del agua (puente de H) ya que el calor de vaporización depende de las fuerzas intermoleculares. Así, los COVNM son más volátiles que el agua, pues requieren una menor cantidad de energía para evaporarse, por tal razón un incremento en la temperatura externa afecta esta propiedad de los gases.

Cuadro 19. Temperatura promedio en los horarios de mañana y tarde

Sitio de Muestreo	Temperatura interna °C	Temperatura externa °C
Muestreo en horas de la Mañana		
chimenea Derecha	25	13
chimenea central	23	13
chimenea izquierda	26	13
Muestreo en horas de la Tarde		
chimenea Derecha	30	20
chimenea central	32	20
chimenea izquierda	31	20

Con el promedio de las áreas cromatográficas que se reportan en el cuadro 18 para los compuestos mas representativos como p-isopropiltolueno y tolueno se realizó un análisis estadístico con el fin de verificar la heterogeneidad del relleno sanitario con respecto a la emanación de biogás causada por la ubicación de las chimeneas y el estado de levantamiento (construcción) de las mismas como se describe en el numeral 3.1.3. Los resultados obtenidos (anexo 2) demuestran diferencias en la emanación de Biogás entre chimeneas; así mismo, se observó que hay diferencia significativa entre la chimenea izquierda con respecto a las chimeneas central y derecha; mientras que entre las chimeneas central y derecha no hay diferencias significativas, esto se debe al tiempo de uso en la disposición de los Residuos Sólidos ya que la zona donde se encuentra la chimenea izquierda esta clausurada y se encuentra en una fase de descomposición avanzada. Por su parte las chimeneas central y derecha tienen un tiempo de uso similar en la disposición de los Residuos Sólidos por lo tanto presentan la misma fase de descomposición. El tiempo de uso y la forma de disposición (presión interna, tipos de residuos sólidos, grado de compactación, etc) de los Residuos Sólidos influyen principalmente en la cantidad de biogás emanado al medio ambiente pero también esta emanación se ve afectada por los cambios climáticos; sin embargo aunque se conocen las variables que afectan la emisión de biogás algunas de estas resultan difíciles de controlar. Esto explica que analitos gaseosos como el p-isopropil tolueno sean emanados en proporciones diferentes en una zona clausurada (chimenea izquierda) o en una zona con actual disposición de residuos sólidos (chimenea central) (ver anexo). De lo anterior se confirma la heterogeneidad en la disposición de los Residuos Sólidos

Por otro lado se semicuantificaron 8 compuestos según las sustancias patrón como se indica en el cuadro 20. La emisión de COVNM en los dos horarios analizados varia en un porcentaje promedio del 13% de áreas cromatográfica lo cual depende de las condiciones climáticas propias de cada horario y su comportamiento con respecto a la concentración es en proporción igual ya que los COVNM en ambos casos presentan un límite inferior a 1450ppb que corresponde al estireno y un límite mayor a 11600ppb que corresponde a tolueno, m-xileno y p-isopropiltolueno.

Cuadro 20. COVNM Semicuantificados en las Chimeneas del Relleno sanitario Antanas

Compuesto	Área	¹ Concentración $\mu\text{g/l}$	² Concentración $\mu\text{g/l}$ totales	³ Concentración corregida $\mu\text{g/l}$	⁴ Tasa de emisión mg/año
Tolueno	28951	>400	>11600	>15080	0,00011034
Etilbenceno	4539	137	3973	5165	3,7791E-05
m-xileno	25032	>400	>11600	>15080	0,00011034
Estireno	89	<50	<1450	<1885	1,3792E-05
n-butilbenceno	532	<50	<1450	<1885	1,3792E-05
1,3,5 trimetilbenceno	759	57	1653	2149	1,5724E-05
p-isopropil tolueno	44963	>400	>11600	>15080	0,00011034
1,2,4 trimetilbenceno	3866	122	3552	4618	3,3788E-05

¹concentración de COV en $\mu\text{g/l}$ correspondiente a una chimenea

²concentración de COV en $\mu\text{g/l}$ correspondiente al total de chimeneas (29)

