

Determinación cuantitativa de la concentración del NO₂ disuelto en agua en la síntesis del 2-(2-nitrovinil-furano)

Claudia Lago-Durán^{1*}, María Isabel Díaz-Molina¹, Zenaida Rodríguez-Negrín¹, Irenia Gallardo-Aguilar², Amalia Calvo-Alonso¹

1. Centro de Bioactivos Químicos. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

* clduran@uclv.cu

2. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

RESUMEN

En el presente trabajo se emplea el método potenciométrico de valoración ácido base para determinar en una solución líquida, la concentración total de ácidos producto de la descomposición del NO₂ (g) que se desprende de la etapa de síntesis del producto intermedio 2(2-nitrovinil-furano). La solución residual líquida que sale por el fondo de la columna de absorción se valoró con reactivo base NaOH. Con este método se obtuvo una concentración promedio de ácido nítrico de $1,3 \times 10^{-3}$ mol/L y una concentración total de ácido de $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Estos valores indican la eficiencia en el proceso de absorción. Para cuantificar y comprobar la calidad en el ambiente de trabajo se realizaron mediciones de inmisiones del gas NO₂. La concentración promedio medida para el NO₂ (g) fue de 0,04 mg/m³ y el valor de concentración máxima obtenida fue de 0,08 mg/m³, ambos valores cumplieron con los límites admisibles de exposición establecidos en la Norma Cubana NC 872: 2011 y con el tiempo de una hora de exposición establecido en la NC 1020:2014. El resultado indica que no existe contaminación ambiental en el área de trabajo y no se compromete la salud y el desempeño laboral del personal.

Palabras clave: mediciones ambientales de gases, concentración de gases, valoración potenciométrica.

ABSTRACT

In the present work, the potentiometric method of acid-base titration is used to determine in a liquid solution, the total concentration of acids product of the decomposition of NO₂ (g) that is released from the synthesis stage of intermediate 2(2-nitrovinyl-furan). The residual liquid solution leaving the bottom of the absorption column was titrated with NaOH base reagent. With this method, an average nitric acid concentration of $1,3 \times 10^{-3}$ mol/L and a total acid concentration of $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L were obtained. These values indicate the efficiency of the absorption process. In order to quantify and verify the quality in the work environment, measurements of NO₂ gas emissions were made. The average concentration measured for NO₂ (g) was 0,04 mg/m³ and the maximum concentration value obtained was 0,08 mg/m³, both values met the admissible exposure limits established in Cuban Standard NC 872 : 2011 and with the time of one hour of exposure established in NC 1020: 2014. The result indicates that there is no environmental contamination in the work area and the health and work performance of the worker is not compromised.

Key words: environmental gas measurements, gas concentration, potentiometric titration.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental puede ser entendida como un producto inevitable del progreso, como una consecuencia no deseable del desarrollo industrial

y como resultado de la masiva intervención humana en los ecosistemas (1). La contaminación del aire es actualmente uno de los problemas ambientales más severos a nivel mundial y tienen un potencial significativo en el calentamiento global. Está presente en

todas las sociedades, independientemente del nivel de desarrollo socioeconómico, y constituye un fenómeno que tiene particular incidencia sobre la salud del hombre (1, 2).

Según la definición de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, CONAMA, la contaminación atmosférica es la presencia de compuestos gaseosos o partículas, formas de energía calor o vibraciones en cantidades tales, que producen efectos nocivos para la salud del hombre, de los animales, vegetales, los materiales o el clima (3). En referencia a la contaminación del aire por productos de combustión, éstos proceden, entre otras fuentes, de vehículos, humo de cocinas y de tabaco, acompañados de partículas sólidas y gases de CO₂, CO, SO₂ y NO₂ entre otros.

La contaminación gaseosa está compuesta por material particulado (PM), compuestos volátiles y gases como dióxido y monóxido de carbono (CO₂, CO), dióxido de azufre (SO₂), óxido nítrico (N₂O) y otros producidos por procesos industriales (4). Los contaminantes primarios son los que permanecen en la atmósfera tal y como fueron emitidos por la fuente. Para fines de evaluación de la calidad del aire se consideran: óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y partículas (5).

