DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS MEDIANTE CAPTADORES PASIVOS Y CROMATOGRAFÍA GASEOSA PARA DETERMINAR CONTAMINANTES HIDROCARBUROS (BTEX) EN AIRE

MARY LUZ GALLEGO DÍEZ

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA AMBIENTAL MEDELLÍN 2014 DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE MUESTREO Y ANÁLISIS MEDIANTE CAPTADORES PASIVOS Y CROMATOGRAFÍA GASEOSA PARA DETERMINAR CONTAMINANTES HIDROCARBUROS (BTEX) EN AIRE

MARY LUZ GALLEGO DÍEZ

TRABAJO DE GRADO MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

ASESOR MAURICIO ANDRÉS CORREA OCHOA Msc.

> UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA AMBIENTAL MEDELLÍN 2014

TABLA DE CONTENIDO

	CIÓN GENERAL	12 14
1 ANTE(1.1 CC	CEDENTES Y MARCO CONCEPTUAL NTAMINANTES ATMOSFÉRICOS	14 15 15
1.1.1	Contaminantes orgánicos volátiles	16
1.1.2	Compuestos BTEX	17
1.1.2	2.1 Efectos de los BTEX en la salud humana	18
1.1.2	2.2 Descripción química de los compuestos BTEX	19
1.1.2	2.3 Los BTEX como precursores de oxidantes fotoquímicos	20
1.2 NO DEL AIR	RMATIVA REFERENTE A LOS NIVELES DE BTEX EN CALIDAD E AMBIENTE	28
1.2.1	Normativa Colombiana	28
1.2.2	Normativa Europea	28
1.2.3	Guías de la calidad del aire	29
1.3 DIS	SPOSITIVOS DE MEDICIÓN DE CALIDAD DEL AIRE	29
1.3.1	Adsorción de gases sobre sólidos	30
1.3.2	Carbón activado	31
1.3.3	Fundamentos de los captadores pasivos	31
2 ANÁ DETERMIN 2.1 CR	LISIS Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA I IACIÓN DE BTEX EN CAPTADORES DE CARBÓN ACTIVADO OMATOGRAFÍA GASEOSA	LA 33 34
2.1.1	Detector de ionización de llama FID	35
2.2 AN	ÁLISIS DE BTEX ADSORBIDOS EN CAPTADORES DE CARBÓN	
ACTIVAE	0	35
2.2.1	Principio del método	35
2.2.2	Condiciones generales	36
2.2.3	Desarrollo del método	37
2.2.4	Determinación de la concentración de BTEX en la muestra.	42
2.3 RE BTEX EN	SULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ANÁLISIS DE I CAPTADORES DE CARBÓN ACTIVADO	43
2.3.1	Selectividad y especificidad del método	43

2.3.2	Límites de detección y cuantificación del método	.44
2.3.3	Precisión	.45
2.3.4	Exactitud	.46
2.3.5	Linealidad	.46
2.3.6	Porcentaje de recuperación	.51
2.3.7	Robustez	.51
3 SELEC 3.1 INT	CCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO FRODUCCIÓN	53 53
3.1.1	Captador pasivo	.53
3.1.2	Montaje de ensayos experimentales	.54
3.2 PR	UEBAS PRELIMINARES	.55
3.2.1 cantida	Pruebas de recuperación en dos tiempos de exposición a diferentes ades de BTEX	s 55
3.2.1 tiem	1.1 Resumen estadístico para porcentaje de recuperación en dos pos de exposición	56
3.2.1 dos 1	1.2 Comparación de Medias para porcentaje de recuperación para tiempos de exposición	58
3.2.1 dos 1	I.3 Comparación de Medianas del porcentaje de recuperación para tiempos de exposición	ء 59
3.2.1 recu	1.4 Prueba de Kolmogorov-Smirnov para el porcentaje de peración en dos tiempos de exposición.	60
3.3 CC	MPARACIÓN DE DIFERENTES MASAS ADICIONADAS DE BTEX.	.61
3.3.1 para 11	Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de recuperación 1 niveles de masa adicionada µg	61
3.3.2 Masa a	Pruebas de Rangos Múltiples para porcentaje de recuperación por adicionada µg (11 niveles)	65
3.3.3 adicior	Prueba de Kruskal-Wallis para porcentaje de recuperación por Mas nada µg para 11 niveles	a 66
3.4 CC CUATRC	MPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE BTEX) TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO	EN 68
3.4.1	Porcentaje de recuperación usando como factor "masa adicionada"	.69
3.4.1	1.1 Resumen estadístico para porcentaje de recuperación	.69
3.4.1 Recu	I.2 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de uperación por Masa adicionada μg	70
3.4.1 (µg)	I.3 Medias para porcentaje de recuperación por MASA ADICIONA con intervalos de confianza del 95,0%	DA 70

	3.4.1 MAS	 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentaje de recuperaciór ADICIONADA (μg) 	ו por 72
	3.4.2	Porcentaje de recuperación usando como factor "tipo de comp 73	uestos"
	3.4.2	2.1 Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación	73
	3.4.2 por C	2.2 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de recu COMPUESTO	peración 74
	3.4.2 COM	2.3 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentajes de recuperació	ón por 75
	3.4.3	Porcentaje de recuperación usando como factor los "tipos de o 77	carbón".
	3.4.3 por T	3.1 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de recu TIPOS DE CARBÓN	peración 78
	3.4.3 TIPC	3.2 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentaje de recuperaciór D DE CARBÓN	ו por 79
	3.4.4 por el fa	Porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" blo factor "masa adicionada" (ANOVA MULTIFACTORIAL)	oqueado 80
	3.4.4 Cuac	4.1 Análisis de Varianza para porcentaje de recuperación - Su drados Tipo III.	ıma de 81
	3.4.5 por el fa	Porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" blo factor "compuestos" (ANOVA MULTIFACTORIAL)	oqueado 81
	3.4.5 Cuad	5.1 Análisis de Varianza para porcentaje de recuperación - Su drados Tipo III	ıma de 82
4 4.	CONS ⁻ 1 CÁ	TRUCCIÓN DEL CAPTADOR LCULO DE LAS DIMENSIONES DEL CAPTADOR PASIVO	83 83
4.	2 ME	TODOLOGÍA DE MUESTREO	85
	4.2.1	Criterios básicos para la ubicación de captadores	86
	4.2.2	Instalación de los captadores de muestreo pasivo	86
	4.2.3	Conservación	87
5	RESUL		
6 BIRI		LUSIONES Δείδ	93 06
APÉ	INDICE	A. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO	
APÉ		B. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS	

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los BTEX (PRTR. 2012)	19
Tabla 2. Niveles máximos permisibles para contaminantes no convencionales co	on
efectos carcinogénicos a condiciones de referencia	.28
Tabla 3. Valor límite del benceno para la protección de la salud	28
Tabla 4. Guías de calidad del aire para la concentración de BTEX (OMS. 2004)	.29
Tabla 5. Factores de Respuesta calculados para las curvas de rando alto y rand	10
baio de concentración	43
Tabla 6 Tiempos de retención de los BTEX	43
Tabla 7 Resultados de límites de detección y cuantificación	45
Tabla 8 Resultados de precisión y exactitud para el análisis de BTEX para 1.0	0
ug/ml	45
Tabla 9 Resultados de precisión y exactitud para el análisis de BTEX para 50.0	
India e. Reservate de presision y statilitad para el analisis de BrEx para ec,e	45
Tabla 10 R ² obtenidos en las curvas para determinar linealidad	46
Tabla 11. Datos de la Curva de Benceno Rango bajo	47
Tabla 12 Datos de la Curva de Tolueno Rango bajo	47
Tabla 13. Datos de la Curva de Etilbenceno Rango bajo	.47
Tabla 14. Datos de la Curva de p-Xileno Rango bajo	48
Tabla 15. Datos de la Curva de m-Xileno Rango bajo	48
Tabla 16. Datos de la Curva de o-Xileno Rango bajo	48
Tabla 17. Datos de la Curva de Benceno Rango alto	.40 29
Tabla 18. Datos de la Curva de Tolueno Rango alto	.40 29
Tabla 19. Datos de la Curva de Etilbenceno Rango alto	49
Tabla 20. Datos de la Curva de p-Xileno Rango alto	50
Tabla 21. Datos de la Curva de m-Xileno Rango alto	50
Tabla 22 Datos de la Curva de o-Xileno Rango alto	50
Tabla 23 Porcentaies de recuperación obtenidos	51
Tabla 24. Resultados pruebas PICC-VOC	.52
Tabla 25. Resumen estadístico para porcentaies de recuperación en dos tiempo)S
de exposición	
Tabla 26. Resumen Estadístico para porcentaie de recuperación	.62
Tabla 27. Tabla ANOVA para porcentaie de recuperación por Masa adicionada	ua
(11 niveles)	63
Tabla 28. Medias para porcentaie de recuperación por Masa adicionada un con	
intervalos de confianza del 95.0% (11 niveles)	63
Tabla 29. Tabla de múltiples rangos. Método: 95.0 % LSD.	65
Tabla 30. Rango promedio estimado del porcentaje de recuperación para 11	
niveles de masa adicionada	67
Tabla 31. Resumen Estadístico para %Recuperación	
Tabla 32. Tabla ANOVA para %Recuperación por MASA ADICIONADA (ug)	
Tabla 33. Medias para porcentaie de recuperación por MASA ADICIONADA (un	1)
Tabla 34. Rango promedio para Kruskal-Wallis para la masa adicionada	.72
h	

Tabla 35. Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación usando como factor "tipo de compuestos" 73 Tabla 36. Tabla ANOVA para porcentaje de recuperación por COMPUESTO 74 Tabla 37. Tabla de Medias para el porcentaje de recuperación por COMPUESTO 74 Tabla 38. Rango promedio para Kruskal-Wallis para los tipos de compuestos 76 Tabla 39. Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación usando como 77 Tabla 40. Tabla ANOVA para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN 77
78Tabla 41. Tabla de Medias para porcentaje de recuperación por TIPO DECARBÓN con intervalos de confianza del 95,0%Tabla 42. Rango promedio para Kruskal-Wallis para los tipos de carbón79Tabla 43. ANOVA multifactorial. Porcentaje de recuperación para el factor "tiposde carbón" bloqueado por el factor "masa adicionada"81Tabla 44. ANOVA multifactorial. Porcentaje de recuperación para el factor "tiposde carbón" bloqueado por el factor "compuestos"82Tabla 45. Resultados de concentraciones que se obtendrían de BTEX en el aireconL=0,5 cmA=0,511 cm²85
Tabla A 1. Resultados experimentales de porcentajes de recuperación en dostiempos de exposición (1 y 7 días)
comparar las masas adicionadas de BTEX
cantidades adicionadas de BTEX
carbon activado de origen bituminoso para una cantidad adicionada de 1,5 μg110 Tabla A 8. Porcentajes de recuperación para el carbón activado macro para una cantidad adicionada de 1,5 μg110 Tabla A 9. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen de
cáscara de coco para una cantidad adicionada de 1,5 μg110 Tabla A 10. Porcentajes de recuperación para el carbón activado comercial para una cantidad adicionada de 1,5 μg
bituminoso para una cantidad adicionada de 4,5 μg
Tabla A 13. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen de cáscara de coco para una cantidad adicionada de 4,5 µg111

Tabla A 14. Porcentajes de recuperación para el carbón activado comercial para
una cantidad adicionada de 4,5 µg112
Tabla A 15. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen
bituminoso para una cantidad adicionada de15 µg112
Tabla A 16. Porcentajes de recuperación para el carbón activado macro para una
cantidad adicionada de 15 µg112
Tabla A 17. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen de
cáscara de coco para una cantidad adicionada de 15 µg112
Tabla A 18. Porcentajes de recuperación para el carbón activado comercial para
una cantidad adicionada de 15 µg113
Tabla A 19. Tabla de rangos múltiples. Método: 95,0 % LSD (masa adicionada)113
Tabla A 20. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación en
cuatro tipos de carbón activado para las cantidades adicionadas de BTEX 114
Tabla A 21. Tabla de medianas, prueba de Mood (masa adicionada)116
Tabla A 22. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD (Compuesto)117
Tabla A 23. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación en
cuatro tipos de carbón activado para tipos de compuestos
Tabla A 24. Tabla de medianas, prueba de Mood (compuestos)120
Tabla A 25. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD (tipo de carbón)121
Tabla A 26. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación en
cuatro tipos de carbón activado para tipos de carbón122
Tabla A 27. Tabla de medianas, prueba de Mood (Tipo de carbón)124
Tabla A 28. Tabla de Medias por Minimos Cuadrados para porcentaje de
recuperación bloqueado por el factor "masa adicionada" con intervalos de
confianza del 95,0%
Tabla A 29. Tabla de multiples rangos. Método: 95,0 % LSD (tipo de carbón)
bloqueado por "masa adicionada"127
Tabla A 30. Tabla de Medias por Minimos Cuadrados para porcentaje de
recuperación bloqueado por el factor "compuesto" con intervalos de confianza del
95,0%
Tabla A 31. Tabla de multiples rangos. Metodo: 95,0 % LSD (tipo de carbon)
bioqueado por compuesto

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de emisión de los BTEX	18
Figura 2. Mecanismo de oxidación del benceno en condiciones atmosféricas	21
Figura 3. Esquema simple de ataque OH en tolueno y la formación de productos	S
de primera generación	22
Figura 4. Vías de reacción del etilbenceno en condiciones atmosféricas	23
Figura 5. Posibles vías de reacción del m-Xileno con el OH	26
Figura 6. Predicción de rutas de reacción entre el p-Xileno y OH, y posteriores	
reacciones en presencia de O2 y NO	27
Figura 7. Captadores de carbón activado	30
Figura 8. Esquema de un cromatografo de gases	34
Figura 9. Detector de Ionización de Ilama	35
Figura 10. Reacción de nitración del benceno	37
Figura 11. Diagrama de flujo para la purificación del CS2	37
Figura 12. Cromatograma del estándar interno fluorobenceno	38
Figura 13. Cromatograma del estándar interno fluorobenceno y la mezcla estánda	dar
de BTEX	39
Figura 14. Captadores pasivos de contaminantes en aire	.40
Figura 15. Diagrama de flujo el análisis de BTEX en captadores de carbón	
activado	.41
Figura 16. Cromatograma de la mezcla estándar de BTEX	.43
Figura 17. Cromatograma de un blanco (carbón activado) de muestra extraído	.44
Figura 18. Curva de calibración del Benceno R.B.	47
Figura 19. Curva de calibración del Tolueno R.B	47
Figura 20. Curva de calibración del Etilbenceno R.B	.47
Figura 21. Curva de calibración del p-Xileno R.B.	.48
Figura 22. Curva de calibración del m-Xileno R.B.	.48
Figura 23. Curva de calibración del o-Xileno R.B.	.48
Figura 24. Curva de calibración del Benceno Rango alto	.49
Figura 25. Curva de calibración del Tolueno Rango alto	.49
Figura 26. Curva de calibración del Etilbenceno R. A.	.49
Figura 27. Curva de calibración del p-Xileno Rango alto	.50
Figura 28. Curva de calibración del m-Xileno Rango alto	.50
Figura 29. Curva de calibración del o-Xileno Rango alto	.50
Figura 30. Captador pasivo de carbón activado	54
Figura 31. Montaje del captador para las pruebas de adsorción de BTEX en	
carbón activado	.54
Figura 32. Gráfico de frecuencias	.57
Figura 33. Gráfico de densidades	.57
Figura 34. Gráfico de cajas y bigotes (1 día vs. 7 días)	.59

Figura 35. Gráfico de dispersión por nivel	62
Figura 36. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa	64
Figura 37. Gráfico de cajas y bigotes para 11 niveles de masa adicionada	65
Figura 38. Gráfico ANOM. Promedio poblacional estimado, para 11 niveles de	
masa adicionada	66
Figura 39. Gráfico de Medianas (11 niveles de masa adicionada)	67
Figura 40. Ensayo de adsorción en captadores pasivos con cuatro carbones	
activados	69
Figura 41. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa.	71
Figura 42. Gráfico de cajas y bigotes	72
Figura 43. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa	75
Figura 44. Gráfico de cajas y bigotes	76
Figura 45. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa	79
Figura 46. Gráfico de cajas y bigotes	80
Figura 47. Captadores instalados en un poste de energía	86
Figura 48. Instalacion de captadores	87
	400
Figura A 1. Gratico de residuos para porcentajes de recuperación	109
Figura A 2. Gratico de residuos para porcentajes de recuperación en cuatro tipo	S A A A
de carbon activado (masa adicionada)	114
Figura A 3. Promedio poblacional estimado para porcentajes de recuperacion el	
cuatro tipos de carbon activado (masa adicionada)	115
Figura A 4. Grafico de Medianas para porcentajes de recuperación en cuatro tip	OS
de carbon activado (masa adicionada)	116
Figura A 5. Granco de residuos para porcentajes de recuperación en cuatro lipo	110
Eigura A 6. Promodio poblacional estimado para percentaios de recuperación el	110 n
rigura A o. Fromedio poblacional estimado para porcentajes de recuperación el cuatro tinos de carbán activado (tinos de compuestos)	1 1 20
Figura A 7. Gráfico de Medianas para porcentaies de recuperación en cuatro tin	120
de carbón activado (tipos de compuestos)	121
Figura A 8. Gráfico de residuos para porcentaies de recuperación en cuatro tipo	121
de carbón activado (tipo de carbón)	122
Figura A 9. Promedio poblacional estimado para porcentaies de recuperación el	n.
cuatro tipos de carbón activado (tipos de carbón)	123
Figura A 10. Gráfico de Medianas para porcentaies de recuperación en cuatro	
tipos de carbón activado (tipos de carbón)	124
Figura A 11. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa	126
Figura A 12. Gráfico de dispersión para porcentajes de recuperación en cuatro	
tipos de carbón activado (Tipos de carbón bloqueado por el factor "masa	
adicionada")	126
Figura A 13. Gráfico de residuos para porcentajes de recuperación (Tipos de	
carbón bloqueado por el factor "masa adicionada")	128
Figura A 14. Gráfico para el análisis de independencia de los residuales	
porcentajes de recuperación (Tipos de carbón bloqueado por el factor "masa	
adicionada")	128

Figura A 15. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa	130
Figura A 16. Gráfico de dispersión para porcentajes de recuperación (Tipos d	е
carbón bloqueado por el factor "compuesto")	130
Figura A 17. Gráfico de residuos para porcentajes de recuperación	132
Figura A 18. Gráfico para el análisis de independencia de los residuales	
porcentajes de recuperación (Tipos de carbón bloqueado por el factor	
"compuesto")	132

INTRODUCCIÓN

El interés por estudiar los aspectos ambientales que generan los contaminantes ha ido creciendo, la calidad del aire se ha deteriorado por la emisión de diversos tipos de partículas y sustancias emitidas pues en muchos casos representan peligros para la salud humana y el deterioro ambiental. Cada vez más se hace necesaria la profundización en el estudio de estas sustancias, desde sus fuentes de emisión, caracterización, efectos producidos, alternativas de control de emisión y tratamiento o mitigación de los impactos, ya que toda esta información brinda las herramientas para construir normas y favorecer la mejora en la calidad ambiental, reflejándose en una mejor calidad de vida.

Los contaminantes orgánicos volátiles son compuestos importantes dado que pueden presentar diversas reacciones en condiciones atmosféricas (fotooxidación) y producir aerosoles orgánicos secundarios, los cuales afectan la salud humana y el ecosistema (Huang, et al., 2010).

Esta situación crea un espacio para proponer y desarrollar iniciativas que permitan complementar la investigación de estos compuestos y ampliar el conocimiento sobre las condiciones que afectan la calidad del aire.

Es así como se plantea la posibilidad de cuantificar estos contaminantes de forma sencilla y económica con materiales nacionales.

El objetivo principal en este trabajo fue desarrollar un dispositivo de captación pasiva de algunos contaminantes orgánicos volátiles específicamente el grupo de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) en el aire, para ser cuantificados mediante una metodología validada de extracción y análisis por cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

En Europa, los captadores difusivos han sido validados en campo y son utilizados para el diseño y optimización de redes automáticas, ya que permiten evaluar estos contaminantes a más bajo costo (Sánchez, et al., 2008).

Para iniciar el trabajo de desarrollo del captador, en primer lugar se validó la metodología de extracción de los BTEX del material adsorbente y la cuantificación mediante el análisis cromatográfico en el Laboratorio Estudios Ambientales, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia, teniendo como directriz los procedimientos de validación del sistema de calidad del laboratorio. En el segundo capítulo, se muestran todas las pruebas llevadas a cabo para evaluar la veracidad del método y los resultados de límites de detección, cuantificación, precisión, exactitud, linealidad, porcentajes de recuperación y robustez.

Una vez validada la metodología de análisis cromatográfica, se realizaron pruebas preliminares de porcentaje de recuperación con un material adsorbente de carbón activado de referencia, para establecer el tiempo y la cantidad de exposición a los vapores de BTEX, con estas condiciones establecidas, se procede mediante un diseño experimental a realizar las pruebas de cuatro tipos de carbón activado nacionales, los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente y se encontró que tres de los cuatro tipos de carbón son aptos para usarse como material adsorbente en la adaptación del dispositivo de captación pasiva. El capítulo tres presenta el detalle de estas pruebas.

Finalmente, se realiza el diseño del captador, a partir del cálculo de las dimensiones de acuerdo a la Ley de Fick y empleando el carbón activado de origen de coco como material adsorbente de los compuestos BTEX.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un muestreador pasivo de bajo costo para la captura y determinación mediante cromatografía de gases de hidrocarburos BTEX en aire.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar los materiales económicos y técnicamente adecuados como adsorbentes de hidrocarburos BTEX.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del material adsorbente.
- Diseñar el muestredor pasivo a partir del material elegido.
- Validar el funcionamiento del muestreador y la determinación cromatográfica de la concentración de los contaminantes BTEX en aire.
- Elaborar el protocolo de captura y análisis cuantitativo de hidrocarburos contaminantes BTEX en aire.

1 ANTECEDENTES Y MARCO CONCEPTUAL

La contaminación atmosférica es cada vez más crítica en los centros urbanos de todo el mundo, la actividad industrial y el tráfico vehicular son fuentes que contribuyen a esta problemática (Buczynska, et al., 2009; Hinwood, et al., 2007; Lacasaña, et al., 2008), generando un deterioro en la calidad de vida y poniendo en riesgo la salud de su población.

Los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) son un grupo de especies químicas que hacen parte de los denominados compuestos orgánicos volátiles (COV's), los cuales con frecuencia, se encuentran presentes en ambientes conurbados y hacen parte de la lista de contaminantes peligrosos del aire (Demirel, et al., 2014). Además, el benceno y tolueno son considerados compuestos con efectos carcinogénicos (Lee et al., 2002; USEPA, 2012).

A nivel mundial, en los centros urbanos se ha venido recopilando información sobre la distribución espacio temporal de los niveles de concentración de los compuestos BTEX, con el fin de establecer el grado de exposición y el nivel de riesgo al que están sometidos sus habitantes. Las campañas de medición han reportado resultados preocupantes, dado que los niveles de concentración superan los límites permisibles establecidos en la normativa de calidad del aire de cada país (Acevedo, 2006; Fernandes, et al., 2002; Kerchich, 2012; Lacasaña, et al., 2008; Pfeffer, 1994; Sánchez, 2008).

En la ciudad de Medellín y los municipios del Área Metropolitana del valle de Aburrá, a través REDAIRE, la Red de Monitoreo de Calidad del Aire del Área Metropolitana, se han venido realizando campañas de medición de forma esporádica de los niveles de concentración de los BTEX (Sánchez, et al., 2008). Los resultados han mostrado que en diferentes puntos del Área metropolitana, los niveles de benceno superan los estándares máximos permisibles establecidos en la normatividad Colombiana (MAVDT, 2010).

1.1 CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

La atmósfera es la capa gaseosa de aproximadamente 10000km que rodea la tierra, casi la totalidad de ésta se localiza a menos de 30km de altura, en donde se encuentra una mezcla de gases bastante homogénea, además de partículas sólidas y líquidas en suspensión atraídas por la gravedad terrestre. Ésta mezcla homogénea consiste en tres gases fundamentales que son: nitrógeno, oxígeno y argón, que constituyen el 99.95% del volumen atmosférico, también se encuentran otros gases y partículas que están presentes en cantidades muy pequeñas del orden de partes por millón o billón (Marin, 1991).

La alteración de esta composición, mediante la introducción de otro tipo de compuestos, como material biológico, partículas y diferentes sustancias químicas, que generen efectos nocivos sobre los seres vivos y los elementos materiales, es considerada contaminación atmosférica, esta clase de contaminación es uno de los problemas ambientales que se extiende con mayor rapidez, debido a que las corrientes atmosféricas pueden transportar el aire contaminado a diferentes partes.

