

Universidad Jaume I de Castellón  
Departamento de Química  
Inorgánica y Orgánica



---

**MEDIDA DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS:  
MÉTODOS DIFUSIVOS PASIVOS FRENTE A  
MÉTODOS CONVENCIONALES**

Vicente Esteve Cano  
Grupo de Riesgos Ambientales y Laborales

Vicente Esteve Cano

---

---

---

---

---

---

---

---

**Introducción**

---

Tradicionalmente, la medida de la concentración de inmisión de los contaminantes gaseosos de la atmósfera se ha realizado utilizando medios automáticos de medida en continuo.

Estos métodos se basan de forma habitual en la medida directa de un parámetro físico característico del contaminante a medir (absorción de radiación de una determinada longitud de onda), en la medida de un parámetro característico inducido por el equipo de medida (emisión de radiación) o producido mediante una reacción química (quimiluminiscencia) utilizando alguna técnica espectroscópica (espectroscopia UV-visible o infrarroja generalmente).

Si bien la precisión de estos métodos es elevada, y por eso suelen ser los métodos de referencia elegidos por la legislación, resultan caros (tanto por ellos mismos como por la necesidad de acondicionamiento del lugar donde se emplaza el equipo) y, en algunos casos difíciles de utilizar por la dificultad o imposibilidad de proveerles de la adecuada alimentación eléctrica y protección contra el vandalismo, o bien excesivamente aparatosos.

Vicente Esteve Cano

2

---

---

---

---

---

---

---

---

**Introducción**

---

Frente a los equipos tradicionales se viene utilizando desde hace pocos años equipos pasivos de medida en continuo de contaminantes atmosféricos, de utilidad tanto en estudios medioambientales como de Higiene laboral.

Algunas de las principales ventajas de los captadores pasivos son su reducido coste económico, la facilidad de ubicación debido a su reducido tamaño, la no necesidad de alimentación eléctrica, su discreción...

Todo esto permite una elevada resolución espacial y los hace muy adecuados para estudios previos de contaminación y para estudios que comprenden grandes superficies de terreno.

Vicente Esteve Cano

3

---

---

---

---

---

---

---

---

## Introducción

Y algunos de sus inconvenientes son la reducida resolución temporal (aunque se ha mejorado mucho), los límites de detección y el tiempo de análisis en el laboratorio.

Por todo ello el captador pasivo tiene su campo óptimo de aplicación y son una alternativa más que adecuada para los estudios ambientales de largo alcance y largo plazo, así como para estudios previos y de diseño de redes.

En la presentación se mostrarán los principios físico-químicos de funcionamiento de los distintos tipos de captadores pasivos que se utilizan en la actualidad, Su preparación y montaje, en caso de que no se quiera adquirir los que se encuentran en el mercado, y su revelado, así como algunos ejemplos de sus posibilidades y resultados obtenidos en su utilización.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Comparación ambos métodos de medida

| METODO DE MEDIDA         | VENTAJAS  | INCONVENIENTES   |
|--------------------------|---|--|
| CAPTADORES PASIVOS       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy bajo coste de adquisición y análisis.</li> <li>• Muy sencillos en la manipulación</li> <li>• Útiles para estudios de base.</li> <li>• Estudio de efectos a largo plazo</li> <li>• Estudio de amplias zonas de muestreo</li> <li>• Versatilidad del emplazamiento</li> <li>• Realización de estudios de base</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• No son útiles para algunos contaminantes</li> <li>• Medidas semanales, quincenales o mensuales</li> <li>• Transporte de muestras y análisis en el laboratorio</li> <li>• Determinan promedio del tiempo de muestreo</li> <li>• Datos con incertidumbre</li> </ul> |
| ANALIZADORES AUTOMÁTICOS | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Comprobados científicamente</li> <li>• Datos horarios</li> <li>• Datos fiables</li> <li>• Información en tiempo real</li> <li>• Determinan máximos, mínimos y ciclos diarios y situaciones de alerta</li> <li>• No hay transporte de muestras</li> <li>• Altas prestaciones</li> </ul>                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Complejos técnicamente</li> <li>• Costoso en inversión y en mantenimiento</li> <li>• Requieren personal técnico cualificado</li> <li>• Son equipos pesados</li> <li>• Necesitan electricidad</li> <li>• Poco versátiles en el emplazamiento</li> </ul>            |

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## CAPTADORES PASIVOS

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Descripción del método de medida**

Una técnica alternativa al uso de medidores en continuo, son los captadores o permeadores pasivos, que se han empleado para medir contaminantes como el SO<sub>2</sub> y el NO<sub>2</sub>.

