



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA

**“MEDICION DE TEMPERATURA Y
RADICALES EN FLAMAS
PREMEZCLADAS USANDO
ESPECTROSCOPIA Y CINETICA
QUIMICA”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
MECÁNICA**

PRESENTA
PAOLA SANCHEZ PIÑON

ASESOR
DR. CRISANTO MENDOZA COVARRUBIAS

COASESOR
DR. CARLOS EMILIO ROMERO JIMENEZ



MORELIA MICH.

JULIO, 2009

DEDICATORIAS

A las personitas que han dado sentido a mi vida, mis hijos **Paola Nayomi Rodríguez Sánchez y José Ángel Rodríguez Sánchez** por su paciencia y sacrificio durante toda mi carrera y en la realización de este posgrado. Gracias por ser el motor que me ayuda a salir adelante, no dejarme vencer y superarme constantemente.

A mis padres: **Gregorio Sánchez Peña y Maria Guadalupe Piñón Marín** por enseñarme a luchar y mirar siempre hacia delante, por su gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por enseñarme a ser una persona buena, responsable y honesta, gracias a ustedes he llegado a esta meta.

A mis hermanas **Lupe, Vero, Kika, Jessy y Ery** por todo su amor, apoyo y comprensión que me han brindado a lo largo de mi vida.

A mi novio **Daniel** gracias por todo tu apoyo en cada momento, por tu paciencia y por estar a mi lado.

Le agradezco a **Dios** que sean parte fundamental en mi vida.

LOS AMO

AGRADECIMIENTOS

A **DIOS** por ser mi guía principal, por darme siempre la fuerza necesaria para salir adelante y lograr alcanzar las metas que me he propuesto.

A mi cuñis el **Víctor**, por sus consejos, apoyo y amistad durante estos años de conocernos.

Un agradecimiento muy especial a mi amigo **Abel Verduzco Juárez** por su gran colaboración para que este proyecto pudiese realizarse, gracias por todo tu conocimiento, tiempo y amistad.

A los profesores de la Facultad de Ingeniería Mecánica que durante el posgrado y en la realización de esta investigación tuve el honor de su amistad y apoyo:

Dr. Crisanto Mendoza C., Dr. Carlos E. Romero, Dr. J. Jesús Pacheco, Dra. Georgina Carvajal, Dr. Felipe Soriano y demás profesores investigadores del posgrado de Ingeniería Mecánica. Gracias por su confianza.

Un agradecimiento especial a los profesores de la Facultad de Ingeniería Química: **M.C. Gabriel Martínez, Dr. Jaime y muy especial al encargado de la caldera Ricardo**, por su apoyo técnico.

A todos mis amigos que me apoyan en las buenas y en las malas y me brindan su amistad incondicional durante el posgrado, en la realización de este proyecto, entre ellos: **Bere, Víctor, Jorge, Mario, Vero, Señora Silvia, Liz, Arceo, Oros, Hugo, compañeros de la Maestría, Etc.**

INDICE

CONTENIDO	PAG.
LISTA DE FIGURAS _____	IV
LISTA DE TABLAS _____	VIII
GLOSARIO _____	IX
SIMBOLOGIA _____	XI
RESUMEN _____	XII
ABSTRACT _____	XIV
CAPITULO I _____	1
1.1 INTRODUCCIÓN _____	1
1.2 OBJETIVOS _____	3
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS _____	3
1.3 HIPÓTESIS _____	3
1.4 ALCANCE _____	3
CAPITULO II _____	4
2.1 ANTECEDENTES _____	4
2.2 MARCO TEORICO _____	9
2.2.1 QUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN _____	9
2.2.1.1 COMBUSTIÓN _____	9
2.2.1.1.1 COMBUSTIÓN COMPLETA. _____	11
2.2.1.1.2 COMBUSTIÓN INCOMPLETA. _____	11
2.2.1.1.3 COMBUSTION ESTEQUIOMETRICA _____	11
2.2.1.1.4 COMBUSTION CON DEFECTO DE AIRE _____	13
2.2.1.1.5 COMBUSTION CON EXCESO DE AIRE _____	13
2.2.1.2 TIPOS DE CONTAMINACION GASEOSA _____	14
2.2.1.2.1 CONTAMINACION DEBIDA AL CARBONO. _____	15
2.2.1.2.2 CONTAMINACION DEBIDA AL AZUFRE. _____	15
2.2.1.2.3 CONTAMINACION DEBIDA AL NITROGENO. _____	16
2.2.1.3 EFECTO DE LA RELACION DEL RADICAL OH Y LOS NO _x _____	18
2.2.2 FLAMAS _____	20
2.2.2.1 FLAMAS LAMINARES REMEZCLADAS. _____	23
2.2.2.2 FLAMAS TURBULENTAS PREMEZCLADAS. _____	24
2.2.3 CINÉTICA DE REACCIÓN _____	25

2.2.3.1 FORMACIÓN DE NO _x EN FLAMAS PREMEZCLADAS	25
2.2.3.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN	26
2.2.3.2.1 MECANISMO TÉRMICO.	27
2.2.3.2.2 MECANISMO SÚBITO O PROMPT.	29
2.2.3.2.3 MECANISMO DEBIDO AL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN EL COMBUSTIBLE.	30
2.2.3.2.4 MECANISMO DEBIDO AL NO ₂ .	30
2.2.4 PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA	31
2.2.4.1 EMISION DE RADIACION	31
2.2.4.1.1 ESPECTROS DE LINEAS	33
2.2.4.1.2 ESPECTROS DE BANDAS	34
2.2.4.1.3 ESPECTROS CONTINUOS	35
2.2.4.2 ABSORCION DE RADIACION	35
2.2.4.2.1 ABSORCION ATOMICA	36
2.2.4.2.2 ABSORCION MOLECULAR	37
2.2.4.3 DISEÑOS GENERALES DE INSTRUMENTOS OPTICOS	40
2.2.4.3.1 FIBRAS OPTICAS	41
2.2.4.3.2 ESPECTROMETRO	42
2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE FLAMA	43
2.2.5.1 ATOMIZADORES DE FLAMA	46
2.2.5.2 QUIMIOLUMINISCENCIA	47
CAPITULO III	50
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
3.1.1 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS	50
3.1.2 PRUEBAS PRELIMINARES	50
3.1.3 PRUEBAS EN LA CALDERA DE GAS LP.	51
3.1.4 CACULO DE LA TEMPERATURA.	52
3.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	54
3.2.1. RADICALES EN CALENTADORES DE AGUA DOMESTICOS	54
3.2.2 RADICALES EN CALDERA DE GAS LP.	60
3.2.3 TEMPERATURAS EN CALENTADORES DE AGUA DOMESTICOS.	77
3.2.4 TEMPERATURAS EN CALDERA DE GAS LP.	87

3.3 CONCLUSIONES	101
REFERENCIAS	103
ANEXO 1	107
ANEXO 2	112
ANEXO 3	115
ANEXO 4	118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PAG.
Figura 2.1: Rutas fotoquímicas involucradas en la producción de ozono (línea roja) _____	20
Figura 2.2: Diferentes formas de combustión laminar; _____	22
Figura 2.3a. Perfiles de velocidad y temperatura en una flama de metano-oxígeno. _____	24
Figura 2.3b. Concentración de especies en una inclinación de flama de metano-oxígeno. _____	24
Figura 2.3c: Flama premezclada laminar. _____	24
Figura 2.4: Mecanismos de formación de NO. _____	27
Figura 2.5: Espectro de emisión de una salmuera obtenido con una _____	33
Figura 2.6: Niveles de energías para (a) un átomo de sodio _____	35
Figura 2.7: Radiación del cuerpo negro. _____	36
Figura 2.8: Espectros de absorción ultravioleta característicos. _____	37
Figura 2.9: Niveles de energía de una molécula orgánica fluorescente. _____	41
Figura 2.10: Espectroscopía óptica (de emisión y quimioluminiscencia). _____	41
Figura 2.11: Trayectoria de la luz a través de una fibra óptica. _____	42
Figura 2.12: Instrumento para excitar y separar señales de fluorescencia _____	43
Figura 2.13: regiones en una flama. _____	45
Figura 2.14: perfiles de temperatura en °C en una flama de gas natural/aire _____	46
Figura 2.15: Perfil de absorbancia de la flama para tres elementos. _____	47
Figura 2.16: mechero de flujo laminar. _____	48
Figura 3.1: Ejemplo de calentadores de agua domésticos de prueba y equipo usado. _____	52
Figura 3.2: Caldera y acomodo del equipo usado en esta parte de la experimentación. _____	53
Figura 3.3: Espectro de la lámpara de halógeno. _____	54
Figura 3.4a: Espectros representativos de calentadores de paso en casas habitación. _____	56
Figura 3.4b: Espectros representativos de calentadores de paso en casas habitación. _____	56

Figura 3.5a: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	57
Figura 3.5b: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	57
Figura 3.5c: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	58
Figura 3.5d: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	58
Figura 3.6a: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	59
Figura 3.6b: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	60
Figura 3.6c: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	60
Figura 3.6d: Espectros representativos de calentadores de casa	_____	61
Figura 3.7a: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	61
Figura 3.7b: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	62
Figura 3.7c: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	62
Figura 3.7d: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	63
Figura 3.7e: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	63
Figura 3.7f: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	64
Figura 3.7g: espectros representativos al primer día de muestreo.	_____	64
Figura 3.8a: representación de la mitad de las muestras tomadas	_____	65
Figura 3.8b: representación de la mitad de las muestras tomadas	_____	65
Figura 3.8c: representación de la segunda mitad de los espectros tomados	_____	66
Figura 3.8d: representación de la segunda mitad de los espectros tomados	_____	66
Figura 3.9a: espectros tomados para el tercer día.	_____	67
Figura 3.9b: espectros tomados para el tercer día.	_____	67
Figura 3.10a: espectros de radiación distintivos para el cuarto día.	_____	68
Figura 3.10b: espectros de radiación distintivos para el cuarto día.	_____	68
Figura 3.10c: espectros de radiación distintivos para el cuarto día.	_____	69
Figura 3.11a: espectros representativos de este día.	_____	70
Figura 3.11b: espectros representativos de este día.	_____	70
Figura 3.11c: espectros representativos de este día.	_____	70
Figura 3.12a: espectros característicos del día seis.	_____	71
Figura 3.12b: espectros característicos del día seis.	_____	71
Figura 3.12c: espectros característicos del día seis.	_____	72
Figura 3.13a: radicales representativos de la muestra de este día.	_____	73
Figura 3.13b: radicales representativos de la muestra de este día.	_____	73
Figura 3.14a: representación del día ocho.	_____	74

Figura 3.14b: representación del día ocho. _____	74
Figura 3.15a: espectros característicos de las pruebas del noveno día. ____	75
Figura 3.15b: espectros característicos de las pruebas del noveno día. ____	75
Figura 3.15c: espectros característicos de las pruebas del noveno día. ____	76
Figura 3.16a: espectros del décimo día. _____	77
Figura 3.16b: espectros del décimo día. _____	77
Figura 3.16c: espectros del décimo día. _____	78
Figura 3.17a: radicales formados en los espectros representativos. _____	78
Figura 3.17b: radicales formados en los espectros representativos. _____	79
Figura 3.18a Calentador de paso 1. _____	80
Figura 3.18b Calentador de paso 1. _____	80
Figura 3.19a Calentador de paso 2. _____	81
Figura 3.19b Calentador de paso 2. _____	81
Figura 3.20a Calentador con mayor tiempo de uso 1. _____	82
Figura 3.20b Calentador con mayor tiempo de uso 1. _____	82
Figura 3.21a Calentador con mayor tiempo de uso 2. _____	83
Figura 3.21b Calentador con mayor tiempo de uso 2. _____	83
Figura 3.22a Calentador con mayor tiempo de uso 3. _____	84
Figura 3.22b Calentador con mayor tiempo de uso 3. _____	84
Figura 3.23a Calentador con mayor tiempo de uso 4. _____	85
Figura 3.23b Calentador con mayor tiempo de uso 4. _____	85
Figura 3.24a Calentador ubicados en lugar cerrado 1. _____	86
Figura 3.24b Calentador ubicados en lugar cerrado 1. _____	86
Figura 3.25a Calentador ubicados en lugar cerrado 2. _____	87
Figura 3.25b Calentador ubicados en lugar cerrado 2. _____	87
Figura 3.26a Calentador ubicados en lugar cerrado 3. _____	88
Figura 3.26b Calentador ubicados en lugar cerrado 3. _____	88
Figura 3.27a Calentador ubicados en lugar cerrado 4 _____	89
Figura 3.27b Calentador ubicados en lugar cerrado 4 _____	89
Figura 3.28a temperaturas del día 1. _____	90
Figura 3.28b temperaturas del día 1. _____	91
Figura 3.28c temperaturas del día 1. _____	91
Figura 3.28d temperaturas del día 1. _____	92

Figura 3.29a temperaturas del día 2.	92
Figura 3.29b temperaturas del día 2.	93
Figura 3.30a temperaturas del día 3.	93
Figura 3.30b temperaturas del día 3.	94
Figura 3.31a temperaturas del día 4.	94
Figura 3.31b temperaturas del día 4.	95
Figura 3.32 a temperaturas del día 5.	95
Figura 3.32b temperaturas del día 5.	96
Figura 3.33a temperaturas del día 6.	96
Figura 3.33b temperaturas del día 6.	97
Figura 3.34a temperaturas del día 7.	97
Figura 3.34b temperaturas del día 7.	98
Figura 3.35a temperaturas del día 8.	98
Figura 3.35b temperaturas del día 8.	99
Figura 3.36a temperaturas del día 9.	99
Figura 3.36b temperaturas del día 9.	100
Figura 3.37a temperaturas del día 10.	100
Figura 3.37b temperaturas del día 10.	101
Figura 3.38a temperaturas del día 11.	101
Figura 3.38b temperaturas del día 11.	102

LISTA DE TABLAS

TABLA	PAG.
Tabla 2.1: Concentración máximas permisibles [22]. _____	18
Tabla 2.2: Propiedades de las flamas _____	43
Tabla 3.1: pruebas realizadas para la investigación de este proyecto en una caldera de gas LP. _____	51
Tabla 3.2: Radicales y longitudes de onda usadas para la obtención de la temperatura. _____	100

GLOSARIO

Banda espectral: conjunto de líneas o rayas espectrales comprendidas entre dos frecuencias determinadas, que corresponden a una transición principal.

Comburente: sustancia que participa en la combustión oxidando al combustible (y por lo tanto siendo reducido por este último). El comburente más habitual es el oxígeno.

Combustible: cualquier material capaz de liberar energía cuando se quema, y luego cambiar o transformar su estructura química.

Condición estequiométrica: la condición de que las cantidades totales de combustible y oxidante son consumidos por las reacciones químicas durante la combustión sin dejar exceso de oxígeno en los productos.

Cuerpo gris: tipo especial de superficie no negra en el que el poder emisivo monocromático es independiente de la longitud de onda de la radiación emitida, y el factor de reflexión no es cercano a la unidad.

Cuerpo negro: es un objeto teórico o ideal que absorbe toda la luz y toda la energía radiante que incide sobre él.

Energía de activación: es la energía que necesitan los reactivos para formar el compuesto activado, es decir, la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que se produzca la reacción química. Suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada.

Espectro: es el resultado obtenido al dispersar un haz heterogéneo de radiación electromagnética al hacerlo pasar por un medio dispersante y transparente a dicha radiación. También se puede provocar la separación de las radiaciones de distintas frecuencias que componen el haz al reflejarlo en una rejilla de dispersión de tallado adecuado.

Espectros de absorción: son los espectros resultantes de intercalar una determinada sustancia entre una fuente de luz y un prisma.

Espectros de emisión: son aquellos que se obtienen al descomponer las radiaciones emitidas por un cuerpo previamente excitado.

Flama laminar: los elementos del flujo de gas están más o menos a lo largo de líneas paralelas siguiendo los contornos de las superficies sólidas adyacentes.

Flama no premezclada: combustible y oxidante se mezclan durante la combustión; no premezclada se llama también a que se refiere a la difusión de las flamas.

Flama premezclada: combustible y oxidante se mezclan antes de la combustión.

Flama turbulenta: los elementos del gas se hacen más irregulares y no siguen el flujo aerodinámico.

Masa inerte: medida cuantitativa de la inercia de un cuerpo; resistencia que opone un cuerpo a modificar su estado de reposo o movimiento.

Oxidante: es un compuesto químico que oxida a otra sustancia en reacciones electroquímicas o redox. En estas reacciones, el compuesto oxidante se reduce.

Poder emisivo: flujo de energía radiante emitido por un elemento de superficie, que depende básicamente de la temperatura alcanzada por el mismo (ley de Stefan-Boltzmann) y de su composición y estado (emitancia).

Productos de combustión: los elementos en las reacciones químicas formadas después de la combustión del combustible y el oxidante.

Radiación térmica: ondas electromagnéticas, correspondientes a la banda de longitudes de onda entre 0.1 y 1000 m, originada por las sustancias a alta temperatura y en particular, por los productos de combustión.

SIMBOLOGIA

3s,3p,4p	niveles de energía.
c	velocidad de la luz.
C₁	$2\pi hc^2$
C₂	$\frac{hc}{k}$
CH,C₂H,CH₂	hidrocarburos.
CN	cianuro.
COV	compuestos orgánico volátiles.
E₀	energía de estado inferior.
E_i	energía de estado superior.
h	constante de Planck.
HCN	ácido cianhídrico.
HO₂	hidroperóxido.
I	intensidad
k	constante de Boltzmann.
k_f	velocidad de reacción.
M	especie química que permanece inerte durante la reacción.
MgO	ácido de magnesio.
MgOH	hidróxido de magnesio.
N₂O	óxido nitroso.
NH	amonio.
OH	hidroxilo o hidróxido.
SO₃	trióxido de azufre
T	temperatura.
[]	concentración.
v	frecuencia.
λ	longitud de onda.
↔, □	reversible.

RESUMEN

Los sistemas convencionales del control de la combustión para calderas de multi-quemador dependen de esquemas simplificados de medida de la temperatura lejos de la llama y controlar en un solo punto el exceso de O_2 y, a veces CO . Sin embargo, un control general de la estequiometría del horno no impide la operación ineficaz de quemadores individuales debido a la mala distribución de aire combustible, o del funcionamiento defectuoso del hardware del quemador. Esto tiene como resultado la menor eficiencia óptima del combustible en el horno y elevadas emisiones del contaminante.

En los últimos años, una gran cantidad de técnicas basadas en un diagnóstico láser lineales y no lineales para las medidas de las concentraciones de la especie, temperaturas, y las velocidades del gas en una gama ancha del presión y de temperaturas con la alta resolución temporal y espacial fueron desarrolladas y tienen herramientas extremadamente valiosas para estudiar muchos aspectos de la combustión.

El control de la combustión y los radicales que derivan de la misma, es un estudio de gran interés para el medio ambiente. El objetivo de este trabajo de investigación fue encontrar los radicales que se forman en la combustión de una flama premezclada de gas LP con ayuda de un espectrómetro con rango UV-Visible.

Este trabajo consistió en dos estudios, el primer estudio fue ubicar los radicales presentes en la reacción de combustión de gas LP; y el segundo fue el cálculo de las temperaturas de la flama usando la radiación que esta emite y ecuaciones de corrección para la intensidad emitida con una lámpara de Halógeno.

El estudio se realizó en calentadores de agua de casas habitación y en una caldera tipo industrial a nivel laboratorio. Obteniéndose los rasgos espectrales que a su vez fueron comparados con los encontrados en la literatura para las longitudes de onda estudiadas. Se analizó el comportamiento en cada uno de los calentadores y se compararon los radicales que se forman debido a la operación ineficaz del quemador ocasionado por la mala distribución del aire y del gas, o bien por tiempo de uso del quemador, dando

lugar a una mayor cantidad de radicales contaminantes formados y emitidos a la atmósfera.

El sistema consistió en un espectrómetro USB-4000, una sonda de fibra óptica conectados a nivel del quemador para obtener el espectro de la flama y una computadora portátil como receptora. Los resultados que se obtuvieron presentaron que en cada calentador los radicales formados eran diferentes, para algunos calentadores una mayor formación de CO, C₂ y OH, en cambio para otros mayor formación de O₂, N₂ y NO.

ABSTRACT

Conventional systems of combustion control for multi-burner boilers rely on simplified schemes for measuring the temperature and away from the flame control at a single point of excess O_2 and CO at times. However, overall control of the stoichiometry of the furnace does not prevent the effective operation of individual burners due to poor distribution of air-fuel, or hardware malfunction of the burner. This results in lower optimum fuel efficiency in the furnace and high emissions of the contaminant.

In recent years, large numbers of diagnostic techniques based on a laser for linear and nonlinear measures of the species concentrations, temperatures and gas velocities in a wide range of pressure and temperature with high temporal resolution and space were developed and are extremely valuable tools for studying many aspects of combustion.

The combustion control and radicals derived from it, is a study of great interest for the environment. The objective of this research was to find the radicals that form in the combustion of a premixed flame of LP gas with the aid of a spectrophotometer with UV-Visible range.

This work consisted of two studies, the first study was to locate the radicals in the reaction of combustion of LP gas and the second was the calculation of the temperature of the flame using the radiation emitted and the correction equations for the intensity emitted with a halogen lamp.

The study was conducted in water heaters in homes and an industrial boiler at the lab. Obtaining the spectral features, which in turn were compared with those found in the literature for the wavelengths studied. We analyzed the behavior in each of the heaters and compared radicals that are formed due to the inefficient operation of the burner caused by poor air distribution and gas, or by time of use of the burner, leading to greater amount of radical formed and pollutants emitted into the atmosphere.

The system consisted of a USB-4000 spectrometer, a fiber optic probe connected to the burner to obtain the spectrum of the flame and a laptop computer as the recipient. The results obtained showed that in each heater radicals formed were different for some heaters a formation of CO, OH and C_2 , in contrast to other more training of O_2 , N_2 and NO.

CAPITULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

En los equipos que trabajan basados en el principio de la radiación electromagnética de la flama, existen detectores de flama que revelan la presencia o ausencia de flama por razones de seguridad. Se usan también medidores de temperatura para monitorear la temperatura de las superficies interiores en hornos industriales. Sin embargo, es de gran interés un sensor que pueda proveer indicación de la temperatura de la flama en tiempo real, y de ciertos radicales que puedan inferir en la estequiometría de la combustión.

En la caldera de las plantas industriales el proceso de la combustión envuelve un grupo de quemadores a base de aire-combustible. Para las plantas, las normas medioambientales son motivo de preocupación. En este proyecto un área de interés medioambiental es la reducción de la emisión de gases no condensables volátiles, como óxidos de nitrógeno (NO_x) y una de las metas medioambientales es la reducción de emisiones aéreas. Una mala estequiometría y un suministro insuficiente de aire al proceso de la combustión afectan en el consumo total del oxígeno y por lo tanto ayudan en la formación del contaminante, y por lo tanto, los altos niveles de exceso del oxígeno dan lugar a pérdidas de energía significativas, todo esto lleva consigo a un aumento en NO_x y a la formación del agente contaminador (tales como CO y óxidos de azufre, SO_x).

El poder detectar condiciones de la combustión en tiempo real en el nivel del quemador, es esencial para eliminar desequilibrios de quemador-a-quemador. Es preferible entonces un método capaz de sobrevivir el ambiente áspero de la caldera. Las opciones de un instrumento como el termopar o pirómetro disponibles para hacer medidas directas de las características de la flama en el nivel del quemador son limitadas y no se han explorado completamente. Algunas investigaciones han demostrado que usar las emisiones espectrales electromagnéticas de la flama tiene mérito para supervisar calidad de la flama en tiempo real [2–3]. El espectro de la radiación emitido por el proceso de la combustión contiene líneas de emisión de la especie que participa en los procesos químicos.

Los detectores por medio de espectroscopia como el ultravioleta (UV), la banda espectral visible (VIS) y los detectores infrarrojos (IR) se utilizan en sistemas de detección de la flama. De éstos, los detectores ultravioletas tienen la ventaja de detectar la emisión espectral dentro de la flama. Los radicales libres y las especies intermedias de la combustión tales como el radical del hidroxilo (OH), y las fracciones del hidrocarburo, tales como CH y CN se producen en la región flama-delantera en estados electrónicos excitados como resultado del proceso químico, y son caracterizados por espectros visibles y ultravioletas fuertes. Las referencias en la literatura indican que las emisiones características del OH ofrecen una señal fuerte, se pueden correlacionar bien con la estequiometría del quemador y tienen el potencial de ser un indicador de NO_x [4–5]. Los principales colaboradores a la radiación electromagnética en el lado IR del espectro de las hornillas de gas son especies estables tales como CO_2 y vapor de agua y partículas tales como hollín, junto con el CO y O_2 .

La ventaja principal de incorporar esta herramienta es supervisar la temperatura y estequiometría de la flama teniendo la virtud de tener un sistema con componentes disponibles en el comercio. Estas capacidades serían utilizadas para la estequiometría de la flama y el control de la temperatura en el nivel del quemador orientado el uso a una caldera de gas. De esta manera va a aumentar al máximo la vida del quemador de la misma, ya que las altas temperaturas de la caldera producen una gran cantidad de vapores alcalinos, los cuales tienen efectos de corrosión. Una combustión supervisada en tiempo real puede descubrir pequeños problemas rápidamente y tomar una acción correctiva antes de que el problema pueda crecer en magnitud y alcance. Resolver esto de manera oportuna va a ahorrar tiempo, esfuerzo y gasto invertido en la reparación, además de minimizar el tiempo usado para realizar la reparación, el cual representa dinero perdido. Las calderas industriales por lo regular trabajan 24 horas por día, 7 días por semana, y algún problema en el funcionamiento afecta directamente a la producción y a la calidad del producto. La supervisión de la combustión en tiempo real de la caldera, también sirve como diagnóstico para indicar cuando es necesario darle mantenimiento.

El análisis óptico de flama ofrece un método práctico para investigar las propiedades de la misma. Hay dos tópicos básicos para el análisis de flama desde

el punto de vista óptico: el análisis de imagen de la flama y espectroscopia de flama. El análisis de la imagen se trata del tamaño global, forma, color, y presencia general de la flama. La espectroscopia de flama se preocupa por las características de la energía electromagnética emitidas por la flama. La espectroscopia de flama es útil para inferir la composición química de la flama, así como su temperatura e intensidad de la radiación. El estudio de espectroscopia de flama es el propósito de este trabajo.

1.2 OBJETIVOS

Realizar experimentos para detectar la temperatura en la flama y ciertos radicales de interés en una flama premezclada de gas mediante un espectrómetro.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Instalar el experimento en una caldera industrial que consta de un espectrómetro *Ocean Optics*, capaz de medir radiación de flama en el rango ultravioleta-visible.
- Realizar experimentos de medición de temperatura de flama, adquiriendo datos con el espectrómetro.
- Determinar los radicales en la flama haciendo comparaciones con ayuda de espectros típicos de radiación encontrados en la literatura.

1.3 HIPÓTESIS

Se puede medir la radiación en flamas premezcladas de gas LP en calderas y predecir los radicales formados en la flama así como la temperatura de la flama.

1.4 ALCANCE

Este trabajo propone realizar experimentos usando un espectrómetro electromagnético para detectar la temperatura en la flama y de ciertos radicales de interés en una flama de gas.

Los resultados obtenidos, sirven para poder ajustar la combustión en tiempo real para mejorar las emisiones de CO, NO_x y CO₂ al reducir el consumo de combustible. Esto es porque el (o los) quemador (es) trabajará (n) más cerca de su punto óptimo estequiométrico.

CAPITULO II

2.1 ANTECEDENTES

Los sensores de fibra óptica tienen varias ventajas enumeradas por Kang y otros [6], que incluyen portabilidad, dimensiones pequeñas, y flexibilidad geométrica. Otros métodos se han introducido para detectar la preparación y la temperatura aire/combustible de la flama. Ejemplos de ellos son el uso del láser inducido del gas que relaciona la radiación de la intensidad de las líneas espectrales de H y de O con el cociente de la equivalencia de la llama [7] y cámaras fotográficas acopladas de carga eléctrica del dispositivo (CCD) para la visualización de las distribuciones tridimensionales de la temperatura y de la valoración de la concentración de emisiones de NO_x usando para esto técnicas de proceso de imagen de la flama [8-9]. Hay también informes en la literatura en el uso de las medidas espectroscópicas para equilibrar en el quemador, el control de la combustión del horno y la supervisión de la emisión del agente contaminador. La idea básica es procesar señales espectrales usando algoritmos complejos para proporcionar los índices de la intensidad de la llama que pueden ser regenerados para el control de la combustión [10–11]. Los sistemas de diagnóstico mostrados en estas referencias identifican características de parpadeo de flama que no son óptimas y que pueden ser corregidas por ajuste al sistema del quemador.

