

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN**

**IDENTIFICACIÓN DE GASES DE INTERÉS AMBIENTAL EN ESTADO
PLASMA POR ESPECTROSCOPIA**

GONZALO MORANTE GARCÍA

MANIZALES, FEBRERO DE 2005

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN
PROGRAMA DE POSGRADO:
MAESTRÍA EN FÍSICA CON ÉNFASIS EN FÍSICA DEL PLASMA**

**TRABAJO DE GRADO
IDENTIFICACIÓN DE GASES DE INTERÉS AMBIENTAL EN ESTADO
PLASMA POR ESPECTROSCOPIA**

**PRESENTADO POR
GONZALO MORANTE GARCÍA**

**DIRECTOR
ALFONSO DEVIA CUBILLOS
Físico. Ph.D.
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES**

**DIRECTOR ADHOC
RICARDO CASTELL M
Físico. Ph.D.
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (CARACAS VENEZUELA)**

TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. <u>RESUMEN</u>	8
2. <u>INTRODUCCIÓN</u>	11
3. <u>JUSTIFICACIÓN</u>	13
4. <u>FUNDAMENTOS Y MARCO TEORICO</u>	16
4.1 <u>PLASMAS</u>	16
4.1.2 <u>PROPIEDADES</u>	18
4.2 <u>ESPECTROSCOPIA</u>	20
4.2.1 <u>EFECTOS SOBRE LAS MOLÉCULAS</u>	21
4.2.2 <u>EL ESPECTRO DE EMISIÓN</u>	24
4.2.3 <u>EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN</u>	26
4.2.4 <u>ESPECTROSCOPIA MOLECULAR</u>	27
4.2.5 <u>ESPECTROSCOPIA ATÓMICA</u>	29
4.2.6 <u>INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS ESPECTROS ATÓMICOS</u>	31
4.2.7 <u>ESTADOS EXCITADOS</u>	31
4.2.8 <u>EXCITACIÓN E IONIZACION</u>	33
4.2.9 <u>RECOMBINACION</u>	34
4.2.10 <u>RADIACION DE FRENADO</u>	35
4.2.11 <u>EMISION Y ABSORCION DE RADIACIÓN</u>	35
4.3 <u>GENERACIÓN Y TRANSPORTE DE CARGAS ELÉCTRICAS EN GASES: DESCARGAS</u>	36
4.4 <u>CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA</u>	38
4.4.1 <u>PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS</u>	38
4.4.1.1 <u>CONTAMINANTES PRIMARIOS</u>	42
4.4.1.2 <u>CONTAMINANTES SECUNDARIOS</u>	43

<u>4.5 OTRAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE GASES</u>	43
<u>4.5.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES</u>	45
<u>5. SISTEMA EXPERIMENTAL</u>	49
<u>5.1 SENSIBILIDAD DEL SISTEMA</u>	51
<u>6. MEDICION Y RESULTADOS</u>	52
<u>7. CONCLUSIONES</u>	65
<u>8. RECOMENDACIONES</u>	66
<u>9. BIBLIOGRAFÍA</u>	67

Índice de figuras.

<u>Figura 1. Equipo para generación de plasmas</u>	10
<u>Figura 2. Espectro electromagnético</u>	22
<u>Figura 3. Espectro del metano.</u>	23
<u>Figura 4. Líneas del espectro de emisión del hidrógeno.</u>	26
<u>Figura 5. Esquema básico de los elementos de un espectrógrafo de emisión.</u>	27
<u>Figura 6. Sistema experimental diseñado para estudiar los espectros de emisión de gases en la atmósfera</u>	49
<u>Figura 7. Detalle esquemático experimental del reactor</u>	50

Índice de gráficas

<u>Gráfica 1. Comparación de los espectros de emisión del aire, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, generados por el plasma.</u>	54
<u>Gráfica 2. Espectro de emisión del dióxido de carbono.</u>	55
<u>Gráfica 3. Espectro de emisión del dióxido de carbono.</u>	56
<u>Gráfica 4. Espectro de emisión del monóxido de carbono</u>	57
<u>Gráfica 5. Espectro de emisión del monóxido de carbono.</u>	58
<u>Gráfica 6. Espectro del Nitrógeno, obsérvese las líneas identificadas.</u>	59
<u>Gráfica 7. Espectro de emisión del nitrógeno. Las líneas de emisión son diferentes a las del CO₂.</u>	60
<u>Gráfica 8. Espectro de emisión del aire. Se pueden identificar picos comunes con los del nitrógeno gráfica 6.</u>	61
<u>Gráfica 9. Espectro de emisión del aire. No se observan emisiones en el rango estudiado</u>	62
<u>Gráfica 10. Muestra tomada de un vehículo a gasolina.</u>	63
<u>Gráfica 11. Muestra tomada de un vehículo diésel.</u>	64

Índice de Tablas.

<u>Tabla 1. Composición del aire atmosférico seco.</u>	15
<u>Tabla 2. Contaminantes naturales en el aire.</u>	41

1. ESPECTROSCOPIA AMBIENTAL

RESUMEN

Introducción: Este trabajo propende aplicar las propiedades del estado plasma en la detección y caracterización de gases, especialmente aquellos de interés ambiental como una manera alterna de detectar su presencia en atmósferas urbanas o industriales a ser estudiadas, aplicando así la ciencia e instrumentación básica en la solución de problemas reales y comunes en la ingeniería.

La Universidad Nacional de Colombia sede Manizales a través de su Laboratorio de Física del Plasma y con la colaboración de la Universidad Simón Bolívar de Caracas con su Laboratorio de Espectroscopía Láser, están desarrollando un importante proyecto cuyo objetivo fundamental es crear una metodología que permita, a partir de los espectros generados con gases llevados al estado plasma, obtener información cuantitativa y cualitativa de las especies presentes en una muestra gaseosa seleccionada. La precisión y reproducibilidad de los resultados alientan a crear líneas de investigación en espectroscopía que contribuyan al análisis del problema de la contaminación atmosférica en ambientes urbanos o industriales, polucionados por fuentes móviles o fijas.

Desde el punto de vista ambiental en todos los casos y desde el de precisión de resultados en otros muchos, el análisis físico es preferible sobre el análisis químico. Por otra parte, dentro del nuevo orden ambiental que se establece en el país a partir de la ley 99/93 se han establecido nuevas normas que regulan el vertimiento de emisiones gaseosas, que son de obligatorio cumplimiento tanto para usuarios nuevos o existentes antes de la promulgación de la ley.

La Universidad es por excelencia un órgano consultor y asesor en asuntos ambientales y está en posibilidad de contribuir en este como en muchos otros campos al desarrollo e implementación de una sana política ambiental.

EL EQUIPO

Se construyó en la Universidad Simón Bolívar una cámara en vidrio templado dotada de una ventana de cuarzo a través de la cual se estudia la espectroscopía molecular de diferentes gases puros y varias mezclas en la zona ultravioleta (UV) del espectro electromagnético.

La cámara tiene dos electrodos de latón, entre los cuales se aplica una diferencia de potencial que puede variar entre 800 y 1500 V y circulando corrientes en el rango 2 a 100 mA. Planificando la generación de plasmas estables y característicos de cada sistema.

Los gases estudiados fueron: Oxígeno, nitrógeno, aire, monóxido de carbono, dióxido de carbono y gases exhaustos de una bomba de vacío y de automotores tanto diesel como de motores de gasolina. Además se elaboraron y estudiaron mezclas específicas de aire combinado con CO₂.

Del conjunto de variables que implica cada análisis, se han modificado concentraciones, presiones, velocidad de barrido, resolución óptica y zonas del espectro electromagnético estudiadas, lo que ha permitido tener resultados confiables utilizando una moderna metodología (de adquisición de datos) que permite crear y procesar las bases de datos deseadas.

Posterior a la construcción y operación de la primera cámara, se construyó un equipo para estudios espectroscópicos en la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Este equipo se muestra en la figura 1.



FIGURA 1. Equipo para generación de plasmas.

Laboratorio De Física del Plasma Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

2. INTRODUCCIÓN

La conservación del medio ambiente y los problemas de contaminación relacionados constituyen tema infaltable en la agenda de relaciones entre los países del mundo.

El medio ambiente es el medio natural que rodea al hombre y en el cual este se desarrolla. El deterioro del medio ambiente se debe a la cantidad indiscriminada e incontrolada de gases que el hombre vierte a la atmósfera lo que está ocasionando el calentamiento de la tierra, rompiendo patrones establecidos para el comportamiento del clima.

En reciente informe del PICC⁽¹⁾ (Panel intergubernamental sobre cambios climáticos), organismo avalado por la ONU, se publicó que no hay dudas sobre el recalentamiento del planeta. En el último siglo las temperaturas del mundo han aumentado sensiblemente. La década de los noventa fue la más caliente que se haya registrado.

El informe también se ocupa de presagiar los cambios en los diferentes ecosistemas, dejando claro que en flora, fauna y salud pública los efectos serán devastadores.

Los impactos que hoy le hacemos a la atmósfera pueden durar cientos de años en mitigarse, como sucede con el uso y vertimiento de CFC (Compuestos clorofluorocarbonados) y sus efectos sobre la capa de ozono. El metano y otros gases, sobre todo el dióxido de carbono son responsables del efecto invernadero. Los hidrocarburos son sustancias o compuestos químicos, caracterizados por tener átomos de carbono en combinación con átomos de cloro, flúor, yodo y bromo, que también participan en este fenómeno.

El bromo forma parte del grupo de los halógenos y actúa en forma similar al cloro. El tetracloruro de carbono y el cloruro de metilo, también están involucrados en el proceso de destrucción.

El informe de la referencia afirma que el CO₂ es el principal gas causante del denominado efecto invernadero. Se estima que en un año, se vierten a la atmósfera más de 5300 millones de toneladas de CO₂ en el mundo y que su nivel actual es un 30% superior al

existente en la era pre-industrial y el ritmo de aumento se incrementa cada año.

El presente trabajo trata sobre la aplicación de la ciencia básica a la Ingeniería, aplicando principios de la Física como la espectroscopia en la detección de gases de interés sanitario, haciendo particular énfasis en el CO₂.

Para tal propósito, se construyó una cámara en vidrio en la que se llevó al estado plasma muestras de diferentes gases. La luz emitida se analizó en un monocromador y un sistema de adquisición de datos, permitiendo almacenar en el computador las longitudes de onda en las cuales se produce emisión de líneas que constituyen el espectro de cada gas estudiado.

Este procedimiento permite construir el espectro de un gas y compararlo con el reportado en la literatura mostrando una coincidencia muy alta, que permite identificar puntos de coincidencia o líneas características de un gas y así poder afirmar su presencia o ausencia.

3. JUSTIFICACION

El aumento en la explotación de los recursos naturales y el deterioro creciente del medio ambiente, están obligando al hombre a establecer leyes y reglamentaciones ambientales cada día más estrictas y de obligatorio cumplimiento por los diferentes países del mundo.

Como ya se mencionó, uno de los mayores problemas ambientales atmosféricos se debe a las grandes cantidades de dióxido de carbono (CO₂) proveniente de emisiones de fuentes móviles y fijas. El dióxido de carbono (CO₂), es un gas incoloro e inodoro y componente secundario de la atmósfera terrestre que se produce cuando las sustancias que contienen carbono se queman en presencia de un exceso de oxígeno, por medio de la siguiente reacción:



El efecto invernadero es originado principalmente por la presencia de algunos gases y partículas de la atmósfera, que permiten el paso de la luz del sol hasta la superficie del planeta, reflejándose parcialmente de la tierra a la atmósfera. Sin embargo, a mayor concentración de gases, la energía reflejada por la tierra es menor, quedando atrapada por esa capa de gases y partículas. Al aumentar la concentración de gases, la temperatura de la superficie del planeta aumenta, y una cantidad de calor queda atrapada en la parte baja de la atmósfera. El calentamiento de la tierra es causado por el CO₂, que por una parte permite pasar mejor a la radiación solar y por otra provoca una mayor retención de la radiación infrarroja reflejada desde la tierra.⁽²⁾

Los ambientalistas han responsabilizado de éste problema a las excesivas emisiones de metano, bióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y compuestos halo carbonados, siendo los primeros dos los más importantes generadores de éste problema.⁽³⁾

Se hace necesario aliviar los impactos de el efecto invernadero, aplicando los principios de

conservación de energía, en los procesos de combustión, propendiendo por procesos con mayor eficiencia y que utilicen combustibles con bajos niveles de carbón o aquellos que causen una reducción de químicos que tengan grandes impactos de invernadero.⁽¹⁾

Los gases que se liberan a la atmósfera y que pueden ser calificados como contaminantes, se originan en casi todas las actividades humanas, el transporte aéreo, marítimo y terrestre son actividades que aportan diariamente miles de toneladas de CO₂, y otros gases a la atmósfera. Estos gases efectúan una serie de reacciones en las cuales hay productos y subproductos que pueden ser estudiados y caracterizados ambientalmente. Se destacan los compuestos del carbono, nitrógeno, azufre, metales pesados, etc.

Pero es necesario referenciar también la actividad industrial, en la cual el aporte de las chimeneas es intenso y constante. Son prácticamente incontables los procesos de combustión que ocurren en equipos y procesos en la industria, la agricultura y la naturaleza, que se suman como aportantes de gases en la atmósfera. Viviendas, oficinas y algunas prácticas como quemar y fumar, aumentan las posibles fuentes de gases hacia nuestra atmósfera.

Planteadas así las cosas no es necesariamente cierto que la composición del aire sea 79% de nitrógeno y 21% de oxígeno como se emplea comúnmente en cálculos de ingeniería. Ahora podemos plantear la posibilidad de tener composiciones muy diferentes en las cuales podemos detectar gases que cuando se presentan en concentraciones significativas pueden causar efectos nocivos a la salud y por lo tanto se calificaría el aire como contaminado. Otros gases también podrían concurrir así como partículas en suspensión. Su presencia se puede dar porque la ubicación del sitio de medición está cerca de un punto de emisión, por la densidad de población en el área, por la altitud y temperatura entre otros factores. En la tabla 1 se presenta una composición del aire que para las condiciones referenciadas, puede considerarse limpio y apto para la salud humana.

Tabla 1. Composición del aire atmosférico seco.

