

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Atmósfera
Posgrado en Ciencias de la Tierra

Determinación de emisiones de
 SO_2 y NO_2 en fuentes puntuales por
espectroscopia pasiva de
radiación UV/visible.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
AREA: FISICA DE LA ATMÓSFERA
P R E S E N T A:
BASALDUD CRUZ ROBERTO
Asesor: Dr. Michel Grutter

UNAM
POSGRADO 

México, D.F. Febrero de 2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo esta dedicado a las dos personas me representan una inspiración y un apoyo incondicional, Rodrigo y Paty.

Paty: Este es un logro que no lo podría haber realizado sin tu valioso apoyo y tu paciencia, por lo tanto este titulo en nuestro. Gracias por compartir tu vida conmigo.

Rodrigo: Este es un logro que en este momento no puedes visualizar, pero deseo decirte que tú eres mi principal motivación para superarme. Gracias por todo lo que me has aportado y enseñado.

El auténtico amigo es el que lo sabe todo sobre ti
y sigue siendo tu amigo.

A mis padres Estela y Odilon
Con Amor y respeto, por el
ejemplo de vida que me dieron.

A mis hermanos Carlos A. y Oscar R.
Por el apoyo que me han brindado
siempre.

Deseo agradecer al **Dr. Michel Grutter** por la oportunidad que me brinda al permitirme trabajar en su equipo. Por su apoyo en lo académico y comprensión en lo personal.

A las personas con las que he compartido grandes momentos, y me han demostrado que son un apoyo incondicional: Fernando Eloy (Tomate), Arturo Basaldud, Sergio Almaraz, Beatriz Sánchez, Cristina Romero, Sra. Martha Juárez y Sra. Gloria Juárez.

Cada uno sabe el agradecimiento que le tengo.

| | |
|--|-----------|
| Resumen | i |
| Introducción | ii |
| Motivación | iv |
| Tabla de contenidos | v |
| 1.0 La Atmósfera. Composición y Estructura | 1 |
| 1.1 Composición de la atmósfera | 2 |
| 1.2 Estructura vertical de la atmósfera | 5 |
| 1.2.1 Temperatura | 6 |
| 1.2.2 Estabilidad Atmosférica | 7 |
| 1.2.3 Presión atmosférica | 8 |
| 1.3 Emisiones antropogénicas | 9 |
| 1.3.1 Los Óxidos de azufre | 10 |
| 1.3.2 Los Óxidos de nitrógeno | 14 |
| 1.3.3 Óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico | 17 |
| 1.3.4 La lluvia ácida | 18 |
| 1.4 La dispersión de contaminantes | 19 |
| 2.0 Emisiones Industriales en México | 23 |
| 2.1 Tipos de combustibles y contenido de azufre | 24 |
| 2.2 La industria de refinación en México | 25 |
| 2.2.1 La refinación del petróleo | 26 |
| 2.2.2 Emisiones a la atmósfera por la refinación del petróleo | 28 |
| 2.2.3 Emisiones de SO ₂ y NO ₂ en refinerías | 29 |
| 2.3 Generación de energía eléctrica en México | 30 |
| 2.3.1 Generación de electricidad por termoeléctricas | 32 |
| 2.3.2 Combustibles utilizados en termoeléctricas | 34 |
| 2.3.3 Emisiones de las termoeléctricas a la Atmósfera | 36 |
| 2.4 Normas de calidad del aire para emisiones industriales | 37 |
| 3.0 La Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial | 39 |
| 3.1 Conceptos básico de la radiación | 39 |
| 3.1.1 El espectro electromagnético | 40 |
| 3.1.2 Leyes de la radiación | 41 |
| 3.2 Radiación UV en la superficie terrestre | 42 |
| 3.3 Atenuación de la radiación solar por la atmósfera | 44 |
| 3.3.1 Absorción | 44 |
| 3.3.2 Dispersión | 47 |
| 3.3.3 Extinción debido a la dispersión de Rayleigh | 47 |
| 3.3.4 Extinción debido a la dispersión de Mie | 48 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.4 | Especies que se pueden medir en el rango UV-Visible..... | 48 |
| 3.4.1 | Espectros de Absorción en el rango UV-Visible..... | 51 |
| 3.5 | Fundamentos de la Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial..... | 52 |
| 3.6 | Principios teóricos de la Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial..... | 55 |
| 4.0 | Desarrollo Experimental | 58 |
| 4.1 | El espectrómetro y sus componentes esenciales..... | 59 |
| 4.2 | El telescopio..... | 61 |
| 4.3 | Sistema de adquisición de datos..... | 62 |
| 4.4 | Calibración del espectrómetro..... | 65 |
| 4.5 | Modos de operación..... | 69 |
| 4.5.1 | DOAS estacionario..... | 69 |
| 4.5.2 | Trav-DOAS..... | 69 |
| 4.5.3 | Método de evaluación..... | 71 |
| 5.0 | Campañas de Medición | 73 |
| 5.1 | Descripción Salina Cruz, Oaxaca..... | 73 |
| 5.1.1 | Campaña de medición..... | 74 |
| 5.1.2 | Resultados..... | 75 |
| 5.2 | Descripción. Tula de Allende, Hidalgo..... | 80 |
| 5.2.1 | Campaña de medición..... | 82 |
| 5.2.2 | Resultados..... | 83 |
| 5.3 | Descripción Manzanillo, Colima..... | 89 |
| 5.3.1 | Campaña de medición..... | 91 |
| 5.3.2 | Resultados..... | 92 |
| 5.4 | Resumen de resultados..... | 95 |
| 6.0 | Conclusiones | 96 |
| 7.0 | Bibliografía | 99 |

Resumen.

Se define como monitoreo atmosférico a todas las metodologías diseñadas para muestrear, analizar y procesar las concentraciones de contaminantes presentes en la atmósfera, en un lugar establecido y durante un tiempo determinado.

Las emisiones antropogénicas de los dióxidos de azufre y nitrógeno, pueden tener severas consecuencias ambientales, ya que ambos gases son precursores de los ácidos sulfúrico y nítrico, principales componentes de la lluvia ácida. Consecuentemente, es importante contar con técnicas permitan realizar la estimación de las emisiones y el conocimiento de su distribución espacial, con la finalidad de entender su contribución en fenómenos de repercusión a escala local y regional, así como asegurar el cumplimiento de la legislación ambiental.

En este trabajo se presenta por primera vez en México la implementación de una técnica de percepción remota, DOAS (por sus siglas en inglés "Differential Optical Absorption Spectroscopy"), basada en el análisis espectral de la radiación en las regiones UV-Vis para la identificación de bandas de absorción que presentan muchos gases que emiten las industrias en México.

Durante el presente trabajo se realizaron campañas de monitoreo en, Salina Cruz (Oaxaca), Manzanillo (Colima) y Tula de allende (Hidalgo), dentro de la Republica Mexicana. En estos sitios se encuentran complejos industriales que representan fuentes significativas de dióxidos de azufre y nitrógeno.

La técnica fue operada en dos configuraciones, una estacionaria (DOAS estacionario) y la otra móvil, realizando travesías bajo la pluma (Trav-DOAS), que permiten identificar las considerables ventajas que ofrece la técnica sobre los métodos convencionales para el monitoreo de emisiones.

Esta técnica demuestra que tiene un gran potencial para la estimación de las concentraciones de distintos gases traza en diversas aplicaciones como el monitoreo de volcanes, la validación de modelos de dispersión entre otras.

Este trabajo esta estructurado de la siguiente forma: en el primer capítulo se da una introducción general sobre la composición y estructura de la atmósfera, seguido por una descripción de los procesos de refinación del petróleo y la generación de energía eléctrica mediante la combustión de combustibles fósiles en el segundo capítulo. El tercer capítulo describe de forma breve los principios básicos de la técnica DOAS.

En el capítulo cuarto se describen los componentes de los equipos empleados, así como los programas diseñados para su automatización durante este proyecto. Los resultados de las diversas campañas realizadas durante los años 2004-2006 se presentan en el capítulo quinto. En el sexto y ultimo capítulo se presentan las conclusiones de esta investigación.

Introducción.

No existe duda de que la era de los hidrocarburos ha desempeñado un papel positivo en el desarrollo industrial y en el estilo de vida actual, pero el precio del progreso está resultando superior al previsto. Las principales fuentes generadoras de contaminación atmosférica están relacionadas con la producción y consumo de energía, especialmente de combustibles fósiles (Semarnat-INE, 2005). La quema de estos combustibles emite diversos contaminantes, como el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre y partículas que afectan no sólo la calidad del aire, sino que también promueven la formación de lluvia ácida y cambios en el clima global.

En el presente trabajo nos enfocaremos en dos actividades industriales que en México representan importantes fuentes de contaminación atmosférica, debido a la emisión de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno, como lo son la refinación del petróleo y la generación de energía eléctrica mediante la combustión de combustibles fósiles.

Los óxidos de azufre y nitrógeno juegan un rol muy importante en la química atmosférica; ambos gases tienen serias repercusiones sobre el ambiente por su conversión en ácido sulfúrico y ácido nítrico que son subsecuentemente depositados.

Durante los últimos 25 años se han realizado numerosos estudios para atender los problemas de la contaminación del aire. Recientemente, muchos de estos estudios se han basado en la aplicación de modelos de calidad del aire, los cuales requieren de inventarios con datos desglosados y específicos sobre la distribución espacial y temporal de las emisiones en una región, e incluso de su especiación química.

El interés de contar con datos que cumplan con las características mencionadas en el párrafo anterior ha derivado en el diseño de numerosas tecnologías para el monitoreo de las principales emisiones de contaminantes atmosféricos. Dentro de este contexto, las técnicas de percepción remota tienen importantes ventajas sobre métodos de muestreo puntual.

De las técnicas de percepción remota, la espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés: Differential Optical Absorption Spectroscopy), es una técnica que permite cuantificar emisiones de fuentes puntuales, como pudieran ser refinерías y termoeléctricas, in situ y en tiempo real varios compuestos en la fase gas simultáneamente. Esto queda demostrado en trabajos realizados por distintos grupos de investigación desde finales de la década de los setentas (Platt; Hans Edner 1986; John M. C. Plane 1992; Hans Edner 1993; F. Evangelisti 1995; Theo Brauers 1995; Barrefors 1997; Platt 1997; U. Platt 1997; R. Volkamer 1998; Carleer 1999; Ahilleas N. Maurellis 2000; Frieder Ferlemann 2000; Kostas Kourtidis 2000; Volkamer 2001; Bo Galle 2002; Brohede 2002; Brohede 2002; Oppenheimer 2002; P. Weibring 2002; Boersma 2003; H. Leser 2003; J T Pisano 2003; N. Bobrowski 2003; G. Honninger 2004; T. Wagner 2004; Christoph v. Friedeburg 2005; Kong Hwa Chiu 2005; Rainer Volkamer 2005).

En general, la técnica DOAS se basa en el análisis espectral de la radiación en las regiones visible y ultravioleta para la identificación de bandas de absorción que presentan muchos gases, mientras ésta es transmitida a través de atmósfera. La absorción atmosférica tiene una particular importancia en percepción remota especialmente en lo relativo a sensores pasivos, que utilizan la radiación electromagnética proveniente del sol, ya que la atmósfera se comporta como un filtro selectivo. Se tiene como consecuencia que distintos gases absorben en diferentes regiones del espectro electromagnético, de esta forma influirán significativamente en las zonas del espectro que se utilizan en percepción remota. Aquellas áreas del espectro que no están severamente influenciadas por procesos de absorción son las apropiadas para los sensores remotos y se denominan: ventanas atmosféricas.

La técnica DOAS, por utilizar pasivamente la luz solar, permite trabajar permanentemente únicamente durante condiciones de día y cielo despejado. Aunque esto podría considerarse como una desventaja ante otras técnicas de medición, la técnica DOAS pasiva está llamada a convertirse en una de las herramientas más útiles para la medición remota de contaminantes atmosféricos tanto en plataformas terrestres como en aviones y satélites.

En este trabajo se presenta una descripción detallada de la metodología y los resultados de las estimaciones de las emisiones de algunas fuentes industriales en México. En adición a una breve introducción acerca de una técnica de percepción remota, DOAS.

Motivación.

La industrialización y el rápido crecimiento poblacional son algunos de los factores que han propiciado la degradación ambiental. Un claro ejemplo son los problemas atmosféricos que actualmente se están registrando a nivel global. Entre ellos podemos mencionar el cambio climático y el adelgazamiento de la capa de ozono estratosférico.

En la actualidad México se enfrenta al grave problema de la contaminación atmosférica principalmente en sus zonas metropolitanas. Donde frecuentemente se localiza la mayor actividad industrial, el mayor parque vehicular y el consumo de combustibles es elevado.

La contaminación del aire afecta la salud, la calidad de vida de la población y los ecosistemas. Por ejemplo, los dióxidos de azufre y nitrógeno son precursores de la lluvia ácida que, además de dañar edificios y monumentos, se filtra al suelo y los mantos freáticos haciéndolos más ácidos, afectando con ello a peces y otras formas de vida acuática, bosques y cosechas.

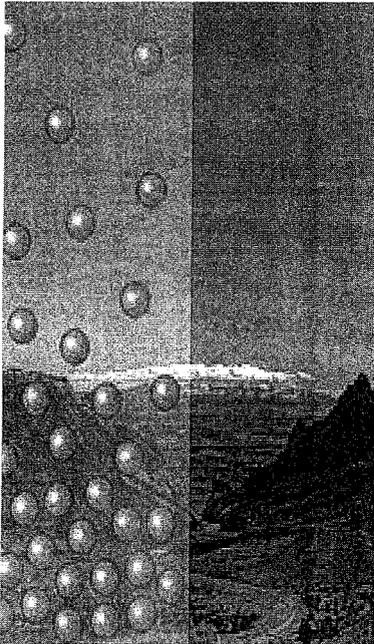
Para entender y proponer soluciones a esta problemática, se requiere identificar y caracterizar los factores que la generan, estudiar el impacto sobre la atmósfera, así como el establecimiento de políticas ambientales y energéticas adecuadas. Esto depende de una buena información científica y confiable sobre las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

Es por ello que surge la necesidad de contar con herramientas que permitan, la identificación y estimación de emisiones. En este proyecto se propone una técnica de percepción remota que pretende innovar en el ámbito de la estimación y visualización de la distribución espacial de las emisiones industriales.

El aporte del presente proyecto a la ciencia y la tecnología de México. Se traduce en la implementación de una técnica, que todavía se encuentra en pleno desarrollo, que como se demostrará en esta tesis presenta amplias ventajas sobre los métodos convencionales que se han empleado comúnmente para el monitoreo de emisiones industriales.

1.0 La Atmósfera.

Composición y Estructura.



La atmósfera es una mezcla de diferentes gases; nitrógeno, oxígeno y gases traza, así como de aerosoles, partículas sólidas y líquidas suspendidas, colectivamente conocida como el aire que envuelve la tierra.

Los componentes de la atmósfera se encuentran concentrados cerca de la superficie, comprimidos por la atracción de la gravedad, y conforme aumenta la altura, la densidad de la atmósfera disminuye con gran rapidez. La atmósfera también se puede considerar, para fines prácticos, formada por aire seco y vapor de agua.

La envoltura gaseosa de la Tierra, de unos 2000 Km de espesor, no sirve solamente como un techo protector contra las radiaciones procedentes del Sol y de otros cuerpos celestes, también es la atmósfera la que regula la temperatura terrestre. Para comprender este proceso, será necesario estudiar en más detalle la composición de la atmósfera.

1.1 Composición de la atmósfera

La Tabla 1,0 ilustra la composición gaseosa promedio del aire seco por debajo de los 25 Km de altura. El 99% de la masa de la atmósfera yace por debajo de unos 25 a 30 Km de altura, mientras que el 50% está concentrado en los 5 Km más bajos.

| Componente | Formula | Peso | % Volumen |
|--------------------|-----------------|---------|-----------|
| Nitrógeno | N ₂ | 28.0134 | 78.08 |
| Oxígeno | O ₂ | 31.9988 | 20.95 |
| Argón ‡ | Ar | 39.948 | 0.93 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 44.0099 | 0.035 |
| Neón ‡ | Ne | 20.183 | 0.0018 |
| Helio ‡ | He | 4.0026 | 0.0005 |
| Hidrógeno | H ₂ | 2.0159 | 0.00006 |
| Criptón ‡ | Kr | 83.800 | 0.0011 |
| Xenón ‡ | Xe | 131.300 | 0.00009 |
| Metano | CH ₄ | 16.0430 | 0.0017 |
| Ozono † | O ₃ | 47.9982 | 0.00006 |

Tabla 1,0. Composición media de la atmósfera debajo de 25 Km.

† Estrictamente hablando, la concentración de ozono en la atmósfera varía con la altura.

‡ Gases inertes.

Esta mezcla gaseosa permanece en una composición increíblemente uniforme, y es el resultado de procesos de reciclado biogeoquímicos y un mezclado turbulento en la atmósfera. Los dos gases más abundantes son el nitrógeno y el oxígeno y en conjunto completan más del 99% de la composición de la atmósfera baja. No hay evidencias que los niveles relativos de estos dos gases estén cambiando significativamente en el tiempo.

En teoría, el aire siempre ha tenido cierto grado de contaminación. Los fenómenos naturales tales como la erupción de volcanes, la descomposición de plantas y animales e incluso los aerosoles emitidos por los océanos "contaminan" el aire. Sin embargo, cuando se habla de la contaminación del aire, los contaminantes son aquéllos generados por la actividad del hombre (antropogénicos). Se puede considerar como contaminante a la sustancia que produce un efecto perjudicial en el ambiente.

Los gases de invernadero en la atmósfera absorben la luz infrarroja que de otro modo atravesaría la atmósfera en su camino hacia el espacio exterior. Al almacenar la energía de la luz en la atmósfera, los gases de invernadero calientan el planeta de manera importante, creando condiciones más propicias para la vida. El aumento de las concentraciones de estos gases más allá de los niveles naturales recientes derivado de actividades humanas incrementa la capacidad de la atmósfera para absorber energía de la luz, lo que a su vez eleva la temperatura promedio global. Este cambio puede afectar los

patrones climáticos globales, lo que puede ocasionar la elevación de los niveles del mar, la destrucción de hábitats de animales y plantas, tormentas más frecuentes y severas, derretimiento de los glaciares y sequías.

Hay cientos de contaminantes en el aire que se presentan en forma de partículas y gases. El material particulado está compuesto por pequeñas partículas líquidas o sólidas de polvo, humo, niebla y ceniza. Los gases incluyen sustancias como el monóxido de carbono, el dióxido de azufre y los compuestos orgánicos volátiles. También se puede clasificar a los contaminantes como primarios o secundarios. Un **contaminante primario** es aquél que se emite a la atmósfera directamente de la fuente, como por ejemplo, la ceniza de la quema de residuos sólidos. Un **contaminante secundario** es aquel que es producido en la atmósfera por medio de algún proceso químico o físico. El ozono troposférico es un contaminante secundario, que surge a partir de reacciones fotoquímicas entre los vapores orgánicos y los óxidos de nitrógeno que son emitidos por ejemplo de una estación de gasolina o del escape de los automóviles.

Los contaminantes de aire también se han clasificado como contaminantes criterio y contaminantes no criterio. Los contaminantes criterio se han identificado como comunes y perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos. Se les llamó contaminantes criterio porque fueron objetos de estudios de evaluación publicados en documentos de criterios de calidad del aire. Los contaminantes considerados criterio son:

1.1.1 Dióxido de carbono (CO₂). El más importante de estos gases de efecto invernadero por su abundancia y está involucrado en un complejo ciclo global. Es liberado desde el interior de la tierra vía erupciones volcánicas y por respiración, procesos del suelo, combustión de componentes de carbono y la evaporación oceánica. A la inversa, es disuelto en los océanos y consumido durante la fotosíntesis de las plantas. En la actualidad, hay un promedio de 368 partes por millón en volumen de dióxido de carbono en la atmósfera, una concentración que está continuamente elevándose debido a las emisiones antropogénicas a partir de la combustión de combustibles fósiles.

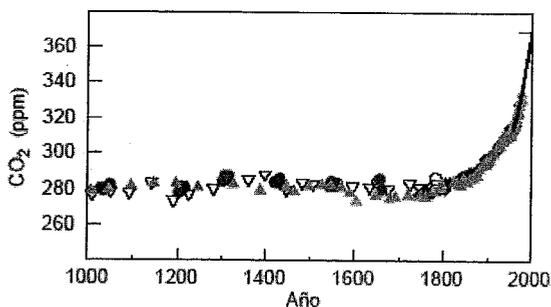


Figura 1,0. Cambio en la concentración de dióxido de carbono en los últimos 1000 años. Las distintas concentraciones se obtuvieron en muestras de hielo de groenlandia y la antártica.

1.1.2 Metano (CH₄). Es otro gas invernadero y se produce principalmente por procesos microbiológicos anaeróbicos, deficientes de oxígeno, tales como el cultivo de arroz anegado o la digestión animal. Es destruido en la troposfera por reacciones con radicales hidroxilo (OH):

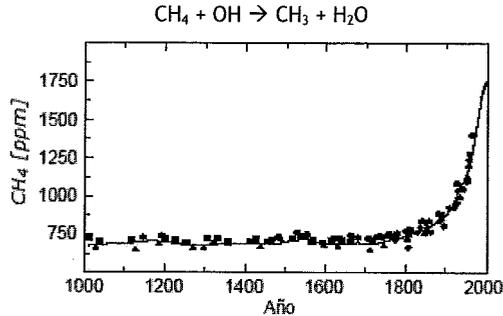


Figura 1, 1. Cambio en la concentración de metano en los últimos 1000 años.

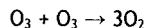
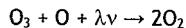
Al igual que el dióxido de carbono, su concentración en la atmósfera está aumentando debido a las actividades antropogénicas tales como las prácticas agrícolas y los vertederos de basuras.

1.1.3 Óxido nítrico (N₂O). Es producido por mecanismos biológicos en los océanos y los suelos y por medios antropogénicos incluyendo la combustión industrial, el escape de vehículos, la combustión de biomasa y el uso de fertilizantes. Se destruye por reacciones fotoquímicas en la estratosfera.

1.1.4 Ozono (O₃). El ozono en la estratosfera filtra la radiación ultravioleta dañina del Sol ($\lambda < 290 \text{ nm}$), y protege la vida de la tierra. La concentración de ozono en la atmósfera no es uniforme en la vertical, a diferencia de otros compuestos. El ozono es formado durante una reacción fotoquímica que involucra la radiación solar ultravioleta, una molécula de oxígeno y un átomo de oxígeno.



Donde M representa el balance de energía y momento suministrado por la colisión con un tercer átomo o molécula, por ejemplo, los óxidos de nitrógeno. La destrucción del ozono, involucra la recombinación con oxígeno atómico, vía el efecto catalítico de agente tales como los radicales •OH, •NOx, •Cl y •ClO.



La concentración de ozono está determinada por equilibrio delicadamente balanceado entre la formación y destrucción natural. Debido a que las tasas de reacción de formación y destrucción varían con la temperatura y la presión, las concentraciones de ozono varían con la altitud. La mayoría del ozono se encuentra en una capa entre 15 a 35 kilómetros de

altura donde las tasas de reacción relativas de formación y tasas de destrucción son más conducentes a la formación del ozono. El temor actual acerca del debilitamiento del ozono es debido al incremento en la cantidad de agentes, tales como el cloro, en la atmósfera que aumenta la tasa de destrucción de ozono, afectando el delicado equilibrio existente.

1.1.5 Halocarbonos. Son compuestos de carbono que contienen cloro, bromo, flúoro o yodo. Éstos pueden ser completamente antropogénicos, como es el caso de los clorofluorocarburos (CFC's), o pueden tener fuentes naturales, como alguno de los metilhalógenos. Los CFC's son utilizados como propelentes de aerosoles, refrigerantes y acondicionadores de aire. Los CFC's son destruidos lentamente por reacciones fotoquímicas en la estratosfera. Aunque sus concentraciones son medidas en partes por trillón en volumen son vistos como una amenaza significativa al calentamiento global. Poseen largos tiempos de vida atmosféricos medidos en décadas a siglos, y molécula por molécula, son miles de veces más intensos como gas invernadero que el dióxido de carbono (IPCC, 2001).

1.1.6 El vapor de agua. Es un componente atmosférico vital, promediando el 1% en volumen, con variaciones significativas tanto en las escalas espaciales como temporales. Su presencia en la atmósfera forma parte del ciclo hidrológico global. El vapor de agua, siendo el más importante de los gases invernaderos naturales a causa de su abundancia, juega un papel crucial en la regulación del balance de energía de la atmósfera. A pesar de esto, el volumen total de agua en la atmósfera es relativamente pequeño.

1.1.7 Aerosoles. Son partículas sólidas o líquidas dispersadas en el aire. Éstas incluyen al polvo, hollín, cristales de sal marina, esporas, bacterias, virus, etc. Muchos de los aerosoles tienen un origen natural. Las fuentes naturales de los aerosoles son probablemente 4 a 5 veces mayor que las antropogénicas en una escala global, pero las variaciones regionales debido a las emisiones antropogénicas pueden cambiar esta relación significativamente en ciertas áreas, particularmente en el industrializado hemisferio Norte.

1.2 Estructura vertical de la atmósfera.

La atmósfera físicamente no es uniforme pues tiene variaciones significativas en la temperatura y la presión con la altura. La influencia gravitacional de la tierra es la razón para la caracterización del perfil de presión atmosférica, la cual muestra un decaimiento exponencial. Las características básicas del perfil de temperatura atmosférica son influenciadas por la radiación solar. La Figura 1,2 muestra la estructura de la atmósfera, en la que se definen una serie de capas por las inversiones de la temperatura.

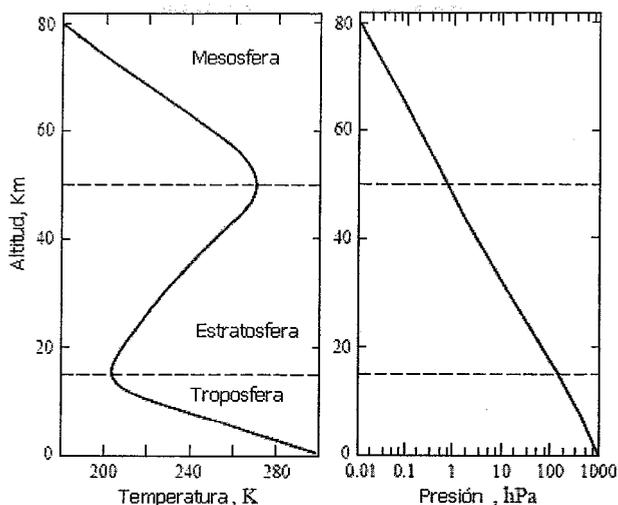


Figura 1,2. Estructura vertical de la atmósfera.

1.2.1 Temperatura.

Convencionalmente se ha aprovechado la estructura térmica media de la atmósfera para definir capas o estratos en la misma. Así la atmósfera se puede dividir dependiendo de las variaciones promedio de la temperatura con la altura (Figura 1,2). La capa inferior es llamada **troposfera**, la disminución promedio de la temperatura con la altura es de aproximadamente 6,5 °C por Km, con un espesor que varía de 8 a 10 km sobre los polos y de 15 a 18 km sobre el ecuador. Se puede distinguir en ella un primer nivel denominado capa límite planetaria (hasta 600 - 800 m) definida por la influencia del sustrato geográfico donde predomina una mezcla turbulenta del aire por el roce permanente con la superficie rugosa.

Aunque ocurren variaciones en la parte baja, La troposfera contiene hasta el 75% de la masa gaseosa de la atmósfera, así como casi todo el vapor de agua y aerosoles, mientras que el 99% de la masa atmosférica yace debajo de los 30 km más bajos.

Debido a la estructura de la temperatura de la troposfera, es en esta región de la atmósfera donde se desarrolla la mayoría de los sistemas de tiempo del mundo. Estos son en parte conducidos por los procesos convectivos que son establecidos cuando el aire cálido de superficie, se expande y asciende mientras es enfriado en los altos niveles de la troposfera. Los cambios estacionales determinan el grosor de la troposfera y hacen que sea más gruesa en verano (cuando el aire es más cálido) que en invierno.

La **tropopausa** marca el límite superior de la troposfera, sobre la cual la temperatura permanece constante antes de comenzar a aumentar de nuevo por sobre los 20 km. Esta inversión de temperatura previene una mayor convección del aire, confinando entonces la mayoría de los sistemas de tiempo del globo a la troposfera.

La capa superior a la tropopausa en la que la temperatura comienza a ascender es conocida como **estratosfera**. A través de esta capa, la temperatura continúa elevándose hasta cerca de una altura de 50 km, donde el aire rarificado puede alcanzar temperaturas cercanas a 0° C. Esta elevación de la temperatura es causada por la absorción de radiación solar ultravioleta por la capa de ozono, filtra casi el 99% de la radiación ultravioleta. Un perfil de temperaturas como este crea condiciones muy estables y la estratosfera carece de la turbulencia que es tan prevaletiente en la troposfera.

La **estratopausa** marca el límite superior de la estratosfera, otra inversión de temperatura que aparece a alrededor de los 50 km. Sobre esta yace la **mesosfera** hasta alrededor de los 80 km, a través de la cual la temperatura cae de nuevo hasta casi -100 °C.

Estas cinco capas se suelen agrupar con el nombre de **Homosfera** debido a que la composición química se mantiene prácticamente constante.

Heterosfera. Comienza a los 90 Km, está formada por cuatro capas sucesivas de composición química característica: nitrógeno (entre 90 y 200 Km), oxígeno (entre 200 y 1100 Km), helio (entre 1100 y 3500 Km) e hidrogeno (a partir de los 3500 Km). Se puede observar como los gases aparecen ordenados en función de su peso molecular. La temperatura aumenta con la altura aunque esta sujeta a fuertes oscilaciones diarias, estacionales y debidas a los ciclos de manchas solares.

1.2.2 Estabilidad atmosférica.

El aire es mal conductor del calor y al desplazarse rápidamente tiende a comportarse como un sistema aislado no intercambiando ni materia ni energía con el exterior y manteniendo sus propias características.

Si una masa de aire se desplaza a una zona colindante sometida a menor presión, se produce un aumento de volumen, este implica un consumo de energía que la masa de aire debe extraer de sí misma produciéndose, por consiguiente, un descenso de temperatura. Este descenso de temperatura se produce sin transferencia de calor, es por tanto un proceso adiabático. Cuando una masa de aire se mueve verticalmente, los cambios que tienen lugar son generalmente adiabáticos ya que el aire es mal conductor del calor y la masa de aire como un todo tiende a mantener su identidad térmica.

La proporción con que desciende la temperatura de una masa de aire que se eleva y expande se denomina **gradiente adiabático del aire seco** (9.8 °C/Km). Sin embargo el descenso de temperatura termina saturando el aire y produciendo condensación, con lo que se libera calor latente que calienta el aire compensando en parte el descenso de

temperatura debido al gradiente adiabático del aire seco, por ello el gradiente adiabático del aire saturado es menor. Este gradiente adiabático del aire saturado varía con la temperatura.

Por otra parte sabemos que el **gradiente térmico vertical** de la atmósfera es 6.5 °C/Km (en la troposfera), sin embargo este gradiente varía considerablemente en el espacio y en el tiempo. Incluso para un mismo lugar puede cambiar bruscamente y llegar a adoptar un signo contrario, esto se conoce como **Inversión térmica**.