La producción de compuestos que generan contaminación proviene de diferentes fuentes, pueden ser fuentes fijas como fábricas, plantas de energía, actividades de fundición, tintorerías y de fuentes móviles como automóviles, autobuses, aviones, camiones y trenes y finalmente pueden provenir de fuentes naturales como erupciones volcánicas, entre otras. Estas fuentes de contaminación, principalmente las de origen antropogénico, pueden emitir a la atmósfera una amplia y gran variedad de contaminantes (WHO, 2006).

Los principales contaminantes atmosféricos se pueden clasificar entre contaminantes primarios, que son los emitidos directamente a la atmósfera y contaminantes secundarios, que serían los que se forman a partir de procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera (Stanley, 2007).

1.1.1 Contaminantes orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) tienen una vital importancia en la contaminación atmosférica, debido a que éstos reaccionan con los óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar para generar ozono y otros compuestos foto-oxidantes, o compuestos con mayor peso molecular que se condensan para producir partículas dispersas en la atmosfera.

Los COVs son compuestos que presentan alta presión de vapor a condiciones normales y a temperatura ambiente, esta propiedad genera que presenten puntos de ebullición bajos y por ende las moléculas pueden fácilmente evaporarse, mezclándose con la atmósfera.

La agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) define los COV como cualquier compuesto de naturaleza orgánica con 15 o menos átomos de carbono en su estructura, que tenga una presión de vapor superior a 10 Pa a 25 °C, y con un punto de ebullición inferior o igual a 250 °C, medidas a presión atmosférica estándar de 101.3 kPa (EPA, 2004).

Los compuestos COVs son considerados unos de los contaminantes más comunes en la atmósfera. Es posible encontrarlos por todas partes, ya sea en ambientes interiores como exteriores, pues son componentes principales de

muchos productos y materiales de uso cotidiano. Pero su origen antropogénico no es la única fuente de emisión, desde tiempos remotos como la aparición de las plantas y los microorganismos, que posibilitaron la conversión de determinados gases que procedían de los diferentes procesos geológicos, en moléculas orgánicas, se encuentran presentes este tipo de compuestos en la atmosfera (Pérez, 2012).

La permanencia de ellos en la atmósfera es muy variable, debido a la naturaleza química de cada uno, por ejemplo la vida media de los COVs pueden oscilar entre pocos minutos para algunos de ellos, mientras que otros pueden permanecer cientos de años.

Cuando los COVs son emitidos a través de diferentes formas a la atmósfera, pueden sufrir allí principalmente cuatro tipos de procesos: Procesos de dispersión, reacciones químicas, transformaciones físicas y deposición (Pérez, 2012).

Los procesos de dispersión como difusión y transporte, son generados por las corrientes y por la circulación de las masas de aire, produciendo que haya una considerable dilución de las emisiones, además de que estos compuestos pueden ser transportados a diferentes partes.

Los COV pueden sufrir reacciones químicas en la atmósfera, generando otras moléculas orgánicas o inorgánicas. También pueden condensarse, adsorberse o disolverse sobre otros compuestos presentes en la atmósfera, sufriendo así transformaciones físicas. Finalmente los COV pueden transportarse hasta aguas y suelos generando deposiciones de estos contaminantes.

1.1.2 Compuestos BTEX

BTEX es el nombre del grupo de compuestos orgánicos volátiles conformado por benceno, tolueno, etilbenceno, p-Xileno, m-Xileno y o-Xileno, que pertenecen a la familia de los hidrocarburos aromáticos y que se caracterizan por encontrarse en forma de vapor a temperatura ambiente, por ser insolubles en agua, pero muy solubles en otras sustancias, propiedad que hace que sean muy usados en la industria, en especial el tolueno y xileno (Lacasaña, et al., 2008).

Estos compuestos pueden ingresar en la atmósfera por diferentes fuentes de emisión (ver Figura 1), como fuentes naturales o artificiales, pero son las fuentes artificiales las que más contribuyen a su concentración, ya que estos compuestos aromáticos son adicionados a la gasolina para aumentar su octanaje y son generados por la combustión de dicho combustible, además de que se encuentran de manera natural en el petróleo y sus derivados, haciendo que la mayoría de procesos de combustión tanto ligados a la industria como al tráfico rodado sean la fuente más importante de emisión (Lacasaña, et al., 2008; UNAL- AMVA, 2012).

Figura 1. Fuentes de emisión de los BTEX



Fuente: Lacasaña, et al. 2008

1.1.2.1 Efectos de los BTEX en la salud humana

En la actualidad se cuenta con suficiente evidencia científica sobre los efectos a la salud de las personas debido a la exposición a los compuestos BTEX:

El benceno se adhiere a la piel y mucosas, tiene la capacidad de contaminar aguas superficiales (Daniels, et al., 2007), la exposición breve (5 a 10 minutos) a altas concentraciones (10.000 a 20.000 ppm) puede producir la muerte; a niveles más bajos de concentración (700 a 3.000 ppm) pueden producir letargo, mareo, aceleración del latido del corazón, dolor de cabeza, temblores, confusión y pérdida del conocimiento. (ATSDR, 2007).

La exposición al benceno se ha asociado con el desarrollo de un tipo especial de Leucemia Ilamada *Leucemia Mieloide Aguda*, tanto la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) como la EPA han determinado que es carcinogénico en seres humanos. (ATSDR, 2007; OMS 2004), por lo cual, el benceno es el más regulado del grupo de BTEX.

Por su parte el tolueno tiene efectos en el sistema nervioso, el contacto con esta sustancia produce dolor de cabeza, somnolencia y afecta la capacidad de pensar

claramente. La alta exposición al tolueno puede afectar el funcionamiento de los riñones. (ATSDR, 2000).

El etilbenceno en cortos tiempos de exposición puede producir irritación de los ojos y la garganta, a mayor exposición produce vértigo y mareo, daño irreversible del oído interno y la audición; y en exposiciones prolongadas el etilbenceno puede producir cáncer en seres humanos. (ATSDR, 2007).

El xileno, en tiempos de exposición breves, puede producir irritación en la piel, ojos, nariz, garganta y dificultad para respirar, alteración de la función pulmonar, retardo a la reacción de estímulos visuales, alteración de la memoria, malestar estomacal, posibles alteraciones del hígado y los riñones. En exposiciones breves, prolongadas y altas, puede haber efecto sobre el sistema nervioso, produciendo dolores de cabeza, falta de coordinación muscular, mareo, confusión y pérdida del equilibrio; en condición de exposición muy alta puede producir la muerte. (ATSDR, 2007).

1.1.2.2 Descripción química de los compuestos BTEX

En la siguiente tabla, se presentan las propiedades fisicoquímicas y los nombres de los compuestos BTEX.

	BENCENO	ETILBENCENO	TOLUENO
Nombre IUPAC Nombre común Otros nombres	1,3,5-Ciclohexatrieno Benceno Benzol	Etilbenceno Etilbenzol	Metilbenceno
Fórmula	C ₆ H ₆	C ₈ H ₁₀	C ₇ H ₈
Peso molecular (g/mol)	78.11	106.167	92,1
Punto de ebullición	80.1ºC	136°C	111°C
Punto de fusión	5.5 °C	-95°C	95°C
Densidad (g/mL)	0.8789 (20 ⁰C) y 0.8736 (25 ⁰C).	0.9	0.87

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los BTEX (PRTR, 2012)

XILENOS			
Nombre IUPAC	JPAC Xilol, Dimetilbenceno		
Nombre común	Orto-xileno	meta-xileno	para-xileno
Nombre sistemático	1,2-dimetilbenceno	1,3-dimetilbenceno	1,4-dimetilbenceno
Fórmula	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso molecular (g/mol)	106.16	106.16	106.16
Punto de ebullición (°C)	144	139	138
Punto de fusión (°C)	-25	-48	13
Densidad (g/mL)	0.88	0.86	0.86
	Estructura c	química	
Mezcla de xilenos	Orto-xileno	meta-xileno	para-xileno
CH3 CH3	CH ₃ CH ₃	CH3 CH3	CH3

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los BTEX (PRTR, 2012). (Continuación)

1.1.2.3 Los BTEX como precursores de oxidantes fotoquímicos

Los hidrocarburos aromáticos son importantes compuestos orgánicos volátiles presentes en la atmósfera (Calvert et al., 2002), que puede tener efectos negativos directos e indirectos sobre la salud pública, ya que pueden actuar como precursores de contaminantes dañinos como el ozono y los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (Song et al., 2007).

El benceno es un importante precursor del ozono (Reviejo y Wirtz, 2005), el cual se degrada por reacciones de foto-oxidación (Borrás y Tortajada, 2012). Ver Figura 2.

Figura 2. Mecanismo de oxidación del benceno en condiciones atmosféricas



Fuente: Reviejo y Wirtz, 2005.

El tolueno puede presentar degradación mediante foto – oxidación y generar aerosoles orgánicos secundarios en presencia de óxidos de nitrógeno. Los mecanismos presentados en la Figura 3, son el resultado de pruebas en cámaras de humo, y analizados por espectroscopia infrarroja (Hao et al, 2006).

Figura 3. Esquema simple de ataque OH en tolueno y la formación de productos de primera generación



Fuente: Di Hu et al., 2007.

Por su parte, se conoce la alta reactividad fotoquímica del etilbenceno y como consecuencia la influencia en la formación de ozono troposférico y la capacidad oxidante de la atmósfera.

La reacción de etilbenceno con radicales hidroxilo (OH) corresponde a un proceso importante de pérdida atmosférica durante las horas de luz. (Huang, 2010) Ver Figura 4(a).

Bajo condiciones atmosféricas, los productos OH-etilbenceno se espera que reaccionen con O_2 para formar los radicales peroxi primarios. En las Figuras

4(b,c,d,e) se observan todos los posibles compuestos resultantes de estas reacciones.



Figura 4. Vías de reacción del etilbenceno en condiciones atmosféricas

Fuente: Huang et al., 2010.

Figura 4. (Continuación)



Fuente: Huang et al., 2010.

Figura 4. (Continuación)



Fuente Huang et al., 2010.

Los xilenos pueden tener un impacto significativo en la formación de SOA debido a su alta reactividad y la abundancia relativa en la atmósfera en comparación con otros hidrocarburos aromáticos (Zhou et al., 2011).

El m-xileno constituye uno de los hidrocarburos aromáticos más importantes de los hidrocarburos aromáticos, dada su alta reactividad y aporte en la formación de aerosoles orgánicos secundarios. La reacción fotoquímica del m-xileno se inicia por el ataque de los radicales hidróxilos (OH). (Huang et al, 2011). En la Figura 5 se ilustra los resultados teóricos de mecanismos de reacción.

En la Figura 6, se muestran las posibles reacciones entre el p-Xileno y OH y las posteriores reacciones en presencia de O_2 y NO en condiciones atmosféricas.

Figura 5. Posibles vías de reacción del m-Xileno con el OH



Fuente: Huang et al., 2011.

Figura 6. Predicción de rutas de reacción entre el p-Xileno y OH, y posteriores reacciones en presencia de O2 y NO



Fuente: Theoretical investigation on the mechanism and kinetics of OH radical with m-xylene. Huang et al, 2011.

1.2 NORMATIVA REFERENTE A LOS NIVELES DE BTEX EN CALIDAD DEL AIRE AMBIENTE

1.2.1 Normativa Colombiana

Resolución 610 del 24 de marzo de 2010. EL MINISTRO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, en la resolución 610 de del 24 de marzo de 2010, en su artículo tercero, declara:

Artículo tercero. Modificar el Artículo 5 de la Resolución 601 de 2006, el cual quedara así:

"Artículo 5. Niveles Máximos Permisibles para Contaminantes No Convencionales con Efectos Carcinogénicos y Umbrales para las Principales Sustancias Generadoras de Olores Ofensivos. (Ver tabla 2)

Tabla 2. Niveles máximos permisibles para contaminantes no convencionales con efectos carcinogénicos a condiciones de referencia

Contaminante No Convencional	Nivel Máximo Permisible (µg/m³)	Tiempo de Exposición
Benceno	5	Anual
Tolueno	260	1 semana
	1.000	30 inutos

1.2.2 Normativa Europea

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, Anexo I, establece el valor máximo permisible de benceno es de $5 \mu g/m^3$ para un tiempo de exposición anual.

יז מטומ ג. אמוטו ווווווני עבו אבווכבווט אמומ ומ אוטנבטטטו עב ומ צמו	Tabla 3	. Valor límite c	lel benceno p	bara la pl	rotección de l	la salud
---	---------	------------------	---------------	------------	----------------	----------

Contaminante	Nivel Máximo Permisible (μg/m³)	Tiempo de Exposición
Benceno	5	Anual

El valor límite se expresará en μ g/m³. El volumen debe ser referido a una temperatura de 293 K y a una presión de 101,3 kPa.

1.2.3 Guías de la calidad del aire.

Si bien los valores de las Guías para la Calidad del Aire son niveles basados en el ambiente o en la salud, no son normas per se. (OMS, 2004).

Compuesto	Concentración ambiental promedio(µg/m³)	Tiempo de Exposición	Fuente
Benceno	Entre 5 – 20	1 año	OMS, 1999a
Tolueno	5 150	1 semana 30 min	OMS, 1999ª OMS, 1987
Etilbenceno	Entre 1-100	1 año	OMS, 1996c EHC 186
Xilenos	1 100 100	24 horas 1 año 30 min	OMS, 1997g EHC 190

Tabla 4. Guías de calidad del aire para la concentración de BTEX (OMS, 2004)

OMS: Organización Mundial de la Salud

EHC: Criterios de Salud Ambiental (Environmental Health Criteria)

1.3 DISPOSITIVOS DE MEDICIÓN DE CALIDAD DEL AIRE

La calidad del aire se ha evaluado mediante diversas técnicas, entre las que se encuentran los captadores activos, pasivos y equipos automáticos. Para el caso de los COV's, los captadores pasivos se han convertido en dispositivos de amplio uso, gracias a su buen desempeño en la determinación de estas especies químicas cuando están presentes en atmósferas urbanas (Elke, 1998). Los muestreadores pasivos y activos corresponden a una metodología discontinua, implicando el posterior análisis en el laboratorio, mientras que los analizadores automáticos y sensores remotos pertenecen a la metodología continua, proporcionando los datos en tiempo real, sin embargo presentan desventajas en cuanto a costo, son complejos para operar y requieren entrenamiento. (Fernández, 2010)

Los muestreadores activos son ampliamente usados en muestreo de calidad de aire para aplicación en salud ocupacional, operan haciendo pasar el aire por el captador mediante una bomba y posteriormente se realiza el análisis en el laboratorio de los contaminantes adsorbidos en el sustrato del captador.

Figura 7. Captadores de carbón activado.

a. Captador activo. b. Captador pasivo b. Captador pasivo a b

En los muestreadores pasivos no se fuerza el aire a pasar al muestreador por medio de una bomba como sucede con los activos. Se basa en la difusión de los contaminantes hacia la superficie del muestreador. (Fernández, 2010).

Los captadores pasivos son dispositivos de toma de muestra, generalmente con forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición durante un periodo apropiado de muestreo, que varía de unas horas hasta un mes, la muestra regresa al laboratorio, donde se realiza la desorción del contaminante y se analiza cuantitativamente (Delgado, 2004).

El uso de medidores pasivos ha funcionado con éxito para el monitoreo de los BTEX y estimar la calidad del aire en sitios urbanos, permite identificar zonas críticas y evaluar de manera sencilla las tendencias de contaminación atmosférica. (Kerchich y Kerbachi, 2012; Sánchez, 2008).

1.3.1 Adsorción de gases sobre sólidos

El fenómeno de adsorción de un gas se da en la superficie interfacial sólido-gas, y es distinto al fenómeno de absorción que se presenta cuando el gas penetra al interior de la fase sólida. El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se conoce como adsorbente, y el gas adsorbido se conoce como adsorbato.

Existen dos tipos de adsorción, química y física: La adsorción física consiste en que las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles. Por su parte, la adsorción química o quimosorción: Se produce una reacción química en la superficie del sólido, el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes. Los cambios de entalpía en la quimisorción suelen tener mayor magnitud que los de la adsorción física. En la quimisorción, cuando

una monocapa es adsorbida y cubre la superficie del sólido, no es posible que se produzcan más reacciones del gas y el sólido; en la adsorción física cuando una monocapa está completa, las interacciones moleculares entre el gas adsorbido en la monocapa y las moléculas de la fase gaseosa pueden conducir a la formación de una segunda capa de gas adsorbido, y se encontrarán dos tipos de fuerzas intermoleculares: gas-sólido y gas-gas. (Levine, 2004).

1.3.2 Carbón activado

Se conoce como carbón activado a un grupo de materiales adsorbentes carbonáceos, que presentan una estructura altamente cristalina y poseen una gran porosidad interna. Para lograr esa alta porosidad, el carbón proveniente de diferentes fuentes como cortezas de almendros, petróleo, cáscara de coco, palmeras, maderas, entre otros, es sometido ya sea a una activación física o química.

1.3.3 Fundamentos de los captadores pasivos

Los captadores pasivos para la captación de gases se rigen por la *Ley de Fick* que relaciona el flujo de un gas que difunde desde una región de alta concentración (extremo abierto del tubo), con el tiempo de exposición y el área del captador, que está expuesto al contaminante.

En el difusor pasivo existe un volumen de aire donde se produce un gradiente de concentraciones desde la parte externa del volumen en contacto con el ambiente exterior y con una concentración ambiental, hasta la parte interna, donde se encuentra el sustrato el cual está libre del contaminante a determinar. Este gradiente de concentraciones producido es la fuerza que mueve al contaminante por difusión a través del captador hasta llegar al adsorbente.

La Ley de Fick se basa en que las moléculas de gas difunden en todas direcciones con igual probabilidad. La suma de todos los movimientos resulta un transporte neto en dirección de la concentración decreciente puesto que el número de moléculas que se mueve desde un punto en una determinada dirección es directamente proporcional a la concentración en dicho punto. Se puede entender también como si la difusión intentara eliminar el gradiente de concentraciones existentes en un determinado espacio con el movimiento de moléculas hacia las zonas donde hay carencia de ellas. Esta ley, conocida como la Primera Ley de Fick de la difusión, fue descubierta empíricamente por Fick en el año 1855, aun desconociendo por aquel entonces la existencia de las moléculas (Delgado, 2004).

La Ley de Fick se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ}{dt} = D \frac{dC_i}{dL} \cdot A \quad (1.1)$$

Es decir,

$$F = D \frac{C_i}{L} \qquad (1.2)$$

F: Flujo del contaminante. $[\mu g/cm^2.s]$

D: Coeficiente de difusión del gas [cm²/s]

 C_i : Concentración ambiental del contaminante. [µg /cm³]

L: Ruta de difusión [cm]

La cantidad Q que difunde a través de un captador pasivo con un área A y una longitud L por unidad de tiempo es:

$$Q = F \cdot A \cdot t \tag{1.3}$$

Sustituyendo el valor de *F* en la expresión (1.1):

$$Q = D \frac{C_i}{L} \cdot A \cdot t \qquad (1.4)$$

La sección transversal (A), la ruta de difusión (L) y el coeficiente de difusión (D) son constantes para estos sistemas y expresan el cociente de captación (S) en un equipo de muestreo pasivo. (PMSCA, 2010).

$$S = \frac{D \cdot A}{L} \tag{1.5}$$

Sustituyendo en la ecuación (1.4) se obtiene:

$$Q = S \cdot C_i \cdot t \tag{1.6}$$

Despejando C_i ,

$$C_i = \frac{Q}{S \cdot t} \tag{1.7}$$

También se puede expresar como

$$C_i = \frac{Q \cdot L}{D \cdot A \cdot t} \qquad (1.8)$$

 C_i : Concentración $[(\mu g/m_{cm^3})]$

Q: Cantidad adsorbida [µg]

- L: Ruta de difusión [cm]
- A: Sección transversal [cm²]
- *D*: Coeficiente de difusión $[cm^2/s]$
- *t*: Tiempo de exposición [s]
- *S*: Cociente de captación [cm³/s]

2 ANÁLISIS Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA LA DETERMINACIÓN DE BTEX EN CAPTADORES DE CARBÓN ACTIVADO

En Colombia son pocos los estudios que dan razón sobre la presencia y concentración de contaminantes (BTEX) presente en el aire, debido a dos factores fundamentales; el primero de ellos obedece a que en las redes de monitoreo no se cuenta con equipos de medición de lectura directa (automáticos o manuales), dado su alto costos y limitada capacidad de evaluar diferentes sitios de interés de forma simultánea. En segundo lugar, no se cuenta en el mercado nacional con ofertas para suministrar dispositivos de medición pasiva y llevar a cabo su posterior análisis con criterios aceptable de calidad (laboratorios con métodos validados y/o acreditados), tal como lo propone Sánchez, et al., (2008).

El trabajo de laboratorio para la cuantificación de BTEX en el aire, se realiza mediante una metodología de análisis que consta del proceso de extracción de los BTEX del material adsorbente contenido en los captadores, y el análisis cromatográfico. Todo este proceso debe ser validado para obtener un resultado confiable.

En este capítulo se presenta la metodología analítica y los resultados de la validación de la extracción y análisis de BTEX adsorbidos en captadores de carbón activado, utilizados en muestreos de calidad de aire. El método analítico para la extracción de los BTEX se basa en el método NIOSH 1501, 2003, desarrollado para la determinación de hidrocarburos aromáticos en aire. El análisis se realizó mediante la técnica de cromatografía gaseosa (GC) con detector de ionización de llama (FID) y la cuantificación se llevó a cabo por el método de adición de estándar interno. El método fue sometido a un protocolo de validación en el cual se determinaron los parámetros: selectividad, límites de detección y cuantificación, linealidad, precisión, exactitud, porcentajes de recuperación para todos los analitos. Además, para el benceno, tolueno y m-Xileno se determinó el parámetro robustez.

2.1 CROMATOGRAFÍA GASEOSA

La cromatografía gaseosa es una técnica de separación que utiliza la propiedad de algunos compuestos de volatilizarse fácilmente y del tipo de interacción que éstos presentan con una fase estacionaria, que se encuentra en una columna cromatográfica.

En general un sistema de cromatografía gaseosa se compone de un puerto de inyección que se encuentra a una temperatura a la cual se da la volatilización de los analitos, luego un gas inerte los transporta a través de una columna cromatográfica, permitiendo la interacción de estos con la fase estacionaria presente y de acuerdo al tipo de interacción finalmente los analitos llegan en un diferente orden de elución a el sistema de detección. (ver Figura 8).

En cromatografía gaseosa se cuenta con varios sistemas de detección, que responden a diferentes propiedades fisicoquímicas de diversos compuestos, en nuestro caso en especial se usa un detector de ionización de llama. (López, 2008)



Figura 8. Esquema de un cromatografo de gases

Fuente: López, 2008.

2.1.1 Detector de ionización de llama FID

Este detector consta de un yet sobre el cual se forma una llama, a la cuál van los analitos eluídos de la columna cromatográfica, allí son quemados para generar unos iones, los cuales forman una pequeña corriente cuando se les aplica una diferencia de potencial y el FID genera una señal proporcional al número de átomos de carbono en la molécula. (López, 2008)





Fuente: López, 2008.

2.2 ANÁLISIS DE BTEX ADSORBIDOS EN CAPTADORES DE CARBÓN ACTIVADO

2.2.1 Principio del método

Los VOCs BTEX se extraen del sustrato químico seleccionado (en este caso carbón activado) contenido en el captador, por ultrasonido con un volumen exacto de solvente apropiado, como lo es el disulfuro de carbono, que previamente tiene un proceso de limpieza para eliminar trazas de benceno. El extracto se centrifuga y por último se inyecta un volumen exacto al cromatógrafo de gases con detector FID y se determina cuantitativamente la cantidad de BTEX presente.

2.2.2 Condiciones generales

• Equipos, reactivos y materiales

- Cromatógrafo de gases HP 6890A, con detector de ionización de llama (FID), Software Agilent 6890 PLUS.
- Columna HP- INNOWAX; 30m x 0.250mm ID, 0.25um.
- Balanza analítica Mettler Toledo, con precisión de 0,0001g, o equivalente.
- Agitador Vortex, marca IKA o equivalente.
- Viales de 4,0 mL con tapa recubierta de Teflón.
- Captadores de carbón activado
- Estándar certificado Mix de BTEX (Benceno, Tolueno, etilbenceno y o-m-p-Xileno) de 2000µg/mL, marca RESTEK®, Lote # A08958A, Exp. Dato: 08/2019.
- Estándar de fluorobenceno marca Sigma
- Disulfuro de carbono, grado para análisis, marca Merck®.
- Ácido sulfúrico 95-97%, grado para análisis, marca Merck®.
- Ácido nítrico 65%, grado para análisis, marca Merck®.
- Sílica gel 60 para cromatografía en columna (70 230 malla).

• Preservación y almacenamiento

Después de retirado el captador del sitio de muestreo, deben taparse sus extremos y en caso de no analizarse inmediatamente, se deben almacenar en refrigeración a 4°C por un periodo no superior a 48 horas debido a la alta volatilidad de los BTEX.