Las primeras aplicaciones de espectroscopia de flama en hornos industriales no se pensaron como medios de optimización de la flama; más bien, la espectroscopia fue usada para descubrir la presencia de flama. El primer trabajo hecho para evaluar la calidad de una flama, fue realizado por Penzias [12], él registró que las regiones espectrales son apropiadas para analizar las diferentes regiones de la combustión. En la zona de reacción exotérmica, donde las reacciones químicas liberan la energía guardada en los enlaces moleculares del combustible, las especies moleculares presentan emisión de la radiación a sus longitudes de onda características, más notablemente en las regiones ultravioletas y visibles.

Mostró la energía desprendida durante las reacciones de la combustión que elevan las moléculas a estados electrónicos superiores después de que ellos

pueden emitir las longitudes de onda. Sin embargo, la región de gas quemada es donde las reacciones químicas están esencialmente completas, y en esta región las pocas moléculas poseen bastante energía para sufrir una transición electrónica. Por consiguiente, las bandas rotatorias y vibración-rotatorias encontradas en la región infrarroja son las fuentes apropiadas para dar información espectral que pertenece al gas quemado.

Wehrmeyer [13] realizó el análisis de flama espectral en hornos de ciclón que queman carbón. Un rasgo inherente de hornos de ciclón son las temperaturas de la combustión muy altas, mientras la formación de NO_x producido es relativamente alto. Una consecuencia adicional de esta temperatura alta es que la emisión del *cuerpo negro* es muy importante, sobre todo a las longitudes de onda más largas. Los indicadores directos de proporción del oxígeno/combustible, como CO y O_2 no se identificaron en los espectros de la emisión de la flama. Wehrmeyer supone que la naturaleza generalmente débil de la emisión de CO y de O_2 del *cuerpo negro* es responsable de la ausencia clara de los espectros. Sin embargo, estos investigadores pensaron en usar una técnica de absorción de la luz de línea-de-vista para descubrir CO y/o O_2 . Esta técnica involucraría irradiar el gas a las longitudes de onda características de las moléculas de interés y medir cuánto de la energía radiada es absorbida por el gas, mientras se causa una inmersión en el espectro a esa longitud de onda.

Jonson et al [14] estudiaron imágenes resueltas de quimioluminiscencia espacialmente y temporalmente de los radicales de la combustión OH y CH . Los equipos obtenían estas imágenes en un tiempo-barrera, espectralmente se filtró la cámara de *CCD* intensificada. El filtro espectral permitió a la cámara de *CCD* enfocar en una región específica del espectro (por ejemplo, la banda alrededor de 310 nm para el OH). Sin embargo la cámara de *CCD* sólo percibió una intensidad global de esa región espectral, en lugar de un espectro de intensidad de longitud de onda. Esta falta de resolución de la longitud de onda es debido a que se tiene un alto grado de resolución espacial. Una de las dificultades fue interpretar las medidas de intensidad provenientes de la cámara de *CCD* sin saber la dependencia de la longitud de onda de esa intensidad para distinguirla de la intensidad de quimioluminiscencia de la intensidad que da un cuerpo negro. La actividad de quimioluminiscencia debe supervisarse en el ultravioleta y longitud de onda bajo la

región visible, porque la radiación del *cuerpo negro* es relativamente débil en esas regiones espectrales. Además, sólo las bandas de quimioluminiscencia más fuertes deben investigarse, porque las bandas débiles, no dominan por encima de la radiación del *cuerpo negro* en un grado significativo, incluso en el ultravioleta y bajo-longitud de onda las regiones visibles. Esto limita la medida exacta a sólo unas opciones. La mejor opción es la emisión radical OH, porque es el más fuerte y ocurre a la longitud de onda más bajas. Otra posibilidad es la emisión de CH, pero es una banda más débil y ocurre a una longitud de onda superior (alrededor de 430 nm).

Romero et al [15] usaron un sistema basado en un espectrómetro para proporcionar el tiempo de las capacidades de la estequiometría de la combustión y la supervisión de temperatura a nivel de la hornilla de gas natural en del horno de vidrio. El sistema consiste en una lente de enfoque especial, un espectrómetro y un cable bifurcado de fibra óptica. Tal tecnología proporciona las capacidades de regeneración que se utilizaron en los esquemas del control para las hornillas individuales. Las pruebas preliminares fueron realizadas en un horno eléctrico, de 0.17-106 kJ/h y un horno a escala piloto de 2.11×10^6 kJ/h. La caldera en donde se realizó la investigación fue de una hornilla de 106 kJ/h. Los experimentos tuvieron como objetivo alterar la relación del combustible y del oxidante de la hornilla, dentro de una gama típica de condiciones de funcionamiento normales. Los resultados indican la buena correlación y la reacción dinámica de la banda de la emisión del radical del OH, la estequiometría de la hornilla, a las emisiones del O_2 y de NO_x del exceso del gas. Los resultados también verifican la consistencia de los cálculos de la temperatura de la combustión, basada en un acercamiento del cociente de la intensidad de la radiación del *cuerpo negro*, para proporcionar la indicación virtual en tiempo real de la temperatura de la hornilla sensible a las condiciones de funcionamiento de la hornilla. Los resultados demuestran la gran posibilidad para los usos en línea de supervisión y del control de condición de la combustión.

Mishra [16] muestra que las medidas de las concentraciones de la especie se han hecho usando la cromatografía de gas en llamas parcialmente premezcladas de aire y metano y del propano-aire para comparar sus estructuras en diversas condiciones. Las concentraciones de especies importantes (como el combustible, O_2 , CO, CO_2) y de hidrocarburos intermedios (como C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2

y CH_4 para la flama de propano) se han medido a lo largo de la línea central de la flama. Se hacen las observaciones siguientes:

En una flama parcialmente premezclada de propano-aire, la concentración de los hidrocarburos intermedios cae mucho gradualmente de sus valores máximos, particularmente cuando el cociente de equivalencia es alto. Por otra parte, en una flama del metano, las gotas en las concentraciones del hidrocarburo son rápidas, lo que indica una reacción más rápida del consumo del hidrocarburo, comparativamente con la flama de propano, que en la extremidad de la flama, indica una debilidad para la flama de propano. Esto también se evidencia en las imágenes visuales respectivas de la flama.

En una flama de propano, una distribución similar del CO también se alcanza, aunque la concentración máxima del CO es más alta que en la flama del metano. En ambos casos la concentración del CO_2 se eleva en la flama externa que demuestra su formación del CO.

Cañadas [17] estudia la Tecnología *ABACO* (Advanced Boiler Automation for Combustion Optimisation), ha demostrado ser una alternativa ventajosa frente a la posibilidad de aplicar otras medidas de mayor envergadura en las instalaciones de combustión, a la hora de afrontar escenarios de optimización de la combustión en los que se persigue la maximización del rendimiento y/o la reducción de las emisiones de NO_x o CO_2 .

En cualquier caso, para aquellas situaciones en las que, se precisen reducciones más exigentes de NO_x para la verificación de los objetivos ambientales (por ejemplo, instalación de quemadores de bajo NO_x , o técnicas de abatimiento *SCR* o *SNCR*), la aplicación combinada de *ABACO* y de cualquiera de estas otras tecnologías se traduce en los siguientes beneficios:

1. Identificación del alcance realmente necesario para las modificaciones de mayor envergadura en la instalación: número y configuración de quemadores de bajo NO_x realmente necesarios, modificaciones a acometer en la caja de vientos, dimensionamiento efectivo de las medidas de abatimiento, etc.
2. Potenciación de los resultados globales, permitiendo bien una más efectiva regulación de los quemadores de bajo NO_x , bien una reducción significativa del coste asociado al reactivo, en los casos de *SCR* y *SNCR*.

3. Control de los efectos colaterales asociados a la introducción de estas modificaciones de diseño en la operación habitual de la unidad: pérdida de rendimiento, generación excesiva de inquemados, creación de atmósferas reductoras, aparición de fenómenos de corrosión, establecimiento de desequilibrios en las estequiometrías gaseosas, etc.

El potencial de esta estrategia de optimización se incrementa significativamente en escenarios de combustible y/o carga de operación variables, en donde los cambios que se producen en el proceso de combustión pasan inadvertidos a los ojos de los operadores de estas instalaciones.

Wang et al [18], estudiaron la técnica de proceso de imagen de flama, esta se utiliza para estimar la concentración de emisión de NO_x de la caldera pulverizada del carbón. Según el valor del brillo de los pixeles de la imagen de flama, se calcula la distribución de la temperatura de flama. Los parámetros característicos de la combustión se toman de la imagen de flama. De acuerdo con la red neuronal de la propagación, se ha desarrollado el modelo para estimar la concentración de NO_x en el gas lanzado de la caldera de la central eléctrica. Los experimentos en el sistema del monitor del flama del horno de una central eléctrica muestran que este modelo de valoración puede conseguir resultados satisfactorios.

La exactitud de la valoración de la emisión de NO_x de la caldera de una central eléctrica se basa en los factores siguientes:

1. El diseño óptimo de la red neuronal de la propagación trasera del quemador.
2. La selección de los parámetros característicos de la combustión que pueden afectar el cambio de la concentración del NO_x que lanza la caldera de la central eléctrica.

En ese estudio, se desarrolló un nuevo método para estimar la concentración de NO_x . Remontando los cambios en los parámetros característicos tomados de las imágenes de la flama y combinando los parámetros adquiridos del sistema de control de la central eléctrica, para esto utilizaron la red neuronal estimando la emisión de NO_x correctamente.

Tejeda [19] realizó la simulación numérica de un quemador de flama parcialmente premezclada de gas LP, con el fin de predecir especies contaminantes como el CO y el NO, formadas durante el proceso de combustión; con el interés por disminuir la emisión de contaminantes arrojados a la atmósfera

durante el proceso de cocción del ladrillo en el estado de Guanajuato, esto se logró mediante la interfaz entre el código de cinética de reacciones químicas *CHEMKIN II* y el *software* comercial de *CFD FLUENT* para realizar la simulación numérica tridimensional de un quemador de flama parcialmente premezclada de gas LP, estudiar la distribución de temperaturas en la cámara de combustión y predecir las emisiones contaminantes tales como CO y NO_x, usando la importación de un mecanismo detallado de química para flamas, en el cuál se implementó el mecanismo completo para la predicción de NO_x.

La química de la flama se analizó con 3 diferentes modelos, uno que evita la cinética química de Arrhenius (*disipación de eddy*) y dos basados en el PDF (*equilibrio químico y laminar flamelet*). La ventaja del modelo laminar *flamelet* con respecto a otros modelos de química, es que incorpora mecanismos detallados de cinética química para flamas y que maneja cierto grado de desequilibrio para especies que tienen sensibilidad a la temperatura, como CO y NO.

Presentó los contornos de temperatura para confirmar que el modelo de química más completo es el laminar *flamelet*, ya que tiene dos grandes ventajas: importar un mecanismo de reacciones químicas detallado para el estudio del proceso de combustión, con una moderada sensibilidad a la temperatura por parte de las especies intermedias y del NO, y resolver la parte de la química de la flama con el post-procesador PDF, almacenando los datos de variaciones de fracciones molares y másicas de las especies incluidas en el mecanismo, para posteriormente dar paso a la solución de la parte fluido-mecánica del flujo reactante turbulento.

2.2 MARCO TEORICO

2.2.1 QUÍMICA DE LA COMBUSTIÓN

2.2.1.1 COMBUSTIÓN

La combustión es un conjunto de reacciones de oxidación con desprendimiento de calor, que se producen entre dos elementos: el COMBUSTIBLE, que puede ser un sólido (Carbón, Madera, etc.), un líquido (Gasóleo, Fuel-Oil, etc.) o un gas (Natural, Propano, etc.) y el COMBURENTE, Oxígeno.

La combustión se distingue de otros procesos de oxidación, por ser un proceso de oxidación rápida y con presencia de flama; a su vez también se diferencia de otros procesos de oxidación muy rápida (detonaciones, deflagraciones y explosiones) por mantener una flama estable.

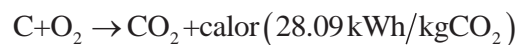
Para que la combustión tenga lugar han de coexistir tres factores:

- COMBUSTIBLE.
- COMBURENTE.
- ENERGIA DE ACTIVACION.

Estos tres factores se representan en el denominado triángulo de combustión, en el cual si falta alguno de los vértices, la combustión no puede llevarse a cabo. El comburente universal es el oxígeno, por lo que en la práctica se utiliza el aire como comburente, ya que está compuesto, prácticamente, por 21% Oxígeno (O₂) y 79% Nitrógeno (N₂); únicamente en casos especiales se utilizan atmósferas enriquecidas en oxígeno e incluso oxígeno puro (por ejemplo en soldadura). La energía de activación es el elemento desencadenante de la reacción de combustión; en los quemadores habitualmente suele obtenerse mediante una chispa eléctrica entre dos electrodos, en las calderas individuales de gas se obtiene por flama piloto, tren de chispas, etc. La mayoría de los combustibles, al margen de que sean sólidos, líquidos o gaseosos, están compuestos, básicamente, por Carbono (C) e Hidrógeno (H); además de estos componentes principales tienen otros como Azufre (S), Humedad (H₂O), Cenizas, etc.

En primer lugar se analiza la combustión desde el punto de vista de sus componentes fundamentales (C, H); posteriormente se comentará la influencia de los restantes elementos [20-33].

Las reacciones de combustión son:



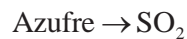
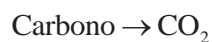
Las consideraciones siguientes se refieren al uso de aire como comburente, ya que es el utilizado prácticamente en la totalidad de las instalaciones de calderas.

La estequiometría de la combustión se ocupa de las relaciones másicas y volumétricas entre reactivos y productos. Los aspectos a determinar son principalmente a) Aire necesario para la combustión, b) Productos de la combustión y su composición.

Para predecir estas cantidades es preciso referirse a un proceso ideal que dependa de unos pocos parámetros, básicamente la naturaleza del combustible. Para definir este proceso ideal, se consideran los tipos de combustión que pueden darse:

2.2.1.1.1 COMBUSTIÓN COMPLETA.

Conduce a la oxidación total de todos los elementos que constituyen el combustible. En el caso de hidrocarburos:



El Oxígeno participará como oxidante. El Nitrógeno se considera como masa inerte, si bien a las altas temperaturas de los humos pueden formarse óxidos de nitrógeno en pequeñas proporciones (del orden de 0,01%).

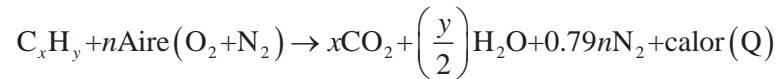
2.2.1.1.2 COMBUSTIÓN INCOMPLETA.

Los componentes del combustible no se oxidan totalmente, por lo que aparecen los denominados inquemados, los más importantes son CO y H₂; otros posibles inquemados son carbono, restos de combustible, etc. [21-23].

2.2.1.1.3 COMBUSTION ESTEQUIOMETRICA

Es la combustión completa realizada con la cantidad estricta de oxígeno; es decir, el aire empleado en la combustión es el mínimo necesario para contener la cantidad de oxígeno correspondiente a la oxidación completa de todos los componentes del combustible.

La expresión de esta combustión es:



En este caso $0.21 \cdot n = x + (y/4)$, siendo el calor generado el correspondiente a la combustión completa. La combustión estequiométrica permite definir los parámetros característicos de los combustibles:

Poder comburívoro: Es la cantidad de aire seco, medida en condiciones normales ($T^a = 0^\circ\text{C}$ y $P = 1\text{atm}$), mínima necesaria para la combustión completa y estequiométrica de la unidad de combustible.

Unidades habituales: $\text{Nm}^3/\text{kgCombustible}$, $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3\text{Combustible}$.

Es un parámetro característico únicamente de la composición del combustible y puede tabularse con facilidad.

Poder fumígeno: Es la cantidad de productos de la combustión (Nm^3) que se producen en la combustión estequiométrica de la unidad de combustible. En función de considerar o no el vapor de agua existente en los productos de la combustión, se tienen Poderes Fumígenos Húmedo y Seco, respectivamente.

Coefficiente de exceso de aire: La mayor parte de las combustiones no transcurren en estas condiciones ideales (completa y estequiométrica), el principal aspecto a considerar será la posibilidad de que la combustión transcurra con exceso o defecto de aire, para caracterizar la proporción de oxígeno se define el parámetro "coeficiente de exceso de aire" [22-33]:

$n = \text{volumen aire por unidad de combustible} / \text{Poder Comburívoro}$

$n = 1$: Combustión Estequiométrica

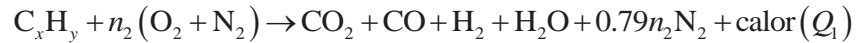
$n < 1$: Defecto de aire, se dice que la mezcla es rica

$n > 1$: Exceso de aire, se dice que la mezcla es pobre

Así la combustión puede ser clasificada en:

2.2.1.1.4 COMBUSTION CON DEFECTO DE AIRE

La cantidad de aire utilizada no contiene el oxígeno necesario para oxidar completamente a los componentes del combustible.



Además de los productos normales de la combustión, Dióxido de carbono (CO₂) y Agua (H₂O), se producen inquemados como el Monóxido de Carbono (CO) e Hidrógeno (H₂); en algunos casos con mucho defecto de aire puede haber incluso carbono y combustible sin quemar, en los humos.

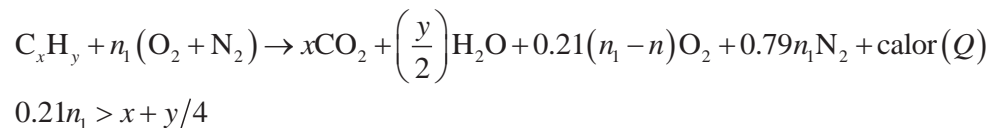
El calor producido es inferior al de la combustión completa (Q₁<Q).

2.2.1.1.5 COMBUSTION CON EXCESO DE AIRE

En este caso la cantidad de aire aportada es superior a la correspondiente a la combustión estequiométrica; la combustión en estas condiciones puede ser completa o incompleta.

- COMPLETA

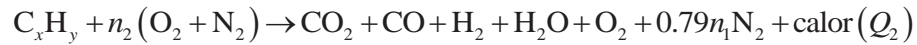
Su expresión es:



Al emplearse más aire que el estrictamente necesario, en los humos se da la presencia de oxígeno. El calor generado (Q) es el correspondiente a la combustión completa.

- INCOMPLETA

La cantidad de aire utilizada es superior a la correspondiente a la combustión estequiométrica, pero a pesar de ello, debido fundamentalmente a que no se ha logrado una buena mezcla entre el combustible y el aire, los componentes del combustible no se oxidan totalmente.



Respecto a la combustión incompleta con defecto de aire, en los productos de la combustión también se tiene oxígeno; en casos extremos en los humos puede haber carbono y combustible sin quemar.

El calor producido es inferior al de la combustión completa ($Q_2 < Q$). La combustión estequiométrica prácticamente es irrealizable, lo que obliga a operar con excesos de aire con el fin de lograr combustiones completas.

El calor producido en la combustión completa es independiente del exceso de aire, pero el aprovechamiento de este calor es tanto menor cuanto mayor es el exceso de aire con el que se trabaja, ya que una parte del calor de la combustión se utiliza en calentar a los humos y éstos aumentan con el exceso de aire; por todo ello, en la práctica se buscan combustiones completas con los menores excesos de aire posibles; esto se consigue con una adecuada puesta a punto de los elementos que intervienen en la combustión (líneas de combustible, quemadores, calderas y chimeneas) y un correcto mantenimiento.

Para obtener una correcta combustión debe lograrse una buena mezcla del combustible con el aire; en este sentido los combustibles gaseosos presentan mayor facilidad de mezcla que los líquidos y éstos a su vez más que los sólidos; por este motivo pueden obtenerse menores excesos de aire con los combustibles gaseosos.

2.2.1.2 TIPOS DE CONTAMINACION GASEOSA

A la hora de seleccionar el combustible y de optimizar el proceso de combustión se deben considerar aspectos relacionados con la emisión de agentes contaminantes. Las normas actuales restringen estas emisiones, y de hecho uno de los factores más importantes en el diseño de dispositivos de combustión en la actualidad reside en el control de emisiones contaminantes.

Estas emisiones tienen diversos efectos contaminantes [23]:

- *Afectan al equilibrio de la atmósfera terrestre: efecto invernadero, desaparición de la capa de ozono, alteración de la meteorología, etc.*
- *Afectan a la salud humana*

- *Afectan a la vida animal y vegetal*
- *Ensucian y deterioran los materiales: edificios, vehículos, etc.*

Con relación a los hidrocarburos como combustibles, las principales causas de contaminación son:

2.2.1.2.1 CONTAMINACION DEBIDA AL CARBONO.

La combustión completa del carbono produce CO_2 que es el principal contribuyente al efecto invernadero. Este componente es una consecuencia inevitable de la combustión. Si la combustión del carbono no es completa se produce CO , gas tóxico que en concentraciones elevadas puede provocar incluso la muerte, por lo que se debe evitar al máximo. La mejor forma de reducir el efecto de estos agentes es la de tratar de conseguir combustiones completas que no produzcan CO , y la de obtener los mayores rendimientos de combustión de modo que se consuma el mínimo combustible necesario, produciendo así la menor cantidad de CO_2 ; otra manera es seleccionar combustibles con menor producción de CO_2 para la misma energía, el mejor en este aspecto es el Gas Natural.

La concentración media de dióxido de carbono se ha incrementado en la atmósfera desde unas 275 ppm antes de la revolución industrial, a 315 ppm cuando se empezaron a usar las primeras estaciones de medida exactas en 1958, hasta 361 ppm en 1996.

2.2.1.2.2 CONTAMINACION DEBIDA AL AZUFRE.

El azufre está presente en los combustibles en proporciones variables; la oxidación del azufre puede producir SO_3 , este en contacto con el agua de la combustión o de la atmósfera puede dar lugar a ácido sulfúrico (H_2SO_4) condensado que acompaña a las gotas de lluvia, dando lugar a lo que se conoce como "Lluvia ácida".

Para combatir este problema debe tratar de utilizarse combustibles con mínima presencia de azufre; en este sentido la normativa de combustibles fija la cantidad máxima de Azufre que los mismos pueden contener. Otro efecto pernicioso a tener en cuenta es la posibilidad de condensaciones ácidas en los dispositivos de combustión (calderas, chimeneas) si las temperaturas son

suficientemente bajas, esto limita la temperatura de expulsión de los gases de la combustión. A presión atmosférica, las temperaturas de condensación ácida son del orden de 160°C, variando con la composición de los humos [22-24].

Casos históricos:

Mouse Valley, Belgium. 1930,63 muertos por SO₂.

Donora, Pennsylvania. 1948,20 muertos por SO₂.

Poza Rica, México. 1950,22 muertos por H₂S.

2.2.1.2.3 CONTAMINACION DEBIDA AL NITROGENO.

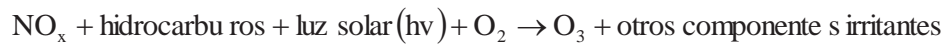
A elevadas temperaturas de la Flama, el nitrógeno que forma parte del combustible y el nitrógeno del aire comburente pueden combinarse con el oxígeno para formar NO, este producto, en la atmósfera, se combina lentamente con el oxígeno del aire para formar NO₂. Entre los diferentes efectos perniciosos de estos óxidos (NO y NO₂, denominados conjuntamente como NO_x) se pueden citar:

- ♦ Colaboran en la destrucción de la capa de ozono de forma importante
- ♦ En combinación con el agua de la atmósfera pueden dar lugar a condensaciones ácidas lo que incrementa la “Lluvia ácida”.
- ♦ El NO₂ es un gas venenoso [27].

Aun cuando el nitrógeno forma ocho óxidos diferentes, el interés principal respecto a la contaminación del aire se centra en los dos óxidos más comunes: óxido nítrico (NO) y el bióxido de nitrógeno (NO₂).

El NO es un gas incoloro que tiene algunos efectos perjudiciales sobre la salud, pero estos efectos son apreciablemente menores que los de una cantidad equivalente de NO₂. En la atmósfera y los dispositivos industriales, el NO reacciona con el O₂ para formar NO₂, un gas de color café que es un fuerte irritante respiratorio. Su color café es bastante intenso. Con frecuencia, el NO y el NO₂ se tratan juntos como un problema o cuasiespecies y se escribe NO_x. La mayor parte de las reglamentaciones para las emisiones de los NO_x, basan todos los valores numéricos sobre la hipótesis de que todo el NO se convierte en NO₂.

Existen normas nacionales de la calidad del aire ambiente (NAAQS) para el NO_2 con el fin de proteger la salud humana. La inquietud principal en relación con los NO_x , es que los óxidos de nitrógeno contribuyen a la formación de ozono (O_3), que es un fuerte irritante respiratorio y uno de los constituyentes principales del smog veraniego urbano, irritante de los ojos y de la nariz [24]. La relación global es:



La formación del NO se potencia a elevadas temperaturas; a temperaturas inferiores a unos 1300 °C apenas es considerable. El exceso de aire en la combustión también favorece su formación aunque en menor medida que la temperatura. Así las diferentes soluciones que se han propuesto para minimizar estas emisiones en lo posible tratan de disminuir las temperaturas de llama; en principio esto afectaría negativamente al rendimiento de la combustión, por lo que se trata de buscar soluciones que compensen la pérdida de rendimiento. El problema no es sencillo y está lejos de resolverse definitivamente.

La cantidad de N_2O se incrementa en un 0.25% anual. En la época preindustrial sus niveles serían de alrededor de 0.275 ppmv y alcanzaron los 0.310 ppmv en 1992.

En la Tabla 2.1 se muestran las concentraciones máximas admisibles en el aire interior, desde el punto de vista sanitario, de las sustancias contaminantes procedentes de la combustión; estos datos se refieren a periodos de exposición de 8 horas y han sido obtenidos a partir de resultados publicados por organismos internacionales como *EPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente de EEUU)*, *ARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer)*, *OSHA (Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EEUU)* y *WHO (Organización Mundial de la Salud)* [22].

Tabla 2.1: Concentración máximas permisibles [22].

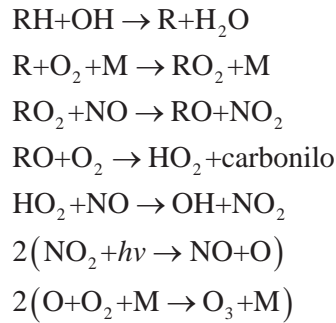
CONCENTRACIONES MAXIMAS (Periodo de estancia 8 horas)		
SUSTANCIA		CONCENTRACION
DIOXIDO DE CARBONO	CO ₂	800 ppm
MONOXIDO DE CARBONO	CO	9 ppm
OXIDOS DE NITROGENO	NO _x	0,15 mg/m ³
DIOXIDO DE AZUFRE	SO ₂	0,80 mg/m ³

En México la cantidad permisible de emisiones a la atmósfera están normadas por SEMARNAT. Las normas que se aplican a este tipo de emisiones que se van a estudiar son: *NOM-034-SEMARNAT*, *NOM-037-SEMARNAT -1993* y *NOM-085-SEMARNAT-1994* ver anexo 1.

2.2.1.3 EFECTO DE LA RELACION DEL RADICAL OH Y LOS NO_x

La presencia de radicales hidroxilo (OH) y compuestos orgánicos volátiles (COV) en la atmósfera, ya sea de origen natural o antropogénico, provoca cambios en los equilibrios químicos hacia concentraciones más altas. La mayor parte del ozono en la troposfera se produce cuando los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles reaccionan en la atmósfera en presencia de luz solar. Las fuentes antropogénicas más importantes de los precursores de ozono son las emisiones vehiculares, emisiones industriales y los solventes químicos. A pesar de que estos precursores se originan en áreas urbanas, también pueden ser arrastrados por los vientos a lo largo de varios kilómetros provocando incrementos en la concentración de ozono en regiones menos pobladas.

