



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Desarrollo de un fotómetro económico y portátil para la medida de Ozono Troposférico

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y DE PROCESOS
SOSTENIBLES

Autor: Jose Romero Nicolás
Director: José María Moreno Grau

Cartagena, 28/09/2015



Universidad
Politécnica
de Cartagena

1	Introducción.....	3
1.1	Resumen	3
1.2	Formación del ozono.....	4
1.2.1	El efecto “fin de semana”	5
1.3	La salud y los efectos medioambientales	6
1.4	Impactos de la exposición al ozono sobre la salud humana.....	8
1.5	Tendencias de las concentraciones de ozono frente a los objetivos de calidad del aire	8
1.6	Objetivos de la calidad del aire.....	9
1.7	Tendencias de la concentración de ozono troposférico	9
1.8	Distribución en Europa.....	11
1.9	¿Cómo se puede combatir la contaminación por ozono?	11
2	Estado del Arte	13
2.1	Ozono Total	13
2.2	Perfiles de Ozono	15
2.3	Ozono troposférico	17
3	Objetivos y trabajos futuros	21
4.	Estudio experimental y cálculos	23
4.1	Disoluciones requeridas.....	23
4.1.1	Materiales utilizados.....	23
4.1.2	Reactivos utilizados.....	23
4.1.3	Riesgos de los reactivos.....	23
4.2	Preparación de los reactivos.....	24
4.2.1	Disolución 0.001% H ₂ O ₂	24
4.2.2	Disolución reguladora de KI.....	24
4.2.3	Disolución de Almidón	25
4.2.5	Disoluciones estándar de Triyoduro	26
4.3	Aparato muestreador.....	28
4.4	Bomba	29
4.4.1	Materiales utilizados.....	29
4.4.2	Descripción	30

4.5 Calibración del caudal.....	31
4.6 Construcción del Fotómetro	32
4.6.1 Materiales utilizados.....	32
4.6.2 Descripción.....	33
4.6.3 Fuente de luz y componentes electrónicos asociados	34
4.6.4 Detector y componentes electrónicos asociados	35
4.6.5 Pruebas para determinar el mejor LED y LDR	35
4.6.6 Celda muestreadora.....	37
4.6.7 Alojamiento para el Fotómetro	37
4.7 Protocolo para la medición	38
4.7.1 Muestrear aire atmosférico	38
4.7.2 Analizar disoluciones de KI después de su exposición a la Atmósfera	39
4.7.3 Determinar la concentración de ozono de lo muestreado	39
5 Resultados y conclusiones	44
ANEXO I.....	46
ANEXO II	49
ANEXO III	50

1 Introducción

1.1 Resumen

La niebla fotoquímica, conocida como "smog fotoquímico", origina problemas respiratorios para la población europea desde hace varios años, en la vegetación también crea graves problemas, sobre todo cada año con los episodios de niebla fotoquímica estival.

La niebla es creada mediante un proceso fotoquímico, a partir de ciertos gases existentes en la troposfera – capa de la atmósfera que se extiende desde el suelo hasta una altura de 7-15 km – Los principales precursores son los óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles, el metano y el monóxido de carbono. Las actividades humanas tienen mucho que ver debido a que producen estos contaminantes, por ejemplo, con la quema de combustibles fósiles así como con el uso de productos que contienen disolventes orgánicos.

Desde que se realizara la evaluación Dobris, un informe que recoge las conferencias dadas en la ciudad de mismo nombre y que pretende establecer principios y políticas para la mejora del medio ambiente, a fin de aunar criterios al respecto y alcanzar en Europa un patrón de desarrollo más sostenible, las emisiones antropogénicas de los precursores principales, NO_x y COV, han ido disminuyendo pero no lo suficiente para alcanzar los objetivos aceptados a escala internacional respecto a la reducción de emisiones. La luz solar tiene una importancia clave en la creación del ozono troposférico ya que al actuar sobre los precursores crea los llamados oxidantes fotoquímicos.

El oxidante fotoquímico más importante por su abundancia y toxicidad es el ozono (O_3). Los niveles umbral de ozono, establecidos para la protección de la salud humana, la vegetación y los ecosistemas, suelen superarse en casi todos los países europeos. No parece que los oxidantes fotoquímicos distintos al ozono entrañen riesgos importantes para la salud o la vegetación a los niveles observados actualmente en el medio ambiente. Sin embargo, se sabe que, a concentraciones más elevadas, el peroxiacetilnitrato (PAN) produce irritación del aparato respiratorio y daños en la flora similares a los del ozono.

Al aumentar las concentraciones de NO_x a nivel mundial, aumenta el nivel habitual de ozono, por tanto el ozono sobre Europa se ve afectado por las emisiones de otros continentes. El ozono de la troposfera es también un factor relevante respecto al cambio climático. Se calcula que el ozono troposférico añade un 16 por ciento al efecto total de calentamiento provocado por los principales gases antropogénicos con efecto invernadero emitidos hasta hoy.

Los procesos de formación y los efectos de los oxidantes fotoquímicos son complejos e interactúan con otros problemas medioambientales, agravándose los efectos del ozono sobre la salud humana con la mezcla de los contaminantes que existen en el aire.

Debido al transporte de los oxidantes fotoquímicos a través de grandes distancias se necesita de un esfuerzo internacional para establecer políticas de reducción coherentes.

1.2 Formación del ozono

El ozono se forma en la troposfera y en la capa limítrofe contaminada, que se extiende desde el suelo hasta una altura comprendida entre los 100 y 3000 metros. El contaminante se forma por oxidación de COV y CO en presencia de NO_x y luz solar. En la capa limítrofe contaminada, los COV más reactivos actúan como principal "combustible" en este proceso, mientras que en áreas remotas el proceso predominante es la oxidación de CH₄ y CO. La formación de ozono suele verse limitada por la disponibilidad del catalizador NO.

Los procesos que dan como resultado estas pautas diversas de concentración del ozono son muy complejos. Las medidas para reducir su incidencia y gravedad pueden tener un efecto opuesto al esperado si no se conoce bien la fotoquímica del proceso. En entornos urbanos contaminados, por ejemplo, el NO recién emitido puede combinarse inmediatamente con el ozono y reducir su concentración. Debido a ésta y otras reacciones químicas, una reducción de las emisiones de NO_x puede dar lugar a un aumento de las concentraciones de ozono en las ciudades´.

En estas circunstancias, las concentraciones de ozono se rigen por los COV y son éstos los que se deben controlar para reducir las concentraciones de ozono. En áreas menos contaminadas, las emisiones de NOx deben controlarse más que las de COV. La situación puede llegar a ser aún más complicada si el "caldo" fotoquímico cambia y pasa de estar limitado por COV a estarlo por NOx cuando, debido a los procesos atmosféricos, la masa de aire se aleja de la zona urbana.

Está claro que el mero control de los COV o los NOx puede ser ineficaz a escala regional y transfronteriza; es necesario el control de ambos en todos los casos para reducir el problema. Existen más razones para la reducción de los NOx, dados los grandes efectos del NO₂ y PAN sobre la salud y la importancia de los NOx en los problemas de la acidificación y la eutrofización.

La acción de la luz solar sobre los COV y los NOx provoca la formación de otros muchos oxidantes fotoquímicos aparte del ozono, entre los que se incluyen el peroxiacetilnitrato (PAN), el ácido nítrico, los aldehídos secundarios, el ácido fórmico y diversos radicales. La información sobre las concentraciones y los efectos de estas sustancias es relativamente limitada. Dado que no se producen efectos significativos a las concentraciones actuales de estos oxidantes fotoquímicos, no se han establecido directrices internacionales para ninguno de ellos.

1.2.1 El efecto "fin de semana"

La consecuencia contraproducente de la reducción de las emisiones de NOx para el control del ozono en las ciudades queda de manifiesto por el "efecto fin de semana" indica que los niveles de ozono en áreas urbanas belgas eran significativamente mayores los fines de semana que otros días. Durante el verano, el nivel promedio de la nube de contaminación por la tarde era un 20 por ciento mayor los sábados y domingos que el resto de la semana.

Este efecto es el resultado del bajo nivel de emisiones de NOx durante el fin de semana en las ciudades belgas (un 30% menor que en días laborables). El análisis de los datos sobre Suiza indica un cuadro distinto, observándose los

fines de semana niveles menores y mayores que los demás días, dependiendo de las condiciones meteorológicas.

El aumento de las concentraciones que se observa los fines de semana es solamente el resultado de las reducciones iniciales y relativamente pequeñas de NO_x en ausencia de reducciones suficientes de COV. Con el fin de obtener niveles de ozono aceptables y contrarrestar la primera consecuencia contraproducente sería preciso reducir en mayor proporción las emisiones tanto de los NO_x como de los COV.

1.3 La salud y los efectos medioambientales

El ozono troposférico es un potente oxidante que produce efectos adversos en la salud humana. Estudios a corto plazo muestran que concentraciones de O₃ (especialmente en el verano) tienen efectos adversos en la función respiratoria, causando la inflamación pulmonar, insuficiencia respiratoria, asma y otras enfermedades broncopulmonares.

Varias investigaciones europeas han mostrado que la mortalidad diaria se incrementa con el aumento de la exposición al ozono. También hay nuevas evidencias que vinculan la exposición al ozono, a largo plazo, con mayores efectos de lo que se pensaba en cuanto al deterioro de la salud reproductiva y de la mortalidad.

Desde 2005, se han publicado varios análisis de cohorte sobre la exposición al ozono a largo plazo y mortalidad respiratoria. También hay evidencias en estudios sobre cohortes y mortalidad entre las personas con enfermedades previas (enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), diabetes, insuficiencia cardiaca, infarto, etc.). En este contexto, hay que señalar también el reciente informe de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC en inglés), organismo dependiente de la OMS, que ha clasificado la contaminación ambiental como carcinógeno del Grupo 1 (el nivel más alto de clasificación).

El ozono en el aire ambiente interior puede también reaccionar con otros componentes (formaldehído, acetaldehído y otros ácidos orgánicos) produciendo contaminantes de corta duración pero que resultan altamente irritantes y que también tienen efectos sobre la salud a largo plazo.

Altos niveles de O₃ también pueden dañar la vegetación, perjudicando la reproducción y el crecimiento de las plantas, lo que lleva a la reducción de la biodiversidad, disminución de crecimiento de los bosques y reducción del rendimiento de los cultivos agrícolas. El ozono disminuye el proceso de fotosíntesis, reduciendo la absorción del dióxido de carbono por la planta.

Los daños a los cultivos agrícolas causados por el ozono son un problema significativo en el sur de Europa que puede llegar a ser catastrófico para el sector agrícola. El daño por el ozono puede reducir tanto el rendimiento del cultivo y la calidad, como el valor de la cosecha. Hay cultivos más sensibles al ozono, como el algodón, la lechuga y los tomates.

El efecto del ozono en las plantas varía en función de diversos factores, como la edad de estas, los niveles de luz, humedad o las condiciones del suelo; pero los estudios indican que la combinación de niveles máximos de ozono y la duración de la exposición son los factores más importantes.

Nuevas evidencias científicas sugieren que el ozono y el nitrógeno pueden tener efectos sinérgicos y antagónicos sobre la salud de las especies y los procesos de los ecosistemas, y que pueden interactuar de manera impredecible, afectando a las comunidades vegetales. Además de sus impactos sobre la salud humana, vegetación y cultivos, al ozono se le considera actualmente como el tercer gas en importancia del efecto invernadero (después del dióxido de carbono y el metano).

1.4 Impactos de la exposición al ozono sobre la salud humana

Los efectos que tiene el ozono sobre la salud humana a las concentraciones que se observan en Europa son bastante inespecíficos y, en muchos casos, pueden tener causas distintas a la contaminación atmosférica.

Por tanto, no se puede determinar de forma directa la magnitud del impacto de la contaminación, si bien la proporción de casos atribuibles a ella puede calcularse mediante los datos relativos a la exposición de la población y los datos de estudios epidemiológicos sobre la relación entre exposición y efectos.

1.5 Tendencias de las concentraciones de ozono frente a los objetivos de calidad del aire

En condiciones climáticas de altas presiones, como las que se dan cada verano en muchos lugares de Europa, con cielos despejados, mayores niveles de radiación UV y temperaturas elevadas, suelen registrarse concentraciones de ozono superiores a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 100 ppb). Muchos de estos episodios duran varios días y afectan a muchos países al mismo tiempo.