• Interferencias

Durante el análisis existen dos fuentes importantes de contaminación, una proveniente del solvente de extracción (CS₂) que contiene trazas de benceno, por esta razón, previamente al análisis se realiza un proceso de limpieza al solvente y la otra fuente de contaminación es la proveniente de los solventes que son los mismos analitos de interés, es decir, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno; por lo cual se recomienda realizar el proceso de extracción en un área diferente del laboratorio en dónde no se trabaje con este tipo de solventes. Finalmente otras fuentes pueden generar contaminación como los reactivos, en la vidriería de muestreo y en el tratamiento de las muestras. Los análisis de blancos proporcionan información acerca de la presencia de contaminantes. Con la limpieza escrupulosa de la vidriería se evitan interferencias por suciedad.
2.2.3 Desarrollo del método

• Limpieza del disulfuro de carbono.

El proceso de eliminación de las trazas de benceno en el disulfuro de carbono se realizó con base en el procedimiento descrito en el método para la determinación de benceno de la OSHA (Occupational Safety and Health Administration), donde el principio químico es una reacción de nitración del benceno, ver Figura 10. Sin embargo, se realizaron modificaciones a este procedimiento, dado que hubo problemas de pérdida del solvente por volatilización en el proceso de reflujo y destilación debido a su alta presión de vapor.





Para eliminar las trazas de benceno del disulfuro de carobono (CS_2) se procede así: Tomar 180 mL de CS_2 en un balón de fondo plano, adicionar un agitador magnético y poner en agitación, adicionar 5,0 mL de H_2SO_4 concentrado y luego adicionar lentamente 50 gotas de HNO₃ concentrado, mantener la agitación durante 3 horas. Luego decantar el CS_2 y pasarlo por una columna de sílica gel. Antes de ser usado se debe analizar cromatográficamente para asegurarse de que la traza de benceno desapareció por completo. Ver Figura 11.





• Preparación de estándares analíticos

A partir del estándar certificado Mix de BTEX, se preparan soluciones de trabajo de concentración conocida en disulfuro de carbono, las cuales constituyen la solución intermedia de trabajo. A partir de éstas se preparan estándares de trabajo en el mismo solvente en un rango de concentraciones que abarquen las concentraciones esperadas en los extractos a analizar.

Después de preparadas las soluciones se almacenan en frascos ámbar, se rótula con concentración, fecha de preparación, solvente de dilución y se almacena en el congelador.

• Selección del estándar interno (STDI)

Se realizaron pruebas para seleccionar el estándar interno que presentara mejor respuesta para la cuantificación de BTEX, la recomendación general de la elección del estándar interno se basa en "la similitud química de los compuestos de interés" (Zenkevich y Makarov, 2014). Los compuestos evaluados para definir el estándar interno a utilizar fueron: ciclohexano y terbutanol, los cuales presentaron interferencia con el tiempo de retención del benceno; dietilenglicol y dinonifenilftalato, presentaban señales que podrían interferir con los compuestos de interés; dietilenglicol etil éter, presentó una buena respuesta cromatográfica, sin embargo es adsorbido por el carbón activado (matriz a evaluar), por lo tanto no es confiable para usarlo en la cuantificación; finalmente con el *fluorobenceno*, se logró obtener una señal diferenciable de los demás compuestos (Ver Figuras 12 y 13), así se seleccionó como estándar interno para cuantificar las concentraciones de BTEX en las muestras de carbón activado.



Figura 12. Cromatograma del estándar interno fluorobenceno

Figura 13. Cromatograma del estándar interno fluorobenceno y la mezcla estándar de BTEX



• Preparación de la muestra

Adsorción en captadores pasivos. Para muestreo de contaminantes atmosféricos, se usa un tubo pequeño relleno del carbón activado adsorbente granular (captador pasivo). Dicho captador posee una geometría de tipo longitudinal en forma de tubo, en el fondo del tubo hay un filtro de material adsorbente (carbón activado) en donde queda retenido el contaminante; la distancia de difusión está limitada por una capa de acetato de celulosa, la cual permite también, una disminución de la influencia del viento. El captador se deja en el sitio que se desee monitorear (normalmente entre 2 y 3 m de altura) por un periodo de tiempo determinado. El muestreo con captador pasivo se conoce como muestreo ORSA y está construido de la siguiente manera, ver Figura 14. (Sánchez et al., 2008).





Fuente: Sánchez et al., 2008.

Desorción captadores pasivos. Después de la exposición o muestreo, los captadores pasivos llegan al laboratorio en donde se realiza el siguiente proceso de desorción:

El material adsorbente (muestra de carbón activado) es transferido a un vial de 4mL, luego se adicionan 3,0 mL de CS_2 purificado, y se adiciona una cantidad volumétrica de estándar de fluorobenceno (estándar interno) de concentración conocida y se tapa inmediatamente para evitar pérdida por volatilización, se agita un minuto en vortex y se lleva a un baño ultrasónico durante 30min. Luego se centrifuga durante 5 minutos a 3500 rpm. Se inyecta 1 µL del sobrenadante del extracto en el cromatógrafo de gases (GC/FID). Ver Figura 15.

Figura 15. Diagrama de flujo el análisis de BTEX en captadores de carbón activado



2.2.4 Determinación de la concentración de BTEX en la muestra.

El proceso de calibración se realizó mediante un blanco de reactivos y una serie de estándares preparados desde de un estándar certificado de BTEX de 2000mg/L con estándar interno (fluorobenceno) en disulfuro de carbono.

La concentración de cada compuesto se calculan en mg/L ó µg/mL para cada muestra de la siguiente manera: se prepara un estándar de concentración conocida de BTEX, que contenga fluorobenceno como estándar interno en la misma concentración a la que fue adicionado en la muestra, se inyecta al cromatógrafo al menos por triplicado y el cálculo se realiza con las siguientes ecuaciones:

Primero se calcula con el estándar de BTEX un factor de respuesta para cada uno de los analitos, así:

$$FR = \frac{A_{STDI} \times C_a}{C_{STDI} \times A_a}$$
(2.1)

Dónde *FR* es el factor de respuesta del analito de interés, A_{STDI} es el área del estándar interno (Fluorobenceno) en el estándar de BTEX, C_a es la concentración del analito de interés en el estándar, C_{STDI} es la concentración del estándar interno (Fluorobenceno) en el estándar de BTEX y A_a es el área del analito de interés en el estándar. Luego con el factor de respuesta obtenido del estándar se calcula la concentración del analito en la muestra de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{C_{am}} = \frac{C_{STDIm} \times A_{am} \times FR}{A_{STDI}} \qquad (2.2)$$

Donde C_{am} es la concentración del analito en la muestra, C_{STDIm} es la concentración del estándar interno (Fluorobenceno) en la muestra, A_{am} es el área del analito de interés en la muestra, FR es el factor de respuesta del analito de interés y A_{STDI} es el área del estándar interno (Fluorobenceno) en la muestra.

De ésta manera se obtiene la concentración del analito en la muestra en mg/L ó μ g/mL.

En esta validación se calcularon los factores de respuesta para las dos curvas de calibración validadas para la linealidad del método, una a rango bajo (entre 0 y 12 μ g/mL) y otra a rango alto (0 μ g/mL a 97 μ g/mL) de concentración, ver tabla 5.

CURVA	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	p-xileno	m-xileno	o-xileno
Rango bajo	0,80	0,74	0,76	0,69	0,76	0,77
Rango alto	0,93	0,83	0,79	0,79	0,77	0,77

Tabla 5. Factores de Respuesta calculados para las curvas de rango alto y rango bajo de concentración.

2.3 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ANÁLISIS DE BTEX EN CAPTADORES DE CARBÓN ACTIVADO

2.3.1 Selectividad y especificidad del método

La *selectividad* hace referencia a la propiedad del método de dar respuesta clara y diferenciada para cada uno de los componentes de la muestra. El reconocimiento de cada compuesto se realiza mediante la inyección de la mezcla de los analitos de interés, preparada a partir del estándar certificado de BTEX de 2000mg/L y las inyecciones individuales para su reconocimiento, ver Figura16. Los tiempos de retención (Tr) de los compuestos, se muestran en la tabla 6.





Tabla 6. Tiempos de retención de los BTEX.

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	p-xileno	m-xileno	o- xileno	Fluorobenceno (STDI)
Tr(min)	4,5	7,5	11,9	12,4	12,8	15,5	5,8

La especificidad es la propiedad por la cual la respuesta obtenida corresponde exclusivamente al compuesto que se desea detectar y cuantificar, libre de interferencias de otros componentes en la matriz de la muestra.

Se realizó una inyección de un blanco extraído de muestra (carbón activado) para verificar que no existieran interferencias o que no coeluyera ningún otro compuesto con los analitos de interés, ver Figura 17, por tanto se considera que el método es selectivo y específico para los compuestos analizados.





2.3.2 Límites de detección y cuantificación del método

El Límite de detección del método se estableció experimentalmente empleando un estándar de 0,300 µg/mL, se prepararon 7 soluciones estándares de esta concentración y cada uno se inyectó por triplicado. Los datos obtenidos se encuentran en la tabla 7.

Con los datos obtenidos se calculan los resultados de LDM mediante la ecuación:

$$LDM = s \times t_{(n-1)} \tag{2.3}$$

Donde *LDM* es el límite de detección del método, *s* es la desviación estándar, $t_{(n-1)}$ es la distribución t-Student para n-1 con una confianza del 95% t-Student (n=7): 1,943.

El límite de cuantificación del método LCM se establece a un valor entre 1 y 10 veces el límite de detección del método. Ver tabla 7. En este caso el LCM se estableció a 6 veces el LDM

$$LCM = LDM \times 6$$
 (2.4)

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	p-xileno	m-xileno	o-xileno
PROMEDIO (µg/mL)	0,307	0,345	0,312	0,365	0,311	0,306
DESV.STD	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
%CV	7,80	8,37	9,61	9,19	9,77	9,99
LDM(µg/mL)	0,047	0,056	0,058	0,065	0,059	0,059
LCM(µg/mL)	0,279	0,337	0,349	0,391	0,355	0,356

Tabla 7. Resultados de límites de detección y cuantificación

2.3.3 Precisión

La precisión del método se halló por medio de la repetibilidad determinando entre 7 y 10 réplicas de las soluciones de BTEX. Se realizó a dos niveles de concentración **1,0 µg/mL y 50 µg/mL**, ver tablas 8 y 9.

Tabla 8. Resultados de precisión y exactitud para el análisis de BTEX para 1,0 µg/mL

Soluciones de BTEX de 1,0 µg/mL								
	Benceno Tolueno Etilbenceno p-xileno m-xileno o-xileno							
PROMEDIO	1,04	1,02	1,02	1,10	1,02	1,09		
DESV.STD	0,03	0,08	0,09	0,08	0,08	0,11		
%CV	3,30	8,07	9,11	7,07	7,58	9,75		
% Error promedio	2,48	4,83	2,87	6,02	1,91	4,10		

Tabla 9. Resultados de precisión y exactitud para el análisis de BTEX para 50,0 µg/mL

Soluciones de 50,0 µg/mL de BTEX								
	Benceno Tolueno Etilbenceno p-xileno m-xileno o-xileno							
PROMEDIO	50,71	49,28	48,56	48,50	48,25	48,30		
DESV.STD	0,37	0,31	0,87	1,01	0,80	1,15		
%CV	%CV 0,72 0,63 1,78 2,08 1,66 2,37							
% Error promedio	1,4	1,4	2,9	3,0	3,5	3,4		

El criterio de aceptación para la precisión, es que el coeficiente de varianza sea menor **de 10%**, por lo que el método se considera como **preciso**.

2.3.4 Exactitud

La exactitud es la concordancia entre el promedio de un conjunto de resultados o de un resultado individual y el valor aceptado como verdadero o correcto para la cantidad medida. Se realizó a dos niveles de concentración 1,0 μ g/mL y 50 μ g/mL, ver tablas 8 y 9.

Se establece mediante el cálculo del porcentaje de error.

$$\% Error = \left| \frac{\bar{X}_{exp} - \bar{X}_{real}}{\bar{X}_{real}} \right| \times 100$$
 (2.5)

El criterio de aceptación para la exactitud, consisten en que el porcentaje de error sea menor del 10%, por lo que el método se considera como **exacto**.

2.3.5 Linealidad

Para determinar la linealidad del método se prepararon soluciones de la mezcla de los analitos de interés a dos rangos de concentración, uno bajo desde 0,0 μ g/mL a 12,0 μ g/mL a seis niveles de concentración (ver tablas 11 a 16 y Figuras 18 a 23) y otro alto que va desde 0,0 μ g/mL a 97,0 μ g/mL (ver tablas 17 a 22 y Figuras 24 a 29) a cinco niveles de concentración; y para cada nivel se prepararon cinco soluciones, cada nivel tiene la misma concentración de estándar interno, estas soluciones se inyectan al menos por triplicado al cromatógrafo de gases.

Con los datos resultantes se realiza una curva de calibración para cada analito, graficando la relación de concentraciones (concentración del analito / concentración del estándar interno) versus la relación de las áreas obtenidas (Área del analíto / Área del estándar interno) y se determina la ecuación de la recta parta cada analito y los R² obtenidos. Ver tabla 10.

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	p-xileno	m-xileno	o-xileno
R ² Curva rango bajo	0,9999	0,9972	0,9966	0,9953	0,9956	0,9962
R ² Curva rango	0,9991	0,9984	0,9985	0,9985	0,9985	0,9982

Tabla 10. R² obtenidos en las curvas para determinar linealidad

Como criterio de aceptación se analiza el R² obtenido de cada curva, y si este es ≥ a 0,99 se acepta como lineal el rango analizado. Curvas de 0,0 µg/mL a 12,0 µg/mL (Rango bajo)



Tabla 11. Datos de la Curva de Benceno Rango bajo

Tabla 12. Datos de la Curva de Tolueno Rango bajo



Tabla 13. Datos de la Curva de Etilbenceno Rango bajo





Tabla 14. Datos de la Curva de p-Xileno Rango bajo

Tabla 15. Datos de la Curva de m-Xileno Rango bajo



Tabla 16. Datos de la Curva de o-Xileno Rango bajo



Curvas de 0,0 µg/mL a 97,0 µg/mL (Rango alto)

C.Benceno/C. Área B./Área Figura 24. Curva de calibración del Benceno Rango alto STDI de STDI Curva de calibración Benceno Rango alto 0,00 0,00 1,00 1,21 15,00 Área Benceno/Área STDI 2,50 2,77 10,00 4,17 4,54 5,83 6,06 5,00 y = 1,0328x + 0,12338,08 8,45 $R^2 = 0,9991$ 0,00 pendiente 1,0328 4,00 0,00 2,00 6,00 8,00 10,00 intercepto 0,1233 C.Benceno/C.STDI R² 0,9991

Tabla 17. Datos de la Curva de Benceno Rango alto

Tabla 18. Datos de la Curva de Tolueno Rango alto



Tabla 19. Datos de la Curva de Etilbenceno Rango alto





Tabla 20. Datos de la Curva de p-Xileno Rango alto

Tabla 21. Datos de la Curva de m-Xileno Rango alto



Tabla 22. Datos de la Curva de o-Xileno Rango alto



2.3.6 Porcentaje de recuperación

La evaluación de la recuperación se realizó a partir de tres muestras de carbón activado enriquecidas con los analitos de interés, a tres concentraciones diferentes: rango bajo (5,0 μ g/mL), medio (12 μ g/mL) y alto (50 μ g/mL), los resultados obtenidos de estas muestras se compararon con estándares preparados directamente, a los mismos niveles de concentración. Finalmente la recuperación se determina con la concentración obtenida sobre la concentración teórica multiplicada por 100%.

$$\% Recuperación = \frac{Concentración de la muestra enriquecida}{Concentración teórica} \times 100$$
 (2.6)

Los porcentajes de recuperación obtenidos se encuentran entre el 70-120% y sus coeficientes de variación son menores al 20%, para los tres niveles de concentración, luego se concluye que el método es eficiente para extraer los analitos de la matriz. Ver tabla 23.

		Benceno	Tolueno	Etilbenceno	p-xileno	m-xileno	o-xileno
Rango Bajo	%Recuperación	98,2	85,9	87,6	78,3	85,4	89,6
5,0 µg/mĹ	%C.V.	8,46	8,30	8,39	8,09	8,66	9,86
Rango Medio	%Recuperación	93,2	88,8	93,1	82,9	92,8	95,3
12,0 µg/mL	%C.V.	6,05	5,91	6,27	6,24	6,56	9,75
Rango Alto 50,0 μg/mL	%Recuperación	82,2	77,4	76,2	75,5	75,3	75,0
	%C.V.	5,82	5,47	5,14	4,93	5,04	4,70

Tabla 23. Porcentajes de recuperación obtenidos

2.3.7 Robustez

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad para permanecer sin ser afectado por variaciones pequeñas, pero deliberadas en los parámetros del método y proporciona información de su confiabilidad durante la rutina normal. (Huber, 2010) Se puede medir con la reproducibilidad de resultados entre analista-analista y laboratorio-laboratorio.

Se ha participado en pruebas de intercalibración internacionales (Pruebas PICC-VOC. Programa Interlaboratorios de Control de Calidad. Ministerio de Empleo y Seguridad Social. Gobierno de España) para determinar la concentración en captadores pasivos de benceno, tolueno y m-Xileno. El etilbenceno, o y p Xileno, no tiene prueba. Ver tabla 24.

Analito	Referencia de la muestra	Resultado de laboratorio	Valor Diana	Vn	Vz	
	1	21,3	21,8	0,98	-0,29	
Poncono	2	6,18	6,34	0,97	0,32	
Deliceno	3	12,9	11,8	1,09	1,17	
	4	30,4	30,6	0,99	-0,08	
	1	1826	2270	0,80	-3,26	**
Toluono	2	3182	3660	0,87	-2,18	*
Tolueno	3	504	495	1,02	0,30	
	4	1056	1170	0,90	-1,62	
	1	571	724	0,79	-3,52	**
	2	2,12	247	0,86	-2,36	*
m-xileno	3	3059	3280	0,93	-1,12	
	4	1701	1960	0,87	-2,20	*

Tabla 24. Resultados pruebas PICC-VOC.

* Resultado dudoso: (2 < |Vz| < 3)** Resultado No aceptable: (|Vz| > 3)

3 SELECCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

3.1 INTRODUCCIÓN

Para la construcción del captador pasivo, se tomaron cuatro tipos de carbón activado nacionales, los cuales fueron sometidos a pruebas para elegir cuál o cuáles de ellos realiza un buen desempeño en la adsorción de los compuestos BTEX, mediante un análisis estadístico de los resultados obtenidos de los porcentajes de recuperación.

Todas las pruebas fueron realizadas en condiciones de laboratorio y consisten en someter los carbones activados a vapores de BTEX los cuales se encuentran en concentraciones conocidas y durante un tiempo determinado de exposición; posteriormente se realiza el análisis en el laboratorio implementando el método validado (Capítulo 2), y se determina el porcentaje de recuperación de los compuestos en cada tipo de carbón activado.

Antes de someter a los cuatro carbones activados a los ensayos experimentales, se realizan pruebas preliminares con un carbón activado de referencia de origen de coco obtenido de captadores comerciales (marca *Gilian,* malla 6 x 70), para elegir las concentraciones adecuadas y los tiempos de exposición, que permiten una recuperación dentro de los límites aceptables, los cuales están entre un 70 y 120% de recuperación.

Se debe tener en cuenta que los tiempos de exposición elegidos en principio se determinaron con base en la normativa de niveles máximos permisibles y las recomendaciones para el muestreo en estudios anteriores (Buczynska, 2009).

Los resultados obtenidos de todas las pruebas fueron analizados estadísticamente mediante el programa StatGraphics Centurión.

3.1.1 Captador pasivo

El diseño inicial para el captador pasivo consiste en un cilindro de vidrio (diámetro interno 7mm x longitud 22 mm), abierto en los extremos y dentro del cual se pone una cantidad específica del carbón activado de referencia (entre 0,12 y 0,15 gramos) y se sujeta a ambos lados con lana de fibra de vidrio para mantener el carbón dentro del cilindro. Ver Figura 30.

Figura 30. Captador pasivo de carbón activado



3.1.2 Montaje de ensayos experimentales

En un vial de 20 ml de capacidad, se vierte un volumen conocido del estándar certificado de BTEX de concentración conocida, sellarlo con una septa la cual posee una perforación para insertar a presión el captador anteriormente descrito, este montaje debe quedar adecuadamente sellado de modo que no se escapen los vapores de BTEX al ambiente (Ver Figura 31), se deja a una temperatura ambiente aproximada de 20° C durante un tiempo determinado (1 día o 7 días).

Figura 31. Montaje del captador para las pruebas de adsorción de BTEX en carbón activado.



3.2 PRUEBAS PRELIMINARES

3.2.1 Pruebas de recuperación en dos tiempos de exposición a diferentes cantidades de BTEX.

Se realizó el montaje del captador activado de referencia a dos tiempos de exposición, un día y siete días; se deja expuesto a las siguientes masas de vapores de BTEX: 0,75 μ g, 2,25 μ g, 4,5 μ g, 15 μ g, 45 μ g y 75 μ g, cada una por triplicado. Posteriormente se realiza la extracción y análisis cromatográfico de los BTEX adsorbidos en el carbón activado, se determina la masa y el respectivo porcentaje de recuperación de cada uno de los compuestos con base en la masa adicionada inicialmente.

$$\% Recuperación = \frac{Masa \ Hallada}{Masa \ adicionada} \times 100 \tag{3.1}$$

A continuación se presentan tres análisis estadísticos para comparar los resultados obtenidos en relación al porcentaje de recuperación en el carbón activado de referencia en tiempos de exposición de un día y siete días a seis masas distintas de vapores de BTEX adicionados. Los datos utilizados para este análisis pueden consultarse en el apéndice A, tabla A1.

Los que se busca con este análisis es mirar si hay diferencias significativas (estadísticamente) entre la adsorción de los BTEX que se obtiene en un día vs siete días. Para responder a esta pregunta se realizaron tres análisis estadísticos:

- Prueba t de comparación de medias
- Prueba W de Mann-Whitney (Wilcoxon) para comparar medianas
- Prueba de Kolmogorov-Smirnov para comparar las distribuciones de las dos muestras.

En todos los análisis estadísticos se utilizó una confiabilidad del 95% (es decir, se utilizó un valor α =0.05). Inicialmente, se presenta un resumen estadístico relacionado con los datos obtenidos.

3.2.1.1 Resumen estadístico para porcentaje de recuperación en dos tiempos de exposición

Muestra 1: porcentaje de recuperación en 1 día Muestra 2: porcentaje de recuperación en 7 días. Muestra 1: 108 valores en el rango de 0 a 237,0 Muestra 2: 108 valores en el rango de 0 a 292,9

Tabla 25. Resumen estadístico para porcentajes de recuperación en dos tiempos de exposición

	Tiempo (días)=1	Tiempo (días)=7
Recuento	108	108
Promedio	82,5139	88,8222
Desviación Estándar	40,4941	50,5382
Coeficiente de Variación	49,0755%	56,8982%
Mínimo	0	0
Máximo	237,0	292,9
Rango	237,0	292,9
Sesgo Estandarizado	4,49172	5,41646
Curtosis Estandarizada	5,31273	5,90927

La tabla 25 contiene el resumen estadístico para las dos muestras de datos. El sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada son interesantes porque pueden usarse para comparar si las muestras provienen de distribuciones normales. Los valores de estos estadísticos están fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, lo que tendería a invalidar las pruebas que comparan las desviaciones estándar. En este caso, ambas muestras tienen valores de sesgo estandarizado y de curtosis estandarizada fuera del rango normal. En los gráficos de frecuencias y densidades se observan las similitudes entre el porcentaje de recuperación en un día y siete días.



Tiempo (días)=1

Figura 33. Gráfico de densidades





3.2.1.2 Comparación de Medias para porcentaje de recuperación para dos tiempos de exposición

Sea μ_1 la media asociada a la población de donde proviene la muestra 1 (% de recuperación en 1 día), y μ_2 la media asociada a la población de donde proviene la muestra 2 (% de recuperación en 7 días). Los intervalos de confianza para cada una de las medias, y para la diferencia de medias, son dados a continuación:

Intervalos de confianza del 95,0% para la media de Tiempo (días)=1 (μ_1):

82,5139 ± 7,72447 [74,7894, 90,2384]

Intervalos de confianza del 95,0% para la media de Tiempo (días)= $7(\mu_2)$:

88,8222 ± 9,64043 [79,1818, 98,4627]

Intervalos de confianza del 95,0% intervalo de confianza para la diferencia de medias sin suponer varianzas iguales (ver Apéndice A1.1) (μ_1 , μ_2):

-6,30833 ± 12,2864 [-18,5948, 5,9781]

Prueba t para comparar medias

$$\begin{cases} H_0 \colon & \mu_1 = \mu_2 \\ H_1 \colon & \mu_1 \neq \mu_2 \end{cases}$$

Hipótesis nula: media μ_1 igual a la media μ_2 vs Hipótesis Alternativa.: media μ_1 diferentes de media μ_2 sin suponer varianzas iguales (ver Apéndice A.1) El valor t del estadístico de prueba es t = -1,01232 y el p-valor asociado es 0,312582. Dado que el p-valor no es menor que α =0.05, entonces <u>No</u> se rechaza la hipótesis nula con una confiabilidad del 95%, es decir; no hay diferencia significativa entre el promedio de porcentaje de recuperación en un día vs el promedio de porcentaje de recuperación en siete días.