En la troposfera contaminada la producción de ozono ocurre vía la oxidación de los COV y CO iniciada por radicales libres en presencia de NO_x (NO + NO₂) y luz solar. La siguiente secuencia muestra de manera simple el proceso:



La reacción neta del ejemplo anterior es:



donde RH representa un hidrocarburo genérico, R es una cadena de hidrocarburo y M puede ser N₂ u O₂. El carbonilo producido en la secuencia puede continuar con la oxidación hasta producir ozono. En la secuencia se puede ver que existe un consumo de COV, mientras que los radicales OH/HO₂ y el NO_x actúan como catalizadores. El ciclo concluye cuando se remueven los catalizadores, lo cual puede ocurrir por la combinación del radical hidropéroxido (HO₂) y formar peróxidos o de la reacción del radical hidroxilo con NO₂ y formar ácido nítrico.

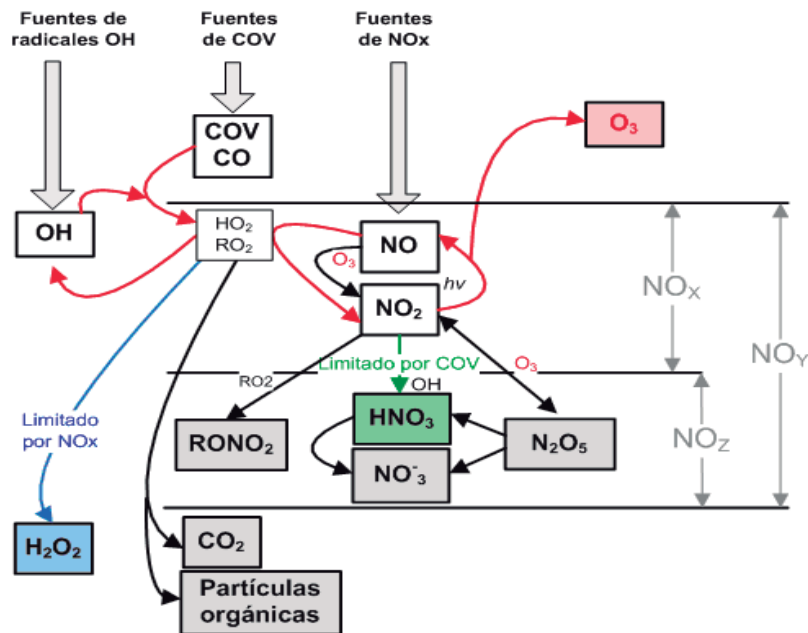


Figura 2.1: Rutas fotoquímicas involucradas en la producción de ozono (línea roja) y pasos de terminación que dominan bajo limitación por NO_x (línea azul) o limitación por COV (línea verde). [40]

En términos generales la formación de ozono puede estar limitada por los COV o los NO_x . La existencia de estos dos regímenes puede entenderse mecanísticamente en términos de las fuentes relativas de OH y NO_x . Cuando la fuente de OH es mayor que la fuente de NO_x la terminación está dominada por la formación de peróxido (línea azul en el diagrama). Bajo estas condiciones la formación de peróxido de hidrógeno H_2O_2 es mucho mayor que la formación de ácido nítrico HNO_3 , la concentración de NO_x es baja y como resultado la velocidad de producción está limitada por NO_x . Esto significa que la concentración de O_3 se reduce de manera efectiva disminuyendo la emisión/concentración de NO_x en lugar de los COV. Cuando la fuente de OH es menor que la fuente de NO_x , la terminación procede predominantemente vía la formación de HNO_3 , la formación de este compuesto es mayor que la de H_2O_2 , el NO_x es relativamente abundante y la producción de O_3 está limitada por COV. Entre estos extremos existe una región en donde la producción de O_3 es igualmente sensible a los COV y los NO_x .

2.2.2 FLAMAS

La liberación de calor y la emisión de luz en la región conocida como flama, son las características que distinguen a la combustión de otras reacciones químicas. La asociación directa que existe entre la generación de calor y los flujos de combustión, oxidantes y productos de combustión, es el principal indicador de la combustión. El acople entre estas variables se define como un problema de combustión [28].

La flama es el resultado de una compleja interacción de procesos físicos y químicos. Su estudio involucra numerosas disciplinas como termodinámica, cinética química, dinámica de fluidos, etc., en la que mecanismos de transferencia de energía, masa y momentum juegan un papel preponderante.

Generalmente se asocia la emisión de luz con la flama; la calidad y cantidad de ésta depende de la pureza del combustible, también se usa la emisión de luz para localizar la posición y forma de la flama, esto representa un parámetro importante en la determinación de la velocidad del quemado y la distancia del apagado. La luz es comúnmente asociada con procesos de oxidación, aunque existen casos en los que las flamas pueden ser no luminosas, (por ejemplo flamas de hidrógeno).

Existen esencialmente dos tipos de flamas: flamas premezcladas y flamas de difusión o también llamadas flamas no premezcladas, ambas pueden ser laminares o turbulentas.

Para ilustrar estos tipos de combustión en régimen laminar se hace uso del quemador de tubo Bunsen mostrado en la figura 2.2. En la flama premezclada mostrada en la figura 2.2a el aire y el combustible se mezclan, y el gas se enciende corriente abajo, en ésta un frente de flama premezclado se propagará hacia el quemador hasta que encuentre la posición de estabilidad en el cono del mismo. La cantidad fundamental que describe el proceso de combustión es la velocidad de quemado laminar, la cual se define como la velocidad con la que el frente de flama se propaga en la mezcla de reactantes (aire y combustible) aún no quemada [26-34]. Para el cono de Bunsen el estado estable es igual a la velocidad de flujo (v) normal al frente de flama, detrás de éste todavía hay intermedios sin quemar como el CO y H₂ que se mezclarán con el aire arrastrado fuera del quemador y conducirá a una oxidación y la radiación post flama.

En la flama de difusión, el aire no se mezcla con el combustible dentro del quemador, esto se logra cerrando la entrada de aire en el compartimiento de mezcla como se muestra en la figura 2.2b, entonces ahora sólo el combustible sale del tubo, para posteriormente mezclarse con el aire de los alrededores por convección y difusión mientras ocurre la combustión; sin embargo, las condiciones óptimas se restringen a la proximidad de la superficie de la mezcla estequiométrica, refiriéndose con esto último a la condición en donde el combustible y el aire existen localmente en una proporción que permita que ambos sean consumidos enteramente, conduciendo a la temperatura alcanzada más alta o también llamada de flama adiabática y debido a la sensibilidad que tienen las reacciones químicas a la temperatura, llevará a una velocidad de reacción más rápida. En la mayoría de los casos la combustión se lleva a cabo más pronto que la difusión, entendiéndose como difusión a la razón que limita el paso que controla el proceso entero; estas son las razones por las cuales las flamas de reactantes no premezclados son llamadas también de difusión.

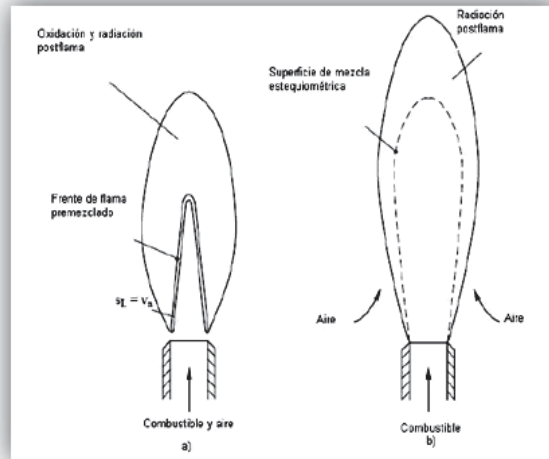


Figura 2.2: Diferentes formas de combustión laminar;
a) premezclada, b) difusa.

Las flamas premezcladas se distinguen por un color azul a azulado-verde, esto se debe a la quimioluminiscencia de algunas especies de salida como C_2 y CH , mientras que las de difusión irradian en un amarillo brillante, que es causado por la radiación de partículas de hollín las cuáles dominan sobre la quimioluminiscencia que está también presente en la combustión no premezclada. Las flamas no premezcladas altamente ensanchadas, en efecto, también tiene un color azul que se debe a que el tiempo de residencia local es demasiado corto para que las partículas de hollín se formen, esto conduce a la conclusión que el color de una flama es una característica del tiempo de residencia disponible [9]. La combustión premezclada se usa siempre que se requiera que la flama sea intensa y dentro de un volumen pequeño, éste es el caso de aparatos electrodomésticos y motores de ignición por chispa. Los grandes dispositivos de combustión tales como hornos, funcionan bajo condiciones no premezcladas ya que el mezclado de grandes volúmenes representa serios problemas de seguridad. Algunas veces la combustión es parcialmente premezclada con objeto de tener un alto control sobre la estabilidad de la flama y la emisión de contaminantes como es el caso de las cámaras de combustión.

2.2.2.1 FLAMAS LAMINARES REMEZCLADAS.

La figura 2.3a, 2.3b y 2.3c [25] muestra la variación de temperatura, velocidad y composición a través de una flama laminar de metano-oxígeno a baja presión (0.1atm); (la baja presión aumenta el grosor de la hoja de la flama). El flujo de mezcla no quemada entra por la izquierda. Corriente arriba del borde de la zona luminosa no hay reacciones químicas y el aumento de temperatura se debe principalmente a la conducción. Esta es llamada zona de precalentamiento, y la temperatura decae exponencialmente con la distancia corriente arriba, también en esta zona sucede la difusión de especies (reactantes, intermedias y productos).

Después de la zona de precalentamiento se encuentra la zona de reacción principal, que es un poco más ancha que la zona luminosa, y en la cual tiene lugar la mayoría de las reacciones químicas. A ésta, le sigue la zona de quemado final donde se queman el CO a CO₂ y los productos intermedios, y los radicales se recombinan. En esta zona, el aumento de la temperatura es mínimo, y la temperatura final será cercana a la temperatura adiabática de la flama, dependiendo de las pérdidas de calor por radiación, etc.

Con respecto al mecanismo de propagación de la flama se puede decir lo siguiente; la difusión de calor (por conducción) y de especies activas ocurre desde los gases quemados hacia los reactantes. En algún punto, la temperatura y la concentración de especies activas alcanzan niveles tales que las velocidades de reacción aumentan significativamente [21-34].

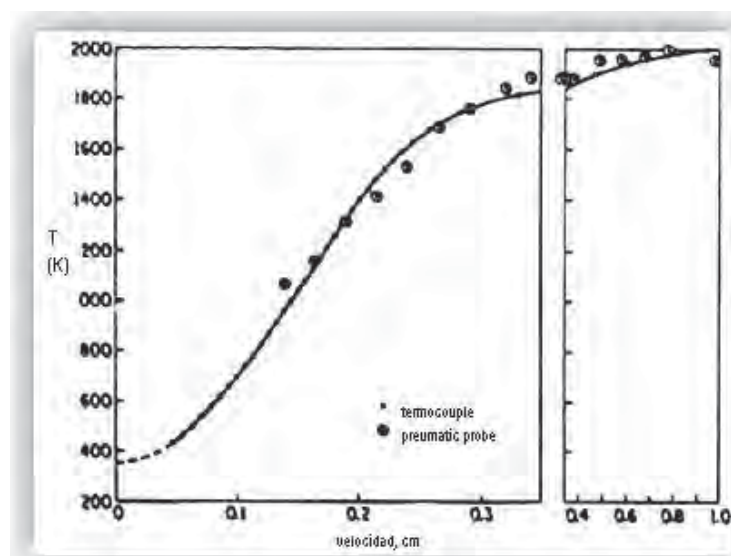


Figura 2.3a. Perfiles de velocidad y temperatura en una flama de metano-oxígeno.

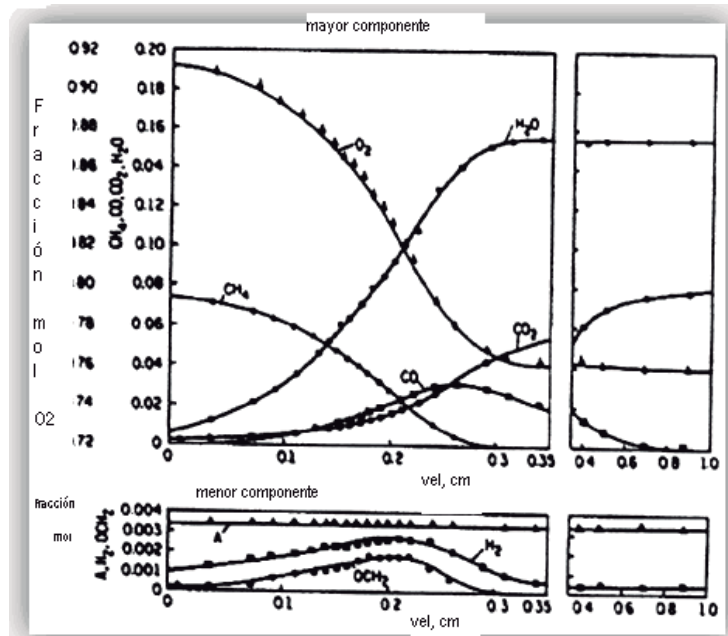


Figura 2.3b. Concentración de especies en una inclinación de flama de metano-oxígeno.
Fracción mol de: $CH_4=0.078$; $O_2=0.922$, $P=0.1\text{atm}$.

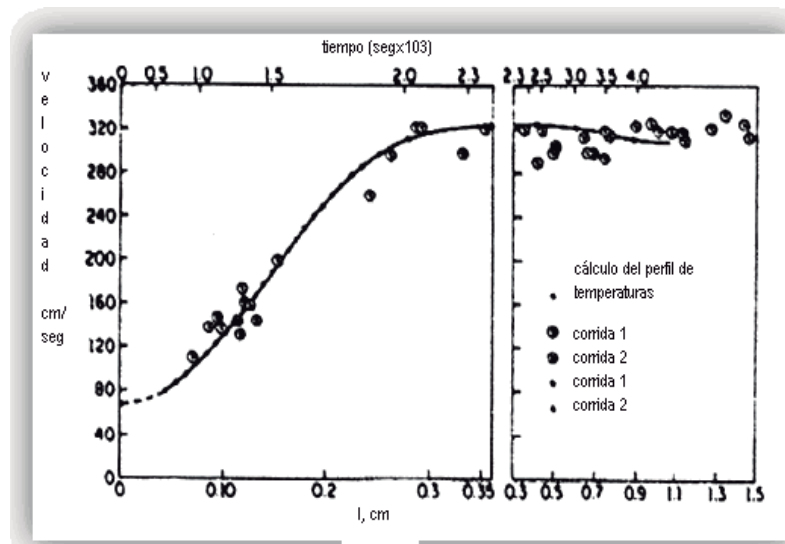


Figura 2.3c: Flama premezclada laminar.

2.2.2.2 FLAMAS TURBULENTAS PREMEZCLADAS.

La teoría de flamas turbulentas no ha progresado mucho desde la suposición original de Damkohler sobre los efectos de turbulencia en la onda de combustión. Damkohler postuló que los efectos eran de dos tipos; la turbulencia de mayor escala servía para arrugar el frente de la flama, aumentando el área y, como cada

porción del frente aún se propagaba con la velocidad laminar, la velocidad global de la flama aumentaba. Además, la turbulencia de menor escala aumenta la difusividad de calor y materia dentro del frente de flama y la velocidad de la flama también aumentaría. Pero hoy se reconoce que las propiedades de la turbulencia en la mezcla fresca no son suficientes para definir el problema, y otros efectos como la “turbulencia generada por la flama” y el problema del acoplamiento entre el frente de la flama y el campo turbulento son cruciales para el problema [34].

Se deben tener presentes las siguientes características de las flamas turbulentas:

- 1) La velocidad de la flama turbulenta es comúnmente por lo menos un orden de magnitud mayor que la velocidad laminar. Esto es de gran importancia puesto que la longitud de la flama es menor y el sistema de combustión puede hacerse más compacto.
- 2) El frente de la flama es más grueso y a simple vista tiene una apariencia difusa de pincel.

Las flamas turbulentas son ruidosas, generando ruido blanco.

2.2.3 CINÉTICA DE REACCIÓN

2.2.3.1 FORMACIÓN DE NO_x EN FLAMAS PREMEZCLADAS

El NO_x está formado principalmente por 97% de NO , 2% de NO_2 y el resto de N_2O . Mientras que el NO es un gas incoloro y sin olor, el dióxido de nitrógeno es un gas café con un olor que se puede detectar a bajas concentraciones; cuando el nivel de dióxido en los gases de salida excede de 20 ppm, el humo toma un color marrón o anaranjado.

El óxido nítrico es el principal componente en la formación del ozono, pero reacciona para formar partículas de nitrato y aerosoles ácidos, los cuales junto con el NO_2 pueden afectar la salud humana causando problemas respiratorios. Los óxidos de nitrógeno NO y NO_2 (denotados como NO_x) contribuyen a la formación de lluvia ácida, debido a esto, la reducción de NO_x es uno de los mayores tópicos en la investigación de la combustión. La reducción de emisiones se puede alcanzar

entendiendo la cinética química para la formación NO_x y su interacción con la dinámica de los fluidos; existen 4 rutas principales para la formación de NO_x [27].

2.2.3.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN

La formación de óxidos de nitrógeno ocurre debido a la oxidación de nitrógeno contenido en el aire y en el mismo combustible. Los óxidos de nitrógeno NO_x , representan la suma de monóxido de nitrógeno NO , dióxido de nitrógeno NO_2 y óxido nitroso N_2O . La cantidad de NO_2 y N_2O no excede en 2% [20].

Los NO_x se generan en el campo de altas temperaturas, excedentes a 1800 K [28]. La concentración de NO , crece intensamente a partir del inicio de la zona de combustión y alcanza su valor máximo detrás de la zona de temperatura máxima.

Lejos de la flama, la concentración de NO_x prácticamente no varía [5, 6]. La formación de NO está determinada principalmente por los siguientes factores: temperatura en la zona de combustión, flujo de calor reflejado en dicha zona, coeficiente de exceso de aire y el tiempo de residencia de los gases quemados en la zona de combustión.

El tiempo en que se estabiliza la concentración de NO , en un rango de temperatura de 1800 a 1900 K es de 4 a 20 segundos aproximadamente. En el horno de las calderas, la residencia de los gases es menor [1]. La estabilidad de la concentración aun no ha sido localizada. Por lo tanto, el incremento en el tiempo de residencia de productos de la combustión en la zona de quemado, incrementa proporcionalmente la formación de NO [24].

Investigaciones en la quema de hidrocarburos [31], muestran que frente a la flama, en un corto periodo de tiempo, se produce NO_x , llamados rápidos por la alta velocidad con que forman en la base de la flama. Dicha formación se realiza entre los 1200 y 1600 K, cuando prácticamente no se produce NO térmico.

Generalmente, cuando se hace uso de un combustible gaseoso, los principales componentes de los contaminantes son los NO_x , con NO como principal componente, durante el proceso de combustión. El NO proviene principalmente de 4 fuentes:

1. Mecanismo Térmico.
2. Mecanismo Súbito o Prompt.

3. Mecanismo debido al contenido de nitrógeno en el combustible.
4. Mecanismo debido al NO_2 .

Aunque el NO_x en gases de combustión se forma principalmente por 2 mecanismos (el mecanismo NO térmico originalmente propuesto por Zeldovich [28] y el mecanismo NO súbito postulado por Fenimore [29]), en esta sección se explicarán todos los mecanismos encontrados en la literatura para la formación de esta especie contaminante. La principal formación de NO se ilustra en la figura 2.4.

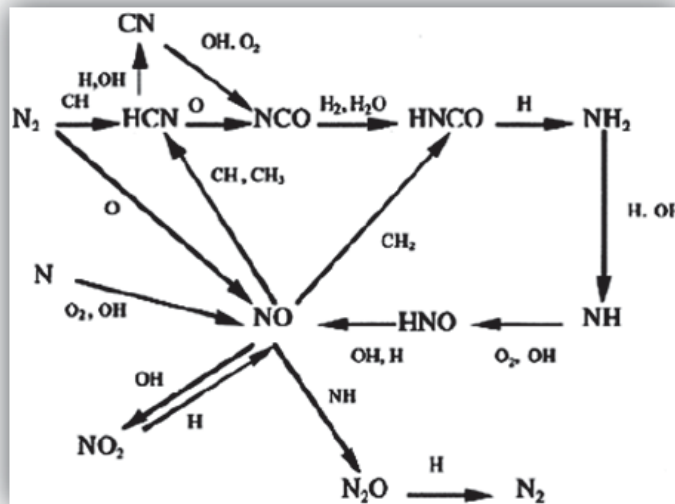


Figura 2.4: Mecanismos de formación de NO .

2.2.3.2.1 MECANISMO TÉRMICO.

El mecanismo térmico es la fuente que domina la formación de NO en un rango de relación de equivalencia (ϕ) de 0.8~1.0, donde ϕ es la razón entre la relación combustible-aire y la relación combustible-aire de una mezcla estequiométrica. El NO_x térmico depende fuertemente de la temperatura; a mayor temperatura y concentraciones de nitrógeno y oxígeno, hay mayor formación de NO . Cuando el nitrógeno molecular se expone a alta temperatura, las moléculas de N_2 se descomponen en radicales N^+ altamente reactivos, que reaccionan con el oxígeno para formar NO y NO_2 . La formación de óxidos nítricos vía NO_x térmico, se describe por medio del mecanismo de Zeldovich; el rango de formación y el punto de equilibrio dependen altamente de la temperatura de flama, y en menor grado de las concentraciones de N_2 y O_2 .

Consecuentemente todos aquellos factores que incrementen la temperatura de flama, tienen tendencia a incrementar la formación de NO_x térmico.

Los quemadores de bajo NO_x y las técnicas de reducción disminuyen el valor de la temperatura de flama y el tiempo de exposición dentro de la zona pico de temperatura.

El mecanismo extendido para la formación de NO de Zeldovich [28], está formado por las siguientes reacciones elementales:



donde la ecuación (2.1) es la velocidad de paso limitante debida a su alta energía de activación, aquí se requiere de altas temperaturas para dar alguna contribución significativa para la formación total de NO.

Si en la ecuación (2.1), (2.2) y (2.3) se asume que $\frac{d[N]}{dt} \approx 0$, entonces se obtiene que para la formación de NO:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1 [O][N_2] \quad (2.4)$$

donde [] denota la concentración y k_1 , es la constante de velocidad de reacción en la ecuación (2.1) dada por:

$$k_1 = (1.8 \times 10^{14}) \exp\left(\frac{318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{(RT) \text{ cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{s}}\right) \quad (2.5)$$

De la ecuación (2.1) y (2.2), se puede ver que la formación de NO se controla por [O] y [N₂], además de la temperatura y el tiempo de residencia. La formación térmica se puede minimizar reduciendo: temperaturas pico, niveles de oxígeno, especialmente en temperaturas pico y el tiempo de residencia de exposición a las altas temperaturas. La formación de NO vía mecanismo térmico se ignora en temperaturas por debajo de 1600 K.

2.2.3.2.2 MECANISMO SÚBITO O PROMPT.

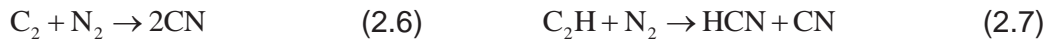
El NO súbito fue identificado por Fenimore, quien sugirió que los radicales de hidrocarburo reaccionan con el nitrógeno molecular en la zona primaria de la reacción, explicando así la formación súbita de NO que no se predice por el mecanismo térmico.

El mecanismo NO súbito involucra nitrógeno molecular de la combustión del aire reaccionando con el radical CH, el cual es una especie intermedia en el frente de flama. Actualmente existen 3 fuentes para la formación de NO súbito:

- ♦ El mecanismo térmico inducido de desequilibrio O y OH.
- ♦ El mecanismo Fenimore de NO.
- ♦ El mecanismo N₂O.

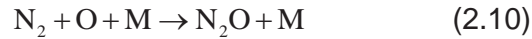
La importancia de estos mecanismos en la formación de NO, depende de las condiciones en el sistema de combustión. El NO producido en el mecanismo súbito se debe a los valores más allá del equilibrio del O y OH; el desequilibrio de estas especies conduce al 80% de formación de NO vía mecanismo térmico en flamas premezcladas de baja presión, esto también es muy importante en flamas difusas.

Bajo condiciones de mezclas ricas, domina la formación de NO súbito de Fenimore, debido a las reacciones que suceden entre el N₂ y los fragmentos de hidrocarburos (C, C₂H, CH, CH₂) formando ácido cianhídrico (HCN) como sigue:



El mecanismo súbito favorece a las condiciones ricas en combustible y su formación toma lugar en temperaturas mucho más bajas (cerca de 1000K) que en el NO térmico.

El mecanismo de óxido nitroso (N₂O) es semejante al mecanismo térmico, porque involucra una reacción entre el átomo de oxígeno molecular y el nitrógeno molecular; sin embargo, esta reacción no conduce a una formación directa de NO. En presencia de un tercer cuerpo, M (especie química que permanece inerte durante la reacción), el producto de esta reacción es N₂O.



El N_2O reacciona con los átomos de O y H para formar NO como sigue:



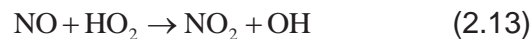
Estas reacciones frecuentemente se pasan por alto ya que no dan una contribución significativa a la formación total de NO [25-30].

2.2.3.2.3 MECANISMO DEBIDO AL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN EL COMBUSTIBLE.

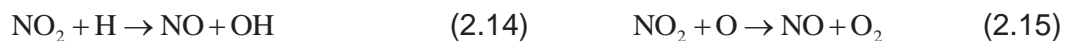
También se denomina *NO-fuel*. Es importante en procesos de combustión que utilicen únicamente combustibles de alto contenido en nitrógeno, como es el caso del carbón. La formación de NO se produce por la reacción de este nitrógeno con el oxígeno del aire. No tiene una clara dependencia con la temperatura elevada [30-33].

2.2.3.2.4 MECANISMO DEBIDO AL NO_2 .

La formación de NO_2 se atribuye a la reacción entre el NO y el HO_2 :



El NO_2 puede reducirse rápidamente cuando reaccionan con los átomos de H y O como sigue:



Como su destrucción es muy rápida, el NO_2 normalmente existe sólo como una especie transitoria en la zona de alta temperatura de la flama. El NO formado en la región de alta temperatura puede difundirse dentro de la zona de baja temperatura, en donde reacciona con el HO_2 , generando NO_2 [25-29].

2.2.4 PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA

La teoría cuántica fue propuesta por primera vez en 1900 por Max Planck, $E_{\lambda,bb} = (2\pi hc^2) / [\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)]$ un físico alemán, para explicar las propiedades de la radiación que es emitida por los cuerpos calientes. Esta teoría se amplió más tarde para otros tipos de procesos de emisión y absorción. Dos importantes postulados de la teoría cuántica incluyen:

1. Los átomos, iones y moléculas sólo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados.
2. Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado de energía a otro, la frecuencia ν o la longitud de onda λ de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados por la ecuación

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.16)$$

Donde E_1 es la energía del estado superior y E_0 la energía del estado inferior. Los términos c y h son la velocidad de la luz y la constante de Planck, respectivamente [34].

2.2.4.1 EMISION DE RADIACION

La radiación electromagnética se origina cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La excitación puede producirse por diversos medios, tales como (1) el bombardeo con electrones u otras partículas elementales, que generalmente conduce a la emisión de rayos X; (2) la exposición a chispas de corriente alterna o al calor de una flama, un arco o un horno, la cual produce radiación ultravioleta, visible o infrarroja; (3) la irradiación con un haz de radiación electromagnética, que produce radiación fluorescente; una reacción química exotérmica que produce quimioluminiscencia.

La radiación emitida por una fuente excitada se caracteriza adecuadamente por medio de un espectro de emisión, que generalmente toma la forma de una

representación gráfica de la potencia relativa de la radiación emitida, en función de la longitud de onda de la frecuencia. La figura 2.5 muestra un espectro de emisión típico, que se obtuvo aspirando una disolución de salmuera a una flama de oxígeno-hidrógeno. Los tres tipos de espectros se ponen de manifiesto en la figura: de línea, de banda y continuo. El espectro de líneas está formado por una serie de picos agudos y bien definidos originados por la excitación de átomos individuales. El espectro de bandas consiste en varios grupos de líneas tan estrechamente espaciadas que no se llegan a resolver completamente. La fuente del espectro de bandas consiste en pequeña moléculas o radicales. Y la parte continua del espectro es consecuencia del aumento del ruido de fondo que se manifiesta por encima de 350 nm aproximadamente [34-35].