³concentración de COV corregida teniendo en cuenta el error del 30% en $\mu\text{g/l}$ correspondiente al total de chimeneas (29)

⁴tasa de emisión estimada de la concentración de COV en Mg/Año correspondiente al total de chimeneas (29)

Teniendo identificados y semicuantificados algunos de los compuestos contaminantes que acompañan al biogás es su proceso de evacuación por las chimeneas, se hace necesario dar un valor con el que se pueda obtener un estimativo de la emisión que se esta produciendo. Esto se puede hacer con la concentración de los compuestos identificados con lo que puede darse una tasa de emisión anual a la atmósfera por las chimeneas para esto se utiliza el flujo de biogás que busca salir por cada una.

Así, el flujo promedio aproximado de gas que sale por cada chimenea es de 2.7ml/s, la tubería de evacuación final es de 2 pulgadas (EMAS E.S.P) y el recorrido que el biogás debe hacer en promedio es de 15 a 20m; según este flujo, el promedio de las concentraciones de los compuestos identificados tomados como referencia y la capacidad del relleno de 68400Mg/Año (EMAS E.S.P) se puede obtener un valor estimado de la tasa de emisión que aportan las chimeneas en el relleno a la atmósfera; este valor se compara con la tasa de emisión propuesta como limite por la EPA que es de 50Mg/Año (megagramos por año) si la capacidad del relleno no excede los 2.5millones de Mg ó 2.5 millones de m^3 (EPA, Code of Federal Regulations, CFR 40, Capitulo I, Título 60, Subparte 60.33c). Para el caso del relleno Sanitario Antanas la tasa de emisión límite propuesto por la EPA es de 1.368 Mg/Año, en el cuadro 21 se reporta la tasa de

emisión promedio de COVNM así como en el cuadro 20 también se reporta la tasa de emisión para cada uno de los compuestos identificados.

Cuadro 21. Tasas de emisión con base en el aporte promedio de COVNM en el biogás proveniente de las chimeneas

Horario de muestreo	Tasa de emisión Mg/año
Mañana	4.4589×10^{-4}
Tarde	4.8589×10^{-4}
Promedio Cov	4.6589×10^{-4}

La tasa de emisión total generada y evacuada por las chimeneas es de 4.6×10^{-4} Mg/año valor que esta muy por debajo del limite propuesto por la EPA teniendo en cuenta que el relleno Sanitario Antanas recibe en promedio 190 Ton/día de desechos (68400Mg/Año) y la capacidad del mismo es menor que el estudio realizado por la EPA. El aporte de COV por parte de las chimeneas se considera despreciable y se debe al sistema de extracción pasiva ya que una proporción desconocida del biogás puede difundirse fácilmente entre la cobertura vegetal, además, la destrucción térmica de las emanaciones de Biogás proporcionada por EMAS disminuye la emisión de COVNM a la atmósfera. Por lo tanto, de acuerdo a esta emisión de biogás por parte de las chimeneas se puede afirmar que el tratamiento de residuos sólidos en el relleno Sanitario Antanas es adecuado y no afecta el medio ambiente y la salud humana. Así mismo la ubicación del relleno favorece la dispersión del biogás debido a la fuerte corriente de vientos que se presenta en el lugar.

Para verificar los resultados obtenidos en el laboratorio de cromatografía de gases de la Universidad de Nariño y debido a los inconvenientes técnicos presentados por el detector selectivo de masas del Laboratorio de la Universidad de Nariño se hizo necesario solicitar los servicios de análisis cromatográficos a la Universidad de los Andes para determinar la presencia o ausencia de analitos (COVNM) en una muestra de biogás enviada en el cilindro de acero inoxidable. Después de analizar los resultados entregados por la Universidad de los Andes se observó que los resultados son similares en cuanto al número de compuestos y a la cualificación de los mismos. Además se evidencia la presencia de otros compuestos de interés que no fueron posibles identificar por CG/FID, por ejemplo el Limoneno, uno de los principales compuestos causantes de olor en el relleno sanitario Antanas.