Observaciones:

Esta prueba-t compara las medias de las dos muestras. Es de particular interés el intervalo de confianza para la diferencia entre las medias, el cual se extiende desde -18,5948 hasta 5,9781. Puesto que el intervalo contiene el valor de 0, <u>no</u> hay diferencia significativa entre las medias de las dos muestras de datos, con un nivel de confianza del 95,0%.

Se usó la prueba-t para evaluar hipótesis específicas acerca de la diferencia entre las medias de las poblaciones de las cuales provienen las dos muestras. En este

caso, la prueba se ha construido para determinar si la diferencia entre las dos medias es igual a 0,0 versus la hipótesis alterna de que la diferencia no es igual a 0,0. Puesto que el valor-P calculado no es menor que 0,05, no se puede rechazar la hipótesis nula.

Nota: Estos resultados no asumen que las varianzas de las dos muestras sean iguales. En este caso, las varianzas parecen ser significativamente diferentes, con base en la prueba-F para comparar las desviaciones estándar (Ver Apéndice A.1.1).

La gráfica de cajas y bigotes muestra la distribución de los porcentajes de recuperación en un día y siete días con ayuda de los cuartiles.



Figura 34. Gráfico de cajas y bigotes (1 día vs. 7 días)

3.2.1.3 Comparación de Medianas del porcentaje de recuperación para dos tiempos de exposición.

Dado que los datos obtenidos tienen valores de kurtosis por fuera del rango [-2, 2] (lo cual indica desviaciones significativas de la normalidad), entonces se aplicará la prueba W de Mann-Whitney (Wilcoxon) de comparación de medianas:

Mediana de muestra 1: 77,3 Mediana de muestra 2: 78,55 Prueba W de Mann-Whitney (Wilcoxon) para comparar medianas:

$$\begin{cases} H_0: \quad m_1 = m_2 \\ H_1: \quad m_1 \neq m_2 \end{cases}$$

Hipótesis Nula: mediana m_1 igual mediana m_2 Hipótesis Alt.: mediana m_1 diferente mediana m_2 Rango promedio de la muestra 1: 105,5 Rango promedio de la muestra 2: 111,5

El valor W del estadístico de prueba es W = 6156,0 y el p-valor asociado es 0,481157. Luego, como el p-valor es mayor que α =0.05, <u>no</u> se rechaza la hipótesis nula, es decir, las medianas de los porcentajes de recuperación para un día y siete días son estadísticamente iguales.

Observación:

La prueba W de Mann-Whitney compara las medianas de dos muestras. Esta prueba se construye combinando las dos muestras, ordenando los datos de menor a mayor, y comparando los rangos promedio de las dos muestras en los datos combinados. Debido a que el valor-P es mayor ó igual que 0,05, <u>no</u> hay diferencia estadísticamente significativa entre las medianas con un 95,0%.

3.2.1.4 Prueba de Kolmogorov-Smirnov para el porcentaje de recuperación en dos tiempos de exposición.

La prueba de Kolmogorov-Smirnov compara las distribuciones de las dos muestras. Esta prueba se realiza calculando la distancia máxima entre las distribuciones acumuladas de las dos muestras. Los valores estadísticos de la prueba son:

- Estadístico DN estimado = 0,148148
- Estadístico K-S bilateral para muestras grandes = 1,08866
- Valor P aproximado = 0,186968

En este caso, la distancia máxima es 0,148148. Debido a que el valor-P es mayor ó igual que 0,05, <u>no</u> hay diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones con un 95,0%.

Observación:

Los resultados apuntan a que la diferencia del porcentaje de recuperación en un día vs. siete días no es significativa. De ahora en adelante se continuarán los análisis con exposiciones a los vapores de BTEX de un día.

3.3 COMPARACIÓN DE DIFERENTES MASAS ADICIONADAS DE BTEX

Se realizan nuevos montajes para probar la respuesta de adsorción a distintas cantidades de BTEX, durante un día de exposición usando el carbón activado de referencia, cada cantidad se realiza por triplicado. Se determinan los porcentajes de recuperación para cada compuesto, con los resultados obtenidos (Ver apéndice A, Tabla A3.) se tiene las herramientas para decidir cuáles cantidades de BTEX usar para los ensayos experimentales posteriores con los cuatro carbones activados de prueba.

3.3.1 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de recuperación para 11 niveles de masa adicionada µg

A continuación se realizará un análisis de varianza de un factor para porcentaje de recuperación. Además se hacen varias pruebas y gráficas para comparar los valores medios de % Recuperación para los 11 diferentes niveles de Masa adicionada µg. La prueba-F en la tabla ANOVA determinará si hay diferencias significativas entre las medias. Si las hay, las Pruebas de Múltiples Rangos dirán cuáles medias son significativamente diferentes de otras. Si hay presencia de valores atípicos, se realiza la Prueba de Kruskal-Wallis la cual compara las medianas en lugar de las medias.

- Variable dependiente: porcentaje de recuperación
- Factor: Masa adicionada µg
- Número de observaciones: 191
- Número de niveles: 11

En la siguiente tabla, se muestra diferentes estadísticos de porcentajes de recuperación para cada uno de los 11 niveles de masa adicionada µg. La intención principal del análisis de varianza de un factor es la de comparar las medias de los diferentes niveles, enlistados aquí bajo la columna de Promedio.

Masa adicionada µg	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación	Mínimo
0,75	13	165,608	31,5605	19,0574%	126,9
1,0	16	91,6437	25,9549	28,3215%	69,3
1,5	18	91,2444	17,1882	18,8376%	70,5
2,0	18	95,6889	22,0258	23,0182%	60,5
2,25	18	89,1556	14,2953	16,0341%	75,7
4,5	18	95,0778	14,8474	15,6161%	77,1
10	18	88,4833	9,02052	10,1946%	74,6
15	18	79,1611	5,81713	7,34847%	68,2
20	18	80,9944	7,04669	8,70021%	67,5
45	18	50,5389	9,08639	17,979%	36,9
75	18	61,5444	4,50284	7,3164%	56,3
Total	191	87,9225	29,7305	33,8144%	36,9

Tabla 26. Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación

Figura 35. Gráfico de dispersión por nivel



Dispersión por Código de Nivel

Hay una diferencia de más de 3 a 1 entre la desviación estándar más pequeña y la más grande. Esto puede causar problemas puesto que el análisis de varianza asume que las desviaciones estándar de todos los niveles son iguales.

(11 niveles) Fuente Suma de GI Cuadrado Razón-F Valor-P

10

180

190

Entre grupos

Intra grupos

Total (Corr.)

120841,

47100,0

167941,

12084,1

261,666

46,18

0,0000

Tabla 27. Tabla ANOVA para porcentaje de recuperación por Masa adicionada µg

La tabla ANOVA descompone la varianza de porcentaje de recuperación en dos
componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos.
La razón-F, que en este caso es igual a 46,1814, es el cociente entre el estimado
entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-
F es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la
media de porcentaje de recuperación entre un nivel de masa adicionada y otro,
con un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 28. Medias para porcentaje de recuperación por Masa adicionada µg con intervalos de confianza del 95,0% (11 niveles)

Nivol	Casas	Madia	Error Est.	Límito Inforior	Límito Superior
NIVEI	Casus	weula	(s agrupada)	Linne menor	Linite Superior
0,75	13	165,608	4,48644	159,348	171,868
1	16	91,6437	4,04403	86,0012	97,2863
1,5	18	91,2444	3,81274	85,9246	96,5643
2	18	95,6889	3,81274	90,369	101,009
2,25	18	89,1556	3,81274	83,8357	94,4754
4,5	18	95,0778	3,81274	89,7579	100,398
10	18	88,4833	3,81274	83,1635	93,8032
15	18	79,1611	3,81274	73,8412	84,481
20	18	80,9944	3,81274	75,6746	86,3143
45	18	50,5389	3,81274	45,219	55,8588
75	18	61,5444	3,81274	56,2246	66,8643
Total	191	87,9225			

Esta tabla muestra la media de porcentaje de recuperación para cada nivel de Masa adicionada µg. También muestra el error estándar de cada media, el cual es una medida de la variabilidad de su muestreo. El error estándar es el resultado de dividir la desviación estándar mancomunada entre el número de observaciones en cada nivel. La tabla también muestra un intervalo alrededor de cada media. Los intervalos mostrados están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Están construidos de tal manera que, si dos medias son iguales, sus intervalos se traslaparán un 95,0% de las veces. En la siguiente gráfica se observan los intervalos. En las pruebas de Rangos Múltiples, estos intervalos se usan para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras.

Figura 36. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa

(11 niveles de masa adicionada)



Medias y 95,0% de Fisher LSD

La gráfica de cajas y bigotes muestra la distribución de los porcentajes de recuperación en los niveles de masa adicionada, con ayuda de los cuartiles.

Figura 37. Gráfico de cajas y bigotes para 11 niveles de masa adicionada



Gráfico Caja y Bigotes

3.3.2 Pruebas de Rangos Múltiples para porcentaje de recuperación por Masa adicionada µg (11 niveles)

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
45	18	50,5389	Х
75	18	61,5444	Х
15	18	79,1611	Х
20	18	80,9944	XX
10	18	88,4833	XXX
2,25	18	89,1556	XXX
1,5	18	91,2444	XX
1,0	16	91,6437	XX
4,5	18	95,0778	Х
2,0	18	95,6889	Х
0,75	13	165,608	Х

Tabla 29. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD

En la tabla de rangos múltiples, se han identificado 6 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0. Ver el complemento de este análisis en el Apéndice A.2.2, tabla A4.

Figura 38. Gráfico ANOM. Promedio poblacional estimado, para 11 niveles de masa adicionada



Gráfico ANOM para % Recuperación Con 95% Límites de Decisión

3.3.3 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentaje de recuperación por Masa adicionada µg para 11 niveles

En esta prueba se evaluará la hipótesis de que las medianas de porcentaje de recuperación dentro de cada uno de los 11 niveles de Masa adicionada µg son iguales.

Masa adicionada µg	Tamaño Muestra	Rango Promedio
0,75	13	183,923
1	16	103,469
1,5	18	111,778
2	18	123,583
2,25	18	109,889
4,5	18	127,778
10	18	115,361
15	18	79,0000
20	18	87,2222
45	18	12,3889
75	18	26,8611
Estadíation 110.000 Va		

Tabla 30. Rango promedio estimado del porcentaje de recuperación para 11 niveles de masa adicionada

Estadístico = 119,908 Valor-P = 0

Puesto que el valor-P es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas con un nivel del 95,0% de confianza. La siguiente gráfica muestra el comportamiento de las medianas. Como complemento a este análisis ver la prueba de Mood, Apéndice A.2.3

Figura 39. Gráfico de Medianas (11 niveles de masa adicionada)



Gráfico de Medianas con Intervalos del 95,0% de Confianza

Observación:

Los análisis anteriores muestran que el porcentaje de recuperación de BTEX se comporta mejor para masas adicionadas entre 1,0 µg y 20 µg; pues los valores promedios de porcentajes de recuperación permanecen dentro del intervalo [70 %, 120 %].

Debido a esto, se tomó la decisión de utilizar tres cantidades de masa adicionada de BTEX: 1,5 μ g, 4,5 μ g y 15 μ g. En los análisis posteriores se utilizarán solo estas tres cantidades de masa.

3.4 COMPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE BTEX EN CUATRO TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO

A continuación se comparan cuatro tipos de carbón activado respecto al porcentaje de recuperación de los compuestos BTEX en 24 horas de tiempo exposición y a tres cantidades de masa

Se realizará un diseño experimental para determinar el comportamiento de cuatro carbones activados (Bituminoso, macro, comercial y de origen de coco), mediante el cálculo de los porcentajes de recuperación obtenidos en cada ensayo. Todas las pruebas son independientes. La caracterización de los cuatro tipos de carbón empleados se realizaron mediante el análisis de tamaño de partícula y los resultados se encuentran en el Apéndice B, allí también se encuentran las fichas técnicas del carbón activado de origen de coco y bituminoso.

Cada carbón activado se somete a las siguientes masas de vapores de BTEX: 1,5 μ g, 4,5 μ g y 15 μ g, durante un día de exposición. Ver Figura 40. Posteriormente se realiza la extracción y análisis cromatográfico de los BTEX adsorbidos en cada carbón activado. Además se hacen análisis de los cuatro carbones activados sin someterlos a los vapores de BTEX, los cuales son llamados blancos. Los datos utilizados para este análisis pueden consultarse en el apéndice A.3.

Figura 40. Ensayo de adsorción en captadores pasivos con cuatro carbones activados



3.4.1 Porcentaje de recuperación usando como factor "masa adicionada"

3.4.1.1 Resumen estadístico para porcentaje de recuperación

En la siguiente tabla se muestran algunos estadísticos del %Recuperación para cada uno de los 3 niveles de MASA ADICIONADA (µg). La intención principal del análisis de varianza de un factor es la de comparar las medias de los diferentes niveles, listados aquí bajo la columna de Promedio.

MASA ADICIONADA (µg)	Recuento	Promed	lio	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación
1,5	216	106,74	4	30,2481	28,3372%
4,5	216	72,732	4	13,6703	18,7954%
15	216	69,905	3	8,68147	12,4189%
Total	648	83,127	1	25,9195	31,1805%
MASA ADICIONADA (µg)	Mínimo	Máximo	Rango	Sesgo Estandarizado	Curtosis Estandarizada
1,5	47,0	219,8	172,8	3,32778	2,14176
4,5	38,5	120,5	82,0	3,20308	2,53129
15	54,4	96,9	42,5	3,59665	-0,104969

Tabla 31. Resumen Estadístico para %Recuperación

38,5

Total

Hay una diferencia de más de 3 a 1 entre la desviación estándar más pequeña y la

181,3

16,4591

15,9377

219,8

más grande. Esto puede causar problemas puesto que el análisis de varianza assume que las desviaciones estándar de todos los niveles es igual.

El sesgo estandarizado y/o la curtosis estandarizada se encuentran fuera del rango de -2 a +2 para los 3 niveles de MASA ADICIONADA (μ g). Esto indica algo de no normalidad significativa en los datos, lo cual viola el supuesto de que los datos provienen de distribuciones normales. Es posible utilizar la prueba de Kruskal-Wallis para comparar las medianas en lugar de las medias.

3.4.1.2 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de Recuperación por Masa adicionada µg

En este caso se comparan los valores medios de %Recuperación para los 3 diferentes niveles de MASA ADICIONADA (μ g). La prueba-F en la tabla ANOVA determinará si hay diferencias significativas entre las medias.

- Variable dependiente: %Recuperación
- Factor: MASA ADICIONADA (µg)
- Número de observaciones: 648
- Número de niveles: 3

La razón-F, que en este caso es igual a 231,359, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre la media de porcentaje de recuperación entre un nivel de MASA ADICIONADA (μ g) y otro, con un nivel del 95,0% de confianza.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	181570,	2	90784,8	231,36	0,0000
Intra grupos	253097,	645	392,398		
Total (Corr.)	434666,	647			

Tabla 32. Tabla ANOVA para %Recuperación por MASA ADICIONADA (µg)

3.4.1.3 Medias para porcentaje de recuperación por MASA ADICIONADA (µg) con intervalos de confianza del 95,0%

Esta tabla muestra la media de porcentaje de recuperación para cada nivel de MASA ADICIONADA (µg). También muestra el error estándar de cada media, el cual es una medida de la variabilidad de su muestreo. El error estándar es el resultado de dividir la desviación estándar mancomunada entre el número de observaciones en cada nivel. La tabla también muestra un intervalo alrededor de

cada media. Los intervalos mostrados actualmente están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Están construidos de tal manera que, si dos medias son iguales, sus intervalos se traslaparán un 95,0% de las veces.

Nivel	Casos	Media	Error Est. (s agrupada)	Límite Inferior	Límite Superior
1,5	216	106,744	1,34783	104,876	108,611
4,5	216	72,7324	1,34783	70,8644	74,6004
15	216	69,9053	1,34783	68,0374	71,7733
Total	648	83,1271			

Tabla 33. Medias para porcentaje de recuperación por MASA ADICIONADA (µg)

Como complemento a este análisis, se realizó la prueba de rangos múltiples. Ver apéndice A.3.1.

Figura 41. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa.

(Factor: masa adicionada)

Medias y 95,0% de Fisher LSD



Nótese que el nivel de 1,5 µg presenta porcentajes de recuperación mayores y es estadísticamente diferente de los otros niveles.

3.4.1.4 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentaje de recuperación por MASA ADICIONADA (µg)

La prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis de que las medianas de %Recuperación dentro de cada uno de los 3 niveles de MASA ADICIONADA (µg) son iguales. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas con un nivel del 95,0% de confianza. Como complemento de este análisis ver el Apéndice A.3.3 Prueba de la Mediana de Mood.

Tabla 34. Rango	promedio	para	Kruskal·	-Wallis	para i	la masa	adiciona	ida

MASA ADICIONADA (µg)	Tamaño Muestra	Rango Promedio
1,5	216	484,292
4,5	216	261,486
15	216	227,722

Estadístico = 239,572 Valor-P = 0

La gráfica de cajas y bigotes muestra la distribución de los porcentajes de recuperación en los tres niveles de masa adicionada.

Figura 42. Gráfico de cajas y bigotes (Factor: masa adicionada)



Gráfico Caja y Bigotes
3.4.2 Porcentaje de recuperación usando como factor "tipo de compuestos"

3.4.2.1 Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación

La tabla dada a continuación muestra el resumen estadístico de los porcentajes de recuperación para cada uno de los 6 niveles de COMPUESTO. La intención principal del análisis de varianza de un factor es la de comparar las medias de los diferentes niveles, enlistados aquí bajo la columna de Promedio.

Tabla 35. Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación usando como factor "tipo de compuestos"

COMPUESTO	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación	Mínimo	Máximo
BENCENO	108	96,412	35,4623 36,7821%		44,9	219,8
ETILBENCENO	108	76,3074	14,6475	19,1954%	54,4	128,0
TOLUENO	108	80,5546	23,5614	29,249%	45,4	154,3
COMPUESTO	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación	Mínimo	Máximo
mXILENO	108	74,1222	18,3079	24,6997%	38,5	135,4
oXILENO	108	95,2875	26,8075	28,1333%	63,9	200,6
pXILENO	108	76,0787	21,638	28,4416%	44,7	152,0
Total	648	83,1271	25,9195	31,1805%	38,5	219,8
COMPUESTO		Rango	Sesgo E	standarizado	Curto Estanda	sis rizada
BENCENO		174,9	4	,99951	1,894	41
ETILBENCENO		73,6	4	,62367	1,277	41
TOLUENO		108,9	5	,83126	2,956	85
mXILENO		96,9	3,96896		1,837	36
oXILENO		136,7	5	,65272	3,311	03
pXILENO		107,3	4	,85166	1,136	61
Total		181,3	1	6,4591	15,93	77

El sesgo estandarizado y/o la curtosis estandarizada se encuentra fuera del rango de -2 a +2 para los 6 niveles de COMPUESTO. Esto indica algo de no normalidad significativa en los datos, lo cual viola el supuesto de que los datos provienen de distribuciones normales.

3.4.2.2 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de recuperación por COMPUESTO

Este procedimiento compara los valores medios de %Recuperación para los 6 diferentes niveles de COMPUESTO. La prueba-F en la tabla ANOVA determinará si hay diferencias significativas entre las medias. Si las hay, las Pruebas de Múltiples Rangos le dirán cuáles medias son significativamente diferentes de otras.

Variable dependiente: %Recuperación Factor: COMPUESTO Número de observaciones: 648 Número de niveles: 6

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	54891,9	5	10978,4	18,56	0,0000
Intra grupos	379774,	642	591,549		
Total (Corr.)	434666,	647			

Tabla 36. Tabla ANOVA para porcentaje de recuperación por COMPUESTO

La razón-F, que en este caso es igual a 18,5587, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre la media de %Recuperación entre un nivel de COMPUESTO y otro, con un nivel del 95,0% de confianza.

Tabla 37. Tabla de Medias para el porcentaje de recuperación por COMPUESTO con intervalos de confianza del 95,0%

COMPUESTO	Casos	Media	Error Est. (s agrupada)	Límite Inferior	Límite Superior
BENCENO	108	96,412	2,34036	93,1685	99,6556
ETILBENCENO	108	76,3074	2,34036	73,0639	79,5509
TOLUENO	108	80,5546	2,34036	77,3111	83,7982
mXILENO	108	74,1222	2,34036	70,8787	77,3657
oXILENO	108	95,2875	2,34036	92,044	98,531
pXILENO	108	76,0787	2,34036	72,8352	79,3222
Total	648	83,1271			

Esta tabla muestra la media de porcentaje de recuperación para cada nivel de COMPUESTO. También muestra el error estándar de cada media, el cual es una

medida de la variabilidad de su muestreo. La tabla también muestra un intervalo alrededor de cada media. Los intervalos mostrados actualmente están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Están construidos de tal manera que, si dos medias son iguales, sus intervalos se traslaparán un 95,0% de las veces.

Figura 43. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa

(Factor: compuestos)



Medias y 95,0% de Fisher LSD

El análisis complementario de medias, se encuentra en el Apéndice A.3.4 Pruebas de rangos múltiples.

3.4.2.3 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentajes de recuperación por COMPUESTO

La prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis de que las medianas de %Recuperación dentro de cada uno de los 6 niveles de COMPUESTO son iguales. Se calcula el rango promedio para los datos de cada nivel. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas con un nivel del 95,0% de confianza. Como complemento de este análisis ver el Apéndice A.3.6 Prueba de la Mediana de Mood.

COMPUESTO	Tamaño Muestra	Rango Promedio
BENCENO	108	396,773
ETILBENCENO	108	289,907
TOLUENO	108	307,63
mXILENO	108	261,954
oXILENO	108	434,694
pXILENO	108	256,042
Estadíation 04 5005 Vala		

Tabla 38. Rango promedio para Kruskal-Wallis para los tipos de compuestos

Estadístico = 84,5805 Valor-P = 0

La gráfica de cajas y bigotes muestra la distribución de los porcentajes de recuperación para cada compuesto.

Figura 44. Gráfico de cajas y bigotes

(Factor: tipos de compuestos)



Gráfico Caja y Bigotes

3.4.3 Porcentaje de recuperación usando como factor los "tipos de carbón".

La tabla dada a continuación muestra el resumen estadístico de los porcentajes de recuperación para cada uno de los 4 niveles de TIPO DE CARBÓN. La intención principal del análisis de varianza de un factor es la de comparar las medias de los diferentes niveles, enlistados aquí bajo la columna de Promedio.

Este procedimiento compara los valores medios de %Recuperación para los 4 diferentes niveles de TIPO DE CARBÓN. La prueba-F en la tabla ANOVA determinará si hay diferencias significativas entre las medias.

• Variable dependiente: %Recuperación

219,8

- Factor: TIPO DE CARBÓN
- Número de observaciones: 648
- Número de niveles: 4

Total

TIPO DE CARBÓN	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coeficiente de Variación	Mínimo
C. BITUMINOSO	162	86,8889	20,6805	23,8011%	62,3
C. COMERCIAL	162	67,8451	16,6774	24,5815%	38,5
0000.2.2	162	89,1466	29,8234	33,4544%	54,4
C.MACRO	162	88,6278	28,0785	31,6813%	57,7
Total	648	83,1271	25,9195	31,1805%	38,5
TIPO DE CARBÓN	Máximo	Rango	Sesgo Estandarizado	Curtosis Esta	ndarizada
C. BITUMINOSO	175,4	113,1	7,916	7,127	93
C. COMERCIAL	125,5	87,0	7,10269	0269 4,9557	
C.C.COCO	219,8	165,4	8,01359	6,94617	
C.MACRO	200,6	142,9	7,72758	4,392	56

Tabla 39. Resumen Estadístico para porcentaje de recuperación usando como factor "tipo de carbón"

Esta tabla muestra diferentes estadísticos de %Recuperación para cada uno de los 4 niveles de TIPO DE CARBÓN. La intención principal del análisis de varianza de un factor es la de comparar las medias de los diferentes niveles, enlistados aquí bajo la columna de Promedio.