Las concentraciones de ozono en núcleos urbanos son más variables respecto a su duración y extensión. Por ejemplo, en el centro de las ciudades, son más bajas que en las afueras y en las zonas rurales, debido principalmente a la captación de ozono por el NO procedente del tráfico. Durante estos episodios, los niveles de ozono pueden ser marcadamente elevados en las afueras de la ciudad y en los lugares hacia los que sopla el viento alrededor de las fuentes urbanas de precursores.

Esta elevación suele ser mayor en Europa meridional debido a los largos períodos de calor y a la mayor cantidad de luz solar. Sin embargo, en el sur de Europa los niveles máximos de ozono se dan tanto en los centros urbanos como en otras zonas.

La topografía y el clima predominantes pueden inducir circulaciones locales complejas como sucede con la brisa marina, que impulsen a los contaminantes hacia las zonas urbanas durante muchos días seguidos.

1.6 Objetivos de la calidad del aire

En la Directiva del Consejo sobre contaminación atmosférica por ozono (Directiva del ozono 92/72/CEE) se establecen los umbrales de concentraciones de ozono en la UE respecto al ozono.

La Directiva del Consejo en materia de valoración y gestión de la calidad del aire se elaboró para dar a este tema un enfoque más coherente en la Unión Europea. Esta directiva debe abrir paso a una serie de directivas hijas que tratarán cada una sobre uno o más contaminantes, incluido el ozono.

En el Convenio sobre contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia se emplea el concepto de "niveles críticos" para valorar los efectos del ozono sobre las cosechas y los bosques. El parámetro del efecto se calcula como la exposición acumulada de ozono superior a un umbral de 40 ppb (= 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), se expresa en partes por mil millones (ppb) durante una hora (h), y se denomina AOT40.

1.7 Tendencias de la concentración de ozono troposférico

La primera medida cuantitativa de la concentración de ozono en Europa se hizo cerca de París, entre 1876 y 1911. La concentración promedio de 24 horas se situaba entonces en cerca de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 10 ppmm).

Estas mediciones demostraron que el umbral actual de la UE para la protección de la vegetación (65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, = 33 ppb, promedio de 24 horas) se estaba superando durante menos del 1 por ciento del período total de las observaciones.

En la década de 1950, los niveles promedio de ozono en 24 horas habían alcanzado, en zonas rurales de Europa occidental, entre 30 y 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 15-20

ppb), y hasta $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 30 ppb) en la década de 1980. Simpson y cols. calcularon que por lo menos el 50 por ciento del aumento de ozono en este siglo es directamente atribuible a las emisiones antropogénicas europeas a escala regional.

Hoy, las concentraciones promedio diarias son dos veces superiores a las registradas durante la década de 1950. La mayor parte del aumento iniciado en ese decenio se debe al notable incremento de las emisiones de NO_x durante los últimos decenios. Se ha observado que las tendencias del ozono medido en la última década varían de forma significativa (tanto de magnitud como de signo), incluso en estaciones de observación próximas entre sí.

Estudios recientes sugieren que cualquier tendencia verdadera de los niveles de ozono puede ser enmascarada por las diferencias entre los instrumentos y procedimientos de medida que se emplean en cada estación de observación. En todo caso, es probable que la variación meteorológica de un año a otro dificulte el análisis de las tendencias inducidas por las emisiones hasta que se disponga de una serie de medidas de un período de tiempo suficientemente prolongado.

Respecto a las concentraciones de ozono en ambientes urbanos, solamente se dispone de datos históricos esporádicos, derivados de mediciones hechas con métodos sencillos. La vigilancia "moderna" del ozono en áreas urbanas se inició en la década de 1970 en Gran Bretaña, Alemania, Portugal, los Países Bajos y otros países de fuera de Europa.

Las mediciones de otras estaciones de observación urbanas de Europa noroccidental indican que, en los últimos 5-10 años, las cifras son parecidas a las de la zona central de Londres. Una estación de las afueras de Atenas (Liosia) mostró que las concentraciones promedio mensuales aumentaron una media del 15 por ciento al año, entre 1984 y 1989.

En 1987, los promedios mensuales en esta estación de observación empezaron a sobrepasar los $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 55 ppb), norma europea actual del promedio de 8 horas para la protección de la salud humana, y en 1988 este nivel se sobrepasó 140 días. Sin embargo, es preciso tener precaución cuando las

tendencias se derivan de observaciones hechas en estaciones situadas cerca de las fuentes de NO, como es el caso de las que se encuentran en zonas urbanas.

Las tendencias de los episodios de concentraciones altas de ozono en el ambiente urbano pueden ser muy importantes para valorar los efectos nocivos. No obstante, aunque anualmente se detectan en muchas estaciones de observación urbanas episodios de concentraciones que superan las directrices y los límites para la protección de la salud humana, las grandes variaciones meteorológicas interanuales pueden enmascarar otras tendencias originadas por los cambios en las emisiones de precursores.

1.8 Distribución en Europa

Las concentraciones nocivas de ozono son un problema que comparten casi todos los países europeos.

Las mediciones de las concentraciones de ozono en Europa muestran un gradiente creciente del noroeste al sudeste de Europa central. En verano, el promedio máximo diario está comprendido entre 60-80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 30-40 ppb) en el noroeste y 120-140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (= 60-70 ppb) en Europa central (Beck y Grennfelt, 1994). Desgraciadamente, la distribución de las estaciones de observación es muy desigual, al estar más concentradas en el noroeste de Europa, por lo que poco se puede decir sobre estas concentraciones en gran parte de las regiones mediterráneas o de Europa oriental.

1.9 ¿Cómo se puede combatir la contaminación por ozono?

Las concentraciones de ozono troposférico en Europa son hoy entre tres y cuatro veces superiores a las de la época preindustrial, sobre todo como resultado del gran incremento de las emisiones de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos procedentes de la industria y los vehículos, desde la década de 1950. La reducción de las concentraciones de ozono, en tanto que es un contaminante secundario, ha de realizarse necesariamente a partir de la

limitación en la emisión de sus precursores, principalmente óxidos de nitrógeno e hidrocarburos.

Sin embargo, el diseño de estrategias para combatir la contaminación fotoquímica es complejo, ya que la relación entre el ozono y aquellos compuestos a partir de los cuales se forma no es directa; ello significa que el descenso en las concentraciones de ozono no es necesariamente proporcional a las correspondientes reducciones en las emisiones de precursores, pudiendo traducirse incluso en un aumento neto de los niveles de ozono.

Por ello es necesario hacer una evaluación que permita la aplicación de estrategias de reducción adaptadas a cada zona. No es posible simplemente extrapolar a partir del análisis de las tendencias observadas la evolución esperable de las concentraciones de ozono, ya que la variabilidad en las reducciones de precursores puede alterar significativamente las previsiones. La evaluación de dichas estrategias ha de realizarse necesariamente mediante la aplicación de modelos matemáticos que simulen los procesos meteorológicos y las reacciones químicas.

Por otra parte, dado que el ozono es un problema de carácter global, es necesario que las medidas a adoptar tengan también un carácter general. En 1999 se firmó el Protocolo de Gothenburg, estableciendo unos techos de emisión para cuatro contaminantes: SO_2 , NO_x , VOC y NH_3 , que fueron negociados en base a los conocimientos científicos sobre los efectos de la contaminación y las opciones de reducción. En su redacción participó la Unión Europea, los países del Centro y Este de Europa, los Estados Unidos y Canadá.

Según las naciones unidas, para hacer frente al ozono superficial, se identificó un conjunto de siete acciones, que dependen de abordar las emisiones de metano, incluyendo:

El fomento del compostaje y otras medidas para reducir los residuos orgánicos que van a los rellenos sanitarios o vertederos;

La actualización de las obras de tratamiento de aguas para incluir la recuperación de gas;

Medidas para reducir las emisiones de metano procedentes de las industrias del carbón, petróleo y gas, incluyendo el corte de fugas de tuberías de gas de larga distancia, la promoción de la digestión anaeróbica de estiércol del ganado bovino y porcino;

La aireación intermitente de los campos de arroz continuamente inundados.

2 Estado del Arte

2.1 Ozono Total

Para la determinación de la cantidad total de ozono en una columna vertical atmosférica hechas desde superficie se emplean técnicas espectroscópicas de dispersión o filtros ópticos, siendo la más utilizada, la diseñada por Dobson (1963). El espectrofotómetro flobson, básicamente es un prisma doble monocromático que compara los valores de radiancia en dos longitudes de onda diferentes separadas unos 20 nm, en la banda de Huggins.

Las longitudes de onda empleadas para cada par de medidas, así como los coeficientes de absorción y de dispersión han sido estandarizadas por Komhyr (1972). Por otra parte, las observaciones mediante satélites para la estimación de ozono total incluyen la medida de la radiación solar ultravioleta reflejada por la atmósfera y la superficie, o bien, la medida de la emisión infrarroja de 9.6 μm por el sistema atmósfera-tierra. Los principios en los que se basa el método de medida son muy similares a los utilizados por los espectrofotómetros Dobson.

El promedio total de la cantidad de ozono en el planeta es aproximadamente 300 DU (Unidad Dobson; 1 DU = 2.5×10^{-3} cm de ozono en condiciones estándar de presión y temperatura), esta cantidad es equivalente a 8.1×10^{18} moléculas cm^{-2} en una columna vertical sobre el mar.

La cantidad de ozono total varía estacional y geográficamente existiendo, además, cambios locales e interanuales asociados a las situaciones meteorológicas y fluctuaciones a largo plazo en relación con la circulación

general, particularmente en la baja estratosfera. Los cambios en el ozono total podrían verse también afectados por los ciclos solares, la variación en la concentración de los constituyentes traza atmosféricos, u otras variables geofísicas (London, 1985).

La presión parcial de ozono tiene un máximo en la estratosfera media. En promedio, el 60% del ozono total se encuentra entre los 15 y 30 Km de altura, por lo que las variaciones de ozono total, reflejan principalmente las variaciones en esta capa. Ya que el tiempo de relajación fotoquímica para el ozono que se encuentra por debajo de los 30 Km es mayor que el tiempo de relajación debido a procesos de transporte estratosférico, la variación total del ozono en escala temporal del orden de meses, está fuertemente influenciada por los cambios en la circulación de la estratosfera baja y media.

Según un promedio anual, el ozono total tiene un mínimo de unas 260 DU en latitudes ecuatoriales aumentando hacia los polos en ambas latitudes alcanzando un máximo de 400 DU en latitudes subpolares. El máximo en altas latitudes es el resultado del transporte desde las regiones de producción primaria en la media y alta estratosfera ecuatorial hacia la baja estratosfera de las regiones polares donde hay un tiempo de relajación fotoquímica relativamente amplio.

Las variaciones de ozono total tienen una serie de componentes periódicas, siendo las más significativas las anuales, semianuales, cuasibienales (al menos en los trópicos), y posiblemente las asociadas a la actividad solar. De éstas, la más pronunciada es la variación anual, la cual presenta una fuerte dependencia latitudinal según han demostrado los estudios realizados por Hilsenrath y Schlesinger.

Además de las variaciones periódicas observadas, existen variaciones residuales no periódicas, tanto en datos diarios como en las medias mensuales, que son función de la latitud y la estación, y que varían con el tiempo. El aumento de la varianza con la latitud es mayor en el Hemisferio Norte que en el Sur.

La mayor contribución de estas variaciones procede de la capa estratosférica entre 15-30 Km, donde las grandes perturbaciones de la

circulación media en invierno están directamente asociadas a perturbaciones de escala local, particularmente para latitudes medias y subpolares.

Los mapas latitudinales y estacionales de la varianza del ozono son muy similares a los mapas de la varianza de variables meteorológicas tales como la presión, temperatura y viento en la media y baja estratosfera. Por otra parte existen cambios interanuales que en su mayor parte son, por el momento, inexplicables.

2.2 Perfiles de Ozono

El método estándar de medida de ozono en altura es el que utiliza ozonosondas electroquímicas del tipo Brewer/Mast o ECC. En el dispositivo Brewer/Mast, el ozono contenido en el aire, es bombeado hacia una solución de yoduro potásico con un cátodo de platino poroso y un filamento de plata como ánodo.

Aplicando una pequeña diferencia de potencial entre los electrodos se produce una corriente proporcional a la cantidad de ozono que reacciona con la solución.

Existen, en total, unas treinta estaciones de ozonosondeos con suficientes datos como para construir el diagrama altura/latitud de la presión parcial del ozono. El criterio mínimo utilizado para incluir a una estación en los promedios es que ésta tenga al menos dos años de registros y de esta forma eliminar cualquier variación de corto plazo en la media global.