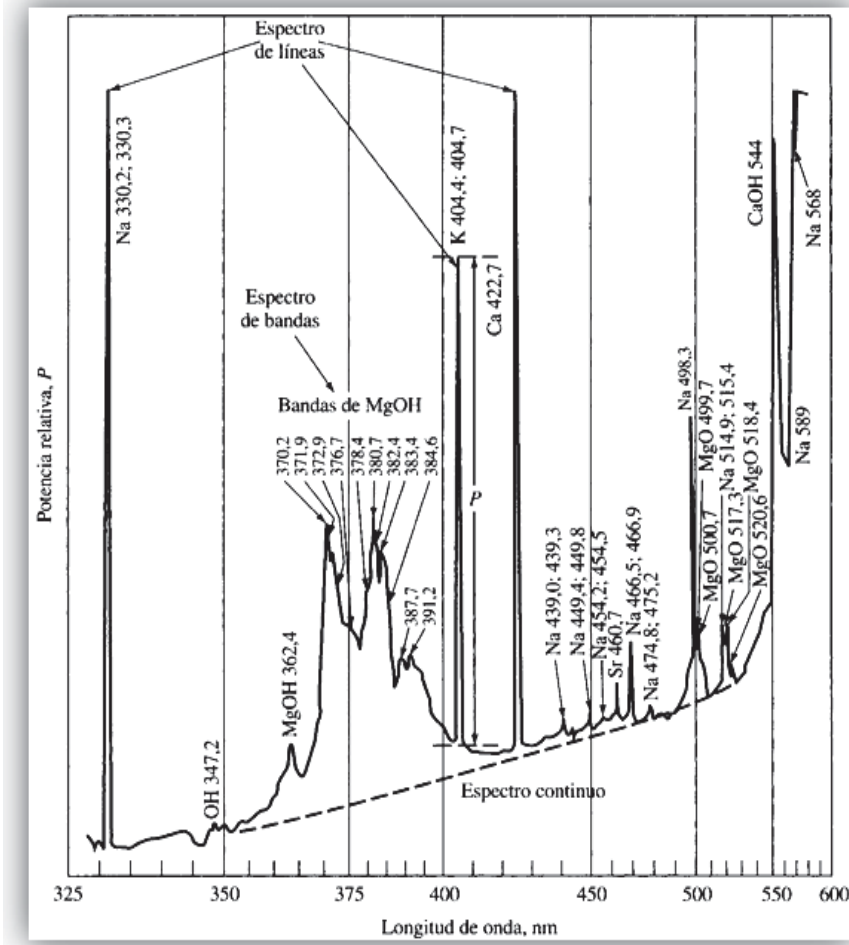


Figura 2.5: Espectro de emisión de una salmuera obtenido con una flama de oxígeno-hidrógeno. (F. Hermann y C.T.J. Alkemade, Chemical Analysis by Flame Photometry, 2ª edición).

2.2.4.1.1 ESPECTROS DE LINEAS

Este tipo de espectros en las regiones ultravioleta y visible, se producen cuando las especies radiantes son partículas atómicas individuales que están muy separadas entre sí, en estado gaseoso; estas partículas se comportan como cuerpos independientes, y el espectro consiste en una serie de líneas agudas con anchuras de 10^{-4} Å aproximadamente. En la figura 2.5, se identifican las líneas de sodio, potasio, estroncio y calcio en estado gaseoso.

El diagrama de niveles de energía de la figura 2.6, muestra la fuente de las líneas en un espectro típico de emisión de un elemento. La línea horizontal llamada E_0 corresponde a la energía más baja, o estado fundamental del átomo. Las líneas horizontales llamadas E_1 y E_2 son dos niveles electrónicos de energía superior de la especie. Por ejemplo, el único electrón más externo del estado fundamental E_0 del átomo de sodio se localiza en el orbital 3s; el nivel de energía E_1 representa la energía del átomo cuando este electrón ha ascendido al estado 3p por absorción de energía térmica, eléctrica o radiante. El impulso está representado en la figura 2.6 por la flecha ondulada más corta a la izquierda. Después de aproximadamente 10^{-8} s, el átomo vuelve al estado fundamental emitiendo un fotón cuya frecuencia y longitud de onda vienen dados por la siguiente ecuación:

$$\nu_1 = \frac{(E_1 - E_0)}{h} \quad (2.17)$$

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_1 - E_0)} \quad (2.18)$$

Este proceso de emisión se representa por la flecha recta más corta de la figura 2.6 [31]

Para el átomo de sodio, E_2 corresponde al estado más energético 4p; la radiación emitida resultante λ_2 aparece a longitudes de onda más cortas o a frecuencias más altas. La línea aproximadamente a 330 nm en la figura 2.5 resulta como consecuencia de esta transición; la transición 3p a 3s origina una línea a 590 nm aproximadamente.

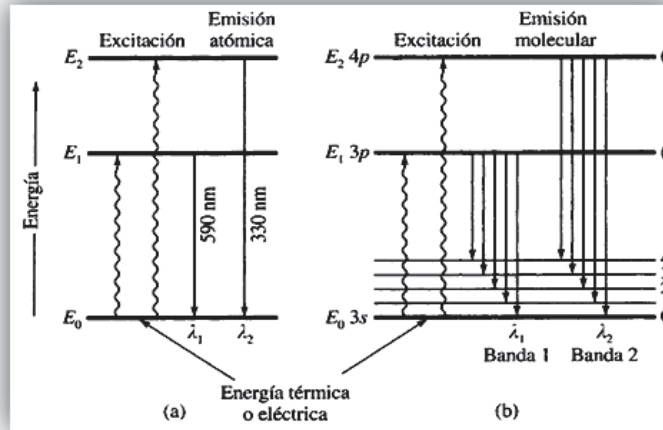


Figura 2.6: Niveles de energías para (a) un átomo de sodio que muestra la fuente de un espectro de líneas y (b) una molécula simple que muestra la fuente de un espectro de bandas.

2.2.4.1.2 ESPECTROS DE BANDAS

Estos espectros se encuentran con frecuencia en fuentes espectrales que presentan radicales o pequeñas moléculas en estado gaseoso. Por ejemplo, en la figura 2.5 se muestran las bandas del OH, MgOH y MgO y consisten en una serie de líneas muy cercanas que no están completamente resueltas por el instrumento utilizado para obtener el espectro. Las bandas surgen a partir de numerosos niveles de vibracionales cuantizados que se superponen al nivel de energía electrónico del estado fundamental de una molécula.

La figura 2.6b es un diagrama parcial de niveles de energía de una molécula que muestra su estado fundamental E_0 y dos de sus diferentes estados electrónicos excitados, E_1 y E_2 . También muestra algunos de los muchos niveles vibracionales asociados al estado fundamental. El tiempo de vida de un estado vibracional excitado, es muy pequeño comparado con el estado excitado electrónicamente (alrededor de $10^{-15} s$ frente a $10^{-8} s$). Debido a esto, la radiación producida por la excitación eléctrica o térmica de especies poliatómicas, casi siempre resulta a partir de una transición desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado, a cualquiera de los distintos niveles vibracionales del estado fundamental [32].

2.2.4.1.3 ESPECTROS CONTINUOS

Como se muestra en la figura 2.7, la verdadera radiación continua se produce cuando los sólidos se calientan hasta la incandescencia. La radiación térmica de esta clase, denominada *radiación del cuerpo negro*, es característica de la temperatura de la superficie emisora, más que del material del que está compuesta la superficie. La radiación del cuerpo negro se produce por innumerables oscilaciones atómicas y moleculares excitadas en el sólido condensado por la energía térmica. Se puede observar, que los picos de energía en la figura 2.7 se desplazan a longitudes de onda más cortas con el incremento de la temperatura.

Como ya se indicó, parte de la radiación de fondo continúa aparecida en el espectro de flama mostrado en la figura 2.5, es probablemente la emisión térmica de las partículas incandescentes en la flama. Cabe destacar que este ruido de fondo disminuye rápidamente a medida que se acerca a la región ultravioleta [31-32-34].

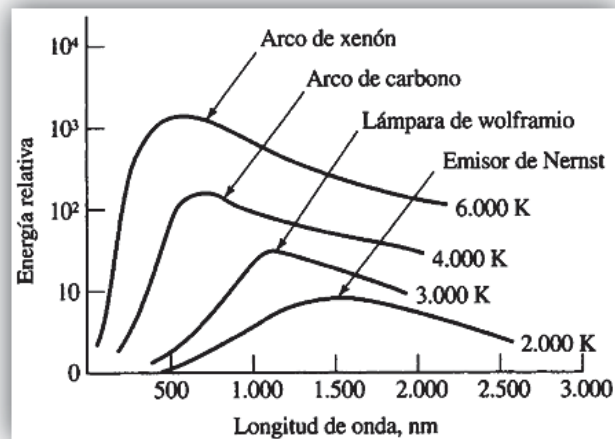


Figura 2.7: Radiación del cuerpo negro.

2.2.4.2 ABSORCION DE RADIACION

Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra. La absorción provoca que estas partículas pasen de su estado normal a temperatura ambiente o estado fundamental, a uno o más estados excitados de energía superior.

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos, moléculas o iones sólo tienen un número limitado de niveles de energía discretos; de modo que para que se produzca la absorción de la radiación, la energía de los fotones excitados debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes. Como estas diferencias de energía son características para cada especie, el estudio de las frecuencias de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los componentes de una muestra.

El examen de las cuatro representaciones gráficas de la figura 2.8 pone de manifiesto que el aspecto de los espectros de absorción varía considerablemente; algunos están constituidos por numerosos picos agudos, mientras que otros consisten en suaves curvas continuas. [31]

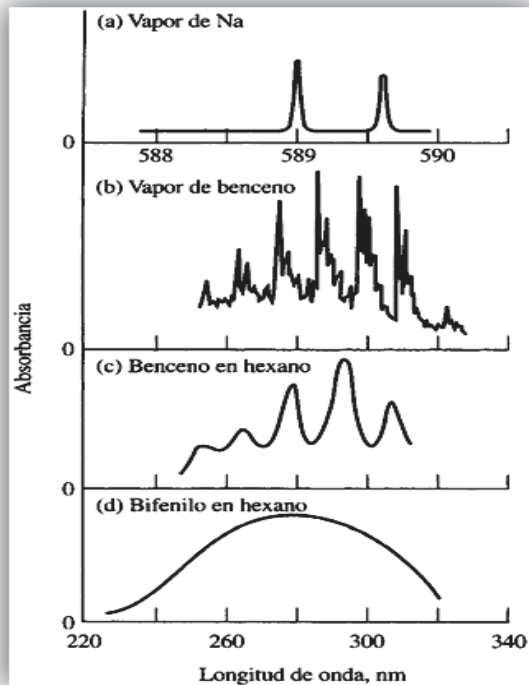


Figura 2.8: Espectros de absorción ultravioleta característicos.

2.2.4.2.1 ABSORCION ATOMICA

El paso de radiación policromática ultravioleta o visible a través de un medio constituido por partículas monoatómicas, producen la absorción de sólo unas pocas frecuencias bien definidas como se muestra en la figura 2.8a. La simplicidad de dichos espectros se debe al pequeño número de posibles estados de energía de

las partículas absorbentes. La excitación sólo puede producirse mediante un proceso electrónico en el que uno o más electrones del átomo se promocionan a un nivel de energía superior. Por ejemplo, el pico ultravioleta a aproximadamente 285nm proviene de la excitación del electrón 3s del sodio al estado excitado 5p, proceso que requiere una energía significativamente mayor que para la excitación al estado 3p.

La radiación ultravioleta y visible tiene la energía suficiente para producir transiciones únicamente de los electrones más externos o electrones enlazantes.

2.2.4.2.2 ABSORCION MOLECULAR

Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas especialmente en estado condensado, son más complejos que los espectros atómicos, ya que el número de estados de energía de las moléculas es generalmente enorme, si se compara con el de los átomos aislados. La energía E , asociada a las bandas de una molécula, está formada por tres componentes:

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (2.17)$$

donde, $E_{\text{electrónica}}$, representa la energía electrónica de la molécula que provienen de los estados energéticos de sus distintos electrones enlazantes. $E_{\text{vibracional}}$, se refiere a la energía total asociada al elevado número de vibraciones interatómicas presentes en las especies moleculares. En general, una molécula tiene muchos más niveles cuantizados de energía vibracional que niveles electrónicos. Finalmente la $E_{\text{rotacional}}$, es la energía debida a los distintos movimientos rotacionales dentro de una molécula; el número de estados rotacionales es mayor que el número de estados vibracionales. Así, para cada estado de energía electrónica de una molécula, existen varios estados vibracionales posibles y para cada uno de estos estados son posibles numerosos estados rotacionales.

La figura 2.9 es una representación gráfica de los niveles de energía, asociados a unos pocos de los numerosos estados electrónicos y vibracionales de una molécula. La línea gruesa llamada E_0 , representa la energía electrónica de la

molécula en su estado fundamental; las líneas llamadas E_1 y E_2 representan las energías de dos estados electrónicos excitados. Se muestran varios de los muchos niveles de energía vibracional (e_0, e_1, \dots, e_n) , para cada uno de estos estados electrónicos.

Como puede verse en la figura 2.9, la diferencia de energía entre el estado fundamental y n estado electrónico excitado es, mayor que las diferencias de energía entre los niveles vibracionales de un estado electrónico dado.

Las flechas de la figura 2.9a, indican algunas de las transiciones resultantes de la absorción de radiación. La radiación visible provoca la excitación de un electrón, desde E_0 , hasta cualquiera de los n niveles vibracionales asociados a E_1 . Las posibles frecuencias de absorción vienen dadas por n ecuaciones, cada una del tipo:

$$\nu_i = \frac{1}{h}(E_1 + e_i' - E_0) \quad (2.18)$$

donde $i = 1, 2, 3, \dots, n$

Si el segundo estado electrónico tiene m niveles vibracionales, las posibles frecuencias de absorción para la radiación ultravioleta vienen dadas por m ecuaciones tales como:

$$\nu_i = \frac{1}{h}(E_1 + e_i'' - E_0) \quad (2.19)$$

donde $i = 1, 2, 3, \dots, m$

Y como se muestra en la figura 2.9a, la radiación menos energética del infrarrojo cercano y medio, sólo puede originar transiciones entre los k niveles vibracionales del estado fundamental. En este caso, las k posibles frecuencias de absorción vienen dadas por k ecuaciones, que se formulan como:

$$\nu_i = \frac{1}{h}(e_i - e_0) \quad (2.20)$$

donde $i = 1, 2, 3, \dots, k$.

A diferencia de los espectros de absorción atómica, los espectros moleculares de las regiones ultravioleta y visible, se caracterizan por bandas de absorción que abarcan un intervalo considerable de longitudes de onda, como se muestra en la figura 2.8b y 2.8c. La absorción molecular también implica transiciones electrónicas. Sin embargo, como se indica en las ecuaciones (2.19) y (2.20), varias líneas de absorción muy próximas entre sí, estarán asociadas a cada transición electrónica, debido a la existencia de numerosos estados vibracionales. Además, muchos niveles rotacionales de energía están asociados a cada estado vibracional. Por lo tanto, el espectro de una molécula suele consistir, en una serie de líneas de absorción muy próximas entre sí, que constituyen una banda de absorción, como las mostradas en la figura 2.8b para el vapor de benceno. A menos que se utilice un instrumento de alta resolución, los picos individuales no se pueden detectar y los espectros aparecerán en forma de suaves picos anchos, figura 2.8c. Finalmente, en estado condensado y en presencia de moléculas de disolvente, las líneas individuales tienden a ensancharse aún más, dando lugar a espectros continuos, figura 2.8d.

La absorción vibracional pura se observa en la región infrarroja, en la que la energía de la radiación es suficiente para originar transiciones electrónicas. Tales espectros presentan picos de absorción estrechos y próximos entre sí, que resultan de las transiciones entre los diversos niveles vibracionales cuantizados, como se muestra en la parte inferior de la figura 2.9a, transición marcada como IR. Las variaciones en los niveles rotacionales pueden dar lugar a una serie de picos para cada estado vibracional, sin embargo, los espectros rotacionales puros en los gases se pueden observar en la región de las microondas [31-32].

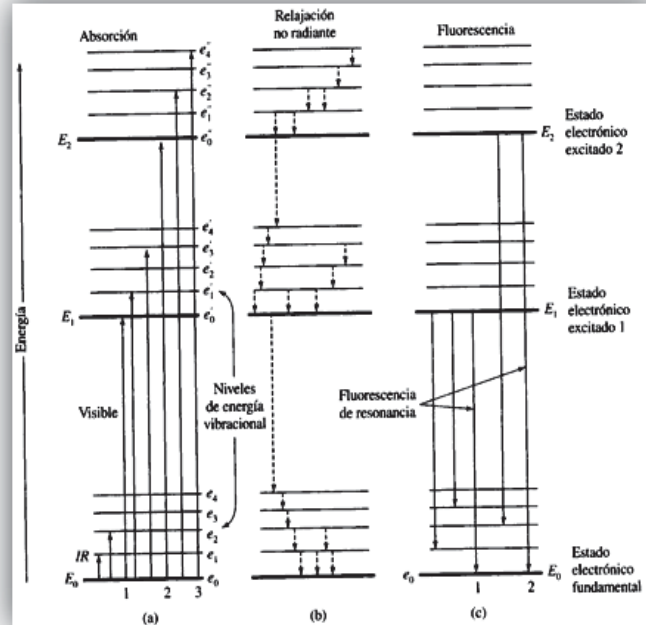


Figura 2.9: Niveles de energía de una molécula orgánica fluorescente.

2.2.4.3 DISEÑOS GENERALES DE INSTRUMENTOS OPTICOS

Los métodos espectroscópicos ópticos se fundamentan en seis fenómenos: (1) absorción, (2) fluorescencia, (3) fosforescencia, (4) dispersión, (5) emisión y (6) quimioluminiscencia. Para medir cada fenómeno la mayoría de los componentes básicos de los instrumentos son muy parecidos, además, las propiedades necesarias de estos componentes son las mismas, independientemente de si se aplican a la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro.

Los instrumentos espectroscópicos característicos incluyen cinco componentes: (1) una fuente estable de energía radiante, (2) un recipiente transparente para contener la muestra, (3) un dispositivo que aisle una región restringida del espectro para la medida, (4) un detector de radiación, que convierta la energía radiante en una señal utilizable y (5) un sistema de procesamiento y lectura de la señal, que visualice la señal detectada en una escala de medida, en una pantalla de osciloscopio, en un medidor digital o en un registrador. La figura 2.10 ilustra las espectroscopías de emisión y quimioluminiscencia. En la espectroscopia de emisión, el receptáculo de la muestra es un arco, una chispa o una flama, que a la vez contiene a la muestra y le hace emitir una radiación característica. En la espectroscopia de quimioluminiscencia, la fuente de radiación

es una disolución del analito más los reactivos, contenido en un porta-muestras. La emisión se produce por la energía liberada en una reacción química en la que directa o indirectamente participa el analito o sustancia analizable [31].

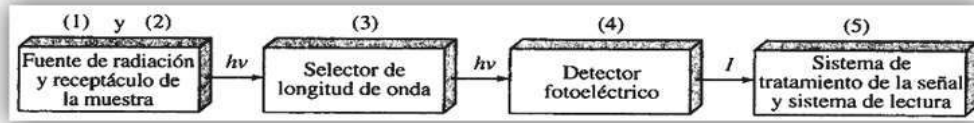


Figura 2.10: Espectroscopía óptica (de emisión y quimioluminiscencia).

2.2.4.3.1 FIBRAS OPTICAS

En la década de los sesenta, empezaron a aparecer en el mercado instrumentos analíticos que contenían fibras ópticas para transmitir la radiación y las imágenes de un componente a otro del instrumento.

PROPIEDADES DE LA FIBRAS OPTICAS

Las fibras ópticas son hebras finas de vidrio plástico capaces de transmitir la radiación a distancias de varios metros. El diámetro de las fibras ópticas oscila de $0.05\mu\text{m}$ hasta un valor tan grande como 0.6cm . La transmisión de la luz en una fibra óptica se produce por reflexión interna total, como se muestra en la figura 2.11. Para que se produzca la reflexión interna total, hay que recubrir la fibra óptica con un material que tenga un índice de refracción algo menor que el material con el que se construye la fibra. Por lo tanto, una fibra de vidrio característica tiene un núcleo con un índice de refracción de 1.5. Las fibras de plástico típicas tienen un núcleo de polimetilmetacrilato con un índice de refracción de 1.4.

Una fibra como la de la figura 2.11, transmitirá la radiación contenida en un cono incidente limitado con un ángulo medio como θ . La apertura numérica de la fibra proporciona una medida del valor del denominado como de apertura.

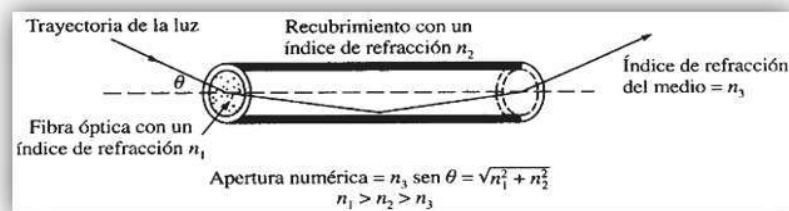


Figura 2.11: Trayectoria de la luz a través de una fibra óptica.

Los sensores de fibra óptica también llamados optrodos, constan de una fase reactiva inmovilizada en el extremo de una fibra óptica. La interacción del analito con el reactivo produce una variación en la absorbancia, reflectancia, fluorescencia o luminiscencia, que se transmite al detector a través de la fibra óptica.

En la figura 2.12 se muestra una representación gráfica de la señal de salida de un sencillo sistema de detección de recuento de fotones, resuelto en el tiempo para un experimento en el que se analizaron 8 muestras. Los datos se representan como la fluorescencia en función del tiempo de llegada de los fotones al detector. Obsérvese que hay nueve picos, el primero de los cuales (pico 0) corresponde al impulso del láser de excitación. El pico 1 corresponde a la disolución de referencia utilizada en lugar de una muestra en la posición 1 para corregir la intensidad de los otros picos de fluctuaciones en la potencia de los impulsos del láser. Los picos del 2 al 8 corresponden a la emisión fluorescente de las siete muestras. El área de los picos es proporcional a la concentración del analito, 2-(1-naftil)-5-feniloxazol, en las muestras [32].

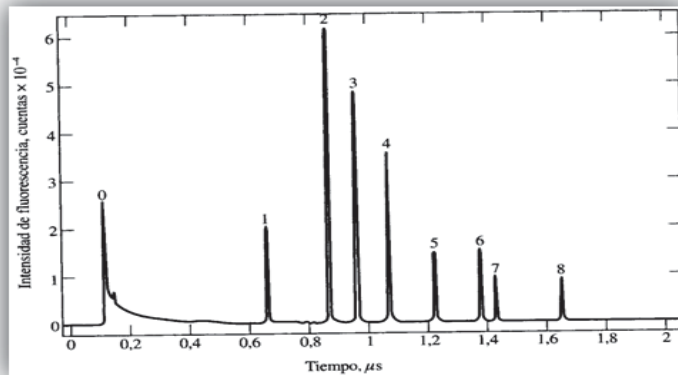


Figura 2.12: Instrumento para excitar y separar señales de fluorescencia fundamentado en el tiempo que tardan en llegar al detector, señal de salida del instrumento.

2.2.4.3.2 ESPECTROMETRO

Es un instrumento que proporciona información sobre la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda o de la frecuencia. Los elementos dispersantes en algunos espectrómetros son multicanal, es decir, se pueden observar simultáneamente dos o más frecuencias. Dichos instrumentos se denominan a veces policromadores. Un espectrofotómetro es un espectrómetro

equipado con una o más rendijas de salida y detectores fotoeléctricos, que permiten la determinación de la relación entre la potencia de dos haces, en función de la longitud de onda como en la espectroscopia de absorción. [31]

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE FLAMA

En la Tabla 2.2 se enumeran los combustibles y oxidantes más comunmente utilizados en espectroscopía de flama y los intervalos aproximados de temperatura alcanzados con cada una de estas mezclas. Hay que destacar que cuando se utiliza el aire como oxidante, se obtienen temperaturas de 1,700 a 2,400 °C con varios combustibles. A estas temperaturas, sólo las muestras que se descomponen fácilmente se atomizan. Para la mayoría de las muestras refractarias, se debe emplear oxígeno u óxido nítrico como oxidante. Estos oxidantes producen temperaturas de 2,500 a 3,100 °C con los combustibles habituales.

Las velocidades de combustión indicadas en la cuarta columna de la Tabla 2.2 son de considerable importancia, porque las llamas solo son estables en ciertos intervalos de caudal. Si el caudal no sobrepasa la velocidad de combustión, la llama se propaga hacia el interior del quemador, dando un flogonazo. Cuando el caudal aumenta, la flama sube hasta alcanzar un punto por encima del quemador, donde el caudal y la velocidad de combustión son iguales. En esta región es donde la flama es estable. A caudales más elevados, la flama sube y al final alcanza un punto donde se aparta del mechero y se apaga. Estas consideraciones ponen de relieve la importancia de controlar el caudal de la mezcla combustible/oxidante. Este caudal depende mucho del tipo de combustible y de oxidante utilizados [31].

Tabla 2.2: Propiedades de las flamas

Combustible	Oxidante	Temperaturas (°C)	Velocidad de combustión máxima (cm s ⁻¹)
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nítrico	2600-2800	285

Como se muestra en la figura 2.13, las regiones más importantes de la flama, son la zona de combustión primaria, la región interconal y la zona de combustión secundaria. El aspecto y el tamaño relativo de estas regiones varía

considerablemente con la relación combustible-oxidante. La zona de combustión primaria en una flama de hidrocarburos, se reconoce por su coloración azul que proviene de los espectros de bandas de C_2 , CH y otros radicales. En general, en esta zona no se alcanza el equilibrio térmico y, por ello, esta zona rara vez se utiliza en la espectroscopia de flama.

La región interconal, que es relativamente estrecha en llamas de hidrocarburo estequiométricas, puede alcanzar varios centímetros de altura con fuentes ricas en combustible de acetileno/oxígeno o acetileno/óxido nítrico. La zona es frecuentemente rica en átomos libres y es la parte de la flama más ampliamente utilizada en espectroscopía. En la zona de combustión secundaria, los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables, que se dispersan por los alrededores.

El perfil de la flama proporciona información útil respecto a los procesos que tienen lugar en las distintas partes de la flama; es una representación de contornos que muestra las regiones de la flama donde una variable de interés tiene valores similares. Algunas de estas variables son la temperatura, la composición química, la absorbancia y la intensidad radiante o fluorescente.

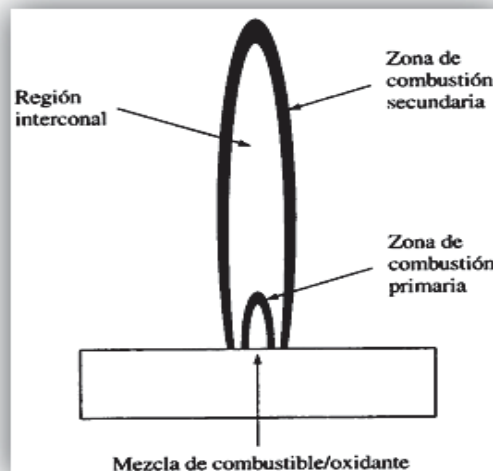


Figura 2.13: regiones en una flama.

Perfiles de temperatura. La figura 2.14 muestra el perfil de temperatura de una flama característica para espectroscopía atómica, la temperatura máxima se localiza aproximadamente 1 cm por encima de la zona de combustión primaria de la flama. Es importante (especialmente en los métodos de emisión) enfocar la misma

parte de la flama con la rendija de entrada en todas las medidas analíticas y de calibración [32-34].

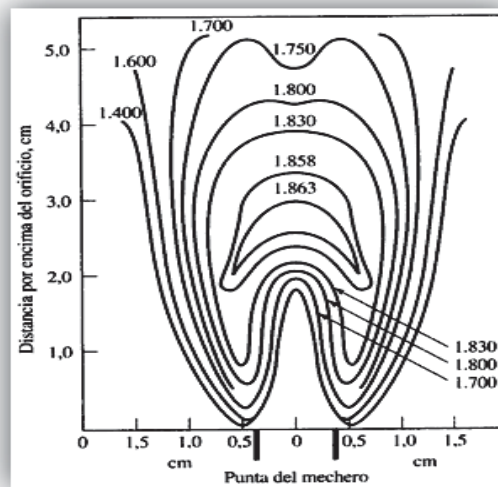


Figura 2.14: perfiles de temperatura en °C en una flama de gas natural/aire
(*FLAMES*, A. G. Gaydon y H. G. Wolfhard).