Estos dispositivos de toma de muestra, generalmente con forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición durante un apropiado periodo de muestreo, que varía desde un par de horas hasta un mes, la muestra regresa al laboratorio, donde se realiza la desorción del contaminante y después se analiza cuantitativamente.

Vicente Esteve Cano 7

---

---

---

---

---

---

---

---

**Descripción del método de medida**

Los resúmenes del "First International Symposium on Diffusive Sampling" que tuvo lugar en Luxemburgo en el año 1986 definían a los captadores pasivos como:

"Un difusor pasivo es un dispositivo capaz de captar muestras de contaminantes de gas o de vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por un proceso físico como la difusión a través de una capa de aire estático, o de permeación a través de una membrana, sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador".

Vicente Esteve Cano 8

---

---

---

---

---

---

---

---

**Descripción del método de medida**

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

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

Vicente Esteve Cano 9

---

---

---

---

---

---

---

---

### Descripción del método de medida

---

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

Vicente Esteve Cano 10

---

---

---

---

---

---

---

---

### Descripción del método de medida

**Ley de Fick:**

$$F = D \frac{[X]}{L}$$

$$Q = F * a * t$$

F = Flujo contaminante (mol/cm<sup>2</sup> \* min)  
 D = Coeficiente difusión del gas (cm<sup>2</sup>/min)  
 [X] = concentración contaminante (mol/cm<sup>3</sup>)  
 L = Longitud difusión (cm)

Q = Cantidad de moles difundidos (mol)  
 a = área difundida (cm<sup>2</sup>)  
 t = tiempo difusión (min)

$$S = \frac{D * a}{L}$$

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

$$[X] = \frac{Q}{S * t}$$

Vicente Esteve Cano 11

---

---

---

---

---

---

---

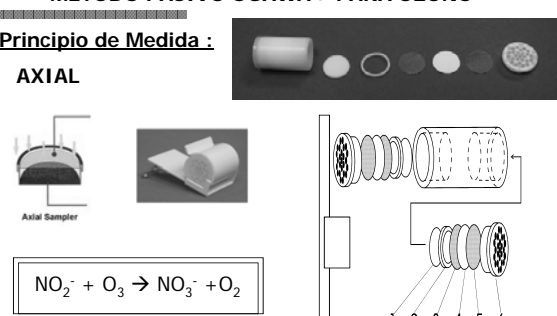
---

### Descripción del método de medida

#### MÉTODO PASIVO OGAWA® PARA OZONO

**Principio de Medida :**

**AXIAL**



$$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$$

Vicente Esteve Cano

---

---

---

---

---

---

---

---

**Descripción del método de medida**

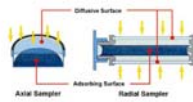

---


**MÉTODO PASIVO RADIELLO® PARA OZONO**

---

**Principio de Medida :**


**RADIAL**



C1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=CC=CC=C2 + O3 -> C1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=CC=CC=C2O3 + others products

DPE      Acid      intermediate ozonide      PA



C1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=CC=CC=C2 + CN(C)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2 -> C1=CC=C(C=C1)C(=O)C2=CC=CC=C2N(C)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2

PA      MBTH      azine

Vicente Esteve Cano 13

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---


**Descripción del método de medida**

---

**MÉTODO PASIVO RADIELLO® PARA NO<sub>2</sub>**

---

**Principio de Medida :**  $NO_2 + TEA \rightarrow NO_2^- + otros$



C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)N + NO2 + 2 HCl -> C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)N=NCl + Cl + 2 H2O

C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)N=NCl + CN(C)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2 -> C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)N=N(C)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2

Vicente Esteve Cano 14

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**Descripción del método de medida**

---

**MÉTODO PASIVO PASSAM® PARA OZONO**

---



Vicente Esteve Cano 15

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---



### Descripción del método de medida

---

**FACTORES CLAVE EN LOS CAPTADORES PASIVOS**

- Elección del absorbente
- Geometría del captador
- Efectos de los factores ambientales
  - Temperatura y presión
  - Humedad
  - Variaciones bruscas de la concentración exterior
  - Velocidad del viento

Vicente Esteve Cano 16

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---



### Descripción del método de medida

---

• Elección del absorbente

El funcionamiento del captador depende críticamente de la selección del absorbente adecuado.