16,4591

15,9377

181,3

El sesgo estandarizado y/o la curtosis estandarizada se encuentra fuera del rango de -2 a +2 para los 4 niveles de TIPO DE CARBÓN. Esto indica algo de no normalidad significativa en los datos, lo cual viola el supuesto de que los datos provienen de distribuciones normales.

3.4.3.1 Análisis de varianza (ANOVA Simple): Porcentaje de recuperación por TIPOS DE CARBÓN

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	50897,8	3	16965,9	28,47	0,0000
Intra grupos	383768,	644	595,914		
Total (Corr.)	434666,	647			

Tabla 40. Tabla ANOVA para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN

La razón-F, que en este caso es igual a 28,4704, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre la media de %Recuperación entre un nivel de TIPO DE CARBÓN y otro, con un nivel del 95,0% de confianza.

Tabla 41. Tabla de Medias para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN con intervalos de confianza del 95,0%

TIPO DE CARBÓN	Casos	Media	Error Est. (s agrupada)	Límite Inferior	Límite Superior
C. BITUMINOSO	162	86,8889	1,91794	84,2308	89,547
C. COMERCIAL	162	67,8451	1,91794	65,187	70,5031
C.C.COCO	162	89,1466	1,91794	86,4885	91,8047
C.MACRO	162	88,6278	1,91794	85,9697	91,2859
Total	648	83,1271			

Esta tabla muestra la media de porcentajes de recuperación para cada nivel de TIPO DE CARBÓN. También muestra el error estándar de cada media, el cual es una medida de la variabilidad de su muestreo. La tabla también muestra un intervalo alrededor de cada media. Los intervalos mostrados actualmente están basados en el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher.

Como complemento a este análisis, se realizó la prueba de rangos múltiples. Ver apéndice A.3.7

Figura 45. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa

(Factor: tipos de carbón)



Medias y 95,0% de Fisher LSD

3.4.3.2 Prueba de Kruskal-Wallis para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN

La prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis de que las medianas de porcentajes de recuperación dentro de cada uno de los 4 niveles de TIPO DE CARBÓN son iguales. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas con un nivel del 95,0% de confianza. Como complemento de este análisis ver el Apéndice A.3.9 Prueba de la Mediana de Mood.

TIPO DE CARBÓN	Tamaño Muestra	Rango Promedio
C. BITUMINOSO	162	386,824
C. COMERCIAL	162	184,315
C.C.COCO	162	359,929
C.MACRO	162	366,932

Tabla 42.	Rango	promedio	para	Kruskal	-Wallis	para	los tipos	de	carbón
			1						

Estadístico = 122,922 Valor-P = 0

La gráfica de cajas y bigotes muestra la distribución de los porcentajes de recuperación para cada carbón activado.

Figura 46. Gráfico de cajas y bigotes

(Factor: tipos de carbón)



Gráfico Caja y Bigotes

3.4.4 Porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por el factor "masa adicionada" (ANOVA MULTIFACTORIAL)

Este procedimiento ejecuta un análisis de varianza de varios factores para porcentajes de recuperación. Realiza varias pruebas y gráficas para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre porcentajes de recuperación. También evalúa la significancia de las interacciones entre los factores, si es que hay suficientes datos. Las pruebas-F en la tabla ANOVA permiten identificar los factores significativos. Para cada factor significativo, las Pruebas de Rangos Múltiples muestran cuales medias son significativamente diferentes de otras.

- Variable dependiente: %Recuperación
- Factores: TIPO DE CARBÓN MASA ADICIONADA (µg)
- Número de casos completos: 648

3.4.4.1 Análisis de Varianza para porcentaje de recuperación - Suma de Cuadrados Tipo III

Tabla 43. ANOVA multifactorial. Porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por el factor "masa adicionada"

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TIPO DE CARBÓN	50897,8	3	16965,9	53,87	0,0000
B:MASA ADICIONADA (µg)	181570,	2	90784,8	288,25	0,0000
RESIDUOS	202199,	642	314,951		
TOTAL (CORREGIDO)	434666,	647			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de porcentajes de recuperación en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que los dos valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el porcentaje de recuperación con un 95,0% de nivel de confianza.

Como complemento estadístico de este análisis ver el Apéndice A.4.1 Medias por Mínimos estadístico y A.4.2 Pruebas de Rangos Múltiples para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN bloqueado por "masa adicionada".

3.4.5 Porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por el factor "compuestos" (ANOVA MULTIFACTORIAL)

Este procedimiento ejecuta un análisis de varianza de varios factores para %Recuperación. Realiza varias pruebas y gráficas para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre %Recuperación. También evalúa la significancia de las interacciones entre los factores, si es que hay suficientes datos. Las pruebas-F en la tabla ANOVA le permitirán identificar los factores significativos.

- Variable dependiente: %Recuperación
 - Factores: TIPO DE CARBÓN COMPUESTO
- Número de casos completos: 648

3.4.5.1 Análisis de Varianza para porcentaje de recuperación - Suma de Cuadrados Tipo III

Tabla 44. ANOVA multifactorial. Porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por el factor "compuestos"

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TIPO DE CARBÓN	50897,8	3	16965,9	32,96	0,0000
B:COMPUESTO	54891,9	5	10978,4	21,33	0,0000
RESIDUOS	328877,	639	514,674		
TOTAL (CORREGIDO)	434666,	647			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de porcentajes de recuperación en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que los dos valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los porcentajes de recuperación con un 95,0% de nivel de confianza.

Como complemento estadístico de este análisis ver el Apéndice A.5.1 Medias por Mínimos estadístico y A.5.2 Pruebas de Rangos Múltiples para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN bloqueado por el factor "compuesto".

4 CONSTRUCCIÓN DEL CAPTADOR

4.1 CÁLCULO DE LAS DIMENSIONES DEL CAPTADOR PASIVO

Después de obtener los resultados de las pruebas de captación en los cuatro carbones activados, se realizaron los cálculos para proponer un captador pasivo adecuado para el muestreo de BTEX con el cual se puedan obtener las concentraciones de estos compuestos en el aire. Ley de Fick,

$$C_i = \frac{Q \cdot L}{D \cdot A \cdot t} = \frac{Q}{S \cdot t} \quad (4.1)$$

Sea, $S = \frac{D \cdot A}{L}$, entonces: $C_i = \frac{Q}{S \cdot t}$

Donde:

- C_i : Concentración $[(\mu g/m^3)]$
- *Q*: Cantidad adsorbida [µg]
- *L*: Ruta de difusión [cm]
- *A*: Sección transversal [cm²]
- *D*: Coeficiente de difusión [cm²/s]
- *t*: Tiempo de exposición [s]
- *S*: Cociente de captación [cm³/s]

Para realizar el cálculo de las dimensiones del captador (L y A), se considerará los parámetros asociados al benceno, dado que éste es el compuesto más regulado en la normativa y se revisan los siguientes términos de la ecuación:

La cantidad adsorbida Q, es uno de los parámetros que se tuvo en cuenta de acuerdo a los límites de cuantificación (LDC) del método validado (Tabla 7, capítulo 2), ya que éstas son las mínimas cantidades a detectar en el laboratorio, para el benceno, se puede cuantificar 0,279 µg/mL, lo que corresponde a 0,837 µg (teniendo en cuenta que el volumen de solvente de extracción es 3 mL.), la cantidad Q en masa se calculó así:

$$\mu g \ de \ Benceno = 0,279 \ \frac{\mu g}{mL} \times 3 \ mL = 0,837 \ \mu g$$

Para la Concentración C_i esperada en el ambiente, se propone valores cercanos a la normativa, para el benceno se tiene un valor permisible en Colombia de 5 µg/m³

El tiempo de exposición *t* para el muestreo en aire ambiente, se define de acuerdo a los estudios previos (Elke, 1998; Buczynska, 2009), entre 14 y 28 días. Para el ejemplo se define 14 días.

Los coeficientes de difusión *D* de cada uno de los compuestos se consultaron en la página de la EPA a condiciones de referencia. (EPA, 2014)

Teniendo como modelo los parámetros asociados al benceno y haciendo pruebas iterativas de las dimensiones L y A, se realizaron los siguientes cálculos:

$$S = \frac{D \cdot A}{L}$$

$$S = \frac{0.0937 \ cm^2/_S \times 0.511 cm^2}{0.5 \ cm}$$

$$S = 0.0958 \ cm^3/_S$$

Dónde, *D_{Benceno}*: 0,0937 cm²/s *L*: Ruta de difusión [cm] *A*: Sección transversal [cm²]

Luego,

t: 1209600 s = 14 días *Q*: 0,837 μg

$$C_i = \frac{Q}{S \cdot t}$$

$$C_i = \frac{0,837 \ \mu g}{0,0958 \ cm^3/_S \times 1209600 \ s}$$

$$C_i = 7.2 \times 10^{-6} \ \mu g /_{cm^3} = 7.2 \ \mu g /_{m^3}$$

Así, la ruta de difusión L = 0.5 cm y la sección transversal $A = 0.511 cm^2$ que corresponde a un diámetro interno de $\phi = 0.807 cm$

En la siguiente tabla, se presentan los resultados para todos los compuestos BTEX a dos tiempos de exposición, 14 y 28 día, trabajando con la cantidad mínima detectable $q_{(\mu g)}$ de cada uno de ellos, obtenido de sus límites de cuantificación.

Compuesto	Q (µg)	t (días)	t X10 ⁻⁶ (s)	$D \ (cm^2/s)$	φ (cm)	$\binom{S}{(cm^3/s)}$	$C_i X10^{-6} $ $\binom{\mu g}{cm^3}$	$\begin{pmatrix} C_i \\ \begin{pmatrix} \mu g \\ m^3 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$
Benceno	0.837	14	1,2	0.0937	0.807	0 0958	7,50	7,50
Delicento	0,037	28	2,4	0,0357	0,007	0,0950	3,75	3,75
Toluono	1 011	14	1,2	0.0927	0.907	0.0946	9,77	9,77
rolueno	1,011	28	2,4	0,0627	0,0827 0,807	0,0040	4,89	4,89
Etilbonoono	1,047	14	1,2	0.075	0,807	0,077	10,8	10,8
Eulipenceno		28	2,4	0,075			5,39	5,39
n vilono	1 172	14	1,2	0.075	0.907	0.077	10,8	10,8
p-xileno	1,173	28	2,4	0,075	0,807	0,077	5,39	5,39
m vilono	1.065	14	1,2	0.075	0.907	0.077	10,8	10,8
m-xileno	1,065	28	2,4	0,075	0,807	0,077	5,39	5,39
a vilana	4.000	14	1,2	0,0749	0.007	0.077	10,8	10,8
o-xileno	1,068	28	2,4		0,807	0,077	5,39	5,39

Tabla 45. Resultados de concentraciones que se obtendrían de BTEX en el aire con L=0,5 cm A=0,511 cm²

4.2 METODOLOGÍA DE MUESTREO

Los captadores se instalan entre unas carcasas con el fin de protegerlos de la lluvia, las carcasas son cilindros de polietileno, protegidas con una tapa en la parte superior y en la parte interna cuentan con abrazaderas en donde se pueden ubicar los captadores y un sistema de correas con las cuales se sujeta la carcasa ya sea a un poste de energía o en otro punto requerido. Las carcasas se deben rotular con la mayor información posible, fecha y hora de instalación, fecha y hora de desinstalación, entidad y datos de contacto. (Ver Figura 47).

Figura 47. Captadores instalados en un poste de energía



4.2.1 Criterios básicos para la ubicación de captadores

La localización de las estaciones se establece de acuerdo al objetivo del estudio.

- Para determinar las concentraciones de contaminantes en un determinado sitio.
- Para determinar el impacto en la calidad del aire ocasionado por fuentes significativas (móviles o fijas).

Recomendaciones de acuerdo a las características del sitio a evaluar.

- Para un corredor de tráfico o un cañón urbano de calles o avenidas, la ubicación debe estar a una distancia entre 5 y 15 metros de la vía principal.
- Para cañones urbanos de vías, la ubicación debe estar a una distancia entre 2 y 10 metros de la vía.
- En estaciones de servicio de gasolina, en el sitio dónde se desee evaluar la concentración de los contaminantes, ya sea en las islas de suministro del combustible o en zonas cercanas a la estación se servicio.

4.2.2 Instalación de los captadores de muestreo pasivo

Las carcasas de polietileno se deben instalar a una altura entre 2,50 y 3,0 metros. En caso de evaluación de vías y zonal urbanas, éstos se pueden ubicar en postes de energía, árboles o balcones. Ver figura 48.

Figura 48. Instalación de captadores



Los captadores permanecen en el sitio durante un tiempo determinado, por lo menos 14 días, aunque este tiempo puede variar de acuerdo a los objetivos y necesidades del estudio en el que se usen.

4.2.3 Conservación

Los tubos de muestreo deben permanecer cerrados hasta el momento que se expongan en el sitio de muestreo. Al momento de retirarlos, se deben conservar refrigerados a una temperatura de al menos 5 °C, para evitar la volatilización de los compuestos captados.

5 RESULTADOS

En las pruebas preliminares sobre los porcentajes de recuperación de BTEX adsorbidos en el carbón activado de referencia, con tiempo de exposición de 1 y 7 días, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Se confirmó la efectividad del procedimiento analítico para la extracción de los BTEX adsorbidos en el carbón activado, dado que en la mayoría de las pruebas, los porcentajes de recuperación estuvieron dentro de los criterios de aceptación establecidos en la validación del método (70% a 120%).
- Al utilizar la prueba t para comparar los promedios (poblacionales) de porcentajes de recuperación entre dos tiempos de exposición del carbón activado a los vapores de BTEX (1 y 7 días), se obtuvo que la diferencia de medias es igual a cero, con una confiabilidad del 95 %, (p-valor = 0,312582) es decir, el promedio de recuperación a uno y siete días de exposición es estadísticamente igual, y este hecho es corroborado al observar el intervalo de confianza para la diferencia de medias, pues dicho intervalo, construido con una confianza del 95%, contiene al cero, ver numeral 3.2.1. En la gráfica de cajas y bigotes se confirma los resultados obtenidos en la prueba t (Figura 34) y en la gráfica de frecuencias (Figura 32) se observa la similitud de los histogramas para las dos muestras.
- Se realizó la comparación de las medianas de porcentajes de recuperación a los dos tiempos de exposición (un día y siete días) mediante la prueba de Mann-Whitney (Wilcoxon); se plantea como hipótesis nula que la diferencia de medianas igual a cero, vs la hipótesis alternativa que esta diferencia es distinta de cero; debido a que p-valor fue de 0,481157, <u>no</u> se rechaza la hipótesis nula, con una confiabilidad del 95%, esto indica que las medianas de los porcentajes de recuperación para un día y siete días no tienen diferencia estadísticamente significativa. Ver numeral 3.2.13
- Debido a que los residuales no tenían un comportamiento muy homogéneo, entonces se realizó la prueba no paramétrica de Kolmogorov-Smirnov para comparar las distribuciones de las dos muestras (porcentajes de recuperación a un día y siete días); el p-valor obtenido fue de 0,186968, por lo tanto no hay diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones con un 95,0% de confiabilidad, Ver numeral 3.2.1.4
- Las pruebas t, Wilcoxon y Kolmogorov-Smirnov, confirmaron que no hay diferencia estadísticamente significativa entre los porcentajes de recuperación de vapores de BTEX en un carbón activado de referencia a tiempos de exposición de uno y siete días; lo que permite decidir continuar realizando la

siguiente fase experimental a un día de exposición a los vapores de BTEX, optimizando los tiempos de análisis.

De los ensayos preliminares con diferentes cantidades de BTEX puede decirse que:

- En el análisis de varianza (ANOVA simple) a través de la prueba F, el P-valor es menor a 0,05, es decir, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los resultados obtenidos a distintas cantidades de vapores de BTEX adicionados con una confiabilidad del 95%. Var análisis de varianza, ANOVA simple: Porcentajes de recuperación para 11 niveles de masa adicionada, numeral 3.3.1.
- En los intervalos de Fisher (LSD) para las medias (a un 95% de confiabilidad) las gráficas de cajas y bigotes asociadas a este análisis se revisan cuáles de estas cantidades se encuentran por fuera del rango aceptable de porcentaje de recuperación (70% a 120%)(Ver Figura 36). Puede notarse que para la masa adicionada de 0,75 µg, la media se encuentra por encima del 120%. Esto se debe a que a niveles bajos de cantidades de las reales adicionadas; en este caso la integración automática para cuantificar con la que opera el programa del cromatógrafo no es adecuada y se recomienda elegir una integración manual; y las masas adicionadas de 45 µg y 74 µg, se encuentran por debajo del rango aceptable, este comportamiento se debe principalmente a que al tener una cantidad mayor de vapores de los compuestos, el carbón activado llega a un nivel de saturación tal que pierde capacidad de adsorber toda la masa de BTEX adicionada.
- Se analizó la prueba de múltiples rangos (numeral 3.3.2) para determinar cuáles medias de porcentajes de recuperación son significativamente diferentes de otras, se encontraron varios grupos, (2,25 µg, 10 µg, 15 µg y 20 µg), (1,0 µg, 1,5 µg, 2,25 µg, 10 µg y 20 µg) y (1,0 µg, 1,5 µg, 2,0 µg, 2,25 µg, 4,5 µg y 10 µg). Los porcentajes de recuperación de las cantidades 0,75 µg, 45 µg y 75 µg tienen una diferencia significativa respecto a las demás.
- En la Figura 38 se observa el comportamiento de los porcentajes de recuperación a todos los niveles de masa adicionada; donde se nota la variabilidad en particular de los niveles de 0,75 µg, 45 µg y 75 µg, los cuales salen de los límites de decisión superior e inferior, mientras que los demás niveles permanecen dentro de estos límites.
- En la prueba de Kruskal-Wallis (numeral 3.3.3) que compara las medianas de los porcentajes de recuperación de los niveles de masa adicionada, se obtuvo un valor-P es menor que 0,05, es decir, se encontró una diferencia

estadísticamente significativa con un nivel de confiabilidad del 95%. En el gráfico de medianas se observa su distribución y puede notarse que los porcentajes de recuperación de los niveles de 0,75 μ g, 45 μ g y 75 μ g se encuentran por fuera de rango de aceptación (70% a 120%).(ver Figura 39).

 En los análisis estadísticos para once niveles de masa adicionada, evaluando el porcentaje de recuperación de vapores de BTEX adsorbidos, se observó que entre los niveles 1,0 µg y 20 µg, se logra porcentajes de recuperación dentro de los límites de aceptación (70% a 120%).

En las pruebas experimentales de porcentajes de recuperación en cuatro carbones activados (bituminoso, origen de coco, macro y comercial) se obtuvieron los siguientes resultados:

Comparación según la masa adicionada

- Al comparar las medias de los porcentajes de recuperación en los cuatro carbones activados según la masa adicionada, se encontró que hay diferencias estadísticamente significativas dado que se obtuvo un p-valor menor a 0,05, con un nivel de confianza del 95%; en esta comparación no hubo diferenciación entre carbones activados. (Ver 3.4.1.2 Análisis de varianza ANOVA simple).
- En la gráfica de medias (Figura 41), la gráfica de cajas y bigotes (Figura 42) muestran la distribución de los porcentajes de recuperación en los tres niveles de masa adicionada y en la prueba de rangos múltiples para el porcentaje de recuperación según la masa adicionada, se identifican dos grupos homogéneos según la media para 4,5 µg y 15 µg, es decir que no existe diferencia estadísticamente significativa entre ellos con una confiabilidad del 95%. Mientras que para el nivel de 1,5 µg presenta diferencia estadísticamente significativa de los otros dos niveles. (Ver apéndice 3.1 tabla A19. Pruebas de rangos múltiples para porcentajes de recuperación).
- En el análisis de Kruskal-Wallis, para comparación de medianas, se obtuvo un p-valor menor a 0,05, que confirma que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de las muestras (niveles de masa adicionada), con un nivel de confianza del 95,0%.

Comparación según el tipo de compuestos

• En el resumen estadístico, se observa que para el benceno y el o-Xileno se obtienen los mayores promedios de porcentaje de recuperación, 96% y 95% respectivamente. Ver numeral 3.4.2.1

- En el análisis de la ANOVA simple, se concluye que hay diferencia significativa entre las medias de los porcentajes de recuperación entre los compuestos con un nivel de confiabilidad del 95%, (ver figura 43). Sin embargo, todas las medias se encuentran dentro del rango aceptable para el porcentaje de recuperación (70% a 120%).
- En la prueba de rangos múltiples, se encuentran dos grupos homogéneos: en el primer grupo el Etilbenceno, tolueno, p-Xileno y m-Xileno con medias de porcentaje de recuperación entre 74% y 80% y el grupo conformado por el benceno y el o-Xileno con promedios de porcentaje de recuperación, 96% y 95% respectivamente. Esto también se puede observar en la gráfica de cajas y bigotes, (figura 44).
- La pruebas de Kruskal-Wallis (y de Mood), para comparación de medianas, presentó un p-valor menor a 0,05, por lo tanto existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los porcentajes de recuperación de los compuestos, con un nivel de confianza del 95,0%. Ver numeral 3.4.2.3

En el análisis estadístico para comparar el porcentaje de recuperación de vapores de BTEX para cada tipo de carbón, se encontró lo siguiente:

- Del resumen estadístico, se puede observar que el carbón activado de origen de coco, presenta el mejor promedio de porcentaje de recuperación, con un 89%, seguido del carbón activado macro con un 88,6%, luego el carbón activado bituminoso con un 86,8 % y finalmente el carbón activado comercial presentó el promedio más bajo de recuperación que fue de 67,8%.
- En el análisis de la ANOVA simple, se concluye que hay diferencia significativa entre las medias de los porcentajes de recuperación entre un tipo de carbón activado y otro, con un nivel de confiabilidad del 95%; en la gráfica de medias (Figura 45) se observan estas diferencias.
- En la prueba de rangos múltiples, se encuentran dos grupos homogéneos: un grupo con el carbón activado comercial, y el otro grupo con los carbones activados de origen de coco, macro y bituminoso. El porcentaje de recuperación para el carbón activado comercial es estadísticamente diferente de los otros tipos de carbón. También se aprecia en la gráfica de cajas y bigotes (Figura 46).
- Las pruebas de Kruskal-Wallis y Mood para comparación de medianas, presentaron un p-valor menor a 0,05, por lo tanto existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los porcentajes de recuperación según los tipos de carbón activado, con un nivel de confianza del

95,0%. El gráfico de medianas también evidencia la diferencia entre el carbón activado comercial y los demás, pues presenta porcentajes de recuperación por debajo del límite de aceptación de 70%.

En el análisis estadístico de porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por: el factor "cantidad adicionada", y el factor "los tipos de compuestos", se obtuvo lo siguiente:

Se realizó una ANOVA multifactorial para el porcentaje de recuperación bloqueando (o aislando) el efecto producido por "la cantidad adicionada". (Ver numeral 3.4.4.) De igual forma, se realizó una ANOVA multifactorial para el porcentaje de recuperación bloqueando en este caso el efecto producido por "los tipos de compuestos" (Ver numeral 3.4.4.) Los P-valores en estas pruebas fueron menores a 0,05, así que con ambos análisis se ratifica lo obtenido anteriormente respecto a las diferencias entre los tipos de carbón.

6 CONCLUSIONES

Del procedimiento de extracción, análisis cromatográfico y proceso de validación, se concluye lo siguiente:

- El disulfuro de carbono (CS₂) es un solvente apropiado para la extracción de los BTEX adsorbidos en carbón activado. Este solvente contiene trazas de benceno, por lo tanto se debe realizar un procedimiento de limpieza denominado nitración del benceno, y luego verificar cromatográficamente que el disulfuro quede libre de trazas de este compuesto antes de utilizarlo en el análisis.
- De los diferentes compuestos empleados en el trabajo de investigación, el fluorobenceno como estándar interno presentó un comportamiento adecuado en términos de resolución, sensibilidad y similitud química con los compuestos objeto de estudio; por lo cual resulto ser el estándar apropiado para utilizarlo en el procedimiento de ensayo para la cuantificación de los BTEX.
- Se validó el método analítico para la cuantificación de los BTEX adsorbidos en carbón activado cuantificando con estándar interno. El método resultó ser selectivo, específico, lineal, preciso, exacto y con porcentajes de recuperación entre 75 y 98,2 % para todos los analitos.
- La robustez como parámetro de validación fue evaluada mediante la participación en pruebas interlaboratorio (PICC), lo cual arrojó que el método es robusto para benceno, tolueno y *m*-Xileno.
- En el XV Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines 2014, se presentó la metodología de extracción y análisis cromatográfico, las cuales tuvieron gran aceptación por el efectivo proceso de limpieza del solvente de extracción para remover la contaminación por benceno, la buena selectividad de los compuestos BTEX en el análisis cromatográfico y el amplio campo de aplicación de esta metodología.
- La metodología de extracción y cuantificación cromatográfica de los BTEX en carbón activado fue sometida a evaluación con el grupo auditor del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia IDEAM, con el fin de hacer parte de los métodos acreditados del Laboratorio de Estudios Ambientales, durante la auditoría no se presentaron observaciones para esta metodología.
- Para mejorar la cuantificación de los BTEX a niveles muy bajos de concentración se recomienda recurrir a las herramientas de integración del

software propias del equipo usando la integración manual y elaborar una curva de calibración a un rango menor.

