



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA  
AGRICULTURA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA**

**TESIS PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO EN  
BIOTECNOLOGÍA**

**AUTOR: CIFUENTES CASTILLO, CRISTINA ALEJANDRA**

**TEMA: “VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA MEDIR GASES  
CONTAMINANTES (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> Y O<sub>3</sub>) MEDIANTE CAPTADORES  
PASIVOS, INCLUYENDO UN ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO DE LA  
CALIDAD DEL AIRE, EN UNA FÁBRICA INDUSTRIAL”**

**DIRECTOR: QUÍM. ERIKA MURGUEITIO**

**CODIRECTOR: ING. PEDRO ROMERO SAKER**

**SANGOLQUÍ, JULIO DEL 2014**

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue realizado en su totalidad por CRISTINA ALEJANDRA CIFUENTES CASTILLO como requerimiento parcial a la obtención del título de INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA.

Sangolquí, julio de 2014

---

Quim. Erika Murgueitio  
DIRECTOR

---

Ing.–Mat. Pedro Romero Saker  
CODIRECTOR

REVISADO POR:

---

Dra. María Augusta Chávez  
DIRECTORA DE LA CARRERA

## DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Cristina Alejandra Cifuentes Castillo

Declaro que:

El proyecto de grado denominado “Validación del método para medir gases contaminantes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) mediante captadores pasivos, incluyendo un análisis microbiológico de la calidad del aire, en una fábrica industrial” ha sido desarrollado con base a una investigación exhaustiva, respetando derechos intelectuales de terceros, conforme las citas que constan al pie de las página correspondientes, cuyas fuentes se incorporan en la bibliografía. Consecuentemente este trabajo es de mi autoría.

En virtud de esta declaración me responsabilizo de su contenido, veracidad y alcance científico.

Sangolquí, 15 julio de 2014

---

Cristina Alejandra Cifuentes Castillo

## AUTORIZACIÓN

Yo, Cristina Alejandra Cifuentes Castillo

Autorizo a la Escuela Politécnica del Ejército la publicación, en la biblioteca virtual de la Institución el trabajo “Validación del método para medir gases contaminantes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) mediante captadores pasivos, incluyendo un análisis microbiológico de la calidad del aire, en una fábrica industrial” cuyo contenido, ideas y criterios son de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Sangolquí, 15 julio de 2014

---

Cristina Alejandra Cifuentes Castillo

---

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo a mis padres Francisco y Patricia que me han enseñado a no desfallecer ante los problemas, a ser perseverante para alcanzar mis sueños. Gracias por siempre confiar en mí.*

*A mi hermana Daniela que con su entusiasmo y amor por la vida me ha hecho sonreír miles de veces.*

*A mi abuelita Rebequita que ha sido y siempre será el mejor ejemplo que tengo de superación y de entrega por su familia.*

*A mis tíos, tías, primos y primas que me han guiado y siempre han estado junto a mí enfrentando con valor los obstáculos que se presentan en la vida.*

*A David y Victoria porque con su llegada trajeron mucha felicidad a mi vida.*

*A mi tío Jorge que fue un ejemplo de entrega y amor por su trabajo.*

*A Juan por ser una bendición en mi vida llenándola de mucha alegría y amor.*

*A Carito porque fuiste, eres y siempre serás mi mejor amiga y algún día nos volveremos a encontrar. Siempre estarás en mi corazón.*

---

---

## AGRADECIMIENTO

---

*No hubiera sido posible la realización de esta tesis de grado sin la invaluable ayuda de quienes conforman el laboratorio CAMACHO-CIFUENTES: Flavio Suasnavas, Juan Carlos Muñoz, Rodolfo Montaña y de manera muy especial para Maggy y Pablito quienes me apoyaron de manera incondicional.*

---

*A la Escuela Politécnica Nacional y su laboratorio de Aguas de la facultad de Ingeniería Química y a la Doctora Florinella Muñoz, directora de carrera de dicha facultad.*

---

*A mi director y codirector, Erika Murgueitio y Pedro Romero quienes guiaron el progreso de este proyecto y que para mí han sido un ejemplo de dedicación y profesionalismo.*

---

*A la empresa INGESA, quienes me abrieron las puertas de sus instalaciones para realizar las actividades pertinentes para esta investigación.*

---

*A mi familia, que siempre han sido y serán mi soporte y razón de vida.*

---

*Al Coro ESPE por abrirme un espacio en donde a más de practicar altos valores humanos y alcanzar mis realizaciones en el arte conocí a excelentes personas.*

---

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD.....	iii
AUTORIZACIÓN.....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTO.....	vi
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
LISTA DE ANEXOS.....	xiii
LISTADO DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMEN EJECUTIVO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.    Formulación del problema.....	1
1.2.    Justificación del problema.....	2
1.3.    Objetivos de la investigación .....	4
1.3.1.    Objetivo general .....	4
1.3.2.    Objetivos específicos.....	4
1.4.    Hipótesis.....	4
1.5.    Marco teórico .....	5
1.5.1.    Atmósfera .....	5
1.5.2.    Capas concéntricas sucesivas de la atmósfera.....	5
1.5.3.    Contaminación atmosférica.....	7
1.5.4.    Principales contaminantes atmosféricos.....	8
1.5.5.    Métodos de captación de SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> y microorganismos .....	11
1.5.6.    Validación .....	17
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
2.1.    Participantes. ....	22

2.2.	Zona de estudio. ....	23
2.3.	Periodo de investigación. ....	24
2.4.	Diseño y análisis de datos. ....	24
2.5.	Procedimiento para los gases contaminantes. ....	26
2.5.1.	Estandarización del método. ....	26
2.5.2.	Nivel de riesgo ....	26
2.5.3.	Descripción del método para el O <sub>3</sub> .....	27
2.5.4.	Descripción del método para el NO <sub>2</sub> .....	31
2.5.5.	Descripción del método para el SO <sub>2</sub> .....	35
2.6.	Procedimiento para los contaminantes microbiológicos ....	38
2.6.1.	Procedimiento.....	38
2.6.2.	Cálculos.....	38
2.7.	Manejo y transporte de muestras.....	39
2.7.1.	Captadores.....	39
2.7.2.	Cuerpos difusores.....	39
2.7.3.	Cajas Petri para monitoreo microbiológico.....	39
2.8.	Validación del método de captación pasiva de los gases contaminantes (O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> y SO <sub>2</sub> ). ....	40
2.8.1.	Linealidad.....	40
2.8.2.	Límite de detección y cuantificación ....	40
2.8.3.	Selectividad/especificidad.....	41
2.8.4.	Precisión (repetibilidad y reproducibilidad).....	41
2.8.5.	Exactitud (% de recuperación) ....	42
2.8.6.	Intervalo de trabajo.....	43
2.8.7.	Incertidumbre del método ....	43
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....		47
3.1.	Linealidad.....	47
3.1.1.	Resultados para el ozono.....	47
3.1.2.	Resultados para el dióxido de nitrógeno ....	47
3.1.3.	Resultados para el dióxido de azufre.....	48



3.2.	Límite de detección y cuantificación.....	48
3.2.1.	Resultados para el ozono.....	48
3.2.2.	Resultados para el dióxido de nitrógeno .....	50
3.2.3.	Resultados para el dióxido de azufre.....	51
3.3.	Precisión (repetibilidad y reproducibilidad).....	52
3.3.1.	Resultados para el ozono.....	52
3.3.2.	Resultados para el dióxido de nitrógeno .....	55
3.3.3.	Resultados para el dióxido de azufre.....	58
3.4.	Exactitud del método (porcentaje de recuperación).....	61
3.4.1.	Exactitud del ozono.....	61
3.4.2.	Exactitud del dióxido de nitrógeno .....	62
3.4.3.	Exactitud del dióxido de azufre.....	63
3.5.	Incertidumbre del método .....	64
3.5.1.	Incertidumbre del ozono.....	64
3.5.2.	Incertidumbre del dióxido de nitrógeno .....	64
3.5.3.	Incertidumbre del dióxido de azufre .....	65
3.6.	Resultados de las mediciones .....	66
3.6.1.	Resultados de los gases contaminantes en la fábrica industrial .....	66
3.6.2.	Resultado del muestreo microbiológico.....	70
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN.....		72
4.1.	Parámetros de validación.....	72
4.1.1.	Linealidad.....	72
4.1.2.	Precisión (repetibilidad y reproducibilidad).....	72
4.1.3.	Exactitud.....	73
4.1.4.	Incertidumbre .....	74
4.1.5.	Límite de detección y cuantificación .....	75
4.2.	Muestreo .....	75
4.2.1.	Gases contaminantes .....	75
4.2.2.	Monitoreo microbiológico.....	76
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....		77

CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES.....79  
CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA.....81

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2. 1:</b>	Arreglo de datos de diseño en bloques completos al azar .....	26
<b>Tabla 2. 2:</b>	Condiciones ambientales de operación de los captadores pasivos. ....	27
<b>Tabla 2. 3:</b>	Análisis de varianza. ANOVA.....	41
<b>Tabla 2. 4:</b>	Fuentes de incertidumbre del método.....	43
<b>Tabla 3. 1:</b>	Concentración de la azida vs. la absorbancia. ....	47
<b>Tabla 3. 2:</b>	Resultados de la concentración de $\text{NO}_2^-$ vs. la absorbancia. ....	48
<b>Tabla 3. 3:</b>	Resultados de la concentración $\text{SO}_4^{2=}$ vs. la absorbancia. ....	48
<b>Tabla 3. 4:</b>	Estimación lineal.....	49
<b>Tabla 3. 5:</b>	Resultados de los límites de detección y de cuantificación. ....	49
<b>Tabla 3. 6:</b>	Estimación lineal.....	50
<b>Tabla 3. 7:</b>	Resultados de los límites de detección y de cuantificación. ....	50
<b>Tabla 3. 8:</b>	Estimación lineal.....	51
<b>Tabla 3. 9:</b>	Resultados de los límites de detección y de cuantificación. ....	51
<b>Tabla 3. 10:</b>	Promedio de lecturas por día . ....	52
<b>Tabla 3. 11:</b>	Prueba de la homogeneidad de las varianzas.....	53
<b>Tabla 3. 12:</b>	Origen de la varianza dentro del grupo SDCw.....	53
<b>Tabla 3. 13:</b>	Origen de la varianza entre días SDCB. Prueba F para comprobar si ----- hay diferencias entre grupos.....	54
<b>Tabla 3. 14:</b>	Desviación estándar de reproducibilidad y coeficiente de variación.....	54
<b>Tabla 3. 15:</b>	Desviación estándar de repetibilidad y coeficiente de variación.....	55
<b>Tabla 3. 16:</b>	Promedio de lecturas por día .....	55
<b>Tabla 3. 17:</b>	Prueba de la homogeneidad de las varianzas.....	56
<b>Tabla 3. 18:</b>	Origen de la varianza dentro del grupo SDCw.....	56

<b>Tabla 3. 19:</b> Origen de la varianza entre días SDCB. Prueba F para comprobar si ----- hay diferencias entre grupos.....	57
<b>Tabla 3. 20:</b> Desviación estándar de reproducibilidad y coeficiente de variación.....	57
<b>Tabla 3. 21:</b> Desviación estándar de repetibilidad y coeficiente de variación.....	58
<b>Tabla 3. 22:</b> Promedio de lecturas por día .....	58
<b>Tabla 3. 23:</b> Prueba de la homogeneidad de las varianzas.....	59
<b>Tabla 3. 24:</b> Origen de la varianza dentro del grupo SDCw.....	59
<b>Tabla 3. 25:</b> Origen de la varianza entre días SDCB. Prueba F para comprobar ----- si hay diferencias entre grupos.....	60
<b>Tabla 3. 26:</b> Desviación estándar de reproducibilidad y coeficiente de variación.....	60
<b>Tabla 3. 27:</b> Desviación estándar de repetibilidad y coeficiente de variación.....	61
<b>Tabla 3. 28:</b> Porcentaje de recuperación .....	62
<b>Tabla 3. 29:</b> Porcentaje de recuperación .....	62
<b>Tabla 3. 30:</b> Porcentaje de recuperación .....	63
<b>Tabla 3. 31:</b> Incertidumbres del método. ....	64
<b>Tabla 3. 32:</b> Incertidumbre total del método.....	64
<b>Tabla 3. 33:</b> Incertidumbres del método. ....	65
<b>Tabla 3. 34:</b> Incertidumbre total del método.....	65
<b>Tabla 3. 35:</b> Incertidumbres del método. ....	65
<b>Tabla 3. 36:</b> Incertidumbre total del método.....	66
<b>Tabla 3. 37:</b> Resultados de monitoreo.....	66
<b>Tabla 3. 38:</b> Resultados de monitoreo.....	67
<b>Tabla 3. 39:</b> Resultados de monitoreo.....	69
<b>Tabla 3. 40:</b> Unidades formadoras de colonias a los 60 minutos.....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1. 1:</b>	Estructura de la atmósfera.....	7
<b>Figura 1. 2:</b>	Esquema del Captador Pasivo de Radiello® .....	14
<b>Figura 1.3:</b>	Técnica de sedimentación en placa. ....	15
<b>Figura 1.4:</b>	Esquema de los componentes de un espectrofotómetro.....	16
<b>Figura 2. 1:</b>	Mapa de la fábrica industrial de INGESA. ....	24
<b>Figura 3. 1:</b>	Gráfica concentración promedio por día.....	67
<b>Figura 3. 2:</b>	Gráfica concentración promedio por día.....	68
<b>Figura 3. 3:</b>	Gráfica concentración promedio por día.....	70

## LISTADO DE ABREVIATURAS

<b>ANOVA:</b>	Análisis de varianza
<b>°C:</b>	Grados centígrados
<b>DBCA:</b>	Diseño en bloques completos al azar
<b>DCM<sub>B</sub>:</b>	Diferencias cuadráticas medias entre grupos
<b>DCM<sub>w</sub>:</b>	Diferencias cuadráticas medias dentro del grupo
<b>EPA:</b>	Environmental Protection Agency
<b>GR:</b>	Grado reactivo
<b>ISO:</b>	Organización Internacional para la Normalización
<b>Lo:</b>	Corte en el eje de las ordenadas
<b>LOD:</b>	Límite de detección
<b>LOQ:</b>	Límite de cuantificación
<b>m:</b>	Pendiente
<b>m/s:</b>	Metros por segundo
<b>MBTH:</b>	3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona
<b>mg/l:</b>	Miligramos por litro
<b>min/ml:</b>	Minutos por mililitro
<b>NEDA:</b>	N-(1-naftil)etilendiaminadihidrocloruro
<b>NO<sub>2</sub>:</b>	Dióxido de nitrógeno
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:</b>	Ión nitrito
<b>O<sub>3</sub>:</b>	Ozono
<b>OAE:</b>	Organismo de Acreditación Ecuatoriana
<b>OMS:</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>PDAL:</b>	4-piridilaldehído

<b>Ppm:</b>	Partes por millón
<b>PTFE:</b>	Politetrafluoroetileno
<b>Q<sub>k</sub>:</b>	Tasa de muestreo
<b>SDA:</b>	Sabouraud dextrose agar
<b>SDC<sub>B</sub>:</b>	Sumas de diferencias cuadráticas entre grupos
<b>SDC<sub>w</sub>:</b>	Sumas de diferencias cuadráticas dentro del grupo
<b>SO<sub>2</sub>:</b>	Dióxido de azufre
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:</b>	Ión sulfato
<b>S<sub>L</sub>:</b>	Desviación estándar del corte en el eje de las ordenadas
<b>S<sub>m</sub>:</b>	Desviación estándar de la pendiente
<b>S<sub>R</sub>:</b>	Desviación estándar de la reproducibilidad
<b>S<sub>r</sub>:</b>	Desviación estándar de la repetibilidad
<b>S<sub>xy</sub>:</b>	Desviación estándar residual
<b>TEA:</b>	Trietanolamina
<b>TSA:</b>	Trypticase soy agar
<b>UFC:</b>	Unidades formadoras de colonias
<b>UTM:</b>	Universal Transverse Mercator
<b>WGS84:</b>	World Geodetic System 84
<b>μ:</b>	Incertidumbre
<b>μg/m<sup>3</sup>:</b>	Microgramos por metro cúbico
<b>%R:</b>	Porcentaje de recuperación
<b>%U:</b>	Incertidumbre expandida

## RESUMEN EJECUTIVO

La contaminación atmosférica ha provocado efectos negativos en la salud de personas, animales y la vegetación, así como también a materiales. Existen varios contaminantes atmosféricos en los lugares de trabajo, entre los cuales se puede mencionar el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre, además de los contaminantes microbiológicos. Contaminantes que deben ser analizados mediante técnicas analíticas para cuantificar su concentración y que posean algún criterio de aceptación para garantizar que los resultados sean confiables. Dentro de este contexto se pretendió validar la técnica de captación pasiva de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre, además se realizó un monitoreo de la calidad del aire para conocer la concentración de dichos gases y de microorganismos que están presentes en la fábrica industrial INGESA para lo cual se analizaron las muestras de gases por espectrofotometría a diferentes longitudes de onda y se realizó un recuento de las muestras microbiológicas.

El método de captación pasiva para la medición de los tres gases atmosféricos cumplió con los objetivos de validación con excepción de la exactitud. Y el análisis de la calidad del aire en la fábrica industrial mostró que la concentración de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre están por debajo de los límites permisibles. Además la cantidad de microorganismos encontrados en dicho lugar también están por debajo del límite.

**Palabras clave: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA, CAPTACIÓN PASIVA, VALIDACIÓN, DIÓXIDO DE NITRÓGENO, DIÓXIDO DE AZUFRE, OZONO, MICROORGANISMOS.**



## ABSTRACT

Air pollution has caused negative effects on the health of people, animals and vegetation, as well as materials. There are several air pollutants in workplaces, among which one can mention ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, in addition to microbiological contaminants. Pollutants to be analyzed using analytical techniques to quantify their concentration and having some acceptance criteria to ensure that the results are reliable. Within this context the technique of passive sampling of ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide was validated, in addition a monitoring of air quality was made to determine the concentration of these gases and microorganisms that are present in the industrial plant INGESA for which gas samples were analyzed by spectrophotometry at different wavelengths and a count of microbiological samples was performed. The passive sampling method for measuring the three atmospheric gases achieved the validation objectives, except for the accuracy. And the analysis of air quality in the industrial plant showed that the concentration of the three gases and the amount of microorganisms is below allowable limits.

**Keywords: AIR POLLUTION, PASSIVE COLLECTION, VALIDATION, NITROGEN DIOXIDE, SULFUR DIOXIDE, OZONE, MICROORGANISMS.**

# CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Formulación del problema

La atmósfera es una capa protectora que hace posible la vida en la tierra y la protege del ambiente hostil del espacio exterior. Esta capa es la fuente de dióxido de carbono necesario para la fotosíntesis de las plantas y de oxígeno para la respiración. Provee el nitrógeno que las bacterias fijadoras y las plantas productoras de amoníaco usan para producir el nitrógeno, que es un componente esencial de las moléculas de los seres vivos. Además como parte esencial del ciclo hidrológico, la atmósfera traslada el agua de los océanos a la tierra, actuando así como condensador en una enorme destilería alimentada por la energía solar. Lastimosamente, esta capa protectora también se ha usado como zona de descarga de diversos materiales contaminantes, una práctica dañina para la vegetación y los materiales, que acorta la vida humana y altera las características propias de la atmósfera. Las diferentes actividades humanas, como las agrícolas, industriales y de transporte; han tenido una gran influencia en la química de la atmósfera afectando la composición de los gases traza. Y a pesar de que la atmósfera tiene la facultad de autodepurarse de contaminantes dañinos oxidándolos, esta capacidad está llegando a un límite (Manahan, 2007).

La contaminación atmosférica puede afectar negativamente a la salud de las personas, a los animales y la vegetación, así como también a materiales tales como: metales, mármoles, etc. Dificulta la visibilidad, lo que tiene implicaciones graves para los movimientos aéreos, transporte de superficie y otras rutinas del día a día. Los efectos en la salud humana incluyen daño de las células causando lesión, irritación y muerte; retraso del crecimiento de las células y crecimiento descontrolado. Los efectos en las plantas incluyen cambios en el crecimiento y la reproducción. La contaminación del aire afecta a materiales como los metales corroyéndolos, a pinturas y tintes con la decoloración de los mismos, además de acelerar el desgaste de las construcciones. (Mahajan, 2009)

En los diferentes ecosistemas, los efectos de la contaminación del aire son muy variados. En las zonas urbanas de todo el mundo, la contaminación atmosférica es uno de

los principales problemas ambientales, tanto en los países desarrollados como en aquellos en vías de desarrollo; en los primeros, por un alto volumen y diversificación de la producción industrial y un flujo intenso de vehículos, mientras que en los segundos por causa del desarrollo no planificado de las escasas industrias, el uso de tecnologías obsoletas en la producción, los servicios y el transporte, la mala calidad del saneamiento básico y el crecimiento urbanístico no planificado. En el Ecuador, para el 2010 se contaba con pocas investigaciones sobre los efectos de la contaminación del aire en la salud de las personas, estos temas no han sido incluidos en los programas de desarrollo urbanos y no se han llevado a cabo estudios epidemiológicos relacionados con la contaminación del aire (Ministerio del Ambiente, 2010).