De la relación entre el gradiente térmico vertical de la atmósfera y los gradientes adiabáticos seco y saturado, depende el que una masa de aire sea estable o inestable.

Si el gradiente vertical es superior a los adiabáticos, una porción de aire forzada a ascender estará más frío y por lo tanto será más densa que el aire situado en su entorno y volverá a su posición inicial una vez que haya finalizado la causa que originó el ascenso. Con esta situación todo movimiento de aire es frenado y se dan condiciones de **estabilidad atmosférica**. Si se produce una inversión térmica, es decir la temperatura comienza a aumentar en lugar de disminuir con la altura, la estabilidad es todavía más fuerte. Un ejemplo de esto es la capa de inversión térmica que se produce en la estratosfera.

Si el gradiente vertical es inferior a los adiabáticos una masa de aire que ascendiera estaría más caliente y sería menos densa que el entorno, por tanto seguiría ascendiendo. Del mismo modo si el aire es obligado a descender, estará más frío que el entorno, será por tanto más pesado y estará obligado a descender.

La situación más común es que el gradiente vertical está entre los dos adiabáticos, se produce de este modo inestabilidad condicional. Ello significa que si el aire está seco habrá estabilidad, pero que si llegara a saturarse, las condiciones serían de inestabilidad.

1.2.3 Presión atmosférica.

La presión atmosférica en cualquier punto es numéricamente igual al peso de la columna de aire. Pero la presión no es la misma en un punto determinado, sino que tiene altibajos, pues depende de varios factores, entre ellos la temperatura y la humedad. Como el vapor de agua pesa menos que el aire, si en un momento hay más vapor de agua en la atmósfera, habrá menor presión atmosférica.

Considerando la fuerza dF actuando en una pequeña columna vertical de altura dz , área A y una densidad del aire ρ , con la aceleración debida a la gravedad g , tenemos $dF = -\rho A dz$ (el signo de menos es porque la fuerza actúa hacia abajo).

$$dp = \frac{dF}{A} = -g \rho dz \quad (1)$$

Para un gas ideal a una temperatura T , la densidad está dada por

$$\rho = \frac{m \cdot p}{k \cdot T} \quad (2)$$

donde m es la masa molecular, p es la presión atmosférica y k es la constante de Boltzmann. Introduciendo la densidad en la expresión 1, obtenemos que

$$\frac{1}{p} dp = -\frac{mg}{kT} dz, \quad (3)$$

y cuando integramos la ecuación 3, obtenemos la ecuación hidrostática

$$p = p_0 \exp\left\{-\int_0^z \frac{mg}{kT} dz\right\} \quad (4)$$

donde p_0 es la presión en la superficie. La presión atmosférica promedio a nivel del mar es de 101.325 kPa = 1013.25 mbar (o hPa).

Para propósitos prácticos, g se puede considerar como constante e igual a su valor en la superficie, g_0 . También, los principales componentes (nitrógeno, oxígeno y argón) se encuentran bien mezclados por la difusión turbulenta, por lo tanto la masa molecular del aire es casi constante (28.95 g/mol). Si T es constante, de la integración resulta que

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mg_0}{kT} z\right). \quad (5)$$

El exponencial que se encuentra entre paréntesis debe ser adimensional, por lo que kT/mg debe tener las mismas dimensiones de z , la cual es la altitud en metros. Por lo tanto, podemos reescribir la ecuación 5 como

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{z}{H}}, \quad (6)$$

donde $H = kT/mg$ es la factor de altura de la atmósfera, H corresponde a la altura sobre la cual la presión decrece a $1/e = 0.37$. En la superficie donde la temperatura es de $\sim 20^\circ\text{C}$ o 293.15 K, el factor de altura es de 8.5 Km. En la tropopausa, donde $T \sim 220$ K, la escala de altura ha disminuido a 6 km.

1.3 Emisiones antropogénicas.

Los tres principales grupos de contaminantes gaseosos en la troposfera por su importancia histórica, concentración y sobretodo por sus efectos en plantas y animales (incluyendo gente), son el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) y el ozono. El dióxido de azufre y el óxido nítrico son contaminantes primarios - son emitidos directamente por la fuente. El dióxido de nitrógeno es un contaminante que algunas veces es emitido por procesos de combustión pero principalmente es formado en la atmósfera durante reacciones químicas (foto-oxidación). La producción del dióxido de azufre está comúnmente asociada con la combustión de combustibles fósiles.

1.3.1 Los Óxidos de Azufre.

Los compuestos que contienen azufre están presentes en cierta medida en la atmósfera natural no contaminada. Estas sustancias provienen de la descomposición bacteriana de la materia orgánica, de los gases volcánicos, incendios forestales, quema de combustibles fósiles y procesos industriales. La concentración de compuestos de azufre en la atmósfera derivada de fuentes naturales es muy pequeña en comparación con las concentraciones que se acumulan en los medios urbanos e industriales, resultado de las actividades humanas. La mayor fuente antropogénica es la derivada de la combustión de combustibles fósiles.

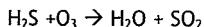
El azufre es un elemento común en los combustibles fósiles (carbón, petróleo) ya que ambos proceden de seres vivos, en cuyo material proteínico entra el azufre que sobrevive a la fosilización, apareciendo en el material ya como azufre elemental, ya formado con otros compuestos. Sin embargo, algunos compuestos de azufre son liberados a la atmósfera durante el procesamiento de minerales y de los procesos de fabricación que utilicen ácido sulfúrico.

Los óxidos de azufre en combinación con las partículas y la humedad del aire producen los efectos más perjudiciales atribuidos a la contaminación atmosférica del aire. Las partículas en suspensión en la atmósfera reducen el rango visual al dispersar y absorber la luz. Como los aerosoles del ácido sulfúrico y otros sulfatos constituyen del 5 al 20% de las partículas en suspensión en el aire urbano, contribuyen significativamente a la reducción de la visibilidad.

El ciclo del azufre se puede dividir, en el ciclo en el agua y el ciclo en la tierra. En comparación con el ciclo del nitrógeno, el ciclo del azufre no tiene conexión con la atmósfera, por eso no hay especies de azufre con vida larga. Los principales compuestos de azufre en la atmósfera son: dióxido de azufre, trióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, ácido sulfúrico y sulfatos.

Sulfuro de hidrógeno (H₂S). Es un gas incoloro, con un umbral de olor muy bajo, más denso que el aire. En general, la vida media del sulfuro de hidrógeno en la atmósfera es de pocas horas. Es emitido de forma natural, por la descomposición de materia orgánica en pantanos y erupciones volcánicas, pero a nivel mundial es despreciable si se compara con los procesos de descomposición biológica. Antropogénicamente, el sulfuro de hidrogeno es emitido por combustiones de carburantes con azufre en presencia de cantidades deficientes de oxígeno y en procesos industriales (papeleras, hornos de coque, fabricación de acero, refinerías de petróleo).

En la atmósfera se oxida a dióxido de azufre en presencia de ozono:



Esta reacción es muy lenta en fase gaseosa, pero puede ser mucho más rápida en la superficie de las partículas presentes en el aire. Se estima que el tiempo de vida de 1 ppb

(partes por billón) de sulfuro de hidrógeno expuesto a 50 ppb de ozono en presencia de 15000 partículas/cm³ es de 2 horas.

De hecho, de todas las moléculas de dióxido de azufre presentes en el aire en un momento determinado, hasta un 80% fueron inicialmente emitidas bajo forma de sulfuro de hidrógeno y luego transformadas en dióxido de azufre.

Dióxido de azufre (SO₂). El derivado del azufre más abundante y que más contamina el aire. Se produce principalmente por la combustión del carbón y del petróleo que tienen un contenido variable de azufre. Sin embargo, esta no es la única fuente de contaminación, ya que tiene diversos orígenes.

El dióxido de azufre se emite espontáneamente en la naturaleza por mares, océanos y descomposición de algas, reducción bacteriana en suelos y humedales, Incendios forestales y vulcanismo, este último contribuye con alrededor de un 20% al total de dióxido de azufre atmosférico. El impacto ambiental generado por el ser humano proviene en primera línea de la quema de combustibles fósiles sulfurados en la producción energética.

| Emisiones Globales | |
|--------------------------------|------------|
| Fuentes Naturales | |
| Dimetil sulfato (DMS) | 32 |
| Suelo y vegetación | 4 |
| Volcanes | 16 |
| Total de naturales | 52 |
| Antropogénicas | |
| Quema de biomasa | 6 |
| Combustión de combustibles | 140 |
| Total de antropogénicas | 146 |
| Total | 198 |

Tabla 1.2. Fuentes naturales y antropogénicas globales de dióxido de azufre [Mt de SO₂/año]. (IPCC, 2001).

Es un gas incoloro, no explosivo y no inflamable, con unos puntos de fusión y ebullición de -75,5 y -10°C, respectivamente. Presenta un olor acre e irritante a concentraciones superiores a 3 ppm. Es 2,26 veces más pesado que el aire ($\rho=2.93 \text{ g}_{\text{gas}}/\text{L}$ 20°C), a pesar de lo cual se desplaza rápidamente en la atmósfera. El dióxido de azufre, se convierte parcialmente a trióxido de azufre o ácido sulfúrico y a sus sales mediante procesos fotoquímicos o catalíticos en la atmósfera (un 30% del dióxido de azufre en la atmósfera se convierte en aerosol ácido). Es un gas estable. Se disuelve fácilmente en alcohol, benceno, acetona, tetracloruro de carbono; totalmente miscible con éter, bisulfuro de carbono, cloroformo y glicol.

| | CO ₂ | CH ₄ | N ₂ O | NO _x | CO | COVNM | SO ₂ | HFC |
|--|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| Total de energía (combustión + fugitivas) | 350 380.378 | 2 634.242 | 11.249 | 1 133.101 | 5 604.888 | 725.594 | 1 157.849 | |
| Quema de combustible | 350 380.378 | 81.48 | 11.249 | 1 133.101 | 5 604.888 | 725.594 | 1 157.849 | |
| Transporte | 104 592.431 | 24.35 | 8.86 | 615.643 | 3 864.700 | 560.062 | 51.42 | |
| Industria ¹ | 62 407.609 | 2.863 | 0.659 | 76.093 | 482.369 | 7.871 | 364.019 | |
| Industria energética | 47 300.838 | 1.227 | 0.12 | 66.419 | 12.299 | 3.849 | 60.261 | |
| Generación eléctrica | 101 343.080 | 1.2 | 0.585 | 313.483 | 19 883 | 6.727 | 638.244 | |
| Residencial | 22 579.848 | 51.765 | 0.982 | 46.383 | 1 223.317 | 146.517 | 8.571 | |
| Comercial | 6 418.18 | 0.059 | 0.011 | 9.943 | 1.072 | 0.183 | 17.514 | |
| Agricultura | 5 738.403 | 0.017 | 0.031 | 5.138 | 1.248 | 0.386 | 17.819 | |
| Emisiones fugitivas de combustibles | | 2 552.761 | | | | | | |
| Petróleo y gas natural | | 2 552.761 | | | | | | |
| Procesos industriales | 44 345.580 | 4.516 | 0.002 | 5.878 | 92.379 | 344.297 | 12.316 | 1.674 |
| Procesos minerales | 18 225.109 | | | | 0.001 | 261.399 | 9.275 | |
| Industria química | 2 721.000 | 4.516 | 0.002 | 5.04 | 15.529 | 12.191 | 0.426 | |
| Producción de metales | 23 399.471 | | | 0.344 | 75 | 0.091 | 0.304 | |
| Otros | | | | 0.495 | 1.849 | 70.616 | 2.311 | |
| Total nacional | 394 725.958 | 2 638.758 | 11.251 | 1 138.979 | 5 697.267 | 1 069.891 | 1 170.165 | 1.674 |

¹Incluye entre otros la producción de cemento y metalurgia. Gg =gigagramo= 10⁹ gramos=1 000 toneladas).

CO₂: bióxido de carbono; CH₄: metano; N₂O: óxido nitroso; NO_x: óxidos de nitrógeno;

CO: monóxido de carbono; COVNM: compuestos orgánicos volátiles, no incluye el metano;

SO₂: bióxido de azufre; HFC: hidroclorofluorocarbonos.

Tabla 1,1. Resumen del inventario de emisiones de gases de efecto invernadero (Gg) asociadas a la combustión y fuga de combustibles.

Debido al largo periodo de vida media de los óxidos de azufre en la atmósfera (2 a 4 días), éstos se transforman en aerosoles en presencia de radicales hidroxilo o peróxidos, siendo muy probable que cuando se inhala se absorba en los conductos húmedos del sistema respiratorio superior, la nariz y las vías respiratorias superiores, donde puede dañar el tejido pulmonar. El aerosol de ácido sulfúrico en concentraciones elevadas se asocia con el asma bronquial y con índices de mortalidad mayores de lo esperado.

El daño a la flora se presenta en lesiones visibles de las partes aéreas de la planta por acción directa. El dióxido de azufre ingresa a las hojas a través de los estomas y, al afectar el mecanismo de apertura de los estomas, perturba los aspectos fisiológicos y bioquímicos de la fotosíntesis, la respiración y la transpiración de las plantas; también se producen lesiones indirectas, especialmente por acidificación del suelo y alteración del crecimiento.

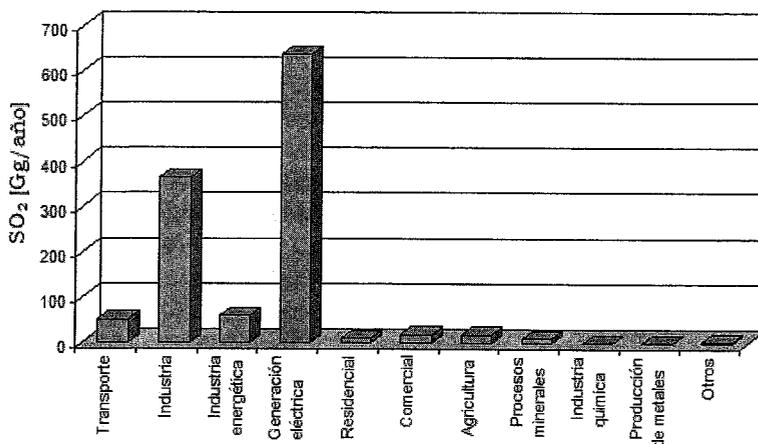


Figura 1.3. Principales fuentes antropogénicas de SO₂ en México asociados con a la combustión y fuga de combustibles. Fuente: El medio ambiente en México en resumen.

El dióxido de azufre es muy soluble en agua (113 g/L a 20 °C, 1013 mbar). La disolución contiene los iones HSO₃⁻ y SO₄⁻² por lo que es conductora de la corriente eléctrica. En contaminación atmosférica, la propiedad más notable del dióxido de azufre es su poder reductor, sufriendo la acción de oxidantes diversos (H₂O₂, Br₂, I₂, PbO₂) y la propia acción del oxígeno atmosférico.

Los sumideros para el dióxido de azufre pasan por la deposición seca y húmeda, previa oxidación a sulfato (SO₄⁻²). Su eliminación del aire es por conversión en ácido sulfúrico y sulfatos, y son éstos en forma de partículas los que se depositan sobre la tierra o el mar, bien junto con la precipitación de agua atmosférica, o mediante sedimentación, ocasionando la contaminación de agua y suelo. La deposición húmeda incluye la incorporación del dióxido de azufre a nubes o el arrastre por agua de lluvia.

Aunque no es un gas invernadero, el dióxido de azufre tiene influencia sobre el balance de la radiación en la tierra. Ante la presencia de nubes, el dióxido de azufre atmosférico es disuelto en las gotas de agua y forma ácido sulfúrico. Estas nubes observadas desde el espacio se aprecian más brillantes que las nubes naturales, lo que hace pensar que ellas están reflejando mayor radiación solar que las naturales, contribuyendo así al enfriamiento del planeta.

Aplicaciones de dióxido de azufre. El dióxido de azufre se utiliza para fines muy diversos, por ej., como agente reductor en metalurgia, como frigorígeno en la industria de la refrigeración, como desinfectante y blanqueador, para la conservación de sustancias alimenticias, como decolorante y fumigante. El dióxido de azufre es uno de los compuestos más importantes de la industria química. 98% del dióxido de azufre se utiliza para la producción de trióxido de azufre como precursor del ácido sulfúrico.

Trióxido de azufre (SO₃). Es un gas incoloro y muy reactivo que puede condensarse fácilmente hasta formar un líquido (punto de ebullición, 44.8 °C).

En condiciones normales no se encuentra trióxido de azufre en la atmósfera debido a que reacciona rápidamente, con la humedad, formando ácido sulfúrico.

El SO₃ es principalmente un contaminante secundario formado a partir de la oxidación del dióxido de azufre. La cantidad de trióxido de azufre producida depende de las condiciones de la reacción, especialmente de la temperatura, y oscila entre el 1 y el 10% de los óxidos de azufre producidos.

Fuentes de emisión. La combustión de cualquier sustancia que contenga azufre, producirá dióxido de azufre y trióxido de azufre. La cantidad relativa de éstos no depende demasiado de la cantidad de oxígeno presente (a diferencia de los óxidos de carbono). El dióxido siempre se forma en cantidades superiores en las condiciones de cualquier combustión.

Su origen principalmente está en dos causas:

- Oxidación homogénea del dióxido de azufre
- Descomposición de los sulfatos presentes en los combustibles.

De ellas, la oxidación homogénea del dióxido de azufre es la principal fuente, por lo que podemos considerar el trióxido de azufre como contaminante secundario.

1.3.2 Los Óxidos de Nitrógeno.

El nitrógeno forma tres óxidos comunes: óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). También forma dos óxidos inestables, el trióxido de dinitrógeno (N₂O₃) y el pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅).

Los óxidos de nitrógeno, son en su mayor parte derivados de procesos de combustión, producto del nitrógeno contenido en el aire que se requiere para la combustión. Existen también fuentes naturales, principalmente por la actividad bacteriana en el suelo. Los

óxidos de nitrógeno, aunque no se consideran estrictamente como gases de efecto invernadero, son importantes químicamente por su habilidad para afectar las concentraciones atmosféricas de los mismos, particularmente al ozono troposférico. Los óxidos de nitrógeno provocan irritación de los pulmones y menor resistencia a las infecciones respiratorias (ejemplo, gripe), aunque no se conocen bien todavía los efectos de estar expuesto a ellos durante un corto plazo.

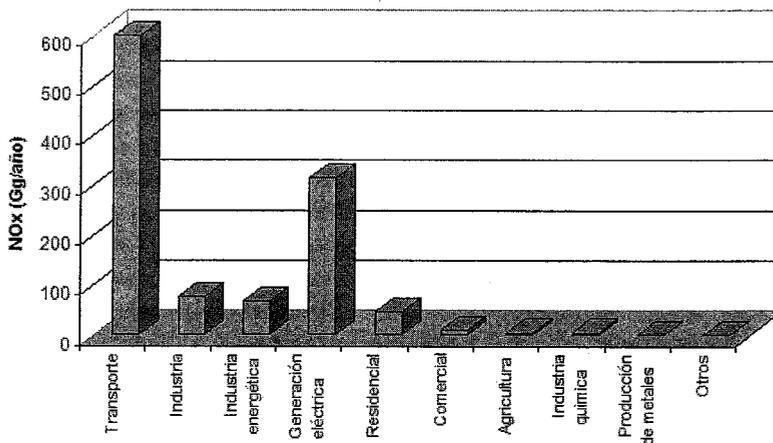


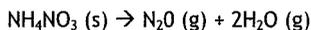
Figura 1.4. Principales fuentes antropogénicas de NO_x en México asociados con la combustión y fuga de combustibles. Fuente: El medio ambiente en México en resumen.

Los óxidos de nitrógeno en la atmósfera, principalmente compuestos de NO y NO₂, son contaminantes significativos de la capa más baja de la atmósfera aunque no causan daños directos a los materiales. Sin embargo, el dióxido de nitrógeno, formado en menor proporción (< 10%), puede reaccionar con la humedad presente en la atmósfera para formar ácido nítrico (HNO₃) causando corrosión de las superficies metálicas. En el punto de descarga de las fuentes antropogénicas, el óxido nítrico es la forma predominante y se convierte a dióxido de nitrógeno con ozono y otros oxidantes atmosféricos. Una porción de este se convierte a aerosol ácido que es eliminado de la atmósfera por deposición seca y húmeda, proceso similar al que elimina el aerosol de sulfato.

La deposición atmosférica de los óxidos de nitrógeno y otros compuestos que contienen nitrógeno contribuyen a la eutrofización de vías fluviales y estuarios costeros. La eutrofización es el resultado de un aumento en la acumulación de nutrientes en un cuerpo de agua. Esto produce la proliferación de algas, lo reduce el oxígeno disponible para otras plantas y animales acuáticos.

Un 50 % de las emisiones de óxido de nitrógeno por fuentes antropogénicas proviene de quemar combustibles fósiles para generar calor y electricidad.

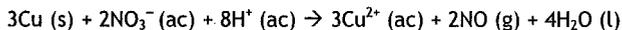
El **óxido nitroso (N₂O)**, es un gas incoloro, inodoro, no reactivo y muy estable en la atmósfera (vida media de 110-168 años). Se conoce también como gas hilarante porque una persona se siente algo mareada después de inhalar una pequeña cantidad de él. Este gas fue la primera sustancia que se usó como anestésico general. Se emplea como gas comprimido propolente para varios aerosoles y espumas, como la crema batida. Se puede preparar en el laboratorio calentando cuidadosamente nitrato de amonio a unos 200 °C:



Las fuentes naturales incluyen océanos, suelos tropicales, bosques húmedos, savanas secas y bosques extra tropicales. Las fuentes antropogénicas incluyen los suelos cultivados (incluyendo el uso de fertilizantes nitrogenados), la quema de biomasa, otros procesos de combustión y la producción de ácidos para usos industriales.

A pesar de que el óxido nitroso está por lo general presente en la atmósfera baja, no se considera como contaminante por la importancia de su ciclo natural. No obstante, la concentración promedio de este gas en el planeta, al igual que otros gases de efecto invernadero, ha aumentado un 15% desde la revolución industrial [EPA 2002]. El mayor proceso conocido para la destrucción del óxido nitroso es la fotólisis estratosférica obtenida principalmente de radiación solar en el ultravioleta.

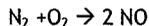
El **óxido nítrico (NO)** también es un gas incoloro, pero, a diferencia del óxido nitroso, es ligeramente tóxico. Se puede preparar en el laboratorio por reducción del ácido nítrico diluido usando cobre o hierro como agente reductor.



También se puede producir por reacción directa de nitrógeno y oxígeno a alta temperatura. Esta reacción es una fuente significativa de óxidos de nitrógeno contaminantes de la atmósfera. Sin embargo, la combinación directa de nitrógeno y oxígeno no se usa actualmente para la producción comercial de óxido nítrico porque el rendimiento es bajo; la constante de equilibrio K_c a 2400 K es 0.05.

Recientemente se ha encontrado que el óxido nítrico es un importante neurotransmisor en el cuerpo humano. Esta sustancia hace que los músculos que recubren los vasos sanguíneos se relajen y permitan así un mayor paso de sangre.

El óxido nítrico es emitido a la atmósfera tanto por fuentes naturales como artificiales. Su principal fuente es la combustión de hidrocarburos a altas temperaturas. En esas condiciones el nitrógeno atmosférico se combina con el oxígeno de acuerdo con la reacción:



Si el gas saliente se enfría lentamente la reacción revierte para producir de nuevo nitrógeno y oxígeno. Sin embargo, cuando a la combustión le sigue un rápido enfriamiento, en el gas efluente se mantienen concentraciones elevadas de óxido nítrico.

El **dióxido de nitrógeno (NO₂)**, es un gas de color café amarillento. Al igual que el óxido nítrico, es un constituyente importante del smog. El dióxido de nitrógeno es venenoso y

tiene un olor asfixiante. El dióxido de nitrógeno absorbe la luz visible y a una concentración de 0.25 ppm causa apreciable reducción de la visibilidad.

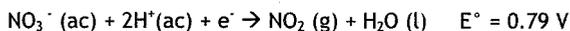
El dióxido de nitrógeno se forma mediante la reacción del oxígeno con el nitrógeno en el aire. Esta reacción ocurre a altas temperaturas durante la quema de combustibles fósiles. La mayor parte de ellos provienen de las plantas generadoras de energía eléctrica, en las que la alta temperatura de la combustión de los energéticos facilita su formación.

El dióxido de nitrógeno es tóxico afectando los pulmones y algunos de los contaminantes que se forman a partir de ellos, son mortales para las plantas.

Los dos oxiácidos comunes del nitrógeno son el ácido nítrico, HNO_3 , y el ácido nitroso, HNO_2 . El ácido nítrico es un líquido corrosivo incoloro. Las soluciones del ácido nítrico suelen adquirir un color ligeramente amarillo como resultado de la formación de pequeñas cantidades de dióxido de nitrógeno por descomposición fotoquímica:



El ácido nítrico es un ácido fuerte, y también es un poderoso agente oxidante, como lo indican los potenciales de reducción siguientes:



1.3.3 Óxidos de nitrógeno y smog fotoquímico.

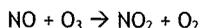
Los procesos naturales y los realizados por el hombre producen óxidos de nitrógeno. En una escala global, la emisión natural de óxidos de nitrógeno es casi 15 veces mayor que la realizada por el hombre. Las fuentes más comunes de óxidos de nitrógeno en la naturaleza son la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, los incendios forestales y de pastos y la actividad volcánica. Las fuentes principales de emisión antropogénica son los escapes de los vehículos y la quema de combustibles fósiles.

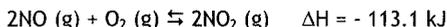
La química atmosférica de los óxidos de nitrógeno es interesante porque son componentes primarios de smog. El smog, que se hizo famoso en Los Ángeles, ahora también es común en muchas otras áreas urbanas y se describe con más exactitud como smog fotoquímico porque los procesos fotoquímicos desempeñan un papel importante en su formación.

El óxido nítrico, se forma en pequeñas cantidades en los cilindros de los motores de combustión interna por combinación directa de nitrógeno y oxígeno:

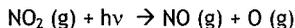


La constante de equilibrio K_p de esta reacción aumenta desde aproximadamente 10^{-15} a 300 K hasta aproximadamente 0.05 a 2400 K (la temperatura aproximada de un motor durante la combustión). Así pues, la reacción es más favorable a temperaturas más altas. En la atmósfera, el óxido nítrico se oxida rápidamente a dióxido de nitrógeno:

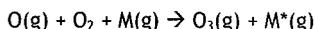




La constante de equilibrio de esta reacción disminuye desde aproximadamente 10^{12} a 300 K hasta alrededor de 10^{-5} a 2400 K. La fotodisociación del dióxido de nitrógeno inicia las reacciones que se asocian con el smog fotoquímico. La disociación del dióxido de nitrógeno en óxido nítrico y oxígeno requiere 304 kJ, lo que corresponde a un fotón de longitud de onda de 393 nm. Por consiguiente, bajo la luz solar el dióxido de nitrógeno se disocia en óxido nítrico y oxígeno:



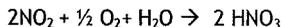
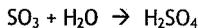
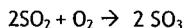
El oxígeno atómico que se forma sufre varias reacciones posibles, una de las cuales forma ozono:



El ozono es un componente clave del smog fotoquímico. Aunque es un filtro de UV indispensable en la atmósfera superior, es un contaminante indeseable en la troposfera. El O₃ es un gas extremadamente reactivo y tóxico, y respirar aire que contiene cantidades apreciables de ozono puede ser peligroso especialmente para quienes sufren de asma, para quienes hacen ejercicio y para los ancianos. Por consiguiente, tenemos dos problemas con el ozono: cantidades excesivas en muchos ambientes urbanos, donde es dañino, y agotamiento en la estratosfera, donde es vital.

1.3.4 La lluvia ácida.

Las pequeñas gotas de agua formadas por condensación en la atmósfera deben tener normalmente un pH cercano a 7. Sin embargo, la disolución de dióxido de carbono atmosférico en el agua de lluvia tiende a bajar el pH debido a la formación de ácido carbónico. Este ácido es muy débil y en el equilibrio con el dióxido de carbono, el pH del agua de lluvia debe tener un valor cercano a 5.65. No obstante, a principios de 1970, se comenzaron a registrar valores promedio anuales, de entre 4 y 5. Se detectaron así concentraciones ácidas de 10 a 10,000 veces mayores que las que se pudieran esperar de las fuentes naturales. El dióxido de azufre reacciona con el oxígeno y el agua en el aire para convertirse en ácido sulfúrico.



Estos aerosoles ácidos se depositan luego en cantidades significativas sobre la superficie del suelo y de las masas de agua. A este fenómeno se llama lluvia ácida. Aunque puede originarse directamente por la emisión de ácidos a la atmósfera, normalmente se produce a través de la formación de ácidos a partir de otros gases emitidos a la atmósfera, normalmente dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno.

De estos dos ácidos originados, en la lluvia ácida aparece predominantemente el sulfúrico. Del 60 al 70 % de la acidez se debe al ácido sulfúrico y del 30 al 40 % se debe al ácido nítrico. Las reacciones de oxidación de los gases originantes de la lluvia ácida son lentas y durante el tiempo de reacción, estos gases pueden ser transportados a cientos de Km donde fueron originados.

La presencia creciente de estos ácidos se atribuye al aumento en las emisiones de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que han ocurrido desde 1940 con el mayor uso de combustibles fósiles en los países industrializados.

Los mayores efectos de la lluvia ácida son:

- Acidificación de las fuentes naturales de agua.
- Lixiviación de los nutrientes del suelo.
- Toxicidad directa o indirecta sobre plantas.
- Efectos respiratorios sobre el hombre.
- Corrosión de metal y piedra en edificios y estatuas.

1.4 La dispersión de contaminantes.

Los parámetros meteorológicos que influyen, para la escala local, en la dispersión de contaminantes son la velocidad y la dirección del viento, la temperatura ambiente, la clase de estabilidad atmosférica y la altura de la capa de mezcla. La concentración del contaminante en la superficie es inversamente proporcional a la velocidad del viento. Además, el mezclado turbulento aumenta con la velocidad del viento contribuyendo a una favorable dilución con aire limpio. Las inversiones térmicas (es decir, situaciones en las que la temperatura aumenta con la altura) dificultan el mezclado vertical de las emisiones, razón por la cual cuando se producen estratificaciones muy estables y se observan concentraciones máximas a ras de suelo. Por el contrario, las situaciones de convección intensifican el mezclado vertical dando lugar a valores de concentración superficial más bajos.

A escala regional, las interacciones químicas entre los contaminantes emitidos y las especies existentes en el aire, los mecanismos de remoción vía deposición seca y húmeda, tienen tanta importancia como los datos meteorológicos al determinar el destino de los contaminantes y sus niveles de concentración.

El grado de estabilidad atmosférica y la altura de mezcla resultante tienen un importante efecto en las concentraciones de contaminantes en el aire. Si bien en la discusión sobre la mezcla vertical no hemos abordado el movimiento horizontal del aire, o el viento, es importante saber que este se produce bajo condiciones de inversión. Los contaminantes que no se pueden dispersar hacia arriba lo pueden hacer horizontalmente a través de los vientos superficiales.