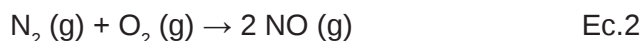
La principal fuente de NO_x estratosférico son las emisiones de N₂O en la superficie. Se ha pensado que el N₂O es principalmente un constituyente atmosférico natural, pero también se ha examinado la influencia de sus cambios en los cambios a largo plazo en las concentraciones de ozono (6). El nitrógeno es uno de los contaminantes ambientales que más influye en la salud de hombre porque forma multitud de óxidos comunes: óxido de dinitrógeno, N₂O, monóxido de nitrógeno, NO, trióxido de dinitrógeno, N₂O₃, dióxido de nitrógeno, NO₂, tetróxido de dinitrógeno, N₂O₄ y pentóxido de dinitrógeno, N₂O₅ (7).

Las emisiones de N₂O pueden estar asociadas con varios procesos en plantas de tratamiento de aguas residuales, en procesos con reacción química y existe una variación de los flujos de emisión que dependen de muchos parámetros operativos y condiciones ambientales (8).

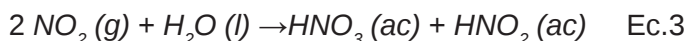
El monóxido de nitrógeno muestra gran reactividad hacia el dióxígeno, y cuando una muestra de monóxido de nitrógeno incoloro se expone al aire, se forman nubes café-rojizas de dióxido de nitrógeno (9) según la ecuación 1.



Esta molécula es un contaminante atmosférico que por lo común se forma por una reacción colateral de los gases de combustión cuando el dióxígeno y el dinitrógeno se comprimen para obtener el NO gaseoso según la ecuación 2 (9).



En la ecuación 3 se muestra cómo el dióxido de nitrógeno reacciona con agua y produce ácido nítrico y ácido nitroso.



Para la cuantificación de la concentración de los ácidos formados en agua por la descomposición del NO₂ se utiliza el método potenciométrico que se basa en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente (10).

En la actualidad el avance tecnológico y el abaratamiento de los precios ha permitido que se puedan utilizar potenciómetros de bajo costo y sea posible registrar fácilmente la variación del pH de la disolución al ir añadiendo el agente valorante. La representación del pH frente al volumen adicionado ilustra el proceso de neutralización y permite una estimación muy precisa del punto final de la valoración (11, 12).

La emisión de gases nitrosos en un ambiente de trabajo trae consigo contaminación medioambiental y riesgos prolongados por inmisión para la salud del operario del proceso. Para minimizar la contaminación en el proceso de síntesis del producto intermedio 2(2-nitrovinil-furano) se lleva a cabo un proceso de absorción del gas NO₂ y luego se realiza la medición de los mismos para cuantificar su concentración en agua. El presente trabajo se enfoca en la determinación de la concentración de ácidos en la solución de la corriente residual de la columna de absorción y en la comprobación de los niveles de emisiones con el fin de mejorar la calidad ambiental en el proceso.

MATERIALES y MÉTODOS

Medición de las inmisiones de NO₂ en el ambiente de trabajo

Existen diferentes métodos de captación de NO₂ (g) para muestreo dentro del monitoreo atmosférico, estas metodologías pueden ser divididas en cinco tipos genéricos: muestreadores pasivos, muestreadores activos, analizadores automáticos en línea, sensores remotos y bioindicadores (13).

Para la medición de las inmisiones del gas NO₂ se utiliza un sensor remoto que capta los valores de concentración del gas NO₂ en el ambiente de trabajo. Este mismo procedimiento se realizó en la etapa de síntesis química por parte de varios especialistas (14).

Durante la determinación de las mediciones de NO₂ (g), realizadas en la síntesis se obtuvo una

concentración promedio de 0,088 mg/m³ y un valor máximo de 1,407 mg/m³, valores inferiores a la Concentración Promedio Admisible (CPA) y las Concentraciones Máximas Admisibles (CMA) respectivamente, cumpliendo con los Límites Admisibles de Exposición establecidos en el anexo de la norma cubana NC 872: 2011 (15).