Sustancia	Concentración (ppm, vol)	Porcentaje en peso (%)
Nitrógeno	780.000	75.1
Oxígeno	209.400	23.01
Argón	9.300	1.29
Dióxido de carbono	315	0.04
Neón	18	$1,2 \times 10^{-3}$
Helio	5,2	7.0×10^{-5}
Metano	1,0 - 1,2	2.0×10^{-4}
Criptón	1,0	3.0×10^{-4}
Hidrógeno	0,5	5.0×10^{-6}
Óxido nitroso	0,5	6.0×10^{-5}
Xenón	0,08	4.0×10^{-5}
Vapores orgánicos	0,02	-----
Ozono	0,01 – 0,04	9.0×10^{-4}

Es posible mediante el estudio y análisis de la luz emitida por un gas excitado identificar la presencia de una especie en particular en una muestra examinada. El uso del plasma en el proceso de detección de contaminantes ambientales, representa una nueva alternativa de medición.

4. FUNDAMENTOS Y MARCO TEORICO

4.1 PLASMAS⁽⁴⁾

I. Langmuir, en sus trabajos iniciados a comienzos de los años veinte para desarrollar válvulas que permitieran el paso de corrientes elevadas, introdujo en 1929 la palabra "Plasma" para describir los gases ionizados.

Con más precisión, el Plasma se puede definir como un gas de partículas neutras y cargadas que es casi neutro y que presenta un comportamiento colectivo ⁽⁵⁾.

Este comportamiento colectivo se debe al largo alcance de las fuerzas eléctricas y a que la existencia de cargas móviles puede provocar que se produzca una ligera pérdida local de la neutralidad espacial lo que origina campos eléctricos a los que se ven sometidas las cargas. También como consecuencia del movimiento de las mismas se producen campos magnéticos que ejercerán acciones dinámicas sobre las cargas.

El nombre "plasma" parece estar relacionado con la posibilidad de "dar forma" (plasmear), empleando campos eléctricos y magnéticos evitando así la necesidad de un contenedor o recipiente como es el caso de los fluidos, líquidos o gases. Es frecuente utilizar el término cuarto estado de la materia para los Plasmas, además de los sólidos, líquidos y gases.

Para que una colección de cargas opuestas pueda considerarse un plasma, es necesario, y usualmente se requiere, que se cumplan algunas condiciones que se discutirán brevemente.

Primero el número de iones positivos ha de ser aproximadamente igual al número de electrones. Esto asegura la neutralidad global del plasma como tal, es decir, $n_i \approx n_e$, donde n_i es el número de iones y n_e el número de electrones.

Una segunda condición tiene que ver con el comportamiento colectivo del plasma. A diferencia de los gases donde las interacciones entre dos partículas, por ser de corto alcance, son independientes de las partículas aledañas, en el plasma las interacciones son

debidas a la fuerza de Coulomb de largo alcance $1/r^2$, involucrando así muchas partículas. Si tomamos como referencia la longitud de Debye D_λ , más allá de la cual el campo eléctrico de una partícula es anulado por la influencia de las cargas opuestas, la misma debe ser mucho menor que las dimensiones del plasma L , entonces podemos resumir la condición para el comportamiento colectivo: $D_\lambda \ll L$. Este comportamiento colectivo del plasma es el responsable de los fenómenos propios que lo diferencian de los tres estados tradicionales de la materia. Es también por esta misma razón (problema de muchos cuerpos), que el tratamiento analítico de un plasma es complicado y con frecuencia se requiere el auxilio de supercomputadoras para su estudio y simulación.

Ahora bien, lo anterior no tendría sentido de no existir dentro de una esfera, de radio igual a la longitud de Debye, un gran número de partículas de ambas cargas. Por lo tanto otra condición es que en esta esfera el número de cargas N_λ sea mucho mayor que 1, $N_\lambda \gg 1$. Esta condición en efecto, es una condición mínima en la densidad de partículas cargadas para diferenciar un plasma de un gas ionizado.

Como resultado de lo anterior, el plasma es un excelente conductor de la corriente eléctrica, con la salvedad de que tanto los iones como electrones son portadores de la corriente que fluye a través de sí, dada la movilidad que caracteriza a ambas especies. Por supuesto, los electrones siempre constituyen la mayor parte de la corriente por su masa más ligera.

Otro aspecto de interés es cómo se mantiene el estado del plasma, ya que por esencia las partículas con cargas opuestas tienden a recombinarse y por tanto conspirar contra el estado mismo del plasma. La clave de la respuesta se halla en la temperatura del plasma, que se traduce en la energía cinética de las partículas, tanto de los iones como de los electrones (dada la diferencia entre estos, se define una temperatura para los iones T_i y otra para los electrones T_e).

Para tener una idea, se requiere una temperatura de al menos 10.000 K (para los electrones, $T_e = 10.000 \text{ K} \approx 1 \text{ eV}$) para obtener un plasma de laboratorio. Con frecuencia, la energía

requerida para alcanzar estas temperaturas es suministrada a las partículas por el campo eléctrico, dentro del recipiente que contiene el plasma y que es generado mediante la aplicación de diferencias de potencial entre electrodos. El campo eléctrico acelera las partículas cargadas con lo cual estas últimas ganan la energía, que redistribuida por las múltiples colisiones, mantienen así la alta temperatura.

Para clasificar los Plasmas se pueden utilizar distintos enfoques. Dentro de un enfoque Termodinámico existen Plasmas en *equilibrio termodinámico local* (LTE-Local Thermodynamic Equilibrium-Plasmas), que también conocen como *Plasmas térmicos o calientes*, y Plasmas fríos como es el caso de las descargas en gases a baja presión.

4.1.2 PROPIEDADES

- En un plasma el número de iones positivos ha de ser aproximadamente igual al número de electrones. Así se asegura la neutralidad global del plasma: $n_i = n_e$.
- Su energía es descrita por la función de distribución de Druyvestein. En ella se muestra toda la distribución de la probabilidad de hallar una densidad de electrones con un rango de energía que pueden ir desde 0.5 – 15 eV con promedios entre 1 y 4 eV.
- En los gases las interacciones entre partículas pueden ser de corto alcance e independientes de las partículas aledañas. Pero en el Plasma las interacciones son debidas a la fuerza de Coulomb de largo alcance, involucrando así muchas partículas.

Si tomamos como referencia la longitud de Debye D_λ , más allá de la cual el campo eléctrico de una partícula es anulado por la influencia de las cargas opuestas, la misma debe ser mucho menor que las dimensiones del plasma L . Entonces se puede resumir la condición para el comportamiento colectivo: $D_\lambda \ll L$.

Este comportamiento colectivo del plasma es el responsable de los fenómenos propios que lo diferencian de los tres estados tradicionales de la materia. Por esta misma razón

el tratamiento analítico de un plasma es complicado requiriéndose de buenas computadoras para su estudio y simulación.

- En una esfera de longitud de Debye, existen un gran número de partículas de ambas cargas. Se debe cumplir que en esta esfera el número de cargas $N_\lambda \gg 1$. Esta es una condición mínima en la densidad de partículas cargadas para diferenciar un plasma de un gas ionizado.
- El plasma es un excelente conductor de la corriente eléctrica, con la salvedad de que tanto los iones como los electrones son portadores de la corriente que fluye a través de sí, dada la movilidad que caracteriza a ambas especies, los electrones constituyen la mayor parte de la corriente por su masa más ligera.
- La temperatura promedio, por lo general oscila entre los 5000 – 40000 °K para los plasmas fríos y los $10^6 - 10^7$ °K para los calientes o termonucleares.
- La densidad electrónica presente en éste tipo de descargas eléctricas oscila entre $10^{12} - 10^{16}$ partículas por metro cúbico.⁽⁶⁾
- Es disipativo, lo cual significa que la energía mecánica o electromagnética se puede convertir en calor.
- Es un buen conductor térmico, así que el calor puede ser transferido a través de un plasma a otros cuerpos, lo cual permite muchas aplicaciones tecnológicas.
- Es opaco o transparente a la radiación electromagnética, dependiendo de la longitud de onda.
- Es diamagnético (la dirección de la magnetización es opuesta a la del campo que la induce), por lo tanto un campo magnético en el vacío es debilitado por la presencia de un plasma.

- Es químicamente reactivo, por lo tanto varias reacciones químicas son mejoradas cuando los componentes de las reacciones son transformadas al estado plasma, lo que se denomina : “plasma químico”.

4.2 ESPECTROSCOPIA⁽⁷⁾

La espectroscopia es una rama de la Física y la Química que estudia la interacción de la luz, o de cualquier radiación electromagnética, como las ondas de radio, con la materia. Diferentes ondas portan diferentes cantidades de energía y conducen a diferentes interacciones. La espectroscopia es una herramienta muy poderosa para detectar y analizar moléculas, de ahí su importancia para el químico pues se ha convertido en una herramienta insustituible para la identificación y caracterización de sustancias, por varias razones, entre las que están:

- Es sensible y por lo general requiere cantidades diminutas de una sustancia para poder identificarla.
- Puede realizarse con muestras que se hallen muy lejos, por lo que se utiliza en la astronomía.
- Es en su mayor parte, un método no destructivo para analizar sustancias.
- Puede arrojar información espacial y temporal detallada.

En realidad, el ojo es un "instrumento" espectroscópico porque puede detectar diferencias de color, pero los equipos científicos pueden ver objetos muy opacos y pueden ver la luz en los diminutos detalles que nosotros y los animales no podemos. La figura 1 muestra todas las ondas que se pueden reproducir en una radiación electromagnética, en ella se destaca la pequeña franja que es visible al ojo humano.

4.2.1 EFECTOS SOBRE LAS MOLÉCULAS⁽⁷⁾

Las moléculas y los átomos pueden interactuar con los fotones (ondas electromagnéticas) absorbiendo su energía. Esto reduce la intensidad de la radiación que puede ser medida. A esto se le llama espectroscopia de absorción. También es posible que las moléculas y los átomos estén emitiendo fotones que pueden ser detectados; la llamada espectroscopia de emisión. Existe una amplia variedad de técnicas, que se describen en los textos especializados.

La cantidad de energía que transporta un fotón determina el efecto que tendrá sobre las moléculas y los átomos. Las microondas excitan a las moléculas y las ponen a girar, la luz infrarroja origina vibraciones de los enlaces dentro de la molécula, la luz visible y la ultravioleta excitan a los electrones de los enlaces. La radiación con energía más alta interactúa con los electrones cercanos al núcleo de un átomo o con el núcleo mismo.

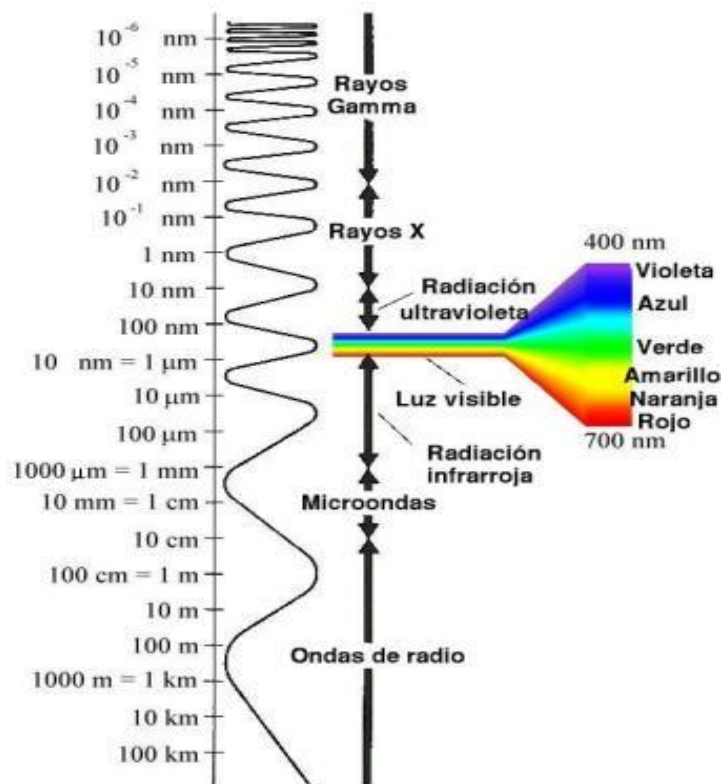


Figura 2. Espectro electromagnético.

Radiación electromagnética. Obsérvese las diferentes zonas de emisión.

A longitudes de onda muy pequeñas la energía de la "luz" es tan grande que puede romper los enlaces y por ello destruir o modificar las sustancias químicas. (Ésta es la razón por la cual, por ejemplo, la luz ultravioleta tiene un efecto dañino sobre la piel).

La relación existente entre la longitud de onda y la potencia de absorción ("espectro") puede arrojar claves importantes sobre la estructura química de la molécula. Así es como sabemos qué tipos de moléculas se encuentran en las nubes de gas interestelar que están situadas a enormes distancias.

Cada elemento o compuesto genera un espectro característico que está relacionado con su estructura molecular. A manera de ejemplo en la figura 2 se muestra el espectro del metano (CH₄).

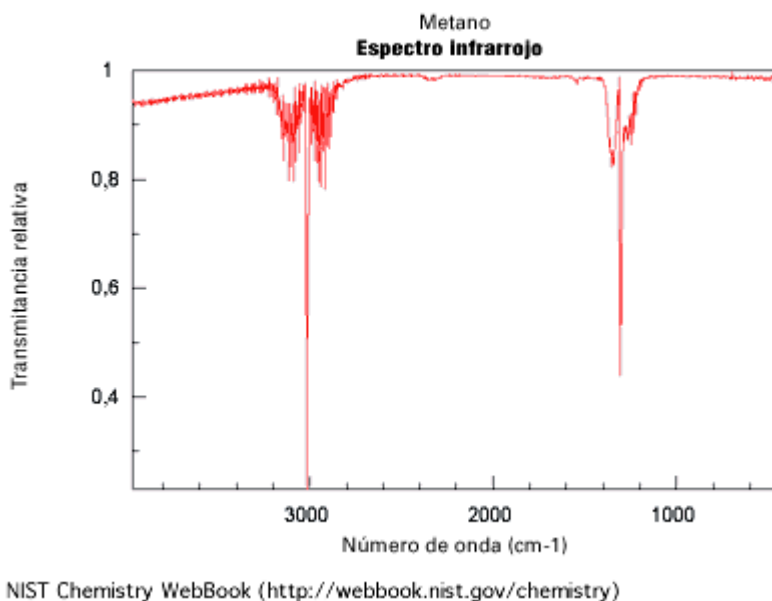


Figura 3. Espectro del metano.

También existe un profundo vínculo entre la simetría y la espectroscopía, que dice que cuanto mayor sea la simetría de una molécula, más sencillo será su espectro. Ésta fue una importante clave en el descubrimiento del C₆₀, del que se había predicho que tendría sólo cuatro líneas de absorción en su espectro infrarrojo (una molécula de 60 átomos puede tener varios cientos de líneas de absorción).