La combinación de los movimientos verticales y horizontales del aire influye en el comportamiento de las plumas de fuentes puntuales (chimeneas). En esta sección se describirán los tipos de plumas característicos de diferentes condiciones de estabilidad.

La **pluma de espiral** de la figura 1,6 se produce en condiciones muy inestables debido a la turbulencia causada por el acelerado giro del aire. Mientras las condiciones inestables generalmente son favorables para la dispersión de los contaminantes, algunas veces se pueden producir altas concentraciones momentáneas en el nivel del suelo si los espirales de la pluma se mueven hacia la superficie.

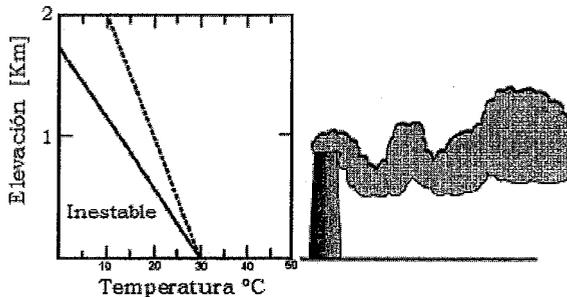


Figura 1,6 Perfil de distribución de una pluma en condiciones de inestabilidad atmosférica.

La **pluma de abanico** se produce en condiciones estables. El gradiente de inversión inhibe el movimiento vertical sin impedir el horizontal y la pluma se puede extender por varios kilómetros a sotavento de la fuente. Las plumas de abanico ocurren con frecuencia en las primeras horas de la mañana durante una inversión por radiación.

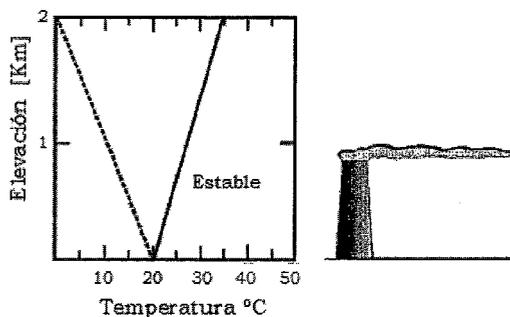


Figura 1,7 Pluma de abanico.

La **pluma de cono** es característica de las condiciones neutrales o ligeramente estables. Este tipo de plumas tiene mayor probabilidad de producirse en días nublados o soleados, entre la interrupción de una inversión por radiación y el desarrollo de condiciones diurnas inestables.

Obviamente, un problema importante para la dispersión de los contaminantes es la presencia de una capa de inversión, que actúa como una barrera para la mezcla vertical. Durante una inversión, la altura de una chimenea en relación con la de una capa de inversión muchas veces puede influir en la concentración de los contaminantes en el nivel del suelo.

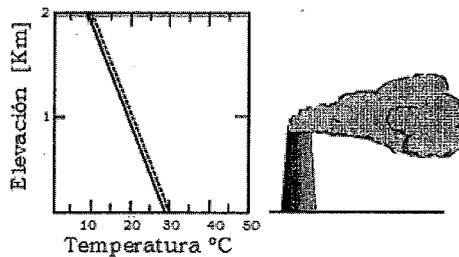


Figura 1,8 Pluma de cono.

Cuando las condiciones son inestables sobre una inversión (figura 1,9), la descarga de una pluma sobre esta da lugar a una dispersión efectiva sin concentraciones notorias en el nivel del suelo alrededor de la fuente. Esta condición se conoce como **flotación**.

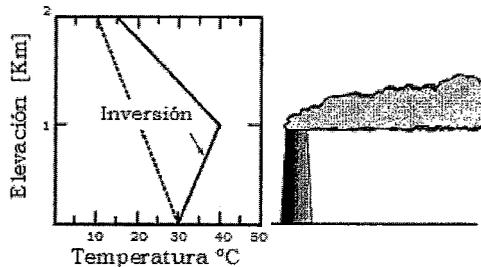


Figura 1,9 Flotación de la pluma.

Si la pluma se libera justo debajo de una capa de inversión, es probable que se desarrolle una grave situación de contaminación del aire. Ya que el suelo se calienta durante la mañana, el aire que se encuentra debajo de la mencionada capa se vuelve inestable. Cuando la inestabilidad alcanza el nivel de la pluma entrampada bajo la capa de inversión, los contaminantes se pueden transportar rápidamente hacia abajo hasta llegar al suelo (figura 1,10). Este fenómeno se conoce como **fumigación**. Las concentraciones de contaminantes en el nivel del suelo pueden ser muy altas cuando se produce la fumigación. Esta se puede prevenir si las chimeneas son suficientemente altas.

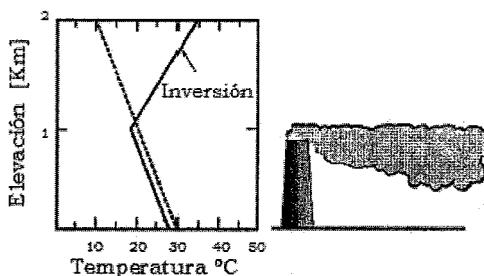


Figura 1,10 Perfil de un evento de fumigación.

2.0 Emisiones industriales en México.

El petróleo afecta al ambiente de dos formas: contribuye a las emisiones de dióxido de carbono, cuyo incremento en la atmósfera suele considerarse la principal causa del calentamiento global, pero también contribuye a la contaminación, incluyendo la lluvia ácida, el humo tóxico urbano, la reducción de la biodiversidad y la degradación de distintos ecosistemas.

La disponibilidad de energía resulta indispensable en la estructura actual de la sociedad, lo cual ha provocado un incremento en las emisiones industriales de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno. Éstas tienen serias repercusiones sobre el ambiente por su conversión en ácido sulfúrico y ácido nítrico y su subsecuente deposición.

Actualmente, la relación entre la generación de energía y sus impactos sobre el medio ambiente es motivo de estudio en todo el mundo, por su relación con la calidad del aire local, regional y global, así como por sus implicaciones estratégicas en el desarrollo de los países. En el presente trabajo nos enfocaremos en dos actividades industriales que en México representan importantes fuentes de emisión de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno, como lo son la refinación del petróleo y la generación de energía eléctrica mediante la combustión de combustibles fósiles.

2.1 Tipos de combustibles y contenido de azufre.

El carbón mineral, el petróleo y el gas natural son compuestos fósiles de la naturaleza, no renovables e impuros. La mayoría de los compuestos fósiles contienen azufre, el cual es liberado como dióxido de azufre durante una combustión. Casi toda las contribuciones de azufre antropogénico son debido a la combustión de combustibles fósiles. Distintos combustibles ofrecen un amplio rango en contenido de azufre:

- El petróleo y sus productos contienen entre 0.1-3 % de azufre.
- El gas natural puede tener más del 40% de H₂S cuando es extraído de los pozos.
- El carbón contiene de 0.1 a 4% de azufre, principalmente como hojuelas de FeS₂.

El carbón mineral, como su nombre lo indica, está constituido preponderantemente por carbono y en mucha menor proporción por hidrocarburos de alto peso molecular. El petróleo, a su vez, está compuesto fundamentalmente por una mezcla de hidrocarburos de distintos números de átomos de carbono. La proporción de éstos distintos compuestos varía según la región en la que se encuentre el petróleo, haciendo que el mismo pueda variar de coloración desde el negro al verde amarillento y/o rojizo. Del mismo modo varían sus propiedades físicas: densidad, viscosidad, índice de refracción, punto de ebullición, etc.

| Tipo | Densidad [g/cm ³] | Densidad [°API] |
|-------------|-------------------------------|-----------------|
| Éxtrapesado | >1.0 | 10 |
| Pesado | 1.0 - 0.92 | 10.0 - 22.3 |
| Mediano | 0.92 - 0.87 | 22.3 - 31.1 |
| Ligero | 0.87 - 0.83 | 31.1 - 39.0 |
| Superligero | < 0.83 | > 39 |

Tabla 2.0. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad.

| Tipo | Densidad [°API] | Contenido de azufre [%] |
|----------|-----------------|-------------------------|
| Altamira | 16.8 | 5.5 |
| Maya | 22 | 3.3 |
| Istmo | 33.6 | 1.3 |
| Olmeca | 39.3 | 0.8 |

Tabla 2.1. Clasificación de las mezclas mexicanas de petróleo, con sus respectivas características.

2.2 La industria de refinación en México.

En México para el mercado de exportación se preparan cuatro variedades de petróleo con las densidades y contenidos de azufre que se presentan en la tabla 2,1.

PEMEX-Refinación, es el organismo responsable de la producción distribución y comercialización de petrolíferos en México. Los procesos de refinación del petróleo (sección 2.3) se llevan a cabo a través del Sistema Nacional de Refinación, el cual se integra por:

- 4113 Km de oleoductos (para el transporte de petróleo crudo) y 8768 Km de poliductos (para el transporte de productos terminados como gasolinas y diesel);
- 77 terminales terrestres y 15 terminales marítimas para el almacenamiento y distribución de los hidrocarburos combustibles en todo el territorio nacional.
- 6 Refinerías, con las capacidades enlistadas en la siguiente tabla:

| Nombre | Capacidad | Abastece de combustible a: |
|-------------|-----------|---------------------------------|
| Cadereyta | 270 | Norte del país |
| Madero | 195 | Zona centro y golfo |
| Minatitlan | 200 | Zona sur y península de Yucatán |
| Salina Cruz | 330 | Litoral del pacífico |
| Salamanca * | 245 | Región centro |
| Tula | 320 | Distrito Federal |

* Distribuye a todo el país de lubricantes.

Tabla 2,2. Refinerías propiedad de PEMEX

La capacidad de refinación en su conjunto, dependiendo del tipo de procesos de refinación de crudo se reporta en el Anuario Estadístico PEMEX 2005, expresado en miles de barriles diarios, como sigue:

| | |
|---------------------------------------|--------|
| ✓ Destilación atmosférica de crudo | 1525.0 |
| ✓ Destilación al vacío | 761.7 |
| ✓ Desintegración catalítica y térmica | 402.0 |
| ✓ Reducción de viscosidad | 141.0 |
| ✓ Reformación de Naftas | 227.8 |
| ✓ Hidrodesulfuración | 698.0 |
| ✓ Fraccionamiento de líquidos | 71.0 |

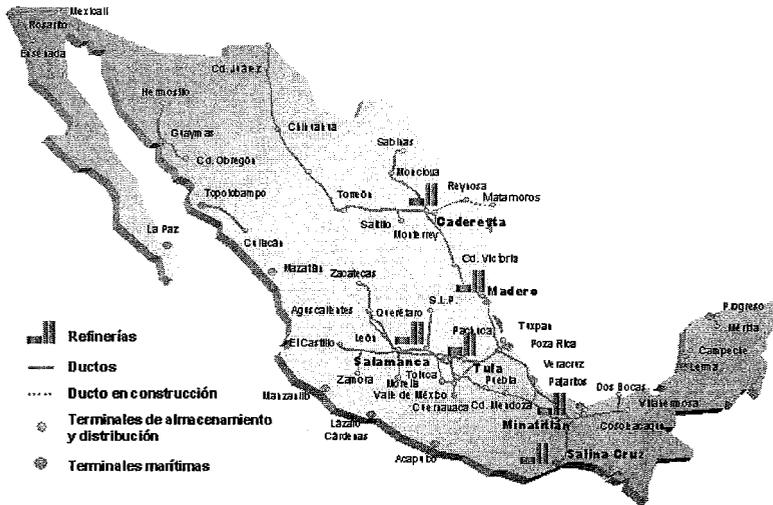


Figura 2,0. Infraestructura de PEMEX para la refinación y distribución del petróleo y sus productos.

2.2.1 La refinación del petróleo.

El petróleo se genera a partir de la descomposición de organismos de origen vegetal y animal depositados en rocas sedimentarias en ambientes marinos o próximos al mar y que fueron sometidos a enormes presiones y elevadas temperaturas.

El petróleo crudo no tiene un uso; es por eso que se somete a un conjunto de procesos con la finalidad de separar sus componentes útiles y además, adecuar sus características a las necesidades de una sociedad en cuanto a productos terminados.

Mediante técnicas como la destilación, la vaporización o el tratamiento con disolventes, las refinerías separan y transforman el petróleo crudo para que pueda utilizarse como combustible. Entre los productos finales del petróleo están la gasolina, el gasóleo, el combustible para aviación, el queroseno, los aceites lubricantes y el asfalto.

A continuación se describen brevemente algunas de las principales operaciones unitarias que se desarrollan durante el proceso de refinación del petróleo.

Destilación fraccionada: La destilación es uno de los procesos fundamentales en esta industria, ya que permite hacer una separación de los hidrocarburos y aprovechar sus diferentes puntos de ebullición, consiste en que cuando se calienta el petróleo crudo los hidrocarburos se separan en grupos o fracciones similares. Los gases más livianos y volátiles se vaporizan primero, quedando al final las fracciones más pesadas y menos volátiles.

La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrotreamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno.

Separación física: método que no altera la estructura molecular de los hidrocarburos -al igual que el anterior -, sin crear nuevos compuestos y que incluye:

- i. **Cristalización:** separación de acuerdo al tamaño y tipo de moléculas.
- ii. **Extracción por solventes:** separando los compuestos aprovechando los distintos grados de miscibilidad con otro elemento, ej. kerosene, aceites lubricantes.
- iii. **Adsorción:** separación haciendo uso de los diferentes grados de adhesión a materiales porosos.
- iv. **Absorción:** utiliza los diferentes grados de solubilidad en un líquido.

Procesos de conversión química: Son aquellas tecnologías donde se modifica el tamaño y/o la estructura molecular por descomposición de los hidrocarburos mediante:

- i. **Craqueo térmico,** que logra la modificación de los compuestos por medio de temperatura y presión.
- ii. **Polimerización** de las fracciones livianas (propilenos) que se unen por sus extremos, en presencia de un catalizador para formar otros compuestos (p.ej.: naftas de mayor octanaje).
- iii. **Craqueo catalítico,** donde la carga previamente calentada se pone en contacto con el catalizador, también caliente, obteniéndose gases que se derivan a un reactor donde se separan al pasar por columnas de fraccionamiento, ej.: naftas de alto valor octánico, gas oil liviano y pesado. El catalizador se regenera y se devuelve para reiniciar el ciclo.
- iv. **Alquilación** donde se introduce un radical alquilo en un compuesto orgánico para mejorar el octanaje.
- v. **Reforming** otro proceso que utiliza calor y catalizadores para reordenar ciertas moléculas de los hidrocarburos modificando su estructura sin alterar la composición (ej. gasolinas y naftas de bajo octanaje en alto octanaje). Principal fuente de H₂ que es muy valioso para la desulfurización.
- vi. **Coking** que es la reutilización del material acumulado en los recipientes de la refinería (residuo pesado) de escaso valor económico, pero que mediante temperatura produce gases, nafta, diesel, gas oil pesado y coke que sirven para alimentar otros procesos.
- vii. **Reducción de la viscosidad** es un craking térmico controlado, que permite ahorrar el consumo de fracciones que se agregarían al residuo pesado y destinarlo al combustoleo.
- viii. **El hydrocracking** utilizando el hidrógeno se aumenta la actividad catalítica y permite trabajar en forma selectiva para obtener fracciones de valor comercial, a menor costo.

Obtención de lubricantes. Los lubricantes bases se obtienen del residuo atmosférico al que se le aplican procesos de destilación al vacío, resultando los distintos cortes que posteriormente se les quitan los hidrocarburos aromáticos, la parafina y se los hidrogena. El fondo del vacío se deriva a una unidad de desasfaltado, para producir un lubricante de alto peso molecular y asfalto.

Formulación y mezcla. En general, todos los productos que entrega una refinería se producen por mezclado de diversa calidad de corte, distintas proporciones de aditivos elaborando los productos finales según especificaciones.

2.2.2 Emisiones a la atmósfera por la refinación del petróleo.

La refinación es una etapa del proceso de explotación del petróleo que también conlleva un considerable impacto ambiental, como es la emisión a la atmósfera de gases, partículas y compuestos orgánicos volátiles.

Las emisiones de óxidos de azufre en una refinería, mayoritariamente en forma de SO₂, tienen tres orígenes principales:

- i. Combustión en hornos y calderas.
- ii. Unidad de Craqueo Catalítico en lecho Fluidizado.
- iii. Gas residual de las Plantas de Recuperación de Azufre.

Las emisiones de óxidos de nitrógeno. Durante la combustión con aire como comburente se forma una mezcla de NO_x, compuesta por 90-95% de NO y el resto de NO₂.

Las partículas emitidas por las refinerías se clasifican en dos grandes grupos:

- i. Producidas durante la combustión en hornos y calderas.
- ii. Resultado de la manipulación de sólidos pulverulentos (coque).

Los compuestos orgánicos volátiles en las refinerías tienen cuatro orígenes principales:

- i. Fugas y derrames de la red de tuberías y depósitos.
- ii. Emisiones procedentes del sistema de aguas residuales (separadores y plantas de tratamiento).
- iii. Pérdidas evaporativas en los tanques de almacenamiento.
- iv. Vapores procedentes de las estaciones de carga y trasiego

Las complejas instalaciones de las refinerías son igualmente vulnerables a fugas y accidentes. Las fugas de los depósitos y tanques de almacenamiento son una causa importante de las emisiones de petróleo y productos químicos en las instalaciones de una refinería; por otra parte, los incendios y las explosiones sufridas por una refinería pueden dar lugar, a veces, a grandes emisiones de productos químicos a la atmósfera.

2.2.3 Emisiones de SO₂ y NO₂ en refinerías.

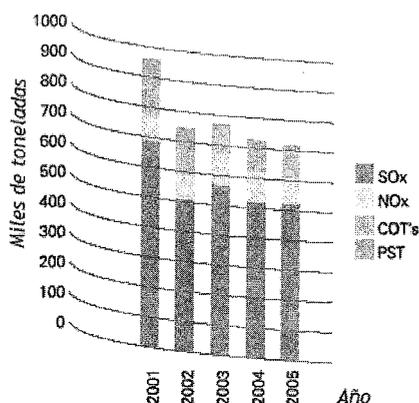


Figura 2,1. Registro de emisiones a la atmósfera en PEMEX de los óxidos de azufre (SOx), óxidos de nitrógeno (NOx), partículas suspendidas totales (PST) y compuestos orgánicos totales (COT).

Durante el 2005, las emisiones contabilizadas a la atmósfera fueron de 715 mil toneladas. De estas emisiones totales al aire, PEMEX Refinación emitió el 60.8%, PEMEX Exploración y Producción, el 23.4%, PEMEX Gas y Petroquímica Básica el 12.7 y PEMEX Petroquímica el 3.1% restante.

Las emisiones de óxidos de azufre representaron el 71.2% (516.9 mil toneladas) de las emisiones totales a la atmósfera contabilizadas por PEMEX durante el 2005. PEMEX Refinación contribuyó con el 69.5% del total de las emisiones de óxidos de azufre al aire durante este período; PEMEX Exploración y Producción con el 18.3%; PEMEX Gas y Petroquímica Básica con el 11.6%, y PEMEX Petroquímica con el 0.6%.

Aproximadamente 55% de las emisiones de los óxidos de azufre se generaron en las refineras, siendo Tula (16%) y Salina Cruz (15%) las que reportaron mayores emisiones, en tanto que 23% de los óxidos de azufre fueron emitidos por las plantas endulzadoras y de recuperación de azufre de los centros procesadores de gas, particularmente Nuevo PEMEX (8%) y Cactus (3%). El 18% de los óxidos de azufre se originó en las instalaciones marinas de PEP, principalmente en los quemadores del Activo Cantarell (13%).

Las emisiones de óxidos de azufre, originadas por la combustión en equipos denominados "fuentes fijas" (calderas, hornos y calentadores a fuego directo), son las únicas que están reguladas por la autoridad ambiental y representan el 32.4% del total de las emisiones de óxidos de azufre.

Las emisiones de óxidos de azufre se producen principalmente en quemas, procesos de combustión y también en equipos oxidadores. Los quemadores de corrientes gaseosas y líquidas originaron el 49.5% de las emisiones de óxidos de azufre, las emisiones originadas

en la combustión de equipos para calentamiento, generación de vapor y energía representaron el 37.3% de las y las emisiones de óxidos de azufre de los equipos oxidadores contribuyeron con el 13.2% de las emisiones totales.

2.3 Generación de energía eléctrica en México.

El sector eléctrico en México comprende dos empresas propiedad de la Nación: La Comisión Federal de Electricidad (CFE) y Luz y Fuerza del Centro (LFC), esta última opera en el área metropolitana de la Ciudad de México y la primera en el resto del país.

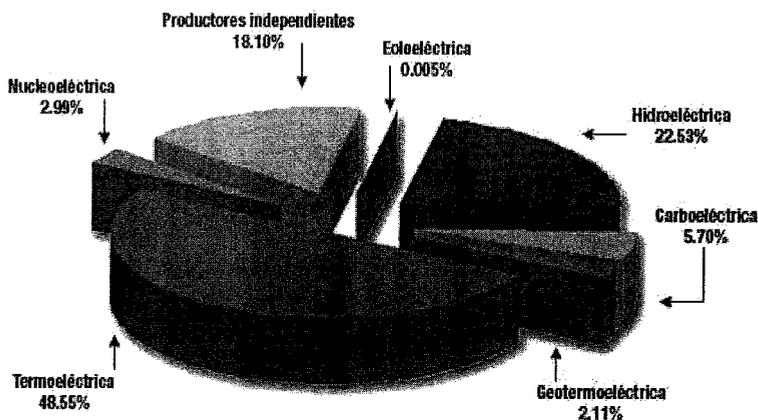


Figura 2,2. Distribución de los tipos de generación eléctrica en México.

México se cuenta entre los principales productores y exportadores de electricidad (Secretaría de Energía, Sener, 2006, www.sener.gob.mx). La CFE, es la encargada de generar la energía eléctrica en centrales hidroeléctricas, termoeléctricas, eólicas y nucleares. Al cierre del mes de marzo de 2006, la CFE contó con una capacidad efectiva instalada para generar energía eléctrica de 45,651.76 Megawatts (MW), de los cuales: 8,245.90 MW son de productores independientes (termoeléctricas); 10,284.98 MW son de hidroeléctricas; 22,194.33 MW corresponden a las termoeléctricas de CFE; 2,600.00 MW a carboeléctricas; 959.50 MW a geotermoeléctricas; 1,364.88 MW a la nucleoeléctrica, y 2.18 MW a la eoloeléctrica.

Es importante saber que, a semejanza de muchos países en desarrollo y desarrollados, en México el 75% de la electricidad se genera a base de combustibles fósiles. Esto incide de manera importante en las características de las emisiones del sector de generación de electricidad.



Figura 2,3. Distribución geográfica de las centrales generadoras de electricidad.

En la producción de electricidad pueden emplearse diferentes tipos de energéticos primarios y secundarios. Por ejemplo, el combustóleo es utilizado principalmente en unidades cercanas a las refinerías de PEMEX o a las costas. El gas en las centrales ubicadas en áreas metropolitanas del Distrito Federal y Monterrey y para alimentar las unidades de ciclo combinado. El diesel se utiliza en unidades que operan durante los periodos de carga pico y en las que abastecen la demanda en zonas aisladas. Los recursos hidráulicos y la geoenergía se transforman en electricidad en los mismos sitios donde aquellos se concentran.

El combustóleo producido por las refinerías locales está constituido por carbón (84-87%), hidrógeno (10-14%) oxígeno y nitrógeno (2.6%), azufre (3-4%), y pequeñas cantidades de vanadio, níquel y sodio. Mientras que el combustóleo importado contiene de 1 a 2 % de azufre, por peso. El valor promedio ponderado de azufre en el combustóleo usado en las centrales en 2005 osciló entre 3.3 y 3.9 %. El contenido de azufre notificado en el combustóleo importado fue de 1.7 % por peso.

2.3.1 Generación de electricidad por termoeléctricas.

El proceso fundamental de funcionamiento de las centrales termoeléctricas está basado en la conversión de energía térmica en energía mecánica, y a partir de ésta, en energía eléctrica.

La conversión de energía térmica en energía mecánica se produce a través del uso de un fluido que producirá trabajo, en su proceso de expansión, en las turbinas térmicas. La conversión de la energía mecánica en eléctrica se efectúa a través del accionamiento mecánico de un generador eléctrico acoplado al eje de la turbina. La producción de energía térmica se puede dar por la transformación de energía química de los combustibles a través del proceso de combustión, o de origen nuclear de los combustibles radiactivos a través de la fisión del núcleo.

Las centrales termoeléctricas convencionales pueden ser clasificadas de acuerdo con el método de combustión utilizado como de:

- ☑ **Combustión externa:** son aquéllas donde el combustible no entra en contacto con el fluido de trabajo. La combustión externa es un proceso usado principalmente en las centrales térmicas a vapor, donde el combustible calienta el fluido de trabajo, en general agua, en una caldera hasta producir vapor que luego se expande en una turbina, donde producirá trabajo mecánico.
- ☑ **Combustión interna:** son aquéllas donde la combustión se efectúa sobre una mezcla de aire y combustible, siendo el fluido de trabajo el conjunto de productos de combustión. Este proceso de combustión interna se produce en las turbinas a gas y en las unidades térmicas de movimiento alternativo (a pistón) como los motores ciclo Otto o Diesel.

En la figura 2,4 se muestra un diagrama simplificado de una central termoeléctrica de combustión externa (a vapor). Al quemar el combustible se produce calor dentro de la caldera que transforma el líquido en vapor. El vapor se expande a medida que la presión se reduce en la turbina a vapor, generando energía. El vapor que sale de la turbina va al condensador, dónde se extrae el calor, retornando nuevamente al estado líquido. Finalmente el líquido es bombeado nuevamente a la caldera cerrando el ciclo.

En la figura 2,5 se presenta el esquema de funcionamiento de las Turbinas a Gas (TG), donde se utilizan los productos de combustión como fluido de trabajo para su expansión en la turbina.

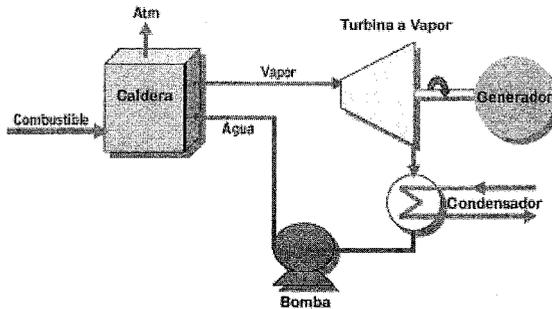


Figura 2,4. Diagrama de una central termoeléctrica de combustión externa (a vapor).

La turbina a gas es un motor de combustión interna, que cuenta con una cámara de combustión que debe ser alimentada por un combustible (diesel o gas) y aire comprimido (para quemar el combustible). Esta combustión genera gases tan potentes que se utilizan para hacer girar una turbina que esta acoplada a un generador de electricidad. Y es porque la turbina es impulsada por el gas de combustión generado en la cámara que esta se llama turbina a gas y no porque el combustible usado haya sido gas.

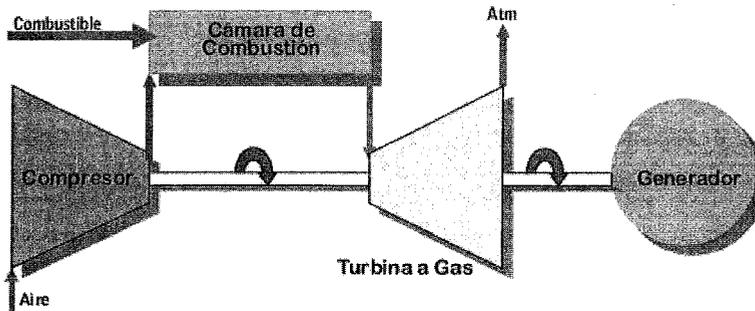


Figura 2,5. Diagrama de una turbina a gas.

Los gases que salen a la atmósfera, luego de haberse expandido en la turbina de gas, todavía tienen una energía importante. Si estos se aprovechan, a través de un intercambiador de calor, obtenemos lo que se denomina comúnmente como Ciclo Combinado. El ciclo combinado (Figura 2,6) es un conjunto de máquinas para generar electricidad a bajo costo porque aprovecha el calor previamente generado por un combustible, permitiendo obtener un 50% adicional de potencia de generación eléctrica, a un rendimiento de conversión de 60%.

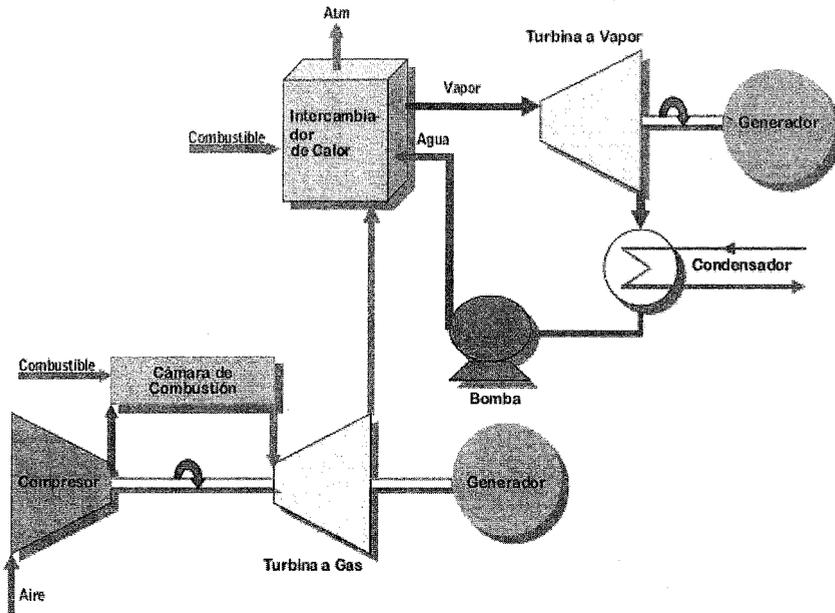


Figura 2.6. Diagrama de una central termoeléctrica de ciclo combinado.

Los combustibles usualmente aplicados en las centrales a vapor son, carbón mineral, biomasa (madera, bagazo de caña, basura, etc.), derivados pesados del petróleo (combustóleo, residuo asfáltico, etc.) y gas natural. En las turbinas de gas se utiliza gas natural y derivados intermedios de petróleo (diesel oil, gasóleo).

En el caso de las centrales nucleares, el calor para el calentamiento del agua no es producido por un proceso de combustión, sino por la energía generada por el proceso de fisión nuclear (reacción en cadena controlada), que se produce dentro del reactor. El resto del proceso es similar al proceso convencional de producción de vapor.

Existen diferentes tecnologías de reactores nucleares, los más importantes son:

2.3.2 Combustibles Utilizados en las termoeléctricas.

La gran variedad de diseños de unidades de generación termoeléctrica está asociada principalmente a los combustibles utilizados, los que comprenden una gran gama de recursos energéticos primarios no renovables y renovables.