En las pruebas preliminares sobre los porcentajes de recuperación de BTEX adsorbidos en el carbón activado de referencia, con tiempo de exposición de 1 y 7 días, se concluye lo siguiente:

- Se confirmó la efectividad del procedimiento analítico para la extracción de los BTEX adsorbidos en el carbón activado, dado que en la mayoría de las pruebas, los porcentajes de recuperación estuvieron dentro de los criterios de aceptación establecidos en la validación del método (70% a 120%).
- Las pruebas realizadas, confirmaron que no hay diferencia estadísticamente significativa entre los porcentajes de recuperación de vapores de BTEX en un carbón activado de referencia a tiempos de exposición de uno y siete días; lo que dio lugar a continuar realizando la siguiente fase experimental a un día de exposición a los vapores de BTEX, optimizando los tiempos de análisis.
- En los análisis estadísticos para las pruebas con 11 niveles de masa adicionada, mediante la evaluación del porcentaje de recuperación de vapores de BTEX adsorbidos, se observó que 8 de estos niveles (entre 1,0 µg y 20 µg) se presentaron porcentajes de recuperación dentro de los límites de aceptación (70% a 120%).

En las pruebas experimentales de porcentajes de recuperación en cuatro carbones activados (bituminoso, origen de coco, macro y comercial) se concluye lo siguiente:

- Estadísticamente se encontró que el carbón activado que presentó un mejor desempeño en porcentajes de recuperación de vapores de BTEX fue el de origen de coco, sin embargo, con el bituminoso y el macro se obtuvo un muy buen desempeño, lo cual permite tener una amplia posibilidad a la hora de realizar una elección para la construcción de captadores pasivos.
- Al comparar el porcentaje de recuperación obtenido entre los BTEX, se encontró que el Benceno y el o-Xileno presentaron los mejores resultados, independientes del tipo de carbón empleado; Sin embargo, todos los BTEX se encuentran dentro del rango aceptable para el porcentaje de recuperación (70% a 120%).
- Recurriendo a la Ley de Fick para definir las dimensiones adecuadas para la captación de los compuestos BTEX, se construyó un captador pasivo usando el carbón activado de origen de coco, de manera que se puedan determinar mediante el análisis cromatográfico.

• Se determinaron unos criterios generales para la metodología de muestreo de los compuestos BTEX en aire ambiente, mediante el uso de un dispositivo que contiene el captador diseñado.

BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo G., Jacob. Tesis de grado: Evaluación del riesgo para la salud humana asociado a la exposición a BTEX en las gasolineras de Quito. Universidad San Francisco de Quito. 2006.
- AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES DIVISIÓN DE TOXICOLOGÍA (ASTDR). Perfil toxicológico del Benceno. DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. Atlanta, Georgia. Agosto de 2007.; Etilbenceno, Noviembre de 2010.; Tolueno, Septiembre de 2000 y Xileno, Agosto de 2007
- Borrás, E. Tortajada-Genaro, L.A. Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene. Atmospheric Environment 47 (2012) 154 - 163
- Buczynska, A.J.; Krata, A.; Stranger, M.; Locateli, A.F.; Kontozova-Deutsch, V.; Bencs, L.S.; Naveau, I.; Roekens, E.; Van Grieken, R.; *"Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic"* Atmospheric Environment. 43 (2009). Pages 311–318.
- Calvert, R. Atkinson, K.H. Becker, R.M. Kamens, J.H. Seinfeld, T.J. Wallington, G. Yarwood The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons. Oxford University Press, Inc., New York (2002)
- COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución Número 610, 24 de marzo de 2012. Por la cual se modifica la Resolución 601 del 4 de abril de 2006.
- Daniels, F., Martínez, E., Quinchía, R., Morales O., Romero, A., Marín, A., Arbeláez, M. Contaminación atmosférica y efectos sobre la salud de la población Medellín y su área metropolitana Centro de Investigaciones, Facultad Nacional de Salud Pública, Universidad de Antioquia, Medellín. Colombia 2007.

- Delgado, J. Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Universitat Jaume. 2004. P 87.
- Demirel,G.; Özden, O.; Döğeroğlu, T.; Gaga, E. "Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment". Science of The Total Environment. Volumes 473–474, 1 March 2014, Pages 537–548
- Elke, K; Jermann, E.; Begerow, J.; Dunemann, L. "Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and high-resolution gas chromatography–flame ionization detection" Journal of Chromatography AVolume 826, Issue 2, 27 November 1998, Pages 191–200
- EPA Environmental Protection Agency. Ecosystems Research, Athens GA. EPA On-line Tools for Site Assessment Calculation. (2014) Visto en septiembre de 2014 http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion.html
- EPA Environmental Protection Agency. . Ecosystems Research, Athens GA. EPA On-line Air, Introduction to IAQ, Volatile Organic Compounds. (2004) Visto en Agosto de 2013 http://www.epa.gov/iag/voc2.html
- Fernandes, Milena B.; Brickus, Leila S.R.; Moreira, J.C.; Cardoso J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. Chemosphere 47 (2002) 417-425.
- Fernández, R.L. Metodología de evaluación de la calidad del aire. Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Universidad Complutense. 2010.

- Hao, L.; Wang, Z.; Fang, L.; Zhang, W.; Wang, W.; Li, C.; Sheng, L. Characterization of products from photooxidation of toluene. Journal of Environmenital. Vol 18. N°5, pp 903-909. 2006
- Hinwood, A.L.; Rodríguez, C.; Runnion, T.; Farrar.; Murray, F.; Horton, A.; Glass, D.; Sheppeard, V.; Edwards, J.W.; Denison, L.; Whitworth, T.; Eiseri, C.; Bulsara, M.; Gillett, R.W.; Powell, J.; Lawson, S.; Weeks, I. Galbally, I." Risk factors for increased BTEX exposure in four Australian cities". Chemosphere 66 (2007) 533–541
- Hu, D. Toloca, M. Qianfeng, L. Kamens, R.M. A kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in the presence of NOx and natural sunlight. Atmospheric Environment.41. 6478-6496. 2007.
- Hu, S.X; Yu, J.G; Li, S.M; Zeng, E.Y. Theoretical considerations of secondary organic aerosol formation from H-abstraction of p-xylene. Computational and Theoretical Chemistry. 977, 13–21. 2011
- Huang, M., Wang, Z. Hao, L; Zhang. W. Density functional theory study on the mechanism of OH-initiated atmospheric photooxidation of ethylbenzene. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 944, 21-33. 2010.
- Huang, M; Wang, Z; Hao, L; Zhang. W. Theoretical investigation on the mechanism and kinetics of OH radical with m-xylene. Computational and Theoretical Chemistry. 965, 285–290. 2011
- Huber, L. Validation of Analytical Methods. Agilent Technologies. Germany, March 1, 2010. Publication Number 5990-5140EN
- Kerchich, Y.; Kerbachi, R. Measurement of BTEX (Benzene, Toluene, Ethybenzene, and Xylene) Levels at Urban and Semirural Areas of Algiers City Using Passive Air Samplers. (2012) J. Air Waste Manage. Assoc., 62, 1370–1379.

- Lacasaña, M; González, B; Rodríguez, M; Daponte, D. Evaluación de la exposición de BTEX en el campo de Gibraltar. Escuela Andaluza de Salud Pública. Junio de 2008.
- Lee, M.Y. Chiu, K.F. Ho, S.C. Zou, X. Wang. "Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong" Chemosphere, 48 (2002), pp. 375–382
- Levine, Ira N. Fisicoquímica. Madrid : McGraw-Hill, 2004
- López, C. Módulo: Cromatografía de gases, detectores. Universidad de Antioquia. Enero, 2008.
- Marín, J. Fundamentos de climatología analítica. Ed. Síntesis, 1991.
- NIOSH MANUAL OF ANALYTICAL METHODS. Hydrocarbons, Aromatic; Method 1501, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio. Peter M. Eller, Ph.D., CIH, tercera edición, marzo 2003.
- Reviejo, M; Wirtz, .K. Is benzene an aerosol precursor? Environmental Science and Technology, 39 (2005), pp. 1045–1054
- Organización Mundial de la Salud, 2004. Guías para la Calidad del Aire. Traducción del Informe de la Reunión de un Grupo de Trabajo de Expertos de la OMS desarrollada en Ginebra, Suiza en diciembre de1997. Lima.
- Pérez, N. Métodos semiautomáticos para la medida de benceno, tolueno y xilenos (BTX) en aire, Universidad de A Coruña. Julio 2012.
- Pfeffer, H.-U.,. Ambient air concentrations of pollutants at traffic-related sites in urban areas of North Rhine- Westphalia, Germany. 1994. Sci. TotalEnviron. 146/147, 263–273.

- PMSCA. Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire. Manual de diseño de sistemas de vigilancia de la calidad del aire. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Bogotá, octubre 2010.
- PRTR España, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 2012.[julio 28 de 2013]. Disponible en: <u>http://www.prtr-es.es/Etilbenceno,15652,11,2007.html</u>
- Sánchez, C.E., Qujano R.; Molina E.; Rubiano, C. & Londoño, G. "Fortalecimiento de la red de monitoreo de calidad del aire en el Valle de Aburrá con medidores pasivos". Revista Gestión y Ambiente. Vol II-No1 Mayo de 2008. Pág.67-84
- Skoog, Douglas A. y Leary, James J. (1994). Análisis Instrumental. Armenia: McGraw-Hill. 84-481-0191-X.
- Song, K. Na, B. Warren, Q. Malloy, D.R. Cocker. Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of p- and o-xylene Environmental Science & Technology, 41 (2007), pp. 7403–7408
- Stanley E. Manahan. Traducido por Ivette Mora Leyva, Introducción a la química ambiental. Editor Reverte. ISBN 84-291-7907-0 pag 402.2007.
- UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA Y ÁREA METROPOLITANA DEL VALLE DE ABURRÁ. Evaluar y monitorear la calidad del aire en el Valle de Aburrá con medidores pasivos. 2012
- U.S. Environmental Protection Agency EPA (2004). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. Volatile Organic Compounds (VOCs) [Agosto de 2013]Disponible en: http://www.epa.gov/grnpower/documents/purchasing_guide_for_web.pdf.
- World Health Organisation (WHO). Development of WHO Guidelines for Indoor Air Quality. Bonn: WHO Regional Office for Europe ;2006.

- Zenkevich,I.G; Makarov, E.D. Chromatographic quantitation at losses of analyte during sample preparation: Application of the modified method of double internal standard Journal of Chromatography A. Volume 1358, 5 September 2014, Pages 85–92
- Zhou, Y.; Zhang, H.; Parikh, H.; Chen, E.; Rattanavaraha, W.; Rosen, E. P.; Wang, W.; Kamensb, R. M. Secondary organic aerosol formation from xylenes and mixtures of toluene and xylenes in an atmospheric urban hydrocarbon mixture: Water and particle seed effects (II). Atmospheric Environment. Volume 45, Issue 23, July 2011, Pages 3882–389

APÉNDICE A. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO

A1. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE BTEX EN CARBÓN ACTIVADO PARA (1 y 7 DÍAS)

Tabla A 1. Resultados experimentales de porcentajes de recuperación en dos tiempos de exposición (1 y 7 días)

Masa	% de Recuperación t= 1 día					
(µg)	BENCENO	TOLUENO	ETILBENCENO	p-XILENO	m-XILENO	o-XILENO
	237,0	190,0	140,1	146,3		135,1
0,75	183,4	173,2	126,9		149,2	
	198,4	180,7	137,3		154,1	
	108,2	91,5	76,2	89,5	77,2	80,4
2,25	129,0	106,4	81,9	89,8	80,2	82,1
	105,5	84,5	77,3	85,0	75,7	84,4
	90,6	85,6	79,3	77,1	77,7	81,3
4,5	133,9	117,3	104,5	101,1	104,8	103,7
	105,5	94,3	90,0	87,7	87,3	89,7
	89,6	81,8	82,4	76,0	81,8	87,9
15	85,7	76,9	77,1	70,1	75,7	80,5
	86,1	77,4	76,0	68,2	74,4	77,3
	53,4	72,6	56,6	46,5	59,9	50,5
45	61,4	57,1	53,6	47,8	53,0	50,6
	46,8	41,2	41,1	36,9	40,6	40,1
	74,1	68,1	60,8	61,5	61,0	61,1
75	66,0	62,1	56,3	56,8	56,6	57,5
	63,2	64,9	59,2	59,5	60,0	59,1

Masa	% de Recuperación t= 7 días							
(µg)	BENCENO	TOLUENO	ETILBENCENO	p-XILENO	m-XILENO	o-XILENO		
0.75	194,7	174,1	135,2	194,3	143,7	151,3		
0,75	292,9	247,1	163,5	223,6	169,9	194,9		
	129,1	101,3	84,3	95,0	82,5	87,3		
2,25	118,2	104,0	89,5	95,1	86,3	94,2		
	157,9	128,5	88,6	97,9	92,6	99,9		
	103,24	98,99	91,68	90,21	90,54	97,91		
4,5	109,62	97,21	92,99	89,98	91,13	99,06		
	165,2	120,6	132,2	147,0	196,6	116,2		
	83,4	66,1	70,9	64,9	70,5	71,0		
15	72,1	69,5	74,1	66,6	71,8	75,3		
	74,1	75,7	81,6	74,3	80,6	81,8		

Masa	% de Recuperación t= 7 días							
(µg)	BENCENO	TOLUENO	ETILBENCENO	p-XILENO	m-XILENO	o-XILENO		
	52,4	51,5	49,2	44,0	49,5	47,2		
45	68,0	108,8	62,6	47,6	69,6	51,1		
	49,0	46,5	40,4	36,7	40,9	37,8		
	82,7	71,3	66,3	65,2	66,1	64,4		
75	71,9	60,7	56,3	55,6	55,5	54,9		
	76,5	69,1	64,2	63,9	61,6	61,8		

Tabla A1. Porcentajes de recuperación en dos tiempos de exposición (1 y 7 días) (Continuación)

A.1.1 Comparación de las desviaciones estándar para porcentaje de recuperación en dos tiempos de exposición.

Tabla A 2. Comparación de desviaciones estándar para porcentaje de recuperación

	Tiempo (días)=1	Tiempo (días)=7
Desviación Estándar	40,4941	50,5382
Varianza	1639,78	2554,11
GI	107	107

Razón de Varianzas= 0,642014 Intervalos de confianza del 95,0% Desviación Estándar de Tiempo (días)=1: [35,7192, 46,7553] Desviación Estándar de Tiempo (días)=7: [44,5789, 58,3524] Razones de Varianzas: [0,438619, 0,939728]

Prueba-F para comparar Desviaciones Estándar

$$\begin{cases} H_0: & \sigma_1 = \sigma_2 \\ H_1: & \sigma_1 \neq \sigma_2 \end{cases}$$

Hipótesis Nula: sigma1 = sigma2 Hipótesis Alt.: sigma1 <> sigma2 F = 0,642014 valor-P = 0,0227634Se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0,05.

Observaciones:

La prueba-F compara las varianzas de las dos muestras. También construye intervalos o cotas de confianza para cada desviación estándar y para la razón de

varianzas. De particular interés es el intervalo de confianza para la razón de varianzas, el cual se extiende desde 0,438619 hasta 0,939728. Puesto que el intervalo no contiene el valor de 1, <u>existe</u> diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar de las dos muestras con un 95,0%.

Puesto que el valor-P calculado es menor que 0,05, se puede rechazar la hipótesis nula en favor de la alterna.

Las pruebas-F y los intervalos de confianza mostrados aquí dependen de que las muestras hayan provenido de distribuciones normales. Sin embargo, en datos experimentales, los valores de sesgo estandarizado y de curtosis estandarizada no se acercan a un comportamiento normal, por lo cual se hizo necesario el uso de pruebas estadísticas adicionales.

A2. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO DIFERENTES MASAS ADICIONADA

Tabla A 3. Resultados experimentales de porcentajes de recuperación para comparar las masas adicionadas de BTEX

Masa	% de Recuperación t= 1 día					
(µg)	BENCENO	TOLUENO	ETILBENCENO	p-XILENO	m-XILENO	o-XILENO
	237,0	190,0	140,1	146,3		135,1
0,75	183,4	173,2	126,9		149,2	
	198,4	180,7	137,3		154,1	
	117,9	92,2	70,9	81,6	72,9	86,6
1,0	170,4	104,2	81,1	95,1	71,5	83,6
	115,8	69,3		73,6		79,6
	128,2	91,2	79,1	82,5	77,1	96,6
1, 5	125,5	108,5	80,9	81,1	80,5	105,8
	105,3	88,4	72,6	76,7	70,5	91,9
	89,6	71,1	64,4	70,0	60,5	87,0
2,0	116,9	115,7	92,5	92,9	88,0	123,0
	141,1	107,4	93,5	93,8	91,8	123,2
	108,2	91,5	76,2	89,5	77,2	80,4
2,25	129,0	106,4	81,9	89,8	80,2	82,1
	105,5	84,5	77,3	85,0	75,7	84,4
	90,6	85,6	79,3	77,1	77,7	81,3
4,5	133,9	117,3	104,5	101,1	104,8	103,7
	105,5	94,3	90,0	87,7	87,3	89,7
	99,9	84,8	83,3	74,6	79,4	90,4
10	107,0	93,5	93,3	84,1	88,7	98,6
	100	85	83	75	81	91

Tabla A3. Resultados experimentales de porcentajes de recuperación para comparar las masas adicionadas de BTEX (Continuación)

Masa	% de Recuperación t= 1 día							
adicionada (µg)	BENCENO	TOLUENO	ETILBENCENO	p-XILENO	m-XILENO	o-XILENO		
	89,6	81,8	82,4	76,0	81,8	87,9		
15	85,7	76,9	77,1	70,1	75,7	80,5		
	86,1	77,4	76,0	68,2	74,4	77,3		
	86,7	74,3	75,0	67,5	74,9	77,8		
20	91,8	81,0	81,8	73,4	81,6	87,3		
	93,7	81,6	83,3	74,6	81,8	89,8		
	53,4	72,6	56,6	46,5	59,9	50,5		
45	61,4	57,1	53,6	47,8	53,0	50,6		
	46,8	41,2	41,1	36,9	40,6	40,1		
	74,1	68,1	60,8	61,5	61,0	61,1		
75	66,0	62,1	56,3	56,8	56,6	57,5		
	63,2	64,9	59,2	59,5	60,0	59,1		

A.2.2 Comparación de medias de porcentajes de recuperación para masas adicionadas de BTEX

Tabla A 4. Comparación de medias de porcentajes de recuperación para 11 niveles de cantidades adicionadas de BTEX

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
0,75 - 1	*	73,9639	11,9185
0,75 - 1,5	*	74,3632	11,6178
0,75 - 2	*	69,9188	11,6178
0,75 - 2,25	*	76,4521	11,6178
0,75 - 4,5	*	70,5299	11,6178
0,75 - 10	*	77,1244	11,6178
0,75 - 15	*	86,4466	11,6178
0,75 - 20	*	84,6132	11,6178
0,75 - 45	*	115,069	11,6178
0,75 - 75	*	104,063	11,6178
1 - 1,5		0,399306	10,9672
1 - 2		-4,04514	10,9672
1 - 2,25		2,48819	10,9672
1 - 4,5		-3,43403	10,9672
1 - 10		3,16042	10,9672
1 - 15	*	12,4826	10,9672
1 - 20		10,6493	10,9672
1 - 45	*	41,1049	10,9672
1 - 75	*	30,0993	10,9672
1,5 - 2		-4,4444	10,6398
1,5 - 2,25		2,08889	10,6398

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1,5 - 4,5		-3,83333	10,6398
1,5 - 10		2,76111	10,6398
1,5 - 15	*	12,0833	10,6398
1,5 - 20		10,25	10,6398
1,5 - 45	*	40,7056	10,6398
1,5 - 75	*	29,7	10,6398
2 - 2,25		6,53333	10,6398
2 - 4,5		0,611111	10,6398
2 - 10		7,20556	10,6398
2 - 15	*	16,5278	10,6398
2 - 20	*	14,6944	10,6398
2 - 45	*	45,15	10,6398
2 - 75	*	34,1444	10,6398
2,25 - 4,5		-5,92222	10,6398
2,25 - 10		0,672222	10,6398
2,25 - 15		9,99444	10,6398
2,25 - 20		8,16111	10,6398
2,25 - 45	*	38,6167	10,6398
2,25 - 75	*	27,6111	10,6398
4,5 - 10		6,59444	10,6398
4,5 - 15	*	15,9167	10,6398
4,5 - 20	*	14,0833	10,6398
4,5 - 45	*	44,5389	10,6398
4,5 - 75	*	33,5333	10,6398
10 - 15		9,32222	10,6398
10 - 20		7,48889	10,6398
10 - 45	*	37,9444	10,6398
10 - 75	*	26,9389	10,6398
15 - 20		-1,83333	10,6398
15 - 45	*	28,6222	10,6398
15 - 75	*	17,6167	10,6398
20 - 45	*	30,4556	10,6398
20 - 75	*	19,45	10,6398
45 - 75	*	-11,0056	10,6398

Tabla A4. Comparación de medias de porcentajes de recuperación para de los tratamientos de cantidades adicionadas de BTEX. (Continuación)

* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 33 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

		Prueba		Valor-P	
Levene's		4,87462	2	0,0000031945	
Comparación	Sigma1	Sigma2	F-Ratio	P-Valor	
0,75 / 1	31,5605	25,9549	1,4786	0,4689	
0,75 / 1,5	31,5605	17,1882	3,37152	0,0225	
0,75 / 2	31,5605	22,0258	2,05316	0,1706	
0,75 / 2,25	31,5605	14,2953	4,87418	0,0033	
0,75 / 4,5	31,5605	14,8474	4,5184	0,0050	
0,75 / 10	31,5605	9,02052	12,2412	0,0000	
0,75 / 15	31,5605	5,81713	29,4354	0,0000	
0,75 / 20	31,5605	7,04669	20,0594	0,0000	
0,75 / 45	31,5605	9,08639	12,0644	0,0000	
0,75 / 75	31,5605	4,50284	49,1264	0,0000	
1 / 1,5	25,9549	17,1882	2,28021	0,1048	
1/2	25,9549	22,0258	1,38859	0,5116	
1 / 2,25	25,9549	14,2953	3,29649	0,0205	
1 / 4,5	25,9549	14,8474	3,05587	0,0295	
1 / 10	25,9549	9,02052	8,27895	0,0001	
1 / 15	25,9549	5,81713	19,9077	0,0000	
1 / 20	25,9549	7,04669	13,5665	0,0000	
1 / 45	25,9549	9,08639	8,15934	0,0001	
1 / 75	25,9549	4,50284	33,225	0,0000	
1,5 / 2	17,1882	22,0258	0,608973	0,3161	
1,5 / 2,25	17,1882	14,2953	1,44569	0,4552	
1,5 / 4,5	17,1882	14,8474	1,34017	0,5527	
1,5 / 10	17,1882	9,02052	3,63078	0,0112	
1,5 / 15	17,1882	5,81713	8,73063	0,0000	
1,5 / 20	17,1882	7,04669	5,94966	0,0006	
1,5 / 45	17,1882	9,08639	3,57833	0,0121	
1,5 / 75	17,1882	4,50284	14,571	0,0000	
2 / 2,25	22,0258	14,2953	2,37399	0,0835	
2 / 4,5	22,0258	14,8474	2,2007	0,1135	
2/10	22,0258	9,02052	5,96214	0,0006	
2/15	22,0258	5,81713	14,3366	0,0000	
2/20	22,0258	7,04669	9,77	0,0000	
2/45	22,0258	9,08639	5,876	0,0007	
2/75	22,0258	4,50284	23,9272	0,0000	
2,25 / 4,5	14,2953	14,8474	0,927007	0,8776	
2,25 / 10	14,2953	9,02052	2,51145	0,0658	
2,25 / 15	14,2953	5,81713	6,03906	0,0006	
2,25 / 20	14,2953	7,04669	4,11544	0,0056	
2,25 / 45	14,2953	9,08639	2,4/516	0,0701	
2,25 / 75	14,2953	4,50284	10,0789	0,000	
4,5 / 10	14,84/4	9,02052	2,7092	0,0471	
4,5 / 15	14,84/4	5,81/13	6,51457	0,0003	
4,5 / 20	14,8474	7,04669	4,43949	0,0037	

Tabla A 5. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación de las cantidades adicionadas de BTEX

Comparación	Sigma1	Sigma2	F-Ratio	P-Valor
4,5 / 45	14,8474	9,08639	2,67006	0,0503
4,5 / 75	14,8474	4,50284	10,8725	0,0000
10 / 15	9,02052	5,81713	2,40461	0,0792
10 / 20	9,02052	7,04669	1,63867	0,3181
10 / 45	9,02052	9,08639	0,985553	0,9764
10 / 75	9,02052	4,50284	4,01319	0,0065
15 / 20	5,81713	7,04669	0,68147	0,4373
15 / 45	5,81713	9,08639	0,409859	0,0745
15 / 75	5,81713	4,50284	1,66895	0,3007
20 / 45	7,04669	9,08639	0,601433	0,3042
20 / 75	7,04669	4,50284	2,44905	0,0733
45 / 75	9.08639	4.50284	4,07202	0.0060

Tabla A5. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación de las cantidades adicionadas de BTEX. (Continuación)

El estadístico mostrado en esta tabla evalúa la hipótesis de que la desviación estándar de porcentaje de recuperación dentro de cada uno de los 11 niveles de Masa adicionada µg es la misma. De particular interés es el valor-P. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, con un nivel del 95,0% de confianza. Esto viola uno de los supuestos importantes subyacentes en el análisis de varianza e invalidará la mayoría de las pruebas estadísticas comunes.