4.5 DOCUMENTACIÓN SOBRE LA TOXICIDAD DE LOS COVNM IDENTIFICADOS EN EL RELLENO

Como datos comparativos y que ya están establecidos se tomaron los datos por la OSHA, la NIOSH y la EPA, en el cuadro 22 se observan los valores permisibles para las sustancias escogidas según las entidades mencionadas.

En el cuadro 22 se establece que el límite de exposición recomendado (REL) debe ser el menor posible no sólo para las sustancias que no se han determinado sino para las demás, pues algunos COVNM son considerados cancerígenos (NIOSH Appendices, pocket guide to chemical hazards). La mayoría de los compuestos solo se reportan como valor umbral límite (TVL) y unos pocos, como los BETEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno) se han estudiado para dar los valores recomendados, los permisibles y los inmediatamente peligrosos (REL, PEL & IDLH, respectivamente). Las concentraciones totales de COV obtenidas en esta investigación se compararon con los límites expuestos de toxicidad para observar como resulta el aporte de las emisiones de COVNM al hombre por parte de las emanaciones de las chimeneas.

Cuadro 22. Límites de exposición ocupacional para COVNM

Compuesto	TLV ¹ (TWA) ² ppm	OSHA ³ PEL ⁴ (TWA) ppm	NIOSH ⁵ REL ⁶ ppm	NIOSH IDLH ⁷ ppm	COV Antanas ppm
Tolueno	50	200	100	500	11.6
Etilbenceno	100	100	100	800	3.9
m-xileno	100	100	100	900	11.6
Estireno	50	100	50	700	1,4
n- butilbenceno	N.D	N.D	N.D	N.D	1.4
1,3,5 trimetilbenceno	25	N.D	25	N.D	1.6
p-isopropil tolueno	N.D	N.D	25	N.D	11.6
1,2,4 trimetilbenceno	5	N.D	N.D	N.D	3.5

1. TLV: Threshold Limit Values
2. TWA: Time Weighted Average (en 8 horas)
3. OSHA: Occupational Safety and Health Administration
4. PEL: Permissible exposure Limits
5. NIOSH: National Institute for occupational Safety and Health
6. REL: Recommended Exposure Limits
7. IDLH: Immediately Dangerous to life or Health Concentration (medido como potencial de carcinogenicidad ocupacional)
N.D: No determinado

Se realizó una comparación de los resultados obtenidos en el relleno sanitario Antanas de la ciudad de San Juan de Pasto, relleno sanitario Doña Juana de la ciudad de Bogotá y el umbral de olor propuesto en el Handbook of environmental data on organic chemicals. Como se puede observar en el cuadro 23 los compuestos causantes del mal olor por ejemplo el p-isopropiltolueno en el relleno sanitario Antanas superan el límite del umbral de olor a causa de la edad joven del

relleno puesto que aún hay disposición de residuos sólidos, es decir, el período de degradación de materia orgánica aún está en proceso.

Cuadro 23. Comparación de las emisiones en Antanas con las emisiones de Doña Juana

Compuesto	Umbral de olor ^a (ppm)	Doña Juana Colombia (ppm)	Antanas Pasto Colombia (ppm)
Tolueno	3.64	22.4	>11.6
Etilbenceno	0.09	5.5	3.9
m-xileno	1.85	16	>11.6
Estireno	N.E	0.25	<1,4
n- butilbenceno	N.E	-	<1.4
1,3,5 trimetilbenceno	0.04	0.8	1.6
p-isopropil tolueno	0	11.45	>11.6
1,2,4 trimetilbenceno	0.14	1	3.5

a: umbral de olor propuesto por diferentes autores en compilation of odor Síntomas values in air and water (1977) y en el Handbook of environmental data on organic chemicals (1983)
N.E: No estudiado