En el Distrito Metropolitano de Quito, son variados los factores que tienen influencia en la calidad del aire ambiente, entre los principales están la distribución e intensidad de las emisiones de contaminantes vehiculares e industriales. Las condiciones atmosféricas cambiantes en toda la ciudad es un factor importante en las condiciones ambientales. Para el año 2012, en Quito se registraron 880 empresas calificadas por la Secretaría de Ambiente como de alto impacto ambiental, de acuerdo al Art. II.381.13 de la Ordenanza Metropolitana 213. (Díaz & López, 2012)

Según el Plan Nacional del Buen Vivir (2013-2017), existe evidencia de los avances en el control de la contaminación del aire en los municipio que tienen programas de monitoreo. Sin embargo, las condiciones ambientales urbanas no cumplen aún con parte o con todos los criterios de calidad ambiental, las tendencias crecientes del parque automotor sugieren que los problemas de contaminación se agravarán.

## **1.2. Justificación del problema**

En los principales procesos y operaciones industriales es frecuente encontrar casos de exposición de los trabajadores a diferentes gases contaminantes. Por ello, se hizo necesario el uso de tecnología para medir las concentraciones de los contaminantes existentes, que van desde los tradicionales que poseen bombas de aspiración hasta los sistemas pasivos que no requieren mantenimiento, evitan el uso de bombas de aspiración, son cómodos durante su manejo, de fácil uso y costo bajo (Pérez, González, & Miñana, 1993).

Para 1999, Henry, G. & Heinke, G.. indicaron que en la mayoría de países, se estaba tratando de controlar las concentraciones atmosféricas de los contaminantes para que estos no tengan ningún efecto sobre la salud humana. Llevando las emisiones hasta el nivel más bajo posible adecuado con la tecnología disponible y dentro de los límites de un costo razonable.

Las modificaciones ambientales producidas por las industrias y los automóviles pueden desencadenar factores agresivos para la salud de las personas. Por lo tanto, la eficiencia en la prevención y en el control de la contaminación del aire es de vital importancia. Para llevar a cabo una labor preventiva de las enfermedades se necesita evaluar la exposición a la que se encuentran las personas, que una vez comparada con la de referencia permite determinar la necesidad de la corrección del problema (Llaneza, y otros, 2009).

Según la Organización Mundial de la Salud, la población de las ciudades pasa de un 80 a 90% en ambientes cerrados, como por ejemplo sus lugares de trabajo, en los cuales no hay intercambio de aire, lo que puede ocasionar problemas en la salud, ya que pueden coexistir bacterias, virus, ácaros, partículas, etc, capaces de alterar la calidad del aire interior (Morales, Blanco, & García, 2010).

Para el 2010 en nuestro país, todavía existía una escasa valoración de los impactos que la contaminación atmosférica genera en el tema del desarrollo social y económico en los ambientes de trabajo donde jefes y empleados tienen poco conocimiento de los efectos que ciertos químicos causan en su salud (Ministerio del Ambiente, 2010). El Ecuador ha sido un país caracterizado por el crecimiento desorganizado, con problemas como la contaminación del aire. Por esta razón, la reducción, el control y prevención de la contaminación resultan imprescindibles. (Senplades, 2013).

Dentro de este contexto, es necesario evaluar la concentración de los gases contaminantes y de microorganismos que existen en las fábricas industriales y conocer cómo están afectando a la salud de los trabajadores. Para lo cual se precisa que las diferentes metodologías sean sometidas a algún criterio de aceptación con el objetivo de garantizar que los datos analíticos son los que cabría esperar.

Por lo tanto, los métodos analíticos deben ser sometidos a un proceso de validación, para obtener evidencia documentada con la cual se asegurará que los resultados obtenidos

son confiables y reproducibles, y que cumplen con los requisitos mínimos de calidad (Ospino, 2013).

Con estos antecedentes, este proyecto pretende validar un método de captación pasiva para medir los gases contaminantes y realizar un estudio de los microorganismos presentes en el aire.

### **1.3. Objetivos de la investigación**

#### **1.3.1. Objetivo general**

Validar el método para medir gases contaminantes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) mediante captadores pasivos, incluyendo un análisis microbiológico de la calidad del aire, en una fábrica industrial.

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Medir analíticamente los gases contaminantes SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> mediante los captadores pasivos Radiello® en la fábrica industrial ubicada en el sector de los Dos Puentes, en el cantón Quito, en la provincia de Pichincha.
- Realizar un análisis microbiológico mediante el método QC-02-04. Standard Operating Procedure for Air/Surface Monitoring of Microbiology Laboratories de la EPA en aire-ambiente.
- Realizar el estudio de calidad de aire ambiente con respecto a los parámetros: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y microbiológico.
- Evaluar si se cumplen los parámetros de validación, tales como: incertidumbre del método menor al 30%, precisión (repetibilidad y reproducibilidad) menor o igual 0.05, linealidad (correlación), veracidad (% de recuperación)

### **1.4. Hipótesis**

El protocolo de medición en laboratorio, de gases contaminantes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) en una fábrica industrial mediante dispositivos de captación pasiva (por ejemplo, muestreadores de Radiello® se valida cumpliendo con las normas de la Organización de Acreditación Ecuatoriana (OAE).

La calidad del aire ambiente estudiado en la fábrica, nos indica que posee un nivel medio.

## **1.5. Marco teórico**

### **1.5.1. Atmósfera**

La atmósfera terrestre es un envolvente gaseoso, cuya temperatura varía con la altura, lo cual se utiliza para separar la atmósfera en capas. Las propiedades de cada capa guardan relación con la actividad química de sus contaminantes, si bien la de mayor importancia es la tropósfera, la cual posee el aire necesario para la respiración del hombre y es la capa donde se desarrollan todos los procesos meteorológicos (Spedding, 1981).

### **1.5.2. Capas concéntricas sucesivas de la atmósfera**

#### **1.5.2.1. Tropósfera**

La tropósfera, que es la capa inferior se extiende de 10 a 16 km sobre el nivel del mar. Cerca de 95% de la masa de aire del planeta se encuentra en esta capa. Casi 99% del volumen de aire limpio y seco en esta capa consta de dos gases: nitrógeno (78.08%) y oxígeno (20.95%); el volumen restante tiene un poco menos de 0.934% de una mezcla de argón, neón, helio, kriptón y xenón, aproximadamente 0.036% de dióxido de carbono y vapor de agua en cantidades que varían de 0.01% en volumen en los polos helados, a 5% en los trópicos húmedos. Su temperatura varía de 15°C al nivel del mar a -56°C en su capa superior, ya que disminuye 1°C por cada 200m de altitud (Solís & López, 2003).

A la tropósfera, por su cercanía a los ecosistemas terrestres y acuáticos, llega las diversas partículas biológicas en formas esporuladas o vegetativas, por mecanismos activos o pasivos, se distribuirán horizontal y verticalmente, dependiendo de la energía disponible (viento, corrientes de convección, remolinos locales, etc.) lo que les proporciona flotación y movimiento (Rosas, Cravioto, & Ezcurra, 2004).

#### **1.5.2.2. Estratósfera**

En la estratósfera, el nitrógeno y el oxígeno disminuyen considerablemente. El promedio de temperatura aumenta de -56°C en su límite inferior a -2°C en el superior, el

incremento se debe a la absorción de la energía ultravioleta del sol por el ozono. Su extensión es de 11 a 50 km de altitud aproximadamente. En esta capa se forma el ozono como resultado de la interacción entre los rayos ultravioleta y las moléculas de oxígeno. Además de filtrar la radiación ultravioleta, el ozono incide en el clima. La absorción de la radiación por el ozono crea capas calientes de aire en lo alto de la estratósfera, que evitan que los gases agitados en la tropósfera entren a la estratósfera. Este casquete térmico es un factor importante en la determinación de la temperatura media de la tropósfera y, por tanto, de los climas ordinarios de la tierra (Solís & López, 2003).

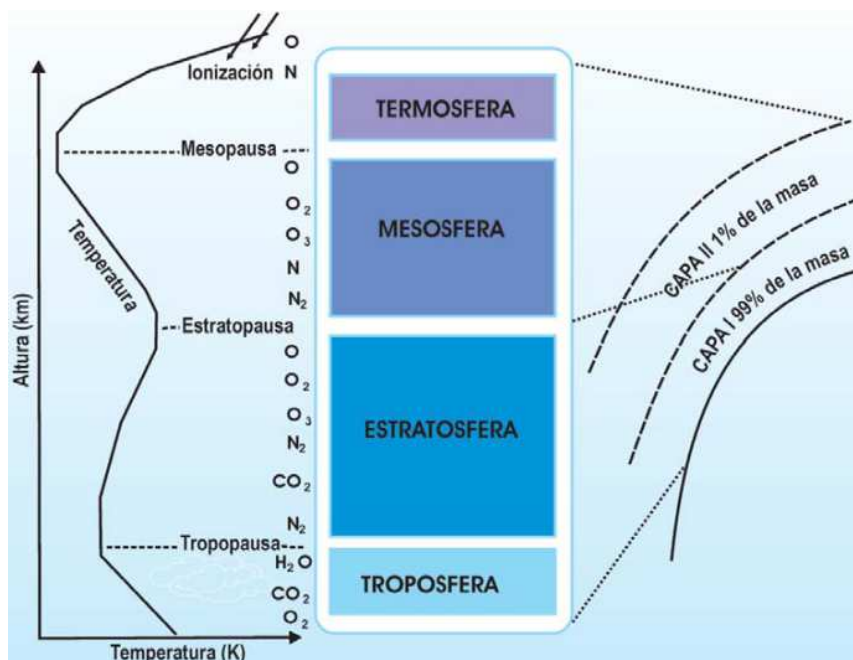
#### **1.5.2.3. Mesósfera**

La mesósfera se ubica entre los 50 y 85 km de altitud, su temperatura es de  $-2^{\circ}\text{C}$  en su capa inferior a  $-92^{\circ}\text{C}$  en su capa superior. Esta capa es cruzada por los meteoritos y en ella se producen las nubes luminiscentes nocturnas formadas por polvo envuelto de hielo (Solís & López, 2003). Como la concentración de ozono decrece rápidamente con la altura, es probable que el descenso de temperatura se deba a la disminución de la absorción de radiación solar por el ozono (Spedding, 1981).

#### **1.5.2.4. Termósfera**

En esta capa el gradiente de temperatura es positivo, por lo que la temperatura aumenta de forma acusada con la altura. Aquí se llegan a disociar las moléculas de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) para transformarse en átomos libres y se fotoionizan muchos elementos. Es por ello que la zona entre los 50 y 300 km de altitud también se denomina ionósfera, debido a la presencia de iones producidos por la interacción entre la radiación solar y los elementos aquí presentes. Los movimientos de los iones están regulados por el campo magnético terrestre. La ionósfera contribuye a la reflexión de las ondas de radio emitidas desde la superficie terrestre, lo que favorece que estas señales puedan viajar grandes distancias. Es también en esta zona donde se produce el fenómeno de las auroras boreales, cuando las especies químicas presentes interaccionan con el viento solar, y donde se desintegran los meteoritos, proceso que se conocen como estrellas fugaces (Gallego, y otros, 2012).

A continuación se muestra una figura de la estructura de la atmósfera (Gallego, y otros, 2012):



**Figura 1. 1:** Estructura de la atmósfera.

### 1.5.3. Contaminación atmosférica

Desde el descubrimiento del fuego el hombre ha contaminado la atmósfera. Cuando se empezó a usar el carbón como combustible en el siglo XIX este problema llegó a ser una preocupación general (Sans & Ribas, 1989). El uso descontrolado de combustibles con la finalidad de producir energía dio origen a que se rebasara el umbral de equilibrio de la capacidad de amortiguamiento que posee la naturaleza para ciertos contaminantes y con la Revolución Industrial y la explosión tecnológica del siglo XX, hemos hecho un uso más intenso de combustibles, tales como el gas y los derivados del petróleo, los cuales son los principales causantes de la contaminación atmosférica en una cantidad tal que amenaza o ya ha hecho desaparecer la vida de muchas especies (Solís & López, 2003). Una vez los contaminantes atmosféricos se encuentran en la atmósfera, pueden ser transportados por movimientos verticales u horizontales, dispersados o transformados en otras especies químicas (Gallego, y otros, 2012).



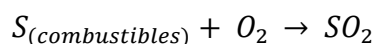
El ambiente, en lo que se refiere a la contaminación microbiológica, actúa como depósito de reserva de gérmenes, los cuales se hallan absorbidos sobre las distintas partículas que se encuentran suspendidas en el aire y como vehículo transportador de gérmenes, debido a las turbulencias y corrientes de aire provocadas por el continuo trasiego de personal. (Alberdi, 2013)

#### **1.5.4. Principales contaminantes atmosféricos**

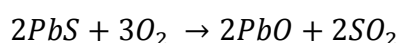
##### **1.5.4.1. Dióxido de azufre**

El dióxido de azufre, es un gas incoloro, no inflamable que tiene un olor penetrante e irritante (Molina, 2005). Se estima que dióxido de azufre se mantiene en el aire por un período de dos a cuatro días, durante los cuales puede llegar a una distancia de 1000 km, por lo cual el problema de contaminación se podría convertir en regional. (Campos, 2000)

El SO<sub>2</sub> es un contaminante principalmente formado por la combustión de combustibles fósiles en las plantas generadoras de energía y en otras instalaciones industriales, así como también en fuentes móviles; por lo que es un problema en algunas áreas urbanas e industriales (Green & Sánchez, 2012).



También se produce por la refinación de ciertos minerales que son sulfuros.



(Díaz R. , 1995)

Este contaminante afecta los ojos y la piel de los trabajadores de las plantas industriales, produciendo una fuerte irritación en ojos, nariz, garganta. Además incrementa la crisis asmática y recrudece las alergias respiratorias. Una exposición a 400-500 ppm, aunque sea corta, puede resultar fatal para el organismo al producir y agravar padecimientos cardiovasculares (Muñoz, Quiroz, & Paz, 2006).

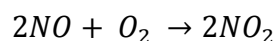
En la vegetación, es el contaminante que produce más efectos nocivos. Produce cambios en la coloración de las hojas, dando lugar a manchas blanco-amarillentas en las hojas y detiene su crecimiento (Doménech, 2000). También causa efectos nocivos sobre

los ecosistemas terrestres y de agua dulce por acidificación. Y provoca la corrosión de los materiales fabricados por el hombre (Naciones Unidas, 2012).

#### 1.5.4.2. Dióxido de nitrógeno

El compuesto más común dentro del grupo de óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), es el dióxido de nitrógeno y es el responsable del color marrón rojizo sobre las ciudades, especialmente durante periodos de smog fotoquímico (Tétreault, 2009). Forma ácido nítrico, ácido nitroso u óxido nítrico; los dos primeros se “lavan” en la atmósfera con la lluvia, produciendo lluvia ácida, o se combina con el nitrato de amonio, produciendo un nutriente para las plantas. El NO<sub>2</sub> absorbe bien la energía proveniente del sol, en el rango de los rayos ultravioleta, lo cual produce contaminantes secundarios, como el ozono. (Campos, 2000)

Es un contaminante formado como resultado de la quema de combustibles fósiles a temperaturas altas. Sus principales fuentes de emisión son los automóviles, las calderas de las plantas de generación de energía, las calderas industriales, la manufactura de vidrio, las refinerías de petróleo y la manufactura de ácido nítrico (Green & Sánchez, 2012).



(Díaz R. , 1995)

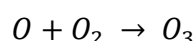
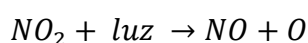
Son perjudiciales para la salud, variando su toxicidad en función de su concentración. Pueden causar desde una inflamación del tejido pulmonar hasta la muerte (Grau & Grau, 2006). Entre los efectos agudos se pueden incluir el daño a las membranas de las células en el tejido pulmonar y la reducción del paso del aire. Algunos efectos crónicos de la exposición prolongada son la necrosis o la muerte celular directa. (Molina, 2005)

A niveles de 1 ppm durante 48 horas, el NO<sub>2</sub> produce la aparición de manchas bien definidas en la superficie de las hojas. A concentraciones superiores, produce *necrosis*. Ya a niveles superiores a 10 ppm, se ha observado una importante reducción en la actividad fotosintética (Doménech, 2000). La sedimentación de nitrógeno ocasiona la pérdida de biodiversidad por la eutrofización y acidificación de los ecosistemas terrestres y acuáticos (Naciones Unidas, 2012).

### 1.5.4.3. Ozono

Es un gas de color azul a concentraciones elevadas y de olor fuerte. Está presente en la tropósfera como contaminante secundario, no es emitido directamente por ninguna fuente, es un contaminante producido por compuestos precursores y radiación solar. A medida que la radiación solar es más fuerte se favorece la formación de oxidantes fotoquímicos. Algunos trabajos que suponen la exposición a ozono son la fabricación de peróxido de hidrógeno, el refinado de aceites minerales, el blanqueo de celulosa, fibras textiles o azúcar, la esterilización de material quirúrgico, purificación de agua, entre otras (Velázquez F. , 2012).

Las reacciones fotoquímicas responsables de la producción de los oxidantes fotoquímicos, como el ozono, son complejas y no conocidas en su totalidad.



(Diadora, 2009)

Un aumento en la concentración del contaminante produce la reducción de la función pulmonar en niño y adultos sanos. El incremento de la concentración ambiental de ozono aumenta la frecuencia de tos, flemas e infecciones en las vías respiratorias inferiores. Además se ha encontrado una exacerbación de síntomas en niños asmáticos asociada con incrementos de los niveles de ozono. Gran parte de las muertes atribuibles a la exposición de ozono son catalogadas como muertes por enfermedades cardiovasculares y respiratorias, enfermedades que ocurren en individuos con padecimientos preexistentes (INE, 2011).

Este contaminante puede dañar la vegetación y ser la causa la disminución del crecimiento de algunas especies vegetales y disminuciones en el rendimiento agrícola por su interferencia con la fotosíntesis. (Emberson, Fuhrer, Ainsworth, & Ashmore, 2011)

#### **1.5.4.4. Microorganismos**

El aire contiene en suspensión diferentes tipos de microorganismos, especialmente bacterias y hongos. Algunos de ellos se encuentran en forma de células vegetativas, pero es más frecuente encontrar las formas esporuladas, ya que las esporas son metabólicamente menos activas y sobreviven mejor en la atmósfera soportando la desecación (Torres, 2011).

Las actividades antropogénicas, como el tráfico vehicular, las plantas de tratamiento de aguas residuales, los centros de manejo de desechos sólidos, el movimiento de los animales en suelos expuestos, las prácticas agrícolas y la manipulación de la composta, entre otros, liberan una gran cantidad de bacterias a la atmósfera, produciendo la contaminación de las áreas circundantes. La presencia de bacterias en la atmósfera ha sido investigada debido a su potencial patógeno en plantas y animales, incluyendo al ser humano, puesto que tanto las estructuras vegetales como el tracto respiratorio son considerados sistemas abiertos que están en continuo intercambio con la atmósfera. La degradación y digestión de los desechos produce aerosoles que contienen bacterias que pueden ser patógenas como es el caso de los estreptococos y las coliformes fecales. La presencia de los bioaerosoles de componentes de la pared celular de bacterias, como es el caso de la endotoxina de las Gram negativas y los ácidos lipotéicoicos de las Gram positivas, representan un problema de salud, puesto que, la inhalación de estos compuestos causa reacciones febriles y una respuesta inflamatoria intensa en los individuos expuestos (Rosas, Cravioto, & Ezcurra, 2004).

Enfermedades respiratorias como la tuberculosis pulmonar, la influenza y la micosis pulmonar son transmitidas a través del aire. Los microorganismos patógenos de los pulmones, senos nasales y broquiolos salen del huésped por la boca y la nariz mediante aerosoles o gotas finas que pueden contener estos organismos (Henry & Heinke, 1999).

#### **1.5.5. Métodos de captación de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y microorganismos**

Todas las metodologías para muestreo dentro del monitoreo atmosférico, pueden ser divididas en cinco tipos genéricos: muestreadores pasivos, muestreadores activos, analizadores automáticos en línea, sensores remotos y bioindicadores (Rubiano, 2013).