Debe tener una eficiencia de absorción elevada para el contaminante a medir.

Así, la presión de vapor residual del contaminante muestreado en la superficie del absorbente será muy pequeña con relación a la concentración del contaminante en el ambiente y la velocidad de captación será próxima a la del estado estacionario.

En caso de utilizar un absorbente débil, la presión de vapor del contaminante muestreado no será nula y el gradiente de concentraciones entre ambiente y captador, que es la fuerza impulsora del proceso de difusión, será menor y el flujo de contaminante decrecerá con el tiempo de muestreo.

Otra manifestación de una mala elección del absorbente es la retrodifusión o difusión inversa. Esto puede suceder cuando después de un tiempo de muestreo la concentración del contaminante es mayor en la superficie del absorbente que la concentración en el ambiente externo, por lo tanto la fuerza impulsora de la difusión va en dirección contraria.

Vicente Esteve Cano 17

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---



### Descripción del método de medida

---

• Geometría del captador

La geometría del captador es un factor clave que afecta al coeficiente de captación efectivo  $S$ , tal y como muestra la propia definición:

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

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.

El coeficiente de captación es por tanto fijo para un gas o vapor concreto y solo puede ser alterado con cambios en el tamaño o forma de los captadores.

Los captadores que tienen **forma de tubo** (muestreo a través de una sección pequeña y larga) tienen generalmente coeficientes de muestreo pequeños, del orden de **1 mL/min** o menos). Los captadores en **forma de disco o placa** tienen un coeficiente de captación intermedio, del orden de **10 mL/min**. Los **captadores radiales**, en forma de tubo, pero muestreando a través de las paredes y no desde un extremo abierto, tienen los coeficientes de muestreo más elevados, del orden de **100 mL/min**.

Vicente Esteve Cano 18

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---



### Descripción del método de medida

---

•Efectos de los factores ambientales I

---

Los factores ambientales pueden afectar a los captadores pasivos.

Entre ellos podemos destacar la velocidad del aire, variaciones bruscas de la concentración de contaminantes y la temperatura.

Los más importante de todos ellos son la **temperatura** y la **presión**, que afectan directamente al coeficiente de difusión D y pueden afectar también la capacidad de absorción del absorbente.

Por otro lado, la humedad también influye afectando la capacidad del absorbente.

Vicente Esteve Cano19

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---



### Descripción del método de medida

---

•Efectos de los factores ambientales II

---

Temperatura y Presión

En caso de difusores ideales, la dependencia del flujo de contaminante muestreado con respecto a la temperatura y la presión está marcada por el coeficiente de difusión del analito.

La dependencia del coeficiente de difusión, y por lo tanto del flujo de difusión se muestra en la siguiente expresión:

$$D = f(T^{n+1}, P^{-1}) \quad 0,5 < n < 1$$

La dependencia del Flujo de contaminante F con la temperatura es del orden de 0,2-0,4 % K<sup>-1</sup>. En el caso de un captador no ideal, la dependencia con la temperatura del flujo de contaminante será compensada con la dependencia del coeficiente de absorción del analito con la temperatura.

En cualquier caso, es necesario conocer la media de temperaturas y presiones a lo largo del periodo de muestreo.

Vicente Esteve Cano20

---

---

---

---

---


---

---

---

---

---



### Descripción del método de medida

---

•Humedad

---

La humedad puede afectar a la capacidad de absorción de absorbentes hidrofílicos, tal como el carbón vegetal.

La humedad normalmente reduce el tiempo de exposición a una concentración determinada previo a la saturación del absorbente, puesto que aparece una concentración de analito en la superficie absorbente por presión de vapor que hace que el muestreo pase a ser no lineal.