Los compuestos orgánicos volátiles identificados en esta investigación generalmente presentan incidencias en la salud humana cuando la exposición es prolongada a las emanaciones de biogás provenientes de las chimeneas manifestándose con irritaciones oculares, cutáneas, nasales y trastornos leves a nivel del sistema nervioso y digestivo. Particularmente estos síntomas son propios de los operadores que trabajan sobre el vaso de disposición final de residuos sólidos en el levantamiento de las chimeneas, los cuales representan el 47.61% del total de trabajadores que laboran en el relleno sanitario Antanas entre el operador de buldózer, operadores de Planta de Tratamiento y oficios varios ya que estos son los mas afectados como se indica en la en la figura 27. También se observa en la figura 28 el porcentaje de los efectos dañinos causados por el biogás y en la figura 29 se presenta el tiempo de exposición al cual están en contacto los trabajadores con estas emisiones, de acuerdo a la información adquirida según la encuesta realizada a un grupo de personas que laboran en este sector. (Anexo 3)

Para minimizar estos efectos nocivos del biogás y evitar posibles enfermedades a causa del contacto con las emanaciones propias del relleno (gases y lixiviados), EMAS ha dotado a sus trabajadores con los implementos de seguridad básicos como casco, guantes, overol, botas y máscara.

Figura 27. Distribución laboral del Relleno Sanitario Antanas

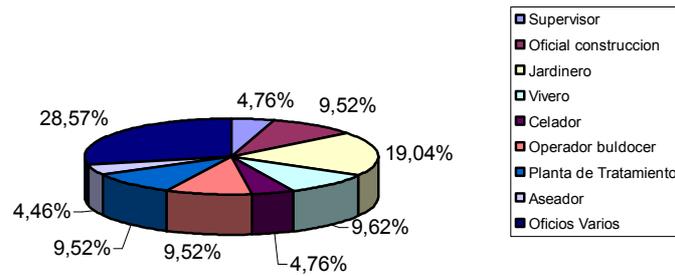


Figura 28. Síntomas y afecciones sobre los trabajadores por Exposición al Gas de Relleno sanitario

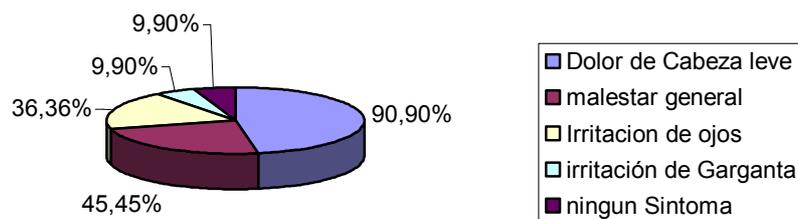
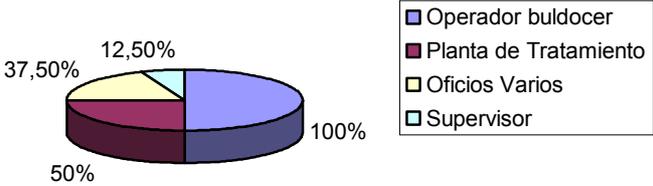


Figura 29. Tiempo de Exposición de los Trabajadores a los Gases del relleno sanitario Antanas



5. CONCLUSIONES

- La variabilidad en los flujos de salida de biogás por las chimeneas en época de verano o invierno se debe a las condiciones climáticas del relleno y al sistema de extracción pasiva puesto que el diseño y el estado de las chimeneas hacen que el biogás busque otras alternativas de salida como la cobertura vegetal.
- El uso de un cilindro en acero inoxidable para el muestreo de biogás presenta ventajas como conservación de la muestra con respecto al tiempo de almacenamiento, evita la degradación fotoquímica de los analitos, se obtienen muestras representativas por su buena capacidad de vaciado, comodidad al extraer los analitos por SPME, fácil de transportar y económico.
- Los compuestos identificados son considerados contaminantes primarios y perjudiciales para el medio ambiente porque reaccionan fotoquímicamente formando radicales libres y ozono en la troposfera; en la estratosfera reaccionan los compuestos de mayor estabilidad destruyendo la capa de ozono.
- Los análisis realizados en esta investigación mediante cromatografía de gases con detector FID, indican que el biogás generado por la descomposición de la materia orgánica y emanado por las chimeneas del Relleno Sanitario Antanas presenta 20 compuestos de los cuales se caracterizaron 8 que en su totalidad son de carácter aromático, es decir, son de naturaleza tóxica y causantes de mal olor.
- Las concentraciones bajas de COVNM encontradas en esta investigación oscilan entre un límite inferior de 2275ppb que corresponde al estireno y un límite mayor a 18200ppb que corresponde a tolueno, m-xileno y p-isopropiltolueno.
- La concentración encontrada de los COVNM emitidos al medio ambiente es proporcional al volumen de residuos sólidos depositados en el relleno Sanitario Antanas y son menores comparadas con las concentraciones mínimas admisibles propuestas por las organizaciones internacionales como la Administración para la Salud y la seguridad ocupacional (OSHA) y el Instituto Nacional para la Salud y Seguridad profesional (NIOSH).
- Se considera que el relleno sanitario Antanas tiene características de heterogeneidad porque existen diferencias significativas en la cantidad de analito emanado entre cada una de las chimeneas analizadas; además, la