4.2.2 EL ESPECTRO DE EMISIÓN⁽⁸⁾

En espectroscopia de emisión atómica no hay fuente. Lo que medimos es la radiación procedente de los mismos átomos al bajar al estado fundamental.

El proceso de emisión de luz por parte de un gas excitado es algo muy común, por ejemplo conocemos los tubos de neón, las lámparas halógenas, las auroras boreales, los ensayos a la llama. Para lograr dicha excitación pueden usarse diferentes procedimientos:

- Calentar el gas a alta temperatura
- Colocar en una llama los vapores de una sustancia
- Producir una descarga eléctrica en el interior de un gas
- Provocar la circulación de una corriente eléctrica en el interior de un gas a baja presión

Para realizar un espectro de emisión se utiliza un dispositivo llamado espectrógrafo.

La fuente de luz se logra aplicando una descarga eléctrica a través del gas que se va a investigar. En el caso del hidrógeno, el bombardeo de las moléculas de hidrógeno con electrones resulta en la producción de átomos de hidrógeno. Algunos de estos átomos adquieren un exceso de energía interna que ellos irradian en forma de luz visible, ultravioleta e infrarroja. La luz del tubo de descarga pasa por una rendija de enfoque y un prisma, el cual dispersa la radiación en sus diversas frecuencias. Estos dispositivos, se pudieron utilizar después de 1859 y a partir de entonces se realizaron una cantidad importante de espectros de gases y hacia 1885 Balmer reconoció que las longitudes de onda(λ) emitidas por el átomo de hidrógeno podían ser expresadas por la siguiente fórmula:

$$\lambda = \text{cte } (n^2) / (n^2 - 2^2) \quad (4)$$

Donde:

n: número entero mayor o igual a tres.

La simplicidad de esta fórmula era intrigante y se buscaron otras relaciones empíricas entre las frecuencias emitidas por otros átomos, pero no se encontró ninguna que implicase a los números enteros de un modo tan simple.

En 1890 J. Robert Rydberg, encontró una generalización muy importante. No trabajó con la longitud de onda como lo había hecho Balmer sino con el número de onda (ν):

$$\nu = 1 / \lambda \quad (5)$$

y dedujo la siguiente ecuación:

$$\nu = \text{cte } (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (6)$$

En donde:

$n_1 > n_2$, y ambos enteros positivos

Inmediatamente varios investigadores comenzaron a verificarla, esto es, comenzaron a buscar las líneas que había predicho Rydberg. Fue así que surgieron distintas series de líneas que llevan el nombre de sus descubridores.

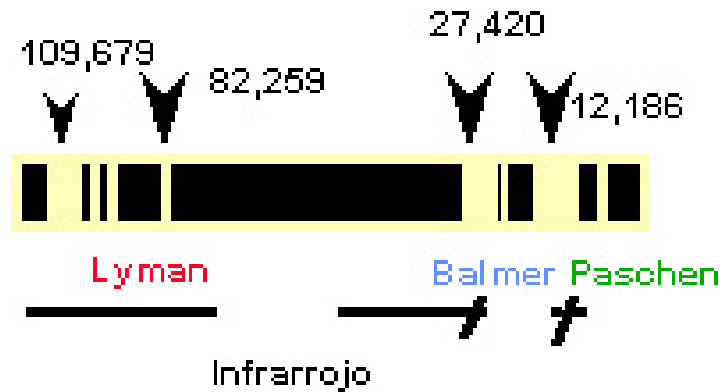


Figura 4. Líneas del espectro de emisión del hidrógeno.

Diferentes series de líneas del espectro de emisión del hidrógeno. Cada una de ellas lleva el nombre del espectroscopista que la descubrió.

4.2.3 EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN⁽⁸⁾

En espectroscopia de absorción atómica los átomos que están en la llama absorben parte de la radiación, por lo tanto la señal disminuye y eso es lo que mide el detector y lo transforma en concentración. Se suele utilizar para la detección de metales pesados⁽⁵⁾.

Cualquier átomo no absorbe cualquier cantidad de energía, y no lo hace de forma continua. Si se suministra mucha energía no solo se promocionan el electrón a niveles de energía mayor sino que podemos arrancarlo (potencial de ionización) acabando en ese punto la serie espectral.

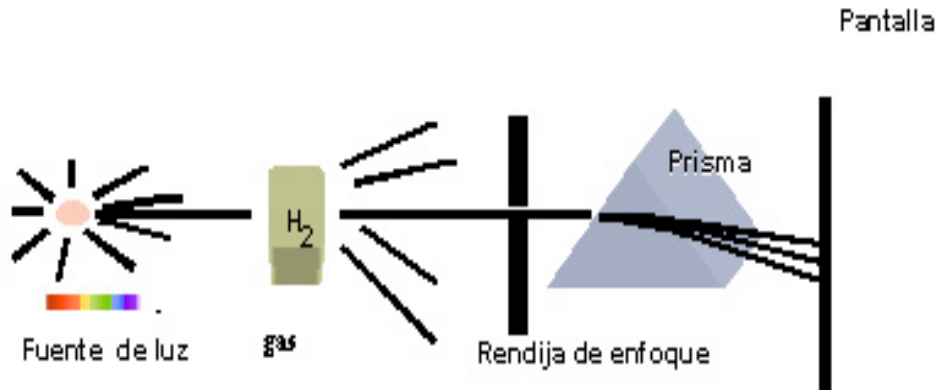


Figura 5. Esquema básico de los elementos de un espectrógrafo de emisión.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Las moléculas absorben radiación eléctrica y magnética en forma de "paquetes" discretos de energía llamados fotones. Dado que las moléculas extraen estos fotones de la radiación, las correspondientes longitudes de ondas son eliminadas o aparecen con menor intensidad cuando la radiación alcanza el detector. Al mismo tiempo, la energía adicional absorbida del fotón produce en la molécula los llamados estados "excitados". La radiación que contiene fotones de energías diferentes produce distintos tipos de estados excitados. La luz visible y ultravioleta, con longitudes de ondas medidas en cientos de nanómetros (milésimas de micrones), puede excitar las moléculas llevándolas a estados de energías electrónicas más altos, lo que usualmente debilita los enlaces químicos entre los átomos. Esto es fotoquímica y ocurre cada vez que los rayos del Sol iluminan el pasto verde⁽³⁾.

Espectroscopía de absorción molecular ultravioleta visible⁽⁹⁾

Transmitancia y absorbancia: Si se tiene una disolución que contiene una especie absorbente en una concentración c y la longitud de esa muestra es b , debido a las interacciones entre la radiación y las especies absorbentes, se comprueba que la potencia de un haz incidente disminuye su valor. Se denomina transmitancia (T) a la fracción de radiación incidente transmitida por la disolución. Su valor va del 0 al 100 por ciento.

$$T = P/P_0 \quad (7)$$

En donde:

T : Transmitancia

P_0 : Radiación incidente

P : Radiación transmitida

$$A = -\log T = \log(P_0/P) \quad (8)$$

En donde :

A : Absorbancia

Ley de Lambert-Beer:

Demuestra que la absorbancia es directamente proporcional a la longitud b de la trayectoria que atraviesa la disolución y a la concentración c de la especie absorbente.

$$A = abc \quad (9)$$

En donde:

a : Absortividad

b: Longitud que atraviesa la radiación

c: Concentración en gramos/litro.

4.2.5 ESPECTROSCOPIA ATÓMICA⁽⁹⁾.

Es bastante sensible. Los métodos de detección que se alcanzan son del orden de micro gramos por litro. Además, se caracterizan por su elevada selectividad, sencillez, capacidad para manejar los aparatos y un coste mucho más barato en cuanto a instrumentación. Los métodos espectroscópicos atómicos se basan en los fenómenos de absorción, emisión y fluorescencia por parte de átomos o iones.

La información atómica se obtiene en las zonas espectrales: la ultravioleta, visible y la de rayos x. En este trabajo, se consideran los espectros atómicos conseguidos en la zona del ultravioleta visible. Para obtener esta información atómica es necesario que la muestra se encuentre en fase gaseosa, que es donde los átomos y las partículas se encuentran lo suficientemente separadas entre sí, por lo que a las tres técnicas (absorción, emisión, fluorescencia) existe una fase previa que es la atomización, es decir, la atomización de una fase gaseosa atómica. Este paso previo es crítico. La sensibilidad, precisión y exactitud del resultado final va a depender de este dato.

Los espectros atómicos, ya sean de emisión, absorción o fluorescencia están constituidos por líneas estrechas y bien definidas, procedentes de las transiciones de los electrones externos. Estos espectros atómicos son característicos de cada elemento, y por lo tanto sirven para su identificación, pero sí medimos la altura de esas líneas nos servirá para cuantificarlo.

A temperatura ambiente la mayoría de los átomos gaseosos que forman la muestra se encuentran esencialmente en el estado fundamental. La excitación de los electrones más externos de estos átomos a orbitales de más alta energía puede conseguirse mediante calor.

El tiempo de vida media de un átomo excitado es muy pequeño, y tiende a volver a su estado fundamental emitiendo fotones. De esta forma obtenemos el espectro de emisión atómica.

Cuando se tiene una sustancia en forma gaseosa a elevada temperatura, los átomos que forman la muestra son capaces de absorber radiaciones de longitudes de onda características para pasar del estado fundamental o de un estado excitado de baja energía a otro estado de mayor energía, dando lugar al espectro de absorción atómico.

Para poder realizar por lo tanto un espectro de absorción atómica necesitamos dos fuentes:

- Una que atomice la muestra, que será una fuente calorífica.
- Otra que excite la muestra, que será una lámpara.

Cuando se tiene una muestra gaseosa que ha absorbido radiación, estos átomos pueden volver al estado fundamental emitiendo fluorescencia. Esta está caracterizada por la energía emitida desde un estado de transición a un estado estable.

Los espectros atómicos son líneas. Esto es debido a que teóricamente en los átomos sólo existen niveles electrónicos, y no vibraciones. Pero en la realidad, los espectros atómicos están formados por picos estrechos, lo que puede explicarse por un ensanchamiento de las líneas debido a dos fenómenos:

- Efecto Doppler, provocado por el rápido movimiento de los átomos cuando están absorbiendo o emitiendo. Los átomos, que se mueven hacia el detector, emiten a longitudes de onda más cortas que los que se mueven a dirección normal a éste.
- Ensanchamiento por presión: se debe a las colisiones entre átomos, que originan pequeñas variaciones de la energía del estado fundamental y pequeñas diferencias de energía entre el estado fundamental y el estado excitado. Como en el ensanchamiento Doppler, en el ensanchamiento por presión, esta aumenta al aumentar la temperatura; por lo tanto, los espectros atómicos ensanchan sus picos al aumentar las moléculas. Estos picos relativamente estrechos ocasionan un

problema en el análisis cuantitativo, ya que ningún monocromador es capaz de seleccionar una banda de radiación tan estrecha como la anchura de los picos de absorción. Como la absorción es tan pequeña, el detector recibe una señal muy poco atenuada, y por lo tanto la sensibilidad es muy baja.

4.2.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS ESPECTROS ATÓMICOS.

Tanto los espectros de absorción y emisión como los de fluorescencia atómica se ven altamente influidos por la diferencia de temperatura. Así, un aumento de la temperatura dará lugar a un aumento de la atomización, aumentando la población atómica y produciendo un incremento de la sensibilidad..

Otro efecto del aumento de la temperatura es el ensanchamiento de los picos, que produce una disminución de la altura de los mismos. Por lo tanto, está claro que es necesario un control de la temperatura para registrar tanto los espectros de emisión y absorción como los de fluorescencia. Además, la temperatura influye en el número de átomos excitados.

4.2.7 ESTADOS EXCITADOS

Los átomos sólo pueden existir en niveles discretos de energía, la cual depende de su configuración electrónica.

La absorción de energía en especies atómicas se limita a solo unas cuantas líneas de resonancia. Cuando un átomo se excita por absorción de radiación o por colisión con electrones, iones o moléculas, normalmente permanece en este estado por un tiempo muy corto, aproximadamente 10^{-9} segundos, antes que pierda la totalidad, a parte de la energía de excitación por medio de colisiones o por la emisión de un fotón.⁽¹³⁾

Los electrones de una molécula también pueden excitarse a otros estados de mayor energía y se puede estudiar la radiación absorbida durante el proceso, o la energía emitida al regresar a su estado fundamental. Las energías involucradas en estos procesos generalmente son grandes, del orden de $(125 \text{ a } 375) \cdot 10^{22} \text{ eV}$; por consiguiente es común que los espectros electrónicos de las moléculas ocurran en las regiones ultravioleta o visible del espectro electromagnético.⁽¹⁰⁾

En los espectros moleculares, las transiciones entre los diferentes estados electrónicos están acompañados de transiciones entre los niveles de energía rotacional y vibracional, lo cual imparte estructura fina a las bandas de absorción electrónica. Siendo los espectros de las moléculas mucho más complicados que las correspondientes a los átomos.⁽¹⁰⁾

Las energías electrónicas moleculares se representan por curvas (o superficies) de energía potencial, en las cuales la energía de cada estado electrónico se grafica en función de la distancia internuclear.⁽¹⁰⁾

Un nivel de energía electrónica será un estado físicamente estable cuando su curva de energía potencial posea un valor mínimo. La mayoría de las moléculas poseen estados electrónicos inestables. La excitación a tales estados conducirá a la disociación y los espectros correspondientes a esas transiciones serán continuos. Los estados electrónicos de moléculas simples pueden caracterizarse por los números cuánticos moleculares que resultan de los números cuánticos de los átomos componentes.