La condensación en las paredes internas expuestas en los captadores tipo tubos o en las rejillas producidas por elevadas humedades pueden alterar el comportamiento de absorción.

Algunos absorbente sólo son efectivos en condiciones húmedas, por lo que una sequedad excesiva puede llegar a paralizar el proceso de absorción.

Vicente Esteve Cano21

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Descripción del método de medida

**•Variaciones bruscas de la concentración exterior**

Las ecuaciones de la Ley de Fick asumen que el proceso se produce en condiciones estacionarias. Sin embargo, normalmente la concentración de contaminantes en el ambiente varía ampliamente a lo largo del tiempo. La cuestión que se plantea es si un captador pasivo dará una buena respuesta integrada o por el contrario perderá los picos de contaminación antes de que puedan ser atrapados por el absorbente. El problema ha sido discutido teórica y prácticamente y se ha demostrado que no hay problema siempre y cuando el tiempo de muestreo total sea como mínimo diez veces superior a la constante de tiempo del captador pasivo.

La constante de tiempo del captador pasivo se define como el tiempo que necesita una molécula para difundir a través del captador en condiciones estacionarias. La constante de tiempo,  $\tau$ , para la mayoría de los captadores comerciales está entre 1 y 10 segundos y viene determinada por la expresión:

$$\tau = l^2 / D$$

donde  $\tau$  es la constante de tiempo del captador pasivo (en s).

Vicente Esteve Cano 22

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Descripción del método de medida

**•Velocidad del viento**

El movimiento del viento y la orientación de la muestra pueden afectar al funcionamiento de los captadores pasivos debido a su influencia sobre la longitud de paso difusiva.

Bajo condiciones de calma, vientos de baja velocidad, no hay suficiente movimiento de aire para rellenar las moléculas de gas cercanas al captador que han sido eliminadas por difusión. En tales condiciones, la longitud de difusión efectiva será mucho mayor que la nominal. Esto es debido a que existe una capa límite entre el aire estancado cerca del captador y el aire ambiente exterior.

Bajo condiciones de vientos fuertes, la longitud de difusión efectiva se reduce. Esto es debido a que el viento afecta la capa de aire estático del captador reduciendo la longitud efectiva de difusión y alterando la ecuación de difusión.

El problema de la variación de la longitud de paso efectiva puede ser minimizado incorporando una carcasa protectora del viento.

Vicente Esteve Cano 23

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

|                          |                               |                                   |  |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| * Acetone (1.5)          | Carbon Tetrachloride (8)      | n-Heptane (8)                     | Perchloroethylene (8)                          |
| * Acetonitrile (2)       | Cellulosive Acetate (8)       | n-Hexane (8)                      | Phenyl Ether (8)                               |
| Acrylonitrile (8)        | Chlorobenzene (8)             | iso-Amyl Acetate (8)              | n-Propyl Acetate (8)                           |
| Allyl Alcohol (8)        | o-Chlorostyrene (8)           | iso-Butyl Alcohol (8)             | n-Propyl Alcohol (7)                           |
| Amyl Acetone (8)         | o-chlorotoluene (8)           | Isopropyl Acetate (8)             | Propylene Dichloride (8)                       |
| n-Amyl Alcohol (8)       | Chloroform (8)                | *Isopropyl Alcohol (4)            | Propylene Glycol Mono Methyl Ether (8)         |
| s-Amyl Alcohol (8)       | Cumene (8)                    | Methyl Acrylate (8)               | Propylene Glycol Mono Methyl Ether Acetate (8) |
| Benzene (8)              | n-Decane (8)                  | Methyl t-Butyl Ether (MTBE) (8)   | Styrene (8)                                    |
| Benzyl Chloride (8)      | Diacetone Alcohol             | Methyl Butyl Ketone (MBK) (8)     | 1,1,2,2-Tetrachloroethane (8)                  |
| Bromoform (8)            | o-Dichlorobenzene (8)         | Methyl Cellosolve (8)             | Toluene (8)                                    |
| t-Butyl Acetate (8)      | p-Dichlorobenzene (8)         | Methyl Cellosolve Acetate (8)     | 1,1,1-Trichloroethane (Methyl Chloroform) (6)  |
| n-Butyl Acetate (8)      | Diisobutyl Ketone (DIBK) (8)  | * Methyl Chloride (3530 only) (4) | Trichloroethylene (8)                          |
| s-Butyl Acetate (8)      | Epichlorohydrin (8)           | + Methyl Ethyl Ketone (MEK) (8)   | * 1,1,2-Trichloro-1,2,2-Trifluoroethane (1)    |
| Butyl Acrylate (8)       | Ethyl Acetate (6)             | Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) (8) | + Vinyl Acetate (8)                            |
| n-Butyl Alcohol (8)      | Ethyl Acrylate (8)            | Methyl Methacrylate (8)           | Vinyl Toluene (8)                              |
| s-Butyl Alcohol (8)      | Ethyl Benzene (8)             | Methyl Propyl Ketone (8)          | Xylene (8)                                     |
| t-Butyl Alcohol (8)      | Ethylene Dichloride (EDC) (8) | Naphtha (VMcP) (8)                | Total Hydrocarbons as n-Hexane                 |
| Butyl Glycidyl Ether (8) | * Ethyl Ether (4)             | n-Octane (8)                      |  |