Para analizar el cumplimiento de la NC 1020:2014 [16] se graficaron los resultados de las inmisiones de NO₂ (figura 1), obteniéndose una concentración promedio de 0,189 mg/m³ superior a 0,16 mg/m³, incumpliendo con los requisitos establecidos en la norma, para una hora de exposición (14)

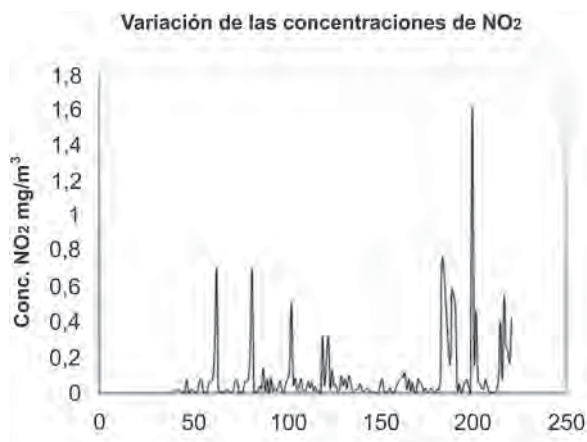


Figura 1. Comportamiento de las inmisiones de NO₂ en el ambiente de trabajo de la síntesis química.

Por la existencia de contaminación en el proceso se procede a comprobar la disolución del gas NO₂ en agua a partir de un muestreo del agua residual de la columna de absorción. Se toman tres alícuotas en frascos ámbar de 500 mL. De cada una de las muestras se toman 25 mL, se le mide el pH inicial y por valoración ácido-base con consumo de NaOH, utilizando el método potenciométrico, se determina la concentración total de ácido disuelta que corresponde con el volumen o punto final de la valoración.

Instrumentos y equipos

pH metro (PHSJ-3F)
Electrodo combinado Calomel y Ag/AgCl
Agitador magnético Retomed (AM.04)
Balanza Analítica Santorius (CP 225D)
Magnetito
Bureta 50 ml

Reactivos

Hidróxido de sodio triturado.
Ácido oxálico hidratado.
Fenolftaleína (indicador) al 1 %.
Agua destilada.

Preparación de la solución

Solución 1 estándar de ácido oxálico dihidrata-

do: se pesan 0,1 g de ácido oxálico dihidratado y se disuelven en agua destilada, enrasándose en un matraz aforado de 250 mL, quedando la solución preparada a una concentración de 0,01 mol/L.

Estandarización del NaOH con H₂C₂O₄•2H₂O

La estandarización con ácido oxálico se lleva a cabo mediante valoración con indicador (fenolftaleína al 1 %), utilizando una concentración de NaOH de 10⁻² mol/L, se pesan 0,06360 g de ácido oxálico para disolver en 100 mL y 0,101 g de NaOH para disolver en 250 mL.

Determinación de la concentración total equivalente de ácidos

Para la determinación de la concentración equivalente de ácido nítrico (ácido fuerte) se trabaja con alícuotas de 50 mL en cada una de las réplicas, se determina y se aplica la ley de la volumetría a partir del resultado de la valoración ácido-base que comprende todas las determinaciones basadas en la reacción: H⁺ + OH⁻ = H₂O. Se determina además la concentración total de ácidos presente en la muestra residual a partir de la determinación del punto final de la valoración tal y como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Determinación por volumetría de la concentración total equivalente de ácido

Nº de réplicas	V(NaOH) añadido mL	C(HNO ₃) mol/L	c (total de ácido) mol/L
1	6	0,0012	0,0018
2	6,5	0,0013	0,0020
3	6,5	0,0013	0,0023
Concentración promedio (mol/L)		0,0013	0,0020

Electrodo de referencia para medida de pH

Un electrodo de referencia debe mostrar un potencial estable, constante y reproducible, durante un largo período de tiempo y aún durante el paso de pequeñas cantidades. El electrodo de pH utilizado combina un electrodo de Calomel y un electrodo de referencia interno (Ag (s) / AgCl (s)) sumergido en un tampón con sales de Cl⁻ (pH = 7), con una membrana de vidrio (17).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la valoración ácido-base se reflejan en las figuras 2 y 3. En la figura 2 se muestra la existencia de dos concentraciones diferentes de sustancias ácidas debido a los dos saltos de pH observados. En esta valoración aparece un ácido

fuerte y ácido débil disueltos ambos en la solución residual del proceso de absorción.