Para absorber radiación, la molécula deberá interactuar primero con la radiación . Como los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, se puede suponer que durante una transición electrónica los núcleos no cambian de posición. Por lo tanto, las transiciones electrónicas se representan por líneas verticales en los diagramas de energía. Aún más, puesto que los niveles energéticos dentro de las moléculas se encuentran cuantizados, las bandas de absorción aparecerán a valores definidos correspondientes a las energías requeridas para desplazar electrones de un nivel a otro.⁽¹⁰⁾

Puesto que las moléculas se encuentran vibrando, aún cuando se hallen en el mínimo nivel energético vibracional, debe considerarse un intervalo mínimo de distancias internucleares. En el estado mínimo, la distancia internuclear más probable será la correspondiente a la posición de equilibrio. Para los estados de mayor energía, la configuración más probable se encontrará en los extremos de la vibración, o sea en donde los átomos se detienen e invierten su dirección.⁽¹⁰⁾

4.2.8 EXCITACIÓN E IONIZACION

La excitación y la Ionización son producidas por las colisiones de primer orden entre un electrón acelerado y un átomo. Si la energía que transmite el electrón al átomo es menor que la energía de ionización U_i , pero igual a la energía existente entre los dos niveles de energía E_i y E_k , un electrón de dicho átomo que se encuentre en el nivel inferior E_i pasará al nivel superior E_k y el átomo se excitará. Si la energía transmitida al átomo es mayor que U_i este se ionizará. Estos procesos se pueden describir de la siguiente forma.⁽¹¹⁾



Donde:

A: es el átomo

e_r : El electrón acelerado

e_l : El electrón después de la colisión

A^* : El átomo excitado

La primera ecuación indica el proceso de excitación y la segunda el proceso de ionización.⁽¹¹⁾

Cuando dos electrones de valencia de un átomo han pasado a niveles más altos de energía por sucesivas colisiones, es posible que un electrón retroceda y el otro sea acelerado, siempre y cuando la energía total de excitación sea mayor que la energía de ionización del átomo. Este proceso se conoce como autoionización.⁽¹¹⁾

4.2.9 RECOMBINACION

La recombinación sucede cuando un ion positivo choca con un electrón o ion negativo, emitiendo un fotón.⁽¹¹⁾



En donde:

$h\nu$: La energía del fotón emitido

La recombinación ion–electrón es mucho menos probable que la ion-ion, debido a las altas velocidades de los electrones.⁽¹¹⁾

A presiones bajas, el camino libre medio es grande y los iones pueden alcanzar velocidades considerablemente altas debido a la interacción colombiana. A presiones altas, la probabilidad de recombinación depende de la movilidad de las partículas y es por lo tanto inversamente proporcional a la densidad.⁽¹¹⁾

También se presenta recombinación por radiación, que es el proceso inverso a la fotoionización, en donde la energía potencial y la energía cinética relativa de un par de recombinaciones electrón-ion o ion-ion, se libera en forma de un cuanto de radiación.⁽¹¹⁾

4.2.10 RADIACION DE FRENADO

Cuando un electrón libre pasa a través del campo eléctrico de un ion o átomo experimenta cambios en la velocidad, por lo cual emite radiación electromagnética correspondiente a la disminución de la energía cinética del electrón. Esto indica que durante la colisión de un electrón con un átomo, un electrón puede perder parte de su energía por emisión de un fotón.⁽¹¹⁾

De esta forma el continuo proveniente de la recombinación se suma al continuo de la radiación de frenado y los dos constituyen la radiación del fotón del espectro de emisión.⁽¹¹⁾

4.2.11 EMISION Y ABSORCION DE RADIACION

En condiciones estacionarias el átomo tiene niveles de energía definidos. Un electrón de un átomo puede tener cualquiera de los valores permitidos de energía. Si se encuentra en un estado excitado, existe la posibilidad de decaer a un estado de energía más bajo produciendo radiación electromagnética.

El proceso inverso se denomina fotoexcitación o absorción. En este proceso un átomo absorbe un fotón y uno de los electrones asciende al nivel de mayor energía. Este es el origen de los espectros de absorción, en los que la luz a ciertas longitudes de onda es absorbida por un gas cuyos átomos son excitados.⁽¹¹⁾

4.3 GENERACIÓN Y TRANSPORTE DE CARGAS ELÉCTRICAS EN GASES: DESCARGAS⁽⁴⁾

El estudio experimental de la conducción de la electricidad en los gases necesitó no sólo disponer de máquinas eléctricas que suministraran de forma continua una diferencia de potencial eléctrico, como ocurre básicamente en el caso de sólidos y líquidos, sino también de técnicas de evacuación que permitan controlar el contenido de los tubos que incorporan los electrodos para analizar el paso de la corriente a través del gas a una presión que también hay que controlar y medir.

En los gases la condición que implica el paso de una corriente elevada se conoce como el fenómeno de descarga o "ruptura" eléctrica del gas: paso de un comportamiento no conductor (baja corriente) a conductor. Si se incrementa la corriente que circula se llega a una situación en la que entre los electrodos aparecen distintos espacios o zonas emisoras de luz y oscuras. Se habla entonces de descargas luminiscentes ("*glow*"), siendo el color de las diversas zonas características del gas que ocupa el tubo.

Un gas puede pasar a un estado conductor si se presentan mecanismos que incrementan el número de especies cargadas cuyo movimiento entre los electrodos implica un paso de corriente. El mecanismo más significativo es el impacto de los electrones acelerados por el campo existente en el espacio interelectródico con los átomos y moléculas que forman el gas.

Esta interacción puede producir la ionización. También puede suceder que la interacción origine la excitación de los átomos y moléculas del gas y en consecuencia se explica la existencia de emisiones de luz que acompañan al proceso de desexcitación, es decir, de retorno al estado inicial, menos energético, después del impacto de los electrones energéticos.

En la mayoría de los gases si tenemos que explicar la existencia de electrones libres por la ionización intrínseca correspondiente a la temperatura del sistema, las cantidades son tan pequeñas que hay que introducir algún mecanismo extrínseco, como pueden ser las radiaciones energéticas a las que se encuentra sometido el tubo de descarga. Así se trata de explicar la existencia de un comportamiento de saturación que correspondería a la captación de todos los electrones generados por el agente externo. Esta situación experimental es el fundamento de algunos de los medidores de radiación nuclear.

Otro mecanismo que fue introducido desde los primeros intentos de explicación de los resultados experimentales es lo que se conoce como emisión de electrones en el bombardeo del cátodo por los iones positivos acelerados por el campo. De esta forma pueden ser procesos internos al gas lo que explicaría la existencia de una cantidad extra de electrones que en su trayecto desde el cátodo al ánodo daría lugar a los procesos de ionización y de excitación de las partículas neutras que constituyen la mayor parte de las especies presentes en el gas.

Las medidas experimentales que se realizaron de la distribución del potencial eléctrico entre los electrodos mostraron que se producía una mayor caída en la zona próxima al cátodo, el espacio oscuro de Crookes, que en la zona contigua al ánodo conocida como columna positiva. En esta última el potencial era prácticamente constante lo que implicaba la ausencia de carga neta, situación que se da, para iones monopositivos, cuando las concentraciones iónica y electrónica coinciden.

4.4 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Una sustancia contamina la atmósfera cuando su incorporación a la misma provoca un deterioro de la calidad de vida y/o las condiciones de subsistencia de uno o varias especies del ecosistema.

4.4.1 PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS⁽¹²⁾

La composición del aire varía según el lugar donde se mida, también podemos obtener composiciones distintas cuando son medidas en tiempos diferentes.

Cuando algunos de los componentes reportados en la tabla 1 altera su concentración en forma local o global, incidiendo en forma negativa sobre las condiciones de vida o si esto último se da por la aparición de nuevos contaminantes como los clorofluorocarbonos (CFC), se habla de contaminación atmosférica. Algunos casos o tipos de contaminación son:

Smog clásico

Smog es una palabra que nace como la mezcla de smoke (humo) y fog (niebla). Los principales casos se dieron en Europa, en la época en la que el carbón era el combustible principal tanto para la calefacción como para la industria.

El smog clásico se caracteriza por altas concentraciones de óxidos de azufre y material particulado. Cuando los altos niveles de emisión, se combinaban con largos períodos de estabilidad atmosférica (lo que impedía la remoción), los niveles de contaminación provocaban directamente la muerte. El caso más patente se dio en Londres, entre el 5 y el 11 de diciembre de 1952, cuando el promedio de muertes esperado tuvo un incremento de 4500 muertes, fundamentalmente personas ancianas y con enfermedades respiratorias.

Smog fotoquímico

El smog fotoquímico se refiere a una mezcla compleja de productos que se forman a partir de la interacción de la luz solar con el monóxido de nitrógeno y los hidrocarburos. Cuando se producen conjuntamente el fenómeno de inversión térmica y condiciones de estabilidad atmosférica, la acción se potencia y se produce un fenómeno de acumulación. Un efecto observable con claridad es la reducción de la visibilidad. La nube compuesta de partículas sólidas y líquidas absorbe luz dispersa la luz que viene del sol, reduciendo el contraste y obviamente deteriora la visibilidad.

Efecto invernadero

El efecto invernadero existió desde que existe la atmósfera y es el responsable de que el planeta no posea una gran amplitud térmica.

Determinados componentes de la atmósfera como el dióxido de carbono, el vapor de agua o el metano, permiten el paso de la luz visible desde el sol con el consiguiente calentamiento de la superficie terrestre; pero retienen la posterior radiación infrarroja emitida por este mismo calentamiento. Cuanto mayor es la concentración de los componentes citados anteriormente, mayor será la temperatura media de equilibrio. El incremento de la concentración de dióxido de carbono, producto de la quema de combustibles fósiles y la deforestación provoca por lo tanto un aumento promedio de la temperatura de la Tierra. A pesar de esto, el dióxido de carbono no está considerado como un contaminante según los criterios de la legislación colombiana.

Por su parte, el monóxido de carbono, principalmente debido a la combustión incompleta de carburantes en los automóviles, si se considera como una sustancia contaminante. El CO se produce generalmente como resultado de alguno de los siguientes procesos químicos⁽¹³⁾:

Combustión incompleta del carbono.

Reacción a elevada temperatura entre el CO₂ y materiales que tienen carbono.

Disociación del CO₂ a altas temperaturas.

Oxidación atmosférica del metano (CH₄ procedente de la fermentación anaerobia (sin aire) de la materia orgánica.

Proceso de producción y degradación de la clorofila en las plantas.

Disminución de ozono en la estratosfera

La capa de ozono estratosférica filtra la radiación ultravioleta que entra en las regiones del espectro biológicamente activas. Esta sombra de ozono es la que hizo posible la vida y por supuesto una disminución de la concentración de ozono atentaría sensiblemente contra estas mismas formas de vida.

Permanentemente en la atmósfera se produce la creación de ozono y su destrucción en un equilibrio dinámico. Sin embargo esta relación se desplaza hacia la destrucción en presencia de óxidos de nitrógeno. Asimismo los clorofluorometanos se disocian en la estratosfera para formar cloro atómico que reacciona con el ozono en forma directa disociándolo.

Lluvia ácida

Las pequeñas gotas de agua formadas por condensación en la atmósfera deben tener un pH cercano a 7. Sin embargo la disolución del CO₂ en el agua de lluvia tiende a bajar el pH por formación de ácido carbónico. El pH del agua de lluvia debe tener un valor cercano a 5.5, sin embargo en muchos casos toma valores sensiblemente menores. Esto se debe a la presencia en la atmósfera de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, que forman ácido nítrico y ácido sulfúrico en solución. Esto es lo que se denomina lluvia ácida.

Los principales efectos son la disminución del pH de las fuentes naturales de agua, lo que afecta la vida de los peces, por una disminución del plancton y el cambio de las condiciones de reproducción (muchas especies detienen su reproducción con un pH menor a 5.5). Con

respecto a la lluvia caída en la tierra, provoca una lixiviación y la consecuente pérdida de calidad del recurso.

Con frecuencia, los contaminantes naturales ocurren en cantidades mayores que los productos de las actividades humanas, los llamados contaminantes antropogénicos. Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan la amenaza más significativa a largo plazo para la biosfera.

Tabla 2. Contaminantes naturales en el aire.

Fuente	Contaminante
Volcanes	Óxidos de azufre, partículas
Fuegos forestales	Monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas
Vendavales	Polvo
Plantas (vivas)	Hidrocarburos, polen
Plantas (en descomposición)	Metano, sulfuro de hidrógeno
Suelo	Virus, polvo
Mar	Partículas de sal

Una primera clasificación de estas sustancias, atendiendo a cómo se forman, es la que distingue entre contaminantes primarios y contaminantes secundarios

4.4.1.1 CONTAMINANTES PRIMARIOS⁽¹⁴⁾

Entendemos por contaminantes primarios aquellas sustancias contaminantes que son vertidas directamente a la atmósfera. Los contaminantes primarios provienen de muy diversas fuentes dando lugar a la llamada contaminación convencional. Su naturaleza física y su composición química es muy variada, si bien podemos agruparlos atendiendo a su peculiaridad más característica tal como su estado físico (caso de partículas y metales), o elemento químico común (caso de los contaminantes gaseosos).

Entre los contaminantes atmosféricos más frecuentes que causan alteraciones en la atmósfera se encuentran:

- Aerosoles (en los que se incluyen las partículas sedimentables y en suspensión y los humos).
- Óxidos de azufre, SO_x.
- Monóxido de carbono, CO.
- Óxidos de nitrógeno, NO_x.
- Hidrocarburos, Hn Cm.
- Ozono, O₃.
- Anhídrido carbónico, CO₂.

Además de estas sustancias, en la atmósfera se encuentran una serie de contaminantes que se presentan más raramente, pero que pueden producir efectos negativos sobre determinadas zonas por ser su emisión a la atmósfera muy localizada. Entre otros, se encuentra como más significativos los siguientes:

- Otros derivados del azufre.
- Halógenos y sus derivados.
- Arsénico y sus derivados.

- Componentes orgánicos.
- Partículas de metales pesados y ligeros, como el plomo, mercurio, cobre, zinc.
- Partículas de sustancias minerales, como el amianto y los asbestos.
- Sustancias radiactivas.

4.4.1.2 CONTAMINANTES SECUNDARIOS⁽¹⁴⁾

Los contaminantes atmosféricos secundarios no se vierten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma.

Las principales alteraciones atmosféricas producidas por los contaminantes secundarios son:

- La contaminación fotoquímica
- La acidificación del medio
- La disminución del espesor de la capa de ozono.

4.5 OTRAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE GASES

Para la detección y medición de compuestos químicos, en los que quedan incluidos los gases, se han utilizado las separaciones analíticas que se llevaban a cabo por métodos clásicos como son la precipitación, destilación y extracción. Los crecientes esfuerzos en la separación y detección de sustancias, han obligado a los científicos a buscar técnicas, cada vez, más precisas. Actualmente las separaciones analíticas se realizan fundamentalmente por cromatografía y electroforesis.

La electroforesis convencional ha sido utilizada durante muchos años para separar especies complejas de elevado peso molecular de interés biológico y bioquímico. Las separaciones se llevan a cabo sobre una capa delgada y plana o placa de un gel semisólido y poroso que contiene un tampón acuoso en el interior de sus poros. Esta será la sustancia encargada de ofrecer resistencia al movimiento de las moléculas, controlando así su migración uniforme.

La cromatografía comprende un conjunto importante y diverso de métodos que permite a los científicos separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios

Para elegir una técnica de separación, además de tener en cuenta los criterios económicos y de accesibilidad, hay que atender a dos tipos de consideraciones: unas tienen que ver con las propiedades físicas y estructurales de las moléculas que se pretende separar, o de las características de la matriz en que se encuentran; otras se derivan de los objetivos del análisis (sensibilidad, resolución, tiempo de análisis, necesidad de una detección específica).