Perfiles de absorbancia de la flama. La figura 2.15 muestra los perfiles de absorción característicos para tres elementos. El magnesio presenta un máximo de absorbancia, aproximadamente a la mitad de la flama debido a dos efectos opuestos. El aumento inicial de la absorbancia a medida que la distancia a la base de la flama aumenta, se debe al gran número de átomos de magnesio producidos por el mayor tiempo de exposición al calor de la flama. Sin embargo, al acercarse a la zona secundaria de combustión, comienza una apreciable oxidación del magnesio. Este proceso origina el descenso de la absorbancia, ya que las partículas de óxido formadas no absorben a la longitud de onda empleada. Por ello para obtener la máxima sensibilidad analítica, la flama debe ajustarse con respecto al haz hasta obtener una absorbancia máxima.

El comportamiento de la plata, la cual no se oxida fácilmente, es bastante diferente; como se muestra en la figura 2.15, se observa un aumento continuo del número de átomos y, por lo tanto, de la absorbancia, desde la base hasta la periferia de la flama. Al contrario, el cromo, que forma óxidos muy estables, muestra una disminución continua de la absorbancia desde una zona próxima al extremo del mechero; lo que sugiere que la formación de óxidos predomina desde el principio. Para el análisis de cada uno de estos elementos se debería utilizar una

zona distinta de la flama. Los instrumentos más sofisticados utilizados en espectroscopia de flama están equipados con monocromadores que analizan la radiación de una región relativamente pequeña de la flama; el ajuste de la posición de la flama respecto a la rendija de entrada es crítico [31].

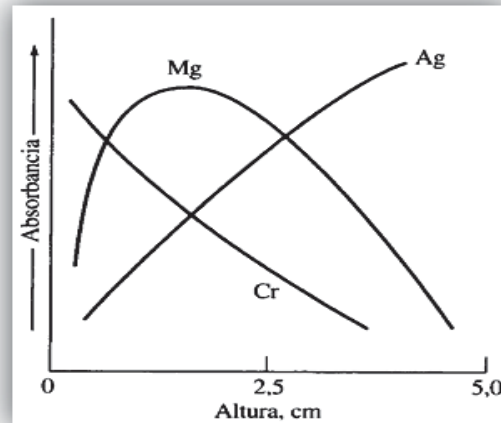


Figura 2.15: Perfil de absorción de la flama para tres elementos.

2.2.5.1 ATOMIZADORES DE FLAMA

Los atomizadores de flama se emplean en espectroscopía de emisión, absorción y fluorescencia atómica. La figura 2.16 muestra el diagrama de un típico mechero de flujo laminar de fabricación comercial, que emplea un nebulizador de tubo concéntrico. El aerosol, formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y pasa a través de una serie de deflectores que eliminan las gotitas de disolución que no sean muy finas. Como consecuencia de la acción de estos deflectores, la mayor parte de la muestra se recoge en el fondo de la cámara de mezcla, donde se drena hacia un contenedor de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible, se queman en un mechero provisto de una ranura, que produce una flama que generalmente mide entre 5 y 10 cm de longitud.

Los mecheros de flujo laminar proporcionan una flama relativamente estable y larga. Estas propiedades tienden a aumentar la sensibilidad y la reproducibilidad. La cámara de mezcla en este tipo de mechero contiene una mezcla potencialmente explosiva, que se puede prender por el retroceso de la flama, si su caudal es demasiado bajo. Por esta razón el mechero de flujo laminar mostrado en la figura 2.16 está equipado con unas válvulas para disminuir la presión.

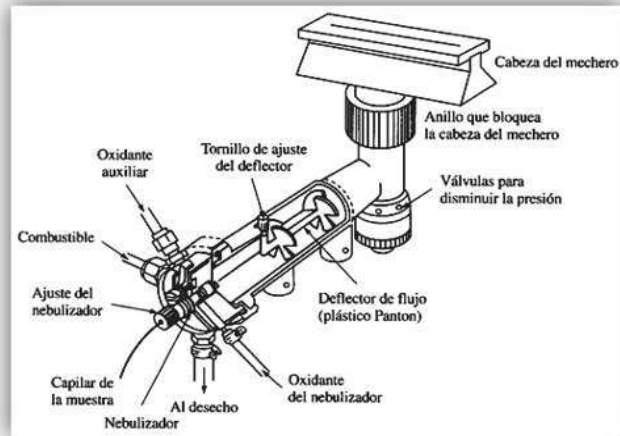


Figura 2.16: mechero de flujo laminar.

En la espectroscopía de flama, los caudales de oxidante y de combustible, constituyen variables importantes que requieren un control preciso. Es deseable poder variar cada uno de ellos en un intervalo amplio para poder encontrar experimentalmente las condiciones óptimas para la atomización. Por lo general, el combustible y el oxidante se combinan aproximadamente en una proporción estequiométrica. Sin embargo, en la determinación de metales que forman óxidos estables, es más conveniente el empleo de una flama que contenga un exceso de combustible. Los caudales se controlan por medio de reguladores de presión de doble diafragma seguidos de válvulas de aguja situadas en el instrumento.

Durante muchos años, las flamas se han utilizado para obtener los espectros de emisión por excitación de diversos elementos, y los más modernos espectrómetros de absorción atómica están adaptados para trabajar en la modalidad de emisión de flama [32].

2.2.5.2 QUIMIOLUMINISCENCIA

Las reacciones químicas que producen quimioluminiscencia son pocas, no obstante, algunos de los compuestos que reaccionan dando quimioluminiscencia son componentes importantes del medio ambiente.

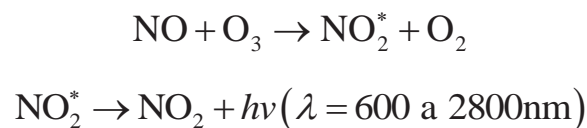
La quimioluminiscencia se produce cuando una reacción química genera una especie electrónicamente excitada, que emite luz cuando vuelve a su estado fundamental o que transfiere su energía a otra especie, que después dará lugar a una emisión.

En quimioluminiscencia, la intensidad de radiación I_{CL} (fotones emitidos por segundo), depende de la velocidad de la reacción química (dC/dt) y la eficacia cuántica de quimioluminiscencia ϕ_{CL} (fotones emitidos por moléculas que han reaccionado). El último término es igual al producto de la eficacia cuántica de excitación ϕ_{EX} (estados excitados por moléculas que han reaccionado) y la eficacia cuántica de emisión ϕ_{EM} (fotones por estado excitado). Estas relaciones se describen por la ecuación:

$$I_{CL} = \phi_{CL} \frac{dC}{dt} = \phi_{EX} \phi_{EM} \frac{dC}{dt} \quad (2.21)$$

Los sistemas quimioluminiscentes generalmente presentan valores de ϕ_{CL} comprendidos entre 0.01 y 0.2.

Los métodos quimioluminiscentes para la determinación de gases, se originaron por la necesidad de encontrar medios muy sensibles para la determinación de contaminantes atmosféricos como el ozono (O_3), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos azufrados (SO_x). De estos métodos, uno de los más utilizados es el destinado a la determinación de monóxido de nitrógeno; las reacciones son:



El ozono procedente de un electro-generador y las muestras de la atmósfera, son arrastrados de forma continua al recipiente de reacción, donde se sigue el curso de la radiación luminiscente mediante un tubo fotomultiplicador. Se ha encontrado una respuesta lineal para concentraciones de monóxido de nitrógeno desde 1ppb hasta 10.000ppm.

La reacción del NO con el O_3 , se ha utilizado en la determinación de óxidos de nitrógeno de estados de oxidación superiores.

Otro importante método quimioluminiscente, es el utilizado para la determinación de compuestos azufrados de la atmósfera, como el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de azufre y los mercaptanos. En estos casos, la muestra se quema en una flama de hidrógeno para dar un dímero de azufre, que posteriormente se descompone emitiendo luz. Por ejemplo, como el dióxido de azufre, las reacciones son:



Aquí, la radiación emitida cae dentro de la zona azul, con picos a 384 y 394nm. Su intensidad es proporcional al diámetro de azufre excitado. De forma similar, la combustión de los compuestos fosforados en una flama de hidrógeno da lugar a la emisión de radiación a 526nm [31-32-34].

CAPITULO III

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se enlistan los equipos y materiales que se utilizaron en este trabajo de investigación, así como la metodología empleada en la experimentación y descripción de las pruebas realizadas

3.1.1 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

En el anexo 2 se enlistan todos los materiales y equipos (con sus especificaciones) que fueron utilizados para llevar a cabo este trabajo de investigación.

3.1.2 PRUEBAS PRELIMINARES

El sistema consiste en una lente especial de enfoque, y un cable de fibra óptica. Los datos espectrales de la intensidad se obtuvieron en la parte de las regiones ultravioletas-visibles de la longitud de onda en la flama. Para procesar los datos entrantes fue utilizado un espectrómetro *SpectraSuite USB 4000 Ocean Optics* (anexo 2). Los datos se analizaron para la quimioluminiscencia radical específica y el espectro de emisión electromagnético. Este sistema se conectó a una computadora portátil a través de un cable de USB. Esta combinación con el ajuste apropiado permite el muestreo en los calentadores ver figura 3.1.

Estas pruebas se realizaron en 10 calentadores de agua de casas habitación, se tomaron 10 espectros en cada calentador a funcionamiento habitual de cada casa, esto es, cada vez que se prendía para ser ocupado en el día hasta llegar a 10 espectros.

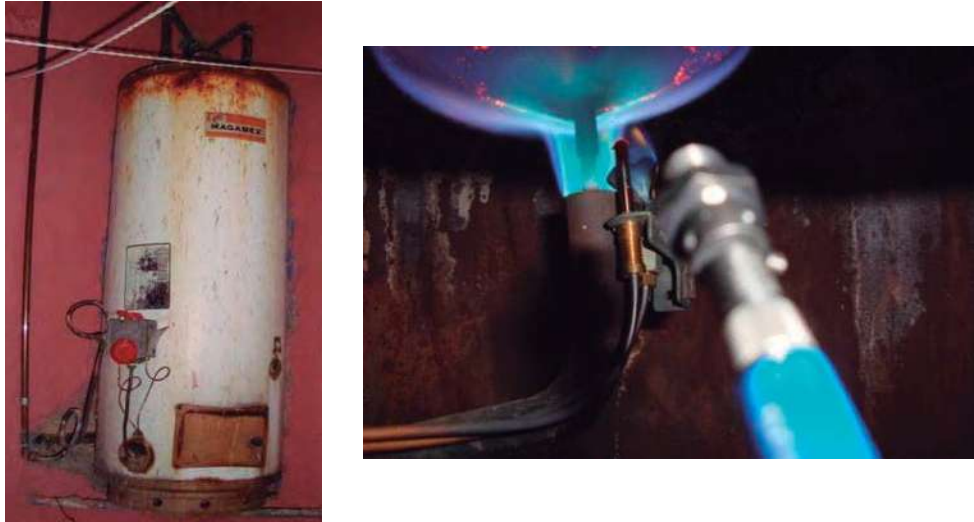


Figura 3.1: Ejemplo de calentadores de agua domésticos de prueba y equipo usado.

3.1.3 PRUEBAS EN LA CALDERA DE GAS LP.

Se efectuaron en la caldera del laboratorio de la Facultad de Ingeniería Química ver anexo 2, no estaba trabajando habitualmente, tenía dos meses de no encenderse, por lo tanto, se estuvo muestreando durante 11 días; se tomaron temperaturas de agua, vapor y gases, así como las presiones de vapor y gas y un aproximado de 20 a 50 espectros cada minuto o cada 2 minutos por día con un espectrómetro *SpectraSuite USB 4000*, los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1: pruebas realizadas para la investigación de este proyecto en una caldera de gas LP.

Día	# de espectros	Intervalos de toma	Temperatura gases (°C)	Temperatura vapor (°C)	Temperatura agua (°C)	Presión gas (kPa)	Presión vapor (kPa)
1	37	1 min	180	165	152	5.6	0.4
2	33	1 min	175	160	160	5.6	0.4
3	32	1 min	170	160	160	5.7	0.4
4	34	1 min	178	158	154	5.7	0.4
5	20	2 min	200	160	154	5.8	0.4
6	21	2 min	165	160	154	5.6	0.4
7	40	1 min	170	160	152	5.6	0.4
8	38	1 min	175	160	160	5.8	0.4
9	50	1 min	165	160	154	5.5	0.8
10	43	1 min	160	154	152	5.5	0.8
11	33	2 min	175	160	154	5.7	0.75

NOTA: En los días 1, 5 y 9 trabajó la caldera por 20 min. y se dejó estabilizar los tubos por 1 hora. Antes de tomar los espectros en el día 9 se le dio mantenimiento a la caldera y el lugar donde se encuentra la caldera se cambió es por eso que cambiaron un poco las condiciones, ya que el tiempo que duraba trabajando la caldera era de aproximadamente 40 min y a partir del día 9 fue de casi 1hr.



Figura 3.2: Caldera y acomodo del equipo usado en esta parte de la experimentación.

3.1.4 CACULO DE LA TEMPERATURA.

La temperatura puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$I_{\lambda,T} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp(hc / \lambda kT) - 1)} \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y k la constante de Boltzmann, despejando la temperatura:

$$T = \frac{hc(\lambda_2 - \lambda_1)}{\left(k\lambda_1\lambda_2 \left(\ln \left(\frac{\lambda_2^5 I_2}{\lambda_1^5 I_1} \right) \right) \right)} \quad (3.2)$$

Esta ecuación es para cuerpos negros (*blackbody*) y este trabajo se va a realizar en los calentadores de agua domésticos y caldera de gas LP los cuales no son cuerpos negros, estos son llamados *cuerpos grises*; por lo tanto se debe de usar una ecuación de corrección, con el fin de eliminar las pérdidas de atenuación de los gases, errores del cable de fibra óptica u otros factores externos.

Las correcciones se van a llevar a cabo usando una lámpara de halógeno, la cual tiene una temperatura conocida de 3100 °K. la ecuación del factor de corrección es:

$$A_i = \frac{I_{iH}}{I_{iP}} = \frac{I_{iH} \lambda_i^5 (\exp(C_2 / \lambda_i * 3100) - 1)}{C_1} \quad (3.3)$$

La intensidad obtenida en los espectros tomados en este trabajo se corregirán de la siguiente forma:

$$I_i' = \frac{I_i}{A_i} \quad (3.4)$$

Y así cada longitud de onda tendrá su factor de corrección. Para obtener el espectro de la lámpara de halógeno se tomaron cinco muestras, cada una de dos milisegundos, como calibración del espectrómetro.

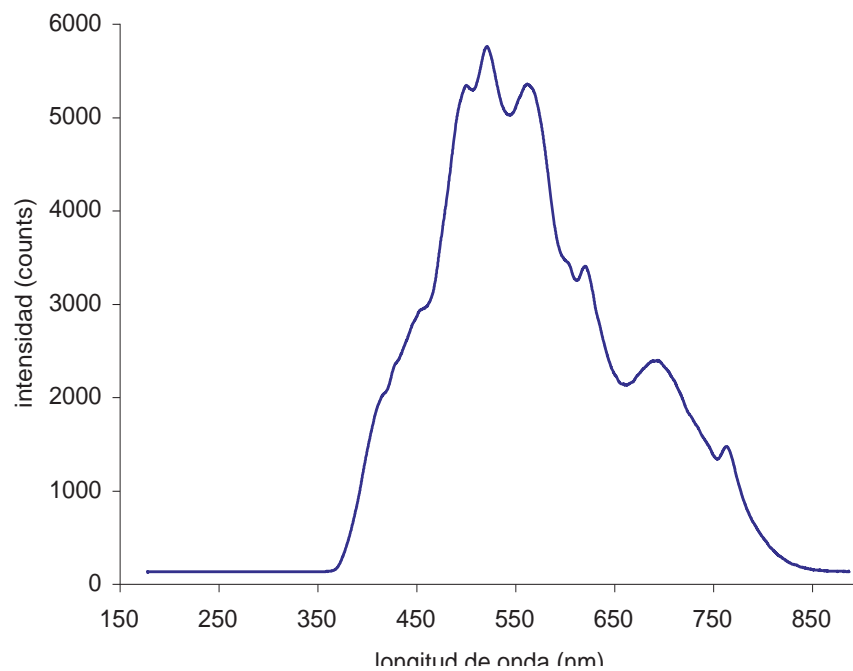


Figura 3.3: Espectro de la lámpara de halógeno.

Una vez obtenidas las intensidades corregidas se puede calcular la temperatura por medio de la siguiente ecuación:

$$T_{i,j} = \frac{C_2 (1/\lambda_j - 1/\lambda_i)}{\left(\ln(I_i' / I_j') + 5 \ln(\lambda_i / \lambda_j) \right)} \quad (3.5)$$

Para la obtención de temperatura se seleccionaron las longitudes de onda de los radicales que fueron detectados en los espectros, se tomaron 32 longitudes de onda con sus respectivas intensidades corregidas. En la literatura se ha reportado la obtención de la temperatura pero a partir de 450 o 500 nm hasta 700nm; para nuestro caso se estudiamos desde 205nm hasta 850nm ya que se tiene una marcada presencia de radicales en longitudes de onda bajas y altas. En el anexo 4 se muestra un ejemplo de los datos y su respectivo espectro que arroja el equipo en excel[®] para los calentadores de agua domésticos y para la caldera.

Para obtener la solución de las ecuaciones se usó un resolutor de ecuaciones matemático llamado EES[®] (Engineering Equation Solver) versión 6.8 [42].

3.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta parte se hace un análisis de los resultados más representativos de los muestreos efectuados en este trabajo. Para el apartado de radicales se realizó un análisis identificando los radicales formados, haciendo una comparación con otros espectros típicos de radiación en combustión ya reportados [35, 36, 37, 38, 39] ver anexo 3.

3.2.1. RADICALES EN CALENTADORES DE AGUA DOMESTICOS

En seis casas, el calentador se encuentra en un lugar abierto y los otros cuatro están instalados en un lugar cerrado.

De los seis calentadores dos de ellos son de paso, ver Figuras 3.4a y 3.4b, en ellos se presentan picos muy marcados de los radicales N_2 (nitrógeno), C_2 (carbono), CO (monóxido de carbono) y OH (hidroxilo); pero cuando se ha encendido varias veces seguidas se lleva a cabo la formación del radical CN (cianuro), y como sabemos este radical es muy peligroso para la salud.

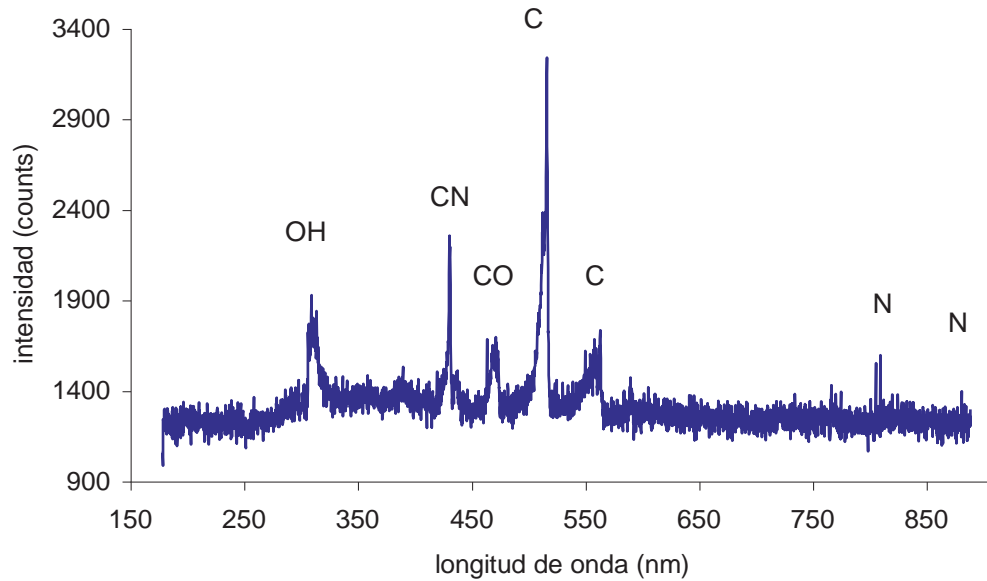


Figura 3.4a: Espectros representativos de calentadores de paso en casas habitación.

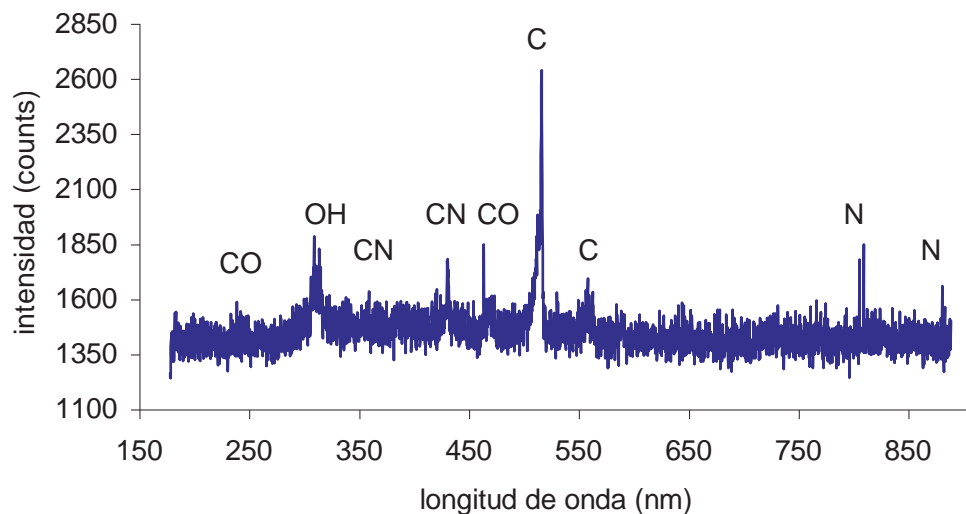


Figura 3.4b: Espectros representativos de calentadores de paso en casas habitación.

Los otros cuatro calentadores (Figura 3.5a-3.5d) tienen más tiempo de uso, sus espectros son con mayor cantidad de ruido, los picos con mayor intensidad son los de los radicales N_2 , OH, C_2 , CO, O_2 , NH y CN, la gran cantidad de carbono formado puede ser debido a la gran cantidad de hollín que se encuentra presente.

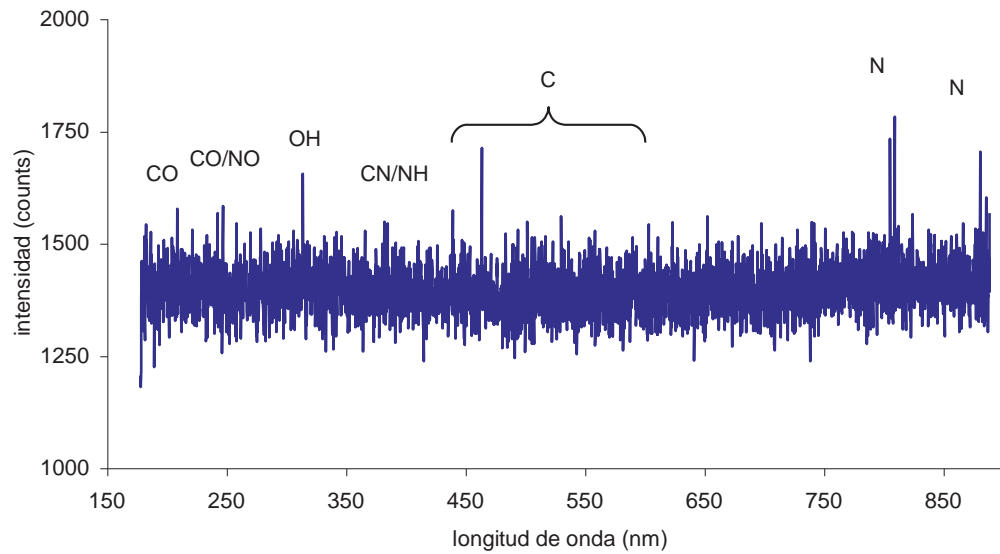


Figura 3.5a: Espectros representativos de calentadores de casa que tienen un mayor tiempo de uso (viejos).

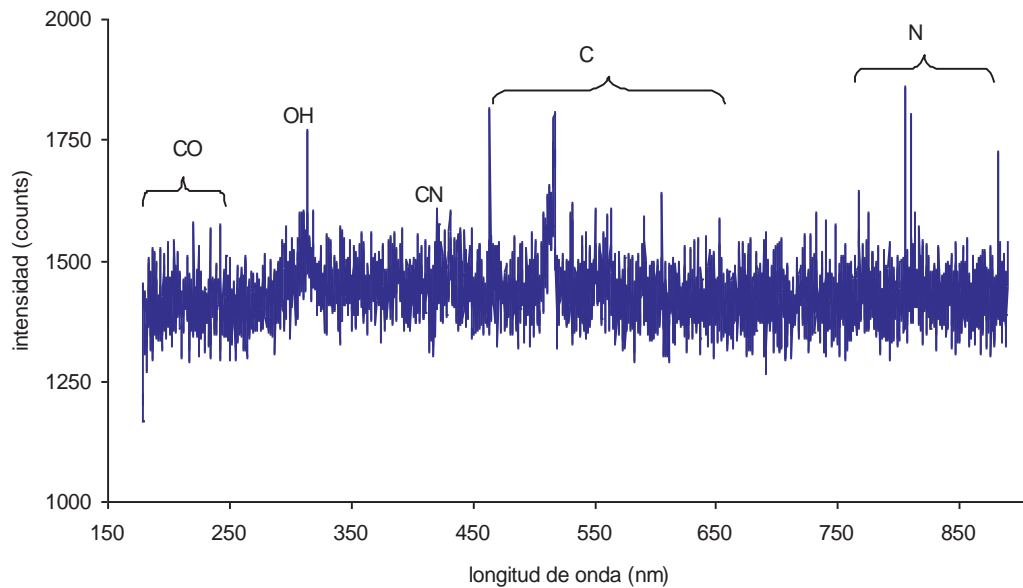


Figura 3.5b: Espectros representativos de calentadores de casa que tienen un mayor tiempo de uso (viejos).

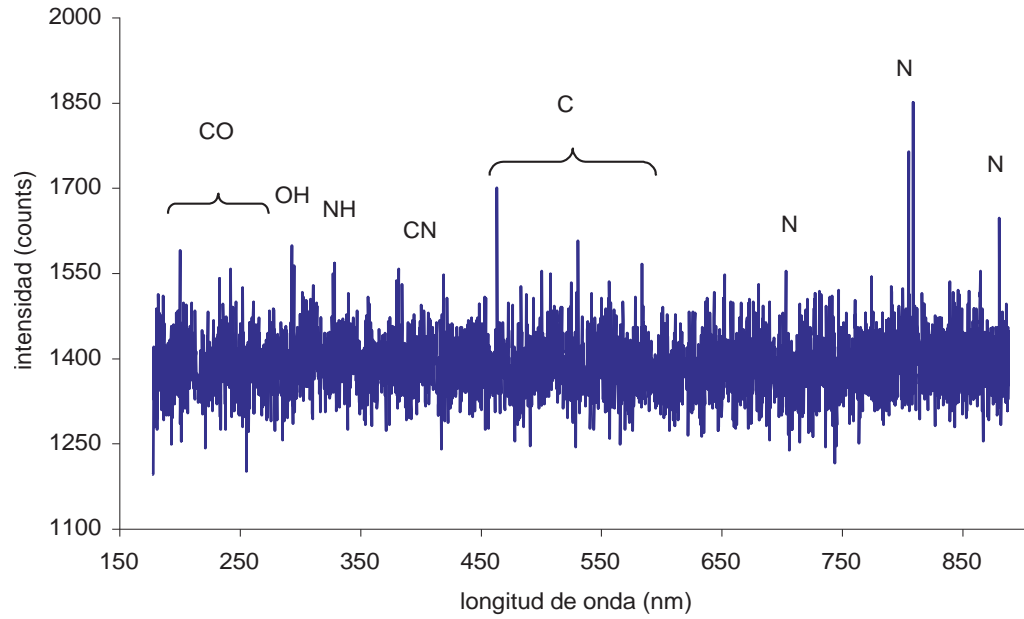


Figura 3.5c: Espectros representativos de calentadores de casa que tienen un mayor tiempo de uso (viejos).