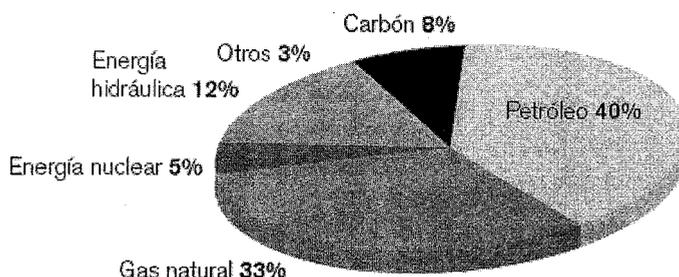


Figura 2.7. Distribución de combustibles empleados para la generación de electricidad en México.

Carbón mineral. Combustible sólido, de color negro o marrón, que contiene esencialmente carbono y pequeñas cantidades de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y otros elementos. Proviene de la degradación de organismos vegetales durante un largo periodo de tiempo.

- ⇒ Siderúrgico. Carbón con bajo contenido de cenizas, característica favorable para ser transformado en coque.
- ⇒ Térmico. Carbón con alto contenido de cenizas y finos, de flama larga, adecuado para su empleo en la generación eléctrica.

Coque de petróleo. Es un combustible sólido y poroso, de color que va del gris al negro, aproximadamente con 92% de carbono y 8% de ceniza, que se obtiene como residuo en la refinación del petróleo. El coque producido en las refineras es conocido como coque sin calcinar o coque verde, ya que aún contiene residuos de elementos volátiles. Este se puede convertir en coque calcinado que posee alta resistencia, alta densidad y baja porosidad. El coque calcinado se obtiene al introducir la materia prima en un horno cilíndrico refractario a 1,300 grados centígrados. Las industrias utilizan principalmente como energético el coque sin calcinar, mientras que el calcinado se usa más como materia prima.

Combustóleo. Combustible residual de la refinación del petróleo. Abarca todos los productos pesados; se utiliza principalmente en calderas, plantas de generación eléctrica y motores para navegación y se divide en combustóleo pesado, ligero e intermedio.

Gas natural. Hidrocarburo gaseoso obtenido como subproducto del gas asociado en plantas de gas y refineras después de extraer los licuables; se forma por metano y pequeñas cantidades de etano.

El gas natural es apropiado para su utilización como materia prima. Se emplea en la petroquímica básica de PEMEX, donde se produce principalmente metanol y amoníaco (producto básico en la industria de los fertilizantes). Asimismo, se utiliza como combustible en los sectores industrial (incluido el petroquímico), residencial y en centrales eléctricas.

2.3.3 Emisiones de las termoeléctricas a la Atmósfera.

Toda tecnología usada para generar electricidad tiene sus impactos ambientales asociados. Por ejemplo, las centrales carboeléctricas requieren la extracción, transporte y almacenamiento de cantidades masivas de carbón. Estas centrales liberan dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, mercurio y otros contaminantes a la atmósfera cuando se quema el carbón. Las cenizas de fondo, las cenizas volantes y otros residuos sólidos se acumulan en la central, lo que requiere su manejo y desecho. Las plantas hidroeléctricas grandes pueden requerir la construcción de presas e inundación de grandes extensiones de tierra, lo que ocasiona el desplazamiento de comunidades enteras, la destrucción del curso de ríos naturales, la irrupción del hábitat de la vida silvestre y la liberación de metales tóxicos como el mercurio del suelo inundado.

En este trabajo, nos enfocamos en la emisión de contaminantes atmosféricos a partir del uso de combustibles fósiles –carbón, combustóleo y gas natural– en centrales eléctricas.

En forma ideal, la combustión de hidrocarburos y de carbón debería dar lugar a la liberación de la energía correspondiente acompañada por la formación de agua y dióxido de carbono, como únicos compuestos resultantes del proceso. Sin embargo, la existencia de distintos tipos de impurezas en los combustibles, la presencia de nitrógeno y otros gases en el aire y las condiciones reales bajo las cuales se lleva a cabo la utilización de los hidrocarburos hacen que, en muchos casos, sólo se logre una combustión incompleta determinando la aparición de una amplia gama de productos químicos que ingresan a la atmósfera.

Tanto el carbón como el petróleo contienen concentraciones diversas de azufre, lo que da como resultado que las centrales eléctricas produzcan dióxido de azufre cuando queman estos combustibles. El gas natural es una fuente relativamente menor de dióxido de azufre durante la combustión. Los principales contaminantes producidos por las centrales eléctricas que usan combustibles fósiles incluyen dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos de plomo, hidrocarburos no saturados, cenizas, hollín, etc.

Las centrales eléctricas de México contribuyen con 55% de las emisiones de dióxido de azufre. Las emisiones de dióxido de azufre de las centrales eléctricas reaccionan con otras sustancias químicas en la atmósfera para formar partículas de sulfato, las cuales contribuyen de manera importante a la mezcla de partículas finas que circulan en el aire que respiramos. Se ha relacionado a las partículas finas con varios problemas serios de salud humana, en particular en niños, adultos mayores e individuos que padecen enfermedades cardiovasculares o pulmonares. Estos efectos en la salud incluyen muerte prematura, aumento en los síntomas y padecimientos respiratorios, disminución de la función pulmonar, alteraciones en el tejido y la estructura pulmonares, y cambios en los

mecanismos de defensa del tracto pulmonar. Las partículas finas que se forman a partir de las emisiones de dióxido de azufre también contribuyen de manera significativa a la escasa visibilidad porque las partículas dispersan eficazmente la luz natural.

Las emisiones de óxidos de nitrógeno son una función del tipo de combustible y la temperatura de combustión. En general, las instalaciones más grandes tienen factores de emisión mayores porque operan a una temperatura más elevada. Además, la configuración del equipo de combustión puede afectar significativamente el índice de formación de óxidos de nitrógeno. Las centrales eléctricas de México contribuyen con 27% de las emisiones nacionales de óxidos de nitrógeno.

2.4 Normas de calidad del aire para emisiones industriales

Las normas de emisión establecen límites a la cantidad de contaminantes emitidos al aire o al agua que pueden producir las instalaciones industriales o fuentes emisoras en general. El objetivo de estas normas puede ser la prevención de la contaminación o de sus efectos, o bien ser un medio para reestablecer los niveles de calidad del aire cuando estos han sido sobrepasados. Su aplicación puede ser a nivel nacional o a nivel local dependiendo del objetivo de protección que tenga la norma. Estas normas se establecen mediante decreto supremo, el que debe señalar su ámbito territorial de aplicación.

En México la SEMARNAT tiene la responsabilidad de establecer normas de emisiones a nivel federal de acuerdo a la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), Título IV, Artículo 111. Aunque los estados pueden instrumentar normas más exigentes, las normas federales representan un criterio mínimo. Las especificaciones que se incluyen en las NOMs se establecen como niveles máximos permisibles, existen niveles máximos permisibles para:

- Fuentes móviles (p.ej., opacidad del escape de vehículos diesel, emisiones de vehículos a gas natural y que usan otros combustibles alternos, etc.).
- Emisiones de fuentes fijas de industrias específicas (p.ej., compuestos orgánicos volátiles de la manufactura de automóviles y emisiones de partículas derivadas de procesos industriales en general y de fabricación de cemento, etc.);
- Emisiones de procesos de combustión en establecimientos industriales y de servicios;

Los niveles máximos permisibles de partículas suspendidas totales, SO_2 , NO_2 , para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones se establecen en la **NOM-085-ECOL-1994**.

Esta norma es obligatoria para el uso de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como para los equipos de generación eléctrica que utilizan la tecnología de ciclo combinado. Será obligatoria igualmente sólo en emisiones de SO_2 , para el uso de los equipos de calentamiento directo por combustión.

Los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre de los equipos de combustión de las fuentes fijas a que se refiere esta Norma Oficial Mexicana, son los de la tabla 2,3. Esta norma también define la frecuencia de la medición mínima de emisiones y el método que se debe emplear para estas mediciones.

Además, la Secretaría de Salud (SSA) ha establecido las normas de calidad del aire (Tabla 2,4). Estas normas están basadas en criterios de protección a la salud humana y representan los niveles de concentración de contaminantes en la atmósfera que se considera no afectan la salud humana.

| NOM | Contaminante | Límite Máximo Normado | Media Anual | Frecuencia Max. aceptable |
|-------------------|----------------------|---|------------------------------------|---------------------------|
| NOM-022-SSA1-1993 | Dióxido de azufre | 0,13 ppm (24 horas) (341 µg/m ³) | 0,03 ppm (79µg/m ³) | 1 vez al año |
| NOM-023-SSA1-1993 | Dióxido de nitrógeno | 0.21 ppm (1 hora) (395 µg/m ³) | 0,053 ppm/año | 1 vez al año |
| NOM-020-SSA1-1993 | Ozono | 0.110 ppm (1 hora) (216 µg/m ³) | ---- | 1 vez cada 3 años |
| NOM-021-SSA1-1993 | Monóxido de carbono | 11.0 ppm (8 horas) (12 595 µg/m ³) | ----- | 1 vez al año |

Tabla 2,4. Normas de calidad del aire con los gases producto de emisiones industriales. Valores publicados en el Diario Oficial de la Federación del 3 de diciembre de 1994.

| CAPACIDAD DEL EQUIPO DE COMBUSTION MJ/h | TIPO DE COMBUSTIBLE EMPLEADO | DENSIDAD DEL HUMO Número de mancha u opacidad | PARTICULAS (PST) mg/m ³ (kg/10 ⁶ kcal) (1) (2) | | | BIOXIDO DE AZUFRE ppm V (kg/10 ⁶ kcal) (1) (2) | | | OXIDOS DE NITROGENO ppm V (kg/10 ⁶ kcal) (1) | | | EXCESO DE AIRE DE COMBUSTION % volumen (5) |
|---|------------------------------|--|---|-------------|-------------|--|--------------|--------------|--|-------------|-------------|---|
| | | | ZMCM | ZC (3) | RP | ZMCM | ZC (3) | RP | ZMCM | ZC (4) | RP | |
| Hasta 5,250 | Combustibles o gaseosos | 3 | NA | NA | NA | 550 (2.04) | 1,100 (4.08) | 2,200 (8.16) | NA | NA | NA | 50 |
| | Otros líquidos | 2 | NA | NA | NA | 550 (2.04) | 1,100 (4.08) | 2,200 (8.16) | NA | NA | NA | |
| De 5,250 a 43,000 | Gaseosos | 0 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 40 |
| | Líquidos | NA | 75 (0.106) | 350 (0.426) | 450 (0.568) | 550 (2.04) | 1,100 (4.08) | 2,200 (8.16) | 190 (0.507) | 190 (0.507) | 375 (1.0) | |
| De 43,000 a 110,000 | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 190 (0.486) | 190 (0.486) | 375 (0.359) | 30 |
| | Líquidos | NA | 60 (0.805) | 300 (0.426) | 400 (0.568) | 550 (2.04) | 1,100 (4.08) | 2,200 (8.16) | 110 (0.294) | 110 (0.294) | 375 (1.0) | |
| Mayor de 110,000 | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 110 (0.281) | 110 (0.281) | 375 (0.359) | 25 |
| | Sólidos | NA | 60 (0.090) | 250 (0.375) | 350 (0.525) | 550 (2.16) | 1,100 (4.31) | 2,200 (8.16) | 110 (0.309) | 110 (0.309) | 375 (1.052) | |
| | Líquidos | NA | 60 (0.085) | 250 (0.355) | 350 (0.437) | 550 (2.04) | 1,100 (4.08) | 2,200 (8.16) | 110 (0.294) | 110 (0.294) | 375 (1.0) | |
| | Gaseosos | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 110 (0.281) | 110 (0.281) | 375 (0.359) | |

Tabla 2,3 La NOM-085-ECOL-1994, la cual establece los niveles máximos permisibles en emisiones para fuentes fijas. ZMCM Zona Metropolitana de la Ciudad de México; ZC Zonas Críticas; RP Resto del País; NA No Aplica.

3.0 La Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial

3.1 Conceptos básicos de la radiación

La luz visible es sólo una de las muchas formas de energía electromagnética. Así, las ondas de radio, la radiación infrarroja, la radiación ultravioleta o los rayos X son otras formas comunes. Todas estas formas de energía radian de acuerdo a la teoría básica de ondas o teoría ondulatoria, que describe como la energía electromagnética viaja con forma sinusoidal a la velocidad de la luz:

$$v\lambda = c \quad (3,1)$$

donde c es una constante, 3×10^8 m/s, v es la frecuencia y λ la longitud de onda, que están inversamente relacionadas.

Aunque muchas de las características de la radiación electromagnética se describen fácilmente con la teoría ondulatoria, no podemos olvidar la naturaleza corpuscular de la radiación descrita por la teoría cuántica. Esta teoría establece que la radiación está compuesta de muchos elementos discretos denominados cuantos o fotones. La energía, E (en Julios) de cada uno de estos elementos viene dado por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3,2)$$

donde h es la constante de Planck, $h = 6.6260 \times 10^{-34}$ J·s = 6.6260×10^{-27} erg·s. También se puede expresar como $E = hc/\lambda = KT$ siendo K la constante de Boltzman (1.3806×10^{-23} J·K).

Que nos indica que la energía de un cuanto es inversamente proporcional a su longitud de onda, es decir, a longitudes de onda más largas menor cantidad de energía.

3.1.1 Espectro electromagnético.

Aunque por conveniencia se asignan diferentes nombres a las regiones del espectro electromagnético, no existen divisiones o líneas de corte exactas entre unas regiones y sus vecinas. Las divisiones del espectro han surgido como consecuencia de los diferentes métodos utilizados para detectar cada tipo de radiación más que de las diferencias que puedan caracterizar a la energía de las distintas longitudes de onda.

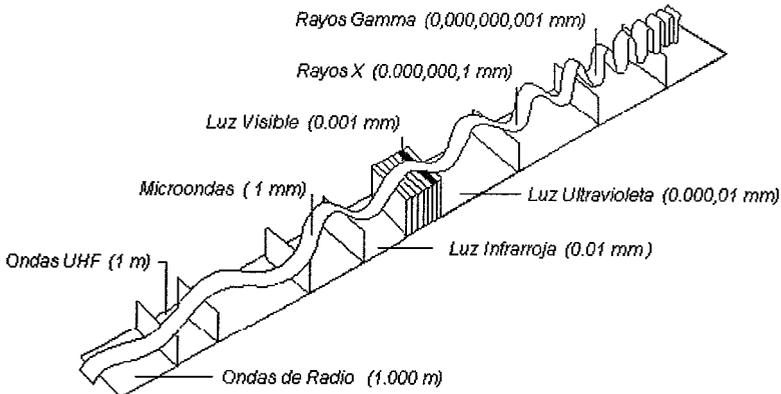


Figura 3,0. El espectro electromagnético es una gama continua de ondas.

Cuando las ondas electromagnéticas se ordenan de acuerdo con su frecuencia o su longitud de onda, la disposición ordenada se llama espectro electromagnético (figura 3,0). Las porciones del espectro electromagnético que se usan en percepción remota, están caracterizadas por un continuo con magnitudes que difieren en potencias de 10, por lo que a veces encontramos representaciones logarítmicas del mismo.

La porción del visible que es la que percibimos nosotros, es una pequeña región que apenas abarca desde los 0.4 μm hasta los 0.7 μm . La energía UV se encuentra inmediatamente por debajo del color violeta. Por encima del rojo nos encontraríamos con la región infrarroja (IR), que a su vez está dividida en tres categorías: IR próximo (0.7 - 1.3 μm), IR medio (1.3 - 3 μm) e IR térmico (3 - 100 μm).

La unidad de longitud que se escoge para expresar la longitud de onda depende del tipo de radiación, como se muestra en la tabla 3.0.

| Unidad | Símbolo | Longitud [m] | Tipo de radiación |
|------------|---------------|--------------|-----------------------|
| Ángstrom | Å | 10^{-10} | Rayos X |
| Nanómetro | nm | 10^{-9} | Ultravioleta, visible |
| Micrómetro | μm | 10^{-6} | Infrarrojo |
| Milímetro | mm | 10^{-3} | Infrarrojo |
| Centímetro | Cm | 10^{-2} | Microondas |
| Metro | m | 1 | TV, radio |

Tabla 3.0 Unidades de longitud de onda comunes para la radiación electromagnética.

3.1.2 Leyes de la radiación.

Ley de Planck. Por definición, un cuerpo negro es un absorbedor perfecto. Este también emite la máxima cantidad de energía a una temperatura dada. La cantidad de energía emitida por un cuerpo negro depende exclusivamente de la longitud de onda, λ , y de su temperatura absoluta, T . La función empírica propuesta por Planck afirma que la intensidad de radiación $I(\lambda, T)d\lambda$, esto es, la energía por unidad de tiempo por unidad de área emitida en un intervalo de longitud de onda por un cuerpo negro a la temperatura T , está dada por:

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{ch}{k\lambda T}\right) - 1 \right]} d\lambda$$

donde h es la constante de Planck, $h=6.626 \times 10^{-34}$ J·s y k es la constante de Boltzmann, $k=1.38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹.

Ley de Stefan. La rapidez con la cual un cuerpo emite energía radiante es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta; esto se conoce como la ley de Stefan.

$$P = \sigma A \varepsilon T^4$$

donde P es la potencia radiada por el cuerpo en watts, σ es la constante de Stefan-Boltzmann igual a, $\sigma = 5,67 \times 10^{-8}$ W/m² K⁴, A es el área de la superficie del cuerpo, ε es una constante llamada emisividad y T la temperatura en grados Kelvin. ε puede variar entre 0 y 1 dependiendo de las propiedades de la superficie.

Un cuerpo radia energía a una rapidez P . Al mismo tiempo el cuerpo absorbe radiación. Si esto no ocurriera, un cuerpo en algún momento irradiaría toda su energía y se enfriaría hasta el cero absoluto. La energía que un cuerpo absorbe proviene de sus alrededores, los cuales también emiten energía radiante. Si un cuerpo se encuentra a una temperatura T y los alrededores a una temperatura T_0 , la energía neta ganada o perdida cada segundo por el cuerpo como resultado de la radiación es

$$P_{\text{neto}} = \sigma A \varepsilon (T^4 - T_0^4)$$

Ley de Wien. Al incrementar la temperatura de un cuerpo negro, la cantidad de energía que emite se incrementa. También, al incrementar la temperatura, el máximo de la distribución de energía se desplaza hacia las longitudes de onda más cortas. Se encontró que este desplazamiento obedece a la siguiente relación, llamada ley de desplazamiento de Wien:

$$\lambda_{\text{máx}} T = 2897.8 \quad (\mu\text{m K})$$

donde $\lambda_{\text{máx}}$ es la longitud de onda que corresponde al máximo de la curva y T es la temperatura absoluta del objeto que emite la radiación.

La ley del Wien afirma que para la radiación de un cuerpo negro la longitud de onda de máxima emisión es inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Con esta ley se demuestra que la emisión de radiación de la superficie terrestre tiene un máximo en cerca de 9.9 μm , que corresponde a la región infrarroja del espectro. También muestra que la temperatura del Sol, si el máximo de emisión de radiación solar ocurre en 0.474 μm es del orden de 6100 K.

Ley de Kirchhof. En general un cuerpo puede absorber y reflejar la radiación, y emitir lo que queda de está. En términos de la razón de radiación absorbida, reflejada y transmitida con respecto a la intensidad de radiación monocromática I_λ incidente en la capa, se tiene:

$$1 = \rho_\lambda + \alpha_\lambda + \tau_\lambda$$

Cuando se incluyen valores promedio sobre todo el espectro, el subíndice referente a la longitud de onda puede eliminarse. Por otra parte, no se ha de perder de vista que una simplificación común es la consideración de fenómenos superficiales, cuando en la realidad se tienen sistemas volumétricos.

3,2 Radiación UV en la superficie terrestre.

La radiación solar que llega al sistema tierra - atmósfera, se conoce también con el nombre de radiación de onda corta, por los valores de longitud de onda en los que se concentra el máximo de emisión de energía solar, entre 0,38 y 0,78 μm . Sin embargo, el sol también descarga una cantidad considerable de energía en las regiones ultravioletas e infrarrojas. 99% de la energía solar se emite en longitudes de onda que oscilan entre 0,5 y 40 μm . Además, las longitudes de onda más largas que 2,5 μm son fuertemente absorbidas por el vapor de agua y el dióxido de carbono de la atmósfera. La radiación en longitudes de onda menores que 0,29 μm es altamente absorbida en la atmósfera por el nitrógeno y el oxígeno. Por consiguiente, la radiación solar que cae sobre la Tierra generalmente tiene una longitud de onda que oscila entre 0,29 y 2,5 μm .

Parte de la radiación solar que llega a la tierra es reflejada, el porcentaje reflejado se denomina albedo. El albedo planetario (todo el sistema tierra atmósfera) medio es de 30%.

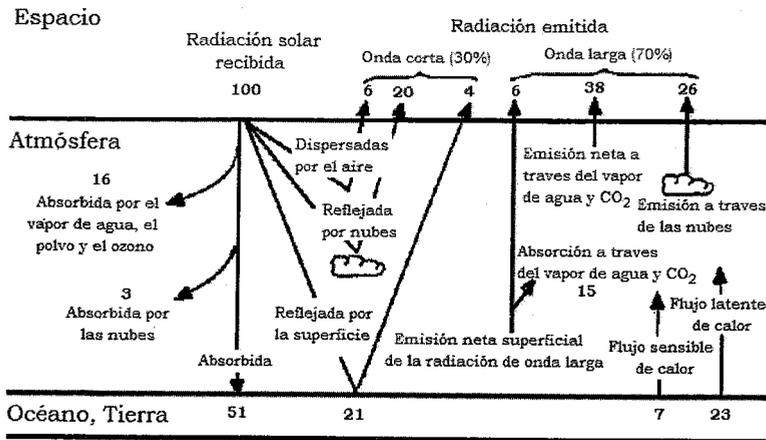


Figura 3.1. Esquema de la distribución de la radiación solar en el sistema tierra-atmósfera.

Por otro lado, la radiación que llega a la tierra, transmitida por la atmósfera, lo hace de dos modos, como radiación directa y como radiación difusa. La difusión de la radiación es la redistribución de energía en la atmósfera debido a que las moléculas que hay en la misma la transmiten dispersándola, debido a este proceso el cielo aparece iluminado.

El conjunto tierra atmósfera debe emitir energía para compensar la energía entrante. El total de energía saliente debe ser igual al de la energía que ha entrado ($340 \text{ J/m}^2\text{s}$) para mantener el equilibrio energético. Si se suma la radiación solar reflejada y las emisiones hacia el espacio de la superficie y la atmósfera, el resultado es 100.

Sin embargo, para que la tierra emitiera $340 \text{ J/m}^2\text{s}$ bastaría con una temperatura de unos $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. La razón de que la temperatura media planetaria sea mayor está en el llamado efecto invernadero. Algunos de los gases que componen la atmósfera (vapor de agua, dióxido de carbono y ozono) son capaces de absorber radiación de onda larga, esto supone un incremento en el contenido de energía de la atmósfera que debe ser compensado incrementando la emisión de energía, para lo cual debe aumentar la temperatura atmosférica.

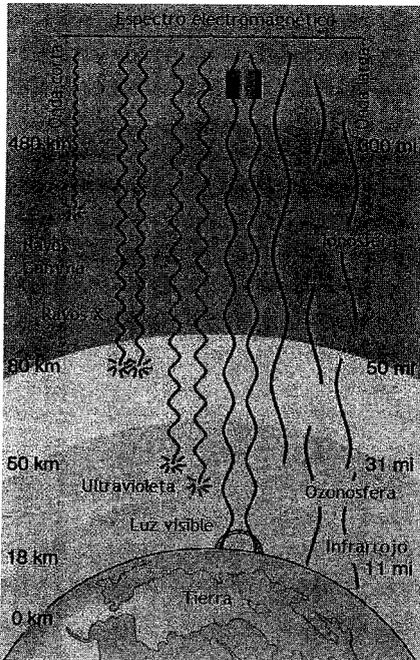
La superficie terrestre recibe 51 unidades de radiación y pierde 21 unidades también por radiación. Las restantes 30 unidades serían suficientes para incrementar la temperatura del suelo unos $250 \text{ }^\circ\text{C}$ diarios si no fuera por la transmisión de esta energía hacia la atmósfera mediante procesos de conducción y convección. El más importante de estos procesos es la evapotranspiración-condensación que transfiere a la atmósfera 23 unidades de energía en forma de calor latente. El resto se transmite a la atmósfera como calor sensible.

3,3 Atenuación de la radiación solar por la atmósfera.

Antes de alcanzar cualquier punto de la superficie de la Tierra, la radiación solar ha de atravesar la atmósfera terrestre, en la que se ve sometida a un proceso de atenuación dependiente de la longitud del camino recorrido, longitudes de onda involucradas. Este proceso viene determinado por la altura y posición del sol, y también con notable influencia de las variaciones de la composición atmosférica. En general, se pueden esquematizar los fenómenos de interacción de la radiación con la atmósfera como se indica en la figura 3,1. En ella se observa que, a un determinado lugar de la superficie terrestre, la radiación solar llega tanto en forma de radiación directa, que no ha sufrido modificación en su dirección desde el Sol, como de radiación difusa, procedente de todas las direcciones de la semiesfera celeste por encima del plano horizontal así como de la reflexión de la radiación por el suelo.

La radiación solar que alcanza la superficie de la tierra es modificada por la absorción y la dispersión en la atmósfera. Se considerará cada efecto en forma separada.

3.3.1 Absorción.



Podemos considerar que los electrones se encuentran orbitando los núcleos atómicos en órbitas fijas. Cuando un átomo absorbe un fotón, uno de sus electrones cambia de órbita, el átomo se excita; para que esto suceda la energía del fotón debe coincidir con la energía necesaria para que el electrón cambie de órbita. Luego de ser absorbido, el electrón involucrado vuelve a su órbita original y el átomo abandona el estado excitado. Sin embargo, si durante el tiempo en que el átomo está excitado, se produce una colisión con un átomo vecino, la energía puede transferirse como movimiento, y el átomo puede abandonar el estado excitado sin emitir.

En este caso, el fotón se habrá absorbido definitivamente, cediendo su energía.

Los fotones de la radiación ultravioleta poseen suficiente energía para excitar a la mayoría de los átomos, y aún arrancarles electrones, ionizarlos, en ciertos casos.

Un estudio del espectro solar revela la presencia de numerosas líneas y bandas muy angostas. Algunas son debidas a la absorción por parte de gases en la atmósfera del sol, los demás son debidos a la absorción producida por gases de la atmósfera de la tierra. Físicamente la absorción es definida como una transformación termodinámica irreversible de energía radiante en calor.

Cuando la radiación solar atraviesa la atmósfera, cada molécula, o partícula en el caso de aerosoles, que la compone (esta composición normal varía de forma importante tanto en tiempo como en espacio), atenúa parte de dicha radiación. Esta atenuación es función del tipo y número de moléculas presentes en el camino de los rayos solares.

Mientras que la dispersión de radiación solar es un fenómeno no selectivo, es decir, ocurre casi de forma continua para cualquier longitud de onda, la absorción si lo es.

Los principales gases que absorben la radiación solar son el vapor de agua, dióxido de carbono, ozono, oxígeno atómico, nitrógeno y sus óxidos, y metano. La radiación con longitud de onda $< 0.3 \mu\text{m}$ (UV, rayos X) es absorbida principalmente en la alta atmósfera sobre 20 km de altura por el ozono, el oxígeno atómico y el nitrógeno. A continuación se describe brevemente la absorción de algunos compuestos:

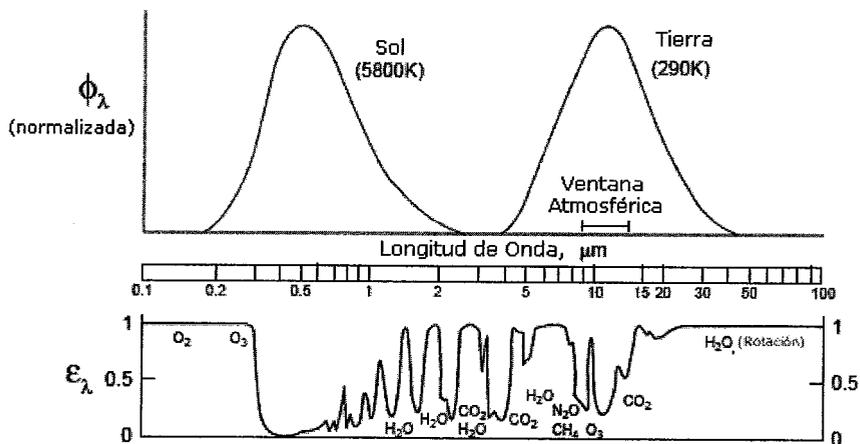
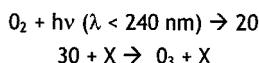


Figura 3,2. Eficiencia de absorción de radiación solar por la atmósfera como función de la longitud de onda. Los principales gases que absorben la radiación son identificados.

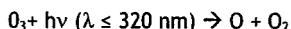
Vapor de agua: Responsable de una fuerte absorción cerca de los 6 μm y otras menores entre 0.6 y 2 μm .

Ozono: Se forma en la estratosfera y en la mesosfera por procesos fotoquímicos y tiene un máximo de concentración entre 20 a 25 Km. de altura. Responsable de la eliminación de energía ultravioleta, inferior a 1.3 μm y en el rango del microondas 27 mm, es bastante fuerte debajo de 0.29 μm, sin embargo el cálculo de la absorción total por el ozono es insignificante. La concentración y distribución vertical de O₃ varía con la latitud y la estación y también en escalas de tiempo y espacio cortas.

La atenuación que produce la capa de O₃, la podemos dividir en dos fases; en la primera, una molécula de O₂ absorbe radiación, hv representa un fotón, de longitud de onda (λ) menor de 240 nm y se disocia. Este oxígeno atómico, con ayuda de alguna otra molécula, forma O₃:



La segunda parte consiste en la disociación del O₃ mediante la absorción de más radiación ultravioleta, pero esta vez de longitud de onda más larga:



La porción del espectro que comprende longitudes de onda entre 240 y 320 nm no se absorbe uniformemente, por lo que algo de radiación ultravioleta de λ >290 nm llega a la superficie terrestre. Esta banda es justamente la más seriamente afectada por la disminución de las concentraciones de O₃ estratosférico.

Dióxido de carbono: El gas más importante de efecto invernadero. Esto es porque tiende a absorber en regiones cercanas al infrarrojo térmico e infrarrojo medio entre 2.5 y 4.5 μm, de forma que atrapa este calor dentro de la atmósfera.

Oxígeno atómico: Filtra la radiación ultravioleta por encima de 0.1 μm, así como pequeños sectores del infrarrojo térmico y microondas.

Una de las características más destacables del espectro solar es la terminación brusca de la longitud de onda en 0.29 μm de la radiación solar que entra a la atmósfera. Esto es producido principalmente por el O₃ y en menor grado por el O₂ y otros gases atmosféricos en la atmósfera superior.

Como consecuencia de que estos gases absorben en diferentes regiones del espectro electromagnético, influirán significativamente en las zonas del espectro que se utilizan en percepción remota. Aquellas áreas del espectro que no están severamente influenciadas por procesos de absorción son las apropiadas para los sensores remotos y se denominan: ventanas atmosféricas.

Aerosoles tales como el polvo, el humo y las partículas de sal son responsables de la absorción de radiación, con un efecto altamente variable y en ocasiones muy pequeño. La absorción atmosférica tiene una particular importancia en percepción remota especialmente en lo relativo a sensores pasivos, que utilizan la radiación electromagnética

proveniente del sol, ya que la atmósfera se comporta como un filtro selectivo de tal forma que algunas regiones del espectro eliminan cualquier posibilidad de observación remota.