Los valores entre paréntesis hacen referencia a los tiempos de muestreo recomendados.  
 \*Los compuestos señalados con un signo \* tienen que ser muestreados en ambientes con una determinada humedad, dado que esta puede afectar a los factores de recuperación de los citados compuestos.  
 \*Los compuestos señalados con un punto hacen referencia a sustancias con bajos puntos de ebullición, por lo que será recomendable utilizar captadores pasivos de referencia específica.

Vicente Esteve Cano 24

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



1.Limites detectados mediante el sistema Ogawa para ozono y NOx (Ogawa)

| TIPO DE LIMITE | CONTAMINANTE    | LIMITE DE TEOCCION EN 24 H | LIMITE DE TEOCCION EN 100 H |
|----------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|
| MINIMO         | O <sub>3</sub>  | 2.7 ppb                    | 0.27 ppb                    |
|                | NO <sub>2</sub> | 2.3 ppb                    | 0.23 ppb                    |
|                | NOx             | 2.3 ppb                    | 0.23 ppb                    |
| MAXIMO         | O <sub>3</sub>  | < 0.8 ppm                  | < 0.11 ppm                  |
|                | NO <sub>2</sub> | < 25 ppm                   | < 3.8 ppm                   |
|                | NOx             | < 25 ppm                   | < 3.8 ppm                   |

Vicente Esteve Cano 25

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Descripción del método de medida

MONTAJE

Vicente Esteve Cano 26

---

---

---

---

---

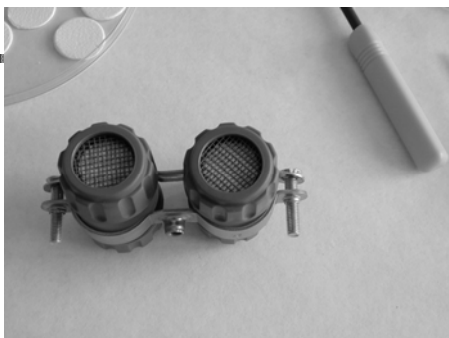
---

---

---

---

---



Vicente Esteve Cano 27

---

---

---

---

---

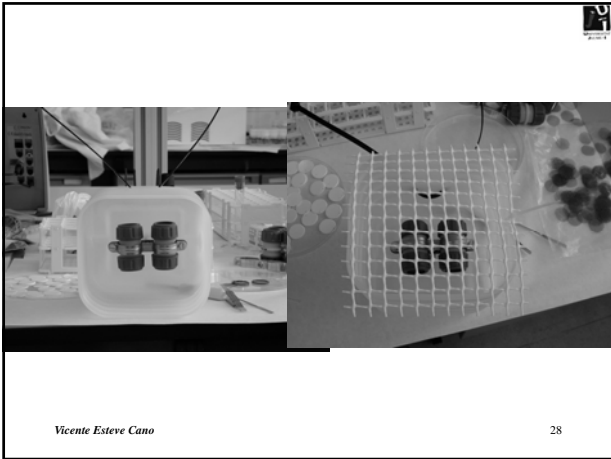
---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---