La concentración de ozono es prácticamente constante en la troposfera, pero aumenta con la altura en la baja estratosfera hasta un máximo, el cual depende de la latitud y la estación. Sobre el nivel del máximo, la concentración disminuye casi exponencialmente con la altura a través la media y alta estratosfera y la baja mesosfera.

El máximo de ozono se encuentra en torno a los 25-27 Km en los trópicos y sobre los 18 Km en las regiones polares. La presión parcial de ozono a la altura del máximo es de unos 140 nb en los trópicos y de unos 220 nb en latitudes

polares durante la primavera. La razón de mezcla del ozono, tiene su máximo en los trópicos a una altura de 33-35 Km.

El análisis de los perfiles de ozono ha demostrado que la correlación entre el ozono total y la concentración de ozono a diferentes alturas tiene normalmente un máximo en torno a los 50-100 m para latitudes medias. Aproximadamente el 50% de la variación mensual del ozono total es debida a la variación en la concentración de ozono en estos niveles.

Existe una significativa variación estacional de la distribución vertical, que a su vez depende de la latitud.

Los perfiles promedios para cinturones latitudinales de 200 en el Hemisferio Norte durante Abril y Octubre, muestra que la presión parcial de ozono es aproximadamente constante en la base de la estratosfera aumentando rápidamente con la altura en la baja estratosfera. La altura del máximo de ozono disminuye con la latitud desde los 27 Km en los trópicos, a unos 18-20 Km en latitudes polares.

El análisis de las variaciones periódicas de la razón de mezcla en la estratosfera muestra que la amplitud de la variación anual es muy pequeña en el ecuador y que en todos los niveles se incrementa hacia el polo con un máximo en latitudes medias y subpolares.

Parece haber tres capas distintas en la estratosfera y la baja mesosfera que responden a tres mecanismos químico-físicos predominantes para su variación anual: la baja estratosfera (25-30 Km) donde la mayor influencia proviene de los procesos de transporte estratosféricos, a región entre los 30 y 35 Km. donde los efectos solares directos ejercen un control redominante en la variación del ozono y la capa por encima de los 35 Km (40-65 Km), donde la influencia de la temperatura en la fotoquímica del ozono rige las concentraciones de éste.

2.3 Ozono troposférico

El conjunto de medidas del ozono troposférico es relativamente grande, no obstante, la mayoría de éstas se han realizado en superficie, lo cual no permite una valoración fiable de la distribución global de este gas traza en la troposfera.

Los datos deseables, serían aquellos que se obtuvieran a partir de ozonosondas pero, desgraciadamente, éstas no proporcionan registros continuos lo que imposibilita el estudio de las variaciones diurnas, los cambios asociados a las situaciones sinópticas y los efectos a largo plazo tales como la tendencia estacional.

Por otro lado, las medidas horarias proporcionan información sobre los efectos de acumulación a pequeña escala.

Los estudios más exhaustivos sobre el comportamiento del ozono troposférico en distintas regiones del mundo, han sido realizados por el Instituto Max Planck de Acronomia la República Federal Alemana (Fabian y Pruchniewicz, 1977; Schmitt, Eclireiber y Levin, 1988) y por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) a través del Climatic Monitoring and Diagnostic Laboratory (CMDL) de los Estados Unidos (Oltmans, 1981; Oltmans y Komhyr, 1986).

Estos dos centros, emplean instrumentos de medida de ozono superficial para obtener la distribución latitudinal de este gas en la troposfera. Por otra parte, el Atmosphere/Ocean Chemistry Experiment IAEROCE) ha comenzado desde 1988 a realizar medidas para determinar la contribución que tienen los continentes que rodean el Atlántico Norte sobre la composición química y transformación de aerosoles y gases atmosféricos sobre dicha región.

La red del Instituto Max Planck se extiende a lo largo de un meridiano, próximo a los 20°E, entre los 70°N (Tromsd. Noruega) y los 34°S (Hermanus, Sudáfrica), si bien, los datos suministrados por esta red infravaloran la generación fotoquímica, lo cual debe ser tenido en cuenta.

Las medidas de ozono del programa AEROCE comenzaron en octubre de 1988 en Bermudas y en abril de 1989 en Barbados. En Mace Mead (costa Oeste de Irlanda), los datos de ozono se vienen registrando desde 1987 por el UK. Department of Environment mediante el programa ALE (Atmospheric Lifetime Experiment) en cooperación con Peter Simmonds (1991), y en Izaña (Tenerife) por el Instituto Nacional de Meteorología (INM) y el Umweltbundesamt de Alemania.

El programa del CMDL de NOAA, posee medidores superficiales de ozono desde hace años situados en cinco observatorios, Barrow (Alaska, 71°N), Mauna Loa (Hawaii, 19.5°N), Samoa (14°S) y Polo Sur, todas ellas situadas en las proximidades del meridiano 160°W, siendo la variabilidad estacional una de las características más importante del comportamiento del ozono superficial en las estaciones del CMDL.

En el cálculo de las fuentes de ozono troposférico, ha de tenerse en cuenta la relación de fase entre el ciclo estacional del ozono de la baja estratosfera y la variación estacional en superficie.

También es importante determinar la representatividad de las medidas superficiales a la hora de establecer el ciclo estacional en la troposfera libre. Sin embargo, el principal inconveniente que se encuentra a la hora de modelizar los resultados, es que hemos de suponer que la concentración de ozono en la capa límite planetaria (PaL) refleja adecuadamente el valor de la concentración de ozono en la troposfera libre.

En lo que se refiere a los ozonosondeos, el primer estudio exhaustivo fue realizado por Chatfield y Harrison (1977). Estos autores recogen más de 700 ozonosondeos en seis estaciones cercanas a los 75°W entre 9 y 53°N, sin embargo, en el hemisferio Sur los datos son bastante menos abundantes, excepto en casos aislados como Aspendale (Australia). Estos autores han discutido las diferencias entre los resultados para los dos tipos de sondas usadas hasta ahora.

Sus estudios sugieren que las concentraciones medidas a partir de ozonosondas quimicoluminiscentes pueden ser sistemáticamente menores (hasta un 50%) que los valores obtenidos por las sondas electroquímicas, de uso

más frecuente en la actualidad, lo cual supone un serio inconveniente a la hora de modelizar los resultados.

No obstante, recientemente las sondas de tipo electroquímico son objeto de mejoras técnicas que conduzcan a una mayor calidad de los datos.

Los resultados principales obtenidos a partir de ozonosondas muestran que en el nivel de 200 mb, aparece un fuerte máximo anual entre finales del invierno y principio de la primavera para distintos observatorios. Este resultado, se debe al efecto combinado del transporte desde la estratosfera y el hecho de que la altura promedio de la tropopausa es menor durante esta época del año.

La variación estacional en 800 mb no sigue la misma pauta para los dos hemisferios.

Mientras que los datos del Hemisferio Norte varían en un factor 2 entre el final del verano y el comienzo del invierno, en el Hemisferio Sur, casi no existe ciclo estacional.

En lo referente a las concentraciones de ozono superficial, los valores promedio registrados durante el verano se encuentran entre 30 y 50 ppb en áreas rurales de los Estados Unidos y Europa, mientras que el máximo diario de concentración es de unos 45 a 65 ppb, dichas concentraciones están influenciadas significativamente por producción fotoquímica de ozono, asociada a las emisiones de NO_x y CO.

La persistencia de altas concentraciones de ozono durante la primavera y el verano ocurre únicamente en áreas continentales situadas en latitudes medias del Hemisferio Norte. Sin embargo, en regiones situadas lejos de los núcleos de actividad industrial, la concentración de ozono es máxima a finales del invierno y primavera, disminuyendo en verano y otoño.

La diferencia en el comportamiento estacional del ozono superficial no puede ser atribuida únicamente al gradiente latitudinal o a las diferencias hemisféricas, ni tampoco a las variaciones de la fuente estratosférica, las cuales no explican el máximo veraniego entre 53°- 55°N.

Por otro lado, tanto el comportamiento estacional como los incrementos observados indican la existencia de influencia antropogénica que se extendería

desde aproximadamente 30°a 75°N en la troposfera media, variando según las características de los mapas de circulación.

Estos resultados indican que la concentración de ozono en latitudes medias y altas del Hemisferio Norte están influenciadas significativamente por producción fotoquímica asociada a la emisión de NO_x hidrocarburos y CO procedentes de la combustión de combustibles fósiles. El ozono sobre los continentes tropicales podría estar también influenciado por las emisiones procedentes de la combustión de biomasa vegetal.

En el momento actual, el comportamiento estacional del ozono troposférico, está razonablemente bien caracterizado en latitudes medias continentales del Hemisferio Norte, no obstante, las medidas a largo plazo son escasas, incluso en Europa y Estados Unidos, siendo especialmente escasas en los trópicos y subtrópicos.

Si consideramos la química troposférica fundamental en el balance de ozono, resulta evidente que hay que realizar un esfuerzo considerable para determinar la climatología global del ozono, lo cual pasa por el establecimiento de una adecuada red de estaciones de medida.

Dicha red deberá medir ozono a largo plazo con instrumentos bien calibrados situados en lugares representativos. Son necesarios, además, medidas de las especies que afectan al ozono, tales como NO_x, hidrocarburos y CO para poder demostrar el papel de la fotoquímica en la distribución del ozono, mediante el desarrollo de sofisticados modelos químicos y dinámicos para comprobar los efectos de la combustión sobre el ozono troposférico.

De cualquier forma, hay que tener en cuenta que cualquier conjunto de medidas regionales o locales están fuertemente perturbadas por el paso de frentes y por procesos significativos a mesoscala, tales como las tormentas, brisas marinas y forzamientos orográficos.

3 Objetivos y trabajos futuros

Desarrollar un ensayo que muestre la concentración a nivel de suelo del ozono con un método económico y un fotómetro sencillo para usar por alguien sin una alta experiencia.

Primero se validará el método analítico seleccionado, para ello se procederá a la realización del experimento según la bibliografía, cuando se compruebe que los resultados obtenidos son acordes a las necesidades para nuestro TFM, se podrá pasar al siguiente objetivo.

Para realizar el muestreo se necesitará un sistema de bombeo que constará de una válvula de aguja, y una bomba de un acuario, tubo de teflón, y una cápsula para realizar el borboteo. Los reactivos utilizados en esta parte serán: KI, H_3BO_3 , H_2O_2 y almidón. El H_3BO_3 sirve para tamponar la disolución de KI y el H_2O_2 para eliminar alguna traza de contaminante que pueda existir.

Las pasos que tendrán lugar en nuestro experimento serán:

- Borbotear aire a la disolución tampón de KI durante 30 minutos
- Transferir la disolución a un tubo de ensayo
- Añadir almidón para cambiar la absorbancia a una región visible del espectro
- Sumergir el tubo de ensayo en agua helada 10 minutos y después en agua a 25 °C 10 minutos

Una vez realizado este proceso, se podrá pasar al segundo objetivo que es el desarrollo de un fotómetro para la medida de ozono; portátil, económico y de uso sencillo.

Para ello se necesita un tubo cilíndrico graduado con un diodo verde LED, y una fotocélula de CdS en la parte inferior, también un recipiente negro para envolver el aparato y que genere oscuridad. El fotómetro constará de tres partes, la parte media e inferior (LED, tubo y fotocélula), que serán una sola, y la parte superior (LED) que se podrá abrir y cerrar para sacar el tubo y volverlo a meter sin dificultad.

El LED emite a una longitud de onda de 562 nm –cercano a la máxima absorbancia del I_3^- la respuesta será dada por la resistencia de la fotocélula, que será medida con un polímetro.

Por último, el tercer objetivo será verificar el correcto funcionamiento del equipo y sus posibles interferencias, es decir, comprobar que el método es robusto y estable, y que los resultados son lo más ajustados posibles a la realidad, si esto no fuera así, se volvería a realizar el experimento, hasta encontrar el fallo y subsanarlo.

Debido al carácter práctico del trabajo, una posible opción para sacarle un buen rendimiento al mismo sería la de utilizarlo como práctica tanto en universidades como en institutos, y así familiarizar a los alumnos con los distintos contaminantes atmosféricos, debido a ello, la parte experimental será redactada de manera que pueda utilizarse como informe y guía para una futura práctica.