3.3.2 Dispersión.

La radiación solar es también atenuada por dispersión cuando pasa a través de la atmósfera de la tierra. Se produce porque el índice de refracción de las partículas es diferente del medio en el cual están inmersas. La dispersión no conduce a una conversión de energía radiante en calor como en la absorción, sino que simplemente es dispersada en todas direcciones cuando se produce el contacto con las partículas dispersoras.

Debido a que la energía solar es dispersada hacia atrás y los lados, se reduce la cantidad de energía que llega a la superficie terrestre. La cantidad y dirección de la dispersión depende del tamaño de las partículas dispersoras en relación a la longitud de onda de la radiación incidente.

En el caso de las moléculas de aire y la radiación visible, la relación del radio de las partículas dispersoras con la longitud de onda dispersada es pequeña. Según la dispersión de Rayleigh, la cantidad de dispersión es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Así, las longitudes de onda más cortas son dispersadas más efectivamente que las más largas. Cuando las partículas se hacen suficientemente grandes, la dispersión de la radiación es igualmente efectiva para todas las longitudes de onda.

Así, tanto la dispersión como la absorción conducen a una disminución de la radiación solar. La radiación solar que finalmente llega a la superficie es en parte reflejada y en parte absorbida por los océanos, suelos, vegetación, nieve e hielo.

3.3.3 Extinción debido a la dispersión de Rayleigh.

Cuando un átomo reemite la radiación electromagnética que ha incidido sobre él, habitualmente no lo hace en la misma dirección de la radiación incidente, sino que emite luz en múltiples direcciones. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Las moléculas de O_2 y N_2 , que constituyen la mayor parte de la atmósfera, dispersan de este modo la radiación solar. Como la magnitud de la dispersión de Rayleigh es inversamente proporcional a la λ de la radiación, la dispersión de la radiación ultravioleta es mayor que la de la visible. Dentro de esta última, las componentes violeta y azul son las que más se dispersan, mientras que los colores rojos son los menos afectados por el fenómeno. El hecho de que el cielo aparezca azul durante el día se debe precisamente a este fenómeno. La luz solar interactúa con las moléculas de la atmósfera dispersándose en forma más efectiva las longitudes de onda corta (azul) que el resto de las longitudes de onda del visible. Sin embargo, al atardecer o al amanecer, la luz solar atraviesa un camino

atmosférico mucho más largo, y aunque también tiene lugar este tipo de dispersión, se produce una mayor absorción de dichas longitudes de onda corta, por lo que finalmente los que prevalecen a esas horas son los rojos y naranjas. Por la misma razón, la radiación ultravioleta que llega a la superficie de la Tierra es, en una proporción importante, radiación difusa proveniente, no del disco solar en forma directa, sino del resto del cielo.

3.3.4 Extinción debido a la dispersión de Mie.

En la atmósfera existe gran cantidad de partículas en suspensión que poseen tamaños superiores a las longitudes de onda solares: aerosoles, gotitas de agua, polvo, partículas volcánicas, etc. Gustav Mie, físico alemán, descubrió en 1908, el efecto de dispersión que hoy en día lleva su nombre. Para moléculas o partículas grandes la luz es dispersada, preferentemente, en la misma dirección de incidencia, de forma que, la molécula en suspensión tiende a dispersar la luz en la misma dirección en la que incide. La dispersión de Mie no depende tanto de la longitud de onda incidente como en la de Rayleigh. Cuando observamos las nubes poco espesas, tipo niebla o neblina, vemos que estas son blancas y no azules, esto es, las partículas acuosas no dispersan la luz selectivamente. De la misma forma, las nubes en general dispersan y por igual la luz solar apareciendo como blancas. Cuando el tamaño de las partículas en suspensión llega a ser muy apreciable (polvo del desierto, erupciones volcánicas, partículas de incendios forestales, etc.), entonces éstas de nuevo actúan de forma selectiva y dispersan la luz solar de forma más eficiente en la zona del espectro del infrarrojo. Los atardeceres cercanos a zonas donde se ha inyectado estas sustancias en la atmósfera toman tonalidades amarillo-rojizo-anaranjadas.

Normalmente el fenómeno de dispersión de Mie se produce en las capas bajas de la atmósfera ya que, dada la naturaleza de las partículas que lo producen, éstas difícilmente se encuentran por encima de los 6 km en cantidades apreciables.

3.4 Especies que se pueden medir en el rango UV-Visible.

Tanto la radiación ultravioleta como la visible se caracterizan porque al ser absorbidas por la materia provocan la excitación de los electrones exteriores a niveles de energía superiores. Los electrones de enlace, fuertemente ligados, requieren mayor energía (longitudes de onda más cortas), mientras que los no compartidos se excitan con más baja energía.

Teoría de orbitales moleculares.- Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital enlazante y otro de energía mayor, que es el orbital

antienlazante (Fig 3,3). El enlace covalente que se origina entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos y se conocen como enlaces σ y π .

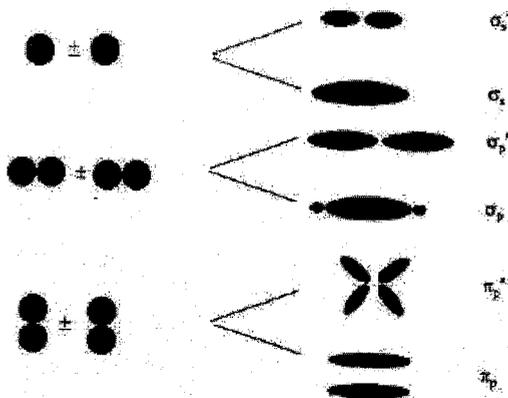


Figura 3,3. Formación de los orbitales σ y σ^* por traslapamiento frontal de dos orbitales atómicos s y p , así como enlaces π y π^* por traslapamiento lateral de los orbitales p .

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes: σ^* en el caso de un orbital molecular enlazante σ y π^* en el caso de un orbital molecular enlazante π .

Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula, se denominan electrones n o no enlazantes. En las moléculas orgánicas los electrones n están localizados principalmente en los orbitales atómicos, de átomos como: Nitrógeno, Oxígeno, Azufre y del grupo de los halógenos.

El diagrama de energía para los orbitales moleculares enlazante, antienlazante y no enlazante así como las transiciones electrónicas posibles es el mostrado en la figura 3,4.

La absorción de energía radiante en el Ultravioleta o Visible por los electrones n , σ ó π resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales.

Las radiaciones electromagnéticas correspondientes a la región del UV-Vis. aportan la energía suficiente para que tengan lugar transiciones electrónicas entre orbitales $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$, transferencia de cargas y, por último, de campos ligados.

Por otra parte, la intensidad de absorción en cada una de estas transiciones depende de la absorptividad molar ϵ , que está en función del tamaño de la especie absorbente y de la probabilidad de transición (proporcional al número de impactos que producen absorción). Los electrones que son capaces de absorber radiación UV y Vis. son:

- ⌘ Electrones no compartidos situados en átomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y halógenos.

- Electrones que forman parte del enlace entre átomos y por tanto asociados a más de un átomo. Es sabido que cuando se combinan dos orbitales atómicos resulta un **orbital molecular enlazante de baja energía** y un **orbital molecular antienlazante de alta energía**; en estado fundamental la molécula tiene los electrones de enlace ocupando el nivel más bajo de energía, es decir, el orbital enlazante.

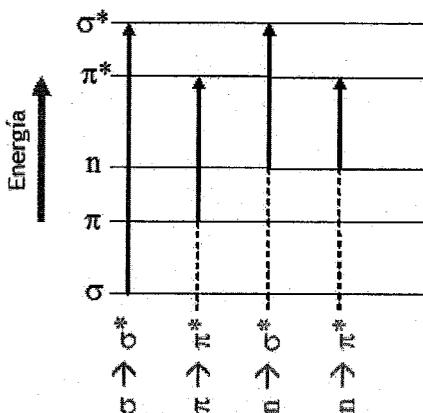


Figura 3,4. Se representan las transiciones posibles en una molécula. De acuerdo a este diagrama el orden energético en estas transiciones el de mayor energía es $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y el de menor energía $n \rightarrow \pi^*$.

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$: a partir de dos orbitales atómicos s se forman los orbitales moleculares σ y σ^* . Como se observa en la figura 3,6, la energía requerida para esta transición es muy elevada y corresponde a radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda en la región del ultravioleta lejano; es el caso del C-H con un máximo de absorción a 125 nm, o el C-C a 135 nm.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$: se presentan en los compuestos orgánicos saturados que disponen de átomos con pares de electrones no compartidos como -C-O, -C-S, -C-N, -C-Cl, etc. Estas transiciones requieren menos energía que las anteriores, y se producen con radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre 150 y 200 nm.

Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$: se dan en compuestos orgánicos insaturados C=C, C=O, C=C, etc., la primera transición ($\pi \rightarrow \pi^*$), y en compuestos orgánicos insaturados que contienen átomos con electrones no compartidos.

Es necesario hacer notar que asociado a estas transiciones electrónicas existen cambios rotacionales y vibracionales en la molécula lo cual origina que el espectro obtenido sea un espectro de bandas y no un espectro de una o más líneas agudas, como ocurre en un átomo.

3.5.1 Espectros de Absorción en el rango UV-Visible.

Los espectrómetros para el ultravioleta de uso común miden la absorción de luz en la región visible y ultravioleta "cercana", es decir en el intervalo 200-750 nm. Esta luz es de mayor frecuencia que la infrarroja y, cuando es absorbida por una molécula, produce cambios de estado electrónicos que requieren de más energía.

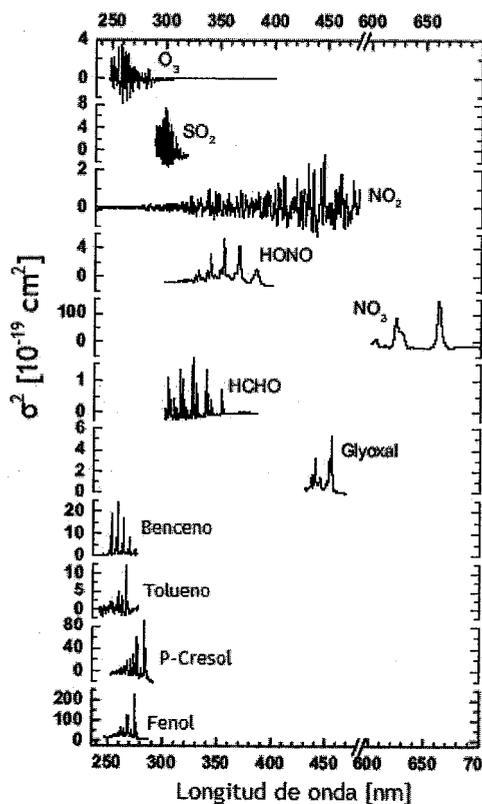


Figura 3.5. Espectros de absorción en el ultravioleta para algunas especies atmosféricas.

En una transición a un nivel electrónico más alto, una molécula puede ir desde cualquiera de varios subniveles, correspondientes a diversos estados vibracionales y rotacionales, hacia cualquiera de varios otros subniveles: el resultado es la observación de bandas anchas de absorción ultravioleta. Mientras un espectro de infrarrojo muestra picos muy marcados, uno ultravioleta típico sólo indica algunas bandas anchas. Dicho espectro

puede describirse convenientemente en función de la posición del máximo de la banda (λ_{max}) y de la intensidad de dicha absorción (ϵ_{max} , el coeficiente de extinción).

Cuando decimos que una molécula es elevada a un nivel electrónico superior, indicamos el paso de un electrón de un orbital a otro de energía mayor. Este electrón puede ser cualquiera de los descritos: un electrón σ , uno π o uno n (un electrón no enlazante, es decir, uno de un par no compartido). Un electrón σ está firmemente sujeto, por lo que se necesita bastante energía para excitarlo; energía correspondiente a luz ultravioleta de onda corta, fuera del intervalo del espectrómetro usual, luz del ultravioleta "lejano". Las excitaciones que aparecen en el ultravioleta (cercano) corresponden principalmente a los electrones n y π , mucho más sueltos, y de éstos, sólo alcanzan a manifestarse los saltos a los estados excitados más bajos: los más estables.

En contraposición con el espectro infrarrojo, el ultravioleta no se emplea fundamentalmente para demostrar la presencia de grupos funcionales individuales, sino más bien para establecer relaciones entre ellos.

3.4 Fundamentos de la espectroscopia óptica de absorción diferencial.

Bourguer, Lambert y Beer, a través de sus observaciones establecieron relaciones de la atenuación de radiación monocromática transmitida por una muestra con el espesor de ella o con la concentración de la sustancia, para materiales translúcidos. Estas relaciones se conocen como la ley de Bourguer-Lambert-Beer, que permite hallar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de radiación absorbida por la muestra.

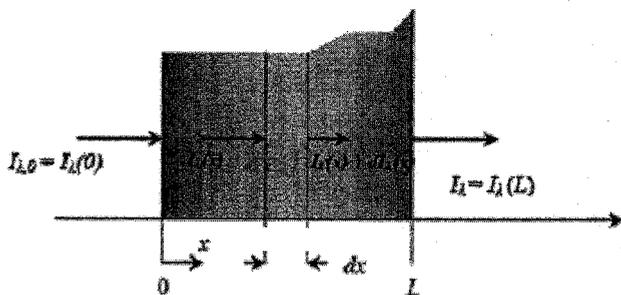


Figura 3.6. Diagrama de interacción radiación-materia.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-L\sigma(\lambda,T)n}$$

Donde $I_0(\lambda)$ describe la intensidad inicial emitida por una fuente de radiación, $I(\lambda)$ es la intensidad de la radiación después de pasar a través de una capa de espesor L [cm.], donde

la especie a medir esta presente en una concentración n [moléculas/cm³], la cantidad $\sigma(\lambda)$ denota la sección transversal de absorción [cm² molécula⁻¹] a una longitud de onda λ , la cual depende de la temperatura. La sección transversal de absorción es una característica propia de cada especie; $\sigma(\lambda)$ puede ser medida en el laboratorio, mientras que la determinación de la longitud L del paso óptico es trivial. Una vez que estas cantidades son conocidas la concentración n del gas puede ser calculada a partir de la relación $I_0(\lambda)/I(\lambda)$.

$$n = \frac{\log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{L \sigma(\lambda, T)} \quad (2)$$

La expresión

$$D = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (3)$$

Es llamada la densidad óptica de una capa para una especie dada. Sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (2) obtenemos:

$$n = \frac{D}{L \sigma(\lambda, T)} \quad (4)$$

En condiciones atmosféricas, la dispersión de Rayleigh y Mie también contribuyen a la extinción de la radiación. Dispersando la luz lejos de la línea de la vista estos fenómenos actúan como procesos de la absorción. Sumando la dispersión de Rayleigh y Mie a la ecuación 1 resulta.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \text{Exp}[-(L(\sigma(\lambda, T)n + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)))] \quad (5)$$

Donde $\varepsilon_R(\lambda)$ es el coeficiente de extinción de Rayleigh y $\varepsilon_M(\lambda)$ es el coeficiente de extinción de Mie. c_{air} denota la concentración de moléculas de aire (2.4×10^{19} cm⁻³ a 20 °C y 1 Atm.).

$$\begin{aligned} \varepsilon_R(\lambda) &= \sigma_R(\lambda) \cdot c_{\text{air}} \\ \varepsilon_M(\lambda) &= \varepsilon_{M0} \cdot \lambda^{-n} \quad n = 1 \dots 4 \end{aligned}$$

El valor de $\varepsilon_R(\lambda)$ es de 1.3×10^{-6} cm⁻¹ a 300 nm y condiciones estándar de temperatura y presión, reduciendo la intensidad de la luz en un 12% por Km. El valor de $\varepsilon_M(\lambda)$ varía fuertemente en función de la presencia de aerosoles. Valores típicos para $\varepsilon_M(\lambda)$ a 300 nm son desde 1×10^{-6} cm⁻¹ para aire marino limpio a $\sim 10^{-5}$ cm⁻¹ para aire continental rural.

Varias especies atmosféricas que tienen una sección transversal de absorción significativa en el intervalo de longitud de onda estudiado por lo que deben ser incluidas y

la ley de Beer-Lamberts tendrá que ser ampliada. Además de sumar la función de atenuación, $A(\lambda)$, la cual describe la atenuación del instrumento.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[-L \left(\sum (\sigma_i(\lambda, T) n_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \quad (6)$$

Donde i denota especies atmosféricas, por ejemplo: O₃, NO₂ y SO₂. En contraste a la espectroscopia de laboratorio, la intensidad real, $I_0(\lambda)$ que puede recibirse desde una fuente de radiación en ausencia de alguna absorción, es muy difícil de determinar cuando las mediciones son hechas en una atmósfera abierta.

La solución consiste en medir lo que llamamos la "absorción diferencial" (Platt 1994; Plane and Smith 1995). Esta cantidad puede ser definida como una parte de la absorción total de alguna molécula la cual varía rápidamente con la longitud de onda y es fácilmente observable como mostraremos más adelante. Por consiguiente, la sección transversal de absorción de una molécula dada (i) puede ser dividida en dos términos.

$$\sigma_i(\lambda_i) = \sigma_{i0}(\lambda_i) + \sigma'_i(\lambda_i) \quad (7)$$

Donde $\sigma_{i0}(\lambda)$ solo varia lentamente con la longitud de onda λ , por un instante, describiendo una tendencia general, mientras $\sigma'_i(\lambda)$ presenta rápidas variaciones en función de λ , debido a una línea de absorción esta sección transversal de variación rápida también se le llama sección transversal diferencial, por el momento suponemos una línea de absorción.

Ahora si sustituimos (7) en (6) y las extinción debido a las dispersiones de Rayleigh y Mie puede ser consideradas como variaciones lentas en función de λ . Obtenemos:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \sum (\sigma'_i(\lambda, T) n_i) \right] \cdot \exp \left[-L \left(\sum (\sigma_{i0}(\lambda, T) n_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \quad (8)$$

Donde la primera función exponencial describe el efecto de la absorción diferencial de una especie traza, mientras la segunda función exponencial constituye la variación lenta de la absorción de gases traza atmosféricos así como la influencia de la dispersión de Rayleigh y Mie descritas por los coeficientes $\varepsilon_R(\lambda)$ y $\varepsilon_M(\lambda)$, respectivamente. El factor de atenuación $A(\lambda)$ describe la dependencia (lenta) de la transmisión a una λ del sistema óptico empleado.

Entonces podemos definir una cantidad I'_0 como la intensidad en la ausencia de una absorción diferencial:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \cdot \left(\sum (\sigma_{i0}(\lambda, T) \cdot n_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \quad (9)$$

La correspondiente sección transversal de absorción $\sigma'(\lambda)$ es entonces sustituida por $\sigma(\lambda)$ en las ecuaciones (1) y (2); $\sigma'(\lambda)$ es determinada en el laboratorio (se puede obtener de la literatura), tal como $\sigma(\lambda)$. Del mismo modo una densidad diferencial óptica D' puede

ser definida por analogía con la ecuación (3) como el logaritmo del cociente de las intensidades I_0' y I_0 , como se definieron en las ecuaciones (8) y (9), respectivamente:

$$D'(\lambda, T) = \log \left(\frac{I_0'(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \sum (\sigma_i'(\lambda, T) \cdot n_i) \quad (10)$$

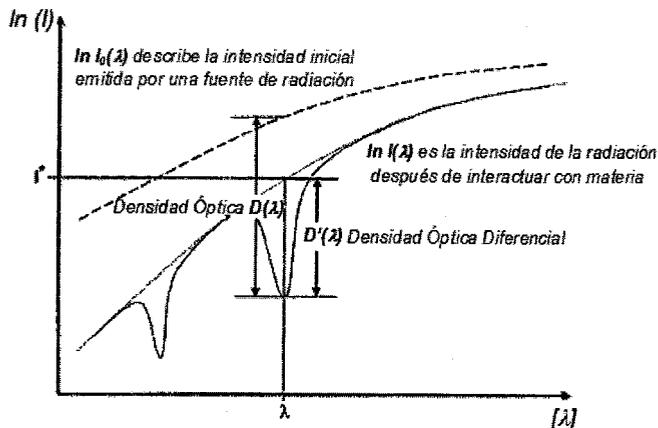


Figura 3.7. Correlación de los distintos parámetros empleados en DOAS.

La concentración de especies puede ser calculada de acuerdo a la ecuación (11)

$$n_i = \frac{D'(\lambda, T)}{L \sigma_i'(\lambda, T)} \quad (11)$$

3.6 Principios teóricos del DOAS.

La medición de la concentración de gases traza y otras cantidades, como el campo de radiación de la atmósfera, son herramientas cruciales para la investigación de los procesos fisicoquímicos en la atmósfera terrestre. La técnica deberá cumplir con ciertas características.

Primero la técnica deberá ser lo suficientemente sensible para detectar la concentración de especies bajo consideración en sus niveles atmosféricos, algunas especies tienen relaciones de mezcla que van desde menos de 1 parte por trillón (relación de mezcla de 10^{-13} , equivalen aproximadamente a 2×10^6 moléculas cm^{-3}) a varias partes por billón (1 ppb corresponde a una relación de mezcla de 10^{-9}) y pueden tener una significativa influencia en los procesos químicos en la atmósfera.

Segundo, es igualmente importante para la técnica de medición que sea específica, el resultado de la mediación de un gas en particular no debe ser influenciado, positiva o negativamente, por la presencia simultánea de otras especies presentes en la muestra.

Otras propiedades deseables de la técnica de medición son: simplicidad del diseño y uso de los instrumentos basados en: su capacidad de operación en tiempo real. También habrá de considerar su peso, para su transporte, y la dependencia de medición-condiciones ambientales.

| Especie | Intervalo de λ [nm] | $\sigma(\lambda)$ [cm ² moléculas ⁻¹] |
|-----------------|-----------------------------|--|
| SO ₂ | 200-230 | 6.5×10^{-18} |
| | 290-310 | 5.7×10^{-19} |
| NO ₂ | 200-230 | 2.6×10^{-20} |
| | 330-500 | 2.5×10^{-19} |
| O ₃ | 300-330 | 4.5×10^{-21} |
| HONO | 330-380 | 4.2×10^{-19} |
| HCHO | 250-360 | 6.8×10^{-20} |
| OH | 308 | 2×10^{-16} |

Tabla 3,1. Coeficientes de absorción diferencial y rangos de longitud de onda para algunas especies atmosféricas que se pueden medir con DOAS.

DOAS (por sus siglas en inglés "Differential Optical Absorption Spectroscopy") es una técnica de percepción remota ampliamente empleada desde principios de los setentas, para determinar concentraciones de especies atmosféricas (por ejemplo O₃, BrO, OClO, IO, HCHO, SO₂, NO₂, etc.) por diversos grupos de investigación (Platt; Hans Edner 1986; John M. C. Plane 1992; Hans Edner 1993; F. Evangelisti 1995; Theo Brauers 1995; Barrefors 1997; Platt 1997; U. Platt 1997; R. Volkamer 1998; Carleer 1999; Ahilleas N. Maurellis 2000; Frieder Ferlemann 2000; Kostas Kourtidis 2000; Volkamer 2001; Bo Galle 2002; Brohede 2002; Brohede 2002; Oppenheimer 2002; P. Weibring 2002; Boersma 2003; H. Leser 2003; J T Pisano 2003; N. Bobrowski 2003; G. Honninger 2004; T. Wagner 2004; Christoph v. Friedeburg 2005; Kong Hwa Chiu 2005; Rainer Volkamer 2005). DOAS ha mostrado su potencial en particular para la detección de diferentes compuestos halogenados.

Esta técnica ha sido empleada tanto en la superficie terrestre así como en mediciones satelitales, usando fuentes de radiación artificiales (configuración activa) o radiación solar dispersada (configuración pasiva), este arreglo es simple pero tiene aplicaciones limitadas [Platt, 1994]. La principal ventaja de DOAS es la capacidad de medir la concentración absoluta de una especie, sin destruir la muestra. En general, la técnica DOAS, se basa en el análisis de espectros de banda ancha, debido a que la sección transversal de absorción es relativamente grande en el UV-Visible para muchos gases atmosféricos, en las regiones visible y ultravioleta, que ha sido transmitida a través de una trayectoria.

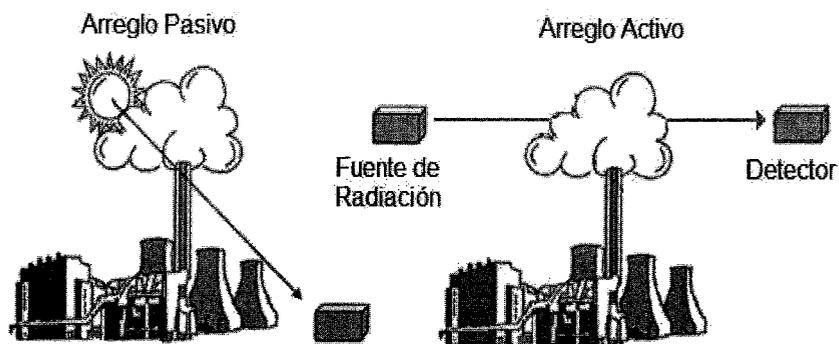


Figura 3.8. Arreglos de operación, para el monitoreo mediante técnicas espectroscópicas.

4.0 Desarrollo Experimental.

Los instrumentos utilizados para el estudio de la absorción o emisión de la radiación electromagnética como función de la longitud de onda, son llamados Espectrómetros. Los principios ópticos y la electrónica empleados en los instrumentos son los mismos para espectroscopia UV, Visible o IR, sin embargo hay ligeras diferencias en componentes específicos del instrumento para cada región del espectro electromagnético.

En este capítulo se presenta la caracterización de los espectrómetros, telescopios y el modo de operación de la técnica, DOAS-estacionario y Trav-DOAS, que se empleara en la caracterización de las emisiones industriales en los distintos sitios de monitoreo.

La metodología aplicada en el presente proyecto de investigación permitirá la caracterización de las emisiones provenientes de termoeléctricas y refinerías, pudiendo ser aplicada a otras fuentes puntuales y así proporcionar información para incluir en el análisis de emisiones.

4.1 El espectrómetro y sus componentes esenciales.

Un espectrómetro es un equipo empleado para medir la absorción de la luz, constan básicamente de los siguientes componentes:

Un sistema que permite separar bandas de luz estrechas, después de la interacción de la luz con la muestra. Un sistema monocromador consiste básicamente de una rendija de entrada que proporciona una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación, un lente colimador que hace paralela la radiación procedente de la rendija de entrada, una red de difracción o un prisma para dispersar la radiación incidente, otro lente colimador para reformar las imágenes de la rendija de entrada sobre la rendija de salida y una rendija de salida para aislar la banda espectral deseada, bloqueando toda la radiación dispersada excepto la del intervalo deseado.

Detectores. Un sistema detector consiste en los dispositivos que permiten "ver o detectar" la radiación después de pasar por la muestra, en las medidas de absorción. Generalmente también son transductores es decir que convierten la radiación electromagnética o radiación lumínica en una corriente o voltaje que se observa después de amplifica. Dependiendo de la zona del espectro utilizada en el espectrómetro, los detectores deben poseer características que le permitan detectar ese tipo de radiación.

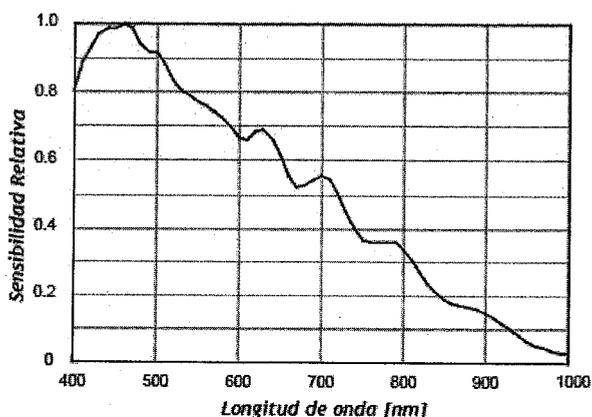


Figura 4.0. Sensibilidad espectral un detector del tipo dispositivo de cargas "eléctricas" acopladas.

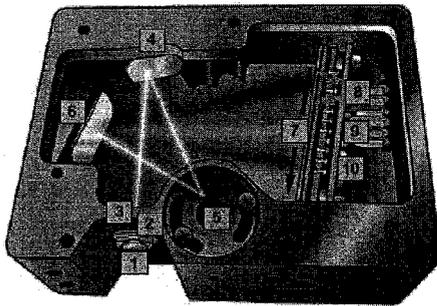
Sistemas para la amplificación, transformación y comparación de la señal eléctrica para un registro posterior de ella.

Sistemas de registro de la señal mediante movimiento de agujas o señales digitales o registro gráfico o mediante sistemas computarizados.

Actualmente los sistemas correspondientes a la fuente, monocromador, celda y detector son llamados módulos característicos. Ya que su diseño, materiales ópticos y sus

características dependen de la región del espectro que se este utilizando. Los sistemas de amplificación, transformación, comparación de la señal y registro se llaman módulos procesadores y presentan características comunes sin importar la zona del espectro utilizado.

Los espectrómetros empleados en las campañas de colección de los espectros de absorción atmosférica son de la marca Ocean Optics Inc, los cuales cuentan con un detector del tipo dispositivo de cargas "eléctricas" acopladas, (CCD, por sus siglas en ingles "Charged Coupled Device") de 2048 elementos.



1. Conector
2. Abertura
3. Filtro
4. Espejo colimador
5. Red de difracción
6. Espejo para enfocar
7. Lentes de colección del detector
8. Filtro
9. Optimizador del detector
10. Detector

Figura 4,1. Componentes de los espectrómetros, elaborados por Ocean Optics Inc.

Los espectrómetros se configuraron para ser empleados en un rango espectral que permitiera la evaluación de gases como son el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y ozono con una resolución que se muestra en la tabla 4,0.

Estos ligeros (≈ 0.4 Kg) y compactos espectrómetros, se conectan al puerto USB de una Laptop, por el cual se proporciona al espectrómetro una alimentación de 1 W y también permite la transferencia de datos.

| Espectrómetro | Rango [nm] | Red de difracción [Líneas/mm] | Apertura [μ m] | Resolución [nm] |
|-----------------|---------------|----------------------------------|------------------------|--------------------|
| SD2000 (Master) | 280-420 | 2400 | 50 | 0.44 |
| SD2000 (Slave) | 200-500 | 1200 | 50 | 0.70 |
| USB2000 | 272-426 | 2400 | 50 | 0.44 |
| S2000-TR | 425-725 | 1200 | 50 | 0.85 |
| S2000-TR | 295 - 499 | 1800 | 25 | 0.38 |

Tabla 4,0. Tipo y principales características de los espectrómetros empleados durante las campañas reportadas en este trabajo.