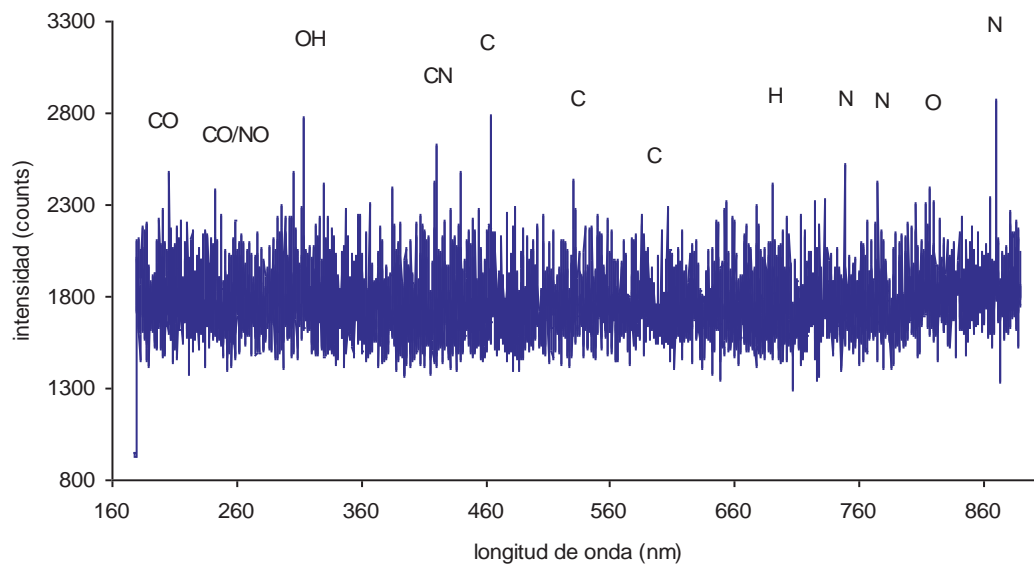


Figura 3.5d: Espectros representativos de calentadores de casa que tienen un mayor tiempo de uso (viejos).

En las figuras siguientes (3.6a-3.6d) se puede observar que para los calentadores instalados en un lugar cerrado la cantidad de N_2 , OH y C_2 formados es mayor que los otros radicales y sus espectros muestran una intensidad mayor, son espectros con poco ruido debido a que la cantidad de aire que reciben es poca y por lo tanto la flama es muy estable.

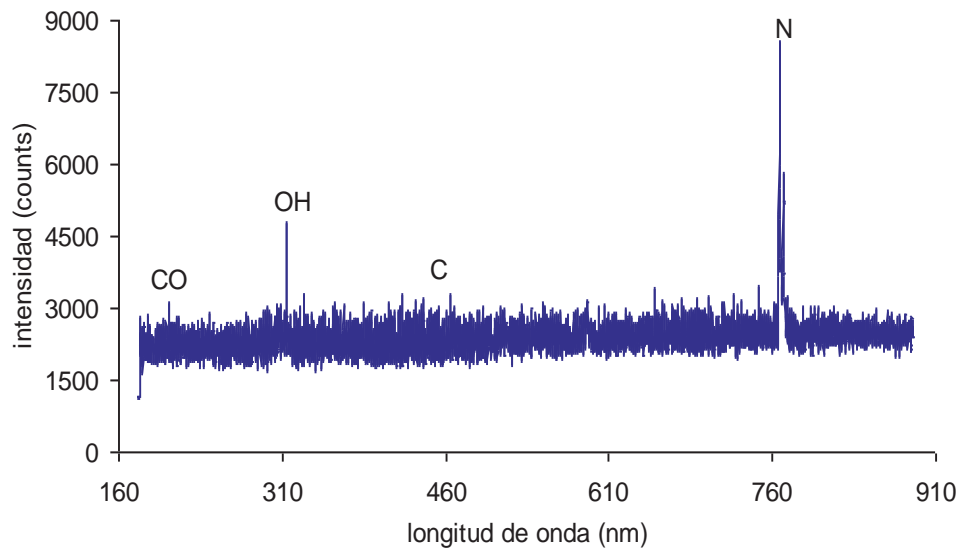


Figura 3.6a: Espectros representativos de calentadores de casa que se encuentran ubicados en un lugar sin ventilación.

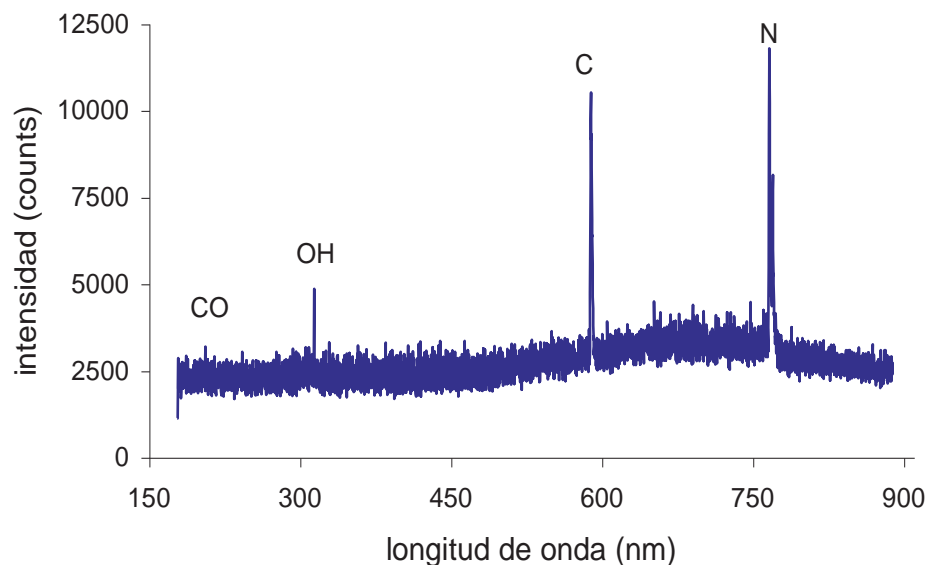


Figura 3.6b: Espectros representativos de calentadores de casa que se encuentran ubicados en un lugar sin ventilación.

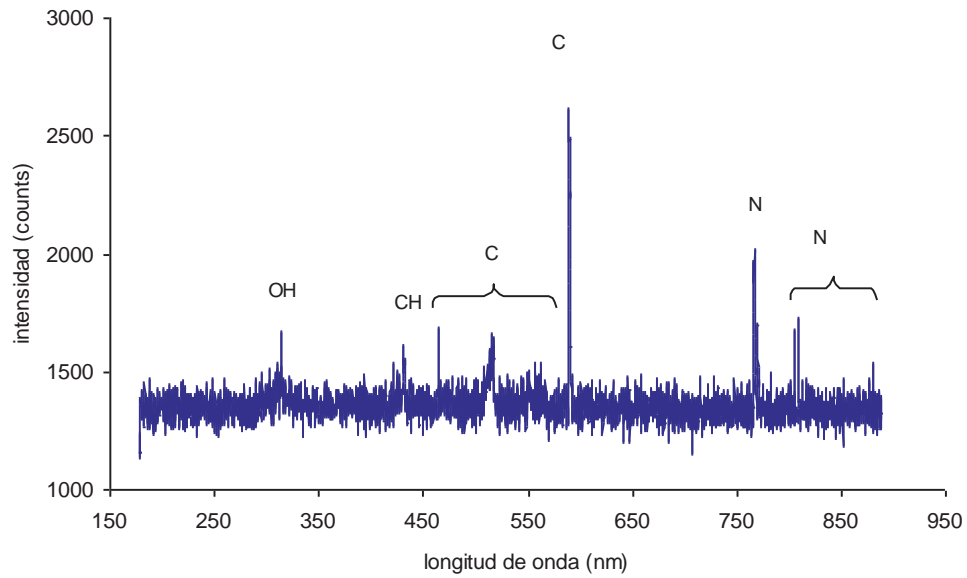


Figura 3.6c: Espectros representativos de calentadores de casa que se encuentran ubicados en un lugar sin ventilación.

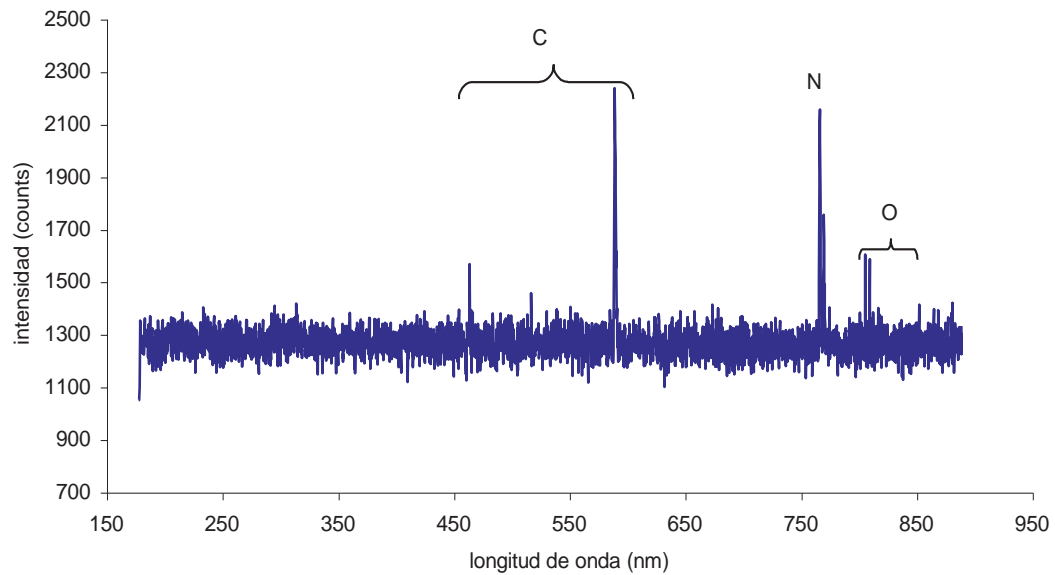


Figura 3.6d: Espectros representativos de calentadores de casa que se encuentran ubicados en un lugar sin ventilación.

3.2.2 RADICALES EN CALDERA DE GAS LP.

Primer día: se puede observar que hay una formación de varios compuestos muy parecido a los de los calentadores domésticos, estos son los más representativos de las 37 muestras tomadas, tienen formas muy variadas, y los radicales formados no llevan un seguimiento de unos a otros, esto debido al tiempo que estuvo sin trabajar la caldera, ver figuras 3.7a-3.7g.

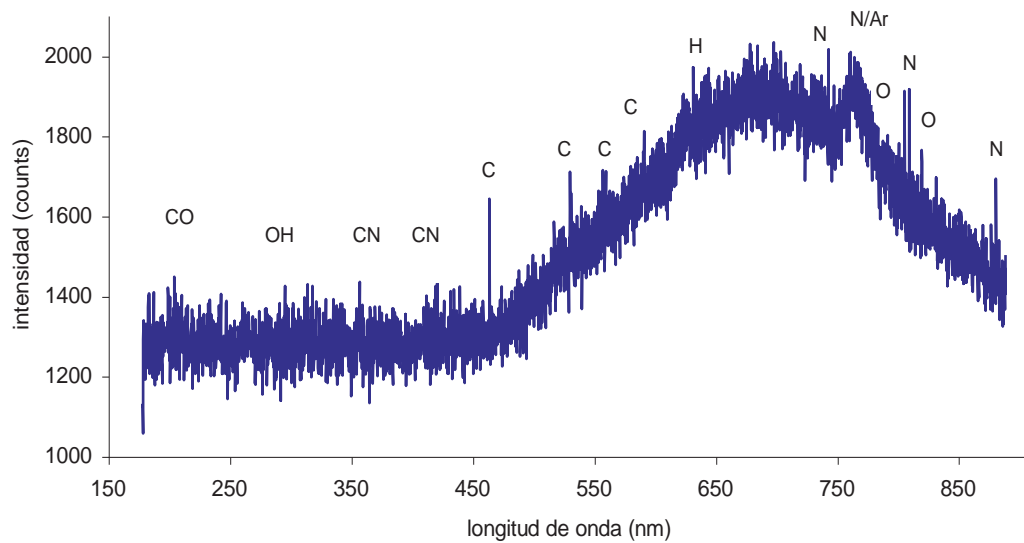


Figura 3.7a: espectros representativos al primer día de muestreo.

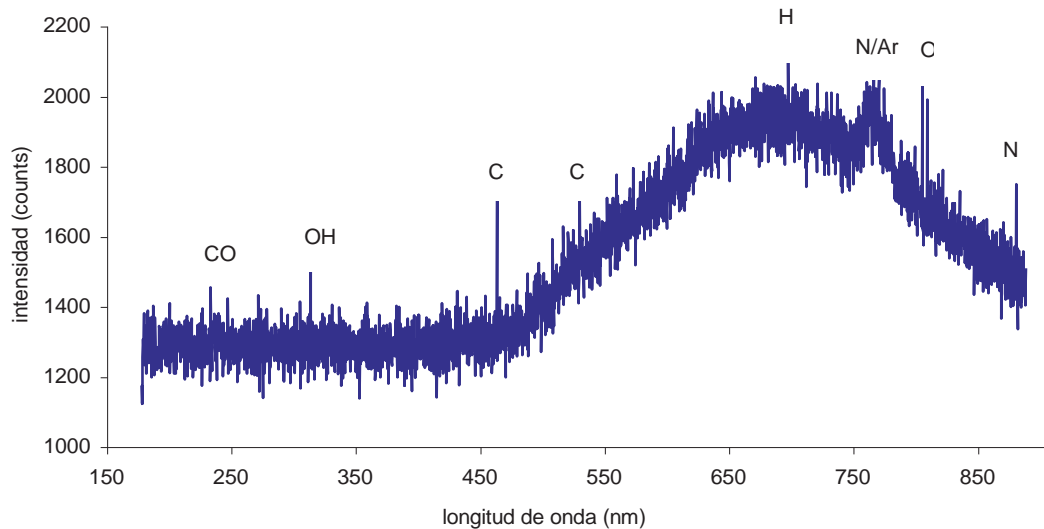


Figura 3.7b: espectros representativos al primer día de muestreo.

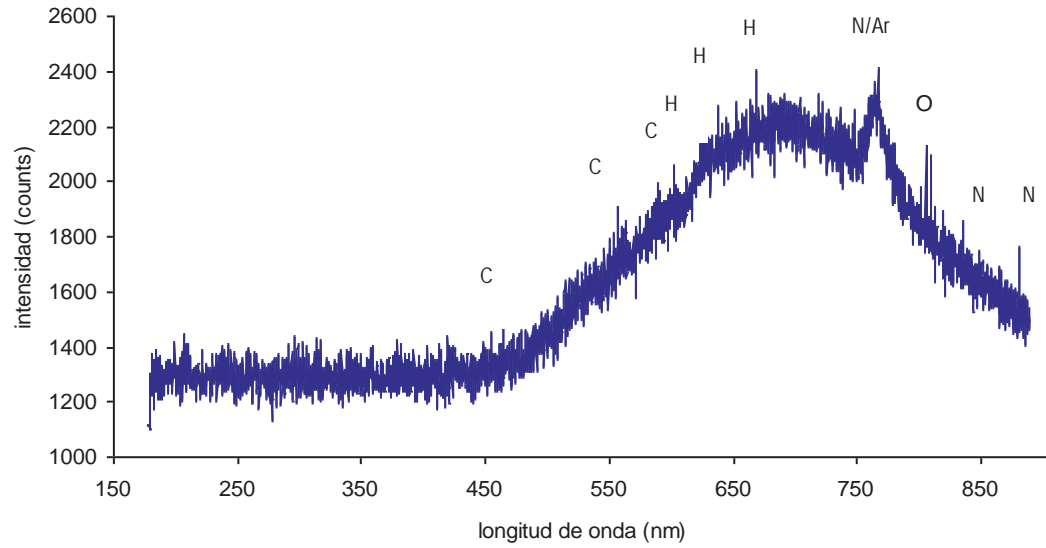


Figura 3.7c: espectros representativos al primer día de muestreo.

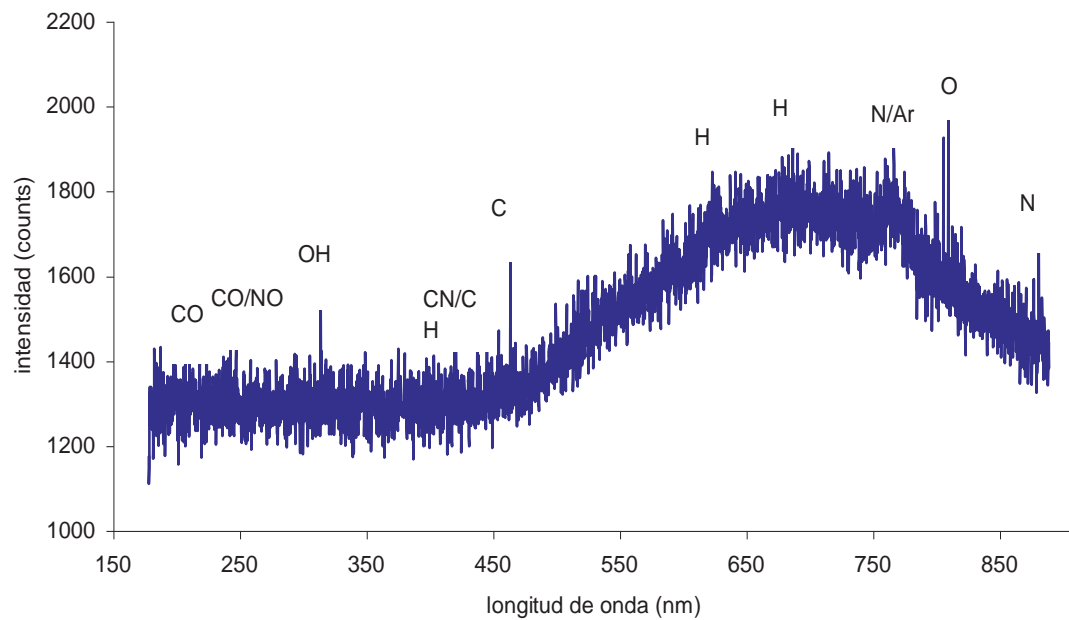


Figura 3.7d: espectros representativos al primer día de muestreo.

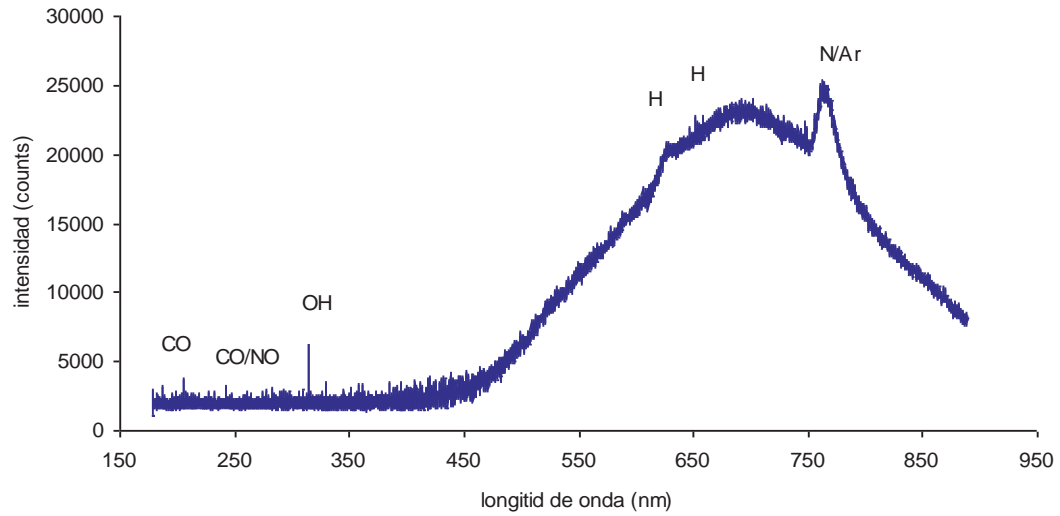


Figura 3.7e: espectros representativos al primer día de muestreo.

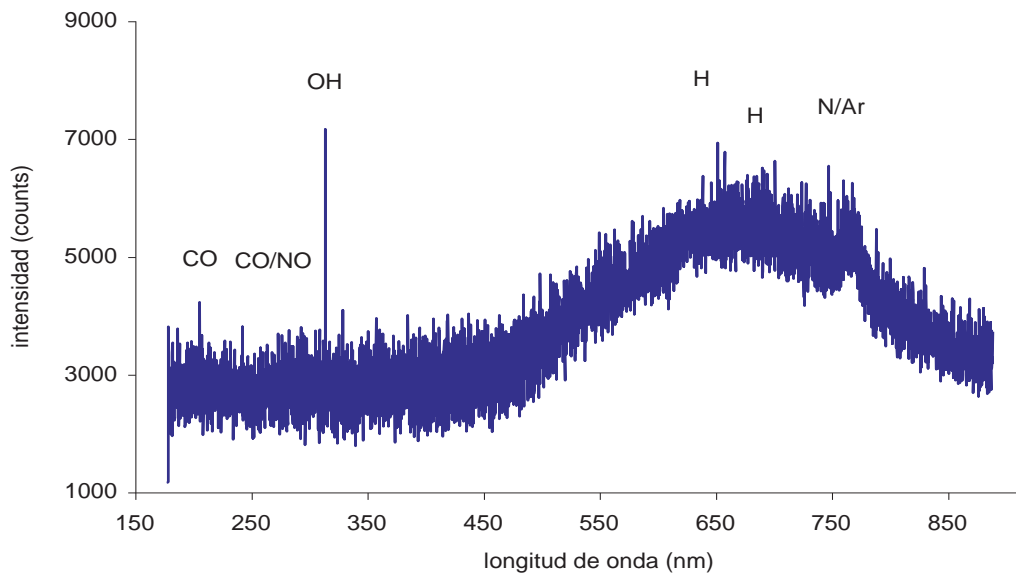


Figura 3.7f: espectros representativos al primer día de muestreo.

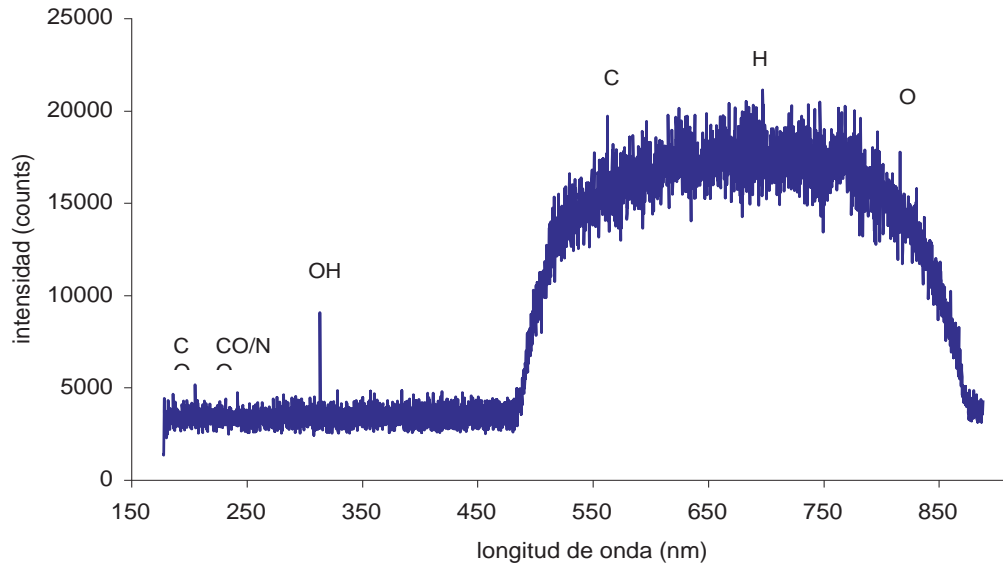


Figura 3.7g: espectros representativos al primer día de muestreo.

Segundo día: se muestra un poco menos de variación en los espectros, la mitad representan este tipo de graficas figura 3.8a y 3.8b observándose una mayor formación de carbono e hidrogeno en la primera y la segunda es mas limpia, y la otra mitad de los espectros tienen mucha similitud ya que los radicales formados son los mismos en las figuras 3.8c y 3.8d.

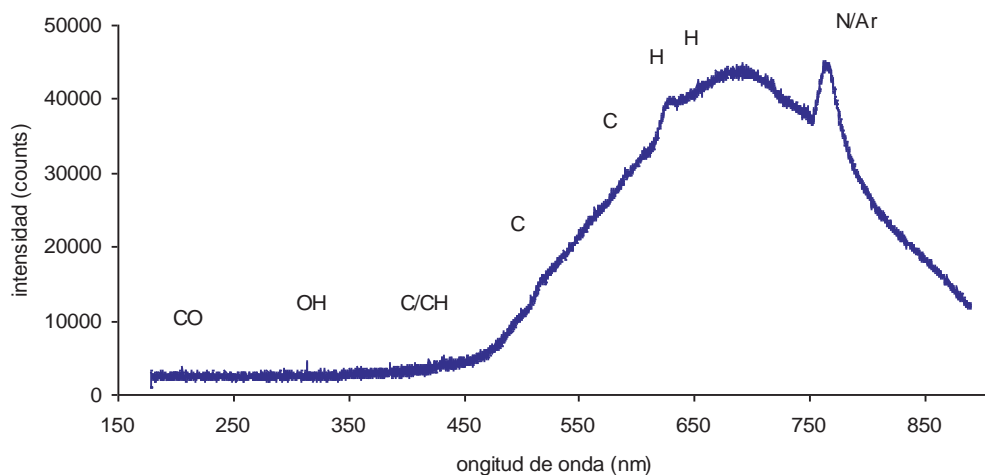


Figura 3.8a: representación de la mitad de las muestras tomadas

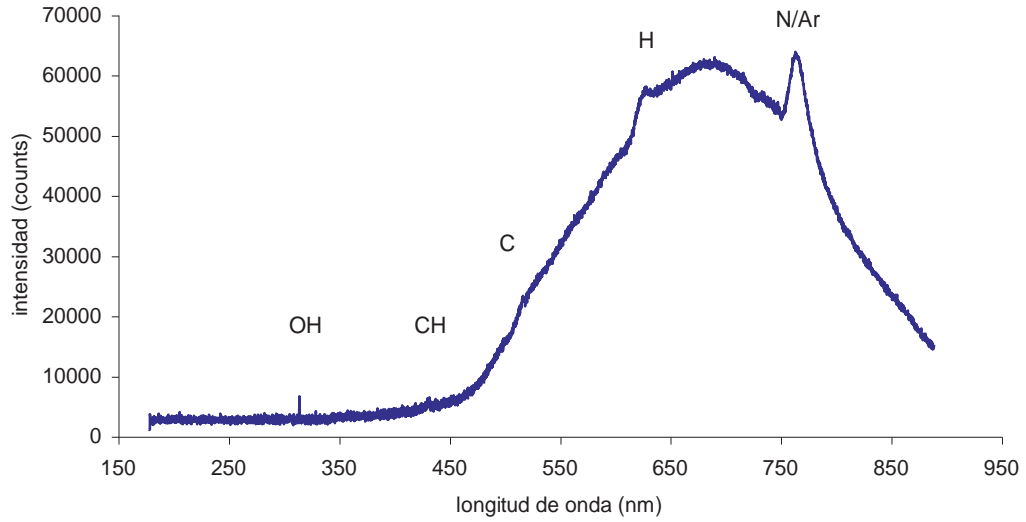


Figura 3.8b: representación de la mitad de las muestras tomadas

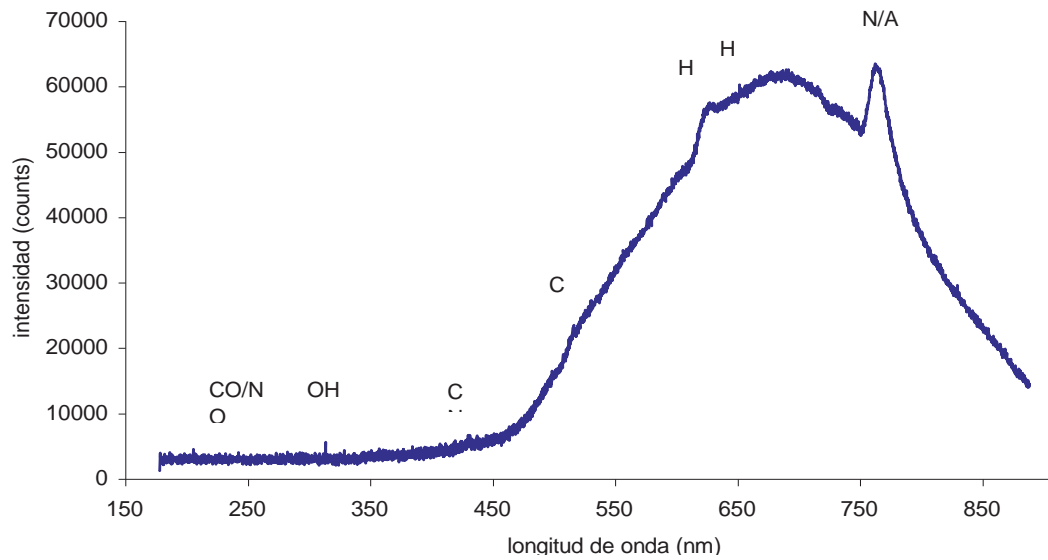


Figura 3.8c: representación de la segunda mitad de los espectros tomados

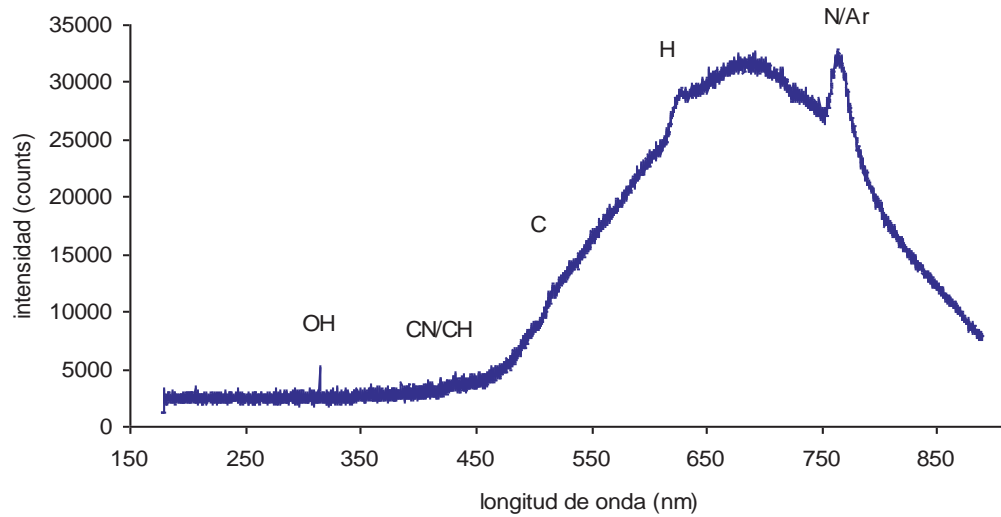


Figura 3.8d: representación de la segunda mitad de los espectros tomados

Tercer día: en estos espectros (3.9a y 3.9b) se pudo ver que los primeros 20 espectros son todos similares, con los picos pequeños de carbono, la formación de radicales hidroxilo y los hidrógenos (primer espectro), las muestras restantes son mas limpias con solo la formaron de tres radicales (segundo espectro).