4. Estudio experimental y cálculos

4.1 Disoluciones requeridas

4.1.1 Materiales utilizados

- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitado de diferente volumen 150 ml, 1000 ml...
- Tubo cilíndrico de 10 ml
- Pipetas 5 ml 10 ml
- Micropipetas 1000 microlitros y 5000 microlitros
- Botella 1000 ml ámbar
- Botella 100 ml
- Productos de laboratorio (guantes, papel higiénico, paleta, agitador magnético...)

4.1.2 Reactivos utilizados

- Ácido Bórico H_3BO_3
- Yoduro Potásico KI
- Yodato Potásico KIO_3
- Peróxido de Hidrógeno H_2O_2
- Almidón soluble
- Ácido Sulfúrico 0.1 M H_2SO_4
- Agua destilada

4.1.3 Riesgos de los reactivos

La mayoría de las operaciones incluyen reactivos diluidos, no siendo estos peligrosos. Sin embargo, todos los agentes químicos son irritantes, así que la utilización de gafas protectoras será necesaria. Además, la disolución 0.1 M de

Ácido Sulfúrico es corrosiva, y el Yodato Potásico es un oxidante fuerte. Por tanto se utilizarán guantes y bata de laboratorio para una eficiente seguridad.

4.2 Preparación de los reactivos

4.2.1 Disolución 0.001% H₂O₂

Propósito de la disolución: El Peróxido de Hidrógeno se utiliza para oxidar las trazas de contaminantes que puedan interferir en la reacción del ozono con el yoduro o reducir el triyoduro a yoduro.

Los pasos seguidos son:

1. Introducir 0.1 ml al 30 % de H₂O₂ en un vaso de precipitados de 25 ml. Diluir a 10 ml con agua destilada. Agitar.

2. Transferir 3.5 ml de la disolución preparada en el paso 1 en un vaso de precipitados de 150 ml, diluir a 100 ml con agua destilada. Agitar.

Esta disolución debe ser preparada el día que se añadirá a la disolución de KI.

4.2.2 Disolución reguladora de KI

Propósito de la disolución: la muestra de aire será borboteada a través de 10 ml de esta disolución. El ozono oxida el yoduro a triyoduro. El triyoduro es determinante de la concentración de ozono.

Una disolución tampón o amortiguadora es aquella que mantiene un pH casi constante cuando se le añaden pequeñas cantidades de ácido o de base. Las disoluciones tampón se preparan disolviendo un ácido débil (HA) y una sal que contenga a su base conjugada (A⁻) o bien disolviendo una base débil (B) y una sal del ácido conjugado (HB⁺). La acción reguladora de un tampón se debe a la presencia de un par ácido-base conjugado débil, que puede actuar como fuente o sumidero de protones.

1. Poner aproximadamente 700 ml de agua destilada en un recipiente de 1000 ml, Disolver 6.2 g de Ácido Bórico en agua destilada. Calentar el recipiente para acelerar la disolución del ácido, tras esto, enfriar a temperatura ambiente con un baño de agua.

2. Cuando la disolución esté enfriada, añadir 10 g de Yoduro Potásico y disolver. Añadir 1 ml de la disolución de H_2O_2 , diluir a 1 L con agua destilada. Agitar.

3. Transferir la disolución a una botella ámbar y cerrarla, etiquetarla y poner la fecha en que se creó. Dejar la disolución reposar durante una hora antes de utilizarla para que el H_2O_2 haga efecto.

La vida media de esta disolución es aproximadamente de 2 semanas, tras este período, se producen elevadas concentraciones del ion yoduro.

4.2.3 Disolución de Almidón

Propósito de la disolución: el almidón forma un complejo azul coloreado con el triyoduro. La intensidad del color significa que bajas cantidades de triyoduro se detectan con un fotómetro visible.

1. Mezclar 0.2 g de almidón con 2 ml de agua destilada en un vaso de precipitados

2. Diluir la pasta generada con agua en ebullición y trasladar el volumen a 100 ml. Calentar la disolución hasta que la mezcla esté transparente. Se podrá utilizar un microondas.

3. Enfriar la disolución

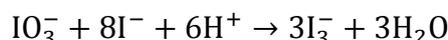
4. Una vez que esté fría, transferirla a una botella y cerrarla.

La disolución puede ser atacada por organismos aerotransportados y debe ser preparada fresca cada semana.

4.2.5 Disoluciones estándar de Triyoduro

Propósito de las disoluciones: Cada disolución tendrá una concentración conocida de triyoduro para poder calibrar el fotómetro.

Se preparará una serie de disoluciones con concentraciones de triyoduro diluyendo una disolución en stock de triyoduro. Esta disolución en stock se prepara por la oxidación de yoduro en triyoduro con una cantidad de yodato conocido. La reacción será:



El yodato es el reactivo limitante, así que la concentración debe ser conocida con precisión.

1. Pesar exactamente 0.5 g de KIO_3 . Transferirlo a un matraz de 100 ml. Añadir 80 ml de agua destilada. Mezclar, enrasar, mezclar otra vez.
2. Transferir 5 ml de la disolución de yodato preparado en el paso 1 en un matraz de 100 ml. Añadir 50 ml de agua destilada. Añadir después, 0.5 g de KI y 10 ml 0.1 M de H_2SO_4 ¹. Enrasar con agua destilada y remover bien.
3. Transferir 5 ml de la disolución preparada en el paso 2 a un matraz de 100 ml. Enrasar con disolución tamponada de KI y agitar bien.
4. Transferir 5 ml de la disolución preparada en el paso 3 a un matraz de 100 ml. Enrasar con disolución tamponada de KI y agitar bien.
5. Transferir 4 ml de la disolución preparada en el paso 4 a un matraz de 25 ml. Enrasar con disolución tamponada de KI y agitar bien.

¹ Para el H_2SO_4 0.1 M: Se añade 549 μL de H_2SO_4 98 % en un matraz con agua destilada a la mitad de su capacidad, lo remueves, enrasas y lo vuelves a agitar.

6. Repetir el paso 5. Una vez transfiriendo 8 ml de disolución preparada en el paso 4 a un matraz de 25 ml y otra añadiendo 12 ml de la disolución preparada en el paso 4 a otro matraz de 25 ml. Enrasar con disolución tamponada de KI y agitar bien.

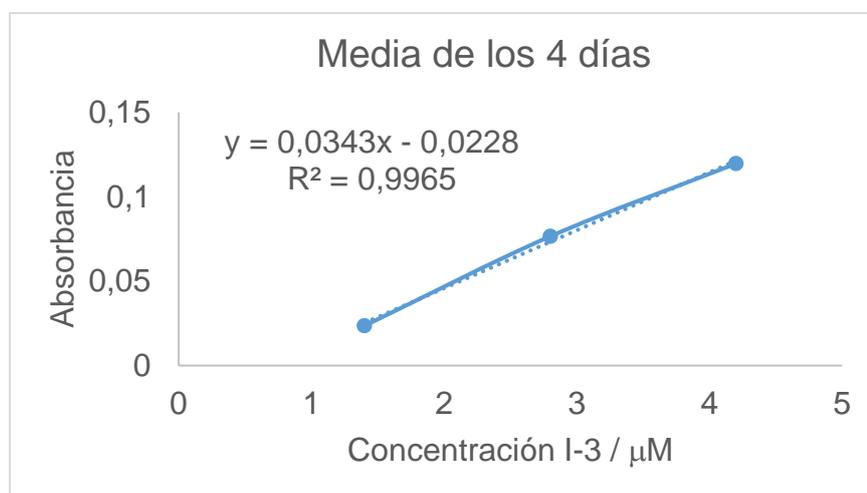
Ahora se tendrán 3 disoluciones estándar con concentraciones conocidas del ión yoduro, 1,4 μM , 2,8 μM y 4,2 μM . Si se analizan estas muestras como si hubieran sido tomadas del aire atmosférico (apartado 4.7.1), se podrá construir una recta de calibrado en la que se tendrá en un eje la absorbancia, y en otro la concentración.

El ensayo se llevó a cabo 4 veces en 4 días diferentes (ver Anexo I) para tener una media que se asemejara a la realidad, el resultado fue el siguiente:

Media 4 días

	1	2	3
Rblanco	6150 Ω	6150 Ω	6150 Ω
Rmuestra	6492,5 Ω	7335 Ω	8100 Ω

Se obtiene la siguiente recta de calibrado:



La ecuación de la recta es:

$$y = 0.0343x - 0.0228$$

4.3 Aparato muestreador

En la Figura 1 se puede ver el sistema empleado para muestrear aire, aunque esta foto fue tomada con un generador de ozono artificial que actúa como “atmósfera”.



Figura 1. Sistema utilizado para muestrear

El aire es circulado por un tubo el cual debe ser de teflón para que no reaccione con el ozono, el final del tubo conecta con un borboteador que contiene la disolución tamponada de KI. El borboteador se puede observar en la figura X.X. Por último, un tubo de teflón se conecta por el otro agujero del borboteador y se conecta a la bomba, este tubo no hace falta que sea de teflón, ya que la propia disolución tamponada absorbe el ozono de la corriente de aire. Es importante que el tubo que va hacia la bomba no entre en contacto con la disolución tamponada para evitar que el líquido pueda entrar a la bomba.



Figura 2. Borboteador

El caudal se matienen a 620 ml/min (ver apartado X.X)

4.4 Bomba

4.4.1 Materiales utilizados

- Bomba de acuario
- Tubos de teflón
- Recipiente de plástico
- 3 pasamuros

4.4.2 Descripción

Desafortunadamente, la mayoría de las bombas de acuario no posee una entrada de aire, por lo tanto aspiran el aire del propio en el ambiente, esta condición desfavorable de la bomba se neutraliza enclaustrándola en un recipiente estanco en el que solo pueda entrar y salir aire por dos puntos.

Se puede observar el mecanismo empleado en la Figura 3.

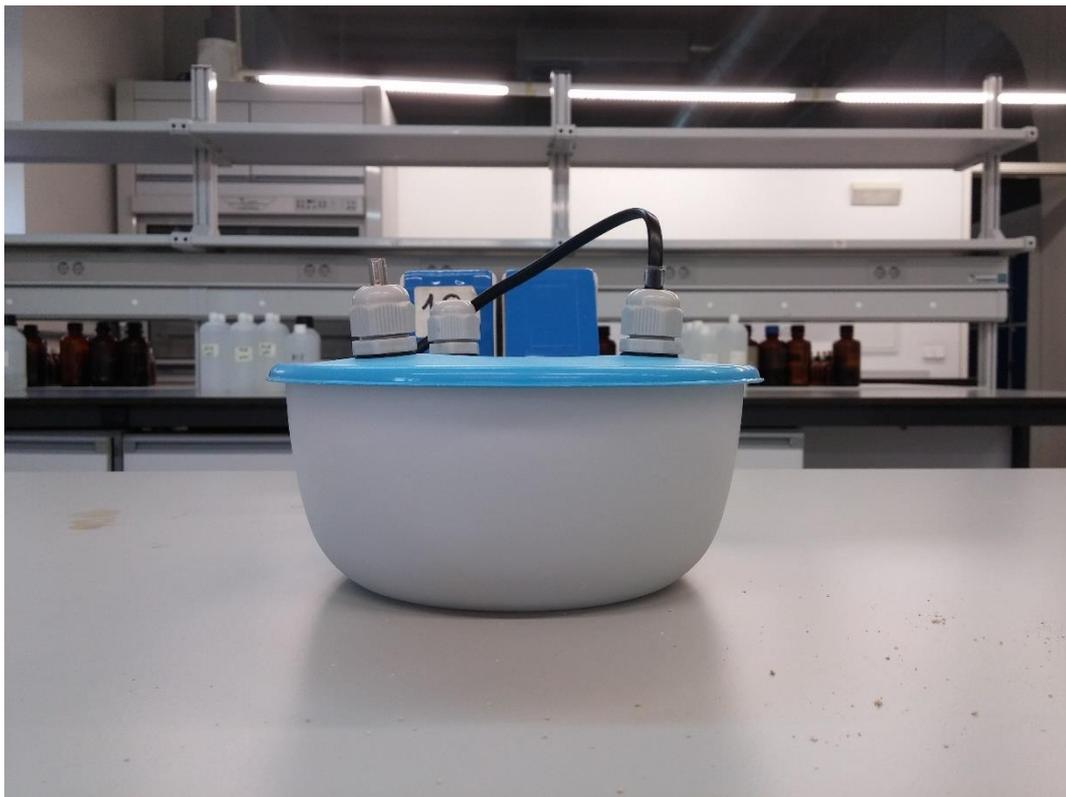


Figura 3. Recipiente estanco que contiene la bomba de acuario

Se han hecho tres agujeros, uno para la salida de aire, otro para la entrada y el tercero para la salida de la corriente, para que fuera estanca, se han necesitado de 3 pasamuros como se puede observar en la Figura 3.