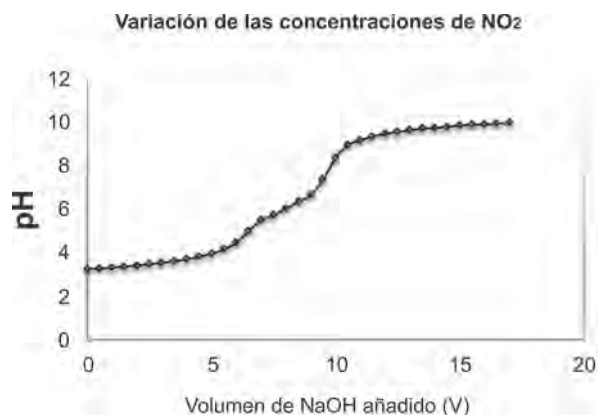


Figura 2. Valoración ácido base con respecto al volumen adicionado (V).

Para la estimación del punto final de la valoración se utiliza el método de la representación de la derivada de pH con respecto al volumen adicionado, ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$), este método debe presentar un valor máximo para el punto de inflexión de la curva pH vs V (11, 12). Este método es utilizado para comprobar la existencia de los dos ácidos que aparecen en la muestra residual. En la figura 3 se observan claramente los dos puntos de inflexión correspondientes a los valores máximos de concentración de ambas sustancias.

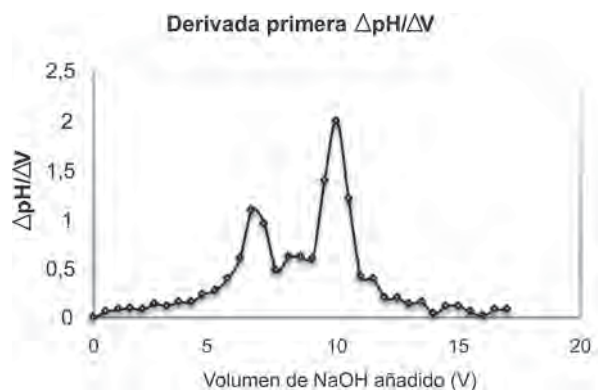


Figura 3. Método de la derivada de pH con respecto al volumen adicionado (V).

Se demuestra con este método cuantitativo de análisis que los gases nitrosos y su concentración en agua, provenientes de la síntesis química del 2-(2-nitrovinil-furano), son absorbidos por la columna rellena empleada, siendo menor la contaminación en el ambiente de trabajo y los niveles de exposición a la atmósfera.

Para comprobar la efectividad de la absorción de los gases en agua se realizan nuevas mediciones del gas NO_2 (18). Estas nuevas mediciones repor-

taron valores inferiores a la Concentración Promedio Admisible (CPA) y las Concentraciones Máximas Admisibles (CMA) respectivamente establecidos en norma cubana NC 872:2011.

Dada la permanencia de los trabajadores en el área de labor, se compararon los resultados obtenidos con la NC 1020:2014 Calidad del aire. Contaminantes. Concentraciones máximas admisibles y valores Guías en zonas habitables. Para ello, se graficaron los valores de las inmisiones, utilizando el Microsoft Office Excel 2007 (figura 4), observándose que se cumple con la Concentración Máxima Admisible (CMA) para una 1 hora de exposición establecida en la referida norma.



Figura 4. Comportamiento de las inmisiones de NO_2 , durante la síntesis química del producto.