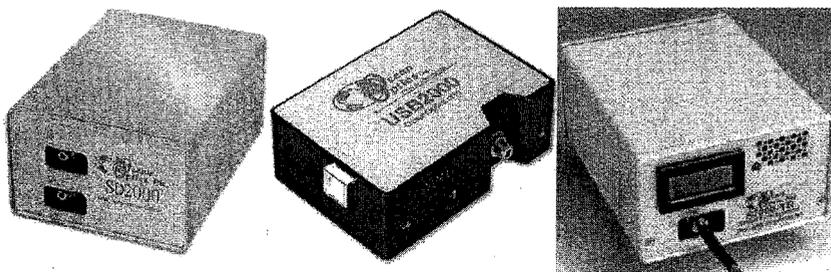


Figura 4,2. Fotos de los espectrómetros empleados para las mediciones, en travesías o estacionarias, durante las campañas de monitoreo.

4.2 El Telescopio.

El telescopio con el cual se colecta la luz dispersada por el cielo azul, se construyó en el taller mecánico del Centro de Ciencias de la Atmósfera. La estructura del telescopio se hizo con un polímero oscuro, para evitar múltiple reflexión de radiación y se colocó una lente, de sílice fundida grado UV, con un diámetro de 254 mm y una distancia focal de 100 mm.

El principal propósito del telescopio es de cerrar y paralelizar el campo de vista de observación. Durante algunas mediciones se empleó un filtro pasa banda (HOYA U330), el cual solo permite el paso de radiación con longitudes de onda en el rango 240-400 nm. La radiación es transferida desde el telescopio hacia el espectrómetro por medio de una fibra óptica, de Ocean Optics, de 600 μm de diámetro y una longitud de 2 metros.

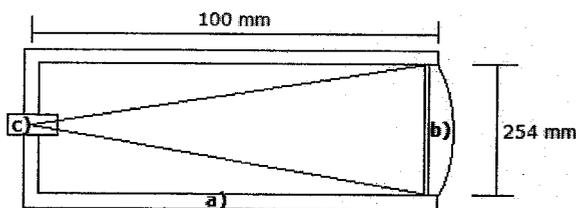


Figura 4,3. Esquema del telescopio empleado durante las mediciones con Trav-DOAS. Los componentes son: a) la estructura del telescopio, b) lente de cuarzo y c) conector para fibra óptica.

El diseño del telescopio se pensó de tal forma que se evite la acumulación de agua en el frente del telescopio y durante la colección de radiación se le coloca una pantalla oscura, en el frente del telescopio, con la finalidad de que solo se colecte un pequeño haz en la dirección cenital.

4.3 Sistema de adquisición de datos

El software empleado para controlar los espectrómetros durante las campañas de monitoreo, es una de las principales aportaciones de este proyecto de investigación. El cual fue desarrollado en un lenguaje de programación gráfico, como lo es LabVIEW © versión 7.1.

LabVIEW (por sus siglas en inglés, Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) es un lenguaje de programación gráfico para el diseño de sistemas de adquisición de datos, instrumentación y control. Labview permite diseñar interfaces de usuario, o panel frontal, con controles e indicadores. Los controles son texto, botones de acción, perillas, y otros dispositivos de entrada. Los indicadores son gráficas, LED, y otros despliegues. Después de que ha construido su interfase, le agrega código utilizando los VI y estructuras para controlar los objetos del panel frontal. El diagrama de bloques contiene este código.

LabVIEW es a la vez compatible con herramientas de desarrollo similares y puede trabajar con programas de otra área de aplicación, como por ejemplo Matlab. Tiene la ventaja de que permite una fácil integración con hardware, específicamente con tarjetas de medición, adquisición y procesamiento de datos.

LabVIEW tiene su mayor aplicación en sistemas de medición, como monitoreo de procesos y aplicaciones de control. Un ejemplo de esto puede ser el sistema para la automatización de la adquisición de espectros durante el presente proyecto.

Cuando se diseñan programas con LabVIEW se trabaja siempre bajo algo denominado VI, es decir, un instrumento virtual, se pueden crear VI a partir de especificaciones funcionales. Este VI puede utilizarse en cualquier otra aplicación como una subfunción dentro de un programa general. Los VI's se caracterizan por: ser un cuadrado con su respectivo símbolo relacionado con su funcionalidad, tener una interfaz con el usuario, tener entradas con su color de identificación de dato, tener una o varias salidas y por su puesto ser reutilizables.

En el ambiente de trabajo de LabVIEW existen dos paneles, el panel frontal y el panel de programación ó diagrama de bloques; en el panel frontal se diseña la interfaz con el usuario y en el panel de programación se relacionan los elementos utilizados en la interfaz mediante operaciones que determinan en sí como funciona el programa o el sistema, exactamente es la parte donde se realizan las especificaciones funcionales.

Otra característica se encuentra en el flujo de datos, que muestra la ejecución secuencial del programa, es decir, una tarea no se inicia hasta no tener en todos sus variables de entrada información o que las tareas predecesoras hayan terminado de ejecutarse. Debido al lenguaje gráfico el compilador con que cuenta Labview es más versátil ya que sobre el mismo código de programación se puede ver fácilmente el flujo de datos, así como su contenido.

Aprovechando estas características se creó un programa con los módulos que realizan las siguientes tareas:

- ▣ Visualización de los espectros.
- ▣ Adquisición automatizada de espectros.
- ▣ Automatización de la operación.
- ▣ Adquisición de datos de un GPS.
- ▣ Sincronización espectrómetro-GPS

El programa diseñado para este proyecto posee una interfase gráfica que muestra el espectro en tiempo real (espectro superior de la figura 4,4). El programa permite al usuario, en una interfase amigable, definir parámetros como el número de espectros a promediar y la frecuencia de adquisición.

En la interfase se puede visualizar el último espectro almacenado en una base de datos, en una carpeta determinada por el usuario (espectro mostrado en la parte inferior derecha de la figura 4,4). En el caso de operar el programa donde se sincronizó el espectrómetro y el GPS, se puede ver la travesía realizada (figura 4,4).

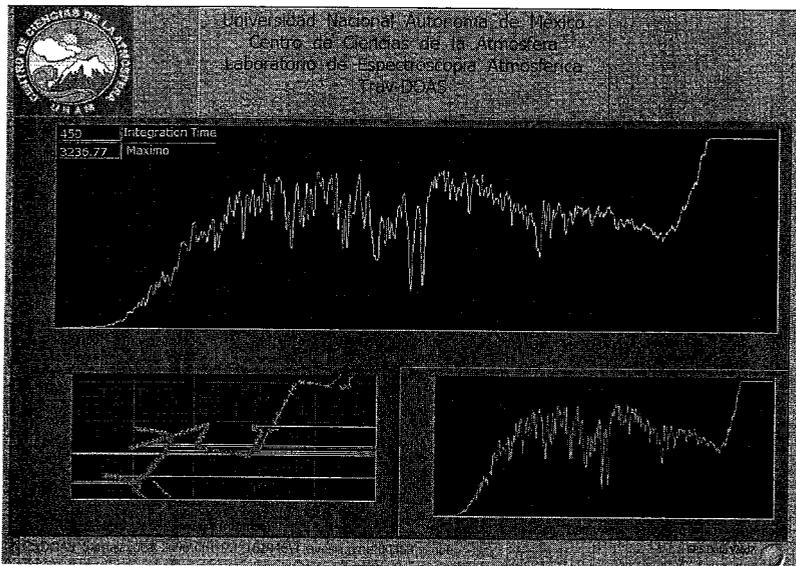
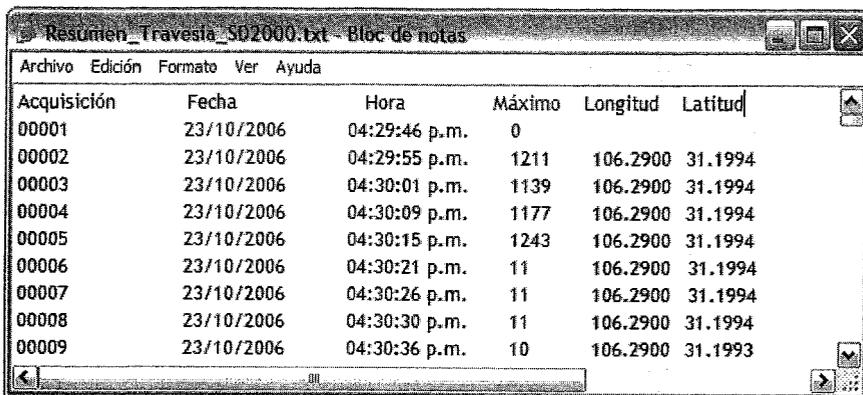


Figura 4,4. Interfase del programa empleado para controlar los espectrómetros y un GPS acoplado.

El programa de forma automática crea una carpeta donde almacena dos archivos, para cada espectro colectado, con las siguientes características:



The screenshot shows a Notepad window with a menu bar (Archivo, Edición, Formato, Ver, Ayuda) and a table of data. The table has six columns: 'Acquisición', 'Fecha', 'Hora', 'Máximo', 'Longitud', and 'Latitud'. The data rows show acquisition numbers from 00001 to 00009, all dated 23/10/2006, with times ranging from 04:29:46 p.m. to 04:30:36 p.m. The 'Máximo' column values are 0, 1211, 1139, 1177, 1243, 11, 11, 11, and 10. The 'Longitud' and 'Latitud' columns are constant at 106.2900 and 31.1994 respectively.

| Acquisición | Fecha | Hora | Máximo | Longitud | Latitud |
|-------------|------------|---------------|--------|----------|---------|
| 00001 | 23/10/2006 | 04:29:46 p.m. | 0 | | |
| 00002 | 23/10/2006 | 04:29:55 p.m. | 1211 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00003 | 23/10/2006 | 04:30:01 p.m. | 1139 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00004 | 23/10/2006 | 04:30:09 p.m. | 1177 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00005 | 23/10/2006 | 04:30:15 p.m. | 1243 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00006 | 23/10/2006 | 04:30:21 p.m. | 11 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00007 | 23/10/2006 | 04:30:26 p.m. | 11 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00008 | 23/10/2006 | 04:30:30 p.m. | 11 | 106.2900 | 31.1994 |
| 00009 | 23/10/2006 | 04:30:36 p.m. | 10 | 106.2900 | 31.1993 |

Figura 4,6. Ejemplo del archivo con el resumen de la operación de la operación.

La radiación solar que llega a la superficie de la tierra no es una cantidad constante, por lo que resultaba vital contar con una modulo que permita la optimización de parámetros como el tiempo de exposición y el número de espectros a promediar para evitar la saturación de los espectros en el rango de interés, de forma automática.

Durante la operación de Trav-DOAS el programa tiene la capacidad de sincronizar la adquisición de los espectros y la señal de un GPS, con esto se logra geo-referenciar los espectros.

LabView cuenta con herramientas que ofrecen la posibilidad de crear versiones ejecutables del programa, y así poder ejecutarlo en distintas computadoras, sin tener que instalar todo el programa Labview.

4.3 Calibración del espectrómetro.

Para la técnica DOAS es muy importante conocer la función de apertura, característica propia de cada espectrómetro. Esto se logra al medir el espectro de las líneas de emisión de mercurio. La función de apertura se empleará en el proceso de convolución, de las secciones transversales de absorción con alta resolución, de todas las moléculas de interés para el proyecto.

La convolución es un proceso muy útil porque este describe correctamente los efectos que ocurren en el espectrómetro, como la forma del espectro.

El procedimiento de convolución que se describe a continuación, se aplico a un espectrómetro tipo SD2000, pero, es el mismo para todos los espectrómetros y consta de los siguientes pasos:

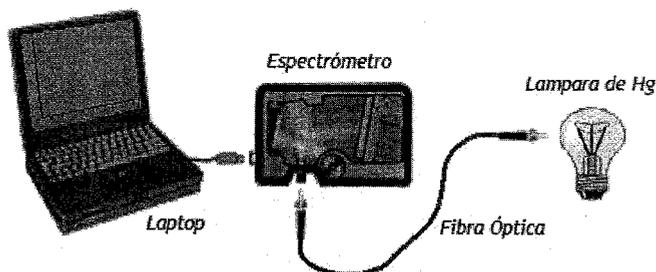


Figura 4,7. Representación esquemática de todos los elementos involucrados durante la calibración de un espectrómetro.

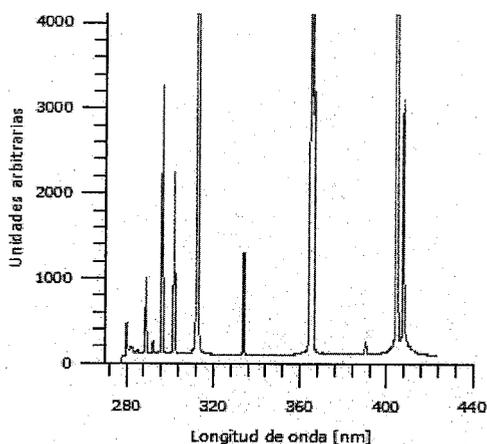


Figura 4,8. Espectro de las líneas de emisión de Mercurio, medido en el laboratorio, empleando un espectrómetro tipo S2000 de Ocean Optics.

- ↪ Se realiza la instalación física y las conexiones pertinentes para obtener un arreglo como el que se muestra en la figura 4,7.
- ↪ Se modifican los parámetros tales como el tiempo de exposición y el número de espectros a promediar, hasta observar un pico libre de superposiciones y con una magnitud ≈ 2500 counts. Para el proceso de convolución se empleó el pico ubicado en 302 nm.
- ↪ Bajo las mismas condiciones, tiempo de exposición y el número de espectros a promediar, se colecta un espectro oscuro, para posteriormente realizar la corrección del ruido asociado al instrumento.
- ↪ Recabar las secciones transversales de absorción medidas a alta resolución, para los gases de interés. Para este proyecto se recurrió a la librería de

espectros UV-spectra (www.uv-spectra.com) y se emplearon las siguientes referencias

- ☞ Con el archivo del espectro de mercurio y las secciones transversales de absorción que se tienen, se realiza la convolución. Para el proceso de convolución se empleo el programa WinDOAS versión 2,1 desarrollado por el Instituto de Aeronomía espacial de Bélgica.

| Especie | Referencia |
|-----------------------------|--|
| Dióxido de azufre | A.C. Vandaele et al. (1994), <i>J. Geophys. Res.</i> , 99 , pp.25599 |
| Dióxido de nitrógeno | Harder, J. W.e al. (1997), <i>J. Geophys. Res.</i> , 102 , pp.3861 |
| Ozono | Bass, A. M. (1985). <i>Proc. of the Quadrennial Ozone symposium, Chalkidiki, Greece</i> , pp. 606-616. |

Tabla

Referencias de las secciones trasversales de absorción empleadas en la evaluación de los espectros de emisiones industriales.

4,1.

- ☞ Los archivos de salida de WinDOAS se manipulan con DOASIS, hasta obtener los espectros de absorción diferencial.

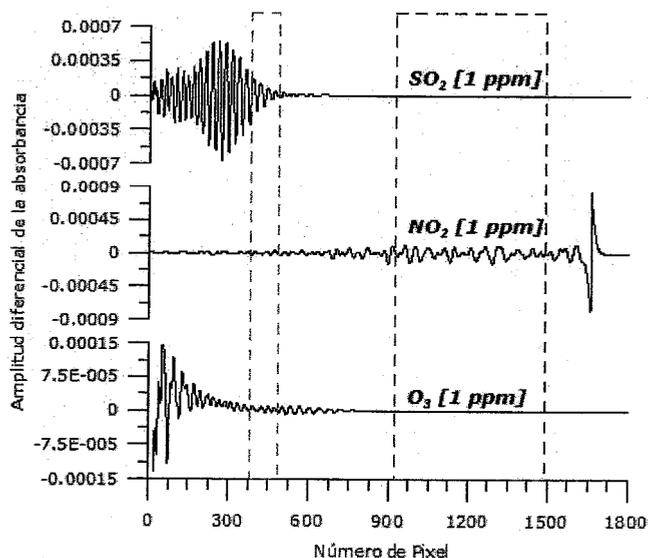


Figura 4.8. Espectros de absorción diferencial empleados como referencia para la evaluación de los espectros colectados con el espectrómetro SD2000 de Ocean Optics.

↳ Al terminar el proceso anterior se cuenta con las referencias para la evaluación de espectros, colectados con este espectrómetro.

El proceso de calibración que se realiza en el laboratorio de espectroscopia atmosférica se complementa con la medición de una celda de concentración conocida de SO₂.

Calibración del defasamiento.

Se dispuso un arreglo como el que se muestra en la figura 4,9. La fuente de luz ultravioleta emite un haz que es dirigido hacia la celda que contiene SO₂ (442 ppm). Después de la celda de calibración se coloca un filtro pasa banda (HOYA U-330) que solo permite el paso en un rango espectral de 280 a 380 nm. La radiación que pasa a través del filtro es colectada por la fibra óptica y analizada espectroscópicamente.

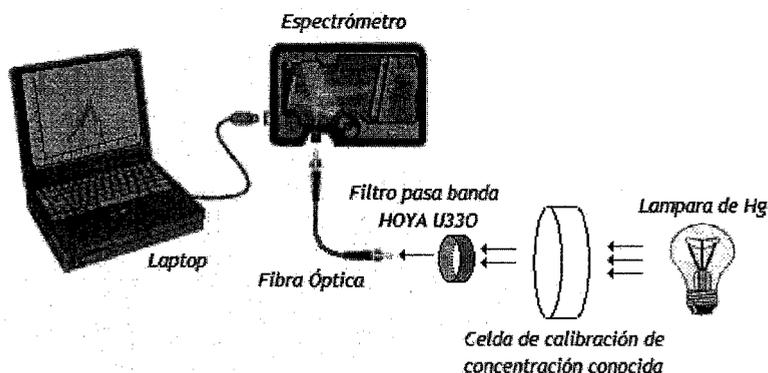


Figura 4,9. Disposición y conexiones de los elementos para realizar calibración de espectrómetro con la ayuda de una celda de calibración de concentración conocida.

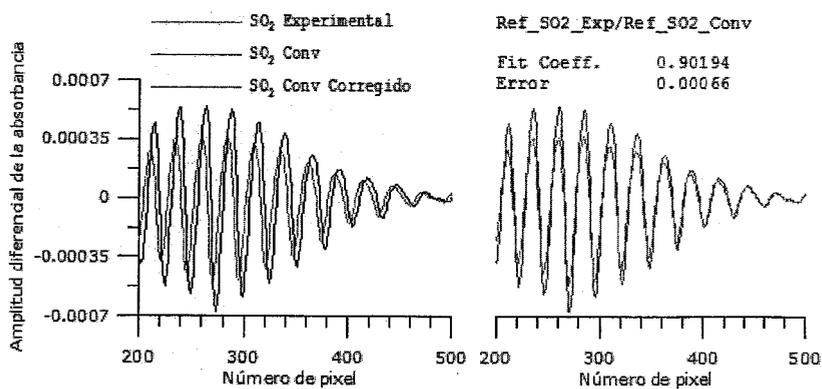


Figura 4,10. Corrección del defasamiento de la referencia, producto de la convolución.

Como resultado de esta medición de una concentración conocida de SO_2 . Se pudo concluir que existe un defasamiento entre los dos espectros, de convolución y el medido en el laboratorio, de 3.12 píxeles. Es valor tendrá que ser considerado durante la evaluación de los espectros.

En caso de emplear el espectro medido en el laboratorio durante las evaluaciones de los espectros se estarían sobrestimando las concentraciones en $\approx 9.8\%$.

4.5 Modos de operación.

DOAS estacionario consiste en determinar la concentración integrada de un gas en particular en toda la columna atmosférica. La radiación UV/visible dispersada por moléculas y partículas, es colectada en la superficie por un telescopio y analizada espectroscópicamente. Las mediciones se realizan de forma permanente en una posición fija. DOAS estacionario presenta la ventaja, sobre otros técnicas de muestreo puntual, de poder medir las emisiones sin importar que estas no estén próximas a la superficie.

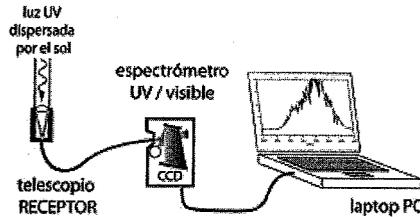


Figura 4.11. Componentes para DOAS estacionario.

El **Trav-DOAS** es un sistema desarrollado en el laboratorio de Espectroscopia atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, de la UNAM. El cual consiste de un telescopio que colecta la radiación UV-Vis dispersada por el cielo azul y la trasmite al espectrómetro por medio de una fibra óptica. El sistema se complementa con una PC portátil y dado que se necesita registrar la posición de cada adquisición, se acopló un receptor GPS.

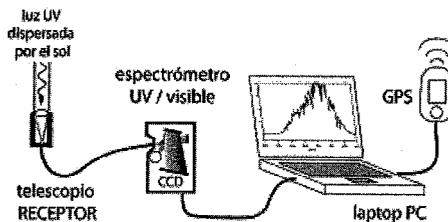


Figura 4.12. Elementos y conexiones del sistema Trav-DOAS.

Con el arreglo del Trav-DOAS se busca determinar la concentración de un gas en la columna mientras se realiza una travesía, por debajo de una pluma o una nube de contaminantes. El objetivo de esto es obtener el perfil de una pluma que se dispersa perpendicularmente por encima de la travesía.

Durante las mediciones en las travesías, el telescopio se fija en un costado del auto. El telescopio se orienta hacia el cenit. Se inicia el GPS que permitirá tener espectros georeferenciados, lo cual facilitara la posterior interpretación de la travesía.

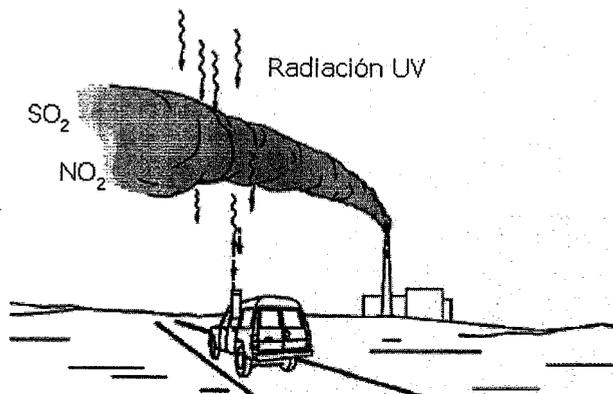


Figura 4,13. Modo de operación de Trav-DOAS. Imagen original [Pujadas 2000].

Al inicio de cada travesía, antes de cruzar bajo la pluma, se colecta un espectro oscuro, mediante el bloque del paso de la luz hacia el espectrómetro, y un espectro de referencia. El cual deberá tener una concentración de fondo para los gases que se desean cuantificar dentro de la pluma. Después de esto se inicia la travesía cruzando la pluma, colectando espectros y la posición del GPS continuamente. La frecuencia de adquisición (3-10 seg) dependerá de la intensidad de la radiación ya que esta define los parámetros que permiten tener espectros no saturados.

Con la finalidad de reducir los efectos del ruido se promediarán de 10-20 espectros, dependiendo del tiempo de integración, para obtener espectros cada 3-10 seg.

El cuantificar el número de moléculas en la rebanada nos permite estimar su flujo, si conocemos la velocidad de propagación de la pluma. Los flujos de SO₂ y NO₂ se calcularon de multiplicar la concentración por la distancia recorrida perpendicular a la dirección de dispersión de la pluma. Por la integración de estos productos se obtiene un valor (Kg/m) y multiplicando por la velocidad de dispersión se obtuvieron los flujos.

$$\text{Flujo} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{s}} \right] = \text{Concentración} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}} \right] \times \text{Velocidad de propagación} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

Método de evaluación.

Después de que los espectros han sido colectados, de acuerdo al modo de operación de Trav-DOAS, los espectros son evaluados de acuerdo al algoritmo descrito por Stutz y Platt [1994]. La exactitud y precisión de los análisis espectroscópicos frecuentemente están limitados por la incertidumbre o ruido asociado al instrumento.

La rutina inicia con la corrección del ruido asociado al instrumento, de todos los espectros, mediante la sustracción de un espectro oscuro, este se colecta mientras se bloquea el paso de la radiación hacia el espectrómetro.

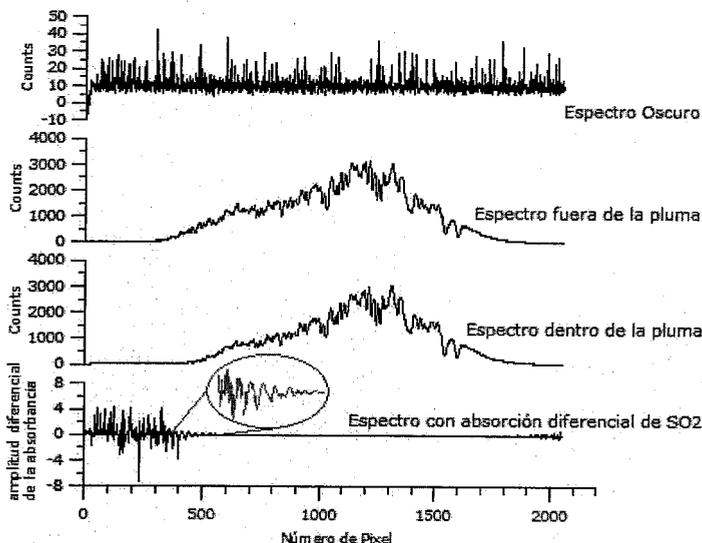


Figura 4,14. Proceso de evaluación de los espectros.

El espectro con la muestra de interés, medido dentro de la pluma, se divide entre el espectro con la concentración de fondo, medido fuera de la pluma, con una concentración nula de la especie de interés. Al espectro producto del cociente se le aplica un filtro pasa altas que aumenta la estructura diferencial y elimina algunas características específicas del instrumento, tales como la sensibilidad del detector. Después se aplica una transformación logarítmica del espectro normalizado, un ejemplo del espectro resultante se muestra en la parte inferior de la figura 4,14.

La concentración de la especie durante la trayectoria, columna vertical en nuestro caso, es entonces evaluada por correlación con un espectro de referencia (1 ppm o 2.56 mg m^{-2}). Los espectros de referencia fueron obtenidos por la convolución de espectros de alta resolución, ver tabla 4,1 con todas las referencias, con la función de apertura, la cual se

determino a partir de medir un espectro de emisión de Mercurio. La evaluación de los espectros se realizo empleando Javascripts ejecutados en DOASIS, versión 3.2.1920.38307, software que fue desarrollado en la universidad de Heidelberg y se distribuye de forma gratuita para fines de investigación.

| Especie | Sección transversal de absorción diferencial [cm ² molécula ⁻¹] | | Rango espectral empleado [nm] |
|-----------------------------|--|-----------------------|-------------------------------|
| Dióxido de azufre | 200-230 nm | 6.5×10^{-18} | 306-317 |
| | 290-310 nm | 5.7×10^{-19} | |
| Dióxido de nitrógeno | 200-230 nm | 2.6×10^{-20} | 350-390 |
| | 330-500 nm | 2.5×10^{-19} | |
| Ozono | 300-330 nm | 4.5×10^{-21} | 306-317 |

Tabla 4.2. Rangos empleados para la evaluación de los espectros.

Durante la evaluación de los espectros con DOASIS es muy importante:

- i. Considerar si existen dos o más especies que se traslapen en el rango espectral, donde se realiza la evaluación. Para la evaluación de los espectros durante el presente proyecto se emplearon los rangos espectrales que se indican en la tabla 4,2.
- ii. Considerar el factor que corrige el defasamiento, como se vio en la sección de la calibración del espectrómetro, entre los espectros con una concentración desconocida de la especie que se desea cuantificar y el espectro de referencia.

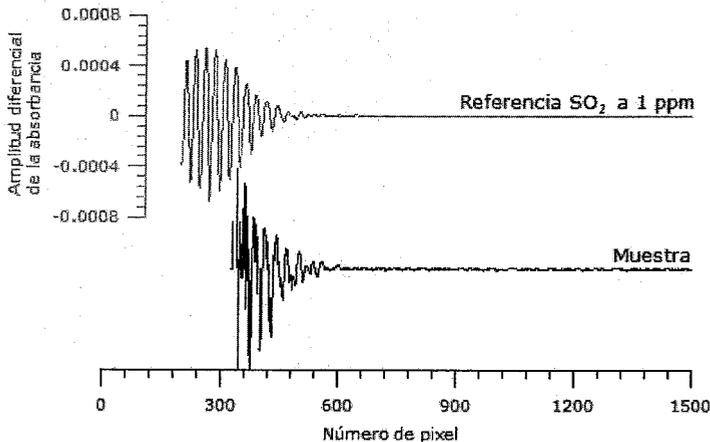


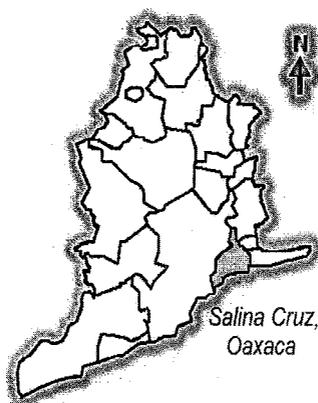
Figura 4.15. Ajuste de la muestra a un espectro de concentración conocida, en este ejemplo para SO₂.

5.0 Campañas de Medición.

Los contaminantes provenientes de las refinerías y centrales generadoras de energía en México, son un riesgo potencial a la salud de la población y al medio ambiente, debido a la emisión de gases de desecho producto del enorme consumo de hidrocarburos pesados con alto contenido de azufre. Es por ello, que este proyecto de investigación tiene el objetivo de implementar una técnica capaz de medir dichas emisiones.

Durante el los años 2004-2006 se tuvo la oportunidad de participar en distintas campañas de monitoreo, pero el presente trabajo solo se enfoca en la determinación de emisiones de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno en fuentes industriales. Por lo tanto se presenta un breve resumen de los tres sitios de muestreo y las actividades que se realizaron para cumplir con el objetivo del proyecto.

5.1 Descripción. Salina Cruz, Oaxaca.



Se localiza en la región del Istmo de Tehuantepec, al sureste del Estado, en las coordenadas 95°12' longitud oeste, 16°11' latitud norte, a una altura de 40 metros sobre el nivel del mar. Su distancia aproximada a la capital del Estado es de 269 km. La superficie total del municipio es de 113.55 km².

Su orografía se caracteriza por una cadena de cerros en forma de herradura con vista al mar.

Su clima es cálido con vientos de norte a sur y de sur a norte con lluvias en verano, otoño e invierno.

Petróleos Mexicanos tienen ahí una refinería alimentada por un oleoducto que llega desde Minatitlán Veracruz.

5.1.1 Campaña de medición

La campaña se realizó del 2 al 18 de junio de 2004. Esta fue la primera oportunidad, para el grupo de espectroscopia atmosférica, del Centro de Ciencias de la Atmósfera de implementar la técnica DOAS, en la caracterización de emisiones industriales, en este caso una refinería de PEMEX, una de las mayores plantas de refinación de hidrocarburos del país.

Para realizar la estimación de los flujos de emisión. Se instaló una estación meteorológica (YOUNG), operada con un datalogger (Campbell Scientific), a 34 metros sobre el nivel del mar, en el sitio de monitoreo para DOAS estacionario en el centro del puerto.