El método de selección incluye los pasos necesarios para la obtención, preparación y posible fraccionamiento de la muestra, la aplicación de la técnica analítica adecuada y el tratamiento de los datos obtenidos.

Las técnicas analíticas más empleadas en la actualidad pueden englobarse en dos grandes grupos: técnicas de separación y técnicas espectroscópicas. Las técnicas espectroscópicas proporcionan, para cada compuesto analizado, una información compleja, relacionada con sus características estructurales específicas, por otro lado las técnicas de separación se utilizan para resolver los componentes de una mezcla y la señal obtenida puede utilizarse con fines analíticos cuantitativos o cualitativos.

4.5.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

Keulemans ha definido la *cromatografía* como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la *fase estacionaria*, de gran área superficial, y la otra es un fluido (*fase móvil*) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la *adsorción* y la *absorción*.

La **adsorción** es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial.

Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración.

La **absorción** es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.

Existen muchas maneras de clasificar los métodos cromatográficos.

Según, Giddings, se puede clasificar la Cromatografía por sus variantes:

- Fase Móvil (puede ser gaseosa, líquida ó fluido supercrítico)
- Fase Estacionaria

- Mecanismo de Retención (tipos de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases).
- Forma de Contacto entre las fases (columna ó superficie plana)
- Dimensionalidad
- Escala Física
- Gradientes

Algunos de los elementos más importantes de un cromatógrafo son:

Gas Portador

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: Transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector.

Un gas portador debe reunir ciertas condiciones:

- Debe ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria)
- Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa
- Fácilmente disponible y puro
- Económico
- Adecuado al detector a utilizar

Columna

Es el lugar donde ocurre la separación. Se dice que es el *corazón* de un cromatógrafo. Los materiales con los cuales generalmente se pueden elaborar las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio ó teflón. El relleno puede ser un sólido, ó un líquido

recubriendo un sólido. Podemos clasificar las columnas según el propósito del proceso cromatográfico:

- Empacadas
 - Analítica
 - Preparativas
- Capilares
 - W.C.O.T. (*Wall Coated Open Tubular*)
 - S.C.O.T. (*Support Coated Open Tubular*)

Factores que Afectan la Eficiencia de una Columna

- Longitud de la Columna
- Diámetro de la Columna (1/4", 1/8", 1/16" de diámetro externo)
- Tamaño de las partículas del relleno
- Naturaleza de las fases
- Cantidad de fase estacionaria
- Temperatura de la columna
- Velocidad del gas portador
- Cantidad de muestra inyectada
- Material del cual está elaborada la columna
- Enrollado de la columna

Soporte

La función básica del soporte es la de "mantener" (sostener, retener) la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que "mantiene" la fase estacionaria sobre su

superficie como una película delgada. La mayoría de los soportes cromatográficos está hecha de diatomita. Químicamente es casi todo sílice, con algunas impurezas. También se conoce como Tierras Diatómicas ó Kieselguhr (palabra alemana). Domina el campo de los soportes debido a su **estructura, superficie y disponibilidad**

Detectores

Un **detector** es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica. Podemos expresar que el detector son los "ojos" de un cromatógrafo.

El Detector es un dispositivo capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecernos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física.

En cromatografía un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna, esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico ó integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes.

5. SISTEMA EXPERIMENTAL

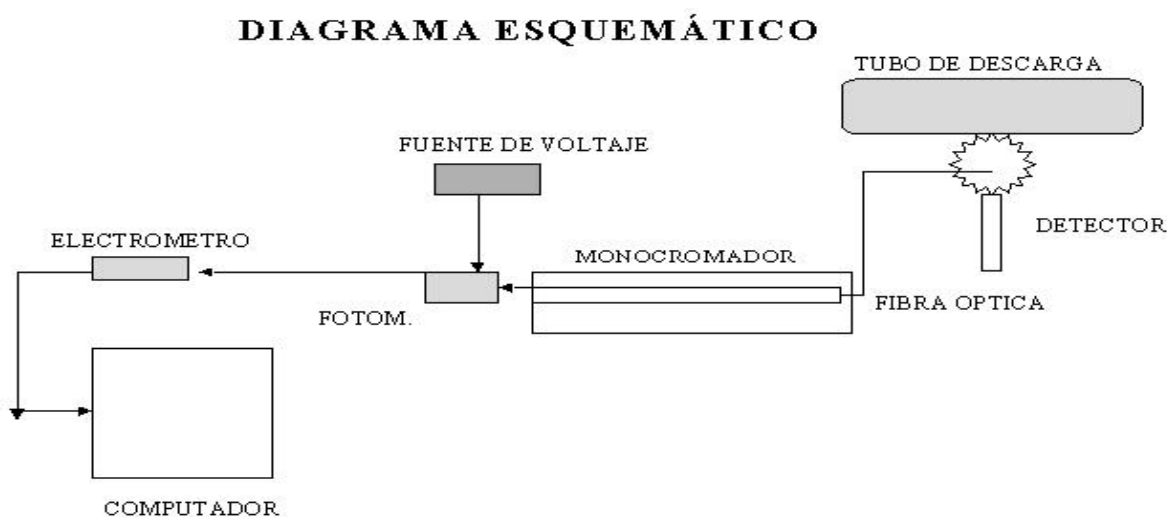


Figura 6. Sistema experimental diseñado para estudiar los espectros de emisión de gases en la atmósfera

Con el fin de producir las descargas que permitan generar el plasma se diseñó y construyó el sistema esquematizado en la figura 5. En la figura 6 se representa el esquema del tubo de descarga con las conexiones y accesorios utilizados. Dos bridas metálicas, que actúan a su vez como electrodos, se colocan en los extremos de un tubo de descarga de 2,5 pulgadas de diámetro el cual posee conexiones para la evacuación de aire de su interior, la introducción de los gases a ser estudiados y un sistema de medición de presión para la detección del vacío de la cámara y la presión de trabajo (llenado) de los gases a ser considerados.

El sistema de vacío está constituido fundamentalmente por una bomba mecánica unida a la cámara por válvula de paso regulable que permite aislarla completamente de la bomba o

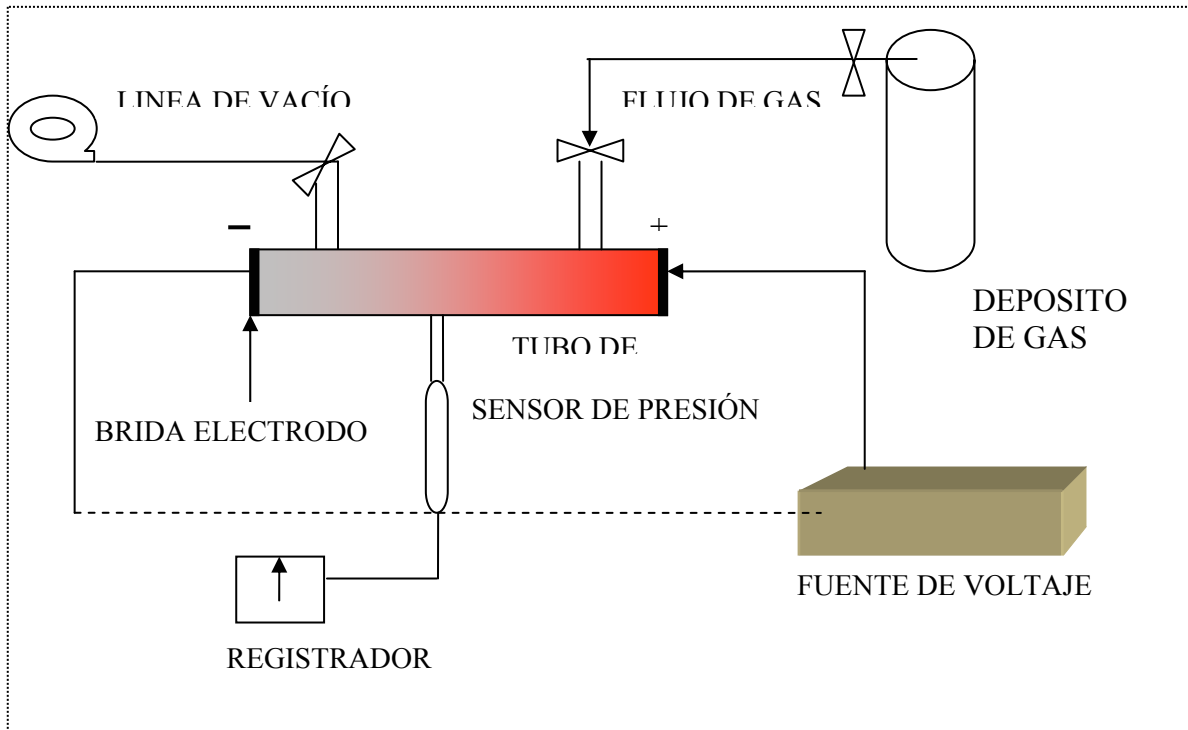


Figura 7. Detalle esquemático experimental del reactor

Tubo de descarga en vidrio templado.

mantener un flujo permanente de gas en la cámara. La presión de fondo durante la evacuación y las presiones de llenado de los gases que se introducen en la cámara son controladas utilizando un sistema Thermovac (Leybold). Una válvula de aguja permite la introducción controlada de los gases a estudiar.

Uno de los electrodos posee una ventana de cuarzo que permite el paso y la observación axial de la radiación emitida por el plasma. Además, entre los dos electrodos se establece la diferencia de potencial que actúa como fuente de energía para la generación del plasma y la cual se mantiene constante durante cada una de las mediciones a realizar.

Una fibra óptica es adaptada al sistema para realizar la detección de la radiación emitida. Uno de sus extremos se coloca frente a la ventana de cuarzo para detectar la radiación emitida y el otro directamente sobre la ranura de entrada de un monocromador McPherson

modelo 2051 de 1 metro de distancia focal, resolución óptica y velocidad de barrido variables.

Directamente sobre la ranura de salida del monocromador se monta un fotomultiplicador de electrones de respuesta rápida (≈ 2 ns) que es sensible en la región del espectro electromagnético comprendida entre 180nm y 750 nm, correspondiente las zonas ultravioleta y visible. La señal del fotomultiplicador es registrada en un electrómetro Keithley modelo 602 cuya salida analógica está conectada a una tarjeta de adquisición de datos que permite el registro sincronizado, de acuerdo a la velocidad de barrido del monocromador, de los archivos correspondientes a cada uno de los espectros de interés.

5.1 SENSIBILIDAD DEL SISTEMA

Para este caso estudiado, la etapa siguiente será la de "cuantificar" las señales para ver que tan efectivo sería el método, lo cual ciertamente implica una calibración absoluta de intensidades utilizando una lámpara patrón (generalmente Xenon) y una superficie perfectamente "blanca".

Gracias al monocromador y las rendijas utilizadas (10 micrones X 10 micrones) la resolución espectral es de 0,01 nanómetro. Este dato es importante y algo que no es fácil de obtener en cualquier laboratorio de espectroscopía. Además, la posibilidad de realizar mediciones de señales en la región del cercano ultravioleta tampoco es algo "trivial"

Aquí, lo importante es el haber logrado "resolver" la estructura de dos "torres" situadas en 288,3 y 289,6 nanómetros que permiten identificar claramente la presencia del CO₂

El Detector que se utilizó (tubo foto multiplicador) es un Hamamatsu Modelo R-943-02 que puede detectar radiación desde 160 nm hasta 930 nm y cuya "sensitividad catódica" es de 300 microamperios/lumen. Su "eficiencia cuántica"

en la región de interés (300nm) es de 20%, su "sensitividad de radiación" en esa región es de 40 miliamperios/vatio. La salida de ese fotomultiplicador (sin necesidad de amplificador), medida con un Electrómetro Keithley (Modelo 602) permite detectar señales equivalentes a corrientes tan bajas como 0,1 nano amperio. El valor de 0,1 nano amperio (sin amplificación) es el mejor indicativo de la sensibilidad.

Ahora bien, de haber sido indispensable realizar una calibración absoluta para determinar intensidades, se necesitaría una fuente "patrón".

6. MEDICIÓN Y RESULTADOS

Concluida la etapa de prueba del reactor (cámara de vacío y sistema de descarga) diseñado especialmente para este trabajo, se procedió a establecer la presión de trabajo adecuada para realizar mediciones en atmósferas de aire y gases puros (oxígeno, nitrógeno y CO), bajo las condiciones de descargas eléctricas similares que permitieran una comparación cualitativa y cuantitativa entre los diferentes espectros generados por la excitación de los gases de interés en el presente trabajo. De esta forma se logró establecer como condiciones de trabajo los siguientes parámetros:

Presión: 0,4 mbar.

Voltaje de descarga: 1000 hasta 1500 voltios

Corriente en la columna de descarga: desde 20 hasta 100mA.

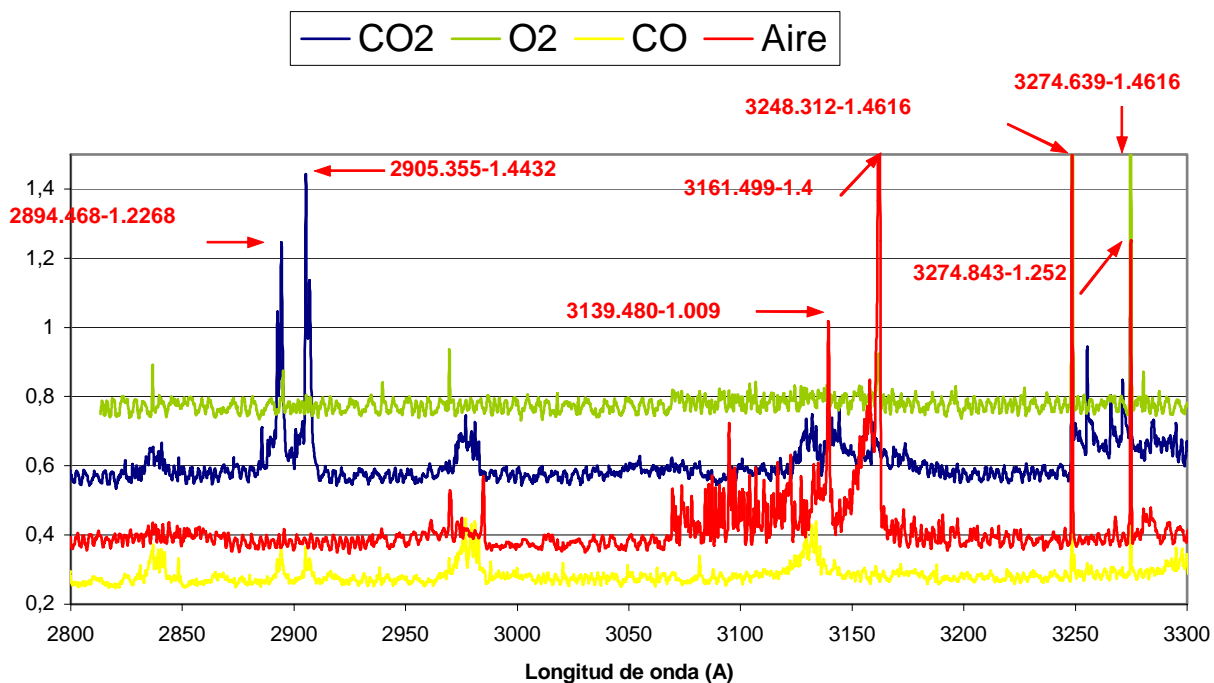
Región del espectro detectada: 180 hasta 750nm

Con el fin de establecer diferencias espectroscópicas entre el aire atmosférico y los diferentes gases que lo constituyen, se procedió a generar para cada uno de ellos un plasma estable en condiciones similares de presión trabajo, voltaje y corriente de la descarga.