### **1.5.5.1. Muestreo activo de contaminantes atmosféricos**

Los captadores activos requieren energía eléctrica para bombear el aire a muestrear a través de un medio de colección físico o químico (Rubiano, 2013).

Las muestras pueden ser analizadas en el lugar de la toma o en el laboratorio. El inconveniente de estos equipos es que necesitan de mayor especialización para su uso, son más ruidosos y de mayor tamaño (Rey & Velazco, 2007).

#### **1.5.5.1.1. Captadores activos**

Este tipo de muestreadores bombean un volumen conocido de aire a través de un colector durante un determinado periodo y luego se retira para su posterior análisis. Tienen un rendimiento y operación confiables. Sin embargo, requieren mano de obra intensiva para la recolección y análisis de muestras. Además de necesitar de un suministro eléctrico durante el muestreo. (DIGESA, 2005)

### **1.5.5.2. Muestreo pasivo de contaminantes atmosféricos**

La captación pasiva de sustancias vaporizadas o gaseosas en aire se produce mediante el transporte de materia provocado por la diferencia de concentraciones originada desde el ambiente hacia un medio capaz de retener (por adsorción, absorción con reacción química, etc.) las sustancias de interés. (Pérez. et al. 1993).

El mecanismo de la captación pasiva se explica mediante la ley de Fick de la difusión, esto es: debido a la retención de los contaminantes en el interior del captador (generalmente por adsorción) se establece una diferencia de concentraciones entre el medio exterior, aire ambiente, y la superficie de la sustancia que retiene a los contaminantes. Esta diferencia de concentraciones es la fuerza impulsadora que hace difundir las especies hasta el lecho adsorbente. Por la aplicación de la ley de Fick se puede determinar la concentración de los contaminantes en el aire. (Baeza, González, & Miñana, 2001)

$$F = D \frac{[x]}{L} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

F= Flujo contaminante (mol/cm<sup>2</sup>\*min)

D= Coeficiente de difusión del gas (cm<sup>2</sup>/min)

[x]= Concentración contaminante (mol/cm<sup>3</sup>)

L= Longitud de difusión

$$Q = F * a * t \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

Q= Cantidad de moles difundidos (mol)

a= Área difundida (cm<sup>2</sup>)

t= Tiempo de difusión (min)

$$[x] = \frac{Q}{s*t} \quad \text{Ec. 3}$$

La geometría del captador es un factor clave que afecta al coeficiente de captación efectivo S.

$$S = \frac{D*a}{L} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

S= Coeficiente de captación (cm<sup>3</sup>/min)

La sección transversal del captador, a, y la longitud de difusión en el interior del captador, L, determinan principalmente el coeficiente de captación S o velocidad de captación para un contaminante determinado. (Esteve, 2009)

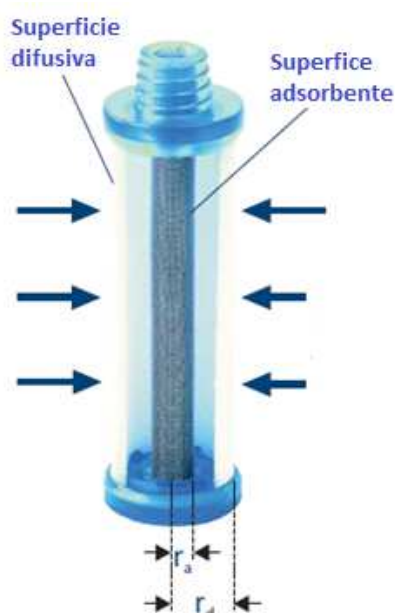
#### 1.5.5.2.1. Captadores pasivos

El captador pasivo está compuesto por un cartucho adsorbente y un cuerpo difusivo. Dicho cartucho contiene una sustancia química adsorbente para cada contaminante. Sus dimensiones son 60 mm de largo y 4.8 o 5.8 mm de diámetro. Para realizar el muestreo el cartucho tiene que ser introducido en el cuerpo difusivo. Las dimensiones del cuerpo

difusivo son 60mm de alto y 16 mm de diámetro. (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006)

Para tomar la muestra se necesita exponer el captador pasivo a los contaminantes presentes en el aire durante un tiempo determinado ya que en su interior estos captadores tienen una sustancia adsorbente. (Floría, 2007)

Estos captadores tienen una superficie cilíndrica externa que actúa como una membrana de difusión por lo que las moléculas gaseosas se mueven axial y paralelamente hacia un lecho adsorbente que también es cilíndrico y coaxial a la superficie difusiva. La siguiente figura muestra la configuración de dichos captadores (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006).



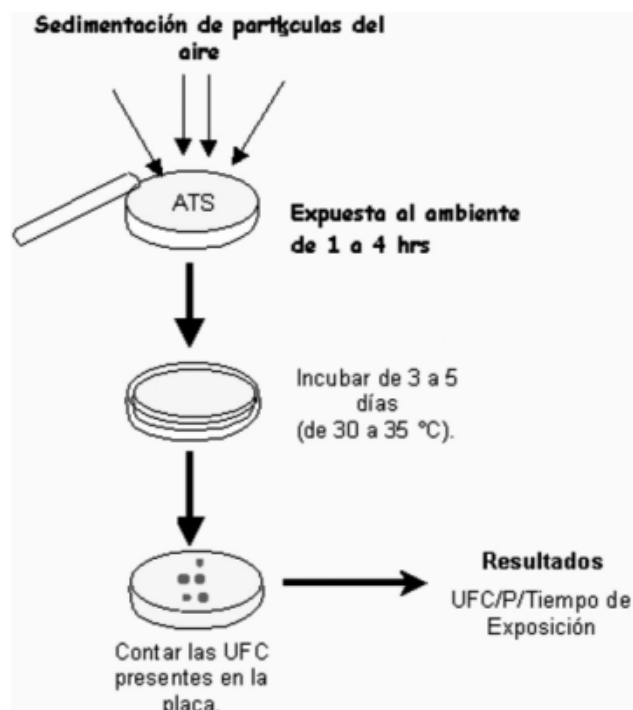
**Figura 1. 2:** Esquema del Captador Pasivo de Radiello®

#### 1.5.5.2.2. Método pasivo o por sedimentación en placa para la determinación de consorcio bacteriano

En este método los microorganismos viables presentes en el aire, son llevados a la superficie del medio sólido por las corrientes de aire presentes en el área. Es un método fácil de realizar y económico que nos permite obtener información sobre los microorganismos capaces de sedimentar en el aire (Pérez & Sánchez, 2010). Este método se basa en dejar las placas abiertas durante un tiempo y esperar que los microorganismos

presentes en el aire caigan en ellas (Alberdi, 2013). Es un procedimiento útil para estudios iniciales y para la estimación aproximada de la carga microbiológica tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, si se eligen adecuadamente los medios de cultivo (Velázquez, 2010).

En la siguiente figura se muestra el procedimiento para la recolección de muestras (Pérez & Sánchez, 2010).



**Figura 1.3:** Técnica de sedimentación en placa.

### 1.5.5.3. Métodos de análisis de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y microbiológicos

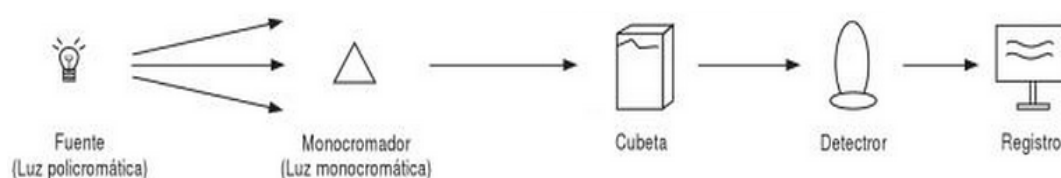
#### 1.5.5.3.1. Espectrofotometría

Varios métodos de análisis de material se basan en hacer reaccionar la sustancia problema con otras sustancias (reactivos) para producir una solución coloreada, de tal forma que la intensidad del color pueda ser usada como medida de la concentración de dicha sustancia (Quesada, 2007).

Es un método analítico que usa los efectos de la interacción entre las radiaciones electromagnéticas y la materia (átomos y moléculas) para medir la absorción o la transmisión de luz por las sustancias. (Cordero & Manrique, 2009)



Los espectrofotómetros son instrumentos que a diferencia de los fotómetros que tienen filtros, poseen un monocromador. El mismo que permite elegir la longitud de onda con la que se pretende trabajar. Además del monocromador el espectrofotómetro también está compuesto por una fuente de luz que es una lámpara de tungsteno o deuterio que emite luz formada por diferentes tipos de radiación (luz policromática), por una cubeta que es el recipiente donde se coloca la muestra, por un detector que recoge la luz que atraviesa la cubeta y la transforma en energía eléctrica y por un registro que consigna la señal eléctrica generada por el detector y ofrece un resultado en forma de absorbancia o directamente indica la concentración del analito en la muestra. Como se indica en la figura 1.4 (Casado, Durán, Miró, & Paredes, 2012)



**Figura 1.4:** Esquema de los componentes de un espectrofotómetro.

#### 1.5.5.3.2. Recuento bacteriano en placa

El recuento de colonias permite determinar el número de bacterias viables por unidad de área presentes en materiales tales como los cultivos bacterianos. El recuento se basa en la suposición de que cada colonia formada se origina de una sola célula. Los resultados se expresan como unidades formadoras de colonias UFC (Rodríguez, Gamboa, Hernández, & García, 2005).

Cuando se realiza el recuento en placa es importante que crezca solo un número limitado de colonias en la placa. Cuando hay demasiadas colonias algunas células se encuentran apiñadas y no pueden desarrollarse. Según la convención de la Food and Drug Administration de los Estados Unidos se debe realizar solo el conteo de las placas con 25 a 250 colonias (Tortora, Funke, & Case, 2007).

#### **1.5.5.4. Control de resultados**

Según la ISO/IEC 17025 (Organización Internacional para la Normalización/Comisión Eléctrica Internacional) el laboratorio debe aplicar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos o las calibraciones dentro de su alcance. Estos incluyen el muestreo, la manipulación, el transporte, el almacenamiento y la preparación de los ítems a ensayar o a calibrar y cuando corresponda, la estimación de la incertidumbre de la medición así como técnicas estadísticas para el análisis de los datos de los ensayos o de las calibraciones (ICONTEC, 2005).

##### **1.5.5.4.1. Acreditación**

El alcance de la acreditación se va a expresar en términos de una calibración y capacidad de medición (CMC) que incluirá la estimación de la facilidad de la incertidumbre mínima de la medición para cada rango de medición y parámetros en su caso, por ejemplo, frecuencia de la tensión aplicada. En las instalaciones se debe mantener un registro detallado de estas estimaciones y revisarlos periódicamente. (NATA, 2014)

#### **1.5.6. Validación**

La validación de un método analítico consiste en la determinación de las características de funcionamiento del mismo y en la comprobación de que estas son adecuadas a la aplicación que se le quiere dar. Por lo tanto la validación abarca dos aspectos fundamentales, que son la evaluación de los parámetros de calidad del método y la adecuación de estos a unos requerimientos analíticos concretos (Polo, 2007).

Los dos objetivos primordiales de una validación son establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. De ahí radica la importancia de una adecuada validación, ya que establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis asegurando que los datos obtenidos cumplen en la totalidad la calidad deseada, brindando seguridad y respaldo. Además, proporciona criterios para el rechazo o reanálisis de lecturas anómalas. (Bedoya, 2009)

Para que un resultado analítico concuerde con el propósito requerido, debe ser lo suficientemente confiable para que cualquier decisión basada en éste pueda tomarse con confianza. Así, el desempeño del método debe validarse y debe estimarse la incertidumbre del resultado a un nivel de confianza dado. La mayor parte de la información requerida para evaluar la incertidumbre se puede obtener durante la validación del método. (Eurachem, 2005)

El proceso de validación debe realizarse cuando:

- Se desarrolla un nuevo método para un problema en particular (primera validación).
- Se establece un método usado en otro laboratorio o con diferentes analistas.
- Cambio o actualización de equipos de análisis.
- Obsolescencia y correspondiente actualización del método.
- Se renueva el principio activo o se realizan correcciones al procedimiento debido a condiciones de logística o de diseño.
- Cuando el control de calidad indica que el método establecido reporta valores que varían con el tiempo.
- Cuando existen alteraciones de fondo en la matriz de análisis.
- Se desea demostrar la equivalencia de dos métodos, comparación entre un método alternativo y uno normalizado.

(Bedoya, 2009)

#### **1.5.6.1. Parámetros de calidad del método**

Los parámetros de calidad son los criterios cuantitativos que se utilizan para decidir si un método es adecuado o no para resolver un determinado problema analítico. Los parámetros de calidad son la materialización o expresión numérica de características o indicadores de calidad de los métodos tales como la precisión, exactitud, sensibilidad, selectividad, etc. (Sierra, Pérez, Gómez, & Morante, 2010)

#### 1.5.6.1.1. Selectividad/especificidad

Es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de alguna interferencia. La prueba de selectividad puede diseñarse de acuerdo al método, en cromatografía la resolución da información sobre la selectividad del método, en espectrofotometría el espectro de absorción o de masas da información al respecto, sobre todo cuando es comparado en presencia de interferencias (Duffau, y otros, 2010)

#### 1.5.6.1.2. Linealidad y rango

La linealidad es un la habilidad de un método para proporcionar resultados que sean proporcionales a la concentración del analito presente en la muestra dentro de un rango determinado. Este parámetro se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados del análisis de las soluciones patrón con diferentes concentraciones conocidas del analito. Y el rango es el intervalo de concentraciones en el cual se pueden realizar determinaciones del analito con adecuada precisión, exactitud y linealidad. El rango debe ser comprobado con un estudio de precisión, exactitud y linealidad en los extremos del mismo (Morante, Sierra, & Del Hierro, 2007).

#### 1.5.6.1.3. Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento analítico repetidas veces en condiciones establecidas. Este parámetro solo depende de la distribución de errores aleatorios y no tiene ninguna relación con el valor verdadero o el valor especificado. (Camaró, Catalá, Cardona, Martínez, & Olmos, 2013)

La precisión engloba diferentes tipos de estudios:

- **Repetibilidad:** es una medida de la precisión que muestra el grado de concordancia entre resultados independientes de una ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, con los mismos materiales, en el mismo laboratorio, realizado por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo. (Mastromónaco, 2010)
- **Precisión intermedia:** expresa la variación dentro de un mismo laboratorio: a diferentes días de análisis, distintos analistas, distintos equipos, etc. (Bedoya, 2009)

- **Reproducibilidad:** estudia la variabilidad de las mediciones cuando estas se repiten bajo distintas condiciones, como por ejemplo, el principio de medición o método de medición, el tiempo, la ubicación, condiciones de uso, el patrón de referencia, el observador, el instrumento de medición, entre otras. La reproducibilidad se puede expresar cuantitativamente en términos de las características de dispersión de los resultados y para que sea válida es necesario especificar las condiciones que varían (Sáez & Font, 2001).

#### **1.5.6.1.4. Exactitud**

La exactitud es la cercanía de una medición al valor verdadero que se pretende medir. (Asurza, INEI, 2006)

Este parámetro debe ser descrito en términos de incertidumbre y de trazabilidad, este último es un atributo del resultado que permite relacionarlo con referencias establecidas. Con la validación se quiere cuantificar la exactitud de los resultados tomando en cuenta los efectos sistemáticos y aleatorios que puedan afectarlos (Gella, 2012).

Su estudio implica tener material o un valor de referencia para comparar con los valores obtenidos del método evaluado y con lo cual se comprobará la existencia de diferencias estadísticamente significativas. (Camaró, Catalá, Cardona, Martínez, & Olmos, 2013)

#### **1.5.6.1.5. Límite de detección y límite de cuantificación**

El límite de detección LOD, es la concentración real del analito presente en la muestra que al procesarse a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco. El límite de cuantificación LOQ es la concentración mínima del analito que puede ser cuantificada con una determinada exactitud y precisión (Mosquera, 2012).

El límite de detección se obtiene tomando por lo menos 10 réplicas del blanco o del blanco fortificado con los elementos a determinar en su menor concentración aceptable y se evalúa la desviación estándar. El límite de cuantificación se obtiene multiplicando por tres el límite de detección o por cinco, dependiendo del caso. (Crubellati & Di Risio, 2009)

#### **1.5.6.1.6. Intervalo de trabajo**

Intervalo que está comprendido entre las concentraciones superior e inferior (incluyendo dichas concentraciones) y para las cuales se ha demostrado que el analito es cuantificado con un nivel satisfactorio de repetibilidad, recuperación y linealidad. (Rodríguez G. , 2011)

#### **1.5.6.1.7. Incertidumbre**

La incertidumbre es un valor relacionado con el resultado que nos indica el grado de duda que se tiene sobre ese valor. Su estimación debería ser proporcional al grado de exactitud que se requiere y para ello hay que cuantificar los componentes de la misma, para transformarlos en desviaciones estándar e identificar las fuentes de incertidumbre, tales como:

- toma de muestra
- transporte, almacenamiento y manejo de muestras
- efectos de matriz
- interferencias
- condiciones del medio ambiente
- instrumentos
- calibraciones
- variables en el procedimiento de medida
- personal
- material
- reactivos

(Gella, 2012)

## **CAPÍTULO 2.**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **2.1. Participantes.**

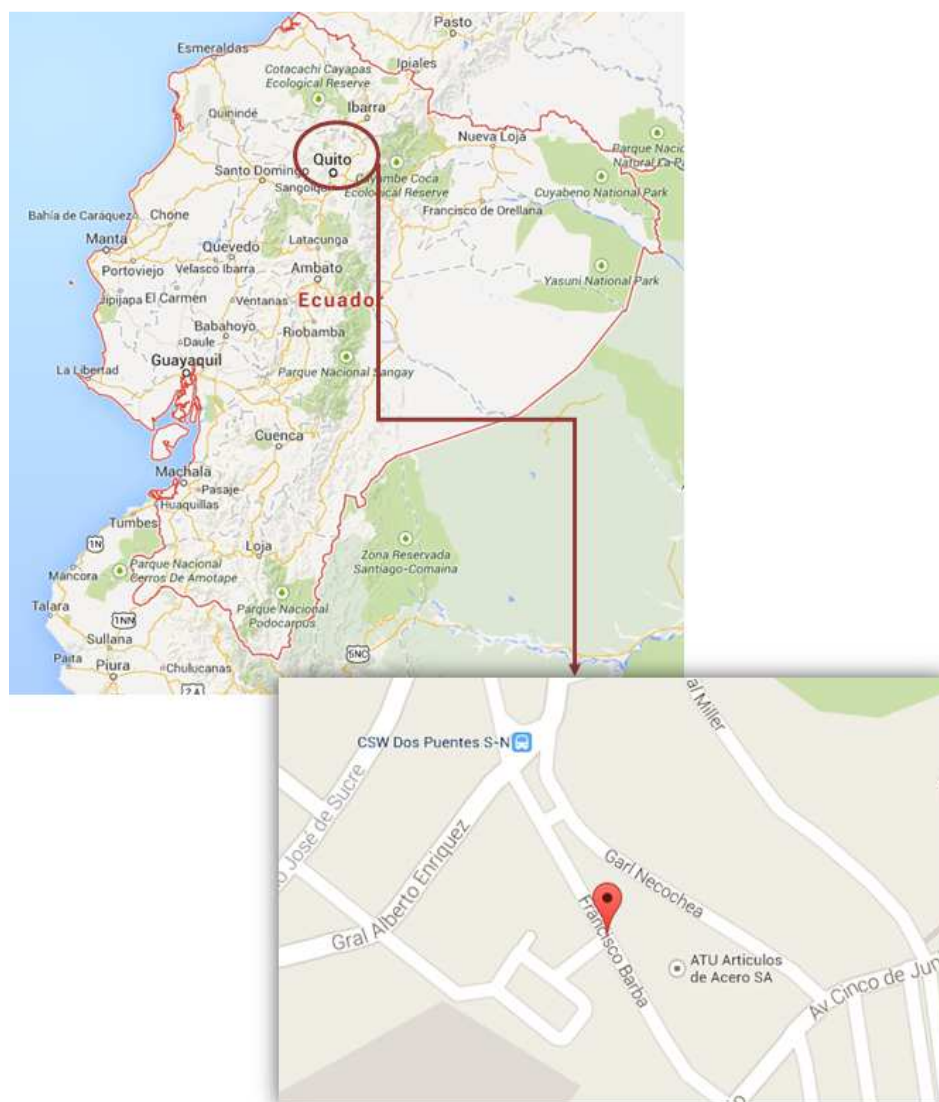
El presente proyecto fue realizado por la Srta. Cristina Alejandra Cifuentes Castillo, egresada de la carrera de Ingeniería en Biotecnología de la Escuela Politécnica del Ejército con la dirección académica de la Quím. Erika Murgueitio y con la codirección del Ing.-Mat. Pedro Romero Saker. Con la supervisión técnica de la Ing. Margoth Cifuentes Campos, directora del laboratorio de CAMACHO-CIFUENTES Servicios Técnicos Ambientales.