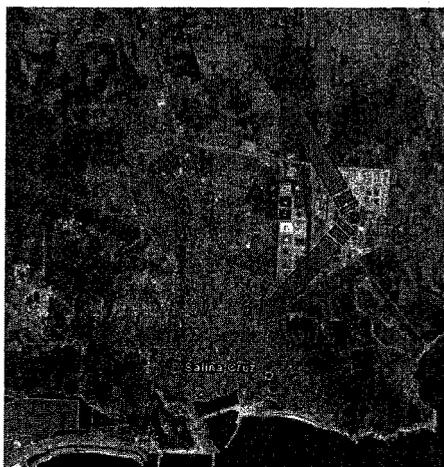


Figura 5.0. Fotografía satelital de Salina Cruz, Oaxaca donde se aprecia las ubicaciones del puerto, la refinería y la carretera donde se realizaron las travesías.

El monitoreo de emisiones de la refinería se realizó de la siguiente forma:

DOAS estacionario. Se eligió un sitio de muestreo en el centro del puerto. Por las mañanas, cuando el viento tenía una dirección predominante del norte, y hasta observar un cambio en la dirección del viento se midió la columna total de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno. En este punto de muestreo también se operaba un espectrómetro FTIR en trayectoria abierta que nos permitirá establecer una comparación entre las dos técnicas.

Trav-DOAS. Por las tardes cuando el viento tenía una dirección predominante del sur se realizaron travesías bajo la pluma en un trayecto AB que se indica en la figura 5,0 el cual se encuentra aproximadamente a 5 kilómetros de la refinería. Este trayecto se caracterizó por estar sin baches y con poca afluencia vehicular. La frecuencia y los días en que se realizaban las travesías dependieron de las condiciones atmosféricas.

| Día | Hora | | Actividad |
|-----------|-----------------|--------------|-------------------|
| 05-Jun-04 | 13:22 --> 19:31 | Tarde | DOAS Estacionario |
| 06-Jun-04 | 08:00 --> 11:28 | Mañana | DOAS Estacionario |
| | 11:48 --> 17:26 | Tarde | DOAS Estacionario |
| 07-Jun-04 | 07:26 --> 14:22 | Mañana | DOAS Estacionario |
| | 15:21 --> 17:02 | Tarde | Trav-DOAS |
| 08-Jun-04 | 15:49 --> 17:04 | Tarde | Trav-DOAS |
| 09-Jun-04 | 14:47 --> 16.12 | Tarde | Trav-DOAS |
| 10-Jun-04 | 08:49 --> 10:38 | Mañana | Trav-DOAS |
| | 14:46 --> 15:59 | Tarde | Trav-DOAS |
| 11-Jun-04 | 09:01 --> 11:00 | Mañana | Trav-DOAS |
| | 15:10 --> 15:57 | Tarde | Trav-DOAS |
| 12-Jun-04 | 07:28 --> 14:05 | Mañana | DOAS Estacionario |
| | 14:38 --> 15:20 | Tarde | Trav-DOAS |
| 13-Jun-04 | 07:06 --> 13:18 | Mañana | DOAS Estacionario |
| | 14:32 --> 14:47 | Tarde | Max-DOAS |
| 14-Jun-04 | 07:06 --> 11:46 | Mañana | DOAS Estacionario |
| 15-Jun-04 | 09:52 --> 13:58 | Mañana | DOAS Estacionario |
| 16-Jun-04 | 07:16 --> 16:55 | Mañana/Tarde | DOAS Estacionario |
| 18-Jun-04 | 08:21 --> 13:32 | Mañana | DOAS Estacionario |

Tabla 5,0. Resumen de actividades realizadas durante la campaña Salina Cruz 2004.

5.1.2 Resultados

Durante esta campaña se realizaron una gran cantidad de mediciones con Trav-DOAS, pero es importante mencionar que no todos los cortes transversales de la pluma (Figura 5,1) son satisfactorios. Cuando la pluma no se atraviesa de forma perpendicular, el trayecto es curvo o tiene baches, la emisión se podría estar sobrestimando. Por esta razón solo se consideraran para realizar los cálculos estadísticos, aquellas donde la incertidumbre este minimizada. Los valores de emisión que se consideran para este proyecto se presentan en la tabla 5,1.

De los valores reportados en la tabla 5,1 hay que destacar que existe cierta incertidumbre, ya que la adquisición de los puntos del GPS, para geo-referenciar los espectros, se realizó de forma independiente a la adquisición de los espectros al no contar con un programa que pudiera sincronizar ambas adquisiciones.

| Fecha | Hora | SO ₂ [Kg/m ³] | Avg WSP [m/s] | Flujo [Kg/s] |
|-----------------|-------------|--------------------------------------|---------------|---------------|
| 07/06/04 | 14:21 14:50 | 1.9519 | 4.1285 | 8.0582 |
| | 15:03 15:19 | 0.6482 | 4.1285 | 2.6761 |
| | 15:22 15:32 | 1.0143 | 4.1285 | 4.1875 |
| | 15:52 16:02 | 1.5933 | 4.1285 | 6.5778 |
| 08/06/04 | 15:49 16:04 | 0.2496 | 1.8427 | 0.4600 |
| | 15:47 16:00 | 1.2266 | 2.7700 | 3.3977 |
| | 16:07 16:12 | 2.5467 | 2.7700 | 7.0543 |
| | 09:08 09:13 | 2.3425 | 0.7302 | 1.7104 |
| | 09:17 09:23 | 1.2460 | 0.7302 | 0.9097 |
| | 10:18 10:38 | 1.7743 | 0.7302 | 1.2955 |
| | 15:13 15:32 | 4.1307 | 3.0480 | 12.5902 |
| 11/06/04 | 09:01 09:04 | 0.1227 | 2.0236 | 0.2483 |
| | 09:27 09:39 | 0.8330 | 2.0236 | 1.6857 |
| | 10:42 11:00 | 0.3879 | 2.0236 | 0.7851 |
| | 15:42 15:57 | 0.4532 | 2.0236 | 0.9171 |
| Promedio | | | | 3.5036 |

Tabla 5,1. Resultados de las travesías en Salina Cruz en las que se calculan los flujos de SO₂ a partir de las mediciones con Trav-DOAS y la velocidad del viento.

Las estimaciones de los flujos de NO₂ no se reportan debido a que el rango donde absorbe el NO₂ se satura, por lo tanto no se pudieron evaluar los espectros de todas las travesías para determinar las concentraciones de NO₂.

En la figura 5,1 se presentan los perfiles para el SO₂ y NO₂ de la travesía realizada el 7 de junio de 2004. En ella se puede observar un comportamiento similar de los perfiles. Pero hay que recordar que en el caso del NO₂, no todo es emitido por la fuente (Sección 1.3.3), ya que los óxidos de nitrógeno emitidos son una mezcla de NO y NO₂, y el NO reacciona con el oxígeno de la atmósfera para formar NO₂.

Un método para determinar el porcentaje del gas emitido por la fuente y el porcentaje del gas formado en la atmósfera es realizar una grafica de correlación de las concentraciones de dos gases, en este caso el SO₂ y el NO₂ (Figura 5,2). Al observar un comportamiento que se pueda describir mediante la ecuación de una recta podemos decir que ambos gases provienen de la misma fuente. Al observar un comportamiento que se aleja de la recta podemos decir que existen otras fuentes que interfieren en la estimación del flujo del gas.

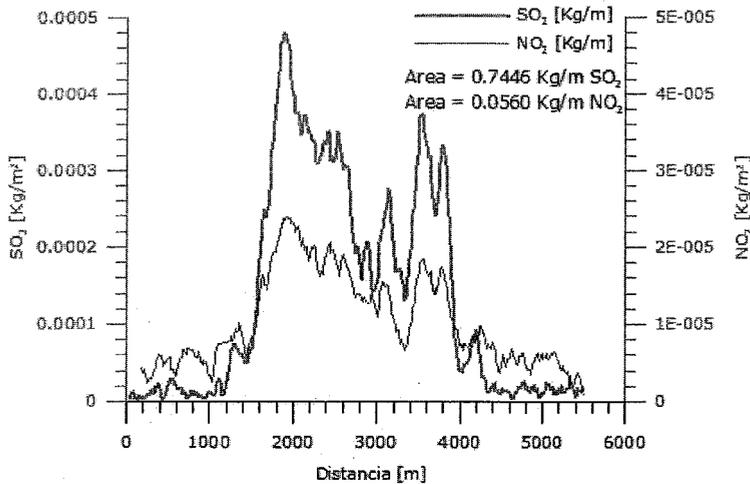


Figura 5.1. Travesía realizada el día 7 de junio de 2004, la travesía se realizó entre los puntos A y de que se marcaron en la figura 5,1. En la figura se presenta los perfiles para SO_2 y NO_2 y en la esquina superior derecha se reportan las áreas bajo la curva, del gráfico de concentración $[\text{Kg}/\text{m}^3]$ vs Distancia $[\text{m}]$.

En la figura 5,1 se presentan los perfiles para el SO_2 y NO_2 de la travesía realizada el 7 de junio de 2004. En ella se puede observar un comportamiento similar de los perfiles. Pero hay que recordar que en el caso del NO_2 , no todo es emitido por la fuente (Sección 1.3.3), ya que los óxidos de nitrógeno emitidos son una mezcla de NO y NO_2 , y el NO reacciona con el oxígeno de la atmósfera para formar NO_2 .

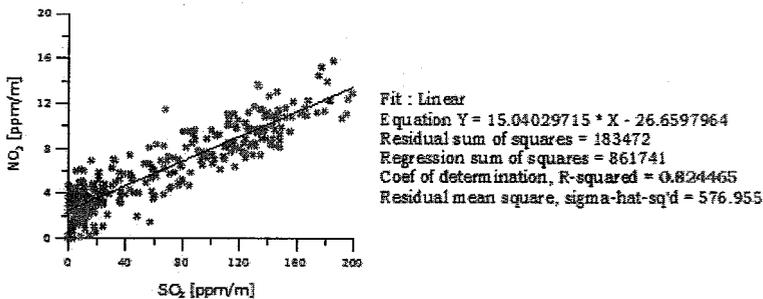


Figura 5.2. Gráfico de correlación entre los perfiles de SO_2 y NO_2 , obtenidos durante las travesías realizadas en el puerto de Salina Cruz, Oaxaca.

Un método para determinar el porcentaje del gas emitido por la fuente y el porcentaje del gas formado en la atmósfera es realizar una gráfica de correlación de las concentraciones de dos gases, en este caso el SO_2 y el NO_2 (Figura 5,2). Al observar un

comportamiento que se pueda describir mediante la ecuación de una recta podemos decir que ambos gases provienen de la misma fuente. Al observar un comportamiento que se aleja de la recta podemos decir que existen otras fuentes que interfieren en la estimación del flujo del gas.

Al medir con la configuración de DOAS estacionario se obtiene el perfil de la columna total para SO₂ y NO₂, cuando la pluma pasa por encima del sitio de monitoreo. Durante la evaluación, al realizar una correlación con la dirección del viento se puede apreciar que durante la mañana predominaba viento del norte, hasta aproximadamente las 12:00 pm, cuando se aprecia un cambio en la dirección del viento, predominando el viento del sur. Se puede apreciar que parte de la pluma, de las emisiones de la refinera, regresa al continente.

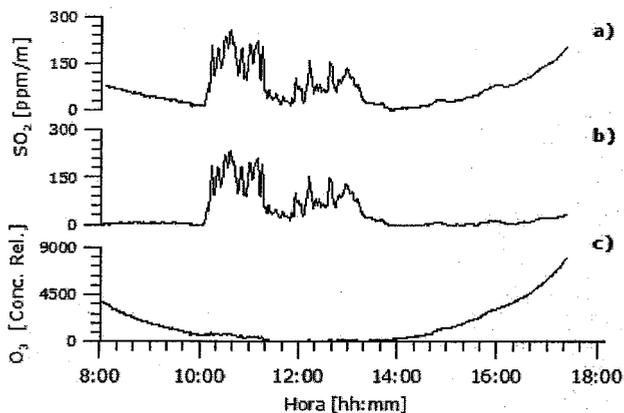


Figura 5,3. Perfil de SO₂ obtenido con la configuración DOAS estacionario, se puede observar la interferencia del ozono durante la determinación de dióxido de azufre.

En la figura. 5,3 se hace evidente la interferencia del ozono durante la medición del SO₂, ya que el ozono absorbe en el rango espectral que se empleo para la evaluación del SO₂. Esta interferencia se pudo discriminar en el momento en el cual dentro de la evaluación de los espectros se incluye la absorción debida al ozono estratosférico. El resultado de discriminar la absorción del ozono se muestra en la figura 5,3b.

Respecto a la columna total de ozono, estratosférico principalmente, presenta un comportamiento como se puede ver en la figura 5,3c. Este comportamiento se puede explicar, debido a que el espesor óptico varía con el ángulo cenital del sol durante el transcurso del día.

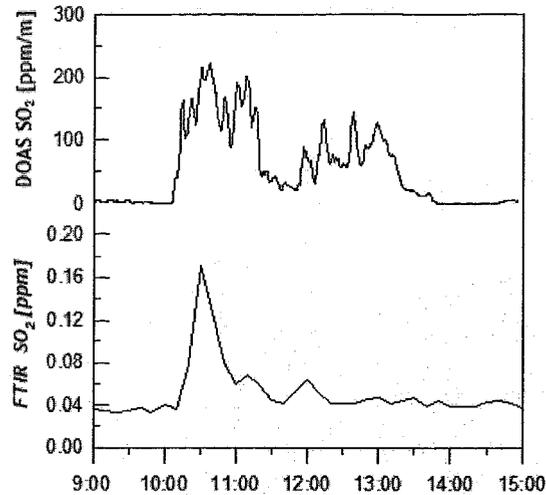


Figura 5,4. Perfil de SO₂ medido con distintas técnicas. La curva que se encuentra en la parte superior corresponde a la medición de la columna total de SO₂ medida con DOAS estacionario, mientras que en la parte inferior se puede apreciar el perfil de SO₂ en la superficie medido con un espectrómetro FTIR en trayectoria abierta.

Al operar la configuración DOAS pasivo en el sitio donde esta midiendo un espectrómetro FTIR, en trayectoria abierta, se tiene la posibilidad de realizar una comparación como la que a continuación se presenta.

En la figura 5,4 se presentan los perfiles de SO₂ medidos con DOAS estacionarios y con la técnica FTIR en trayectoria abierta, medidos el 6 de junio de 2004. Ambas curvas presentan un incremento significativo de SO₂ a partir de las 10:00 de la mañana aproximadamente. Dicha emisión corresponde a la refinería, dado que los vientos predominantes provienen de esa dirección.

A partir de la 11:00 am, comienza a cambiar la dirección del viento hasta que a las 13:00 pm la dirección del viento predominante es del sur. Este es un excelente ejemplo de las ventajas de medir la columna total de alguna especie, sobre una técnica de medición en superficie (D. Baumgardner 2006). Algunas veces debido a que la nube de contaminantes no pasa cerca de la superficie esta no puede ser identificada.

Al ser la primera ocasión que se implementaba la técnica DOAS, se realizaron algunas pruebas de las posibles formas de operar el equipo. La prueba que resulto bastante interesante, fue el realizar un barrido horizontal, variando el ángulo del telescopio, de la pluma que emitía la refinería, con esto se pudo identificar a las distintas chimeneas que emitían en ese momento.

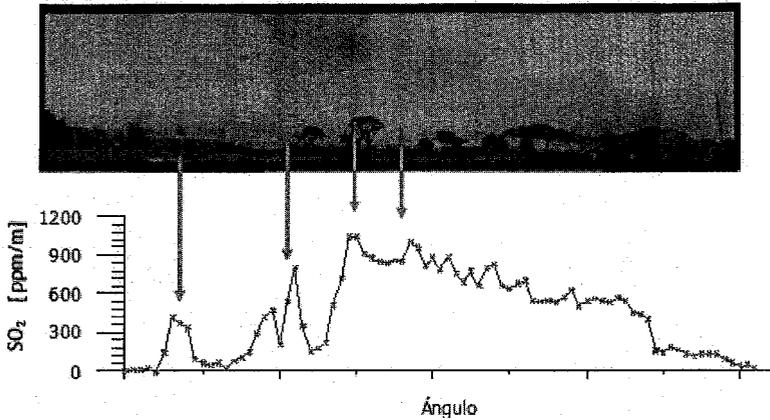
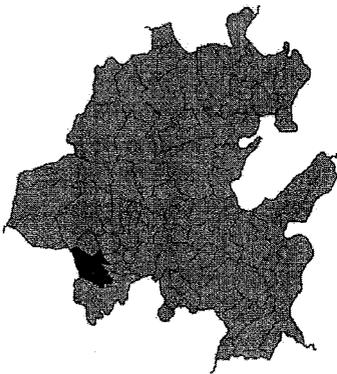


Figura 5.5. Barrido horizontal al complejo de la refinera donde se logra relacionar las chimeneas con los picos dentro del perfil de SO₂.

5.2 Descripción. Tula de Allende, Hidalgo.



Tula de Allende se ubica en la parte suroeste del estado de Hidalgo en las coordenadas 20°03' latitud norte y 99°21' longitud oeste, a una altitud de 2,020 msnm (metros sobre el nivel del mar). La orografía es principalmente semiplana con algunos llanos y colinas al sur y oeste de la región. Tula cuenta con una superficie territorial de 305.80 Km.

Tula de allende tiene un clima templado y frío, registrando una temperatura promedio anual de 17.6 °C, un registro pluvial medio anual 699 milímetros cúbicos y su periodo de lluvias es de mayo a septiembre.

En esta zona la principal fuente de emisión es el complejo industrial que se compone de la petroquímica de PEMEX (TULA) y de las centrales de generación eléctrica "Francisco Pérez Ríos" y "Ciclo Combinado Tula" de la CFE, Ubicadas a 6 km del centro de la ciudad sobre la carretera Jorobas-Tula.

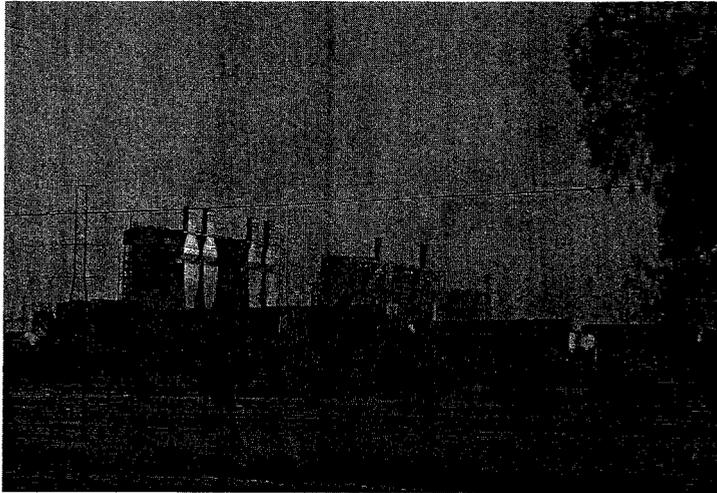


Figura 5,6. Foto de las chimeneas de las centrales generadoras de electricidad en Tula, vista desde la carretera Jorobas-Tula.

Las capacidades efectivas instaladas en las centrales, termoeléctrica y de ciclo combinado, son 1500 y 382 MW, respectivamente. La central termoeléctrica Francisco Pérez Ríos cuenta con 5 unidades de 300 MW cada una. Al considerar las centrales como una sola fuente se le pueden asignar las siguientes características.

| Central | Tula |
|----------------------------|-------------------|
| Tipo de combustible | Combustóleo y gas |
| Número de unidades | 10 |
| Capacidad (MW) | 1,882 |
| Generación 2000 (GWh/a) | 10,210 |
| Emisión Partículas [t/año] | 9,650 |
| Emisión SOx [t/año] | 150,700 |
| Emisión NOx [t/año] | 10,530 |

Tabla 5,2. Características de la central termoeléctrica Francisco. Pérez Ríos, ubicada en Tula, Hidalgo.

5.2.1 Campaña de medición.

En el caso de este sitio de monitoreo se realizaron dos campañas: la primera durante el mes de octubre de 2005 y la segunda en el mes de junio de 2006. En ambas campañas se realizaron las actividades que se detallan en los siguientes párrafos.



Figura 5.7. Fotografía satelital de Tula de Allende Hidalgo, en ella se puede apreciar la localización de la ciudad así como el complejo industrial que consta de una refinería y las centrales termoeléctricas.

Para obtener un registro de variables meteorológicas se instaló una estación, con veleta y anemómetro, sobre una torre de comunicaciones de 65 metros de altura. Ubicada dentro de la central termoeléctrica. Dicha torre permitió obtener un registro de la meteorología a una altura similar a la altura de emisión de las chimeneas.

Para la estimación del flujo de emisiones de SO₂ y NO₂ se opera la técnica DOAS en las configuraciones:

DOAS estacionario. Durante estas campañas se contó con una unidad móvil, equipada con analizadores específicos para distintos gases. Razón por la cual se decidió instalar en ese sitio de forma permanente, mientras duraron las campañas, un espectrómetro capaz de medir la columna total de SO₂ y NO₂ y así detectar la pluma cuando se transporta sobre el sitio de muestreo.

El sitio de muestreo para DOAS estacionario y la unidad móvil, se eligió después de analizar una base de datos meteorológicos perteneciente a la termoeléctrica y determinar la dirección predominante de los vientos.

NO₂, en la configuración DOAS estacionario. En las siguientes figuras se presentan las series de tiempo para el SO₂ durante las dos campañas realizadas en Tula de Allende, Hidalgo.

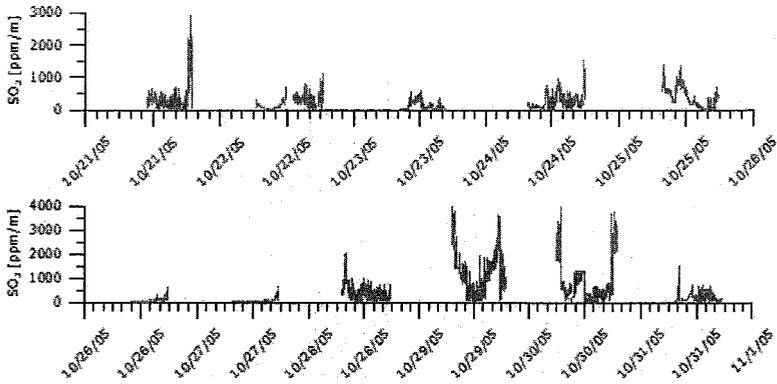


Figura 5,10. Serie de tiempo para el SO₂ durante la primera campaña realizada en Tula de allende, Hidalgo.

En la figura 5,12 se presenta las mediciones en superficie registradas por la unidad móvil y la columna total de SO₂ obtenidos el 24 de octubre de 2005. Este es un buen ejemplo de cuando capturamos la pluma cuando pasa por encima del sitio de muestreo y la medición en la superficie no puede identificar este evento. Esto sucede cuando la capa de mezcla se encuentra distante a la superficie.

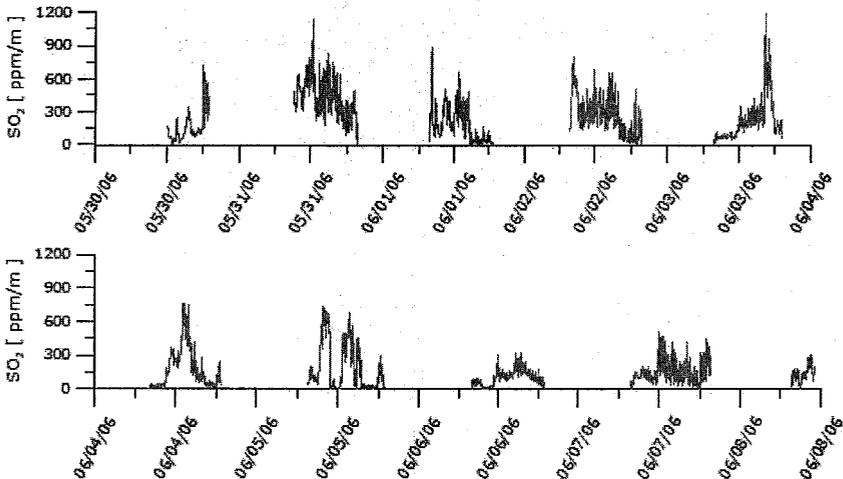


Figura 5,11. Serie de tiempo para el SO₂ durante la segunda campaña realizada en Tula de Allende, Hidalgo.

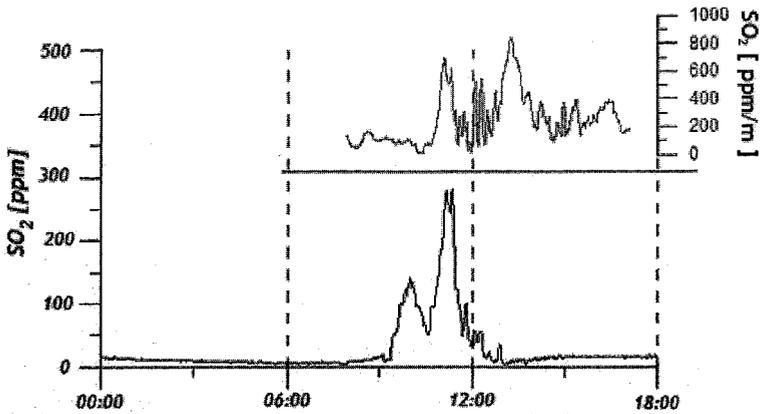


Figura 5.12. Perfiles de SO_2 . En la parte superior se observa la columna total, medida con DOAS estacionario. En la parte inferior se grafico el perfil obtenido mediante un analizador especifico para SO_2 , instalado en la unidad móvil.

Trav-DOAS. A continuación se enlistan los resultados de las travesías realizadas durante las dos campañas de medición. En las dos campañas se trato de realizar el mayor número de travesías cubriendo el mismo trayecto con la finalidad de poder obtener valores representativos y así poder establecer factores estadísticos.

| Travesía | SO_2 | NO_2 | Avg WSP | Flujo SO_2 | Flujo NO_2 |
|----------------------|---------------|---------------|---------|---------------------|---------------------|
| 201005_160032-163843 | 0.7538 | 0.0436 | 5.29 | 3.99 | 0.23 |
| 231005_100212-105813 | 0.9761 | 0.0334 | 1.58 | 1.54 | 0.05 |
| 231005_111134-121139 | 1.0265 | 0.0918 | 2.46 | 2.53 | 0.23 |
| 231005_121305-132255 | 1.1023 | 0.0283 | 3.65 | 4.02 | 0.10 |
| 241005_101902-105737 | 4.1840 | 0.0711 | 2.55 | 40.67 | 0.18 |
| 241005_120700-124757 | 1.1983 | 0.0385 | 4.47 | 5.36 | 0.17 |
| 241005_160347-165304 | 1.1259 | 0.0457 | 8.04 | 9.05 | 0.37 |
| 241005_165840-183128 | 0.7754 | 0.0294 | 7.2 | 5.58 | 0.21 |
| 281005_090619-095605 | 0.9873 | 0.1011 | 1.57 | 1.55 | 0.16 |
| 281005_123437-125505 | 1.8207 | 0.0328 | 1.87 | 3.40 | 0.06 |
| 281005_164109-172106 | 1.1211 | 0.0284 | 5.18 | 5.81 | 0.15 |
| 291005_160740-165628 | 1.5144 | 0.0305 | 5.7 | 8.63 | 0.17 |
| 291005_170118-172806 | 1.8547 | 0.0441 | 5.68 | 10.53 | 0.25 |
| Promedio | | | | 5.61 | 0.19 |

Tabla 5.3. Resumen de las travesías realizadas durante la campaña de octubre de 2005. Los valores que aparecen tachados no se consideraron para calcular los flujos promedios.

Para este sitio de muestreo se debe considerar que los valores de emisión reportados incluyen el complejo industrial en conjunto: la central generadora de electricidad y la petroquímica de PEMEX.

En las tablas 5,3 y 5,4 se resumen las travesías realizadas, durante las campañas. La frecuencia y los días en que se realizaron las travesías dependían principalmente de las condiciones meteorológicas. Ya que como se menciona en el capítulo 4 la técnica solo se puede ser operada en horas de sol y con cielo despejado.

El espectrómetro empleado para realizar las travesías durante la primera campaña fue el USB2000 de Ocean Optics descrito con detalle en el sección 4.1. Para la segunda campaña se empleo un espectrómetro TR2J661 de Ocean Optics también descrito en la sección 4,1.

| Travesía | SO ₂ [Kg/m] | NO ₂ [Kg/m] | Avg WSP | Flujo SO ₂ [Kg/s] | Flujo NO ₂ [Kg/s] |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| 060531_173657-181059 | 0.5801 | 0.0616 | 6.24 | 3.62 | 0.38 |
| 060531_181110-185718 | 0.8510 | 0.0436 | 7.30 | 6.21 | 0.32 |
| 060601_110855-113200 | 1.9546 | 0.0820 | 2.83 | 5.53 | 0.23 |
| 060601_133419-140725 | 1.5093 | 0.0763 | 3.56 | 5.37 | 0.27 |
| 060601_151022-163133 | 1.4103 | 0.0959 | 5.02 | 7.08 | 0.48 |
| 060601_171943-184151 | 0.8649 | 0.0178 | 7.88 | 6.82 | 0.14 |
| 060602_150809-161643 | 0.7074 | 0.0808 | 5.75 | 4.07 | 0.46 |
| 060605_171356-181213 | 1.4500 | 0.0857 | 5.36 | 7.77 | 0.46 |
| 060606_105448-115730 | 3.9002 | 0.2018 | 2.16 | 8.42 | 0.44 |
| 060606_115757-125730 | 0.6086 | 0.0746 | 3.04 | 4.85 | 0.23 |
| 060606_125735-133104 | 1.0260 | 0.1171 | 3.64 | 3.73 | 0.43 |
| 060606_134105-143209 | 1.1239 | 0.1330 | 4.23 | 4.75 | 0.56 |
| 060607_122211-131854 | 1.0544 | --- | 4.32 | 4.55 | --- |
| 060607_143613-160203 | 0.5060 | 0.0168 | 6.50 | 3.29 | 0.11 |
| 060607_163837-171543 | 0.4077 | 0.0221 | 7.90 | 3.22 | 0.17 |
| 060607_181157-190731 | 0.3957 | 0.0138 | 7.94 | 3.14 | 0.11 |
| Promedio | | | | 4.82 | 0.29 |

Tabla 5.4. Resumen de las travesías realizadas durante la campaña de junio de 2006. Los valores que aparecen tachados no se consideraron para calcular los flujos promedios.

La figura 5,13 muestra un ejemplo del tipo de reporte que se genera para cada travesía en el cual se reportan algunos de los principales parámetros para el análisis de la travesía. Dichos reportes se elaboraron empleando el programa IGOR versión 5.0.4.8.

El reporte contiene el trazo de la travesía, con la principal característica de que el color del trazo cambia en función de la concentración de SO₂ medido. Adicional al trazo se

incluye una rosa de vientos con la velocidad y dirección del viento medida durante el tiempo que dura la travesía. En la parte inferior del reporte esta el perfil de SO_2 en función de la distancia recorrida.

En el caso de la travesía que se ilustra en la figura 5.13. Podemos observar un buen ejemplo de la relación que existe entre la velocidad del viento y el tipo de dispersión de la pluma. Este caso muestra que cuando existe viento de baja intensidad no ayuda a la dispersión de la nube de los gases de emisión.