cantidad de analito emanado depende de la zona de disposición de residuos Sólidos.

- El relleno sanitario Antanas es una fuente fija de emisión de los productos de descomposición que afecta directamente la calidad del aire en el área ocupacional pero le favorece la ubicación geográfica del relleno y el clima propio de la zona en la rápida dispersión del biogás hacía otros sectores.
- La tasa de emisión aproximada de los Compuestos Orgánicos Volátiles No Metagénicos COVNM proveniente de las chimeneas para el relleno sanitario Antanas es de $4,7 \times 10^{-4}$ Mg/Año, la cual esta por debajo del limite de emisión de 1,368 Mg/Año propuesto por la EPA para rellenos Sanitarios.
- La combinación de la técnica de Micro extracción en Fase Sólida (SPME) y cromatografía de Gases (CG) para el análisis COVNM es una alternativa válida a las técnicas utilizadas habitualmente en el proceso de extracción de analitos y análisis cromatográfico que conlleva a mejorar los resultados cualitativos y cuantitativos de matrices gaseosas porque esta técnica de preconcentración no requiere del uso de solventes orgánicos para llevar a cabo la extracción y la desorción de los analitos.
- Para la eficiencia metodológica de un análisis por SPME para una matriz gaseosa se debe controlar estrictamente los parámetros que afectan las etapas de extracción como seleccionar el tipo de fibra adecuado, de acuerdo a la polaridad, espesor y composición de los recubrimientos, además del tiempo óptimo y temperatura de extracción.
- La comparación de los datos obtenidos en la curva de Calibración del estándar externo por inyección con las áreas cromatográficas encontradas para muestra de biogás extraída por SPME con la fibra CARBOXEN PDMS $75 \mu\text{m}$ no es posible porque se manejan dos variables diferentes como el volumen inyectado de estándar y la cantidad extraída de muestra de biogás por la fibra, es decir, no existe coherencia entre las técnicas a comparar.
- La semicuantificación por medio de estándares no aporta valores exactos de las concentraciones emitidas pero si muy aproximadas con lo que se puede conocer la magnitud de la emisión de biogás en general y de las emisiones de compuestos de interés como lo son los compuestos tóxicos y los compuestos olorosos que pueden afectar a la salud humana.

6. RECOMENDACIONES

- Las variables experimentales utilizadas para realizar la curva de calibración por estándar externo deben ser las mismas que se manejen en el momento de la extracción y análisis de la muestra problema ya que se corre el riesgo de asumir un porcentaje de error aleatorio.
- Se recomienda el uso de la técnica de SPME para estudios de tipo ambiental ya que es fácil de manipular, presenta un bajo costo, puede ser automatizada, proporciona sensibilidad y elimina variables como uso de solventes y gran cantidad de muestra, además que es específica y selectiva en los análisis.
- Utilizar cilindros en acero inoxidable para muestras de biogás y aire porque proporciona estabilidad y cantidad significativa de muestra, pero es conveniente mejorar el diseño de éste para lograr una limpieza rápida y adecuada.
- Con la metodología estandarizada propuesta en esta investigación se debe realizar el análisis y comportamiento de compuestos orgánicos volátiles en las emisiones de biogás provenientes de chimeneas, lixiviados, cobertura vegetal, lodos y aire mediante uso de la técnica de SPME con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con el fin de tener una información precisa sobre la identidad de los compuestos presentes en el biogás.
- Sí se desea cuantificar los compuestos orgánicos volátiles se recomienda exponer la fibra en la fase de equilibrio o calcular el porcentaje de error cuando se utilice un tiempo menor al equilibrio, siempre y cuando las condiciones de análisis sean similares y el período de muestreo sea más prolongado que el que se propuso en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