## **2.2. Zona de estudio.**

Se recolectaron las muestras de gases ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ ) en los parqueaderos de la fábrica INGESA y el consorcio bacteriano en el comedor de dicha fábrica, localizada en la avenida av. General Enríquez S8-24 y Francisco Barba, coordenadas UTM WGS'84 Quito. Norte: 9974024.33. Este: 497285.38. Ver figura 2.1. (Google Maps. 2013).

Los análisis de gases, se realizaron en el laboratorio de Aguas de la EPN (Escuela Politécnica Nacional).





**Figura 2. 1:** Mapa de la fábrica industrial de INGESA.

### 2.3. Periodo de investigación.

La parte experimental de este estudio inició 15 de agosto del 2013 y terminó el 27 de septiembre del 2013.

### 2.4. Diseño y análisis de datos.

Para la validación de este método, se plantearon los siguientes objetivos:

- Incertidumbre del método menor al 30%.

- Precisión (repetibilidad y reproducibilidad): establecida como la diferencia absoluta de dos mediciones de la misma muestra menor o igual a 0,05.
- Límite de detección y cuantificación.
- Linealidad (correlación) igual o mayor a un  $R^2$  de 0,99.
- Veracidad (porcentaje de recuperación) mayor o igual al 75%.

Por lo que se necesitó utilizar los siguientes parámetros estadísticos: desviación estándar, intervalos de confianza, medidas de incertidumbre, coeficientes de correlación, estadístico F para dos muestras, análisis de varianza. Además, de un diseño experimental de bloques completamente aleatorizado (DBCA) para la determinación de los criterios de precisión del método (repetibilidad y reproducibilidad).

El modelo estadístico para este diseño está dado por:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \gamma_j + \varepsilon_{ij} ; \begin{cases} i = 1, 2, \dots, k \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases}$$

Donde  $Y_{ij}$  es la medición que corresponde al tratamiento  $i$  y al bloque  $j$ ,  $\mu$  es la media poblacional,  $\tau_i$  es el efecto debido al tratamiento  $i$ ,  $\gamma_j$  es el efecto debido al bloque  $j$ , y  $\varepsilon_{ij}$  es el error atribuible a la medición  $Y_{ij}$  se supone que los errores se distribuyen de manera normal con media cero y varianza constante  $[N(0, \sigma^2)]$ , y que son independientes entre sí (Gutiérrez & De La Vara, 2008).

En la tabla 2.1 se muestra un arreglo de datos para un diseño en bloques completos al azar.

**Tabla 2. 1:** Arreglo de datos de diseño en bloques completos al azar

Tratamiento	Bloque					
	1	2	3	...	$b$	
	$Y_{11}$	$Y_{12}$	$Y_{13}$	...	$Y_{1b}$	
12	$Y_{21}$	$Y_{22}$	$Y_{23}$	...	$Y_{2b}$	
3	$Y_{31}$	$Y_{32}$	$Y_{33}$	...	$Y_{3b}$	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	
$k$	$Y_{k1}$	$Y_{k2}$	$Y_{k3}$	...	$Y_{kb}$	

Fuente: (Gutiérrez & De La Vara, 2008)

Para esta investigación  $Y_{ij}$  es la medición que corresponde al tratamiento *Punto del área de trabajo* y al bloque *días*,  $\mu$  es la media poblacional de las muestras de los contaminantes atmosféricos,  $\tau_i$  es el efecto debido al tratamiento *difusión pasiva*,  $\gamma_j$  es el efecto debido al bloque *días*, y  $\varepsilon_{ij}$  es el error atribuible a la medición  $Y_{ij}$  se supone que los errores se distribuyen de manera normal con media cero y varianza constante  $[N(0, \sigma^2)]$ , y que son independientes entre sí. Para este proyecto el arreglo de datos fue para un analista (A) en cinco días:  $Y_{A1}, Y_{A2}, Y_{A3}, Y_{A4}, Y_{A5}$ .

El paquete de software de análisis estadístico usado fue: el programa Microsoft Excel versión 2010.

## 2.5. Procedimiento para los gases contaminantes.

### 2.5.1. Estandarización del método.

Se evaluó los métodos de captación pasiva de los muestreadores de Radiello® (nombre comercial) fabricados por Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS. (2006) bajo las condiciones estadísticas del laboratorio CAMACHO-CIFUENTES Servicios Técnicos Ambientales.

### 2.5.2. Nivel de riesgo

Los medidores pasivos de análisis de calidad del aire, se operaron bajo las siguientes condiciones ambientales:

**Tabla 2. 2:** Condiciones ambientales de operación de los captadores pasivos.

Parámetro	Condiciones de operación			Condiciones de almacenamiento	
	Temperatura	Humedad relativa	Velocidad del viento	Temperatura	Observaciones
<b>NO<sub>2</sub></b>	-10 a 40 °C	15 a 90%	0.1 a 10 m/s	4 °C	Los cartuchos son estables por al menos 12 meses antes y 4 meses después del muestreo
<b>SO<sub>2</sub></b>	-10 a 40 °C	15 a 90%	0.1 a 10 m/s	4 °C	
<b>O<sub>3</sub></b>	-	-	-	4 °C	Los cartuchos solo necesitan protección de la luz directa del sol: deben guardarse en un cajón o un armario a temperatura ambiente.

Fuente: (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006)

### 2.5.3. Descripción del método para el O<sub>3</sub>

#### 2.5.3.1. Equipos y materiales

- Cartuchos adsorbentes marca Radiello®, código RAD172
- Cuerpos difusivos marca Radiello®
- Filtro de membrana microporosa de 0,45 µm, marca Radiello®
- Vasos de precipitación marca Boeco
- Pipetas marca Boeco
- Espectrofotómetro DR 2800 marca HACH

### 2.5.3.2. Reactivos

- Ácido sulfúrico GR., marca Panreac
- 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MTBH siglas en inglés) GR., marca Sigma-Aldrich
- Agua destilada tipo II

### 2.5.3.3. Patrones y materiales de referencia

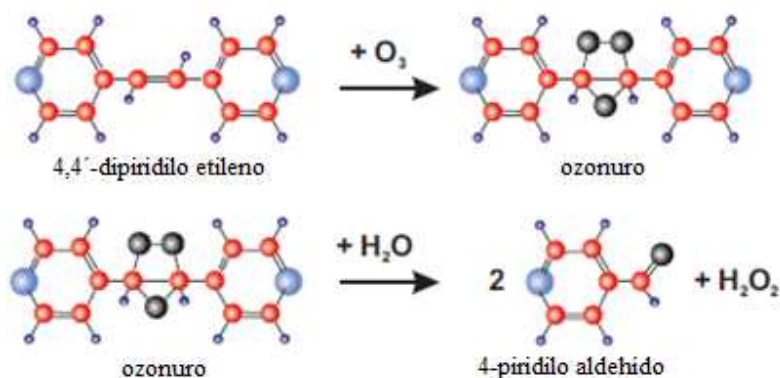
Se realizaron en el laboratorio de aguas de la EPN (Escuela Politécnica Nacional) las calibraciones y las verificaciones del equipo de medición, donde se utilizó patrones y materiales de referencia (ver anexo 2) :

**Patrón:** Soluciones estándar de 4-piridilo aldehído para la medición de O<sub>3</sub>, marca Sigma-Aldrich, ( ver anexo 2).

**Material de referencia:** Debido a que el ozono es un compuesto muy reactivo se hizo imposible utilizar como material de referencia un cilindro de ozono por lo cual se optó por realizar un monitoreo cerca de la estación de monitoreo Centro de la Secretaría del Ambiente para poder comparar los resultados. En este caso se utilizó como material de referencia los resultados del monitoreo de dicha estación. (ver apartado 2.5.3.8)

### 2.5.3.4. Reacción

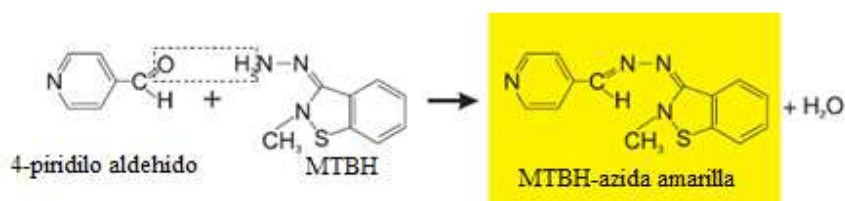
El cartucho adsorbente está formado por un tubo de polietileno microporoso lleno de sílica gel cubierto con 4,4'-dipiridilo etileno y cerrado en un extremo por una tapa de politetrafluor etileno (PTFE siglas en inglés). Se realiza una catálisis ácida del ozono con el 4,4'-dipiridilo etileno y se forma el 4-piridilo aldehído (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006). La reacción es:



Ec.5

Al 4-piridilo aldehído se adiciona el 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MTBH siglas en inglés) para dar la azida correspondiente de color amarillo. (ver figura 2.2)

La producción del 4-piridilo aldehído es una reacción específica del ozono; ni los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos, si están presentes, interfieren (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006). La reacción es:



Ec.6

### 2.5.3.5. Preparación soluciones

**Solución de 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH):** se disolvió 5 g por litro en agua(d) y se colocó 5 ml de ácido sulfúrico©; esta solución debe ser recién preparada.

### 2.5.3.6. Procedimiento para análisis de los captadores

- El cartucho adsorbente permaneció durante cuatro días en el lugar de toma de la muestra (en la fábrica industrial de INGESA).

- Posterior a este tiempo, en el laboratorio se vertió la silica gel en un tubo de ensayo y se colocó 10.8 ml de la solución de MBTH, se tapó el tubo y se agitó en forma manual y vigorosamente.
- Se dejó el tubo reposando durante al menos una hora para reaccionar y se agitó eventualmente.
- Se filtró la silica gel a través del filtro microporoso y se midió a 430 nm la azida de color amarillo formada, en el espectrofotómetro marca HACH modelo DR2800.

#### **2.5.3.7. Curva de calibración para lectura de la azida (colorante amarillo), en el espectrofotómetro.**

- Se disolvió 100 µl de 4-piridilo aldehído al 97% p/v, en un litro de agua y esta solución fue diluida, para obtener las soluciones de calibración ( 0,5 mg/l; 1,25 mg/l; 2,5 mg/l ; 5 mg/l ).
- Se transfirió 1,2 ml de cada solución de calibración en un tubo plástico con 10.8 ml de MTBH, se agitaron y dejaron reposar. Luego de una hora las muestras fueron leídas a 430 nm en el espectrofotómetro marca HACH modelo DR2800.
- Se trazó la curva de calibración para la masa de ozono vs la medida de la absorbancia, tomando en cuenta que 1 µg de 4-piridilo aldehído=0.224 µg de ozono (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006).

#### **2.5.3.8. Procedimiento para la determinación del porcentaje de recuperación**

- Para determinar el porcentaje de recuperación del método, del 22 de Agosto al 20 de Septiembre del 2013, se colocaron cartuchos en un soporte a más de dos metros de altura por periodos de cuatro días, en un balcón frente a la estación de monitoreo de la Secretaría del Ambiente localizada en la García Moreno 751 y Sucre, coordenadas geográficas 78°30'36" W, 0°13'12" S. (Ver anexo 17)
- La temperatura, humedad relativa y la velocidad del viento fueron determinados a partir de los datos de la red de monitoreo de la página web de la Secretaría del Ambiente.

- Se realizó el procedimiento para el análisis de los captadores. (Ver apartado 2.5.3.6)

### 2.5.3.9. Cálculos para la determinación de la concentración de ozono en los captadores.

A partir de los resultados obtenidos con el espectrofotómetro (mg/l) se calculó la masa de ozono tomando en cuenta que 1  $\mu\text{g}$  de 4-piridilo aldehído = 0.224  $\mu\text{g}$  de ozono. (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006)

$$masa_{O_3} = masa_{piridilo\ aldehído} \times 0.224 \times 1.2 \quad \text{Ec.7}$$

A partir del caudal teórico (a 298 K) se calculó el caudal experimental en función de la temperatura de muestreo .

$$Q_k = 24.6 \times \left(\frac{K}{298}\right)^{1.5} \quad \text{Ec.8}$$

Donde  $K$  es la temperatura promedio en grados kelvin a la cual se muestreó.

Una vez que se obtuvo el valor de la masa de ozono y el caudal de muestreo se reemplazaron dichos valores en la siguiente ecuación:

$$C [ug \cdot m^{-3}] = \frac{m[ug]}{Q_k t[min]} 1.000.000 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $m$  es la masa de ozono en  $\mu\text{g}$  muestreada mediante Radiello® y  $t$  es el tiempo de exposición en minutos (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006).

A partir de estos datos se calculó el porcentaje de recuperación.

## 2.5.4. Descripción del método para el NO<sub>2</sub>

### 2.5.4.1. Equipos y materiales

- Cartuchos adsorbentes marca Radiello®, código RAD166
- Cuerpos difusivos marca Radiello®



- Balanza analítica de 0,1 mg a 200g, marca Intelligent model PA200
- Vasos de precipitación marca Boeco
- Pipetas marca Boeco
- Espectrofotómetro DR 2800 marca HACH

#### 2.5.4.2. Reactivos

- Ácido clorhídrico GR., marca Panreac
- Sulfanilamida GR., marca Sigma-Aldrich
- N-(1-naftil)etilendiaminadihidrocloruro (NEDA siglas en inglés) GR, marca Sigma-Aldrich
- Agua destilada tipo II

#### 2.5.4.3. Patrones y materiales de referencia

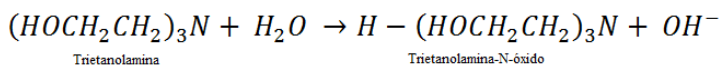
Se realizaron en el laboratorio de aguas de la EPN (Escuela Politécnica Nacional) las calibraciones y verificaciones del equipo de medición, donde se utilizó patrones y materiales de referencia que son:

**Patrón:** Soluciones estándar de nitrito de sodio para la medición de NO<sub>2</sub>, marca Thermo Scientific. (ver anexo 2)

**Material de referencia:** Al igual que en el caso del ozono se realizó un monitoreo cerca de la estación de monitoreo Centro de la Secretaría del Ambiente para poder comparar los resultados. En este caso se utilizó como material de referencia los resultados del monitoreo de dicha estación. (ver apartado 2.5.4.8)

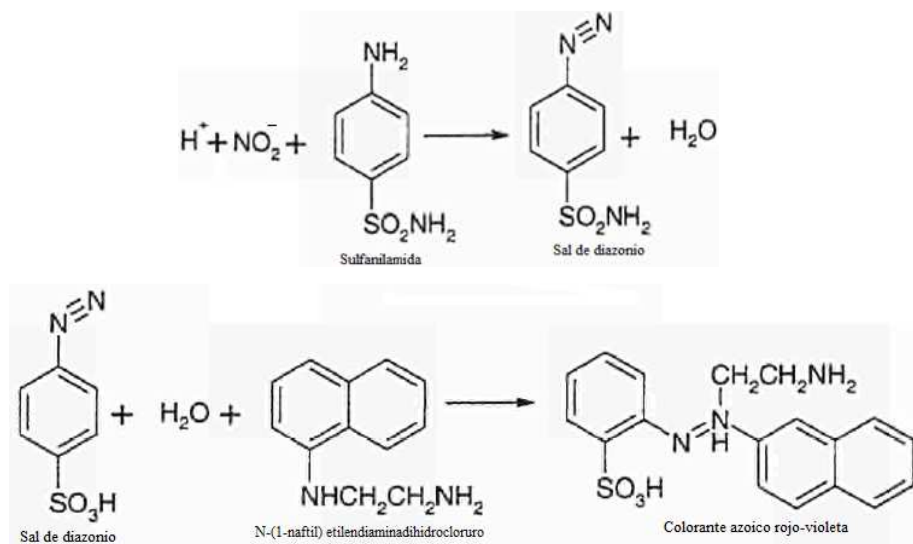
#### 2.5.4.4. Reacción

Los captadores pasivos *Radiello*® para medir este gas, están hechos de polietileno microporoso recubierto con trietanolamina (TEA siglas en inglés). Los dióxidos de nitrógeno son absorbidos sobre TEA como nitritos, según la siguiente reacción (Gerboles, Detimmerman, Amantini, & De Saeger, 2000):



Ec. 10

En el laboratorio, los nitritos son analizados mediante la reacción de Griess-Saltzman y produce un colorante rojo-violeta que es cuantificado por espectrofotometría (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006). La reacción es (Gerboles, Detimmerman, Amantini, & De Saeger, 2000):



Ec. 11

#### 2.5.4.5. Preparación soluciones

**Solución de sulfanilamida:** se preparó una solución de 10 g de sulfanilamida con 100 ml de HCl© y se aforó hasta 1 l con agua (d).

**Solución de N-(1-naftil) etilendiaminadihidrocloruro:** se disolvió 250 mg de NEDA en 250 ml de agua (d).

#### **2.5.4.6. Procedimiento para el análisis de los captadores**

- El cartucho adsorbente fue colocado por siete días en el lugar de toma de muestra (fábrica INGESA).
- En el laboratorio, se adicionó 3 ml de agua en el tubo plástico con el cartucho, agitándose manualmente y con un tiempo de espera de una hora.
- Se transfirió 1 ml de la solución de extracción del cartucho a un tubo de vidrio o plástico junto con 10 ml del reactivo sulfanilamida.
- Se tapó el tubo herméticamente y se esperó por 5 minutos.
- Se añadió 2 ml de NEDA, se agitó y esperó por 10 minutos.
- Se midió la absorbancia de las muestras a 537 nm con el espectrofotómetro marca HACH modelo DR2800.

#### **2.5.4.7. Curva de calibración para lectura de nitritos en el espectrofotómetro.**

Se preparó una solución madre de 94,094 mg/l de nitritos, disolviendo 0,036 g de nitrito de sodio en 250 ml de agua(d). A partir de dicha solución se elaboraron los estándares de calibración que varían de 0,5 a 5 mg·l<sup>-1</sup> expresado como NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,5 mg/l ; 1,25 mg/l; 2,5 mg/l ; 5 mg/l)

#### **2.5.4.8. Procedimiento para la determinación del porcentaje de recuperación**

- Para determinar el porcentaje de recuperación del método, del 22 de Agosto al 20 de Septiembre del 2013, se colocaron cartuchos en un soporte a más de dos metros de altura por periodos de siete días, en un balcón frente a la estación de monitoreo de la Secretaría del Ambiente localizada en la García Moreno 751 y Sucre, coordenadas geográficas 78°30'36" W, 0°13'12" S. (Ver anexo 17)
- La temperatura, humedad relativa y la velocidad del viento fueron determinados a partir de los datos de la red de monitoreo de la página web de la Secretaría del Ambiente.
- Se realizó el procedimiento para el análisis de los captadores. (Ver apartado 2.5.4.6)

### 2.5.4.9. Cálculos

A partir de los datos obtenidos con el espectrofotómetro (mg/l), se calculó la masa de nitritos, así:

$$masa_{NO_2^-} = (C_{NO_2^-} \times V_L) \quad \text{Ec.12}$$

Donde  $C_{NO_2^-}$  es la concentración de nitritos en  $\mu\text{g/l}$  y  $V_L$  es el volumen de extracción de la muestra en litros.

La concentración  $C_{NO_2}$  (dióxido de nitrógeno) fue calculado mediante las ecuaciones:

$$Q_k = 78 \times \left(\frac{K}{298}\right)^7 \quad \text{Ec.13}$$

Donde  $K$  es la temperatura promedio en grados kelvin a la cual se realizó el muestreo.

$$C_{NO_2} = \frac{m_{NO_2}}{Q_k \cdot t} 1000000 \quad \text{Ec. 14}$$

Donde  $m_{NO_2}$  es la masa de nitrito en microgramos que se encuentra en el cartucho,  $t$  es el tiempo de exposición en minutos y  $Q_k$  es el valor de la tasa de muestreo a la temperatura en grados kelvin (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006).