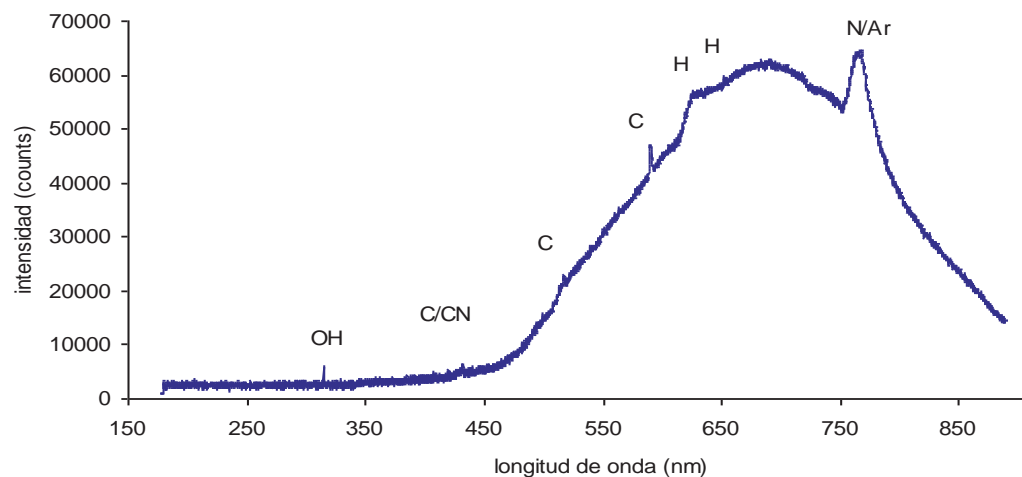


Figura 3.9a: espectros tomados para el tercer día.

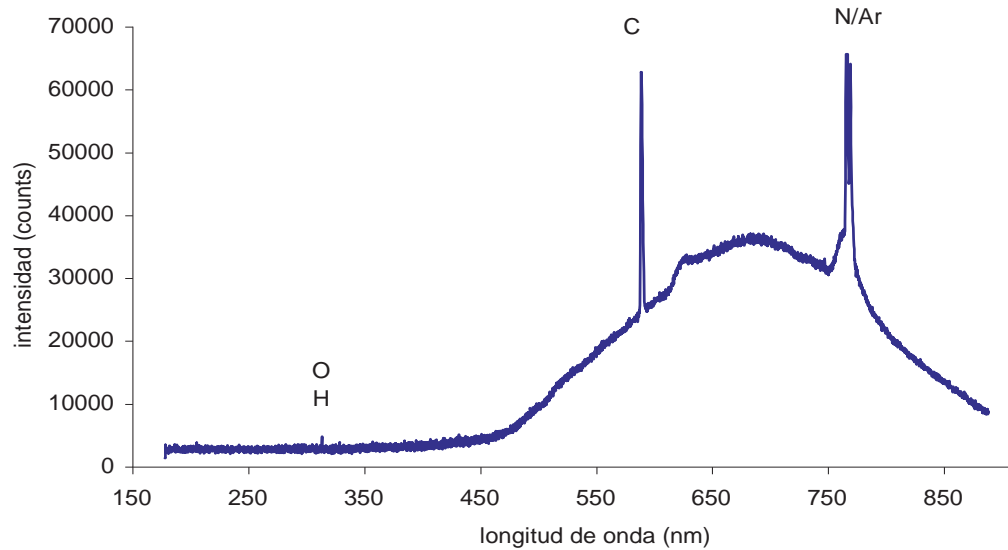


Figura 3.9b: espectros tomados para el tercer día.

Cuarto día: en este día la variación de la formación de los radicales va disminuyendo, en los primeros 9 se presentan los radicales del primer espectro, otro grupo de 15 muestras presenta una igualdad de radicales formados, y en los restante no se percibe formación del radical hidroxilo (3.10a-3.10c).

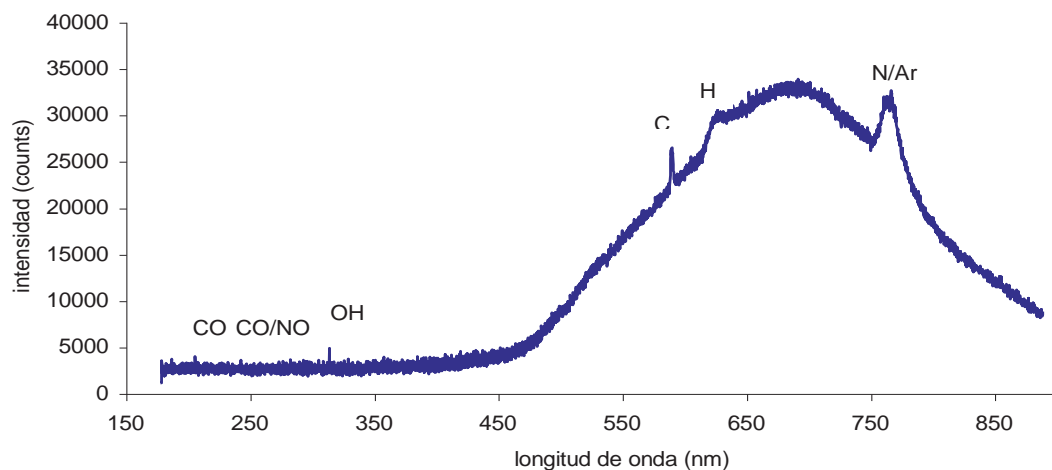


Figura 3.10a: espectros de radiación distintivos para el cuarto día.

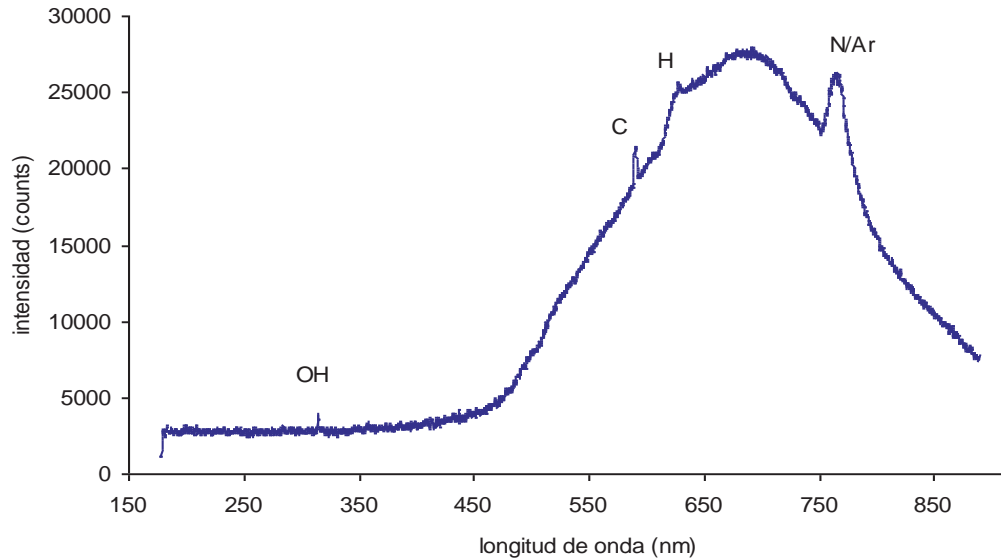


Figura 3.10b: espectros de radiación distintivos para el cuarto día.

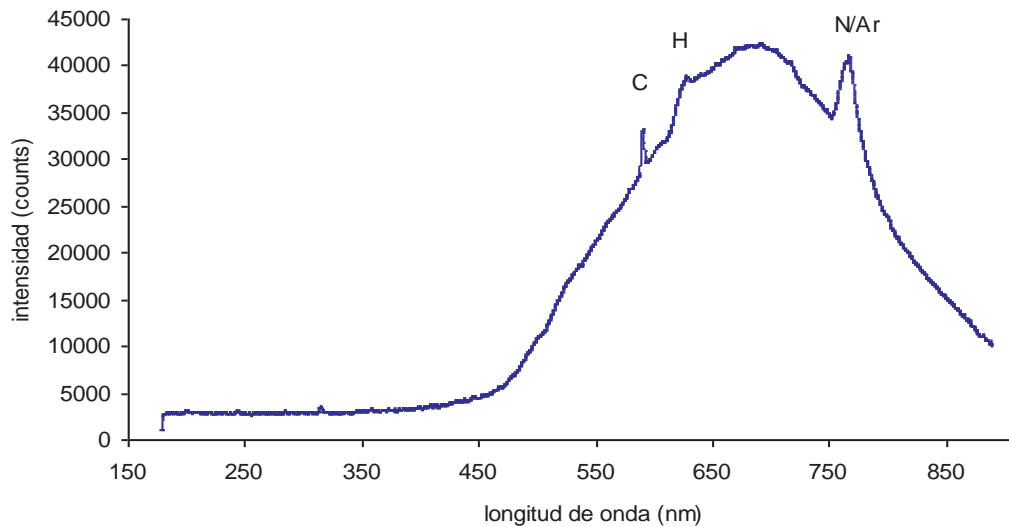


Figura 3.10c: espectros de radiación distintivos para el cuarto día.

Quinto día: en las figuras siguientes se muestra el comportamiento parecido al primer día, variación de espectro a espectro en los radicales formados, aunque no con demasiado ruido como el primer día; esto debido a que fue fin de semana y se volvió a hacer el procedimiento de encendido de la caldera por 20 minutos y estabilización de la temperatura de los tubos durante una hora.

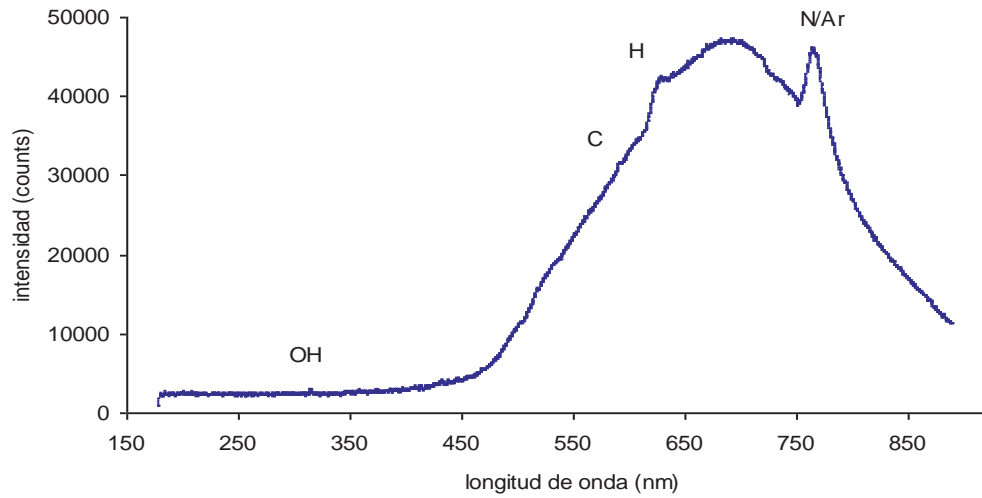


Figura 3.11a: espectros representativos de este día.

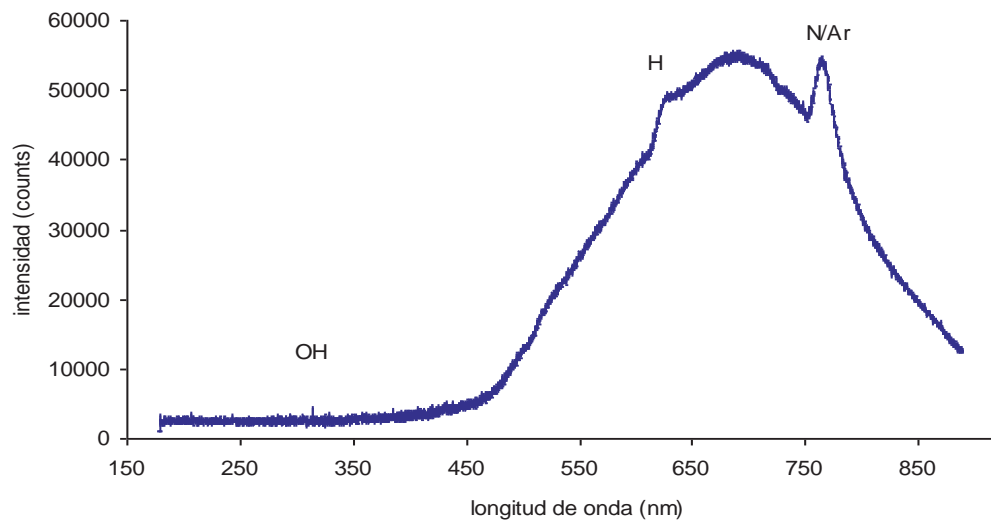


Figura 3.11b: espectros representativos de este día.

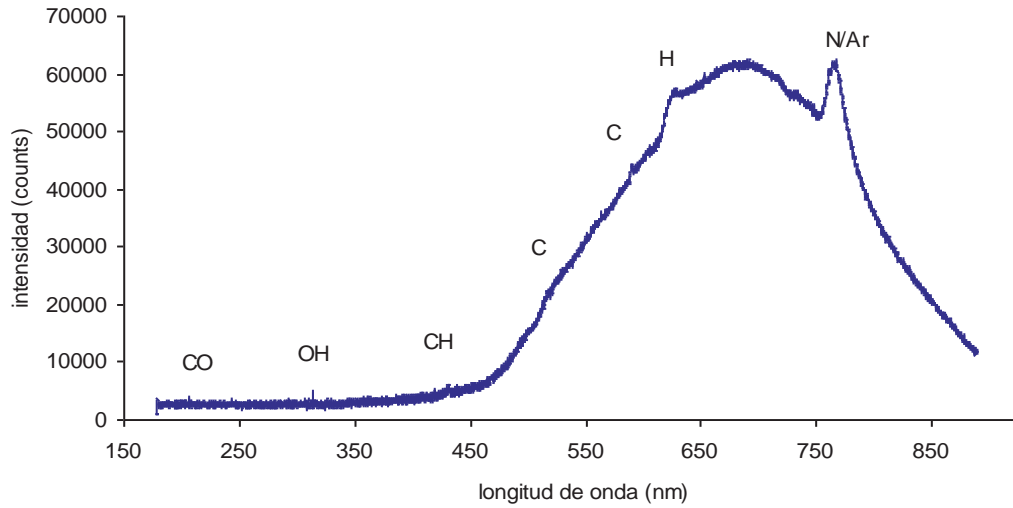


Figura 3.11c: espectros representativos de este día.

Sexto día: aquí se puede percatar que las condiciones de los 21 espectros tomados en este día son similares, los radicales más notorios son el hidroxilo, nitrógeno e hidrógeno ver figuras 3.12 a, 3.12b y 3.12c.

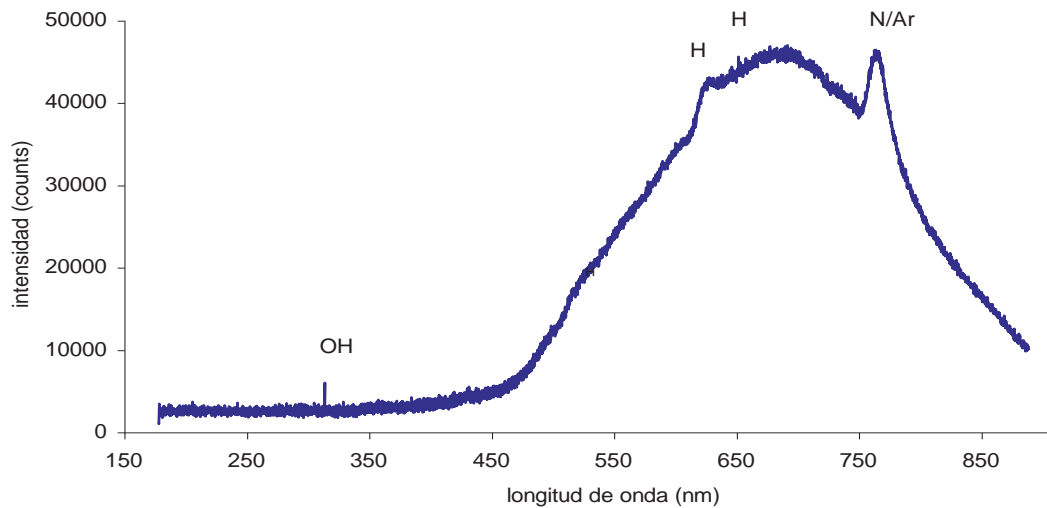


Figura 3.12a: espectros característicos del día seis.

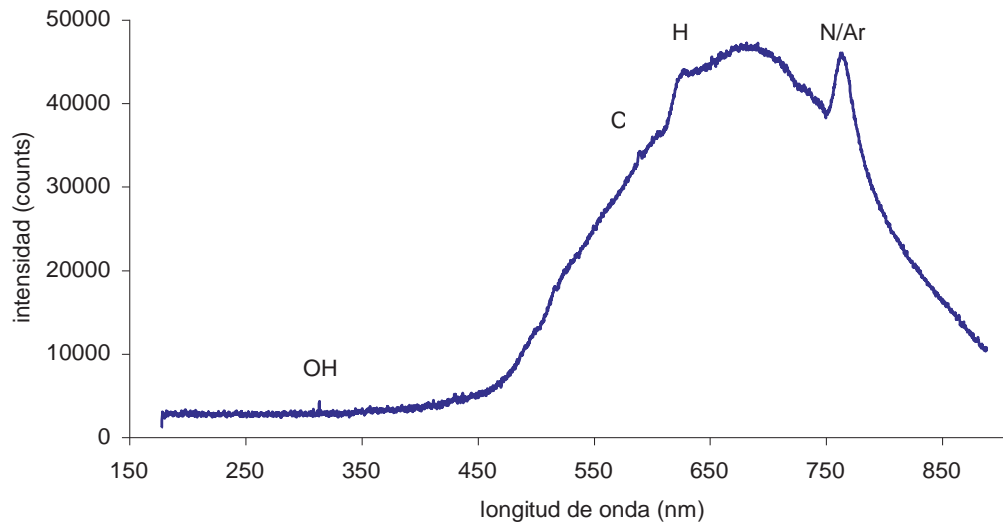


Figura 3.12b: espectros característicos del día seis.

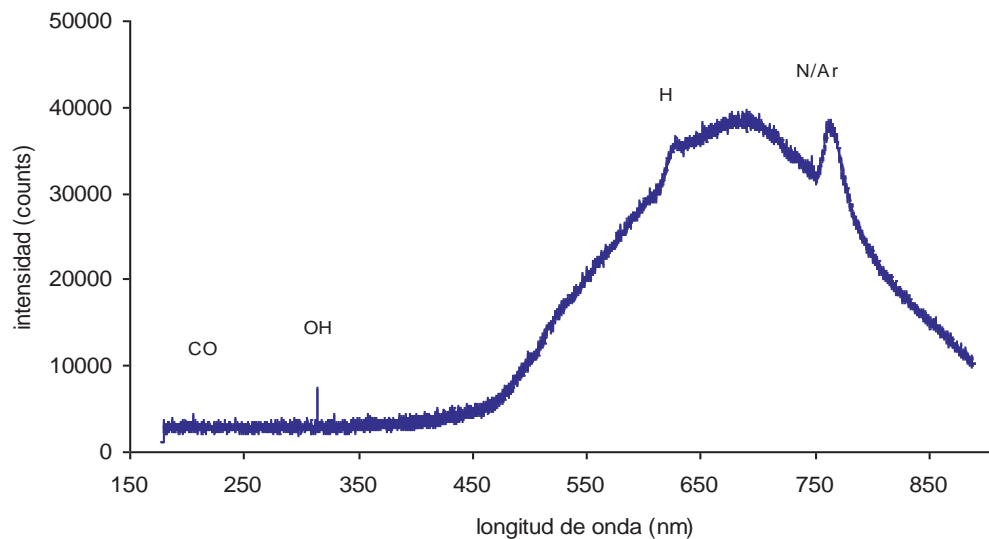


Figura 3.12c: espectros característicos del día seis.

Séptimo día: para este grupo de espectros (figuras 3.13a y 3.13b) se observó una mayor cantidad de radicales formados, pero como en el anterior día después de los 2 primeros espectros los espectros restantes son similares en la formación de radicales; esto indica que puede haber una estabilización en la combustión.

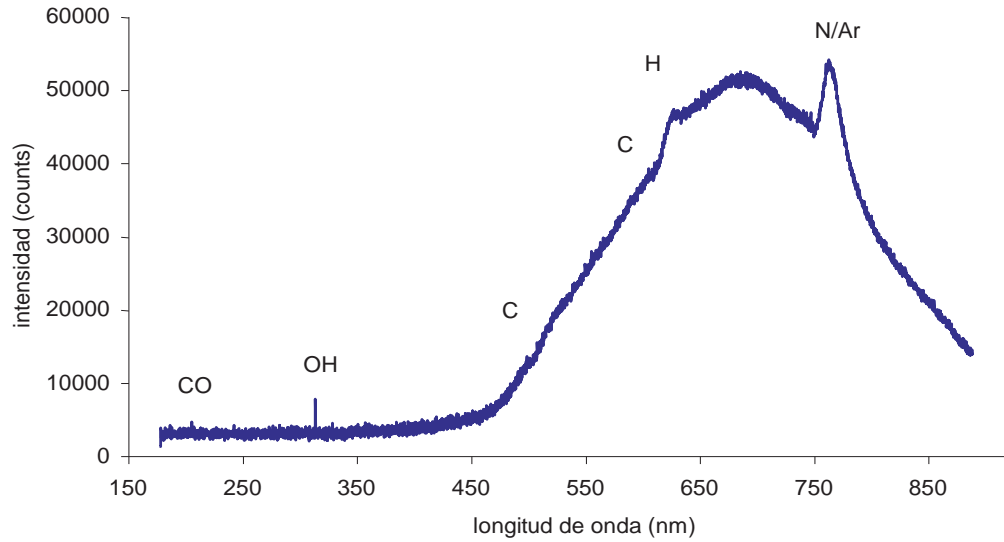


Figura 3.13a: radicales representativos de la muestra de este día.

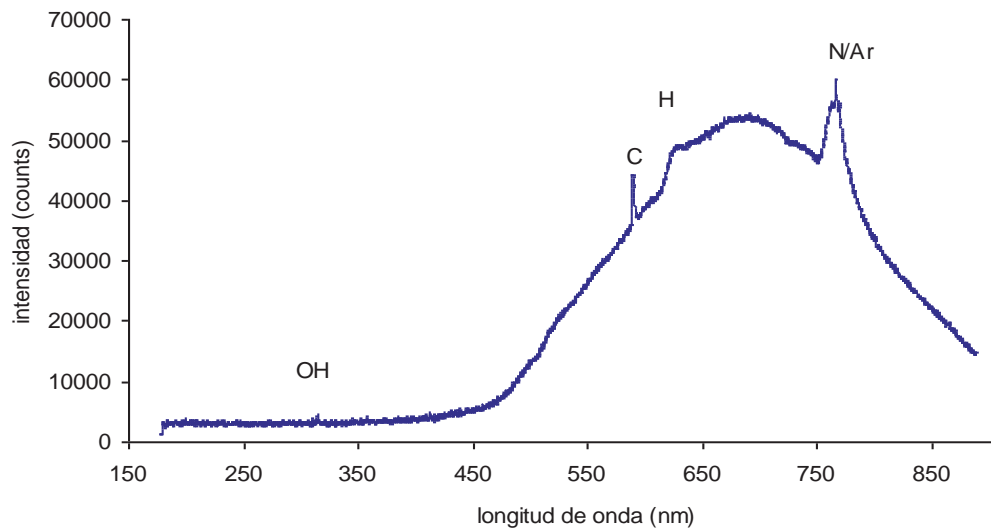


Figura 3.13b: radicales representativos de la muestra de este día.

Octavo día: los siguientes espectros presentan una estabilización de la combustión y formación de radicales desde la primer muestra, mostrando una formación notable de radicales hidroxilo, carbono, hidrógeno y nitrógeno; esto puede ser debido a que se estabiliza la relación aire combustible en la flama.

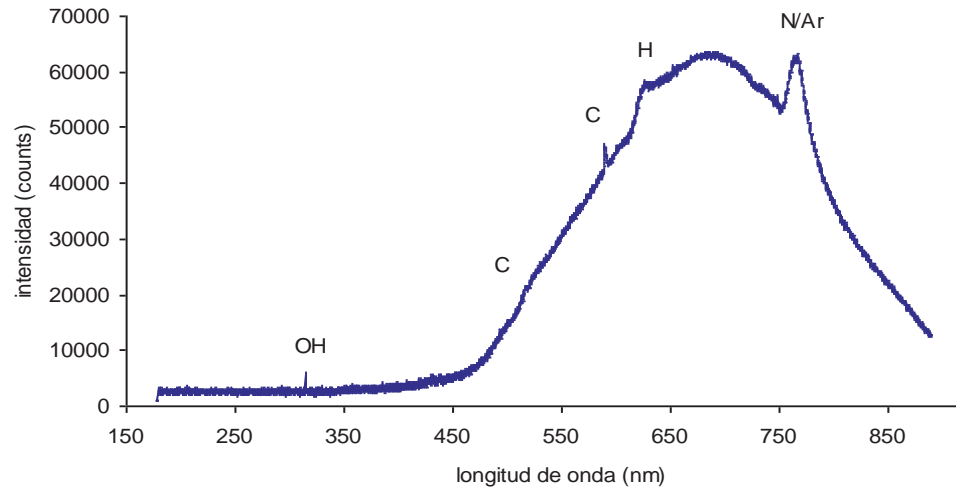


Figura 3.14a: representación del día ocho.