La región del espectro electromagnético comprendida entre 260nm y 700nm fue medida para muestras puras de nitrógeno(N_2), monóxido de carbono(CO), dióxido de carbono(CO_2), oxígeno (O_2), aire ambiental y muestras obtenidas del tubo de escape de automotores de motor diésel y de gasolina.

La Gráfica 1 compara las características espectrales de emisión, observadas en la región del ultravioleta entre 280 y 330nm. En ella se registran los espectros de cuatro gases en las condiciones de descarga que en ella se indican.

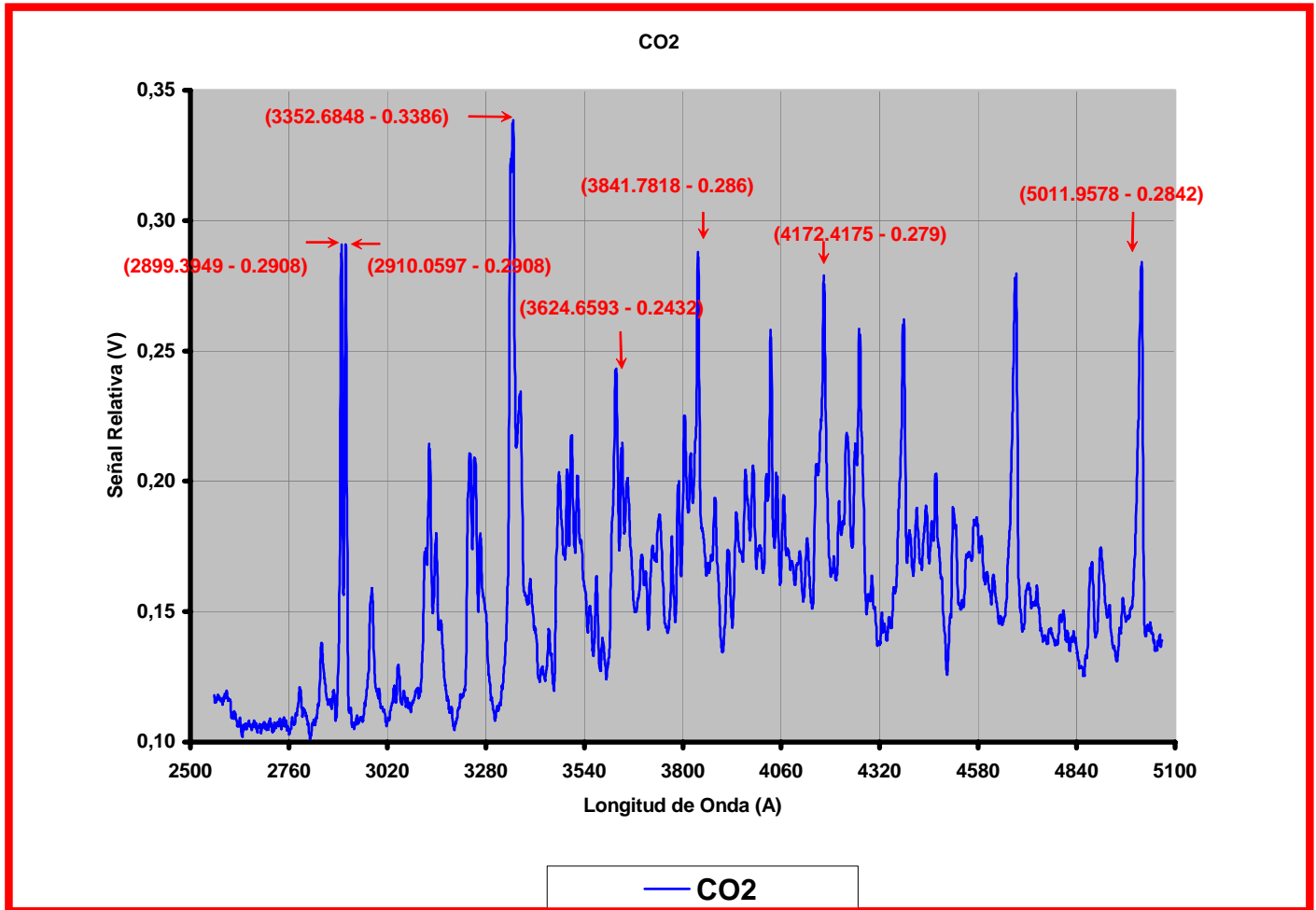
Gráfica 1. Comparación de los espectros de emisión del aire, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, generados por el plasma. Presión del gas: 0,4 mbar. Descarga: 1200 voltios. Corriente 40 miliamperios.



En esta gráfica podemos observar que cada gas tiene emisiones en diferentes longitudes de onda. los picos del espectro que representan adsorción de energía, se dan en diferentes partes del espectro para cada gas.

Si sacamos aparte el espectro conseguido para el CO₂ en el rango de 2500 a 5100, (mostrado en la gráfica 2.) y lo Comparamos con el espectro correspondiente del gráfico 1, se observa que presenta iguales picos de emisión.

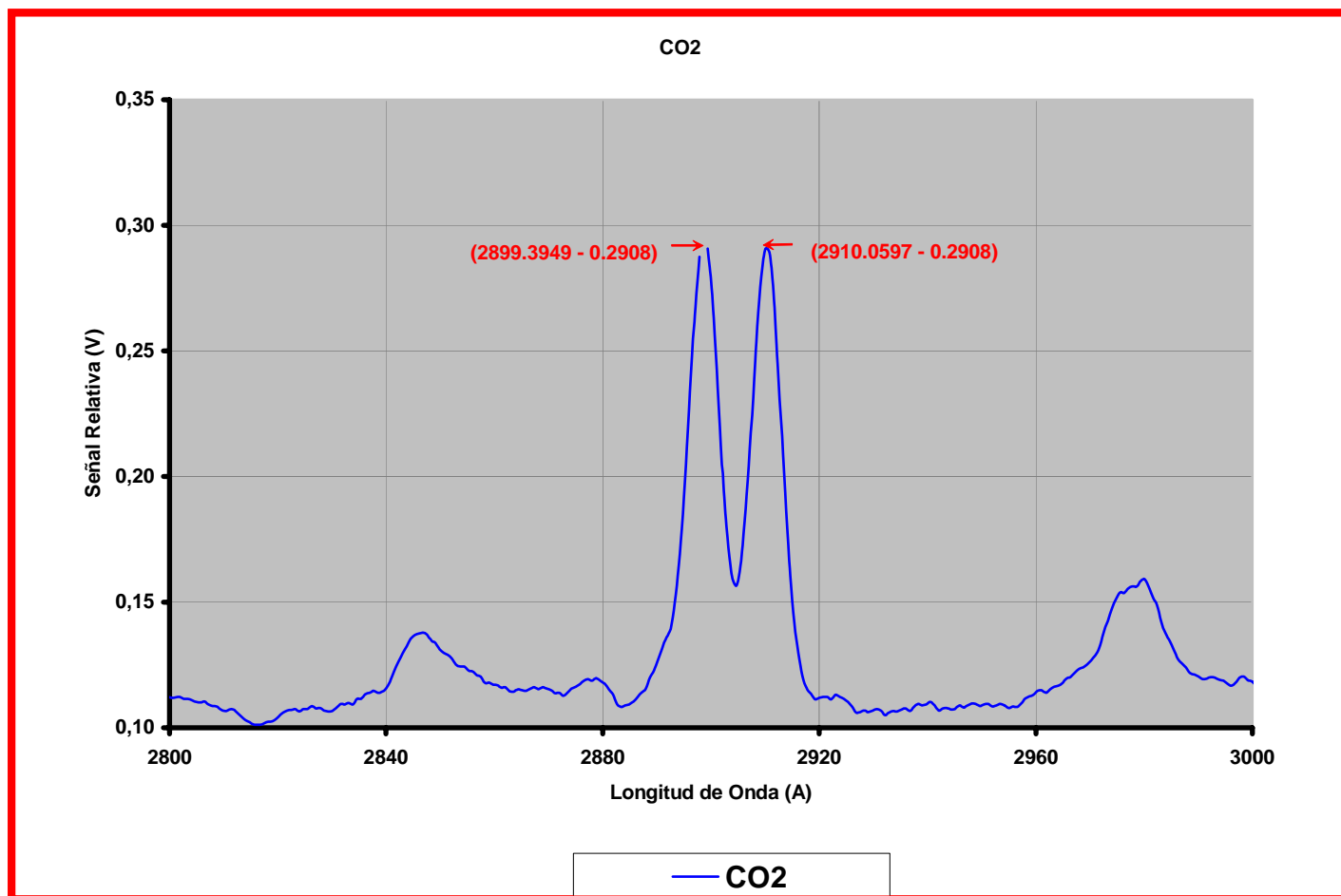
Gráfica2. Espectro de emisión del dióxido de carbono.



El rango del espectro barrido en este ensayo es muy amplio (2500 – 5100 A) Se presentan muchos picos y no es posible rápidamente encontrar características particulares del CO₂ . Simplemente porque en un rango tan amplio hay emisiones de muchos otros gases que pueden estar presentes en la muestra estudiada y así no se podrá identificar el gas que cause determinada emisión. Se necesita encontrar un rango del espectro más pequeño y estudiar la emisión que ocurre en esa zona.

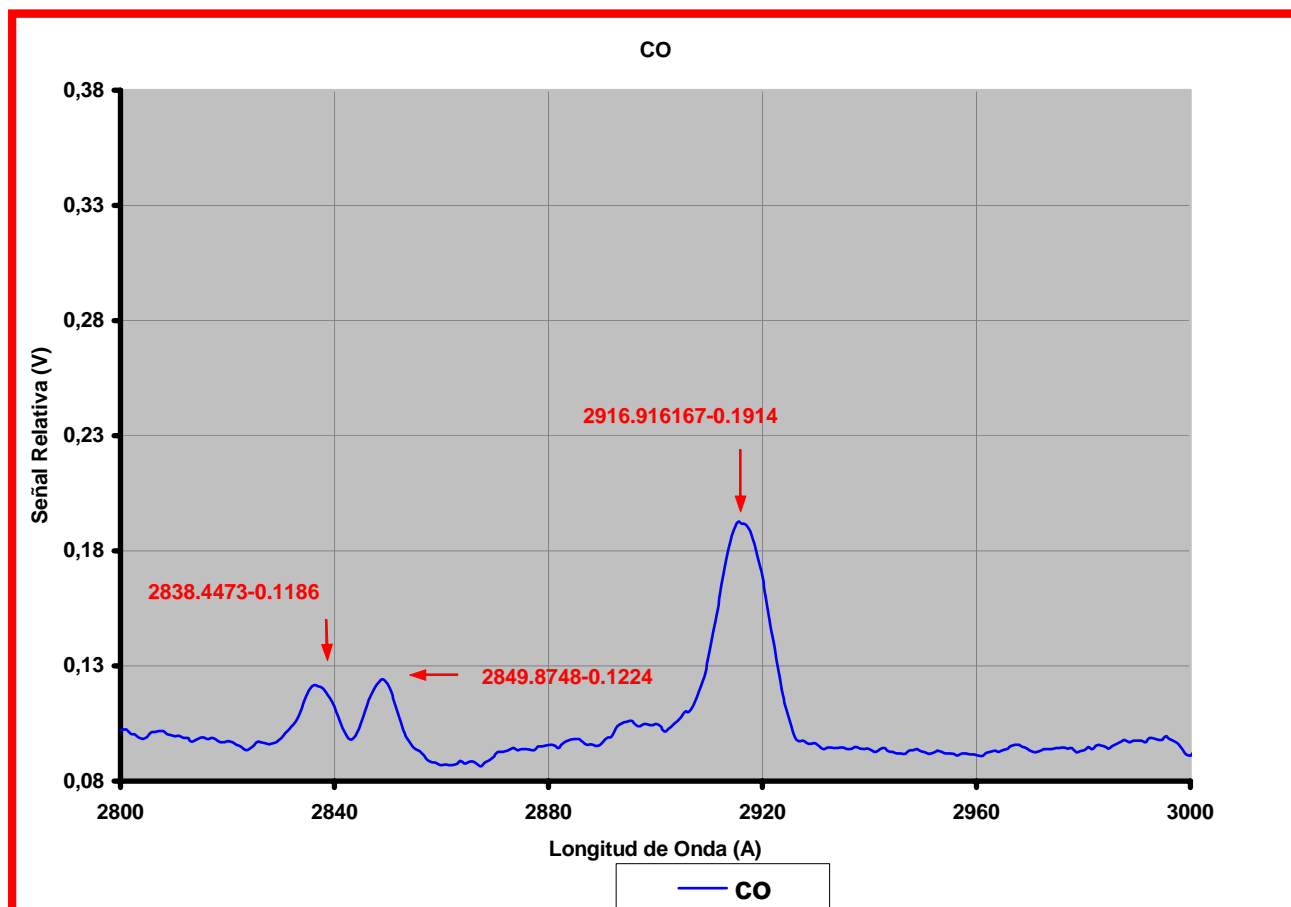
En la gráfica 3, tomamos el espectro en el rango 2800 a 3000. Aquí se destacan especialmente las bandas $\lambda\lambda$ 2883 y 2896.

Gráfica 3. Espectro de emisión del dióxido de carbono.