Por si la utilización de pasamuros no hubiera sido suficiente se hubiera optado por sellar los agujeros con silicona.

Este sistema eficaz y barato produce una corriente estable de caudal de aire. Sin embargo, este caudal deberá ser revisado periódicamente para su correcto funcionamiento, y recalibrarlo si es necesario, como se explica más adelante en el siguiente apartado.

Para la correcta comprensión de lo explicado anteriormente se muestra en la figura 4 y esquema más detallado.

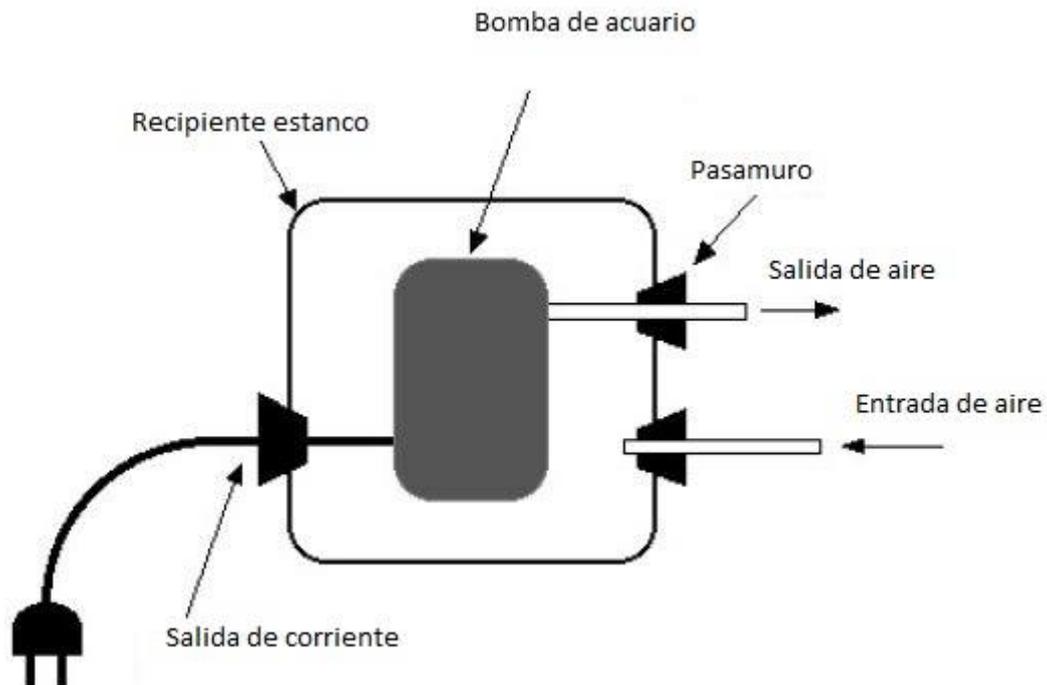


Figura 4. Esquema detallado de la bomba y recipiente

4.5 Calibración del caudal

En la Figura 6 se muestra el aparato utilizado para calibrar el caudal de la bomba. Se conectó el contador a la salida de aire de la bomba y se dejó circulando 12 horas, tras esto, y con los cálculos siguientes se determinó el caudal que la bomba posee:

7:10 h -> 3.038 m³

19:10 h -> 3.485 m³

En 12 h: 0.447 m³

$$\frac{0,447 \text{ m}^3}{12 \text{ h}} * \frac{10^6 \text{ ml}}{1 \text{ m}^3} * \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 620 \text{ ml/min}$$



Figura 6. Contador utilizado para calibrar el caudal de aire

4.6 Construcción del Fotómetro

4.6.1 Materiales utilizados

- Colorímetro NESSLER 50 ml VQI trimex
- LED verde: 12.678/5/V/C Led 5mm, Verde, alta luminosidad, 1700 mcd, 120° capsula color cristal
- LDR Fococélula encapsulada, 20-50K
- Polímetro
- Fotómetro

4.6.2 Descripción

El fotómetro utilizado en este trabajo está compuesto por un tubo de 50 ml graduado y una luz verde emitida por el LED situado encima que atraviesa el mismo e incide en la fotocélula receptora de CdS, situada debajo de él. El diseño garantiza una longitud de trayectoria de 17 cm (ver Figura 7). Estos componentes están reunidos en una caja que permite obtener oscuridad. (ver figura 8).

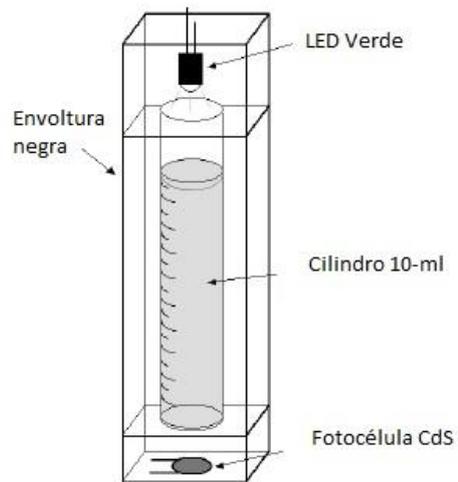


Figura 7. Esquema del Fotómetro

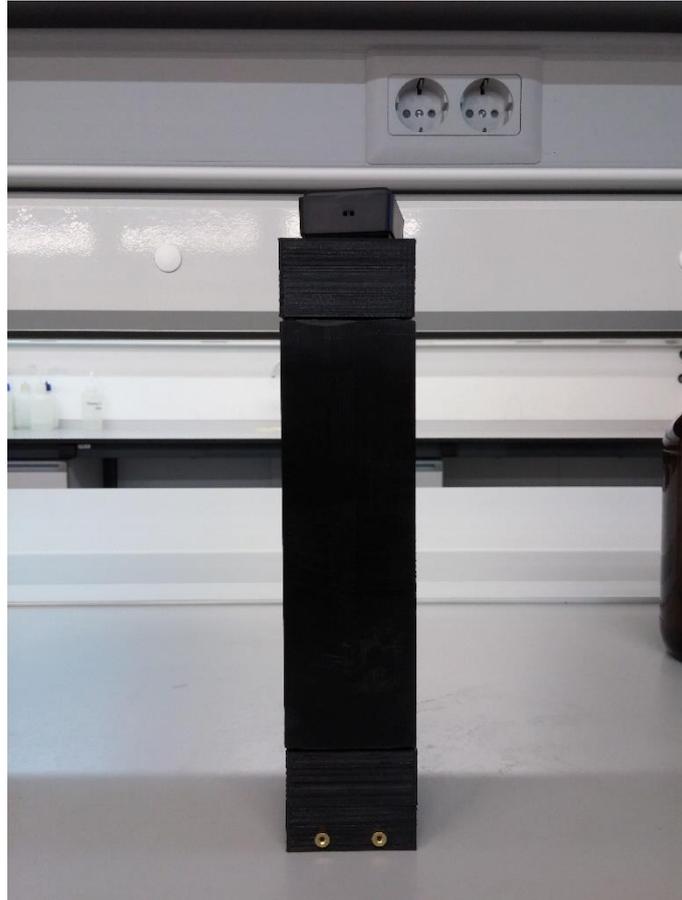


Figura 8. Fotómetro real

4.6.3 Fuente de luz y componentes electrónicos asociados

La fuente de luz necesita tener una señal estable con una longitud de onda cercana al máximo pico de absorción del complejo formado por el yoduro y el almidón. Se ha utilizado el siguiente LED verde: 12.678/5/V/C Led 5mm, Verde, alta luminosidad, 1700 mcd, 120° capsula color cristal con una emisión máxima de 562 nm. El LED obtiene la energía con un simple circuito que se muestra en la Figura 9. Es necesario que transcurran 5 minutos desde el encendido del LED para que se caliente y emita una luz con una intensidad estable.

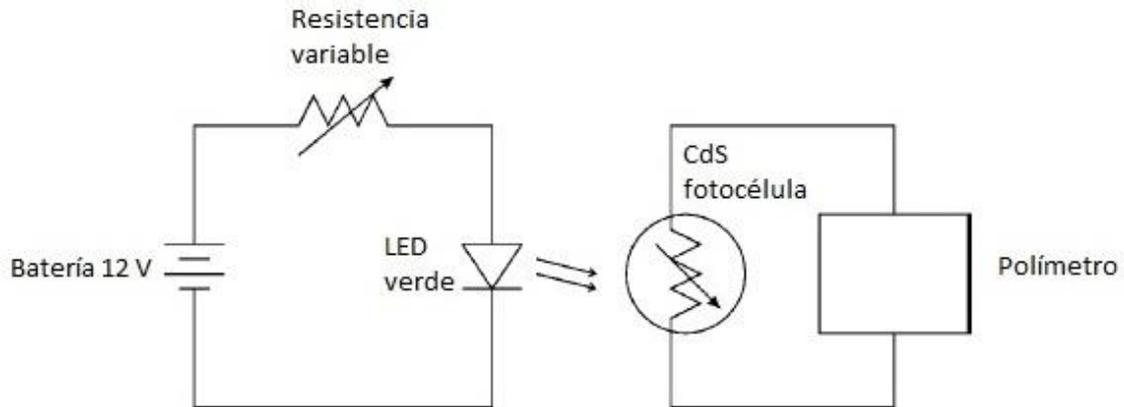


Figura 9. Esquema del circuito utilizado

4.6.4 Detector y componentes electrónicos asociados

Se utiliza una fotocélula de CdS como detector, tiene una resistencia que es inversamente proporcional a la intensidad de luz generada por el LED. La resistencia de la fotocélula se mide con un polímetro. La resistencia cuando el tubo de muestras tenía en su interior 10 mL

4.6.5 Pruebas para determinar el mejor LED y LDR

Se propusieron una cantidad de 5 LED y y 5 Fotocélulas diferentes para realizar el experimento, tras probar cada LED con cada fotocélula y cada ensayo hacerlo con el tubo de muestra con 25 mL de agua destilada vacío y sin tubo, y teniendo en cuenta que el voltaje era de 3,22 V, se obtuvieron estos resultados:

LED 1	Tubo	Tubo 25	Sin tubo
	Resistencia (Ω)	mL Resistencia (Ω)	Resistencia (Ω)
Fotodiodo 1	649	559	1563
Fotodiodo 2	1592	1281	3600
Fotodiodo 3	1511	1230	4350
Fotodiodo 4	2801	2470	6310
Fotodiodo 5	802	857	2260

LED 2	Tubo	Tubo 25	Sin tubo
	Resistencia (Ω)	mL Resistencia (Ω)	Resistencia (Ω)
Fotodiodo 1	300	246	677
Fotodiodo 2	664	544	1569
Fotodiodo 3	556	435	1622
Fotodiodo 4	1178	995	2680
Fotodiodo 5	425	344	957

LED 3	Tubo	Tubo 25	Sin tubo
	Resistencia (Ω)	mL Resistencia (Ω)	Resistencia (Ω)
Fotodiodo 1	1089	815	3480
Fotodiodo 2	2320	1650	7830
Fotodiodo 3	2900	1705	12700
Fotodiodo 4	5320	3570	15700
Fotodiodo 5	1847	1224	5730

LED 4	Tubo	Tubo 25	Sin tubo
	Resistencia (Ω)	mL Resistencia (Ω)	Resistencia (Ω)
Fotodiodo 1	508	464	1220
Fotodiodo 2	1104	1012	2750

Fotodiodo 3	1088	973	3280
Fotodiodo 4	2130	1806	5310
Fotodiodo 5	729	640	1813

LED 5	Tubo	Tubo 25	Sin tubo
	Resistenci a (Ω)	Resistenci a (Ω)	Resistenci a (Ω)
o 1 Fotodiod	295	263	648
o 2 Fotodiod	621	589	1430
o 3 Fotodiod	521	491	1389
o 4 Fotodiod	1174	1083	2520
o 5 Fotodiod	401	387	867

Debido a los resultados obtenidos, la combinación que mayor señal proporcionaba era el resaltado en verde de las tablas; LED 3 y fotocélula 4.