## 2.5.5. Descripción del método para el $SO_2$

### 2.5.5.1. Equipos y materiales

- Cartuchos adsorbentes marca Radiello®, código RAD166
- Cuerpos difusivos marca Radiello®
- Balanza analítica de 0,1 mg a 200g, marca Intelligent model PA200
- Vasos de precipitación marca Boeco
- Pipetas marca Boeco
- Espectrofotómetro DR 2800 marca HACH

### 2.5.5.2. Reactivos

- Ácido clorhídrico GR., marca Panreac
- Cloruro de bario GR. (Panreac)
- Agua destilada tipo II

### 2.5.5.3. Patrones y materiales de referencia

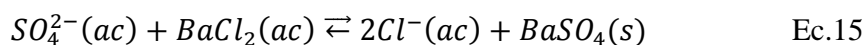
Para aseguramiento de la calidad, se realizaron en el Laboratorio Calibraciones y Verificaciones del equipo de medición, donde se utilizó patrones y materiales de referencia que son:

**Patrón:** Soluciones estándar de sulfato de sodio para la medición de SO<sub>2</sub>. Thermo Scientific. (ver anexo 2)

**Material de referencia:** Al igual que en el caso del ozono se realizó un monitoreo cerca de la estación de monitoreo Centro de la Secretaría del Ambiente para poder comparar los resultados. En este caso se utilizó como material de referencia los resultados del monitoreo de dicha estación. (ver apartado 2.5.5.8)

### 2.5.5.4. Reacción

Los cartuchos están hechos de polietileno microporoso recubierto con trietanolamina (TEA). Los dióxidos de azufre son absorbidos sobre TEA en forma de sulfatos (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006). En el laboratorio se analiza utilizando cloruro de bario para que la muestra precipite en forma de sulfato de bario y por último son cuantificados mediante espectrofotometría (Cabildo, y otros, 2013).



### 2.5.5.5. Preparación soluciones para el análisis de los captadores

**Solución sobresaturada de cloruro de bario:** se aforó 6 g de cloruro de bario y en 25 ml de agua destilada.

#### **2.5.5.6. Procedimiento**

- El cartucho adsorbente fue colocado en el lugar que se va a muestrear (fábrica industrial de INGESA).
- Después de siete días de muestreo, en el laboratorio se midió 5 ml de la muestra o una porción adecuada en un tubo y se esperó una hora.
- Se colocó 1 ml de la solución sobresaturada de cloruro de bario
- Se colocó 0.5 ml de ácido clorhídrico para eliminar interferencias.
- Al finalizar el periodo de espera, se midió la absorbancia de las muestras a 420 nm, con el espectrofotómetro marca HACH modelo DR2800, calibrado previamente con agua.

#### **2.5.5.7. Curva de calibración para lectura de $\text{SO}_4^{2-}$ , en el espectrofotómetro.**

La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la muestra fue estimada comparando la lectura de la turbidez con la curva de calibración. Se prepararon los estándares de calibración a partir de una solución madre de sulfatos de 100 mg/l de concentración. Los estándares de calibración varían de 0,5 a 5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  expresados como  $\text{SO}_4^-$  (0,5 mg/l ; 1,25 mg/l; 2,5 mg/l ; 5 mg/l).

#### **2.5.5.8. Procedimiento para la determinación del porcentaje de recuperación**

- Para determinar el porcentaje de recuperación del método, del 22 de Agosto al 20 de Septiembre del 2013, se colocaron cartuchos en un soporte a más de dos metros de altura por periodos de siete días, en un balcón frente a la estación de monitoreo de la Secretaría del Ambiente localizada en la García Moreno 751 y Sucre, coordenadas geográficas 78°30'36" W, 0°13'12" S. (Ver anexo 17)
- La temperatura, humedad relativa y la velocidad del viento fueron determinados a partir de los datos de la red de monitoreo de la página web de la Secretaría del Ambiente.
- Se realizó el procedimiento para el análisis de los captadores. (Ver apartado 2.5.5.6)

### 2.5.5.9. Cálculos

A partir de los datos obtenidos con el espectrofotómetro (mg/l), se calculó la masa de sulfatos, así:

$$masa_{SO_4^-} = (C_{SO_4^-} \times V_L) \quad \text{Ec.16}$$

$$C_{SO_2} = \frac{m_{SO_4}}{Q_k \cdot t} 1000000 \quad \text{Ec. 17}$$

Donde  $C_{SO_2}$  es la concentración de dióxido de azufre,  $m_{SO_4}$  es la masa de sulfatos en microgramos que se encuentra en el cartucho,  $t$  es el tiempo de exposición en minutos y  $Q_k$  es el valor de la frecuencia de muestreo cuyo valor es 119 min/ml (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006).

## 2.6. Procedimiento para los contaminantes microbiológicos

En este método, los medios de cultivo fueron expuestos al medio ambiente para vigilar la aparición de microorganismos en el aire de interior (por ejemplo, bacterias, mohos y levaduras). Este método sirvió para estudios iniciales. (Environmental Protection Agency, 2003)

### 2.6.1. Procedimiento

- Las cajas Petri con los medios TSA y SDA fueron expuestas al área de trabajo por un periodo de quince a sesenta minutos, seguido de una incubación de dos a siete días (se incubó a 36°C las placas con TSA y a 24°C las que contiene SDA).
- Después de dicha incubación, las colonias de las cajas son contadas y registradas. (Environmental Protection Agency, 2003)

### 2.6.2. Cálculos

Se determinó el número de UFC por 15 × 100 mm placa (hasta 300 UFC) por sesenta minutos de periodo (o multiplicando con el factor de si el tiempo de exposición es de más

de quince minutos, por ejemplo, el número de CFUs se multiplica con dos si el tiempo de exposición es de treinta minutos) (Environmental Protection Agency, 2003)

$$\frac{UFC}{\text{tiempo de exposición}}$$

Ec. 18

## **2.7. Manejo y transporte de muestras**

### **2.7.1. Captadores**

- Los captadores fueron transportados en una caja de cartón como protección de la luz, para el muestreo se colocaron en los cuerpos difusivos y a su vez a estos se los ubicó en la caja de muestreo.
- Los tubos ya vacíos fueron almacenados en la misma caja y dentro de los empaques que poseen el código de identificación de los captadores.
- En las etiquetas adhesivas se escribió la hora y la fecha de inicio del muestreo.
- Una vez terminado el muestreo, los captadores fueron transferidos de los cuerpos difusivos a sus respectivos tubos.
- En las etiquetas adhesivas se escribió la hora y fecha de finalización del muestreo, por último, las etiquetas fueron pegadas en los tubos que contienen los captadores. Se utilizó una hoja de campo en la cual se colocó la temperatura, humedad, la hora y fecha inicial y final del muestreo (ver anexo 8).
- Los captadores fueron llevados al laboratorio dentro de la misma caja y se almacenaron a 4°C, hasta la posterior medición en el laboratorio.

### **2.7.2. Cuerpos difusores**

Los cuerpos difusores fueron manipulados con guantes, para el lavado se necesitó un recipiente hondo que contenga una solución jabonosa. Se enjuagó los cuerpos difusores con abundante agua y después se realizó un último enjuague con agua destilada.

### **2.7.3. Cajas Petri para monitoreo microbiológico**

Para el muestreo se colocó la fecha, con la hora de inicio y finalización del mismo en la hoja de campo (ver anexo 8; Tabla A. 3.1. Hoja de campo para gases contaminantes).



Las cajas con los medios se transportaron mediante cadena de frío a 4°C, al lugar de muestreo.

## 2.8. Validación del método de captación pasiva de los gases contaminantes

Este método está basado en el informe de validación realizado en el laboratorio de CAMACHO-CIFUENTES Servicios Técnicos Ambientales y elaborado por Suasnavas (2014).

### 2.8.1. Linealidad

Se determinó la linealidad generando curvas de calibración con el método de los mínimos cuadrados. Para el cálculo del rango lineal, se estableció el coeficiente de determinación  $R^2$  que se obtuvo a partir de una curva de calibración promedio. De acuerdo con los objetivos planteados en esta tesis, este factor debe ser  $\geq 0.99$ .

### 2.8.2. Límite de detección y cuantificación

Para el cálculo del límite de detección se utilizó las absorbancias obtenidas a partir de la curva de calibración del método. Para ello se llegó a una curva de calibración promedio.

Para determinar la concentración límite, IUPAC (1995) define que:

$$Y_L = \bar{Y}_b + KS_B \quad \text{Ec. 19}$$

Donde  $k$  es el valor que se elige de acuerdo al nivel de confianza que se desee y  $S$  es la desviación típica, la cual fue reemplazada por  $S_{lo}$ , que es la desviación estándar de la coordenada al origen. De la misma manera, los valores de  $k$  fueron reemplazados por los valores de “ $t$ ” de la distribución de t-Student con “ $n$ ” grados de libertad.

La concentración límite es una función de  $y_L$ , es por tanto:

$$X_L = \frac{(Y_L - \bar{Y}_B)}{m} \quad \text{Ec. 20}$$

donde  $B=0$  (ordenada al origen) y  $Y_L=l_o$  (corte en el origen). Reemplazando la ec. 14 en la ec. 15 se obtuvo:

$$X_L = \frac{(KS_{BL})}{m} \quad \text{Ec. 21}$$

Sustituyendo la ecuación se obtuvo:

$$X_L = \frac{TS_{Lo}}{m} \quad \text{Ec. 22}$$

Para el límite de cuantificación se aplicaron las mismas condiciones de cálculo.

$$X_{LC} = \frac{TS_{xy}}{m} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde  $S_{xy}$  es la desviación estándar residual para el LC.

### 2.8.3. Selectividad/especificidad

Para establecer este parámetro se utilizó bibliografía puesto que los métodos seleccionados cuentan con datos sobre las interferencias.

### 2.8.4. Precisión (repetibilidad y reproducibilidad)

Para su cálculo se utilizó el análisis de varianza ANOVA, de las desviaciones estándar de repetibilidad  $S_r$  y de la reproducibilidad  $S_R$ . Para ello se realizaron 5 repeticiones de las mediciones en cinco días. Ver tabla 2.3

**Tabla 2. 3:** Análisis de varianza. ANOVA.

Análisis simple de la varianza			
Origen de la varianza	Grados de libertad (v)	Sumas de diferencias cuadráticas (SDC)	Diferencias cuadráticas medias (DCM=SDC/ v)
Entre grupos (BETWEEN)	$v_1 = n-1$	$SDC_B = \sum_{i=1}^n n(x - \bar{x})^2$	$DCM_B = \frac{SDC_B}{v_1}$
Dentro del grupo (WITHIN)	$v_2 = n^2-n$	$SDC_W = \sum_{i=1}^n (\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2)$	$DCM_W = \frac{SDC_W}{v_2}$

Fuente: (Pazmiño, 2013)

Se procedió a calcular la sumatoria de diferencias dentro de grupos “ $SDC_w$ ” utilizando las fórmulas que se encuentran en la tabla 2.3, y a partir del resultado se determinó el valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado dentro de grupos “ $DCM_w$ ”.

Se calculó la sumatoria de diferencias entre grupos “ $SDC_B$ ” y posteriormente el valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado entre grupos “ $DCM_B$ ” Para lo cual se utilizaron las fórmulas de la tabla 2.3.

La desviación estándar de repetibilidad ( $s_r$ ) se calculó con la siguiente ecuación:

$$S_r = \sqrt{DCM_w} \quad \text{Ec. 23}$$

La desviación estándar de reproducibilidad se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde

$$S_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_w}{5} \quad \text{Ec. 25}$$

Siendo el denominador el número de lecturas que se realizaron cada día de cada uno de los estándares de calibración.

A partir de estas dos desviaciones se determinó el coeficiente de variación de repetibilidad y reproducibilidad.

### 2.8.5. Exactitud (% de recuperación)

Para su cálculo se colocaron varios captadores a una concentración conocida del contaminante. Para verificar la exactitud del método se dedujo el sesgo. En este caso se usa el sesgo proporcional que varía en términos de recuperación.

Para el cálculo del porcentaje de recuperación se utiliza la siguiente fórmula (Márquez, Pabón, Blair, López, & Morales, 2004):

$$\%R = \frac{\text{cantidad analito hallado}}{\text{cantidad analito esperado}} \times 100 \quad \text{Ec. 26}$$

El factor de recuperación del analito debe ser como mínimo 75% o superior. (Delgado, 2005)

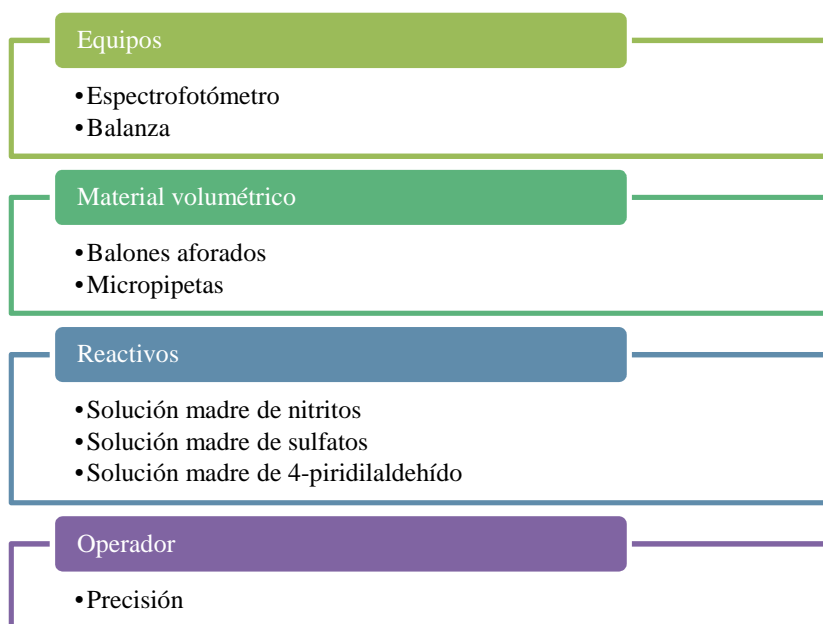
### 2.8.6. Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo estará comprendido entre el límite de cuantificación que se obtenga y el valor del patrón que tenga la concentración más alta del analito.

### 2.8.7. Incertidumbre del método

Para este criterio se tomó en cuenta todos los efectos reconocidos que influyen en el resultado de las muestras, los cuales son: la desviación estándar de la exactitud, repetibilidad, reproducibilidad, del límite de detección y de cuantificación y linealidad. Además de las incertidumbres de los certificados de análisis y de calibración de los reactivos y equipos. Para lo cual se identificó las fuentes inmediatas de incertidumbre que afecta la cuantificación para el método de captación pasiva de los tres contaminantes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ ). Las cuales son:

**Tabla 2. 4:** Fuentes de incertidumbre del método



Para el cálculo del mismo se tomó en cuenta la ley de propagación de incertidumbres de cantidades de entrada correlacionadas:

$$u = \sqrt{\sum \mu^2 + \sum \sigma^2} \quad \text{Ec. 27}$$

En donde  $\mu^2$  es la incertidumbre de la calibración de los equipos o la pureza de los estándares utilizados, al cuadrado, que se mostraron anteriormente; y  $\sigma^2$  es la desviación estándar al cuadrado de los criterios de calidad del método (Gella, Canalias, Izquierdo, Martínez, & Sánchez, 2009).

### 2.8.7.1. Incertidumbre debida a la calibración

Inicialmente, se calculó la incertidumbre de la solución madre tomando en cuenta la pureza del reactivo, la incertidumbre de la balanza y del balón, así:

$$\mu_{sol.}^2 = \left( \mu_{reactivo.} \times \sqrt{\mu_{balón}^2 + \mu_{bal.}^2} \right)^2 \quad \text{Ec. 28}$$

Se calculó la incertidumbre de cada uno de los estándares de calibración (0,5; 1,25; 2,5 y 5 mg/l) de acuerdo con la ecuación 25:

$$\mu_{est.}^2 = \left( C \times \sqrt{\mu_{mic.}^2 + \mu_{balón}^2 + \mu_{sol.}^2} \right)^2 \quad \text{Ec. 29}$$

Donde C es la concentración de cada estándar,  $\mu_{mic.}^2$  es la incertidumbre de la micropipeta,  $\mu_{balón}^2$  es la incertidumbre del balón (10 ml) y  $\mu_{sol.}^2$  es la incertidumbre de la solución madre.

La incertidumbre expandida del método se calculó tomando en cuenta un nivel de confianza del 95%. Para lo cual se multiplicó el valor de la incertidumbre combinada por  $k=2$  (Gella, Canalias, Izquierdo, Martínez, & Sánchez, 2009).

Así:

$$\mu_{calibración} = 2 \times \sqrt{\mu_{est.}^2 + \mu_{esp.}^2} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde  $\mu_{est.}^2$  es la incertidumbre de cada estándar de calibración y  $\mu_{esp.}^2$  es la incertidumbre del espectrofotómetro.

### 2.8.7.2. Incertidumbre debida a la precisión del método

Se calculó a partir de datos de la desviación estándar de la repetibilidad ( $S_r$ )

$$\mu_{repetib.} = \frac{S_r}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec.31}$$

Donde n es el número de repeticiones.

### 2.8.7.3. Incertidumbre debida a los captadores

Para el cálculo de esta incertidumbre se tomó en cuenta cada estándar de calibración (0,5; 1,25; 2,5 y 5 mg/l) y la incertidumbre propia de los captadores *Radiello*® de 14,5% en el caso del ozono, de 11,9% para el dióxido de nitrógeno y de 9,2% para el dióxido de azufre, con una k=2 para los tres casos (Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS, 2006).

### 2.8.7.4. Incertidumbre total del método

Para el cálculo de la incertidumbre total del método se utilizó la siguiente fórmula:

$$\mu_{total} = 2 \times \sqrt{\mu_{calibración}^2 + \mu_{precisión}^2 + \mu_{captador}^2} \quad \text{Ec. 32}$$

### 2.8.7.5. Porcentaje de la incertidumbre total del método

Para su cálculo se utilizó la siguiente fórmula:

$$\%incertidumbre = \frac{\mu_{total}}{concentración} \quad \text{Ec. 33}$$

Donde la concentración se refiere al valor de cada uno de los estándares de calibración (0,5; 1,25; 2,5 y 5 mg/l).

## CAPÍTULO 3.

### RESULTADOS

#### 3.1. Linealidad

##### 3.1.1. Resultados para el ozono

De acuerdo con el apartado 2.5.3.7 del anterior capítulo se estableció un rango de trabajo de 0.5 a 5 mg/l.

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando cuatro estándares de 4-piridilaldehído de 0.5, 1.25, 2.5 y 5 mg/l, realizando cinco réplicas de lectura cada día en cinco días distintos para cada estándar. Con lo cual se obtuvo una curva de calibración promedio y un  $R^2$  mayor a 0.99. Así:

**Tabla 3. 1:** Concentración de la azida vs. la absorbancia.

Previo a la determinación de  $O_3$

Concentración teórica de la azida	Promedios de las abs. entre días
0,50	0,016
1,25	0,038
2,50	0,078
5,00	0,153

##### 3.1.2. Resultados para el dióxido de nitrógeno

De acuerdo con el apartado 2.5.4.7 del anterior capítulo se estableció un rango de trabajo de 0.5 a 5 mg/l.

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando cuatro estándares de nitritos de 0.5, 1.25, 2.5 y 5 mg/l, realizando cinco réplicas de lectura cada día en cinco días distintos para cada estándar. Con lo cual se obtuvo una curva de calibración promedio y un  $R^2$  mayor a 0.99. Así:



**Tabla 3. 2:** Resultados de la concentración de  $\text{NO}_2^-$  vs. la absorbancia.Previo a la determinación de  $\text{NO}_2$ 

Concentración teórica de nitritos	Promedios de las abs entre días
0,50	0,106
1,25	0,267
2,50	0,529
5,00	1,027

**3.1.3. Resultados para el dióxido de azufre**

De acuerdo con el apartado 2.5.5.7 del anterior capítulo se estableció un rango de trabajo de 0.5 a 5 mg/l.