Las intensidades en el CO y el CO₂ son muy diferentes a pesar que los gases son excitados en condiciones similares. Esto se muestra cuando se compara con la gráfica 4.

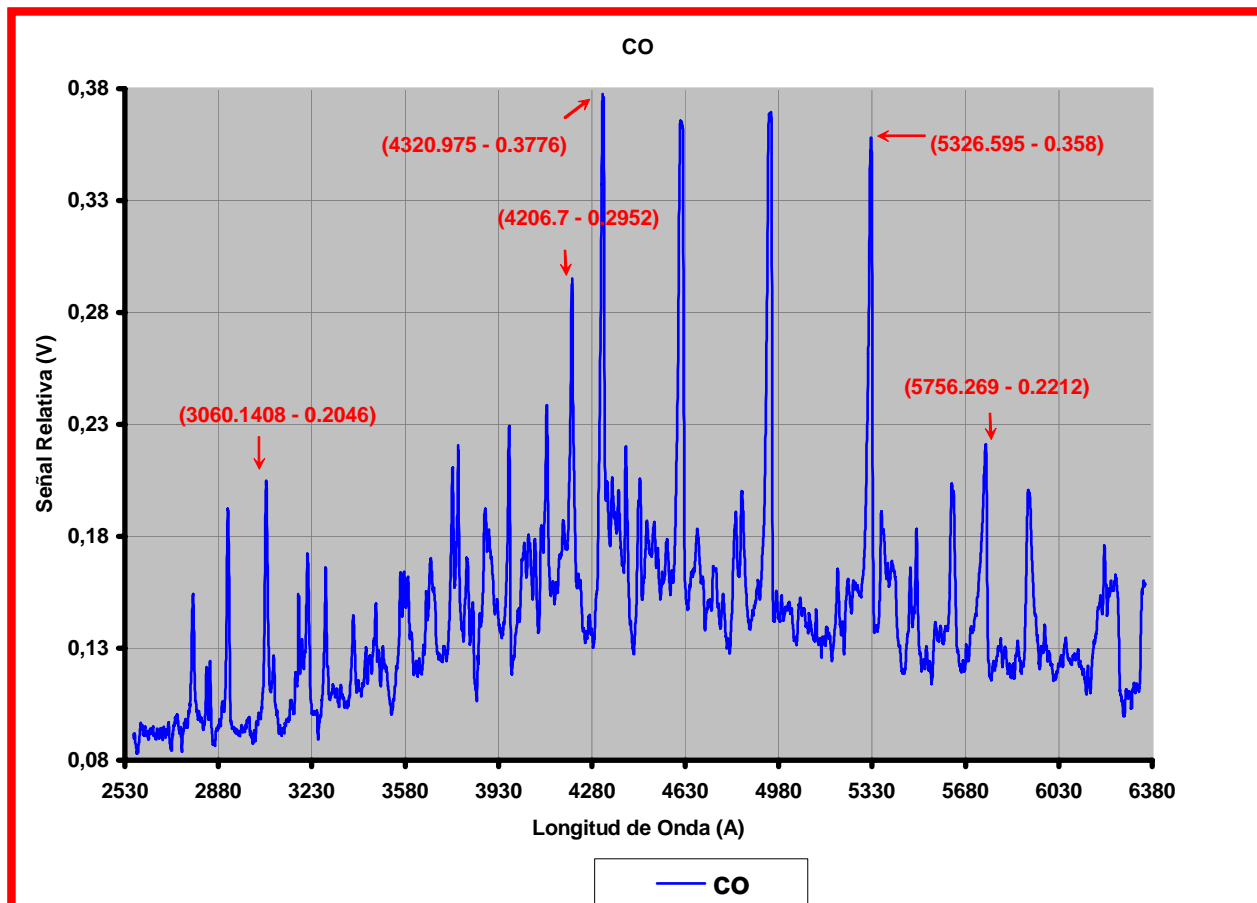
Gráfica 4. Espectro de emisión del monóxido de carbono.



El sistema óptico utilizado en estos casos tiene una resolución baja ($\cong 0.5\text{nm}$). Todos los parámetros de la electrónica (voltaje del fotomultiplicador, factor multiplicador del electrómetro, velocidad de barrido, etc.) utilizados se mantuvieron constantes para todas las comparaciones.

La gráfica 4 corresponde a la apertura en el rango indicado del espectro del CO_2 que se muestra en la gráfica 5.

Gráfica 5. Espectro de emisión del monóxido de carbono.



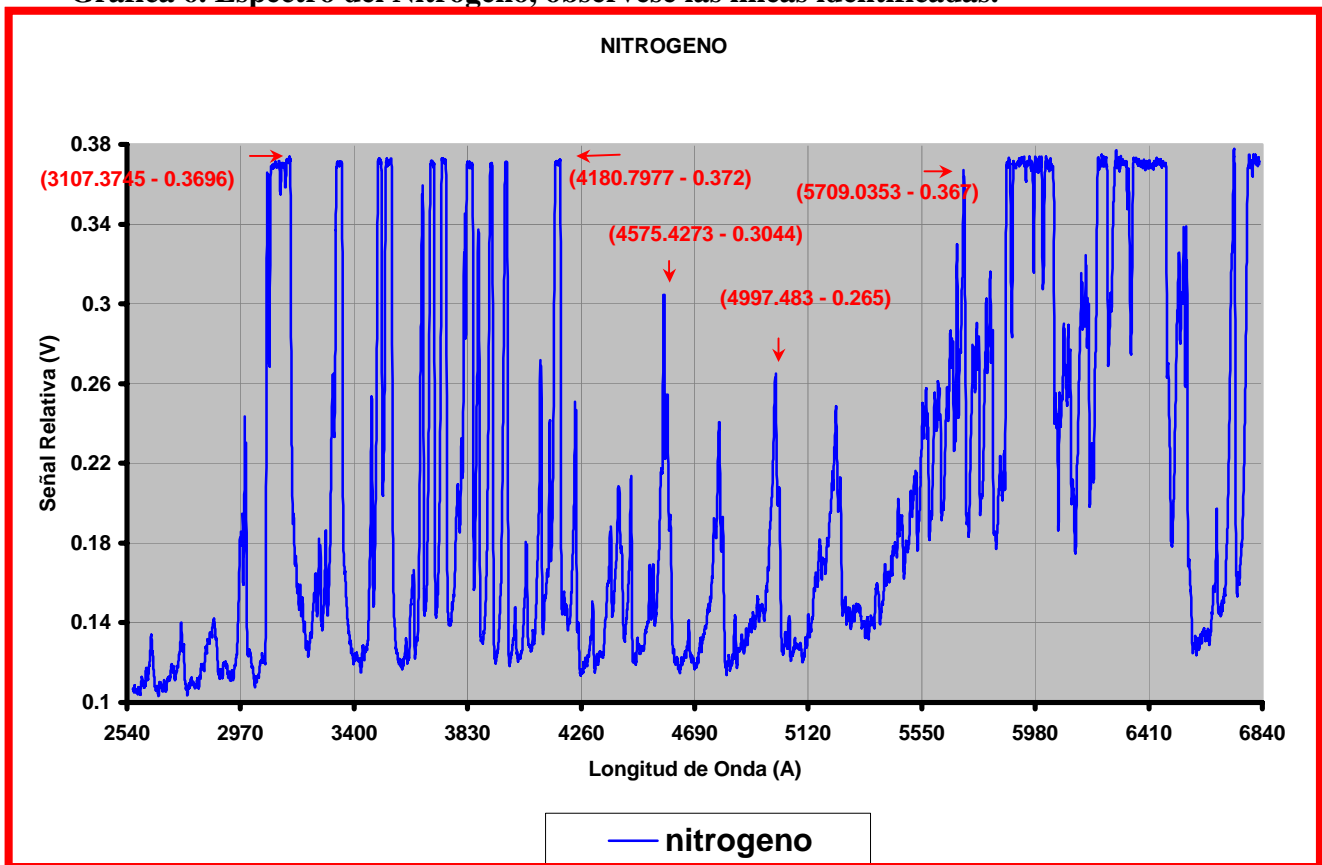
Como se explicó para la gráfica N^o2, si se analiza un rango muy amplio del espectro, no se consigue identificar el gas. El CO, presenta una emisión muy parecida y continua, tal como sucede con el CO₂.

Cuando se realiza la descarga y generamos el plasma, visualmente es posible captar diferencias en color y brillo de la luz emitida por el CO₂ y el CO, para ambos es de color gris humo, siendo más brillante para el CO₂.

Se mostrarán nuevos espectros y se podrá observar que las líneas $\lambda\lambda$ 2883 y 2896 no aparecen con otros gases, lo que nos confirma que son características del CO_2 .

NITRÓGENO.

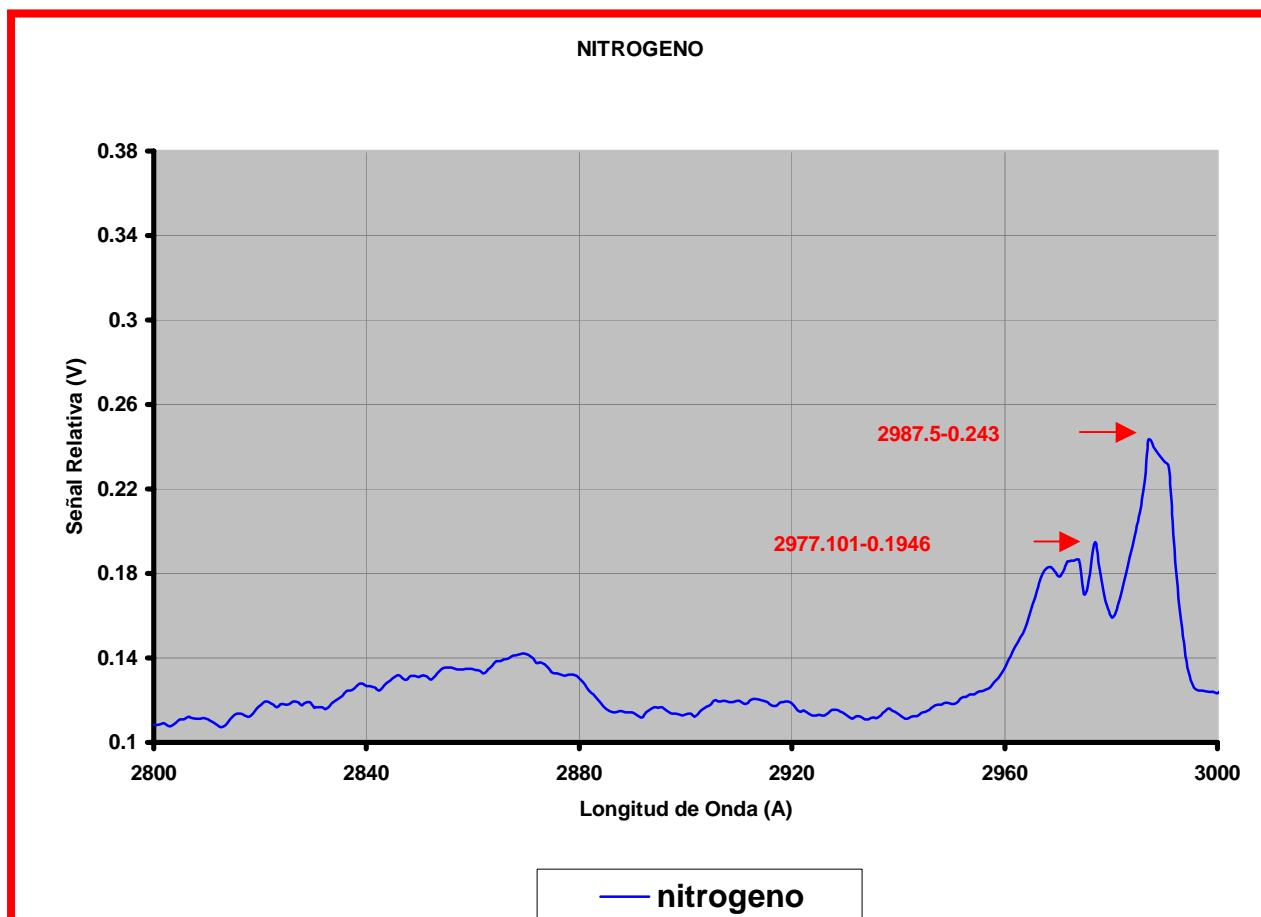
Gráfica 6. Espectro del Nitrógeno, obsérvese las líneas identificadas.



En el espectro del nitrógeno, están identificados algunos de los picos que corresponden a estados de emisión del nitrógeno. Son muchos y muy seguidos los picos de este espectro, pero sin embargo cuando se amplía el espectro en el rango 2800 a 3000, gráfica 7, se

observa que en las longitudes de onda estudiadas $\lambda\lambda$ 2883 y 2896 no corresponden a la emisión del nitrógeno. Ver gráfica 7.

Gráfica 7. Espectro de emisión del nitrógeno. Las líneas de emisión son diferentes a las del CO₂.