La tabla A5 también muestra una comparación de las desviaciones típicas para cada par de muestras. P-valores por debajo de 0.05, de los cuales hay 34, indican una diferencia estadísticamente significativa entre las dos sigmas al 5% de nivel de significación.
Figura A 1. Gráfico de residuos para porcentajes de recuperación

(11 niveles de masa adicionada)



Gráfico de Residuos para % Recuperación

A.2.3 Prueba de la Mediana de Mood para porcentaje de recuperación por Masa adicionada µg

La prueba de medianas de Mood evalúa la hipótesis de que las medianas de todas las 11 muestras son iguales. Lo hace contando el número de observaciones en cada muestra, a cada lado de la mediana global, la cual es igual a 81,9.

Total n = 191Gran mediana = 81,9

Masa adicionada µg	Tamaño de Muestra	n<=	n>	Mediana	LC inferior 95,0%	LC superior 95,0%
0,75	13	0	13	154,1	136,694	195,087
1	16	8	8	82,6	72,2242	109,8
1,5	18	8	10	85,45	77,6849	105,654
2	18	4	14	92,7	75,7497	116,549
2,25	18	7	11	84,45	78,1481	101,406
4,5	18	4	14	90,3	82,5575	104,712
10	18	4	14	86,8	81,8217	97,1086
15	18	13	5	77,35	75,7877	84,735
20	18	12	6	81,6	74,6877	87,1245
45	18	18	0	50,55	41,1292	56,9538
75	18	18	0	60,9	57,9679	64,4029
		<u> </u>				

Tabla A 6. Tabla de medianas, prueba de Mood

Estadístico = 72,3301 Valor-P = 1,57037E-11

Puesto que el valor-P para la prueba de chi-cuadrada es menor que 0,05, las medianas de las muestras son significativamente diferentes con un nivel de confianza del 95,0%. También se incluyen los intervalos del 95,0% de confianza para mediana, basados en los estadísticos de orden de cada muestra.

A3. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO PARA LA COMPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE BTEX EN CUATRO TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO

Tabla A 7. Resultados experimentales de porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen bituminoso para una cantidad adicionada de 1,5 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3		
Benceno	142,7	138,7	150,8	140,7	162,7	175,4	125,0	109,4	122,0	
Tolueno	101,9	98,5	105,0	118,5	112,1	115,8	97,2	96,6	90,5	
Etilbenceno	100,7	102,1	99,0	95,0	94,1	88,7	87,0	84,2	89,4	
p-xileno	104,7	108,7	94,1	111,2	110,2	108,6	103,6	101,6	101,1	
m-xileno	85,2	83,7	73,9	100,1	88,2	88,3	91,2	83,8	84,5	
o-xileno	100,9	114,4	134,1	123,2	116,6	120,4	119,4	128,6	103,1	

Tabla A 8. Porcentajes de recuperación para el carbón activado macro para una cantidad adicionada de 1,5 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3			
Benceno	122,1	176,4	124,4	151,5	159,8	151,1	93,3	105,1	134,2		
Tolueno	112,2	154,3	123,8	143,4	136,7	148,0	97,9	100,7	152,0		
Etilbenceno	106,6	128,0	98,8	109,3	110,2	105,5	71,9	78,3	68,2		
p-xileno	114,0	152,0	111,7	122,6	123,5	117,2	91,9	94,5	84,8		
m-xileno	101,3	135,4	103,2	121,9	115,0	109,8	80,0	86,6	76,3		
o-xileno	155,5	200,6	99,0	153,5	142,1	153,9	123,0	122,2	119,6		

Tabla A 9. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen de cáscara de coco para una cantidad adicionada de 1,5 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	1		Réplica 3	5
Benceno	159,9	156,1	153,6	176,7	180,3	219,8	138,8	139,6	184,0
Tolueno	104,2	122,9	120,2	124,1	124,2	129,0	95,6	95,0	102,4
Etilbenceno	103,2	100,9	103,0	99,0	100,2	98,9	85,0	83,7	90,3
p-xileno	124,4	120,1	117,7	107,5	112,2	110,5	98,3	98,0	100,9
m-xileno	112,5	111,0	102,5	98,6	99,7	104,2	79,9	88,2	89,9
o-xileno	142,8	154,4	163,1	134,1	119,6	151,6	104,2	123,5	143,8

Tabla A 10. Porcentajes de recuperación para el carbón activado comercial para una cantidad adicionada de 1,5 μ g

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3	
Benceno	75,9	79,5	82,4	92,5	96,8	95,4	66,1	62,0	59,5
Tolueno	73,8	70,3	66,0	74,6	78,8	71,6	57,6	56,8	55,2
Etilbenceno	75,0	73,2	73,8	98,2	97,8	94,3	69,0	66,2	65,4
p-xileno	58,7	63,9	63,3	96,8	91,8	88,9	54,9	57,1	56,1
m-xileno	48,3	50,5	48,8	113,8	113,1	105,5	49,9	48,3	47,0
o-xileno	86,6	97,8	113,9	124,1	108,4	125,5	92,5	119,0	98,7

Tabla A 11. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen bituminoso para una cantidad adicionada de 4,5 µg

Compuesto		Réplica 1			Réplica 2	2		Réplica 3	5
Benceno	94,9	103,3	88,8	93,4	96,5	92,1	109,4	96,4	94,2
Tolueno	70,3	73,8	69,4	69,0	68,6	71,2	71,1	69,4	72,3
Etilbenceno	70,0	71,0	68,1	71,5	69,4	70,8	68,9	67,4	71,0
p-xileno	69,9	71,7	65,1	72,6	70,6	71,0	65,3	62,3	66,6
m-xileno	71,1	70,7	62,8	67,7	69,1	70,4	68,6	64,0	68,0
o-xileno	90,6	86,3	78,4	82,2	93,9	94,1	78,8	82,9	87,3

Tabla A 12. Porcentajes de recuperación para el carbón activado macro para una cantidad adicionada de 4,5 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3			
Benceno	69,6	67,6	72,6	79,3	78,6	76,7	70,0	82,5	71,4		
Tolueno	68,1	69,3	73,4	77,5	70,6	75,2	89,1	79,3	79,1		
Etilbenceno	63,4	61,4	63,5	65,9	63,2	66,4	66,7	64,0	66,3		
p-xileno	65,2	65,0	65,1	69,8	66,2	69,1	69,6	66,2	66,3		
m-xileno	63,1	67,0	67,4	70,4	64,6	71,0	76,6	71,0	67,7		
o-xileno	82,3	84,1	77,8	87,0	91,8	88,2	78,9	89,8	84,0		

Tabla A 13. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen de cáscara de coco para una cantidad adicionada de 4,5 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2			Réplica 3			
Benceno	80,7	80,5	77,9	103,4	112,2	93,8	104,3	108,9	104,6		
Tolueno	65,3	63,8	64,5	80,4	82,8	78,2	81,7	82,5	87,2		
Etilbenceno	63,1	64,7	66,9	75,1	79,4	77,8	81,4	80,7	83,0		
p-xileno	64,0	64,0	65,8	74,0	77,7	74,9	76,6	76,0	80,1		
m-xileno	61,2	65,9	63,7	73,1	77,4	72,5	77,8	78,6	84,5		
o-xileno	74,0	76,9	78,7	88,7	99,1	94,6	94,7	120,5	98,1		

Tabla A 14. Porcentajes de recuperación para el carbón activado comercial para una cantidad adicionada de 4,5 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3	5
Benceno	69,8	78,6	98,1	54,1	55,6	62,0	47,0	56,8	44,9
Tolueno	62,6	65,3	68,8	57,8	60,0	57,9	48,1	45,4	46,8
Etilbenceno	68,9	71,0	66,5	65,5	66,4	66,8	54,4	54,4	57,1
p-xileno	63,4	60,3	56,7	57,6	59,3	59,2	48,1	44,7	46,2
m-xileno	62,0	61,2	53,0	57,7	59,2	58,4	44,8	38,5	41,0
o-xileno	82,6	97,6	82,0	69,9	73,3	74,6	63,9	71,6	64,8

Tabla A 15. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen bituminoso para una cantidad adicionada de15 µg

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3	3
Benceno	95,7	94,5	96,9	89,0	85,5	82,1	86,8	84,4	86,4
Tolueno	79,9	77,4	74,5	71,7	74,4	69,2	70,2	71,5	71,5
Etilbenceno	80,5	79,8	75,2	73,9	77,1	70,3	71,2	73,7	72,2
p-xileno	73,7	73,1	69,3	68,1	70,8	63,2	66,8	67,5	67,1
m-xileno	77,7	77,6	72,8	72,7	74,7	66,5	70,3	70,9	71,4
o-xileno	81,2	80,1	73,3	80,5	79,0	69,0	79,3	81,1	81,5

Tabla A 16. Porcentajes de recuperación para el carbón activado macro para una cantidad adicionada de 15 μ g

Compuesto	Réplica 1				Réplica 2	2		Réplica 3		
Benceno	88,1	61,5	63,2	81,0	81,5	82,9	85,2	85,9	87,1	
Tolueno	67,1	68,5	66,5	72,4	71,9	72,5	75,3	78,9	78,5	
Etilbenceno	65,6	62,9	61,2	74,2	73,7	73,5	78,9	81,4	80,7	
p-xileno	62,5	60,3	57,7	67,5	67,1	66,9	71,0	72,5	71,6	
m-xileno	65,3	64,2	62,0	71,8	72,1	70,3	77,4	80,2	76,8	
o-xileno	72,7	73,4	81,0	73,1	74,8	78,3	82,9	87,2	86,3	

Tabla A 17. Porcentajes de recuperación para el carbón activado de origen de cáscara de coco para una cantidad adicionada de 15 μ g

Compuesto		Réplica 1			Réplica 2	2		Réplica 3			
Benceno	86,5	87,7	82,7	63,2	61,7	62,6	63,4	63,6	64,1		
Tolueno	70,1	68,7	70,0	66,4	68,2	63,3	65,6	66,9	65,8		
Etilbenceno	68,6	68,0	69,5	63,3	64,1	57,9	62,3	62,1	61,1		
p-xileno	63,7	62,7	63,8	57,7	59,1	54,4	57,6	56,6	55,7		
m-xileno	70,1	65,7	68,6	62,5	64,6	58,8	62,7	60,3	58,9		
o-xileno	76,2	80,5	75,3	78,3	72,2	68,1	67,6	72,0	69,0		

Tabla A 18. Porcentajes de recuperación para el carbón activado comercial para una cantidad adicionada de 15 µg

Compuesto	Réplica 1			Réplica 2			Réplica 3		
Benceno	62,6	67,3	64,9	67,2	66,8	66,6	62,8	64,5	61,9
Tolueno	59,4	58,4	57,0	59,4	55,3	61,6	60,0	67,1	61,6
Etilbenceno	66,2	64,4	64,9	65,9	61,7	69,4	63,2	70,3	66,2
p-xileno	58,7	56,8	57,2	59,4	55,8	63,2	55,2	61,5	57,4
m-xileno	61,2	59,3	59,1	61,1	58,1	67,7	61,6	66,7	61,7
o-xileno	69,7	68,8	70,0	69,5	67,7	71,2	70,6	82,8	69,2

A.3.1 Pruebas de Rangos Múltiples para el porcentaje de recuperación por MASA ADICIONADA (µg)

Tabla A 19. Tabla de rangos múltiples. Método: 95,0 % LSD (masa adicionada)

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
15	216	69,9053	Х
4,5	216	72,7324	Х
1,5	216	106,744	Х

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1,5 - 4,5	*	34,0111	3,73594
1,5 - 15	*	36,8382	3,73594
4,5 - 15		2,82708	3,73594

* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La parte inferior de la muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 2 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza. En la parte superior de la tabla, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Figura A 2. Gráfico de residuos para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (masa adicionada)



Gráfico de Residuos para % Recuperación

A.3.2 Verificación de Varianza para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado para la MASA ADICIONADA (µg)

Tabla A 20. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado para las cantidades adicionadas de BTEX

		Prueba	١	/alor-P
Levene's		87,9732		0
Comparación	Sigma1	Sigma2	F-Ratio	P-Valor
1,5 / 4,5	30,2481	13,6703	4,89598	0,0000
1,5 / 15	30,2481	8,68147	12,1398	0,0000
4,5 / 15	13,6703	8,68147	2,47954	0,0000

El estadístico mostrado en esta tabla evalúa la hipótesis de que la desviación estándar de porcentaje de recuperación dentro de cada uno de los 3 niveles de MASA ADICIONADA (µg) es la misma. De interés particular es el valor-P. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, <u>existe</u> una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, con un nivel del 95,0% de confianza. Esto viola uno de los supuestos importantes subyacentes en el análisis de varianza e invalidará la mayoría de las pruebas estadísticas comunes.

La tabla también muestra una comparación de las desviaciones típicas para cada par de muestras. P-valores por debajo de 0.05, de los cuales hay 3, indican una diferencia estadísticamente significativa entre las dos sigmas al 5% de nivel de significancia.

Figura A 3. Promedio poblacional estimado para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (masa adicionada)



Gráfico ANOM para % Recuperación Con 95% Límites de Decisión

A.3.3 Prueba de la Mediana de Mood para porcentaje de recuperación por MASA ADICIONADA (μg)

La prueba de medianas de Mood evalúa la hipótesis de que las medianas de todas las 3 muestras son iguales. Lo hace contando el número de observaciones en cada muestra, a cada lado de la mediana global, la cual es igual a 74,3. Puesto que el valor-P para la prueba de chi-cuadrada es menor que 0,05, las medianas de las muestras son significativamente diferentes con un nivel de confianza del 95,0%. También se incluyen los intervalos del 95,0% de confianza para mediana, basados en los estadísticos de orden de cada muestra.

- Total n = 648
- Gran mediana = 74,3

MASA ADICIONADA (µg)	Tamaño de Muestra	n<=	n>	Mediana	LC inferior 95,0%	LC superior 95,0%
1,5	216	30	186	103,05	99,7401	108,58
4,5	216	135	81	70,5	69,1201	71,59
15	216	159	57	68,875	67,21	70,3

Tabla A 21. Tabla de medianas, prueba de Mood (masa adicionada)

Estadístico = 174,333 Valor-P = 0

Figura A 4. Gráfico de Medianas para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (masa adicionada)

Gráfico de Medianas con Intervalos del 95,0% de Confianza



A.3.4 Pruebas de Rangos Múltiples para porcentaje de recuperación por COMPUESTO

COMPUESTO	Casos	Media	Grupos Homogéneos
mXILENO	108	74,1222	Х
pXILENO	108	76,0787	Х
ETILBENCENO	108	76,3074	Х
TOLUENO	108	80,5546	Х
oXILENO	108	95,2875	Х
BENCENO	108	96,412	Х

Tabla A 22. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD (Compuesto)

Tabla A22. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD(Compuesto) (Continuación)

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
BENCENO - ETILBENCENO	*	20,1046	6,48705
BENCENO - TOLUENO	*	15,8574	6,48705
BENCENO - mXILENO	*	22,2898	6,48705
BENCENO - oXILENO		1,12454	6,48705
BENCENO - pXILENO	*	20,3333	6,48705
ETILBENCENO - TOLUENO		-4,24722	6,48705
ETILBENCENO - mXILENO		2,18519	6,48705
ETILBENCENO - oXILENO	*	-18,9801	6,48705
ETILBENCENO - pXILENO		0,228704	6,48705
TOLUENO - mXILENO		6,43241	6,48705
TOLUENO - oXILENO	*	-14,7329	6,48705
TOLUENO - pXILENO		4,47593	6,48705
mXILENO - oXILENO	*	-21,1653	6,48705
mXILENO - pXILENO		-1,95648	6,48705
oXILENO - pXILENO	*	19,2088	6,48705

* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La parte inferior muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 8 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza. En la parte

superior de la tabla, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Gráfico de Residuos para % Recuperación

A.3.5 Verificación de Varianza de los porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado recuperación por COMPUESTO

Tabla A 23. Homogeneidad de v	varianzas de los po	orcentajes de recuper	ración en
cuatro tipos de carbón activado	para tipos de com	ipuestos.	

	Prueba			
Levene's	8,61395	6,51604E-8		
Comparación	Sigma1	Sigma2	F-Ratio	P-Valor
BENCENO / ETILBENCENO	35,4623	14,6475	5,86148	0,0000
BENCENO / TOLUENO	35,4623	23,5614	2,26533	0,0000
BENCENO / mXILENO	35,4623	18,3079	3,75194	0,0000
BENCENO / oXILENO	35,4623	26,8075	1,74994	0,0041

Tabla A	23.	Homogene	eidad de	e varian	zas de	los	porcentaj	es de	recupera	ción	en
cuatro ti	ipos	de carbón	activad	o para ti	pos de	com	puestos. (Contir	nuación)		

Comparación	Sigma1	Sigma2	F-Ratio	P-Valor
BENCENO / pXILENO	35,4623	21,638	2,68596	0,0000
ETILBENCENO / TOLUENO	14,6475	23,5614	0,386477	0,0000
ETILBENCENO / mXILENO	14,6475	18,3079	0,640101	0,0219
ETILBENCENO / oXILENO	14,6475	26,8075	0,298549	0,0000
ETILBENCENO / pXILENO	14,6475	21,638	0,458239	0,0001
TOLUENO / mXILENO	23,5614	18,3079	1,65624	0,0096
TOLUENO / oXILENO	23,5614	26,8075	0,772487	0,1835
TOLUENO / pXILENO	23,5614	21,638	1,18568	0,3798
mXILENO / oXILENO	18,3079	26,8075	0,466409	0,0001
mXILENO / pXILENO	18,3079	21,638	0,715885	0,0853
oXILENO / pXILENO	26,8075	21,638	1,53489	0,0276

El estadístico mostrado en esta tabla evalúa la hipótesis de que la desviación estándar de porcentaje de recuperación dentro de cada uno de los 6 niveles de COMPUESTO es la misma. De interés particular es el valor-P. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, con un nivel del 95,0% de confianza. Esto viola uno de los supuestos importantes subyacentes en el análisis de varianza e invalidará la mayoría de las pruebas estadísticas comunes.

La tabla también muestra una comparación de las desviaciones típicas para cada par de muestras. P-valores por debajo de 0.05, de los cuales hay 12, indican una diferencia estadísticamente significativa entre las dos sigmas al 5% de nivel de significancia.

Figura A 6. Promedio poblacional estimado para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (tipos de compuestos)

A.3.6 Prueba de la Mediana de Mood para porcentaje de recuperación por COMPUESTO

La prueba de medianas de Mood evalúa la hipótesis de que las medianas de todas las 6 muestras son iguales. Lo hace contando el número de observaciones en cada muestra, a cada lado de la mediana global, la cual es igual a 74,3. Puesto que el valor-P para la prueba de chi-cuadrada es menor que 0,05, las medianas de las muestras son significativamente diferentes con un nivel de confianza del 95,0%. También se incluyen los intervalos del 95,0% de confianza para mediana, basados en los estadísticos de orden de cada muestra.

- Total n = 648
- Gran mediana = 74,3

COMPUESTO	Tamaño de Muestra	n<=	n>	Mediana	LC inferior 95,0%	LC superior 95,0%
BENCENO	108	32	76	86,65	81,6783	94,0811
ETILBENCENO	108	66	42	71,0	68,9	74,1108
TOLUENO	108	61	47	71,8	70,0297	75,2703
mXILENO	108	68	40	70,4	67,4892	72,7703
oXILENO	108	24	84	85,2	81,1297	92,292
pXILENO	108	73	35	67,3	65,1297	71,0
		~				

Tabla A 24. Tabla de medianas, prueba de Mood (compuestos)

Estadístico = 79,037 Valor-P = 0

Figura A 7. Gráfico de Medianas para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (tipos de compuestos)

Gráfico de Medianas con Intervalos del 95,0% de Confianza

A.3.7 Pruebas de Múltiple Rangos para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN

Tabla A 25. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD (tipo de carbón)

TIPO DE CARBÓN	Casos		Media	Grupos Homogéneos
C. COMERCIAL	162		67,8451	Х
C. BITUMINOSO 16			86,8889	Х
C.MACRO	162		88,6278	Х
C.C.COCO	162		89,1466	Х
Contraste		Sig.	Diferencia	+/- Límites
C. BITUMINOSO - C. COMERCIAL		*	19,0438	5,31616
C. BITUMINOSO - C.C.COCO			-2,25772	5,31616
C. BITUMINOSO - C.MACRO			-1,73889	5,31616
C. COMERCIAL - C.C.COCO		*	-21,3015	5,31616
C. COMERCIAL - C.MACRO		*	-20,7827	5,31616
C.C.COCO - C.MACRO			0,518827	5,31616

* indica una diferencia significativa.

El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de

confianza. En la parte superior de la tabla, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Gráfico de Residuos para % Recuperación

A.3.8 Verificación de Varianza de los porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado por TIPO DE CARBÓN

	Prueba	Valor-P							
Levene's	9,43929		0,00	000412951					
Comparació	n	Sigma1	Sigma2	F-Ratio	P-Valor				
C. BITUMINOSO / C. COME	RCIAL	20,6805	16,6774	1,53768	0,0066				
C. BITUMINOSO / C.C.COC	0	20,6805	29,8234	0,480846	0,0000				
C. BITUMINOSO / C.MACR	C	20,6805	28,0785	0,542469	0,0001				
C. COMERCIAL / C.C.COCO	C	16,6774	29,8234	0,312708	0,0000				
C. COMERCIAL / C.MACRO)	16,6774	28,0785	0,352783	0,0000				
C.C.COCO / C.MACRO		29,8234	28,0785	1,12816	0,4451				

Tabla A 26. Homogeneidad de varianzas de los porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado para tipos de carbón El estadístico mostrado en esta tabla evalúa la hipótesis de que la desviación estándar de porcentaje de recuperación dentro de cada uno de los 4 niveles de TIPO DE CARBÓN es la misma. De particular interés es el valor-P. Puesto que el valor-P es menor que 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, con un nivel del 95,0% de confianza. Esto viola uno de los supuestos importantes subyacentes en el análisis de varianza e invalidará la mayoría de las pruebas estadísticas comunes.

La tabla también muestra una comparación de las desviaciones típicas para cada par de muestras. P-valores por debajo de 0.05, de los cuales hay 5, indican una diferencia estadísticamente significativa entre las dos sigmas al 5% de nivel de significancia.

A.3.9 Prueba de la Mediana de Mood para los porcentajes de recuperación por TIPO DE CARBÓN

La prueba de medianas de Mood evalúa la hipótesis de que las medianas de todas las 4 muestras son iguales. Lo hace contando el número de observaciones en cada muestra, a cada lado de la mediana global, la cual es igual a 74,3. Puesto que el valor-P para la prueba de chi-cuadrada es menor que 0,05, las medianas de las muestras son significativamente <u>diferentes</u> con un nivel de confianza del 95,0%.

Total n = 648Gran mediana = 74,3

TIPO DE CARBÓN	Tamaño de Muestra	n<=	n>	Mediana	LC inferior 95,0%	LC superior 95,0%
C. BITUMINOSO	162	64	98	80,8	75,274	86,2689
C. COMERCIAL	162	128	34	64,15	61,7078	66,2
C.C.COCO	162	63	99	80,0	76,2156	84,4689
C.MACRO	162	69	93	78,4	73,7195	81,3844
		^				

Tabla A 27. Tabla de medianas, prueba de Mood (Tipo de carbón)

Estadístico = 73,2346 Valor-P = 0

Figura A 10. Gráfico de Medianas para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (tipos de carbón)

Gráfico de Medianas con Intervalos del 95,0% de Confianza

A.4. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN PARA EL FACTOR "TIPOS DE CARBÓN" BLOQUEADO POR EL FACTOR "MASA ADICIONADA".