4.6.6 Celda muestreadora

La celda muestreadora, a partir de ahora celda, es un tubo Colorímetro NESSLER 50 ml VQI trimex, se rellena con 10 ml de la muestra a testear, distancia de la trayectoria óptica es de 17 cm.

4.6.7 Alojamiento para el Fotómetro

Se construyó un alojamiento para sostener el LED, la celda, y el detector. También sirve para bloquear la luz externa y proveer oscuridad, el alojamiento consta de 3 piezas: Tapa, cuerpo y tapa de abajo (Ver Anexo III).

- La tapa, que sirve para mantener el LED, contiene dos agujeros para poder sacar las patas del mismo y poder conectarlo a la corriente, es

una pieza que se puede quitar y poner para facilitar el uso del aparato, y poder introducir y sacar la celda.

- El cuerpo, que sirve para mantener la celda, está dividido en dos partes, para facilitar y posee unas aberturas a los lados para poder realizar pruebas colorimétricas radialmente.

- La tapa de abajo, que sirve para mantener la fotocélula, es una imagen especular de la tapa de arriba.

En el Anexo III se pueden observar los planos de lo comentado anteriormente.

4.7 Protocolo para la medición

4.7.1 Muestrear aire atmosférico

Para tomar muestras de aire atmosférico se deberán seguir los siguientes pasos:

1. Transferir 10 ml de disolución reguladora KI al tubo colorimétrico
2. Armar el borboteador
3. Encender la bomba
4. Chequear que el aire hace que la disolución borbotee
5. Dejar borbotando el tiempo que se estime oportuno, en este caso, 7 h, las horas de Sol, donde más ozono debe haber
6. Apagar la bomba tras este período de tiempo
7. Traspasar la disolución borbotada a una botella de cristal, etiquetarla y medir la presión y temperatura del día.

4.7.2 Analizar disoluciones de KI después de su exposición a la Atmósfera

Nota: Este procedimiento describe el análisis de una única muestra, sin embargo, cada muestra debe ser analizada tras medir el blanco, y poder realizar la recta de calibrado.

1. Encender el fotómetro y esperar el tiempo oportuno para que el LED se caliente
2. Transferir la disolución borbotada de la botella a un tubo de 10 ml, si hay menos de 10 ml debido a la evaporación durante el borbotado añadir más disolución KI
3. Añadir 1 ml de almidón. Tapar y remover.
4. Poner el tubo en un baño de agua helada durante 10 minutos.
5. Tras esto poner a temperatura ambiente otros 10 minutos.
6. Llenar la celda, con 10 ml de lo obtenido tras realizar los pasos anteriores.
7. Insertar la celda en el fotómetro y medir la respuesta.

4.7.3 Determinar la concentración de ozono de lo muestreado

A) Calcular la absorbancia de la disolución muestreada

Primero se deberá calcular la absorbancia de la muestra, que vendrá definida por:

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_{\text{blanco}}}{I_{\text{muestra}}}\right)$$

I_{muestra} es la intensidad de la luz que pasa a través de la celda e I_{blanco} es la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra blanco.

El detector del fotómetro tiene una resistencia eléctrica que es inversamente proporcional a la intensidad de la luz. Por tanto, la relación de intensidad será igual a la relación de resistencias por la siguiente expresión:

$$\frac{I_{\text{blanco}}}{I_{\text{muestra}}} = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{blanco}}}$$

Donde R_{muestra} es la resistencia de la fotocélula medida cuando la muestra se pone en el fotómetro y R_{blanco} es la resistencia cuando el blanco es puesto en el fotómetro. Así, combinando las dos anteriores ecuaciones queda:

$$A = \log\left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{blank}}}\right)$$

Ejemplo de cálculo:

En una medida realizada en el laboratorio se obtuvo para la disolución blanco una resistencia de 6.4 k Ω y la disolución muestra 8.6 k Ω , la absorbancia será entonces:

$$A = \log\left(\frac{8.6 \text{ k}\Omega}{6.4 \text{ k}\Omega}\right) = 0.128$$

B) Cálculo de la concentración de Triyoduro

Previo a la toma de muestras atmosféricas, una serie de disoluciones patrones del ión triyoduro se deben analizar para calibrar el instrumento. La importancia es que se determine la relación entre la absorbancia de la muestra y la absorbancia de la muestra.

En las pruebas realizadas, se obtenían gráficas de A vs $[I_3^-]$. Por tanto, la concentración de I_3^- está relacionada con la absorbancia mediante la siguiente ecuación:

$$A = k[I_3^-] + \text{cte}$$

Donde k es una constante proporcional a la pendiente de la recta. Esta ecuación reordenada quedará:

$$[I_3^-] = \frac{A}{k}$$

De acuerdo a las leyes de Beer, la constante proporcional vendrá dada por $k = \epsilon b$, donde ϵ es la absorptividad molar y b la longitud del camino óptico

Si esas variables son conocidas, entonces la concentración de triyoduro se puede determinar según:

$$[I_3^-] = \frac{A}{\epsilon b}$$

Ejemplo de cálculo:

Usando los siguientes parámetros, $A = 0.128$, $\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y $b = 17 \text{ cm}$, la concentración de triyoduro será:

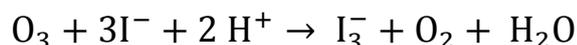
$$[I_3^-] = \frac{0.128}{21000 \cdot 17} = 3.58 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

C) Cálculo de los moles de ozono partiendo de la concentración de triyoduro

Los moles de I_3^- vendrán determinados por la multiplicación de su concentración y el volumen de la disolución de muestra:

$$\text{moles } \text{I}_3^- = V_{\text{muestra}} \cdot [\text{I}_3^-]$$

Si se asume que todo el I_3^- se forma exclusivamente por la siguiente reacción:



Entonces, los moles de O_3 son iguales a los moles de I_3^- producidos. Por tanto:

$$\text{moles } \text{O}_3 = V_{\text{sample}} \cdot [\text{I}_3^-]$$

Ejemplo de cálculo:

Para 10 ml de disolución de muestra se tienen $[\text{I}_3^-] = 3.58 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, los moles de ozono vienen determinados por:

$$\text{moles } \text{O}_3 = 0.0100 \cdot 3.58 \cdot 10^7 = 3.58 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

D) Cálculo de los moles de aire muestreado

El volumen de aire muestreado viene determinado por el tiempo de muestreo multiplicado por el caudal de aire F:

$$V = t_{\text{muestreo}} \cdot F$$

La ley de los gases ideales permite determinar los moles de un gas si se conoce su presión, volumen y temperatura (K). Los moles de aire muestreado son:

$$\text{moles de aire muestreado} = \frac{PV}{RT} = \frac{Pt_{\text{muestreo}}F}{RT}$$

Los valores de P y T son los de presión atmosférica y temperatura en el lugar de muestreo.

Ejemplo de cálculo:

Se muestreo aire durante 7 h bajo las siguientes condiciones atmosféricas: P = 1.004 atm, T = 299 K, F = 620 ml/min, durante 30 min. y teniendo en cuenta que la R para los gases es: 0.082 L·atm/(K·mol). Los moles de aire muestreado son:

$$\text{moles de aire muestreado} = \frac{1.004 \cdot 30 \cdot 0.620}{0.082 \cdot 299} = 0.761 \text{ mol}$$

E) Cálculo de la concentración de ozono

La concentración de ozono vienen normalmente expresada como ppb (partes por billón), la concentración viene determinada por:

$$\text{Cocentración } O_3 = \frac{\text{moles } O_3}{\text{moles muestreados}} \cdot 10^9$$

Los resultados de la medida pueden ser comparados con datos oficiales de estaciones de monitoreo cercanas al punto de muestreo para comprobar la eficacia.

Ejemplo de cálculo:

Se tienen $3.58 \cdot 10^{-9}$ en 10.66 moles de aire. La concentración de ozono por aire será pues:

$$\text{Cocentración } O_3 = \frac{3.58 \cdot 10^{-9}}{0.761} \cdot 10^9 = 0.33 \text{ ppb}$$

5 Resultados y conclusiones

Se ha muestreado durante 4 días, 23-24-25-26 de septiembre de 2015, soleados y de altas temperaturas -cuando más ozono troposférico puede haber- con las condiciones atmosféricas siguientes:

DÍA	TEMPERATURA	PRESIÓN
23	23.8	1.004
24	24.9	1.002
25	23.8	1.005
26	23.2	1.003

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos a partir de las muestras y su posterior análisis:

[I₃] M

[O₃] ppb

DÍA	ABS	[I ₃]	MOLES O ₃	MOLES AIRE	[O ₃]
23	0.204	$5.71 \cdot 10^{-7}$	$5.71 \cdot 10^{-9}$	0.768	7.44
24	0.202	$5.65 \cdot 10^{-7}$	$5.65 \cdot 10^{-9}$	0.763	7.42
25	0.175	$4.90 \cdot 10^{-7}$	$4.90 \cdot 10^{-9}$	0.767	6.38
26	0.177	$4.95 \cdot 10^{-7}$	$4.95 \cdot 10^{-9}$	0.768	6.45

Como se puede ver a priori, la concentración de ozono es baja, y si los comparamos con las medidas tomadas por la red de vigilancia de la Región de Murcia:

DÍA	[O ₃]
23	32
24	29.5
25	23.5
26	23.5

Se observa, efectivamente, que los datos obtenidos no se corresponden con la realidad, aunque sí que se observa que la tendencia en ambas tablas es proporcional, por tanto, se han cometido errores a la hora de experimentar.

El problema se puede subsanar volviendo a realizar los patrones una vez más y controlando más los pasos comentados en el apartado 4.1 y 4.2.

La creación del aparato ha sido un éxito ya que las medidas se pueden estudiar y dan señal, la toma de muestra, por otra parte, ha resultado satisfactoria con el recipiente creado para aislar la bomba.

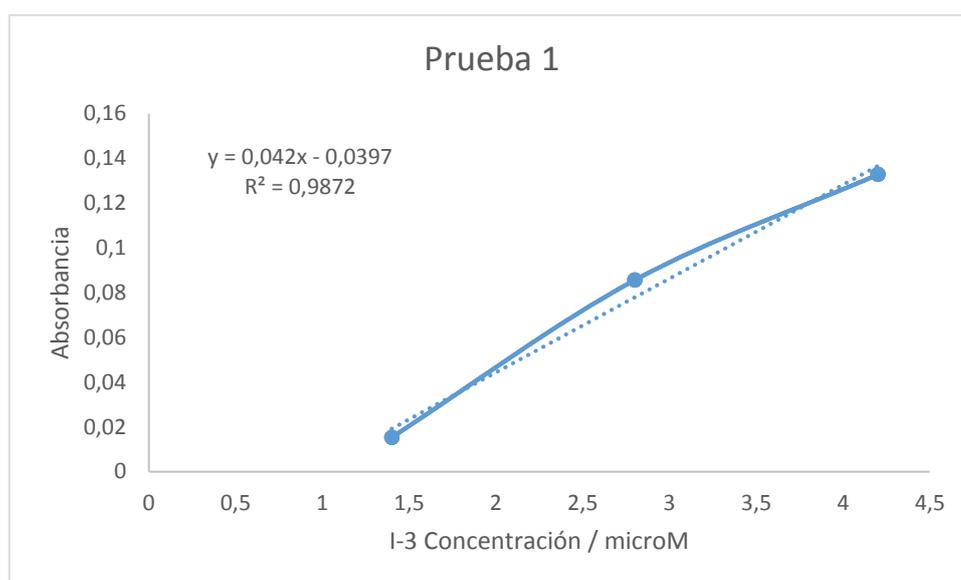
Como se ha hablado anteriormente, este trabajo se pretende que sea utilizado en institutos y universidades con el fin de acercar a los alumnos a una correcta y amena comprensión del ozono como contaminante a nivel troposférico, con este fin, se propone una hoja para la realización de la comentada práctica en el Anexo II.