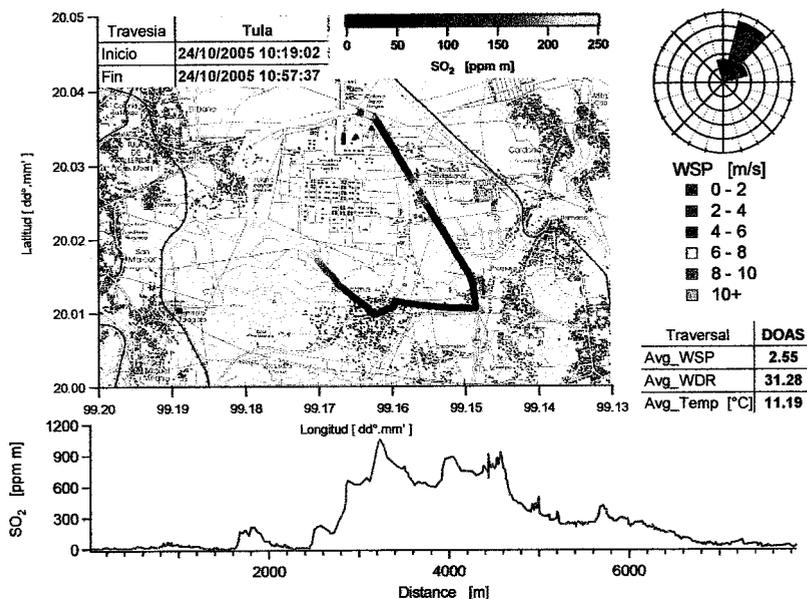


Figura 5.13. Travesía realizada el 24 de octubre de 2005 a las 10:19 am, hora local, en este caso se puede apreciar un viento de baja magnitud lo que no favorece la dispersión de la pluma, originando una acumulación de la nube sobre el complejo industrial.

Un ejemplo que muestra lo contrario se presenta en la figura 5.14 en la cual como se reporta en la rosa de vientos se identifica viento de alta intensidad, lo cual propicia una dispersión principalmente en la dirección del viento.

En la rosa de vientos se puede apreciar que la pluma se dispersa predominantemente en la dirección donde se encuentra instalado el DOAS estacionario, por lo que resulta interesante ver el perfil de la columna medida en ese sitio mientras se realiza la travesía. La columna total de SO_2 medida en el sitio de la unidad móvil se presenta en la figura 5.15 donde se aprecia una concentración considerablemente menor a la medida durante la travesía. Esto se puede explicar si consideramos que la pluma tiene una distribución gaussiana y no pasa centrada sobre el sitio de monitoreo, por lo que, solo estamos midiendo

un extremo de la pluma donde la concentración es menor a la que se registra en el centro de la pluma.

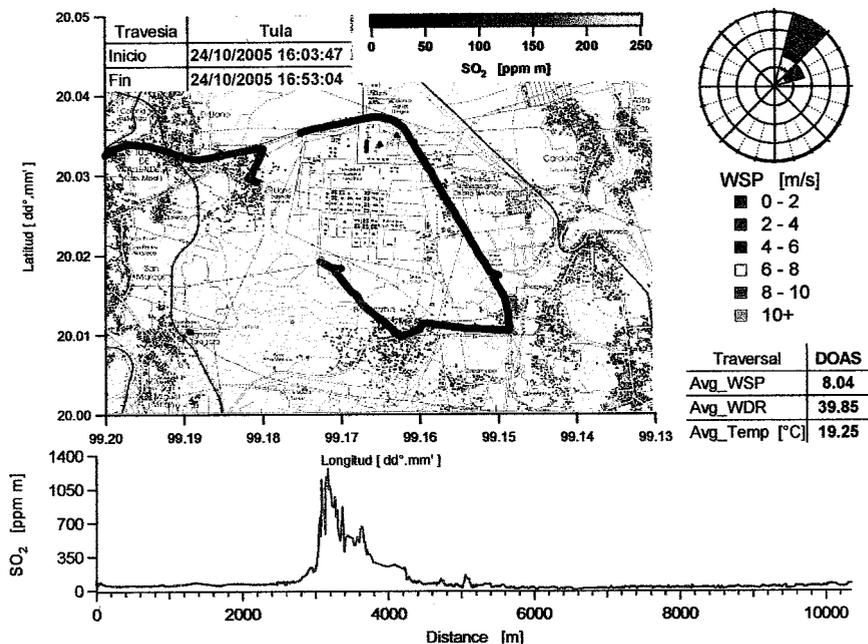


Figura 5,14. Travesía realizada el 24 de octubre de 2005 a las 16:03, hora local, en este caso se puede apreciar un viento de alta magnitud lo que favorece la dispersión de la pluma principalmente en la dirección del viento.

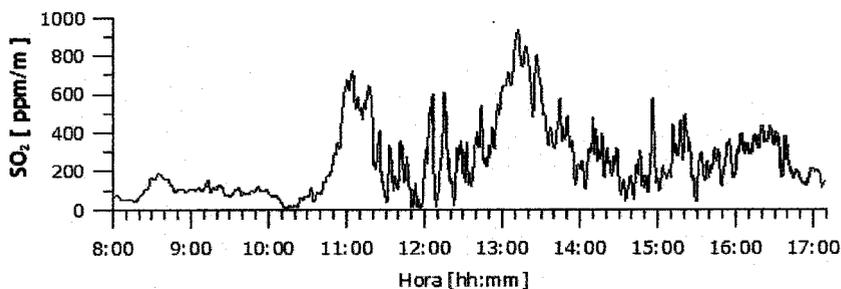
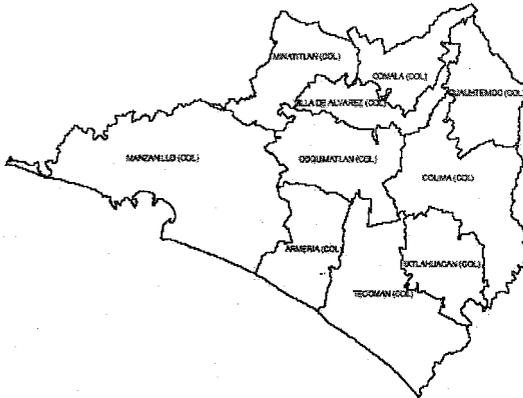


Figura 5,15. Columna total de SO₂ medida con DOAS estacionario, instalado en la unidad móvil el 24 de octubre de 2005 de las 16:00 a las 17:00, hora local.

5.3 Descripción. Manzanillo, Colima.



El puerto de Manzanillo se ubica al oeste del estado de Colima, su localización geográfica, se encuentra de los: 19°3' latitud Norte, 104°2' longitud Oeste, con altura de 4 metros sobre el nivel del mar, el municipio de Manzanillo tiene una superficie de 1,578.4 km² y su distancia de la capital es de 73 Km. El puerto tiene una población mayor a los 120'000 habitantes.

La región se caracteriza por ser montañosa. Forma parte de la fisiografía de la Sierra Madre Sur, la que ocupa la mayor superficie del Estado de Colima y se extiende hasta el de Oaxaca. Los sistemas de topofomas de mayor altura se localizan al Norte y Sur del municipio, con elevaciones sobre el nivel del mar entre 800 y 1,600 m.



Figura 5,16. Foto de la centrales termoeléctricas Manzanillo I y II ubicadas al sur de la bahía de manzanillo.

El clima del municipio es sub-húmedo, cálido, con temperatura media entre 26 y 28°C de la más alta y de 22 a 23°C la más baja. Durante el verano se llegan a registrar temperaturas muy elevadas de 30 a 34°C. El registro pluvial medio anual es entre 800 y 1,200 milímetros cúbicos.

Al Sur de la Bahía se localizan las dos centrales generadoras de energía eléctrica de CFE, la C.T. Manuel Moreno Álvarez (Manzanillo I) y la C.T. Manzanillo II, las principales fuentes de emisiones antropogénicas de SO₂ y NO₂ en el puerto. Éstas tienen una capacidad instalada de 1900 MW en 6 unidades y sus principales características se enlistan en la tabla 5,5.

| Central | Manzanillo |
|----------------------------|-------------|
| Tipo de combustible | Combustóleo |
| Número de unidades | 6 |
| Capacidad (MW) | 1,900 |
| Generación 2000 (GWh/a) | 12,913 |
| Emisión Partículas [t/año] | 13,000 |
| Emisión SOx [t/año] | 203,000 |
| Emisión NOx [t/año] | 14,500 |

Tabla 5,5. Características de la central termoeléctrica Gral. Manuel Álvarez Moreno, ubicada en Manzanillo, Colima.



Figura 5,17. Imagen satelital del puerto de Manzanillo, Colima.

5.3.1 Campaña de medición

Durante esta campaña, del 30 de enero al 5 de febrero del 2006, se instaló una estación meteorológica en una torre de 25 m de altura localizada dentro de la central termoeléctrica. Con la finalidad de contar con variables meteorológicas, como son la velocidad y dirección del viento, que son fundamentales durante el análisis de las travesías para calcular las emisiones.

La técnica DOAS se operó con las siguientes configuraciones:

Trav-DOAS. Las travesías se realizaron en la autopista, trayecto ABC de la figura 5,17, y en la carretera que va de la autopista a la central termoeléctrica, trayecto AD. Las travesías que permitirán cuantificar la emisión de la termoeléctrica se realizaron en el segmento AB, debido a que es en este tramo es donde se puede cortar la pluma de forma perpendicular.

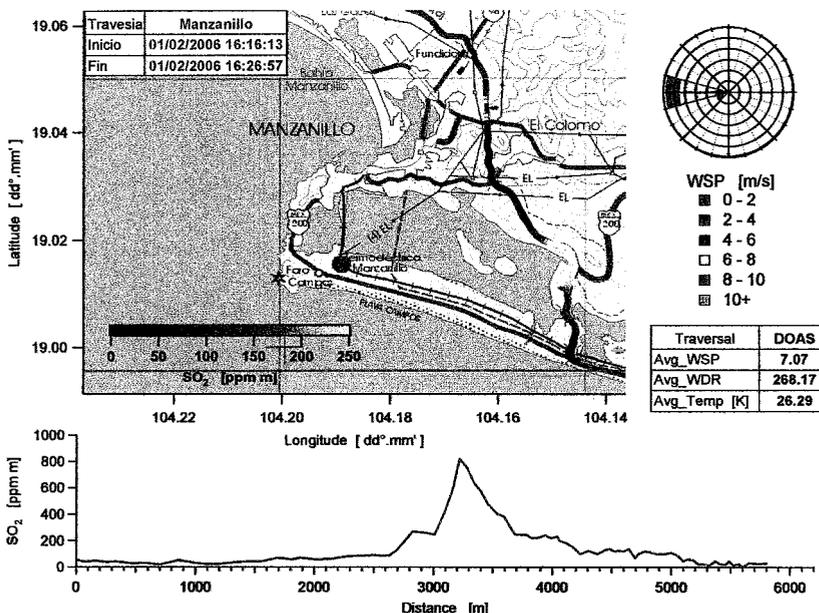


Figura 5,18. Travesía realizada el día 1 de febrero de 2006 a las 16:16 pm, hora local. Esta travesía es un buen ejemplo, de que a mayor velocidad del viento, la dispersión de la pluma es mayormente en la dirección del viento, en contraparte al ejemplo de la figura 7,6.

DOAS estacionario. Durante el tiempo que duro la campaña se instaló un espectrómetro, que media de forma permanente la columna total de SO_2 y NO_2 , en el centro del puerto junto a un espectrómetro FTIR pasivo que permite la visualización de las emisiones.

Para la configuración de DOAS estacionario en esta ocasión se empleo el espectrómetro USB2000, controlado por el programa que se ha empleado en las campañas anteriores. Las modificaciones realizadas al programa, demuestran que se va acercando a una versión final ya que el espectro no se satura.

5.3.2 Resultados.

Trav-DOAS. En esta campaña se realizaron 52 travesías y se obtuvo una cantidad considerable de travesías que se podrán emplear el cálculo de una estimación promedio. Las travesías preferentemente se realizaban por las tardes, horario en el que la pluma se ubicaba sobre el tramo elegido de la autopista.

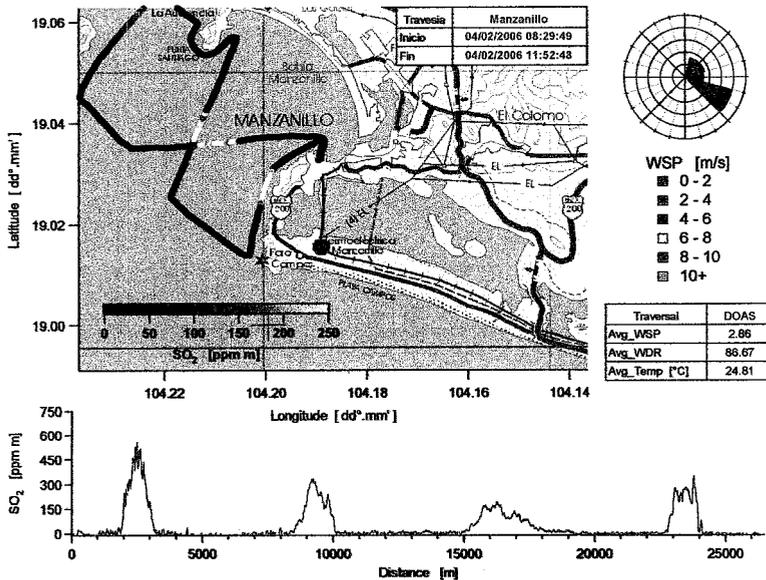


Figura 5,19. Travesía realizada el 4 de febrero de 2006 con una duración de aproximadamente 3 horas y media.

En la figura 5,18 se muestra el reporte de una travesía realizada el 1 de febrero de 2006, en la que podemos ver la relación que existe entre la velocidad del viento y la dirección de dispersión de la pluma. Cuando se tienen altas velocidades de viento la pluma se dispersa predominantemente en la dirección del viento.

| Travesía | SO ₂ [Kg/m] | NO ₂ [Kg/m] | Avg WSP [m/s] | Flujo SO ₂ [Kg/s] | Flujo NO ₂ [Kg/s] |
|--------------|---------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 060131_1334 | 1.3459 | 0.0823 | 5.26 | 7.08 | 0.43 |
| 060131_1403 | 1.3889 | 0.0819 | 6.00 | 8.33 | 0.49 |
| 060131_1418 | 1.3222 | 0.0618 | 5.18 | 6.85 | 0.32 |
| 060131_1432 | 1.2296 | ----- | 4.57 | 5.62 | ----- |
| 060131_1446 | 1.3586 | 0.0593 | 4.18 | 5.68 | 0.25 |
| 060131_1458 | 1.2247 | 0.0711 | 4.24 | 5.19 | 0.30 |
| 060131_1508 | 1.1456 | 0.0333 | 4.60 | 5.27 | 0.15 |
| 060201_1426a | 0.8054 | 0.0228 | 6.39 | 5.15 | 0.15 |
| 060201_1500 | 0.9378 | 0.0252 | 6.54 | 6.13 | 0.16 |
| 060201_1513a | 0.6343 | 0.0149 | 6.47 | 4.10 | 0.10 |
| 060201_1525 | 0.7622 | ----- | 7.53 | 5.74 | ----- |
| 060201_1535 | 0.8329 | 0.0191 | 7.03 | 5.86 | 0.13 |
| 060201_1547 | 0.8938 | 0.0270 | 6.53 | 5.84 | 0.18 |
| 060201_1557 | 0.7602 | 0.0200 | 5.79 | 4.40 | 0.12 |
| 060201_1616 | 1.0127 | 0.0435 | 7.07 | 7.16 | 0.31 |
| 060201_1631 | 1.8131 | 0.0537 | 7.42 | 13.45 | 0.40 |
| 060201_1647 | 0.9117 | 0.0702 | 7.15 | 6.52 | 0.50 |
| 060203_1044 | 1.3575 | 0.0245 | 3.41 | 4.63 | 0.08 |
| 060203_1133 | 4.4946 | 0.0252 | 3.31 | 14.88 | 0.08 |
| 060204_1644 | 1.3320 | 0.0366 | 2.90 | 3.86 | 0.11 |
| 060204_1700 | 1.5280 | 0.0298 | 2.59 | 3.96 | 0.08 |
| 060204_1711 | 1.2602 | 0.0225 | 2.78 | 3.50 | 0.06 |
| 060205_0844 | 0.9581 | 0.0112 | 1.86 | 1.78 | 0.02 |
| 060205_1619 | 4.0108 | 0.1380 | 5.42 | 21.74 | 0.75 |
| Promedio | | | | 6.78 | 0.23 |

Tabla 5.6. Resumen de las travesías realizadas durante la campaña de febrero de 2006. Solo se reportan los valores considerados para el tratamiento estadístico.

Durante esta campaña se empleo un barco para realizar una travesía, el día 4 de febrero de 2006, que duró de las 8:30 am a las 11:50 am. Durante la travesía, con ayuda de un GPS, se pudo cruzar la pluma en cuatro ocasiones. El reporte de esta travesía se muestra en la figura 5,19. Esta grafica ilustra la dinámica de la pluma, en la que a medida que nos alejamos de la fuente aumenta el ancho de la pluma.

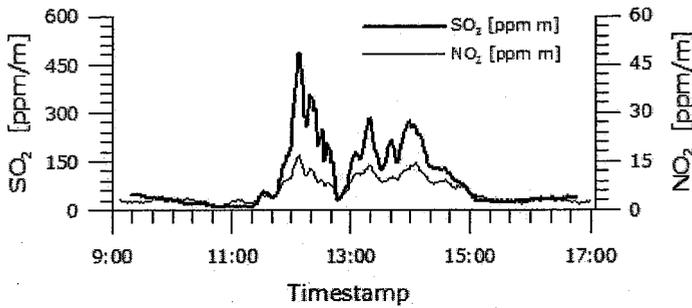


Figura 5.20. Perfiles de SO₂ y NO₂ medidos con DOAS estacionario, en el centro del puerto de Manzanillo, Colima; el día 5 de febrero de 2006.

DOAS-Estacionario. Al terminar la campaña se pudo comprobar que las modificaciones realizadas al programa que automatiza la adquisición y operación del espectrómetro nos permitieron obtener mejores espectros lo que se traduce en mejores datos. En las siguientes figuras se muestran las series de tiempo para la columna total de SO₂ y NO₂.

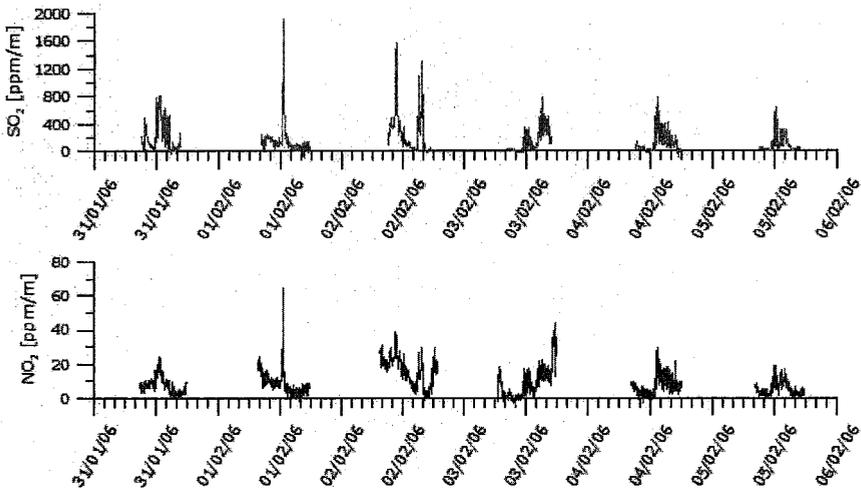


Figura 5.21. Serie de tiempo para la columna total de SO₂ (arriba) y NO₂ (abajo) medidas en el centro del puerto de Manzanillo, Colima.

5.4 Resumen de resultados

Al finalizar las campañas de monitoreo se cuenta con una base de datos que contiene los espectros, geo-referenciados en el caso de Trav-DOAS, colectados durante las mismas. Así como un método de evaluación optimizado y automatizado, empleando el programa DOASIS, en el cual se puede considerar las posibles interferencias producidas por las múltiples absorciones, de distintos gases, dentro de un rango espectral definido.

Una de las principales aportaciones de este proyecto es el programa diseñado para la automatización de la adquisición y control de los espectrómetros. El cual demostró tener un excelente desempeño durante las campañas en las cuales fue empleado.

Al concluir la evaluación de los espectros de todas las campañas, los resultados los podemos resumir en la tabla 5,7 donde se reportan las emisiones promedio, representativas solo del periodo de muestreo. Para el cálculo de los valores promedio solo se consideraron aquellas travesías donde la incertidumbre se minimizó, esto se logra cuando el corte de la pluma se realizó en forma perpendicular a la pluma y se cruza por completo la pluma.

Las estimaciones de los flujos de emisión están sujetas a un error de $\pm 5-10\%$ debido a errores en los ajustes espectrales y el error sistemático al operar la técnica. Los errores en la estimación de la velocidad de la pluma son $\pm 10\%$, y la múltiple dispersión dentro de la pluma causa un error de $\approx \pm 10\%$ (Millán, 1980). Así para una travesía individual el error del flujo es estimado en 15-17%. Promediando los valores de múltiples travesías se reduce este error.

| Sitio | Año | Travesías realizadas | Travesías representativas | SO ₂ [Ton/h] | NO ₂ [Ton/h] |
|--------------------------|------|----------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Salina Cruz, Oaxaca | 2004 | 31 | 15 | 12.60 | --- |
| Tula de allende, Hidalgo | 2005 | 13 | 10 | 20.20 | 0.68 |
| Tula de allende, Hidalgo | 2006 | 16 | 14 | 17.35 | 1.04 |
| Manzanillo, Colima | 2006 | 52 | 24 | 24.41 | 0.83 |

Tabla 5,7. Resumen de travesías analizadas durante la caracterización de fuentes industriales.

Otra fuente de incertidumbre en la estimación de las emisiones, fue la velocidad de dispersión de la pluma, esto se corrige midiendo las variables meteorológicas en el sitio donde se realiza el monitoreo.

Sin embargo nuestro principal objetivo, en el presente trabajo, es demostrar que la técnica DOAS, operada en las configuraciones descritas en el sección 4,5, puede ser aplicada en mediciones rutinarias para la estimación de emisiones industriales.

6.0 Conclusiones.

Dentro de los servicios energéticos, la generación de energía eléctrica y la refinación del petróleo, para la obtención de combustibles, tienen un lugar importante con una demanda creciente. Lo que se refleja en un incremento de emisiones de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno. Estas emisiones tienen serias repercusiones, al medio ambiente, ya que dichos óxidos son precursores de los ácidos sulfúrico y nítrico principales componentes de la lluvia ácida.

Sólo unas cuantas industrias en México cuentan con capacidad de medición continua de emisiones; por consiguiente, es primordial implementar técnicas capaces de monitorear las emisiones de estas fuentes. Este trabajo presenta una técnica capaz de caracterizar las emisiones, de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno de fuentes puntuales, y como la distribución espacial de las plumas. Presentando ventajas sobre las técnicas convencionales de monitoreo, como son los analizadores específicos, ya que como se demostró en el presente trabajo, cuando las emisiones no se encuentran próximas a la superficie los analizadores de superficie no registran los eventos.

La correcta operación de los equipos se refleja en más y mejores datos, lo que implica que es vital el software con el cual se operan los equipos. Debido a ello la importancia de una de las principales contribuciones de este trabajo. El desarrollo de un programa, que permite de forma automatizada la adquisición y operación de los espectrómetros, empleando herramientas de LabVIEW®. Un lenguaje de programación gráfico para el diseño de sistemas de adquisición de datos, instrumentación y control.

La técnica DOAS, que se basa en el análisis espectral de la radiación en las regiones UV-Vis para la identificación de bandas de absorción que presentan muchos gases, fue empleada en las configuraciones detalladas durante el presente estudio. Demostró ser una herramienta útil y con un excelente desempeño en la estimación de las emisiones, de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno, y la determinación de la distribución espacial de las emisiones industriales.

Entre las distintas ventajas de la técnica DOAS, se encuentran las siguientes:

- Permite realizar mediciones in situ,
- Es una técnica de percepción remota, esto disminuye el error causado por la manipulación y contaminación de las muestras
- Permite realizar la determinación de varias especies simultáneamente, durante la evaluación de los espectros habrá de considerarse las posibles interferencias de los gases que absorben dentro de un rango espectral similar
- La medición directa de la concentración de los contaminantes provee información más precisa para evaluar la calidad del aire.

La correcta operación de la técnica permite minimizar la incertidumbre asociada con la operación de la técnica. En este sentido es de vital importancia contar con las variables meteorológicas medidas en el sitio de muestreo, ya que la mayor incertidumbre asociada con la estimación de la emisión de cualquier fuente es la velocidad de propagación de la pluma.

Para la técnica DOAS una posible desventaja, frente a otras técnicas de monitoreo, es que solo se puede emplear en horas de sol con cielo despejado.

Cabe señalar que esta técnica fue empleada por primera vez en México y demostró ser de fácil manejo y considerablemente más económica que otras técnicas de percepción remota enfocadas al monitoreo de este tipo de emisiones.

7.0 Bibliografía.

- Ahilleas N. Maurellis, R. L., Wim J. van der Zande (2000). "A New DOAS Parameterization for Retrieval of Trace Gases with Highly-Structured Absorption Spectra." Geophysical Research Letters **27**(24): 4069-4072.
- Barrefors, G. (1997). "Erratum to "Monitoring of benzene, toluene and p-xylene in urban air with Differential Optical Absorption Spectroscopy technique." The Science of the Total Environment **196**: 99-104.
- Bo Galle, C. O., Andreas Geyer, Andrew J.S. McGonigle, Marie Edmonds, Lisa Horrocks (2002). "A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance." Journal of Volcanology and Geothermal Research **119**: 241-254.
- Boersma, H. J. E. a. K. F. (2003). "Averaging kernels for DOAS total-column satellite retrievals." Atmos. Chem. Phys. **3**: 1285-1291.
- Brohede, S. (2002). Differential Optical Absorption Spectroscopy - How does it work and what can it measure?
- Brohede, S. (2002). DOAS - Differential Optical Absorption Spectroscopy.
- Carleer, A. C. V. a. M. (1999). "Development of Fourier transform spectrometry for UV-visible differential optical absorption spectroscopy measurements of tropospheric minor constituents." Applied Optics **38**(12): 2630-2639.
- Christoph v. Friedeburg, I. P., Kai-Uwe Mettendorf, Thomas Wagner, Ulrich Platt (2005). "Multi-axis-DOAS measurements of NO₂ during the BAB II motorway emission campaign." Atmospheric Environment **39**: 977-985.
- D. Baumgardner, G. B. R., M. Grutter, G. Lammel (2006). "Evolution of anthropogenic aerosols in the coastal town of SalinaCruz, Mexico: Part I particle dynamics and land-sea interactions." Science of the Total Environment **367**: 288-301.

- F. Evangelisti, A. B., P. Bonasoni, G. Giovanelli, and F. Ravegnani (1995). "Differential optical absorption spectrometer for measurement of tropospheric pollutants." Applied Optics **34**(15): 2737-2744.
- Frieder Ferlemann, N. B., Richard Fitzenberger, Hartwig Harder, Hartmut Osterkamp, Dieter Perner, Ulrich Platt, Matthias Schneider, Paul Vradelis, and Klaus Pfeilsticker (2000). "Differential optical absorption spectroscopy instrument for stratospheric balloonborne trace-gas studies." Applied Optics **39**(15): 2377-2386.
- G. Honninger, C. v. F., and U. Platt (2004). "Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS)." Atmospheric Chemistry Physics **4**: 231-254.
- H. Leser, G. H. n., and U. Platt (2003). "MAX-DOAS measurements of BrO and NO₂ in the marine boundary layer." Geophysical Research Letters **30**(10,1537): 44-1 - 44-4.
- Hans Edner, A. S., Sune Svanberg, Leif Un6us, and Svante Wallin (1986). "Differential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring." Applied Optics **25**(3): 403-409.
- Hans Edner, P. R., Stefan Spannare, and Sune Svanberg (1993). "Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring." Applied Optics **32**(3): 327-333.
- J T Pisano, C., JRobbins, JWMiller, HGamble and T D Durbin (2003). "A UV differential optical absorption spectrometer for the measurement of sulfur dioxide emissions from vehicles." Measurement science and technology **14**: 2089-2095.
- John M. C. Plane, C.-F. N. (1992). "Differential optical absorption spectrometer for measuring atmospheric trace gases." Review of Scientific instruments **63**(3): 1867-1876.
- Kong Hwa Chiu, U. S., Sen Hong Tseng, Chien-Hou Wu, Jiunn-Guang Lo (2005). "Differential optical absorption spectrometer measurement of NO₂, SO₂, O₃, HCHO and aromatic volatile organics in ambient air of Kaohsiung Petroleum Refinery in Taiwan." Atmospheric Environment **39**: 941-955.
- Kostas Kourtidis, I. Z., Christos Zerefos, Achilleas Gousopoulos, Dimitris Balis, Paraskevi Tzoumaka (2000). "Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki, Greece." Atmospheric Environment **34**: 1471-1480.
- N. Bobrowski, G. H., B. Galle & U. Platt (2003). "Detection of bromine monoxide in a volcanic plume." Nature **423**: 273-276.
- Oppenheimer, A. J. S. M. a. C. (2002). "Walking traverse and scanning DOAS measurements of volcanic gas emission rates." Geophysical Research Letters **29**(20, 1985).
- P. Weibring, J. S., H. Edner, S. Svanberg, T. Caltabiano, D. Condarelli, G. Cecchi, L. Pantani (2002). "Optical monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions---comparison between four different remote-sensing spectroscopic techniques." Optics and Lasers in Engineering **37**: 267-284.
- Platt, J. S. a. U. (1997). "Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fiber mode mixer." Applied Optics **36**(6): 1105-1115.

- Platt, U. New Approaches of aromatic hydrocarbon measurements by DOAS. Heidelberg, Institut für Umweltphysik, Univ. Heidelberg: 8.
- R. Volkamer, T. E., A. Geyer and U. Platt (1998). "Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere." Atmospheric Environment **32**(21): 3731-3747.
- Rainer Volkamer, L. T. M., and Mario J. Molina, Terry Shirley and William H. Brune (2005). "DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air." Geophysical Research Letters **32**(L08806).
- T. Wagner, B. D., C.v. Friedeburg, U. Frieß, S. Sanghavi, R. Sinreich, and U. Platt (2004). "MAX-DOAS O₄ measurements - a new technique to derive information on atmospheric aerosols." submitted to J. Geophys. Res.
- Theo Brauers, M. H., Uwe Brandenburger, and Hans-Peter Dorn (1995). "Improvement of differential optical absorption spectroscopy with a multichannel scanning technique." Applied Optics **34**(21): 4472-4479.
- U. Platt, L. M., T. Wagner, D. Perner (1997). "Corrections for zenith scattered light DOAS." Geophysical Research Letters **24**(14): 1759-1762.
- Volkamer, R. (2001). A DOAS Study on the Oxidation Mechanism of Aromatic Hydrocarbons under Simulated Atmospheric Conditions. Combined Faculties for the Natural Sciences and for Mathematics of the Rupertus Carola. Heidelberg, Germany, University of Heidelberg: 196.