ALLEN, Maurice. Et al. Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U. K. Waste Disposal Sites. En: Environmental Science. Technology. New York. Vol. 31, No. 5 (Ago. 1997) p.2514.

ALPENDURADA, Martha. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. En: Journal Chromatografic. New Jersey. Vol. 2 No. 6 (abr. 2000). p.1523.

BADR, Lissa. Applied Energy . En Environmental Analytical Chemical. Oxford. Vol 41. No. 3 (sep-1998); p.1837.

BATTISTA Joshep. Volatile Organic Compounds at Wisconsin Landfills: Recent Findings. Wisconsin Departament of Natural Resources (DNR). Bureauof Solid and Hazardous. En: Environmental Science Technology. New York. Vol. 34, No. 5 (ene. 1994) ; p. 2112.

COLBECK, Ignacio. Science &.Programation, . En Environmental Analytical Chemical. Oxford. Vol 7. No. 2 (jun-1988); p 2024.

CONSTANT, Margareth. Contamination atmospheric. En: Journal American Society Chemical. Oxford. Vol. 5 No. 6 (ene. 1997) p.1250.

DUFFY, Brand. Et al. Composition of Trace Hydrocarbon and Chlorinate Hydrocarbon Compounds in Landfill Gas. En: CSIRO Division of Coal & Energy Technology. Wisconsin. Vol. 5, No. 3 (jul. 1998); p. 2139.

EKLUND, Byron. Et al. Chracterization of Landfill Gas Composition at the Fresh Kills Municipal Solid-Waste Landfill. En: Environmental Science Technology. New York. Vol. 32, No. 8 (may. 1998); p. 2737.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA, U.S, 1986.

FAJARDO, Ruben y GARCIA, Carlos. Simulación de la calidad del aire en Santafé de Bogotá. Trabajo realizado en el curso de contaminación atmoférica Universidad de los Andes.1999. p. 120.

GERECKE, Alex. Et al. Chromatografic. En: Journal Analytical Chemical. New York. Vol. 9 No 4 (mar. 2001); p. 908.

GROSJEAN, Obrian. Atmospheric Environmental. En: Analytical Chemical. Boston. Vol. 26. No. 6 (mar.1992); p 1236.

HAAGEN,Smit. Industry Engineering Chemical. . En Environmental Chemical. Colorado. Vol 6. No. 3 (jun-1982); p. 1544.

HINCAPIÉ, Astrid. Análisis y comportamiento de compuestos orgánicos volátiles (COV) en las emisiones de biogás proveniente del relleno sanitario Doña Juana. Universidad de los Andes. Bogota. 2001. p. 135.

JEORGE, Murray. Improving Environment Laboratory Efficiency by Screening VOCs. En Environmental Analytical Chemical. Texas. Vol 4. No. 2 (1996); p. 928.

LAGREGA, Melissa. Gestión de Residuos Tóxicos Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos. En: Environmental Analytical Chemical. Madrid. Vol 1. No. 23 (1996); p. 1115.

LA REGINA, Jhon. Et al. Volatile Organic Compounds at Hazardous Waste Sites and Sanitary Landfill in New Jersey En: Institute of Technology. New York. Vol. 13, No. 6 (feb.-abr. 1990) ; p. 2225.

LE CLOIREC, Pierre. Les composes organiques volatile (COV) dans l' environment. En: Ecole des Mines de Nates. Paris. Vol. 4 No. 9 (may.1998). p. 1224.

LOIZIDOU, Mark. Et al. Study on the gaseous emissions from Landfill. The Science of the total Environmental. En: Environmental Science. Technology. New York. Vol. 27, No. 10 (Jul. 1992) ; p. 1050.