ANEXO I

PRIMERA PRUEBA

	1	2	3
Rblank	6150	6150	6150
Rsample	6370	7490	8350

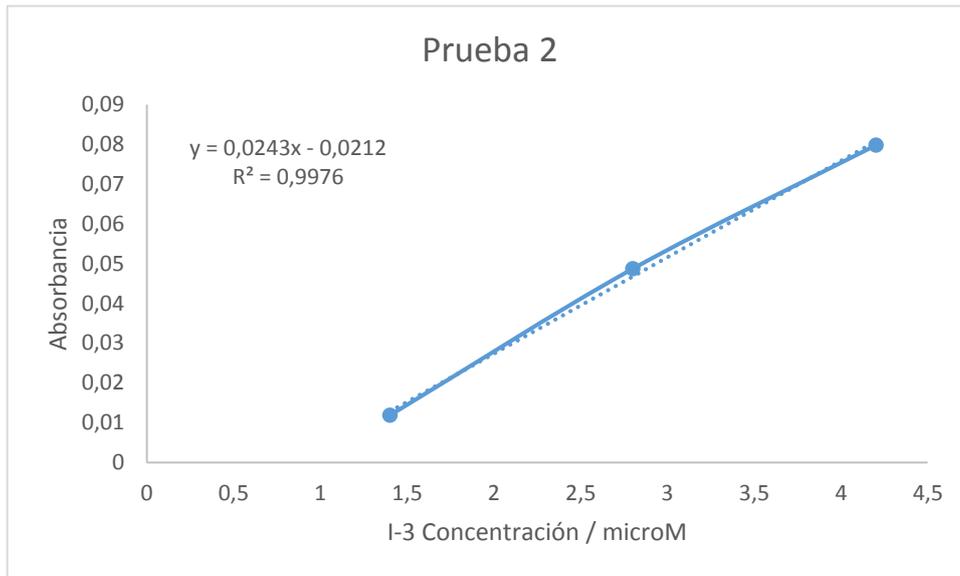
A1	A2	A3
0,0152	0,085	0,132



SEGUNDA PRUEBA

	1	2	3
Rblank	6150	6150	6150
Rsample	6320	6880	7390

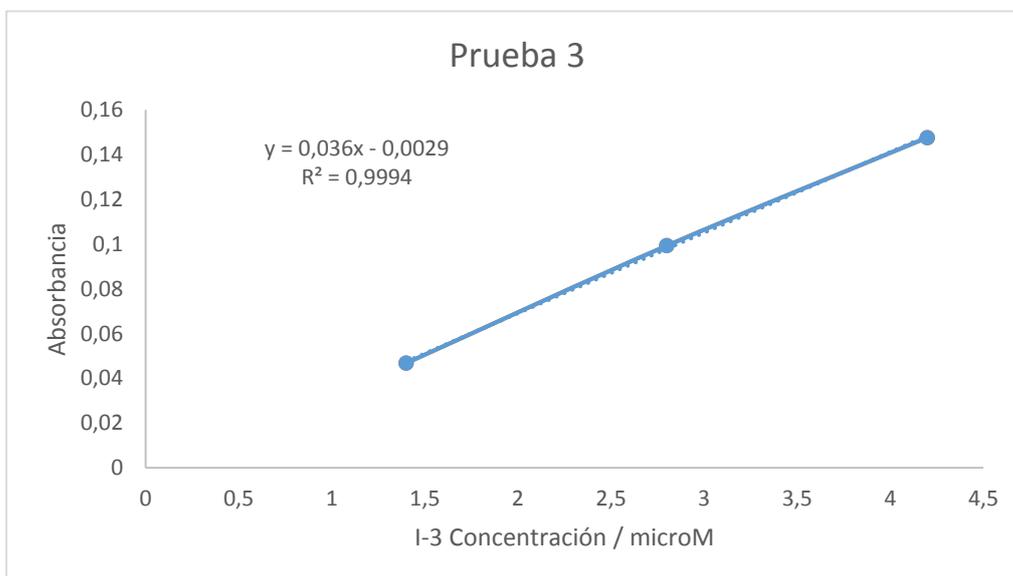
A1	A2	A3
0,0118	0,048	0,079



TERCERA PRUEBA

	1	2	3
Rblank	6150	6150	6150
Rsample	6850	7730	8640

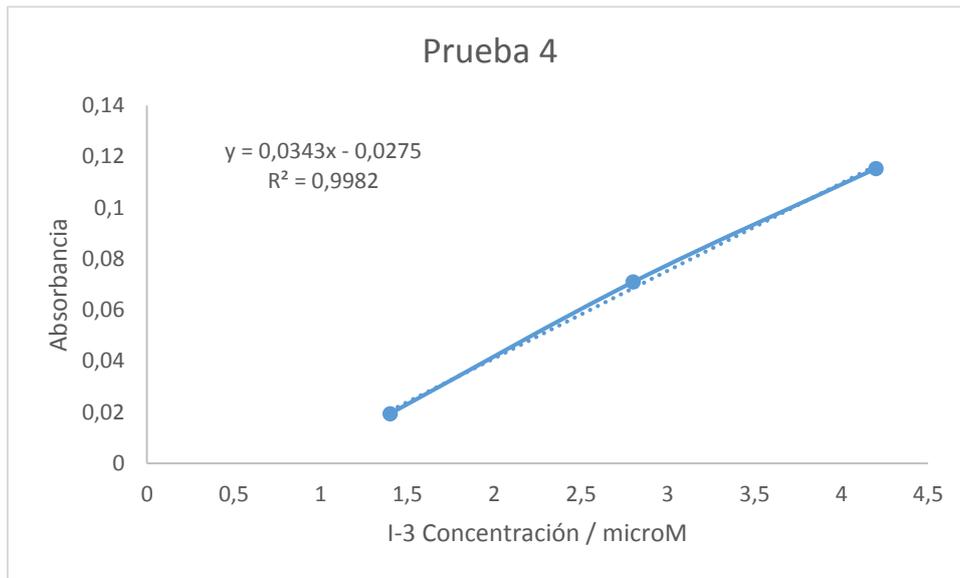
A1	A2	A3
0,046	0,099	0,147



CUARTA PRUEBA

	1	2	3
Rblank	6150	6150	6150
Rsample	6430	7240	8020

A1	A2	A3
0,019335857	0,07086345	0,11529925



ANEXO II

Ejemplo de hoja de informe para alumnos.

Localización _____

Día y fecha _____

Alumnos presentes:

Presión atmosférica _____

Temperatura _____ en Kelvin _____

Humedad _____%

Intensidad luminosa Nublado Soleado Parcialmente Soleado

Resistencia

Blanco _____

Muestra 1 _____

Muestra 1 _____

Caudal de aire de la bomba (ml/min) _____

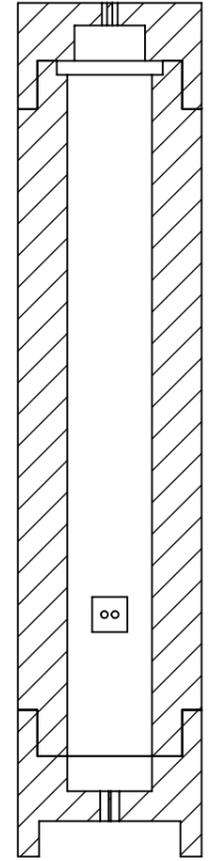
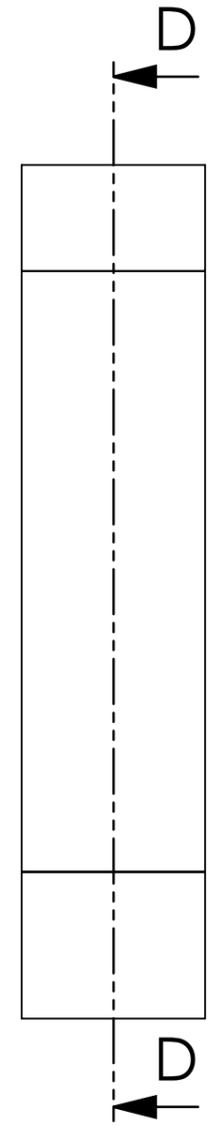
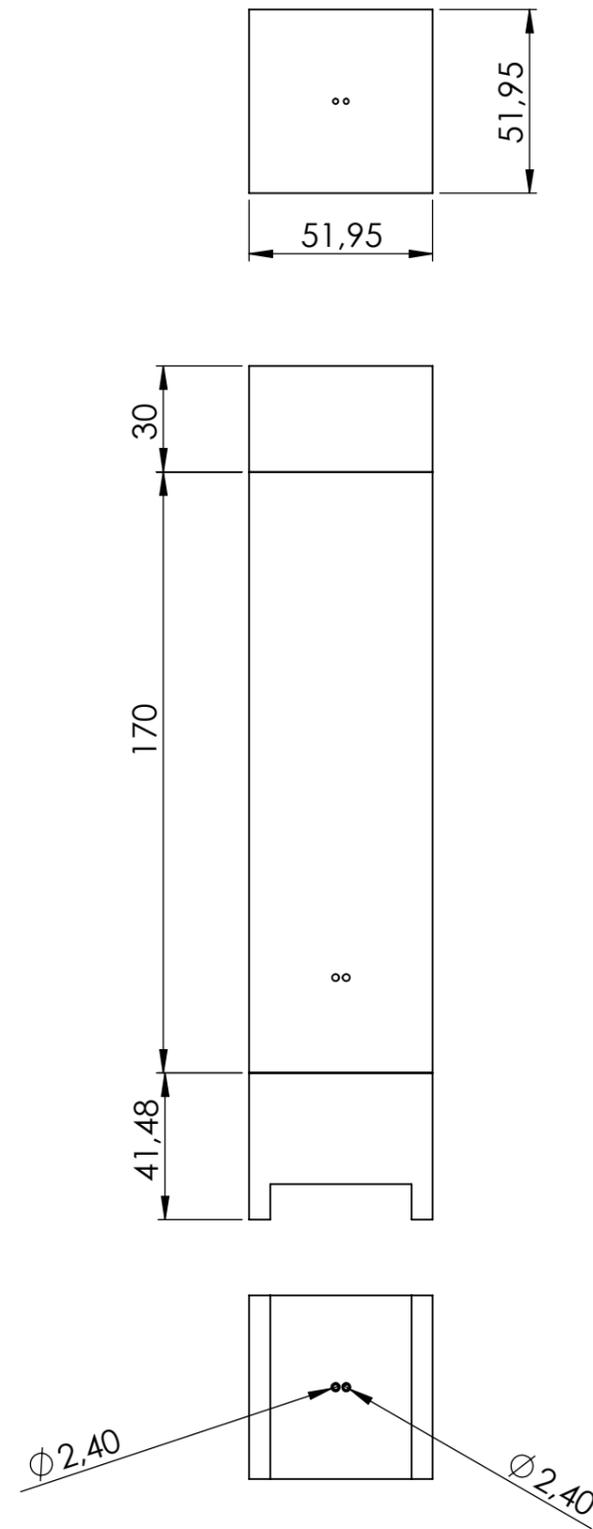
Resistencia de I_3