A.4.1 Medias por Mínimos estadístico para porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por el factor "masa adicionada".

Tabla A 28. Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para porcentaje de recuperación bloqueado por el factor "masa adicionada" con intervalos de confianza del 95,0%

Nivel	Casos	Media	Error Est.	Límite Inferior	Límite Superior
MEDIA GLOBAL	648	83,1271			
TIPO DE CARBÓN					
C. BITUMINOSO	162	86,8889	1,39433	84,1561	89,6217
C. COMERCIAL	162	67,8451	1,39433	65,1122	70,5779
C.C.COCO	162	89,1466	1,39433	86,4138	91,8794
C.MACRO	162	88,6278	1,39433	85,8949	91,3606
MASA ADICIONADA (µg)					
1,5	216	106,744	1,20752	104,377	109,11
4,5	216	72,7324	1,20752	70,3657	75,0991
15	216	69,9053	1,20752	67,5386	72,272

Esta tabla muestra la media de porcentaje de recuperación para cada uno de los niveles de los factores. También muestra los errores estándar de cada media, los cuales son una medida de la variabilidad en su muestreo. Las dos columnas de la extrema derecha muestran intervalos de confianza del 95,0% para cada una de las medias.

Figura A 11. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa (Tipos de carbón bloqueado por el factor "masa adicionada")

Medias y 95,0% de Fisher LSD

Figura A 12. Gráfico de dispersión para porcentajes de recuperación en cuatro tipos de carbón activado (Tipos de carbón bloqueado por el factor "masa adicionada")

A.4.2 Pruebas de Rangos Múltiple para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN bloqueado por "masa adicionada"

TIPO DE CARBÓN	Casos	Media LS	Sigma	LS Grupos	Homogéneos	
C. COMERCIAL	162	67,8451	1,394	33 ^X		
C. BITUMINOSO	162	86,8889	1,394	33 ^X		
C.MACRO	162	88,6278	1,394	33 ^X		
C.C.COCO	162	89,1466	1,394	33 ^X		
Contra	aste		Sig.	Diferencia	+/- Límites	
C. BITUMINOSO - C. COM	ERCIAL		*	19,0438	3,86481	
C. BITUMINOSO - C.C.COO	00			-2,25772	3,86481	
C. BITUMINOSO - C.MACR	0			-1,73889	3,86481	
C. COMERCIAL - C.C.COC	0		*	-21,3015	3,86481	
C. COMERCIAL - C.MACRO	C		*	-20,7827	3,86481	
C.C.COCO - C.MACRO				0,518827	3,86481	
* '. P P						

Tabla A 29. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD (tipo de carbón) bloqueado por "masa adicionada"

* indica una diferencia significativa.

El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza. En la parte superior de la página, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Figura A 13. Gráfico de residuos para porcentajes de recuperación (Tipos de carbón bloqueado por el factor "masa adicionada")

Gráfico de Residuos para % Recuperación

Figura A 14. Gráfico para el análisis de independencia de los residuales porcentajes de recuperación (Tipos de carbón bloqueado por el factor "masa adicionada")

A.5. COMPLEMENTO ESTADÍSTICO PARA PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN PARA EL FACTOR "TIPOS DE CARBÓN" BLOQUEADO POR EL FACTOR "COMPUESTO".

A.5.1 Medias por Mínimos estadístico para porcentaje de recuperación para el factor "tipos de carbón" bloqueado por el factor "compuesto".

Tabla A 30. Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para porcentaje de recuperación bloqueado por el factor "compuesto" con intervalos de confianza del 95,0%

Nivel	Casos	Media	Error Est.	Límite Inferior	Límite Superior
MEDIA GLOBAL	648	83,1271			
TIPO DE CARBÓN					
C. BITUMINOSO	162	86,8889	1,78241	83,3954	90,3824
C. COMERCIAL	162	67,8451	1,78241	64,3516	71,3385
C.C.COCO	162	89,1466	1,78241	85,6531	92,6401
C.MACRO	162	88,6278	1,78241	85,1343	92,1213
COMPUESTO					
BENCENO	108	96,412	2,183	92,1334	100,691
ETILBENCENO	108	76,3074	2,183	72,0288	80,586
TOLUENO	108	80,5546	2,183	76,276	84,8332
mXILENO	108	74,1222	2,183	69,8436	78,4008
oXILENO	108	95,2875	2,183	91,0089	99,5661
pXILENO	108	76,0787	2,183	71,8001	80,3573

Esta tabla muestra la media de porcentaje de recuperación para cada uno de los niveles de los factores. También muestra los errores estándar de cada media, los cuales son una medida de la variabilidad en su muestreo. Las dos columnas de la extrema derecha muestran intervalos de confianza del 95,0% para cada una de las medias.

Figura A 15. Gráfico de medias. Mínima diferencia significativa (Tipos de carbón bloqueado por el factor "compuesto")

Medias y 95,0% de Fisher LSD

Figura A 16. Gráfico de dispersión para porcentajes de recuperación (Tipos de carbón bloqueado por el factor "compuesto")

Dispersión por Código de Nivel

A.5.2 Pruebas de Rangos Múltiples para porcentaje de recuperación por TIPO DE CARBÓN bloqueado por el factor "compuesto".

TIPO DE CARBÓN	Casos	Media LS		Sigma LS	Grupos Homogéneos
C. COMERCIAL	162	67,8451		1,78241	Х
C. BITUMINOSO	162	86,8889	1,78241		Х
C.MACRO 162 88,62		88,6278		1,78241	Х
C.C.COCO 162 89,146		89,1466		1,78241	Х
Co	ntraste		Sig.	Diferencia	+/- Límites
C. BITUMINOSO - C. CO	DMERCIAL		*	19,0438	4,94052
C. BITUMINOSO - C.C.C	0000			-2,25772	4,94052
C. BITUMINOSO - C.MA	CRO			-1,73889	4,94052
C. COMERCIAL - C.C.C	000		*	-21,3015	4,94052
C. COMERCIAL - C.MAG	CRO		*	-20,7827	4,94052
C.C.COCO - C.MACRO				0,518827	4,94052

Tabla A 31. Tabla de múltiples rangos. Método: 95,0 % LSD (tipo de carbón) bloqueado por "compuesto"

* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. Se muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza. En la parte superior de la tabla se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X's. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5,0% al decir que cada par de medias es significativamente diferencia, cuando la diferencia real es igual a 0.

Gráfico de Residuos para % Recuperación

Figura A 18. Gráfico para el análisis de independencia de los residuales porcentajes de recuperación (Tipos de carbón bloqueado por el factor "compuesto")

Gráfico de Residuos para % Recuperación

APÉNDICE B. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

Análisis de tamaño de partícula Carbón Activado Bituminoso

52= (µm) 0.010 0.013 0.015 0.015 0.017 0.020 0.025 0.025 0.025 0.025	Volume in % 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.	Sz=0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	m) Volume In1 64 0.0 25 0.0 38 0.0 58 0.0 59 0.0 59 0.0 59 0.0 59 0.0 59 0.0 59 0.0 59 0.0 59 0.0		m) Volume In % 51 74 0.00 85 0.00 86 0.00 86 0.00 86 0.00 86 0.00 86 0.00 86 0.00 86 0.00 86 0.00	Size (µm) 5.012 6.607 7.596 8.710 10.000 11.462 13.162 15.196 17.376	Volume In % 0.11 0.10 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05	525 (µm) 30.511 46.709 52.401 60.256 60.155 79.455 91.201 104.713 120.226 136.008	Volume In % 0.16 0.15 0.13 0.13 0.13 0.13 0.13 0.21 0.29 0.29 0.29 0.49	Size (µm) 316.228 363.078 416.859 476.550 540.541 630.967 724.438 831.784 954.903 1006.478	Volume In % 0.39 0.65 1.30 2.45 4.20 6.42 6.42 6.42 6.42 1.23 1.25 1.25 1.360	Size (pm) 2511.385 2884.022 2331.311 3001.564 4365.153 5011.872 5754.300 6806.134 7585.778 8730.526	Volume in % 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.
0000	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00			0 1/ 0 2/ 0 2/ 0 2/ 0 3/ 0 3/ 0 3/ 0 3/ 0 3/ 0 5/	800 0.000 188 0.000 1912 0.000 1894 0.000 1911 0.04 1905 0.019 1912	13.162 15.136 17.377 19.952 22.905 28.302 30.200 34.674 39.811	0.08 0.11 0.12 0.14 0.15 0.18 0.17	104.713 120.226 138.038 158.459 181.970 226.930 229.853 275.425 316.226	0.29 0.39 0.49 0.57 0.50 0.56 0.47 0.38	301.794 954.903 1006.478 1258.925 1445.440 1659.587 1905.461 2187.782 2511.886	11.23 12.98 13.60 12.78 10.50 6.33 1.55 0.00	9605.034 7585.776 8700.636 10000.000	0.00 0.00 0.00

Análisis de tamaño de partícula Carbón Activado Macro

Reporte Análisis de Tamaño de Partícula

GRUPO DE COLOIDES Universidad de Antioquia

Entidad: Nombre del SOP : Fecha de Medición: MACRO Lunes, 16 de Junio de 2014 02:09:24 p.m. Carbon activado Nombre de la Muestra: Carbon Activado MACRO Averaged Medido por: Grupo de Coloides Lote: Nombre del Accesorio: Sensitividad: Partícula Analizada: Modelo de Análisis: Carbon activado CIA Scirocco 2000 General purpose Enhanced Indice de Refracción de la Muestra: Absorpción: Rango de Tamaño: Obscuration: 1.800 0.020 to 2000.000um 2.42 % Nombre del Dispersante: Indice de Refracción del Dispersante: Residual Ponderado: D(1,0): 5.11 µm 1.000 4.367% Concentración: Uniformity: Unidades del Resultado: Dispersión : 0.0066 %Vol 1.610 0.448 Volume Diámetro Promedio en Superficie D[3,2]: Diámetro Promedio en Volumen D[4,3]: Area Superficial Específica: 88.103 um 0.0681 901.860 um m²/g d(0.1): 58.614 um d(0.5): 934.804 um d(0.9): 1563.331 um

Size(µm)	Volume in %	Size (µm)	Volume in 96										
0.010	0.00	0.079	0.00	0.631	0.00	5.012	0.52	39.811	0.38	316.228	1.00	2511.886	0.00
0.011	0.00	0.091	0.00	0.724	0.00	5.754	0.55	45.709	034	363.078	125	2884.032	0.00
0.013	0.00	0.105	0.00	0.832	0.00	6.607	0.55	52,481	0.30	416.869	1.02	3311.311	0.00
0.015		0.120	0.00	0.955	0.00	7.586	0.55	60.256	0.30	478.630	1.02	3801.894	0.00
0.017	0.00	0.138	0.00	1.096	0.00	8.710	0.54	69.183	0.20	549.541	211	4365.158	0.00
0.020	0.00	0.158	0.00	1.259	0.00	10.000	0.53	79.433	0.28	630.957	4.15	5011.872	0.00
0.023	0.00	0.182	0.00	1.445	0.00	11,482	0.53	91,201	0.31	724,436	5.90	5754.399	0.00
0.026	0.00	0.209	0.00	1.660	0.00	13 183	0.52	104.713	0.36	831.754	7.84	6606 934	0.00
0.030	0.00	0.240	0.00	1,905	0.00	15,136	0.53	120,226	0.44	954 993	9.66	7585,775	0.00
0.036	0.00	0.775	0.00	2 100	0.00	17 379	0.54	129 029	0.54	1006 (79	10.98	9709 636	0.00
0.000	0.00	0.2/5	0.00	2,100	0.00	10.000	0.54	100.000	0.66	1000,470	11.42	10000.000	0.00
0.040	0.00	0.516	0.00	2512	0.00	15.505	0.54	150,405	0.76	1200.320	10.69	1000000	
0.046	0.00	0.363	0.00	2.884	0.12	22.909	0.52	181.970	0.84	1445,440	8.75		
0.052	0.00	0.417	0.00	3.311	0.26	26.303	0.50	208.930	0.98	1669.587	5.27		
0.060	0.00	0.479	0.00	3.802	0.39	30.200	0.45	239.883	0.89	1905.461	1.29		
0.069	0.00	0.550	0.00	4.365	0.47	34.674	0.42	275.423	090	2187.762	0.00		
0.079		0.631	0.00	5.012		39.811		316.228		2511.886			

Instituto de Química -- Grupo de Coloides Coordinador: Dr. Herley Casanova Oficina: 2-319 Laboratorio 2-326 Tel: 2 198650, 2 198651 Fax: 233 01 20

Malvern Instruments Ltd. Malvern, UK Tel := +[44] (0) 1684-892456 Fax +[44] (0) 1684-892789 Mastersizer 2000 Ver. 5.60 Serial Number : MAL100024 File name: Carbon activado Record Number: 20 17/06/2014 10:47:26 a.m.

Análisis de tamaño de partícula Carbón Activado Origen de Coco

Size (µm) Volun 0.010 0.011 0.013 0.015 0.017 0.020	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	Size (µm) 0.079 0.001 0.105 0.120 0.138 0.158	Valume In % 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	Size (µm) 0.631 0.724 0.832 0.955 1.096 1.259	Volume In % 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	Size (µ 5.0 5.7 6.6 7.5 8.7 10.0	ng Volume in % 12 0.00 54 0.00 56 0.00 10 0.00 10 0.00 10 0.00	Size (µm) 30.811 45.700 52.481 60.256 60.183 70.433	Valume in % 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	Size (µm) 316.228 363.078 416.860 478.630 540.541 630.967 734.630	Volume In % 0.00 0.00 0.15 0.86 2.24	Size (µm) 2511.886 2884.082 3311.311 3801.804 4365.158 5011.872	Volume in % 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.025 0.030 0.040 0.045 0.045 0.052 0.050 0.059 0.059	0.00	0.209 0.240 0.275 0.318 0.383 0.417 0.479 0.550 0.631	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	1,960 1,905 2,188 2,512 2,884 3,311 3,802 4,365 5,012	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	13.1 15.1 17.3 10.9 22.9 26.3 30.2 34.6 30.8	83 0.00 86 0.00 78 0.00 53 0.00 53 0.00 15 0.00 15 0.00 74 0.00 74 0.00 74 0.00	104,713 120,226 138,038 158,499 181,970 208,930 299,883 205,423 318,228		831.784 954.993 1096.478 1258.925 1445.440 1659.587 1905.481 2187.782 2511.886	4.61 8.01 12.16 16.28 19.01 19.11 13.77 3.79 0.00	6606.934 7565.776 8709.636 10000.000	0.00 0.00 0.00

Análisis de tamaño de partícula Carbón Activado Comercial

Size (µm) Volume in 1 0.010 0.01 0.011 0.00 0.015 0.00 0.015 0.00 0.025 0.00 0.025 0.00 0.025 0.00 0.025 0.00 0.025 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.026 0.00 0.027 0.00	Size (µm) Volume in % 0.079 0.00 0.009 0.00 0.106 0.00 0.120 0.00 0.158 0.00 0.158 0.00 0.158 0.00 0.209 0.00 0.200 0.00 0.200 0.00 0.200 0.00 0.200 0.00 0.200 0.00 0.205 0.00 0.206 0.00 0.205 0.00 0.206 0.00 0.205 0.00 0.205 0.00 0.417 0.00 0.556 0.00 0.555 0.00	Bize (um) Volume In % 0.651 0.00 0.724 0.00 0.724 0.00 0.955 0.00 1.956 0.00 1.956 0.00 1.956 0.00 1.956 0.00 1.965 0.00 2.918 0.00 2.9512 0.00 2.9512 0.00 3.9511 0.00 3.9512 0.00	Size (µm) Values in % 5/02 0.00 5/754 0.00 6/607 0.00 7/596 0.00 10/00 0.00 11/402 0.00 11/402 0.00 11/402 0.00 11/402 0.00 11/402 0.00 12/376 0.00 12/376 0.00 2/303 0.00 2/303 0.00 30/210 0.00 36/214 0.00	Size (µm) Volume in % 30.811 0.00 46.709 0.00 52.481 0.00 52.481 0.00 60.285 0.00 90.183 0.00 91.201 0.07 104.713 0.20 122.225 0.38 136.008 0.58 158.490 0.71 168.970 0.71 226.930 0.74 226.935 0.57 316.225 0.31	Size (µm) Volume in % 316.228 0.03 305.078 0.00 416.959 0.01 465.95 0.01 565.541 0.56 502.87 0.56 502.87 0.58 502.87 0.58 502.87 1.51 502.87 1.50 502.87 1.50 502.87 1.50 502.847 1.50 502.847 1.50 502.847 1.50 502.847 10.58 126.8025 19.66 146.847 11.72 126.841 2.162 218.08 0.00	Size (um) Volume in % 2511.886 0.00 2584.022 0.00 3011.511 0.00 3011.515 0.00 5011.652 0.00 5011.652 0.00 5011.652 0.00 5011.652 0.00 5011.652 0.00 5013.656 0.00 10000.000 0.00
---	--	--	--	--	--	---

Análisis de tamaño de partícula Carbón Activado de Referencia

Size(µm)	Volume in %	Size (µm)	Volume In %										
0.010	0.00	0.079	0.00	0.631	0.00	5.012	0.09	39.811	0.09	316.228	4.24	2511.886	0.00
0.011	0.00	0.091	0.00	0.724	0.00	5.754	0.10	45.709	0.12	363.078	5.82	2984.032	0.00
0.013	0.00	0.105	0.00	0.832	0.00	6.607	0.11	52,481	017	416.869	740	3311.311	0.00
0.015	0.00	0.120	0.00	0.955	0.00	7.586	0.10	60.256	0.24	478.630	8.73	3801.894	0.00
0.017	0.00	0.138	0.00	1.096	0.00	8.710	0.09	69.183	0.31	549.541	9.60	4365.158	0.00
0.020	0.00	0.158	0.00	1.259	0.00	10.000	0.08	79.433	0.38	630.957	9.88	5011.872	0.00
0.023	0.00	0.182	0.00	1.445	0.00	11.482	0.08	91.201	041	724,436	957	5754.399	0.00
0.026	0.00	0.209	0.00	1.660	0.00	13.183	0.08	104.713	042	831.764	8.75	6606.934	0.00
0.030	0.00	0.240	0.00	1.905	0.00	15.136	0.08	120.226	0.39	954.993	7.64	7585.776	0.00
0.036	0.00	0.275	0.00	2.188	0.00	17.378	0.09	138.038	036	1096.478	636	8709.636	0.00
0.040	0.00	0.316	0.00	2.512	0.00	19.953	0.09	158,489	0.40	1258.925	5.01	10000.000	
0.046	0.00	0.363	0.00	2.884	0.00	22.909	0.09	181.970	0.58	1445.440	3.64		
0.052	0.00	0.417	0.00	3.311	0.00	26.303	0.09	208.930	100	1659.587	205		
0.060	0.00	0.479	0.00	3.802	0.00	30.200	0.08	239.883	1.75	1905.461	0.48		
0.069	0.00	0.550	0.00	4.365	0.03	34.674	0.08	275.423	283	2187.762	0.00		
0.079		0.631		5.012		39,811		316.228		2511.886			

Ficha Técnica Carbón Activado Bituminoso

KOSHER PA REVE LEPÉ 3628 No Reg. 290

Carbón Activado para CO₂ Ficha Técnica del Producto

	Especificaciones	Valor típico	Método
Número de Yodo	1000 mgI ₂ /gCA	1050 mgI ₂ /gCA	ASTM D 4607 (2006)
	mín.		
Actividad de Butano	Min 18 g/100g	18 g -23g/100 g	ASTMD 5742-92(2005)
Humedad	Max 5 %	1%-3 %	ASTM D 2867
Densidad aparente	480-530 kg/m3	490-510 kg/m3	ASTM D 2854
Dureza	95	99	AWWA B604-05
Cenizas	6 % max	6 % max	ASTMD 2866-94(2004)
Actividad de	60 g/100 g	65 g/100g	ASTM D 3467-99
tetracloruro de			
carbono			
Tamaño de Partícula	3-4 mm	99% > 3,5 a 4 mm	ASTM D 2862-97
Temperatura de	450°C min	490 °C	ASTM D3466-06
Ignición			

"Vida útil posterior a su fabricación: 12 meses Estos valores pueden ser modificados por acuerdo con el comprador

Características

El Carbón Activado para CO2, es de origen mineral fabricado a partir de carbón mineral Bituminoso, activado mediante el proceso de activación Física con vapor, y peletizado en tamaño de 4 mm

El producto presenta una alta resistencia a la abrasión y alta dureza lo que lo hace muy adecuado para aplicaciones en fase gaseosa, especialmente para purificación de CO2 y adsorción de gases contaminantes en baja concentración.

Condiciones de Manejo

Debe evitarse el contacto del producto con oxidantes fuertes, como ozono, oxígeno líquido, cloro y permanganato.

Empaque

El producto es empacado en sacos multicapas de papel Kraft, con 25kg neto de contenido.

Precauciones

El Carbón Activado no es un producto peligroso; sin embargo, cuando se encuentra pulverizado debe utilizarse protección respiratoria y para los ojos. Además se recomienda el uso de guantes.

Oficina Principal y Producción

- Medellin: Calle 55 No 46-85 Itagüi, Antioquia; Tel: (574)370 1170; Fax: (574)277 5676; sulfosatbsulfoguimica.com
- Produczión
 Barbosa: Via Girardota El Hatilio km. 4 (Vereda Platanito), Barbosa, Antioquia. Tel. (574)289 2480, Fax. (574)289 1234;
- Barranguilla: Via Malambo Sabanagrande, km. 3; Parque Industrial PIMSA; Malambo, Atlantico. Tel (575)347 8350; Fax: (575)3478353; rranguilla@sulfoguimica.com
- Caloto: VIa Caloto Santander de Quilichao, km. 7, Caloto, Cauca. Tel (572)550 4344; Fax: (572)550 4343; socaloto@sulfoouimica.com

Carbón Activado para adaorción de CO₂ / FT CL17.2-81 / Versión 1 13/02/12

Ficha Técnica Carbón Activado Origen de Coco

Carbón Activado Granular CGC Ficha Técnica del Producto

Parámetro	Especificaciones	Método
Número de Yodo	800 mgl ₂ /g CA mín.	ASTM D4607 – 94
Humedad	8.0% máx.	ASTM D2867 – 99
Cenizas	15% máx.	ASTM D2866 – 94
Densidad aparente	0.45 g/ml mínimo	ASTM D2854 – 96
Resistencia a la abrasión ²	80% Min	ASTM D5159 – 04
Dureza	95 Min	ASTM D3602 – 79
Granulometría	4X10,6X12,8X30,12X25,12X40	ASTM D2862 – 97

*Vida útil posterior a su fabricación: 12 meses

Características

Este Carbón Activado Granular es producido a partir de la cáscara de coco y es activado con vapor de agua. Se presenta en granos de color negro insolubles en agua

El producto presenta una alta resistencia a la abrasión, haciéndolo muy adecuado para aplicaciones en fase líquida, como la adsorción de THMS, MIB, GEOSMIN y DECLORINACIÓN, también es usado satisfactoriamente en procesos de adsorción en fase gaseosa, en adsorción de Dioxinas y recuperación de solventes.

El Carbón Activado Granular también se puede entregar en granulometrías, tales como 4×10, 6x12, 12x25, 12x40; todo a pedido del cliente.

Este producto cumple con la norma AWWA B604-05

Condiciones de Manejo y almacenamiento

Debe evitarse el contacto del producto con oxidantes fuertes, como ozono, oxígeno líquido, y permanganato de potasio. Almacénese en lugar seco y libre de solventes

Empaque

El producto es empacado en sacos multicapa de papel Kraft, con 20 Y 25 kg neto de contenido.

Biodegrabilidad.

El carbón activado de origen vegetal cáscara de coco es totalmente biodegradable; el producto también puede ser reutilizado después de un proceso de reactivación térmica con vapor

Precauciones

El Carbón Activado no es un producto peligroso; sin embargo, cuando se encuentra pulverizado debe utilizarse protección respiratoria y gafas de seguridad.

Oficina Principal y Departamento Técnico Comercial Medellín: Calle 55 No 46-85 Itagüí, Antioquia; Tel: (574)370 1170; Fax: (574)277 5676; <u>sulfosa@sulfoquimica.com</u> Producción

· Barbosa: Vía Girardota - El Hatillo km. 4 (Vereda Platanito), Barbosa, Antioquia. Tel. (574)289 2480, Fax. (574)289 1234;

Caloto: Via Caloto - Santander de Quilichao, km. 7, Caloto, Cauca. Tel (572)550 4344; Fax: (572)550 4343; socaloto@sulfoguimica.com

sobarbosa@s Barranguilla: Via Malambo - Sabanagrande, km. 3; Parque Industrial PIMSA; Malambo, Atlántico. Tel (575)347 8350; Fax: (575)3478353; sobarranguilla@sulfoguimica.com