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando cuatro estándares de sulfatos de 0.5, 1.25, 2.5 y 5 mg/l, realizando cinco réplicas de lectura cada día en cinco días distintos para cada estándar. Con lo cual se obtuvo una curva de calibración promedio y un  $R^2$  mayor a 0.99. Así:

**Tabla 3. 3:** Resultados de la concentración  $\text{SO}_4^{2-}$  vs. la absorbancia.Previo a la determinación de  $\text{SO}_2$ 

Concentración teórica de sulfatos	Promedios de las abs entre días
0,50	0,013
1,25	0,023
2,50	0,048
5,00	0,106

**3.2. Límite de detección y cuantificación****3.2.1. Resultados para el ozono**

A partir de las ecuaciones señaladas anteriormente, en el apartado 2.5.3.7 del capítulo 2 referente a materiales y métodos, se calculó el límite cuantificación y detección tomando en cuenta la curva de calibración promedio (Ver apartado 3.1.1)

Mediante las lecturas de las absorbancias se obtuvo la desviación, el promedio de las lecturas en unidades de absorbancia y la curva de ajuste  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva y  $b$  es la intercepción en el eje de las ordenadas. Así:

**Tabla 3. 4:** Estimación lineal.

<b>Pendiente (m)</b>	<b>Corte en el eje de las ordenadas (Lo)</b>
0,0307	0,000507202
<b>Desviación estándar pendiente (Sm)</b>	<b>Desviación estándar del corte (Slo)</b>
0,0003	0,000799785
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Desviación estándar residual (Sy,x)</b>
0,9998	0,000950398
<b>Grados de libertad (gl)</b>	<b>FR</b>
2	0,030997308
<b>t- Student (T)</b>	
4,30	

**Tabla 3. 5:** Resultados de los límites de detección y de cuantificación.

Parámetros	Ecuación	mg/l
<b>Límite de cuantificación</b>	$(T(S_{xy}))/m$	0,152
<b>Límite de detección</b>	$(T(SLo))/m$	0,128

### 3.2.2. Resultados para el dióxido de nitrógeno

A partir de las ecuaciones señaladas anteriormente, en el apartado 2.5.4.7 del capítulo 2 referente a materiales y métodos, se calculó el límite cuantificación y detección tomando en cuenta la curva de calibración promedio (Ver apartado 3.1.2)

Mediante las lecturas de las absorbancias se obtuvo la desviación, el promedio de las lecturas un unidades de absorbancia y la curva de ajuste  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva y  $b$  es la intercepción en el eje de las ordenadas. Así:

**Tabla 3. 6:** Estimación lineal.

<b>Pendiente (m)</b>	<b>Corte en el eje de las ordenadas (Lo)</b>
0,2041	0,010117483
<b>Desviación estándar pendiente (Sm)</b>	<b>Desviación estándar del corte (Slo)</b>
0,0023	0,006701633
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Desviación estándar residual(Sy,x)</b>
0,9997	0,007963667
<b>Grados de libertad (gl)</b>	<b>FR</b>
2	0,039015872
<b>t- Student (T)</b>	
4,30	

**Tabla 3. 7:** Resultados de los límites de detección y de cuantificación.

Parámetros	Ecuación	mg/l
<b>Límite de cuantificación</b>	$(T(S_{xy}))/m$	0,217
<b>Límite de detección</b>	$(T(SLo))/m$	0,191

### 3.2.3. Resultados para el dióxido de azufre

A partir de las ecuaciones señaladas anteriormente, en el apartado 2.5.5.7 del capítulo 2 referente a materiales y métodos, se calculó el límite cuantificación y detección tomando en cuenta la curva de calibración promedio (Ver apartado 3.1.3)

Mediante las lecturas de las absorbancias se obtuvo la desviación, el promedio de las lecturas un unidades de absorbancia y la curva de ajuste  $y = mx + b$ , donde  $m$  es la pendiente de la curva y  $b$  es la intercepción en el eje de las ordenadas. Así:

**Tabla 3. 8:** Estimación lineal.

<b>Pendiente (m)</b>	<b>Corte en el eje de las ordenadas (Lo)</b>
0,0209	-0,00083556
<b>Desviación estándar pendiente (Sm)</b>	<b>Desviación estándar del corte (Slo)</b>
0,0013	0,003656622
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Desviación estándar residual (Sy,x)</b>
0,9927	0,004345228
<b>Grados de libertad (gl)</b>	<b>FR</b>
2	0,207459592
<b>t- Student (T)</b>	
4,30	

**Tabla 3. 9:** Resultados de los límites de detección y de cuantificación.

Parámetros	Ecuación	mg/l
<b>LIMITE DE CUANTIFICACIÓN</b>	$(T(S_{xy}))/m$	0,884
<b>LIMITE DE DETECCIÓN</b>	$(T(SLo))/m$	0,744

### 3.3. Precisión (repetibilidad y reproducibilidad)

En base al cálculo del ANOVA se determinó la repetibilidad y reproducibilidad para cada uno de los contaminantes atmosféricos.

Y con el test de Fisher se comparó los valores de la  $F_{calculada}$  con los valores de la  $F_{tab.}$  de cada concentración (anexo 1), con lo cual se determinó si existe o no diferencias estadísticas entre los días que se elaboraron las curvas.

#### 3.3.1. Resultados para el ozono

A partir de las lecturas de las absorbancias de cada uno de los estándares se realizó el análisis de varianza ANOVA. Para determinar la reproducibilidad y repetibilidad se determinó el promedio de las lecturas y de las varianzas por día. Así:

**Tabla 3. 10:** Promedio de lecturas por día

Concentración	Promedio de absorbancias					Media general
<b>0,50</b>	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
<b>1,25</b>	0,039	0,039	0,038	0,039	0,038	0,038
<b>2,50</b>	0,078	0,077	0,078	0,080	0,078	0,078
<b>5,00</b>	0,155	0,151	0,155	0,154	0,151	0,153

**Tabla 3. 11:** Prueba de la homogeneidad de las varianzas.

Poner los datos con exponente

Concentración	Varianza de los datos por día						Suma de las varianzas	$v = P - 1$	Gexp.	Gtab=0,5441	Gmax (4,5 alfa 0,05)
0.5	7,0E-07	2,0E-07	5,0E-07	7,0E-07	7,0E-07	2,8E-06	4.00	0,250	Gtab=0,5441	Sí → varianzas homogéneas	
1.25	1,7E-06	1,3E-06	1,3E-06	1,8E-06	7,0E-07	6,8E-06		0,265		Sí → varianzas homogéneas	
2.5	8,5E-06	5,5E-06	5,0E-07	9,7E-06	1,8E-06	2,6E-05		0,373		Sí → varianzas homogéneas	
5	2,9E-05	6,5E-05	2,8E-06	8,1E-05	5,6E-05	2,3E-04		0,347		Sí → varianzas homogéneas	

**Tabla 3. 12:** Origen de la varianza dentro del grupo SDCw

Concentración	$\Sigma(L_{ij} - Liprom)^2$						SDC <sub>w</sub>	$v_2 = n - k$	DCM <sub>w</sub>	p	$VL = SL^2 = (DCM_B - DCM_w) / p$ (=0 si < 0)
0.5	2,8E-06	8,0E-07	2,0E-06	2,8E-06	2,8E-06	1,1E-05	20.00	5,6E-07	5.00	-8,0E-08	
1.25	6,8E-06	5,2E-06	5,2E-06	7,2E-06	2,8E-06	2,7E-05		1,4E-06		-1,2E-07	
2.5	3,4E-05	2,2E-05	2,0E-06	3,9E-05	7,2E-06	1,0E-04		5,2E-06		3,3E-07	
5	1,2E-04	2,6E-04	1,1E-05	3,3E-04	2,3E-04	9,4E-04		4,7E-05		-4,5E-06	

**Tabla 3. 13:** Origen de la varianza entre días SDCB. Prueba F para comprobar si hay diferencias entre grupos

(Li prom - L prom)^2					SDC <sub>B</sub>	v1 = k- 1	DCM <sub>B</sub>	F <sub>obs</sub> =DCM <sub>B</sub> /DCM <sub>w</sub>		(alfa=0,05; v1=2; v2=27)
7,8E-08	1,4E-08	6,4E-09	1,4E-08	1,4E-08	6,4E-07	4.00	1,6E-07	0,29	F <sub>tab</sub> =2.86 6	Sí → no existen diferencias entre grupos
1,3E-07	2,6E-08	1,6E-09	2,6E-08	4,1E-07	3,0E-06		7,4E-07	0,54		Sí → no existen diferencias entre grupos
1,0E-07	1,7E-06	1,0E-07	3,5E-06	6,4E-09	2,7E-05		6,9E-06	1,32		Sí → no existen diferencias entre grupos
2,7E-06	7,6E-06	4,2E-06	1,1E-06	3,8E-06	9,7E-05		2,4E-05	0,52		Sí → no existen diferencias entre grupos

Para calcular la desviación estándar de repetibilidad y reproducibilidad se utilizaron las ecuaciones 19 y 20 mencionadas en el capítulo dos, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 3. 14:** Desviación estándar de reproducibilidad y coeficiente de variación.

Reproducibilidad	Coefficiente de variación
S <sub>R</sub> raíz(DCM <sub>w</sub> + SL <sup>2</sup> )	% RSD = (S <sub>R</sub> /L <sub>prom</sub> )*100
6,9E-04	4,6
1,1E-03	2,9
2,4E-03	3,0
6,5E-03	4,2

**Tabla 3. 15:** Desviación estándar de repetibilidad y coeficiente de variación

Repetibilidad	Coefficiente de variación
<b>S<sub>r</sub> raíz(DCM<sub>w</sub>)</b>	<b>% SRD = (S<sub>r</sub>/L<sub>prom</sub>)*100</b>
7,5E-04	5,0
1,2E-03	3,0
2,3E-03	2,9
6,8E-03	4,5
<b>S raíz(DCM<sub>B</sub>)</b>	<b>% SRD = (S/L<sub>prom</sub>)*100</b>
4,0E-04	2,7
8,6E-04	2,2
2,6E-03	3,3
4,9E-03	3,2
<b>S<sub>T</sub>=raíz(DCM<sub>T</sub>)</b>	<b>% SRD = (S<sub>T</sub>/L<sub>prom</sub>)*100</b>
7,0E-04	4,7
1,1E-03	2,9
2,3E-03	3,0
6,6E-03	4,3

### 3.3.2. Resultados para el dióxido de nitrógeno

A partir de las lecturas de las absorbancias de cada uno de los estándares se realizó el análisis de varianza ANOVA. Para determinar la reproducibilidad y repetibilidad se determinó el promedio de las lecturas y de las varianzas por día. Así:

**Tabla 3. 16:** Promedio de lecturas por día

Concentración	Promedio de absorbancias					Media general
<b>0,50</b>	0,110	0,107	0,106	0,106	0,102	0,106
<b>1,25</b>	0,275	0,262	0,268	0,268	0,260	0,267
<b>2,50</b>	0,539	0,524	0,532	0,529	0,521	0,529
<b>5,00</b>	1,034	1,043	1,022	1,023	1,012	1,027



**Tabla 3. 17:** Prueba de la homogeneidad de las varianzas

Concentración	Varianza de los datos por día						Suma de las varianzas	$v = P - 1$	Gexp.	Gmax (4,5 alfa 0,05)
0.5	1,3E-05	3,6E-05	2,4E-05	3,5E-05	1,9E-05	1,3E-04	4.00	0,285	Gtab=0,5441	Sí → varianzas homogéneas
1.25	2,5E-05	1,2E-04	7,1E-05	1,2E-04	4,9E-05	3,8E-04		0,316		Sí → varianzas homogéneas
2.5	4,0E-05	2,5E-04	4,1E-05	1,5E-04	2,1E-04	6,9E-04		0,362		Sí → varianzas homogéneas
5	1,7E-03	8,9E-04	4,8E-04	7,1E-04	5,7E-04	4,3E-03		0,386		Sí → varianzas homogéneas

**Tabla 3. 18:** Origen de la varianza dentro del grupo SDCw

Concentración	$\Sigma(L_{ij} - Liprom)^2$						SDC <sub>w</sub>	$v_2 = n - k$	DCM <sub>w</sub>	p	$VL = SL^2 = (DCM_B - DCM_w) / p$ ( $=0$ si $< 0$ )
0.5	5,1E-05	1,4E-04	9,7E-05	1,4E-04	7,5E-05	0,0005	20.00	2,5E-05	5.00	2,0E-06	
1.25	1,0E-04	4,6E-04	2,8E-04	4,8E-04	2,0E-04	0,0015		7,6E-05		1,9E-05	
2.5	1,6E-04	1,0E-03	1,6E-04	5,9E-04	8,5E-04	0,0028		1,4E-04		2,3E-05	
5	6,6E-03	3,6E-03	1,9E-03	2,8E-03	2,3E-03	0,0172		8,6E-04		-3,2E-05	

**Tabla 3. 19:** Origen de la varianza entre días SDCB. Prueba F para comprobar si hay diferencias entre grupos

$(L_i \text{ prom} - L \text{ prom})^2$					SDC <sub>B</sub>	v1 = k-1	DCM <sub>B</sub>	F <sub>obs</sub> =DCM <sub>B</sub> /DCM <sub>w</sub>	(alfa=0,05; v1=2; v2=27)	
1,2E-05	8,5E-07	2,3E-07	6,4E-09	1,5E-05	1,4E-04	4.00	3,6E-05	1,40	F <sub>tab</sub> =2.86 6	Sí → no existen diferencias entre grupos
6,7E-05	1,9E-05	2,6E-06	2,0E-06	4,6E-05	6,9E-04		1,7E-04	2,25		Sí → no existen diferencias entre grupos
1,0E-04	2,5E-05	9,0E-06	4,0E-08	6,4E-05	1,0E-03		2,5E-04	1,82		Sí → no existen diferencias entre grupos
4,8E-05	2,5E-04	1,8E-05	1,3E-05	2,3E-04	2,8E-03		7,0E-04	0,81		Sí → no existen diferencias entre grupos

Para calcular la desviación estándar de repetibilidad y reproducibilidad se utilizaron las ecuaciones 19 y 20 mencionadas en el capítulo dos, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 3. 20:** Desviación estándar de reproducibilidad y coeficiente de variación

Reproducibilidad	Coeficiente de variación
S <sub>R</sub> raíz(DCM <sub>w</sub> + SL <sup>2</sup> )	% RSD = (S <sub>R</sub> /L <sub>prom</sub> )*100
5,2E-03	4,93
9,8E-03	3,66
1,3E-02	2,40
2,9E-02	2,81

**Tabla 3. 21:** Desviación estándar de repetibilidad y coeficiente de variación

Repetibilidad	Coefficiente de variación
<b>S<sub>r</sub> raíz(DCM<sub>w</sub>)</b>	<b>% SRD = (S<sub>r</sub>/L<sub>prom</sub>)*100</b>
0,01	4,74
0,01	3,27
0,01	2,23
0,03	2,86
<b>S raíz(DCM<sub>B</sub>)</b>	<b>% SRD = (S/L<sub>prom</sub>)*100</b>
0,01	5,62
0,01	4,92
0,02	3,00
0,03	2,58
<b>S<sub>T</sub>=raíz(DCM<sub>T</sub>)</b>	<b>% SRD = (S<sub>T</sub>/L<sub>prom</sub>)*100</b>
0,01	4,90
0,01	3,60
0,01	2,37
0,03	2,81

### 3.3.3. Resultados para el dióxido de azufre

A partir de las lecturas de las absorbancias de cada uno de los estándares se realizó el análisis de varianza ANOVA. Para determinar la reproducibilidad y repetibilidad se determinó el promedio de las lecturas y de las varianzas por día. Así:

**Tabla 3. 22:** Promedio de lecturas por día

Concentración	Promedio de absorbancias					Media general
<b>0,50</b>	0,013	0,013	0,014	0,014	0,013	0,013
<b>1,25</b>	0,023	0,024	0,023	0,024	0,023	0,023
<b>2,50</b>	0,047	0,047	0,048	0,049	0,047	0,048
<b>5,00</b>	0,104	0,105	0,109	0,107	0,104	0,106

**Tabla 3. 23:** Prueba de la homogeneidad de las varianzas

Concentración	Varianza de los datos por día						Suma de las varianzas	$v = P - 1$	Gexp.	Gmax (4,5 alfa 0,05)
0.5	3,0E-07	3,0E-07	3,0E-07	7,0E-07	5,0E-07	2,1E-06	4.00	0,333	Gtab=0,5441	Sí → varianzas homogéneas
1.25	1,7E-06	7,0E-07	1,3E-06	7,0E-07	7,0E-07	5,1E-06		0,333		Sí → varianzas homogéneas
2.5	2,2E-06	1,7E-06	1,8E-06	1,3E-06	3,5E-06	1,1E-05		0,333		Sí → varianzas homogéneas
5	1,4E-05	1,7E-05	5,3E-06	7,3E-06	1,2E-05	5,4E-05		0,308		Sí → varianzas homogéneas

**Tabla 3. 24:** Origen de la varianza dentro del grupo SDCw

Concentración	$\Sigma(L_{ij} - Liprom)^2$						SDC <sub>w</sub>	$v_2 = n - k$	DCM <sub>w</sub>	p	$VL = SL^2 = (DCM_B - DCM_w) / p$ ( $=0$ si $< 0$ )
0.5	1,2E-06	1,2E-06	1,2E-06	2,8E-06	2,0E-06	8,4E-06	20.00	4,2E-07	5.00		-3,2E-08
1.25	6,8E-06	2,8E-06	6,0E-06	3,6E-06	2,8E-06	2,2E-05		1,1E-06			-1,4E-07
2.5	8,8E-06	6,8E-06	7,2E-06	5,2E-06	1,4E-05	4,2E-05		2,1E-06			-3,7E-07
5	5,4E-05	6,7E-05	2,1E-05	2,9E-05	4,6E-05	2,2E-04		1,1E-05			-2,0E-06

**Tabla 3. 25:** Origen de la varianza entre días SDCB del SO<sub>2</sub>. Prueba F para comprobar si hay diferencias entre grupos

(Li prom - L prom)^2					SDC <sub>B</sub>	v1 = k-1	DCM <sub>B</sub>	F <sub>obs</sub> =DCM <sub>B</sub> /DCM <sub>w</sub>	(alfa=0,05; v1=2; v2=27)	
6,4E-09	6,4E-09	7,8E-08	1,4E-08	1,0E-07	1,0E-06	4.00	2,6E-07	0,32	F <sub>tab</sub> =2.86 6	Sí → no existen diferencias entre grupos
0,0E+00	0,0E+00	1,6E-07	1,6E-07	0,0E+00	1,6E-06		4,0E-07	0,53		Sí → no existen diferencias entre grupos
6,4E-09	6,4E-09	1,4E-08	1,0E-07	7,8E-08	1,0E-06		2,6E-07	1,14		Sí → no existen diferencias entre grupos
4,0E-08	1,6E-07	1,6E-07	1,6E-07	4,0E-08	2,8E-06		7,0E-07	1,21		Sí → no existen diferencias entre grupos

Para calcular la desviación estándar de repetibilidad y reproducibilidad se utilizaron las ecuaciones 19 y 20 mencionadas en el capítulo dos, obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 3. 26:** Desviación estándar de reproducibilidad y coeficiente de variación

Reproducibilidad	Coefficiente de variación
S <sub>R</sub> raíz(DCM <sub>w</sub> + SL <sup>2</sup> )	% RSD = (S <sub>R</sub> /L <sub>prom</sub> )*100
6,2E-04	4,64
9,8E-04	4,68
1,3E-03	4,64
3,0E-03	4,08

**Tabla 3. 27:** Desviación estándar de repetibilidad y coeficiente de variación

Repetibilidad	Coefficiente de variación
<b>S<sub>r</sub> raíz(DCM<sub>w</sub>)</b>	<b>% SRD = (S<sub>r</sub>/L<sub>prom</sub>)*100</b>
6,5E-04	4,99
1,0E-03	4,91
1,4E-03	4,57
3,3E-03	4,00
<b>S raíz(DCM<sub>B</sub>)</b>	<b>% SRD = (S/L<sub>prom</sub>)*100</b>
5,1E-04	2,84
6,3E-04	3,58
5,1E-04	4,88
8,4E-04	4,41
<b>S<sub>T</sub>=raíz(DCM<sub>T</sub>)</b>	<b>% SRD = (S<sub>T</sub>/L<sub>prom</sub>)*100</b>
6,3E-04	4,70
9,9E-04	4,72
1,3E-03	4,63
3,0E-03	4,07

### 3.4. Exactitud del método (porcentaje de recuperación)

A partir de la ecuación 22 se calculó el porcentaje de recuperación de cada contaminante.