1.4 μM _____

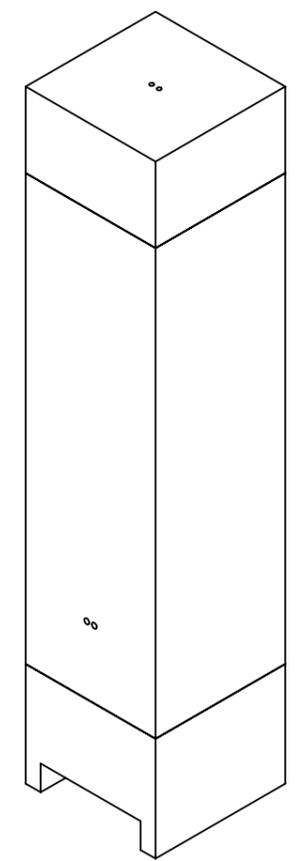
2.8 μM _____

4.2 μM _____

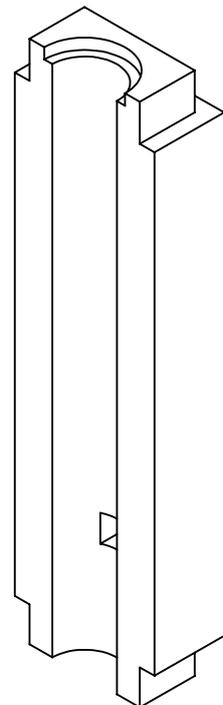
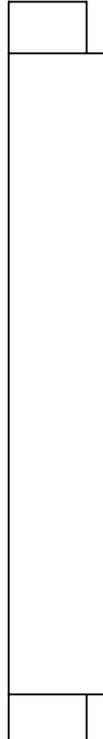
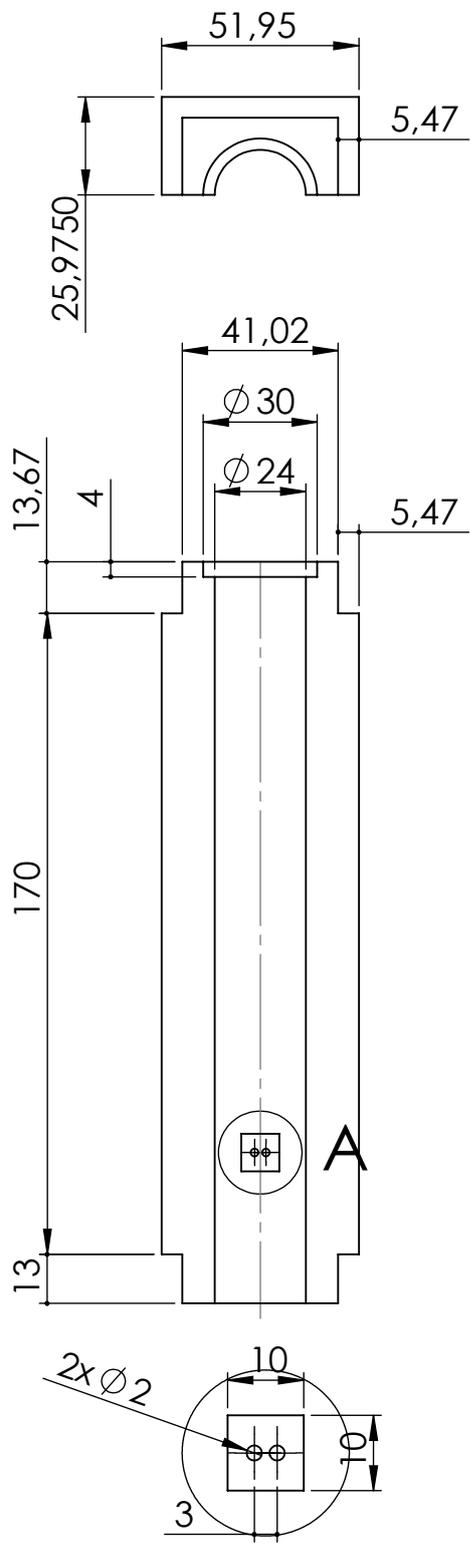
ANEXO III



SECCIÓN D-D

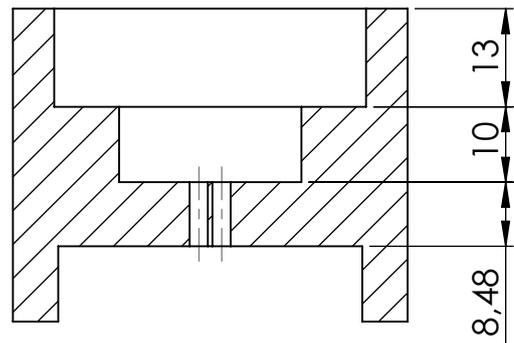
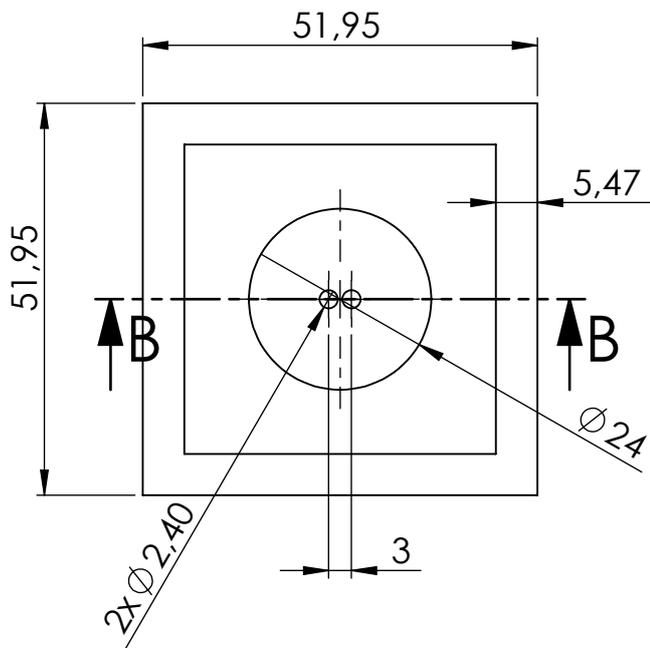


SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:			ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN		
DIBUJ. J.R.N.			FIRMA		FECHA		TÍTULO:				
VERIF. J.S.R.							Trabajo Final de Master				
APROB.											
FABR.							N.º DE DIBUJO		Conjunto		A3
CALID.					MATERIAL:		ESCALA: 1:2				
					PESO:		ESCALA: 1:2		HOJA 1 DE 1		

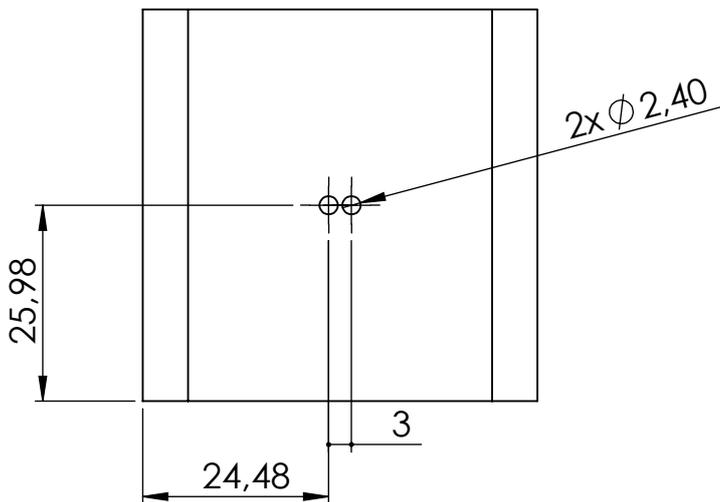
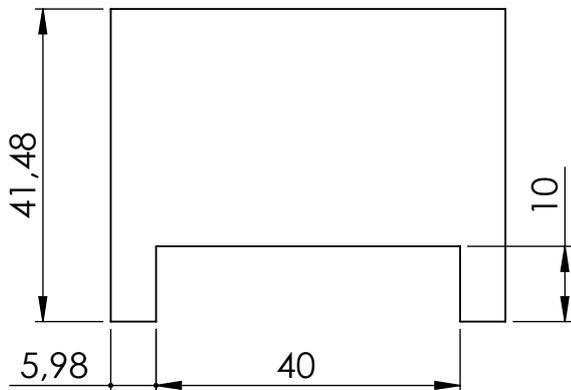


DETALLE A
ESCALA 1 : 1

SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:		ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
						El Cuerpo Derecha tiene las mismas dimensiones			
NOMBRE		FIRMA		FECHA		TÍTULO:			
DIBUJ. J.R.N.						Trabajo Final de Master			
VERIF. J.S.R.									
APROB.						N.º DE DIBUJO			
FABR.									
CAUID.				MATERIAL:		Cuerpo Izquierda			
				PESO:		ESCALA:1:2		HOJA 1 DE 1	



SECCIÓN B-B



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO:
LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM
ACABADO SUPERFICIAL:
TOLERANCIAS:
LINEAL:
ANGULAR:

ACABADO:

REBARBAR Y
ROMPER ARISTAS
VIVAS

NO CAMBIE LA ESCALA

REVISIÓN

	NOMBRE	FIRMA	FECHA	
DIBUJ.	J.R.N.			
VERIF.	J.S.R.			
APROB.				
FABR.				
CAUD.				MATERIAL:
				PESO:

TÍTULO:

Trabajo Final de Master

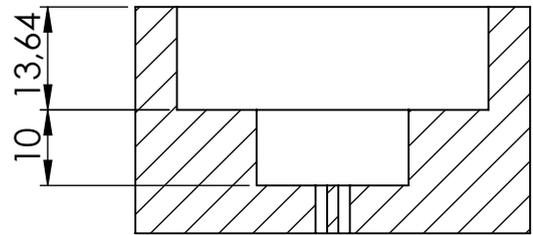
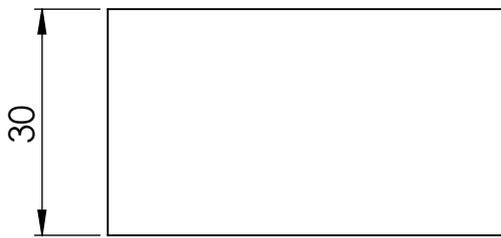
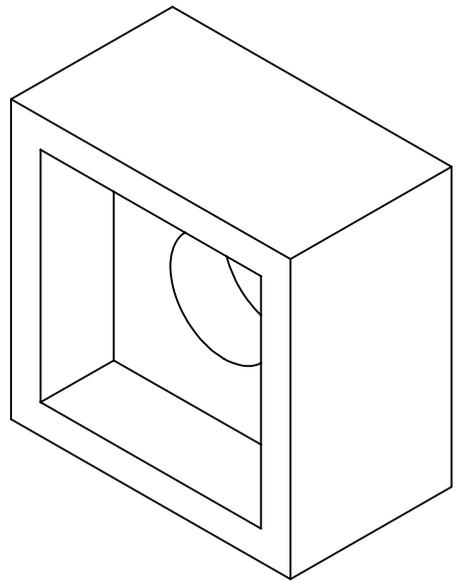
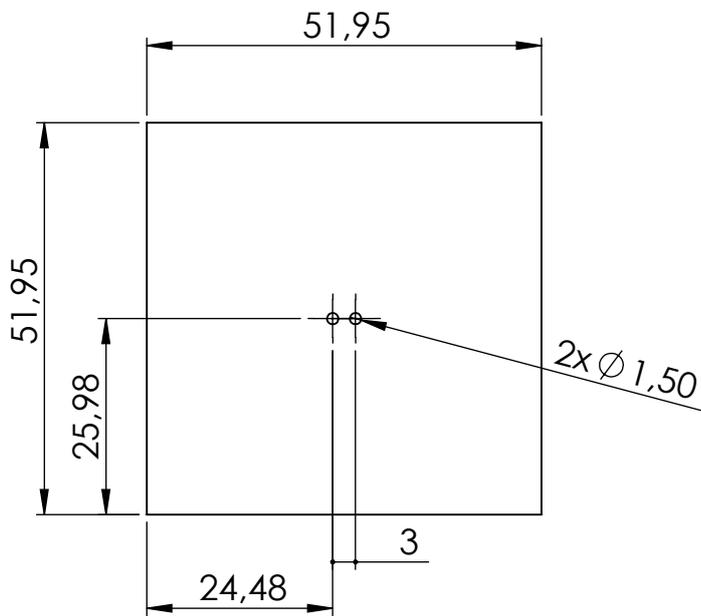
N.º DE DIBUJO

Tapa Abajo

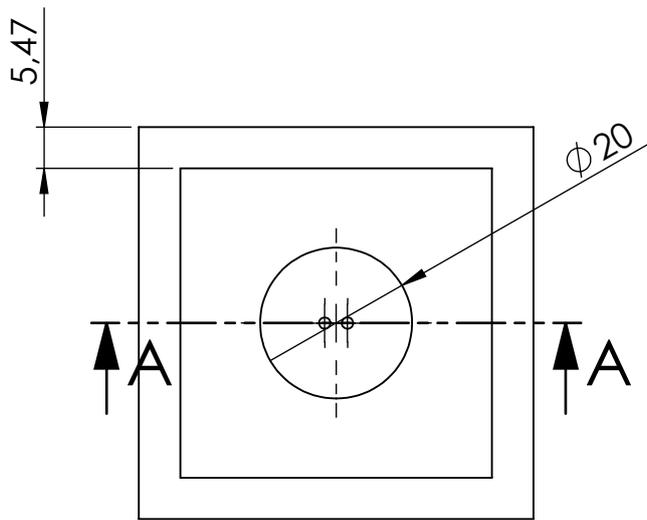
A4

ESCALA: 1:1

HOJA 1 DE 1



SECCIÓN A-A



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO:
LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM
ACABADO SUPERFICIAL:
TOLERANCIAS:
LINEAL:
ANGULAR:

ACABADO:

REBARBAR Y
ROMPER ARISTAS
VIVAS

NO CAMBIE LA ESCALA

REVISIÓN

	NOMBRE	FIRMA	FECHA	
DIBUJ.	J.R.N.			
VERIF.	J.S.R.			
APROB.				
FABR.				
CAUD.				MATERIAL:
				PESO:

TÍTULO:

Trabajo Final de Master

N.º DE DIBUJO

Tapa

A4

ESCALA:1:1

HOJA 1 DE 1