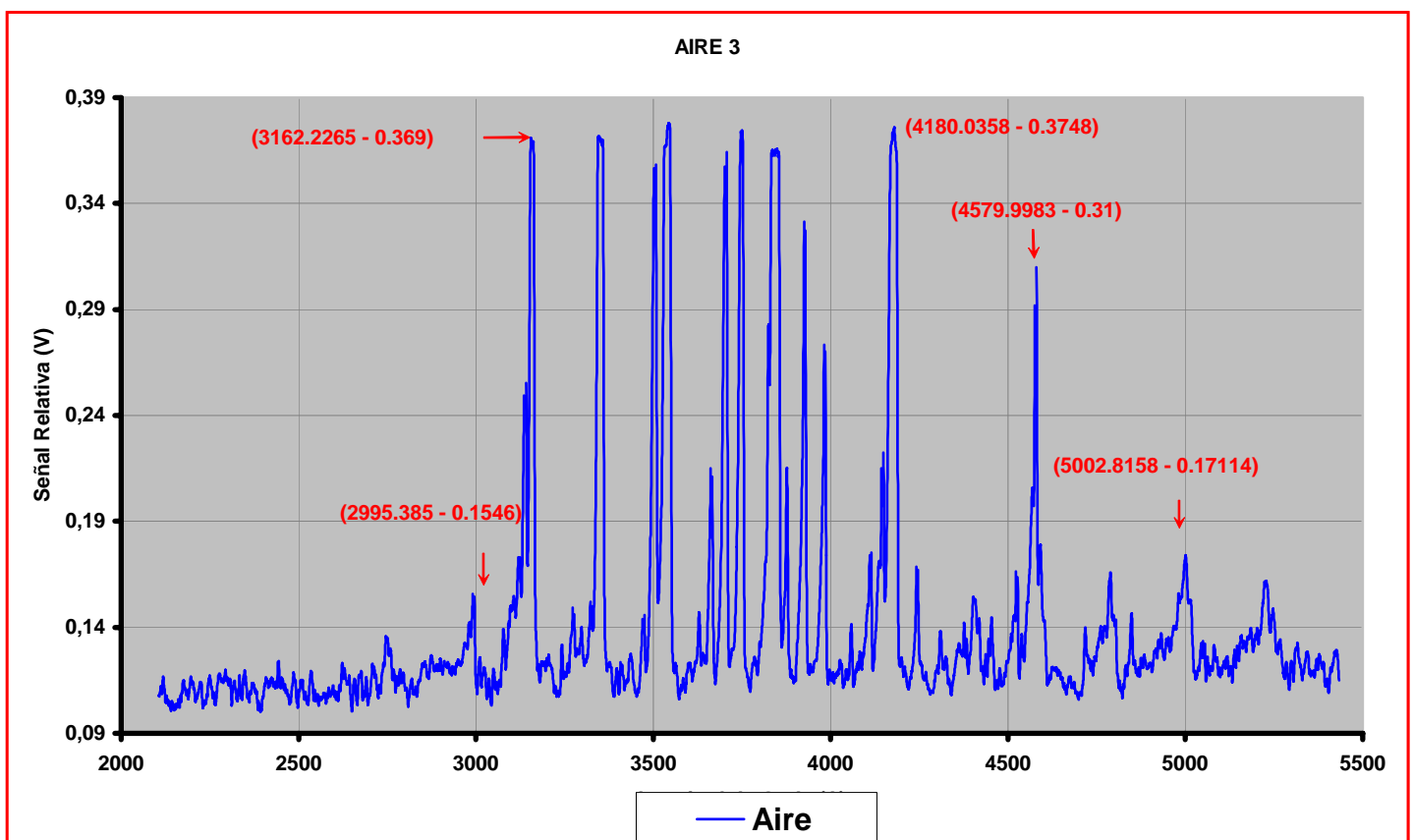


Los picos identificados no corresponden ni en forma ni en la longitud de onda λ con los estudiados para el CO₂.

AIRE.

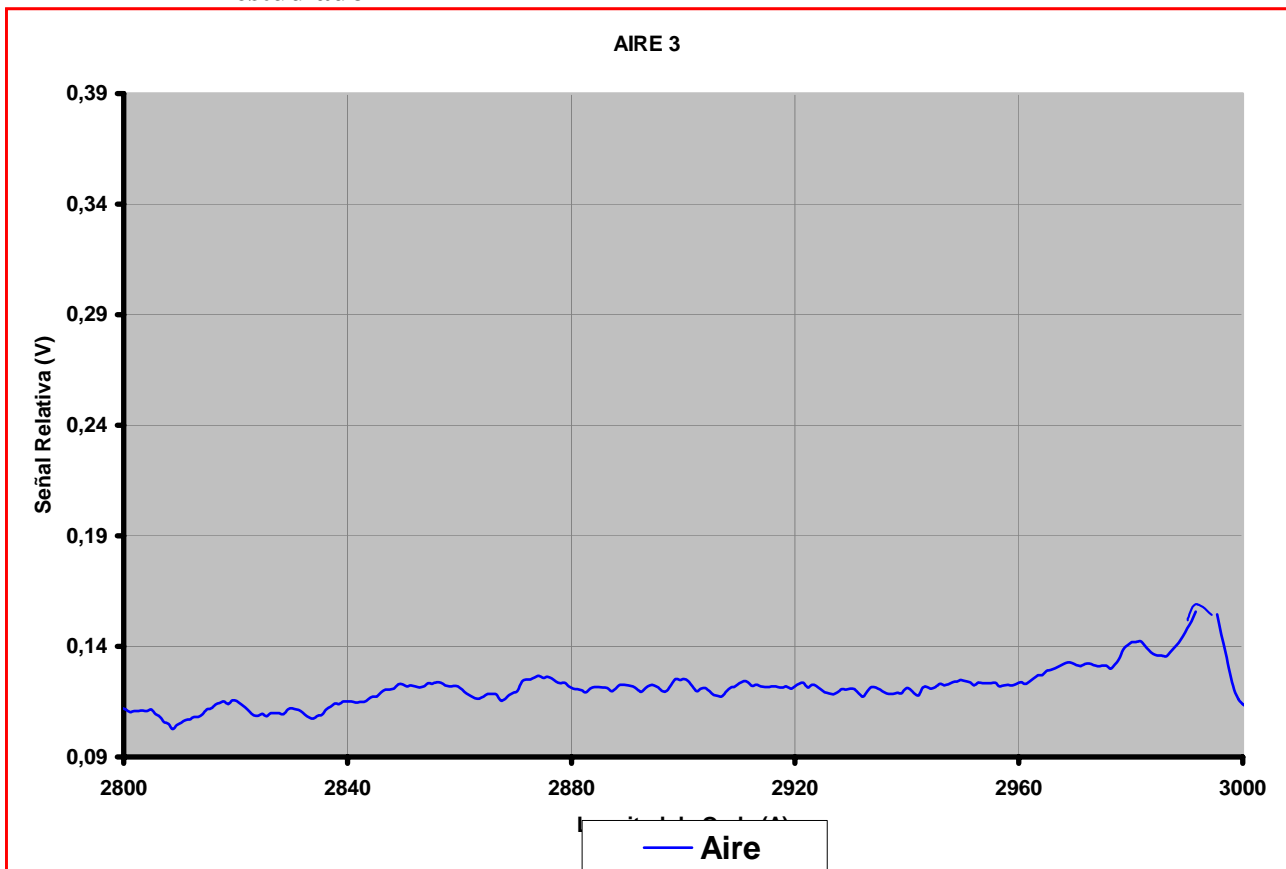
En la tabla 1 se da la composición del aire, a mayor concentración de nitrógeno hace prever una emisión muy intensa y seguida como se muestra en la gráfica 8 y para efectos de la comparación con el CO₂, se toma la región de 2800 a 3000.

Gráfica 8. Espectro de emisión del aire. Se pueden identificar picos comunes con los del nitrógeno gráfica 6.



Nuevamente se observa un comportamiento completamente diferente, pese a que hay CO₂ en el aire, pero en muy pequeña proporción.

Gráfica 9. Espectro de emisión del aire. No se observan emisiones en el rango estudiado



Tanto la luz emitida por el nitrógeno como por el aire, es de un color rojo-violeta intenso.

GASES DE ESCAPE DE AUTOMOTORES.

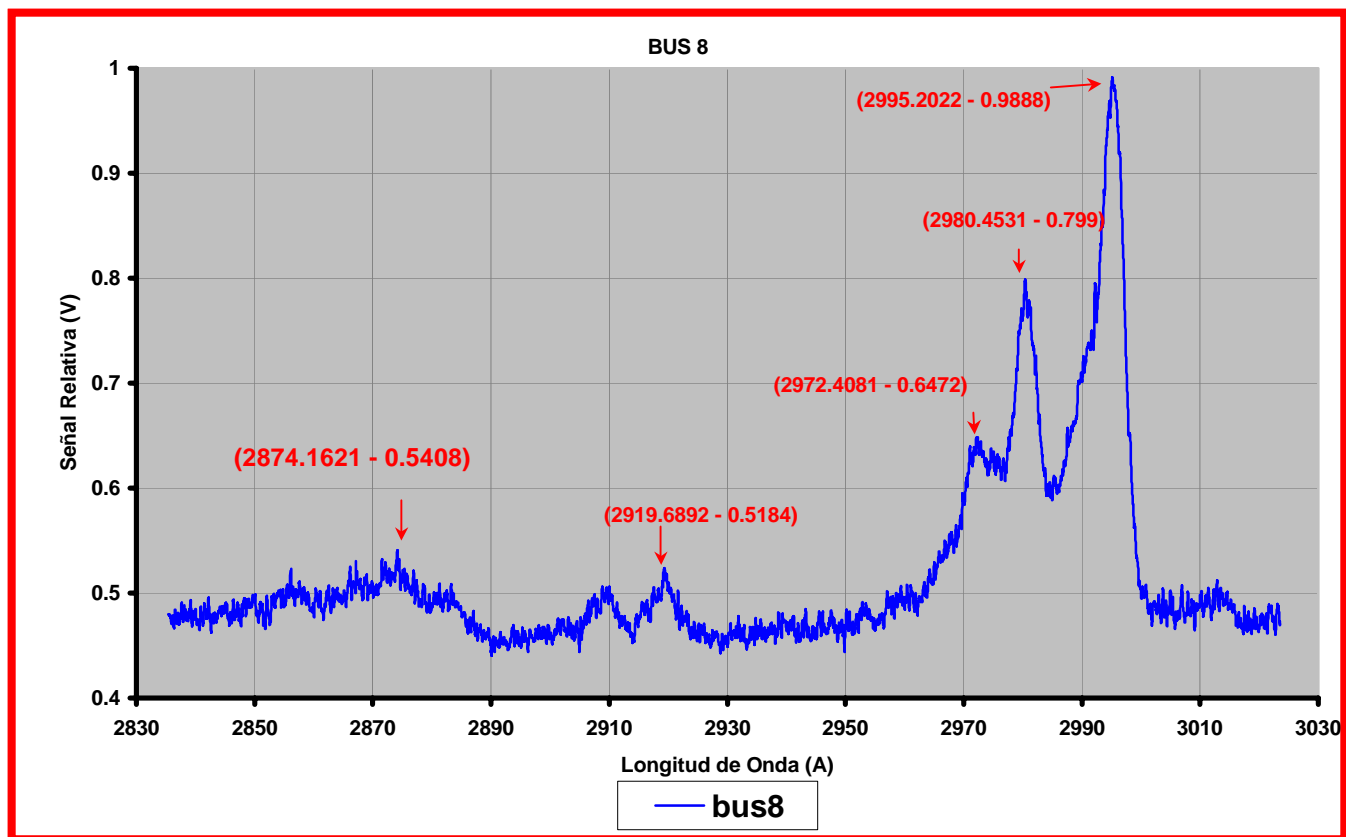
La recolección de las muestras de gases para estos ensayos se hizo en una botella en la que previamente se le extrajo el aire, haciendo vacío en su interior. Mediante una sonda que se introdujo en el tubo de escape y con el motor en funcionamiento, captamos el gas necesario para la medición respectiva en el laboratorio. Gráficas 10 y 11.

Gráfica 10. Muestra tomada de un vehículo a gasolina.



El CO₂ debe estar presente en mayor proporción en los gases de escape de un proceso de combustión, por eso aquí se registran nuevamente las líneas de emisión del CO₂.

Gráfica 11. Muestra tomada de un vehículo diésel.



Nuevamente la líneas que nos indica la presencia del CO₂ están bien definidas.

Se repitieron los ensayos y siempre que se tenía la presencia del CO₂ se tuvo la emisión característica.

7. CONCLUSIONES

Es evidente que la presencia del dióxido de carbono como contaminante en gases ambientales puede ser cualitativamente detectada utilizando como método de diagnóstico plasmas de descargas continuas a baja presión con un sistema óptico de detección relativamente sencillo que opere en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Los estudios fundamentales relacionados con los parámetros de estos plasmas (temperatura y densidades electrónicas) y otras características espectroscópicas (opacidad o transparencia de la emisión) permiten una completa identificación tanto de los componentes de las bandas seleccionadas como del proceso de excitación. El reporte completo de los espectros estudiados para los gases ya referidos antes, se anexan en archivo electrónico al presente trabajo, lo que configura un banco de datos que permite la resolución deseada de un rango del espectro.

Esta metodología permite establecer líneas para cada gas estudiado, correspondientes a sus emisiones características. Las cuales una vez identificadas, son reproducibles estudiando muestras del gas correspondiente puro y mezclas donde esté presente. Este análisis garantiza por un lado confiabilidad en el diagnóstico de la presencia de determinado gas y rapidez en la obtención del resultado.

8. RECOMENDACIONES

Los resultados del presente trabajo, alientan a continuar el estudio con otros gases, creando así un banco de datos especializado en la detección de gases de interés ambiental.

Como otro objetivo se debe relacionar la intensidad de la emisión con la presencia cuantitativa del gas estudiado en la muestra. Para ello se deben preparar en el laboratorio muestras de composición conocida y que cubran todo el rango de concentraciones (desde presión parcial 0 hasta 1), obtener los espectros para cada una de ellas en condiciones semejantes y relacionar la intensidad de la radiación con la composición.

9. BIBLIOGRAFIA

1. FIELD, BARRY C. Economía ambiental. Una introducción. Santafé de Bogotá, editorial McGraw-Hill Interamericana S.A, 1995.
2. SEOANEZ CALVO, MARIANO. Ingeniería del medio ambiente aplicada al medio natural continental. Madrid, ediciones mundi- prensa, 1996.
3. ENKERLIN HOEFLICH, ERNESTO C. CANO CANO, JERONIMO. GARZA CUEVAS, RAUL ANTONIO. VOGEL MARTINEZ, ENRIQUE. Ciencia ambiental y desarrollo sostenible. México, Internacional Thomson editores, 1997.
4. http://www.ua.es/es/bibliotecas/lecciones_inaugurales/jantonio_valles/descargas.htm
5. GLYNN, HENRY. GARY W. HEINKE. Ingeniería ambiental. México, editorial Prentice Hall Hispanoamericana, S.A, 1999.
6. NAKAMATSU, JAVIER. DELGADO, LUIS FELIPE. “Modificación de superficies de polímeros con plasma.” Revista de plásticos modernos. Ciencia y tecnología de polímeros. Volumen 74, número 495, Septiembre, 1997.
7. <http://www.seed.slb.com/es/watch/fullerenes/spectro.htm>
8. <http://164.73.160.1/~inorgani/estat/espectr.html>

9. http://html.rincondelvago.com/quimica-analitica_4.html
10. WILLARD, HOBART. MERRIT, LYNNE. Métodos instrumentales de análisis. México, Grupo editorial Iberoamérica, 1988.
11. RESTREPO PARRA, ELISABETH. Caracterización de un plasma pulsado utilizado para producir recubrimientos de TiN, por medio de espectroscopía óptica de emisión. Manizales, Universidad Nacional de Colombia, 2001.
12. <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=169>
13. KIESER, JORG. “Plasma: Del arco voltaico a la superconductividad.” Revista Siemens. Año 51, Octubre / Diciembre 4 / 91.
14. <http://www.jmarcano.com/recursos/contamin/catmosf2.html>
15. www.xtec.es/centres/a8019411/croma/ -