#### 3.4.1. Exactitud del ozono

En la tabla 3.28 se ilustran los resultados de los porcentajes de recuperación (%R)

**Tabla 3. 28:** Porcentaje de recuperación

C(ug/m3) O3	Datos secret. (Material de referencia) (ug/m3)	%R.(cap./patrón)*100
25,68	27,59	93,07
24,10	27,59	87,36
26,04	27,59	94,38
26,04	27,59	94,38
30,83	34,02	90,64
29,63	34,02	87,11
33,24	34,02	97,71
35,04	34,02	103,00
25,05	27,89	89,82
25,44	27,89	91,22
26,42	27,89	94,73
22,90	27,89	82,10
29,30	29,26	100,12
29,10	29,26	99,43
29,70	29,26	101,50
28,29	29,26	96,66
<b>Promedio</b>		<b>93,95</b>

**3.4.2. Exactitud del dióxido de nitrógeno**

En la tabla 3.29 se ilustran los resultados de los porcentajes de recuperación (%R)

**Tabla 3. 29:** Porcentaje de recuperación

C(ug/m3) NO2	Datos secret. (Material de referencia) (ug/m3)	%R.(cap./patrón)*100
25,89	25,32	102,27
25,40	25,32	100,34
23,94	25,32	94,55
23,55	24,10	97,71
23,02	24,10	95,54
23,02	24,10	95,54
21,21	20,52	103,36

continúa→

C(ug/m3) NO2	Datos secret. (Material de referencia) (ug/m3)	%R.(cap./patrón)*100
19,64	20,52	95,71
18,07	20,52	88,05
30,18	32,96	91,57
28,89	32,96	87,64
34,50	32,96	104,65
27,19	31,09	87,47
26,71	31,09	85,90
24,77	31,09	79,66
<b>Promedio</b>		94,00

### 3.4.3. Exactitud del dióxido de azufre

En la tabla 3.30 se ilustran los resultados de los porcentajes de recuperación (%R)

**Tabla 3. 30:** Porcentaje de recuperación

C(ug/m3) SO2	Datos secret. (Material de referencia) (ug/m3) SO2	%R.(cap./patrón)*100
3,33	3,82	87,22
3,33	3,82	87,22
3,75	3,82	98,12
2,99	3,40	88,21
3,42	3,40	100,79
3,44	3,40	101,18
1,99	2,07	95,97
1,99	2,07	95,97
1,99	2,07	95,97
2,92	3,44	84,92
2,92	3,44	84,92
2,92	3,44	84,92
3,73	4,48	83,28
4,14	4,48	92,53
3,73	4,48	83,28
<b>Promedio</b>		90,97



### 3.5. Incertidumbre del método

#### 3.5.1. Incertidumbre del ozono

En la tabla 3.31 se muestra las incertidumbres del método y en la tabla 3.32 se indica la incertidumbre total y el porcentaje de la incertidumbre del método de captación pasiva para ozono.

**Tabla 3. 31:** Incertidumbres del método.

Concentración ppm	0,5		1,25		2,5		5	
incertidumbre	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>
precisión	1,50E-04	2,24E-08	2,33E-04	5,44E-08	4,56E-04	2,08E-07	1,37E-03	1,87E-06
calibración	0,01	0,0002	0,03	0,0009	0,06	0,0034	0,12	0,0134
Incertidumbre vial	0.03625	0.00131	0.090625	0.0082128	0.18125	0.03285	0.3625	0.131406

**Tabla 3. 32:** Incertidumbre total del método.

Incertidumbre expandida		
Concentración	U	%U
0,5	0,08	15,4
1,25	0,19	15,2
2,5	0,38	15,2
5	0,76	15,2

#### 3.5.2. Incertidumbre del dióxido de nitrógeno

En la tabla 3.33 se muestra las incertidumbres del método y en la tabla 3.34 se indica la incertidumbre total y el porcentaje de la incertidumbre del método de captación pasiva para el dióxido de nitrógeno.

**Tabla 3. 33:** Incertidumbres del método.

Concentración ppm	0,5		1,25		2,5		5	
incertidumbre	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>
precisión	1,0E-03	1,0E-06	1,7E-03	3,0E-06	2,4E-03	5,5E-06	2,4E-03	5,5E-06
calibración	0,01820	0,00033	0,04410	0,00194	0,08779	0,00771	0,17539	0,03076
incertidumbre del vial	0.02975	0.00089	0.07438	0.00553	0.14875	0.02213	0.29750	0.08851

**Tabla 3. 34:** Incertidumbre total del método.

Incertidumbre expandida		
Concentración	U	% U
0,5	0,07	14,0
1,25	0,17	13,8
2,5	0,35	13,8
5	0,69	13,8

### 3.5.3. Incertidumbre del dióxido de azufre

En la tabla 3.35 se muestra la incertidumbre total y en la tabla 3.36 se indica la incertidumbre expandida del método de captación pasiva para el dióxido de azufre.

**Tabla 3. 35:** Incertidumbres del método.

Concentración ppm	0,5		1,25		2,5		5	
incertidumbre	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>	u	u <sup>2</sup>
precisión	2.90E-04	8.40E-08	4.69E-04	2.20E-07	6.48E-04	4.20E-07	1.47E-03	2.17E-06
calibración	0,01	0,0002	0,04	0,0013	0,07	0,0050	0,14	0,0198
incertidumbre vial	0.023	0.000529	0.0575	0.0033063	0.115	0.013225	0.23	0.0529

**Tabla 3. 36:** Incertidumbre total del método.

<b>Incertidumbre expandida</b>		
<b>Concentración</b>	<b>U</b>	<b>%U</b>
<b>0,5</b>	0,05	11,0
<b>1,25</b>	0,14	10,8
<b>2,5</b>	0,27	10,8
<b>5</b>	0,54	10,8

### 3.6. Resultados de las mediciones

#### 3.6.1. Resultados de los gases contaminantes en la fábrica industrial

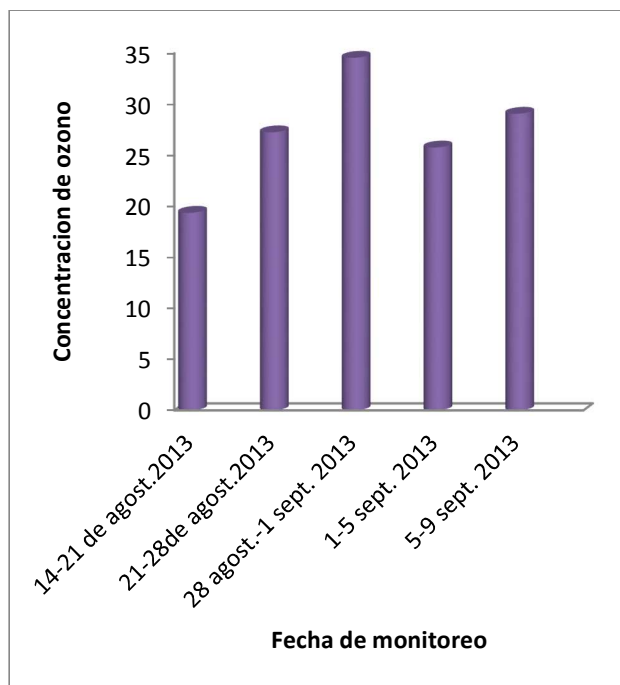
##### 3.6.1.1. Ozono

Con la utilización de las ecuaciones 5 y 6 se calculó la concentración de ozono

**Tabla 3. 37:** Resultados de monitoreo

<b>Fecha</b>	<b>Código</b>	<b>Concentración (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Promedio</b>
14-21 de agost.2013	487 AA	20,00	19,36
	488 AA	19,09	
	489 AA	18,97	
21-28 de agost.2013	490 AA	26,27	27,25
	491 AA	27,36	
	492 AA	28,12	
28 agost.-1 sept. 2013	493 AA	37,03	34,56
	494 AA	33,02	
	495 AA	33,62	
1-5 sept. 2013	496 AA	25,95	25,76
	497 AA	26,33	
	498 AA	25,01	
5-9 sept. 2013	499 AA	29,00	29,07
	500 AA	28,80	
	501 AA	29,40	

A continuación se muestra la gráfica de las concentraciones que se obtuvieron en los muestreos.



**Figura 3. 1:** Gráfica concentración promedio por día.

### 3.6.1.2. Dióxido de nitrógeno

Con la utilización de las ecuaciones 7 y 8 se calculó la concentración de dicho contaminante y se comparó con el índice de calidad del aire.

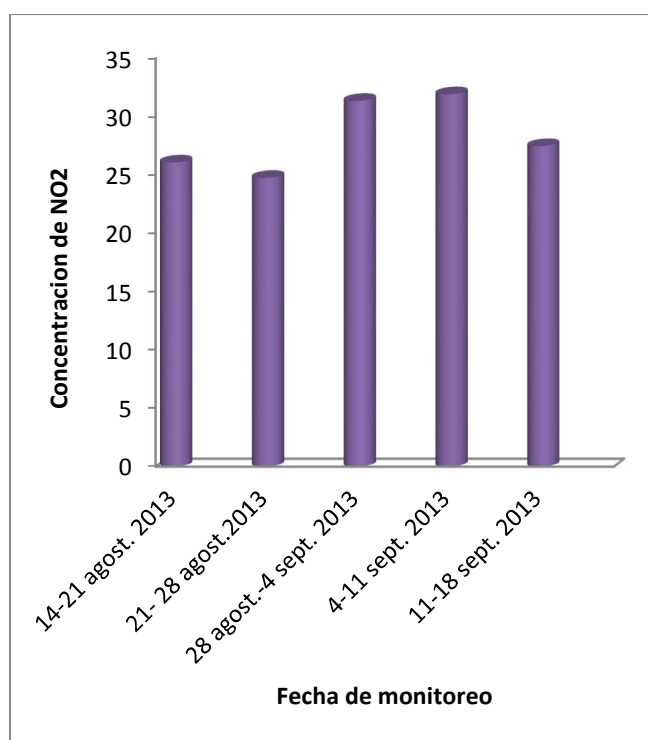
**Tabla 3. 38:** Resultados de monitoreo

Fecha	Código	Concentración (ug/m <sup>3</sup> )	Promedio
14-21 agost. 2013	XX 354	27,02	26,05
	XX 355	25,57	
	XX 356	25,57	
21- 28 agost.2013	XX 357	26,10	24,73
	XX 358	24,10	
	XX 359	24,10	

continúa→

Fecha	Código	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Promedio
28 agost.- 4 sept. 2013	XX 360	33,93	31,33
	XX 361	27,81	
	XX 362	32,26	
4-11 sept. 2013	XX 363	31,73	31,90
	XX 364	33,15	
	XX 365	30,78	
11-18 sept. 2013	XJ 366	27,94	27,45
	XJ 367	27,45	
	XJ 368	26,96	

A continuación se muestra la gráfica de las concentraciones que se obtuvieron en los muestreos.



**Figura 3. 2:** Gráfica concentración promedio por día.

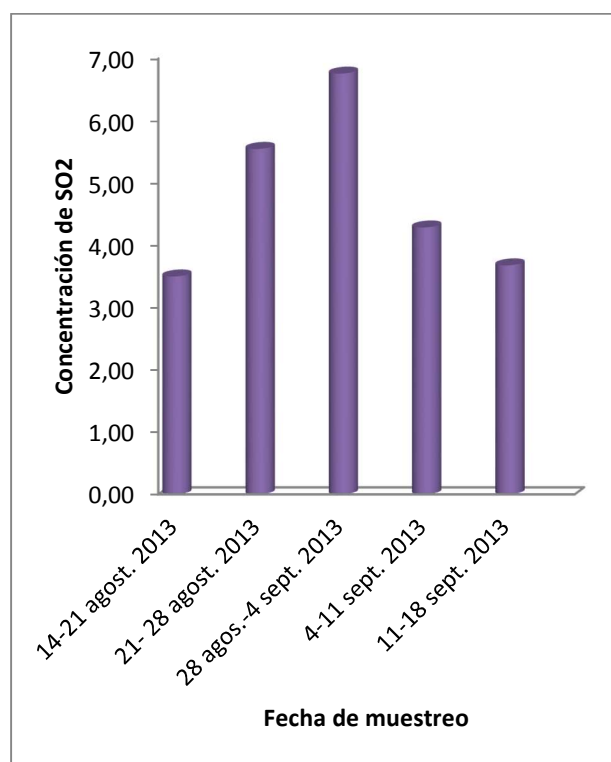
### 3.6.1.3. Dióxido de azufre

Con la utilización de la ecuación 9 se calculó la concentración de dicho contaminante y se comparó con el índice de calidad del aire.

**Tabla 3. 39:** Resultados de monitoreo

Fecha	Código	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Promedio
14-21 agost. 2013	XX 760	3,24	3,51
	XX 761	3,24	
	XX 762	4,05	
21- 28 agost. 2013	XX 763	5,12	5,55
	XX 764	6,41	
	XX 765	5,12	
28 agos.- 4 sept. 2013	XX 766	6,91	6,76
	XX 767	7,37	
	XX 768	5,99	
4-11 sept. 2013	XJ 222	4,43	4,29
	XJ 223	4,83	
	XJ 224	3,62	
11-18 sept. 2013	XJ 229	4,10	3,69
	XJ 230	3,69	
	XJ 231	3,28	

A continuación se muestra la gráfica de las concentraciones que se obtuvieron en los muestreos.



**Figura 3. 3:** Gráfica concentración promedio por día.

### 3.6.2. Resultado del muestreo microbiológico

A partir de la ecuación 10 se calculó las unidades formadoras de colonias a los 60 minutos.

**Tabla 3. 40:** Unidades formadoras de colonias a los 60 minutos.

<b>Fecha</b>	<b>TSA (bacterias)</b>	<b>SDA (hongos)</b>
23 de septiembre del 2013	34	4
	46	6
	39	5
	41	4
	25	4
24 de septiembre del 2013	23	3
	42	4
	27	3
	28	4
	40	3
25 de septiembre del 2013	40	4
	45	6
	46	4
	50	7
	46	5
26 de septiembre del 2013	36	8
	39	7
	37	6
	34	5
	30	6
27 de septiembre del 2013	36	2
	44	0
	38	2
	37	1
	34	5
<b>Promedio</b>	37.48	4,320



## **CAPÍTULO 4.**

### **DISCUSIÓN**

#### **4.1. Parámetros de validación**

Se pretendió realizar un estudio de validación para la determinación cuantitativa de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre en el aire, mediante espectrofotometría, se observó el desarrollo y cumplimiento de los siguientes parámetros establecidos: linealidad, límites de detección y de cuantificación, precisión e incertidumbre. Los cuales fueron comparados con los criterios de aceptación respectivos. A excepción de la exactitud la cual fue imposible determinar (ver apartado 4.1.3).

##### **4.1.1. Linealidad**

Se realizó la regresión lineal para tener la ecuación de la recta, de esta forma se estableció el comportamiento de la variable dependiente, que es este caso sería la absorbancia, con respecto a la variable independiente, que sería la concentración del analito de interés; además se pudo obtener la pendiente y el intercepto.

El coeficiente de correlación  $r^2$  ayudó a determinar la existencia o no de variabilidad entre las variables, al ser esta cercana a 1 no existe variabilidad significativa entre las variables (Gutiérrez & De La Vara, 2008).

El coeficiente de correlación que se obtuvo para los tres métodos de determinación de gases contaminantes ( $O_3$ ,  $NO_2$  y  $SO_2$ ) fue mayor a 0.99, lo que indica que existe una relación directa entre la concentración de los analitos de interés y la absorbancia, esto significa que estas variables son directamente proporcionales, es decir, cuando hay un aumento en la concentración del analito también hay un aumento de la absorbancia.

##### **4.1.2. Precisión (repetibilidad y reproducibilidad)**

La precisión al ser el grado de concordancia entre los resultados obtenidos, se la pudo estimar a partir de la repetibilidad que es el grado de concordancia entre resultados de mediciones sucesivas bajo las mismas condiciones de medición (mismo operador y mismo

día) y de la reproducibilidad que es la proximidad de concordancia entre resultados de mediciones sucesivas bajo condiciones de medición que cambian (día de medición) (Portuondo & Portuondo, 2010).

A partir de las desviaciones estándares de repetibilidad y de reproducibilidad se calcularon los porcentajes de los coeficientes de variación, los mismos que presentaron valores pequeños para los tres contaminantes atmosféricos. Los coeficientes de variación de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre no sobrepasaron el 5%, lo cual indica que no existe dispersión entre los datos cumpliendo con el objetivo de validación con respecto al parámetro de la precisión, demostrando que los tres métodos son precisos.

También se determinó si existían diferencias significativas entre días a partir del cálculo de la F de Fisher, planteando una hipótesis alternativa ( $H_1 = \text{No} \rightarrow$  existen diferencias entre grupos) y una hipótesis nula ( $H_0 = \text{Sí} \rightarrow$  no existen diferencias entre grupos), obteniéndose como resultados en los tres métodos (para  $O_3$ ,  $NO_2$  y  $SO_2$ ) que la F tabulada es mayor que la F calculada, confirmando que la hipótesis nula es verdadera, es decir, no existe diferencias entre los días; los valores de las mediciones realizadas son similares.

#### **4.1.3. Exactitud**

La exactitud describe cuánto una medida se aproxima a un valor verdadero. Una medida exacta es cercana al valor verdadero. (Bennett, Briggs, & Triola, 2011). Para lo cual se necesitaba un sistema de atmósferas controladas, el cual permite que se forme una mezcla entre el aire y el material de referencia (ver anexo 17). Lastimosamente, los laboratorios ambientales de nuestro país carecen de dicho sistema, con lo cual no fue posible establecer si la medida de los captadores es exacta. Sin embargo, se realizó el monitoreo cerca de la estación Centro de la Secretaría del Ambiente para poder comparar los resultados obtenidos con los captadores pasivos y los datos provenientes de dicha estación (datos que fueron utilizados como material de referencia). A partir del monitoreo mencionando anteriormente, se calculó el porcentaje de recuperación de los tres métodos para poder determinar la concentración de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre. Cabe recalcar que el factor de recuperación del analito con este tipo de captadores debe ser como mínimo el 75% o superior. (Delgado, 2005)

#### **4.1.3.1. Ozono**

El porcentaje de recuperación calculado a partir de los datos de la Secretaría del Ambiente fue 93,95, lo que significa que un 6,05% de la cantidad de ozono que ha reaccionado no se recupera del captador.

#### **4.1.3.2. Dióxido de nitrógeno**

El porcentaje de recuperación calculado a partir de los datos de la Secretaría del Ambiente fue 94, lo que significa que un 6% de la cantidad de dióxido de nitrógeno que ha reaccionado no se recupera del captador.

#### **4.1.3.3. Dióxido de azufre**

El porcentaje de recuperación calculado utilizando los datos de la Secretaría del Ambiente fue 90,97, lo que significa que un 7% de la cantidad de dióxido de azufre que ha reaccionado no se recupera del captador.

#### **4.1.4. Incertidumbre**

La incertidumbre indica que para un mensurando y su resultado de medición no hay solo un valor, sino un número infinito de valores dispersos alrededor del resultado que con distintos grados de credibilidad pueden ser atribuidos al mensurando (Sáez & Font, 2001). El valor de la incertidumbre expandida es usualmente utilizado para expresar los resultados de un método con un nivel de confianza del 95% de que su valor verdadero se encuentre dentro de dicho nivel de incertidumbre (Schmid & Lazos, 2000).

Los resultados de la incertidumbre obtenidos en los tres métodos de captación pasiva no superan el valor establecido en los objetivos de validación (menor al 30%). Como se puede observar en las tablas 3.32, 3.34 y 3.36 correspondientes a la incertidumbre total de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre respectivamente.

#### **4.1.5. Límite de detección y cuantificación**

##### **4.1.5.1. Ozono**

Los valores de los límites de detección y cuantificación para el ozono muestran una detección del equipo a partir de 0,128 ppm y una cuantificación a partir de 0,152 ppm.

##### **4.1.5.2. Dióxido de nitrógeno**

Los valores de los límites de detección y cuantificación para el dióxido de nitrógeno muestran una detección del equipo a partir de 0,191 ppm y una cuantificación a partir de 0,217 ppm.

##### **4.1.5.3. Dióxido de azufre**

Los valores de los límites de detección y cuantificación para el dióxido de nitrógeno muestran una detección del equipo a partir de 0,744 ppm y una cuantificación a partir de 0,884 ppm.

El método para determinar ozono y dióxido de nitrógeno es capaz de cuantificar de manera confiable cantidades mínimas de estos dos compuestos. El límite de detección y cuantificación del método para determinar dióxido de azufre son más altos que los límites de las otras técnicas debido a que el método de precipitación con cloruro de bario se usa para concentraciones entre 1 y 40 mg/l. (Castro, y otros, 1996)

#### **4.2. Muestreo**

##### **4.2.1. Gases contaminantes**

###### **4.2.1.1. Ozono**

Según la OMS el límite permisible del ozono es 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (ver anexo 9). Aunque los resultados obtenidos en el muestreo no superan el límite establecido, en el muestreo realizado del 28 de agosto al 1 de septiembre se obtuvo un valor de 34,56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; que es el valor más alto que se obtuvo en el monitoreo. Este resultado se debió a una mayor presencia de luz solar ocasionándose así más reacciones fotoquímicas de contaminantes precursores de ozono troposférico como son los óxidos de nitrógeno y los compuestos

orgánicos volátiles. Para controlar los niveles de ozono se hace necesario controlar las emisiones de los gases precursores.