**Descripción del método de medida**

| CONTAMINANTE          | MÉTODOS CONTÍNUOS   | MÉTODOS PASIVOS  |
|-----------------------|---|--|
| <b>OZONO</b>          | <ul style="list-style-type: none"><li>• Quimioluminiscencia</li><li>• Fotometría UV</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Ogawa®</li><li>• Radiello®</li><li>• Passam®</li><li>• Otros</li></ul> |
| <b>NO<sub>2</sub></b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Quimioluminiscencia</li></ul>                         | <ul style="list-style-type: none"><li>• Radiello®</li><li>• Passam®</li><li>• Otros</li></ul>                  |

Vicente Esteve Cano

32

---

---

---

---

---

---

---

---

**4.- RESULTADOS**

Vicente Esteve Cano

33

---

---

---

---

---

---

---

---

**Diseño Experimental**

---

**Periodos y frecuencia de muestreo**

**CAMPAÑA PRE-ESTIVAL**

- 2 periodos muestreo
- 22 mayo 2001 al
- 5 junio 2001
- periodos: 1 semana

34

---

---

---

---

---

---

---

---

**Diseño Experimental**

---

**Periodos y frecuencia de muestreo**

**CAMPAÑA ESTIVAL**

**1ª Subcampaña:**

- 3 periodos muestreos
- 19 junio 2001 al
- 10 julio 2001
- periodos: 1 semana

**2ª Subcampaña:**

- 11 periodos muestreo
- 10 julio 2001 al
- 2 octubre 2001
- periodos: 1 semana

---

---

---

---

---

---

---

---

**Diseño Experimental**

---

**Periodos y frecuencia de muestreo**

**CAMPAÑA INVERNAL**

- 4 periodos muestreo
- 12 Febrero 2002 al
- 23 marzo 2002
- periodos: 1 semana
- y 15 días

36

---

---

---

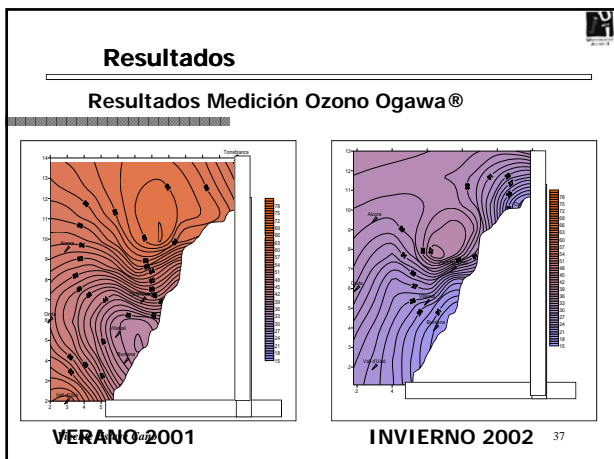
---

---

---

---

---



---

---

---

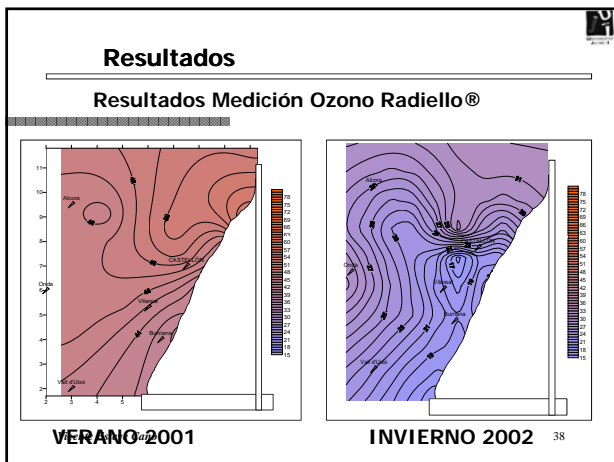
---

---

---

---

---



---

---

---

---

---

---

---

---

Universidad Jaume I de Castellón  
Departamento de Química  
Inorgánica y Orgánica.



**MEDIDA DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS:  
MÉTODOS DIFUSIVOS PASIVOS FRENTE A  
MÉTODOS CONVENCIONALES**

Vicente Esteve Cano  
Grupo de Riesgos Ambientales y Laborales

*Vicente Esteve Cano*

---

---

---

---

---

---

---

---