CONCLUSIONES

1. El comportamiento de la curva de la primera derivada demostró que hay una tendencia a la aparición de dos ácidos en la corriente residual líquida en el proceso de absorción. Se demostró con este método la presencia de un ácido fuerte y un ácido débil ambos disueltos en agua por la descomposición del gas NO_2 .
2. La determinación de la concentración final de ácidos en la valoración mostró que debido a la absorción del NO_2 (g) en agua hay una menor contaminación en el ambiente de trabajo en el proceso de síntesis por lo que se logró disminuir el efecto de este gas en el ambiente de trabajo.
3. Como resultado de las nuevas mediciones realizadas en el área de trabajo no existe contaminación de dióxido de nitrógeno, en la zona de respiración del trabajador, durante la ejecución de la síntesis del producto intermedio 2(2-nitrovinil-furano) G-0.
4. Al realizar una comparación con estudios similares realizados en el año 2015, existió una disminución significativa en las inmisiones de NO_2 (g), debido a la colocación de la columna de absorción de gases que evita la propagación de los gases nitrosos causantes de la contaminación proveniente de la etapa de síntesis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto Empresarial “Mejora continua de los Procesos de Obtención de la Furfural y el Vitrofur” por el apoyo financiero parcial a esta investigación. Código del proyecto:10394,

a los trabajadores del taller de obtención del 2-(2-nitrovinil-furano) y de la Planta de Producción, al Laboratorio de Control de la Calidad, a la Unidad de Aseguramiento de la Calidad y a la máxima dirección del Centro de Bioactivos Químicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lucas Jacobo, J. ; González, R. Evaluación de la contaminación atmosférica. 2011.
 2. Romero Placeres, M.; Diego Olite, F.; Álvarez Toste, M. La contaminación del aire: su repercusión como problema de salud. Revista cubana de higiene y epidemiología, 2006. 44(2): p. 0-0.
 3. Chicana Vargas, M.; Chamaya Becerra, F. Evaluación de la concentración de NO₂, SO₂ en el aire y su relación con el perfil epidemiológico en la población de Segunda Jerusalén. 2006.
 4. Manzur, M.E.; Benzal, G.; González, S.N. Modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos. in VII Congreso de Medio Ambiente. 2013.
 5. Escalante, C.; Chávez, R. Calidad del aire en la ciudad de Quito. Red de Monitoreo de la Calidad del Aire en el MDMQ, 2004.
 6. Ravishankara, A.; Daniel, J.S.; Portmann, R.W. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. science, 2009. 326(5949): p. 123-125.
 7. CATC, Boletín Técnico Oxidos de Nitrógeno (NOx), ¿Por Qué y Cómo Se Controlan? . 1999, Control y Protección; Environmental Protection Agency
 8. Kampschreur, M.J.; *et al.* Nitrous oxide emission during wastewater treatment. Water research, 2009. 43(17): p. 4093-4103.
 9. Rayner-Canham, G.; Overton, T. Descriptive inorganic chemistry. 2003: Macmillan.
 10. Gómez, J. Titulación potenciométrica. Puerto Ordaz, Venezuela: Universidad Católica Andrés Bello, 2010.
 11. Hernández, A. Valoraciones potenciométricas ácido-base. Granada, España: Universidad de Granada, 2011.
 12. Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. Analyst, 1952. 77(920): p. 661-671.
 13. Rubiano, C. 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. 2013, Tesis para optar el grado académico de Magister en Medio Ambiente y Desarrollo]. Medellín: Universidad Nacional Colombia.
 14. GEOCUBA, Informe Técnico: Monitoreo de variables ambientales (ruido y gases) en el Centro de Bioactivos Químicos,. 2015: “Universidad Central de las Villas “Marta Abreu”.
 15. Seguridad y Salud en el Trabajo-Sustancias Nocivas en el Aire de la Zona de Trabajo-Evaluación de la Exposición Laboral-Requisitos Generales. Oficina Nacional de Normalización NC 872:2011.
 16. Calidad del aire- Contaminantes- Concentraciones máximas admisibles y valores. Guías en zonas habitables. Norma Cubana NC1020:2014.
 17. Jaramillo, K.; Guzmán, J.; Vargas, C. Determinación del contenido de ácido acelsalicílico en una tableta de aspirina.
 18. GEOCUBA, Informe Técnico: Monitoreo de variables ambientales (ruido y gases) en el Centro de Bioactivos Químicos,. 2018: “Universidad Central de las Villas “Marta Abreu”.
-