LOUCH, Daniels. Volatil organic Compounds En: Analytical Chemical. England. Vol. 4 No. 17(mar. 1992); p.1200.

MILLER, Gus. Living in the Environment. Principles Connections and solutions. En: Wadsworth Publishing Company. Atlanta. Vol 7. No. 4 (mar.1997); p. 2230.

NEVERS, Nany. Ingeniería de Control de la Contaminación del Aire. McGrawHill. Mexico.1998. p. 235.

PAWLISZYN, Joseph. Solid phase microextraction, theory and practice, New York, 1997. p. 320.

SCHWEIGKFLER, Michael. and NIESSNER Robert. Determination of Siloxanes and VOC in Lanfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES

Analysis. En: Environmental Science. Technology. New York. Vol. 33, No. 9 (Dic. 1999) ; p. 2146.

SEINFELD, John and Pandis Spyros. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons. En Environmental Analytical Chemical. New York. Vol 8. No. 5 (jun-1998); p. 1480.

SANTOS, Franco. Et al. Chromatografic. En: Journal Analytical Chemical. New York. Vol. 7 No 2 (feb.1997); p.1405.

SHARMA, Betty. Environmental Chemistry. En: Analytical Chemical. India. Vol. 2. No. 9 (nov.1994); p. 1528.

SIMPSON, Orland, The Norwegian Meteorological Institute. En Environmental Analytical. Norway. Vol 1. No. 12 (otub 1992); p. 1791.

SONG, Jeremias. Et al. Pollution. En: Journal Agricole Food Chemical. Kansas. Vol. 5 No. 7 (jul. 1998); p. 1532.

TCHOBANOGLIOUS Tomás, . Gestión Integral de Residuos sólidos. Madrid. Mc Graw Hill. 1994. p. 453.

TERMONIA, Allen. Et al. Characterisaction and On- Site Monitoting of Odorous Organic Compounds in the Environment of a Landfill Site. Inter. En Environmental Analytical Chemical. New York. Vol 73. No. 24 (jun-1999); p. 1543.

VANDERGLAS Thomas. Et al. Evaluating SVE of Chlorinated Compounds From a Landfill in Fractured Limestone. Fractured Media. En: Environmental Science Technology. New York. Vol. 35, No. 8 (jul. 1997) ; p. 1220.

ANEXOS

ANEXO B

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE HETEROGENEIDAD DEL RELLENO SANITARIO ANTANAS

TOLUENO

FV	GL	SC	CM	Fc	Ft=95%
CHIMENAS	2	1,65063E+12	8,25313E+11	3,65757904	3,15
ERROR	87	1,96311E+13	2,25645E+11		
TOTAL	89	2,12817E+13			

COMPARADOR TUKEY

		319153,537		
		Izquierda	Derecha	Central
		296142,6333	494005,9333	625658,067
Central	625658,0667	329515,4333	131652,1333	
Derecha	494005,9333	197863,3		
Izquierda	296142,6333			

p-ISOPROPILTOLUENO

FV	GL	SC	CM	Fc	Ft=95%
CHIMENAS	2	4,9617E+10	2,4809E+10	16,13409362	3,15
ERROR	87	1,3378E+11	1537645545		
TOTAL	89	1,8339E+11			

COMPARADOR TUKEY

		26346,03767		
		Izquierda	Derecha	Central
		7.174	43.161	64.020
Central	64020	56.847	20.860	
Derecha	43161	35.987		
Izquierda	7174			

ANEXO C

FORMATO DE ENCUESTA

1. Que trabajo desempeña en el Relleno _____
2. Cuanto tiempo esta expuesto a las emanaciones de las chimeneas _____
3. Actualmente presenta algún problema de Salud:

Irritación ocular	_____
Dolor de Cabeza	_____
Irritación nasal	_____
Irritación Cutánea	_____
Mareos	_____
Otros	_____
Cuales	_____
4. Utiliza implementos de seguridad Laboral SI _____ NO _____
Cuales _____