#### **4.2.1.2. Dióxido de nitrógeno**

Los resultados del monitoreo muestran que los valores obtenidos no superan el límite establecido que es de  $40 \text{ ug/m}^3$  según la OMS (ver anexo 9), como se puede observar en la tabla 3.38. El aumento de este contaminante pudo deberse a la presencia de una mayor cantidad de automotores por el inicio del periodo académico a inicios del mes de septiembre.

#### **4.2.1.3. Dióxido de azufre**

Los resultados muestran que los valores obtenidos en el monitoreo están muy por debajo del límite establecido que es de  $50 \text{ ug/m}^3$  según la OMS (ver anexo 9), como se puede observar en la tabla 3.39.

Ninguno de los tres gases contaminantes superó el límite permisible de la OMS debido a que el monitoreo fue realizado en verano, época en la cual la velocidad del viento es más alta, lo que indica que las emisiones de la fábrica posiblemente se transportaron hacia otro sector.

#### **4.2.2. Monitoreo microbiológico**

Según la EPA (2003), el número de colonias no puede superar las 15 colonias por placa en un tiempo de 15 minutos, haciendo una relación se puede decir que las UFC no pueden superar las 60 colonias por placa en 60 minutos. Si es que se excede este número se debe hacer una investigación para encontrar la posible fuente de contaminación. Los resultados de la tabla 3.40 muestran que los valores obtenidos en el monitoreo no superan las 60 colonias por placa.

## **CAPÍTULO 5.**

### **CONCLUSIONES**

Se logró cumplir con los siguientes parámetros de validación: límite de detección y cuantificación, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), intervalo de trabajo, selectividad del método, linealidad e incertidumbre del método para medir gases contaminantes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ ) mediante captadores pasivos determinando y demostrando el cumplimiento de los parámetros antes mencionados, con excepción del parámetro de exactitud (porcentaje de recuperación).

Se estableció que la linealidad de los tres métodos de captación pasiva para la determinación de ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre es mayor a 0.99, concluyendo que los tres métodos poseen una alta relación entre la concentración del analito y la absorbancia.

Se concluyó que los métodos pueden detectar y cuantificar cantidades pequeñas de los tres compuestos ya que los límites de detección y cuantificación determinados son menores a 1 ppm.

Los tres métodos demostraron ser precisos ya que los coeficientes de variación de repetibilidad y reproducibilidad son menores al 5%.

Se concluyó que la incertidumbre expandida de los tres métodos que tiene el 95% de confianza, tiene valores menores al 30% cumpliendo con lo planteado.

Se midieron los gases contaminantes  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  mediante los captadores pasivos Radiello® en la fábrica industrial ubicada en el sector de los Dos Puentes, en el cantón Quito, en la provincia de Pichincha, concluyendo que los resultados obtenidos en el monitoreo están por debajo de los límites permisibles.

Se realizó el análisis microbiológico mediante el método QC-02-04. Standard Operating Procedure for Air/Surface Monitoring of Microbiology Laboratories de la EPA en aire-ambiente, concluyendo que la cantidad de microorganismos presentes en el comedor están por debajo de la norma establecida por la EPA.

## **CAPÍTULO 6.**

### **RECOMENDACIONES**

Realizar cada procedimiento paso a paso para garantizar que los resultados sean confiables.

Hacer verificaciones de las curvas de calibración hechas, de los equipos o su calibración para garantizar que las incertidumbres no se encuentren fuera de los límites fijados.

Realizar mantenimientos periódicos de los equipos para garantizar que los resultados obtenidos son reales.

Determinar la exactitud del método haciendo pruebas con un sistema de atmósferas controladas.

Es preciso que en los muestreos se tome en cuenta la temperatura para poder realizar los cálculos respectivos.

Se recomienda tomar en cuenta la humedad y la velocidad del viento a la que están siendo sometidos los captadores durante el monitoreo para obtener resultados confiables.

Realizar mediciones periódicas de los tres gases contaminantes y de los microorganismos en la fábrica industrial.

Es necesario controlar las emisiones de los óxidos de nitrógeno y de los compuestos orgánicos volátiles a fin de tener una disminución en la generación de ozono troposférico.



Realizar una investigación más profunda de los microorganismos presentes en el comedor de la fábrica a fin de que se haga una identificación del tipo de microorganismo que se trata.

## CAPÍTULO 7.

### BIBLIOGRAFÍA

- Alberdi, N. (2013). Toma de muestras para el control microbiológico del aire interior. *Biotecnología Hospitalaria*, 29.
- Asurza, H. (2006). *Glosario básico de términos estadísticos*. Obtenido de INEI: [http://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones\\_digitales/Est/Lib0900/Libro.pdf](http://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib0900/Libro.pdf)
- Baeza, A., González, E., & Miñana, A. (2001). *El benceno en el aire de la ciudad de Murcia: Proyecto LIFE-MACBETH*. Murcia: Universidad de Murcia.
- Bedoya, F. (2009). *Homologación de métodos de análisis físico químicos empleados en Postobón S.A. para materias primas y producto terminado y validación del método para la determinación de grados brix*. Medellín: Universidad de Antioquia.
- Bennett, F., Briggs, W., & Triola, M. (2011). *Razonamiento estadístico*. México: Pearson.
- Cabildo, M., Cornago, M., Escolástico, C., Esteban, S., López, C., & Sanz, D. (2013). *Bases químicas del medio ambiente*. Madrid: UNED.
- Camaró, M., Catalá, V., Cardona, C., Martínez, R., & Olmos, P. (2013). *Validación y verificación analítica de los métodos microbiológicos*. Obtenido de SEIMC: <https://www.seimc.org/contenidos/documentoscientificos/procedimientosmicrobiologia/seimc-procedimientomicrobiologia48.pdf>
- Campos, I. (2000). *Saneamiento Ambiental*. Costa Rica: EUNED.
- Casado, E., Durán, P., Miró, T., & Paredes, A. (2012). *Operaciones básicas de laboratorio*. Madrid: Paraninfo.
- Cordero, E., & Manrique, J. (2009). *Evaluación del efecto de la electrocoagulación en la disminución de la carga contaminante en aguas residuales*. Maracaibo: Universidad Rafael Urdaneta.
- Crubellati, R., & Di Risio, C. (2009). *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas*. Buenos Aires: CYTED.

- Delgado, J. (21 de enero de 2005). *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposféricos y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea*. Obtenido de Repositori Universitat Jaume I: <http://repositori.uji.es/xmlui/handle/10234/29678?locale-attribute=en>
- Diadora, C. (2009). *Ciencias de la tierra y medioambientales*. España: McGraw-Hill.
- Díaz, R. (septiembre de 1995). *Contaminación del aire*. Obtenido de Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental: <http://www.bvsde.paho.org/bvsci/e/fulltext/cuadref/cuadref.pdf>
- Díaz, V., & López, D. (2012). *Informe de calidad del aire*. Obtenido de Secretaría del Ambiente: <http://190.152.144.74/paginas/articulos.html>
- DIGESA, D. G. (2005). *Protocolo de monitoreo de la calidad del aire y gestión de los datos*. Obtenido de Ministerio de Salud del Perú: [http://www.digesa.sld.pe/norma\\_consulta/protocolo\\_calidad\\_de\\_aire.pdf](http://www.digesa.sld.pe/norma_consulta/protocolo_calidad_de_aire.pdf)
- Doménech, X. (2000). *Química atmosférica. Origen y efectos de la contaminación*. Madrid: Miraguano.
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., Soto, M., . . . Sandoval, S. (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: aspectos generales sobre la validación de métodos*. Santiago: Instituto de Salud Pública.
- Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., & Greenberg, A. (2005). *Standard Methods for the examination of water & wastewater*. Washington D.C: APHA.
- Emberson, L., Fuhrer, J., Ainsworth, L., & Ashmore, M. (2011). *Biodiversity and Ground-level Ozone*. Obtenido de Convention on Biological Diversity: <https://www.cbd.int/doc/emerging-issues/Emberson-et-al-Biodiversity-and-Ground-level-Ozone-2011-013-en.pdf>
- Environmental Protection Agency, E. (22 de marzo de 2003). *Standard Operating Procedure for Air/Surface Monitoring of Microbiology Laboratories*. Obtenido de <http://www.epa.gov/opp00001/methods/atmpmethods/QC-02-03.pdf>
- Esteve, V. (18 de febrero de 2009). *Medida de contaminantes atmosféricos: métodos difusivos pasivos frente a métodos convencionales*. Obtenido de Universidad Politécnica de Valencia: <http://www.upv.es/upl/U0455041.pdf>

- Eurachem. (2005). *Métodos analíticos adecuados a su propósito*. México: Eurachem.
- Floría, P. (2007). *Gestión de la higiene industrial en la empresa*. Madrid: FC.
- Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS. (2006). *Radiello Manual*. Padova: Centro di Ricerche Ambientali.
- Gallego, A., González, I., Sánchez, B., Fernández, P., Garcinuño, R., Bravo, J., . . . Durand, J. (2012). Contaminación atmosférica. En *La atmósfera* (págs. 16, 22). Madrid: UNED.
- Gella, J. (2012). *Trazabilidad e incertidumbre de la medición en el laboratorio clínico*. Obtenido de International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine:  
<http://www.ifcc.org/media/216090/Trazabilidad%20e%20incertidumbre.pdf>
- Gella, J., Canalias, F., Izquierdo, S., Martínez, V., & Sánchez, M. (2009). Recomendaciones para la estimación de la incertidumbre de medida en el laboratorio clínico . *Sociedad Española de Bioquímica Clínica y Patología Molecular*, 28, 29.
- Gerboles, M., Detimmerman, F., Amantini, L., & De Saeger, E. (2000). *Validation of Radiello Diffusive Sampler for Monitoring NO2 in Ambient Air*. Italia: European Communities.
- Grau, M., & Grau, M. (2006). Riesgos ambientales en la industria. En *Principales contaminantes, sus fuentes y efectos* (págs. 29-32). Madrid: UNED.
- Green, J., & Sánchez, S. (2012). La Calidad del Aire en América Latina. En *Información de los principales contaminantes del aire* (pág. 3). Washington D.C.: Clean Air Institute.
- Gutiérrez, H., & De La Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México D.F.: Mc Graw Hill.
- Harris, D. (2001). *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona: Reverté S.A.
- Henry, G., & Heinke, G. (1999). Ingeniería ambiental. En W. Moroz, *Contaminación del aire* (págs. 275-276, 492-500). México: Prentice Hall.
- ICONTEC. (2005). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*. Bogotá: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.

- INE. (2011). Guía para evaluar los impactos en la salud por la instrumentación de medidas de control de la contaminación atmosférica. En *Ozono troposférico* (págs. 58, 59). México D.F.: Instituto Nacional de Ecología.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (febrero de 1998). *Protocolo de validación para la determinación de gases y vapores orgánicos en aire mediante su captación en muestreadores pasivos*. Obtenido de Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales España: [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/PV/PV\\_II298.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/PV/PV_II298.pdf)
- IUPAC. (1995). *Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities*. Gran Bretaña: Pure & Appl. Chem.
- Llaneza, F., Menéndez, F., Fernández, F., Vázquez, I., Rodríguez, J., & Espeso, M. (2009). *Formación superior en prevención de riesgos laborales*. Valladolid: Lex Nova.
- Mahajan, S. (2009). Air Pollution Control. Environmental Engineering Series. En *Air Pollution: Impact, Legislation and Standards* (págs. 19-23). Nueva Delhi: TERI Press.
- Manahan, S. (2007). Introducción a la química ambiental. En *Química ambiental de la atmósfera* (págs. 356, 391-392). México D.F.: Reverté.
- Márquez, D., Pabón, A., Blair, S., López, C., & Morales, G. (2004). Desarrollo de un método de análisis para la determinación de mefloquina en sangre humana secada sobre papel filtro por cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta. *Redalyc*, 65.
- Mastromónaco, G. (26 de octubre de 2010). *Procedimiento específico. Diseño estadístico del ensayo de aptitud*. Obtenido de Instituto Nacional de Tecnología Industrial: [http://www.inti.gob.ar/interlaboratorios/pdf/PS03diseno\\_estadistico.pdf](http://www.inti.gob.ar/interlaboratorios/pdf/PS03diseno_estadistico.pdf)
- Ministerio del Ambiente. (2010). *Plan Nacional de la Calidad del Aire*. Obtenido de <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/10/libro-calidad-aire-1-final.pdf>
- Molina, L. (2005). *La calidad del aire en la megaciudad de México: un enfoque integral*. México D.F.: Fondo de cultura económica.

- Morales, I., Blanco, V., & García, A. (diciembre de 2010). *Calidad del aire interior en edificios de uso público*. Obtenido de Comunidad de Madrid: [www.madrid.org/cs/Satellite?c=PTSA\\_Multimedia\\_FA&cid](http://www.madrid.org/cs/Satellite?c=PTSA_Multimedia_FA&cid).
- Morante, S., Sierra, I., & Del Hierro, I. (2007). Desarrollo de métodos analíticos para la separación quiral y su aplicación al estudio de procesos de síntesis asimétrica. En *Desarrollo y validación de un método analítico para la determinación de los enantiómeros de glicidol en procesos de epoxidación asimétrica utilizando HPLC-MS con ionización química a presión atmosférica en fase normal* (págs. 27, 42). Madrid: Dykinson.
- Mosquera, D. (24 de julio de 2012). *Estandarización de un método para la cuantificación de pesticidas organoclorados y organofosforados en suelos por cromatografía de gases con detectores*. Obtenido de Universidad Tecnológica de Pereira: <http://recursosbiblioteca.utp.edu.co/tesis/textoyanexos/62816842M912.pdf>
- Muñoz, A., Quiroz, C., & Paz, J. (agosto de 2006). *Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud en adultos que laboran a diferentes niveles de exposición*. Obtenido de Universidad de Antioquia: <http://guajiros.udea.edu.co/fnsp/cvsp/Efectos%20de%20la%20contaminacion%20atmosferica.pdf>
- Naciones Unidas. (2012). Medio ambiente para el futuro que queremos. *Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo Sostenible* (pág. 42). Río de Janeiro: Novo Art. S.A.
- NATA. (enero de 2014). *Calibration ISO/IEC 17025 Application Document*. Obtenido de National Association of Testing Authorities: [http://www.nata.com.au/nata/phocadownload/publications/Accreditation\\_criteria/ISO-IEC-17025/Calibration/Calibration-ISO-IEC-17025-Application-Document.pdf](http://www.nata.com.au/nata/phocadownload/publications/Accreditation_criteria/ISO-IEC-17025/Calibration/Calibration-ISO-IEC-17025-Application-Document.pdf)
- Oliva, P., García, K., Cortez, K., Dávila, R., Alfaro, M., & Duke, V. (agosto de 2001). *Programa Aire Puro. Monitoreo del Aire. Manual de Laboratorio*. Obtenido de Biblioteca virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental: <http://www.bvsde.paho.org/bvsci/e/fulltext/manualab/manual.pdf>

- Organismo de Acreditación Ecuatoriano - OAE. (2005). *Criterios generales. Acreditación de laboratorios de ensayo y calibración. Norma NTE INEN ISO/IEC 17025*. Quito.
- Ospino, G. (7 de febrero de 2013). *Validación secundaria del método FPM*. Obtenido de Academia.edu:  
[http://www.academia.edu/4290912/VALIDACION\\_SECUNDARIA\\_DEL\\_METODO\\_FPM](http://www.academia.edu/4290912/VALIDACION_SECUNDARIA_DEL_METODO_FPM)
- Pazmiño, K. (2013). *Validación de los métodos de ensayo de sal en crudo, sedimentos por extracción y azufre en el petróleo crudo y sus derivados*. Obtenido de Universidad Central del Ecuador: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/893/1/T-UCE-0017-20.pdf>
- Pérez, H., & Sánchez, V. (2010). Propuesta de diseño de monitoreo ambiental microbiológico para diagnóstico de niveles de contaminación en áreas de procesamiento aséptico. *Redalyc*, 11.
- Pérez, P., González, E., & Miñana, A. (1993). *Muestreo de Contaminantes en Aire por Captación Pasiva*. murcia: Poblagrafic.
- Polo, M. (2007). Desarrollo de nuevos métodos de microextracción en fase sólida para la determinación de contaminantes emergentes en matrices acuosas. En *Validación* (pág. 109). Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela.
- Portuondo, Y., & Portuondo, J. (2010). *La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición*. Obtenido de ITESCAM: <http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r82277.PDF>
- Quesada, S. (2007). Manual de experimentos de laboratorio para bioquímica. En *Espectrofotometría* (pág. 9). Costa Rica: EUNED.
- Rey, F., & Velazco, E. (2007). Calidad de ambientes interiores. En *Métodos y equipos de medida para la detección de factores contaminantes* (pág. 188). Madrid: Paraninfo.
- Rodríguez, E., Gamboa, M., Hernández, F., & García, J. (2005). Bacteriología General. Principios y Prácticas de Laboratorio. En *Determinación del crecimiento bacteriano* (pág. 177). Costa Rica: Universidad de Costa Rica.

- Rodríguez, G. (2011). *Criterios para la validación de métodos físico químicos*. Secretaría de Salud.
- Rosas, I., Cravioto, A., & Ezcurra, E. (2004). Microbiología ambiental. En *Bacterias en la atmósfera* (págs. 15-39). México: INE.
- Rubiano, C. (3 de septiembre de 2013). *Un plan de gestión para la prevención y control de la contaminación del aire por BTX (Benceno, Tolueno, Xileno) en el área metropolitana del Valle de Aburrá*. Obtenido de Universidad Nacional de Colombia: <http://www.bdigital.unal.edu.co/9931/1/52789915.2013.pdf>
- Sáez, S., & Font, L. (febrero de 2001). *Incertidumbre de la medición: teoría y práctica*. Obtenido de L&S CONSULTORES C.A.: <http://www.lysconsultores.com/Descargar/IMTP.pdf>
- Sans, R., & Ribas, J. (1989). *Ingeniería ambiental: contaminación y tratamientos*. Barcelona: Marcombo.
- Schmid, W., & Lazos, R. (mayo de 2000). *Guía para estimar la incertidumbre de la medición*. Obtenido de Centro Nacional de Metrología: <http://www.paginaspersonales.unam.mx/files/473/Asignaturas/78/Archivo1.23.pdf>
- Secretaría del Ambiente Quito. (2013). *Reporte de datos diarios*. Obtenido de <http://190.152.144.75/reportes/Reporte10MinutoGraph.aspx>
- Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo. (2013). *SENPLADES*. Obtenido de Plan Nacional del Buen Vivir: <http://www.buenvivir.gob.ec/versiones-plan-nacional>
- Sierra, I., Pérez, D., Gómez, S., & Morante, S. (2010). *Análisis Instrumental, Volumen I*. España: Netbiblo.
- Solís, L., & López, J. (2003). Principios básicos de contaminación ambiental . En *Contaminación atmosférica* (págs. 191-194). Toluca: UAEM.
- Spedding, D. (1981). Contaminación atmosférica. En *Atmósfera* (págs. 1-3). Barcelona: Reverté .
- Suasnavas, F. (2014). *Manual de validación*. Quito: CAMACHO-CIFUENTES Servicios Técnicos Ambientales.



- Tétrault, J. (2009). *Contaminantes*. Obtenido de Ministerio de Cultura. Argentina:  
<http://www.cultura.gob.ar/static/media/uploads/c7c2676e-07f8-450d-8432-f2dc2183442e-contaminantes.pdf>
- Texto Unificado de Legislación Ambiental-TULSMA, T. U. (s.f.). *Libro VI. Anexo 4*. Obtenido de Ecuador forestal: <http://ecuadorforestal.org/wp-content/uploads/2010/05/Libro-VI.pdf>
- Torres, D. (17 de enero de 2011). *Microorganismos del aire interno de seis sectores del mercado Modelo de Tingo María*. Obtenido de Universidad Nacional Agraria de la Selva. Perú: <http://www.unas.edu.pe/web/>
- Tortora, G., Funke, B., & Case, C. (2007). Introducción a la microbiología. En *Crecimiento microbiano* (pág. 178). Madrid: Panamericana.
- Velázquez, C. (octubre de 2010). *Microbiología del Aire*. Obtenido de Aire Limpio. España:  
[http://www.airelimpio.com/documentos\\_airelimpio/HIA06MICROBIOLOGIA.pdf](http://www.airelimpio.com/documentos_airelimpio/HIA06MICROBIOLOGIA.pdf)
- Velázquez, F. (2012). La contaminación en España: Los efectos del ozono y del cambio climático. En *El ozono* (págs. 12, 21). España: Club Universitario.