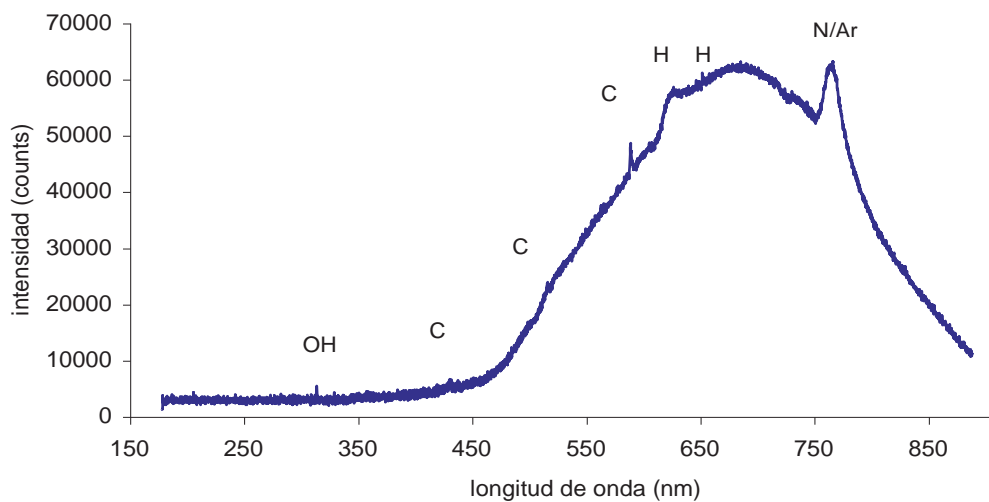


Figura 3.14b: representación del día ocho.

Noveno día: después de un receso por el mantenimiento que se le dio a la caldera, este es el día que se pone a funcionar después de dicho trabajo, en los primeros 12 espectros se presenta mucho ruido y gran formación de radicales, después de este espectro se tomó una hora para la estabilización de la temperatura de la tubería de la caldera, a partir del espectro 13 hay una limpieza y similitud en las muestras tomadas después de nivelar la temperatura (último espectro) ver figuras 3.15a-3.15c.

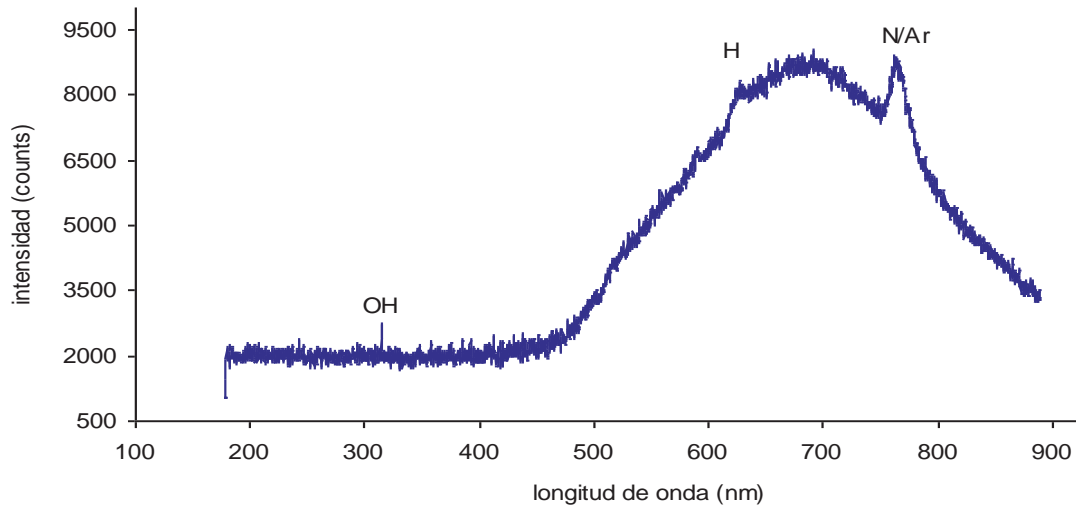


Figura 3.15a: espectros característicos de las pruebas del noveno día.

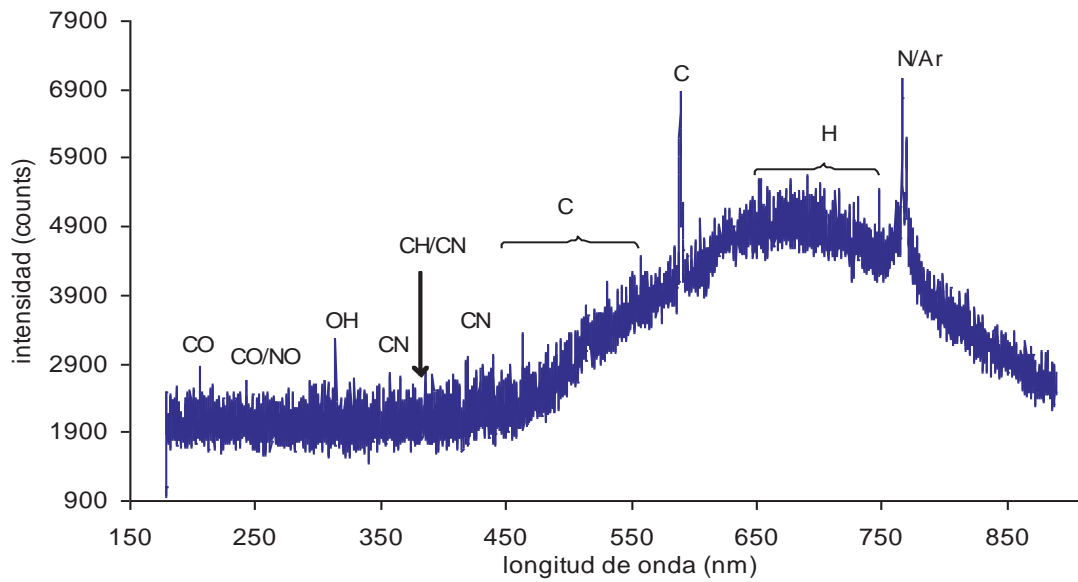


Figura 3.15b: espectros característicos de las pruebas del noveno día.

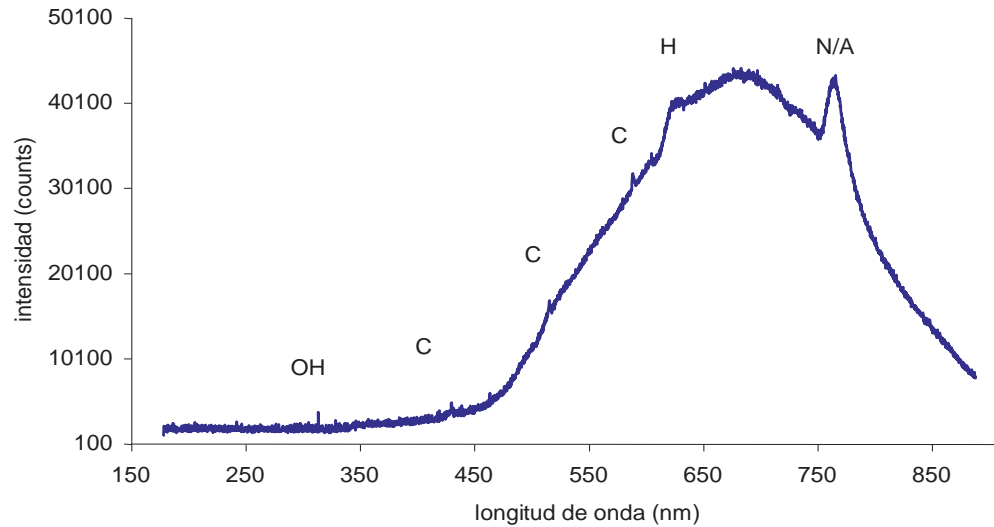


Figura 3.15c: espectros característicos de las pruebas del noveno día.

Décimo día: el primer espectro (3.16a) el es único que presenta una notable variación en la formación de los radicales y bastante ruido, todos los restantes (3.16b y 3.16c) se presentan como el segundo y tercer espectro comienza a tener un poco mas de estabilidad en la combustión y por lo tanto en la intensidad de la radiación.

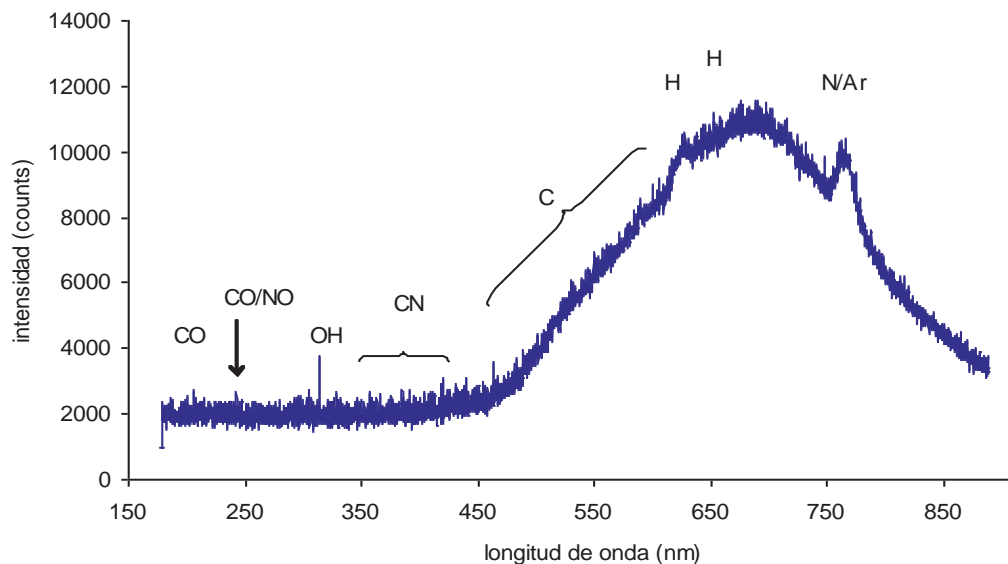
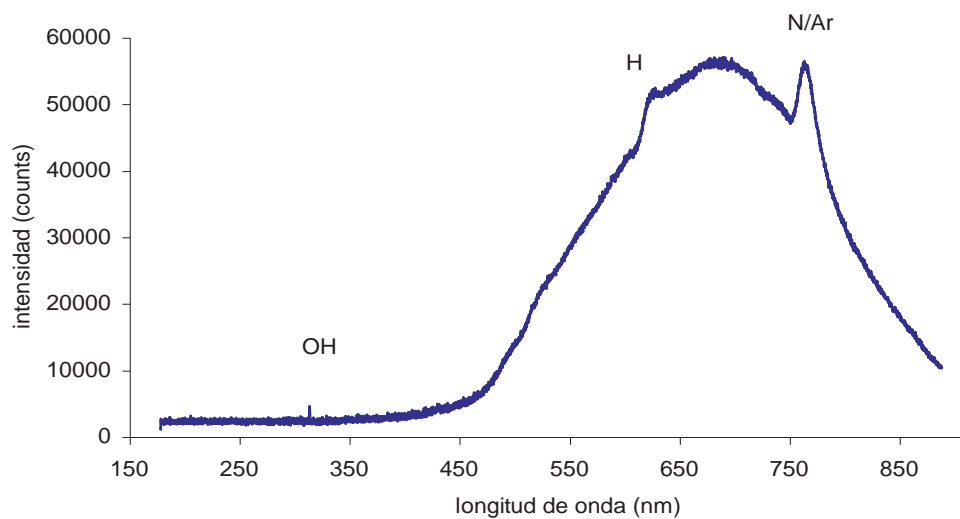
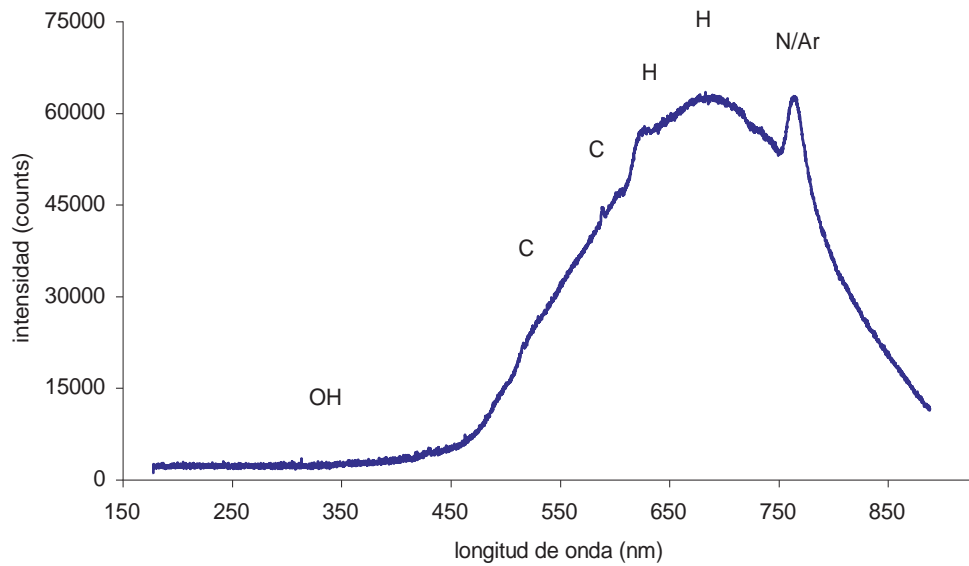


Figura 3.16a: espectros del décimo día.



Décimo primer día: estos espectros son todos similares, se observa que no hay formación de carbonos y en algunos el pico de la formación de hidroxilo es muy pequeño y en otros nulo, la forma del espectro es muy limpia ver figuras 3.17a y 3.17b.

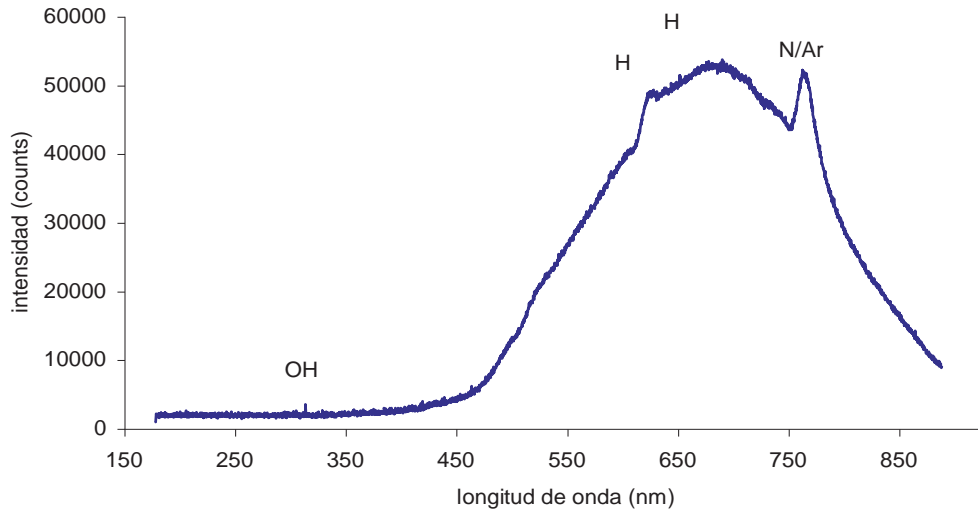


Figura 3.17a: radicales formados en los espectros representativos.

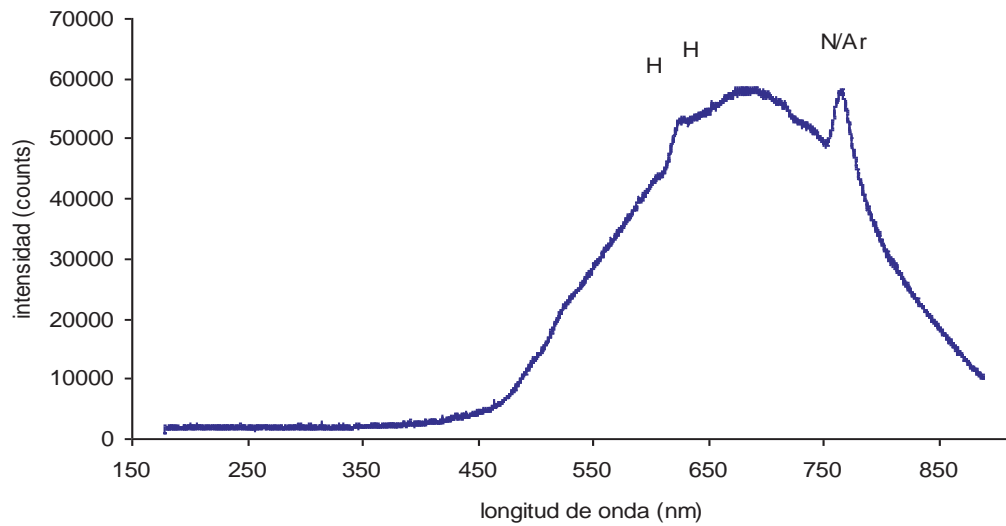


Figura 3.17b: radicales formados en los espectros representativos.

3.2.3 TEMPERATURAS EN CALENTADORES DE AGUA DOMESTICOS.

En esta parte se muestran las temperaturas obtenidas con la ecuación para intensidades corregidas y con la ecuación sin corrección.

En las graficas corregidas se muestra la línea de tendencia en color guinda así como el polinomio, esta línea es obtenida con excel® usando el método numérico de mínimos cuadrados para su obtención.

Se usaron las longitudes de onda de los radicales formados en la combustión para los espectros tomados.

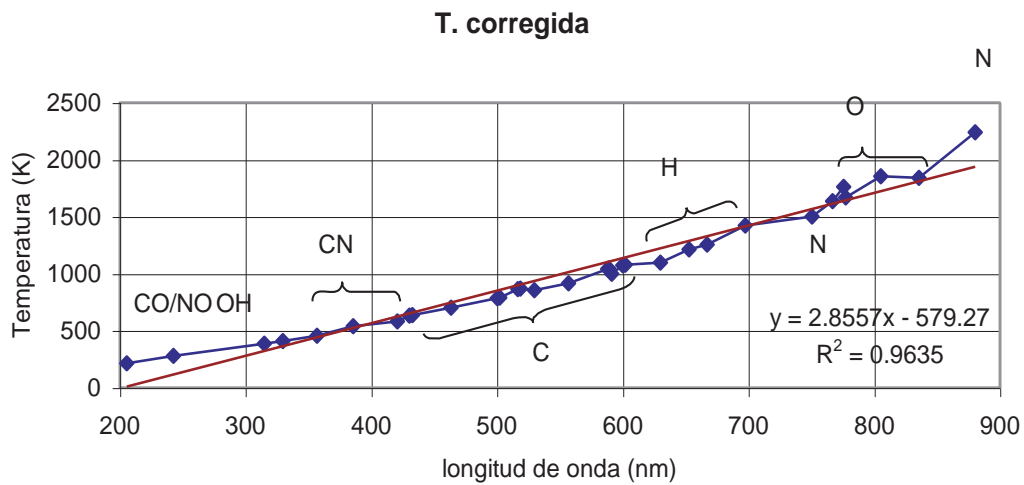


Figura 3.18a Calentador de paso 1.

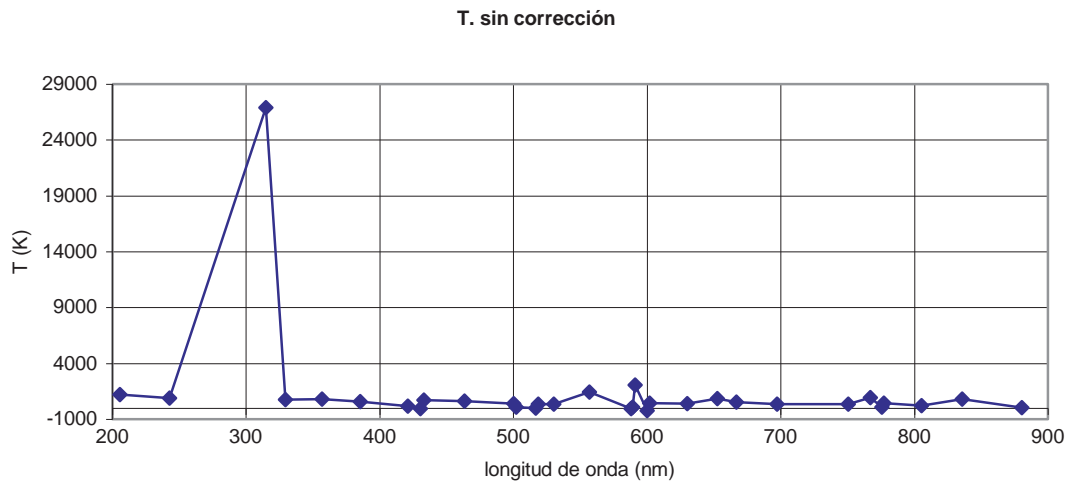


Figura 3.18b Calentador de paso 1.

T. corregida

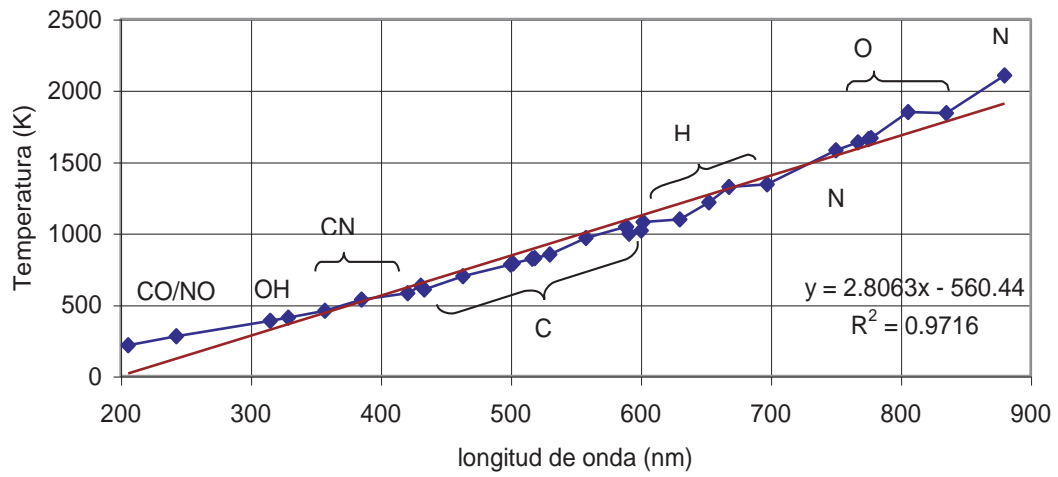


Figura 3.19a Calentador de paso 2.

T. sin corrección

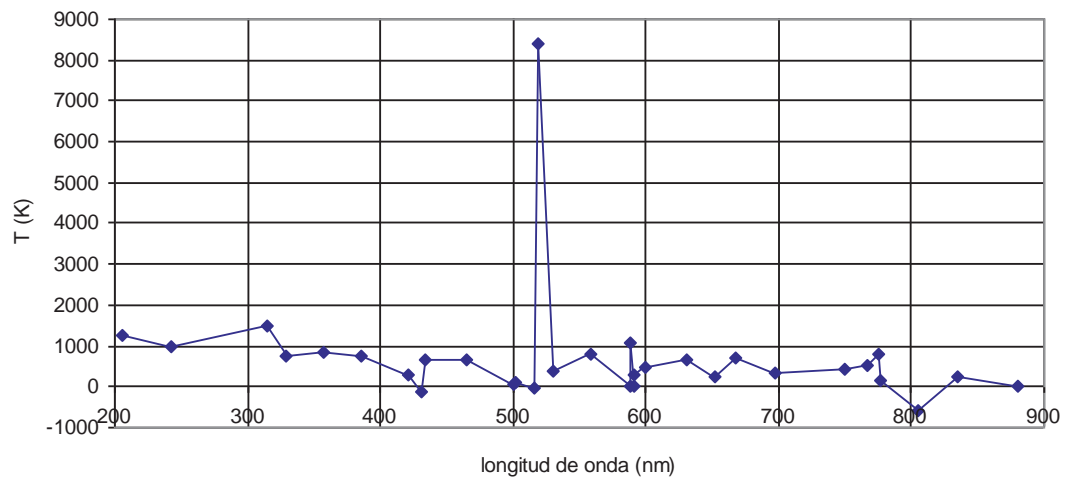


Figura 3.19b Calentador de paso 2.

T. corregida

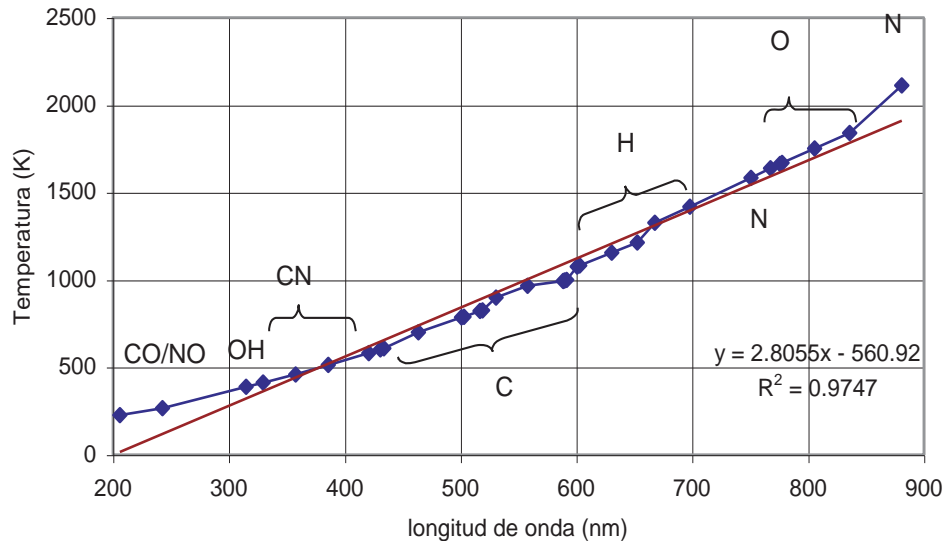


Figura 3.20a Calentador con mayor tiempo de uso 1.

T. sin corrección

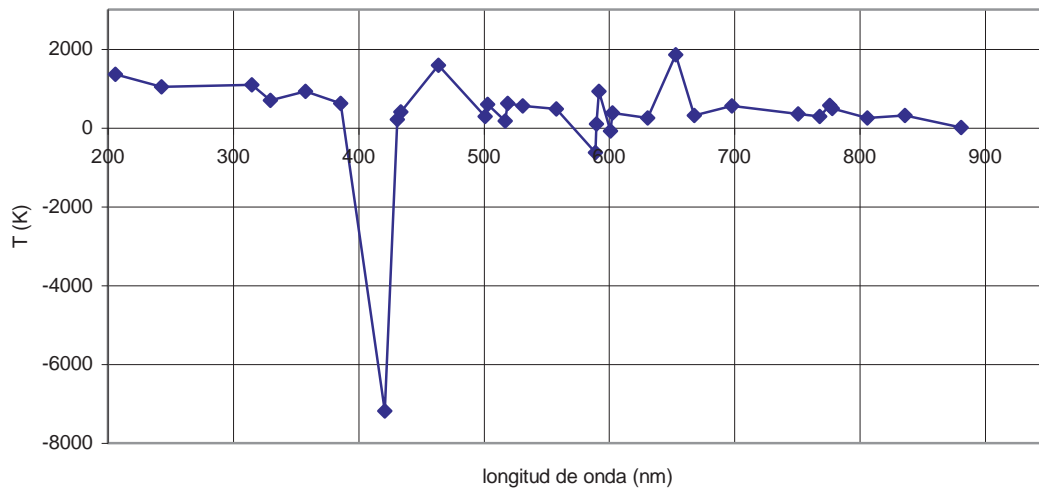


Figura 3.20b Calentador con mayor tiempo de uso 1.

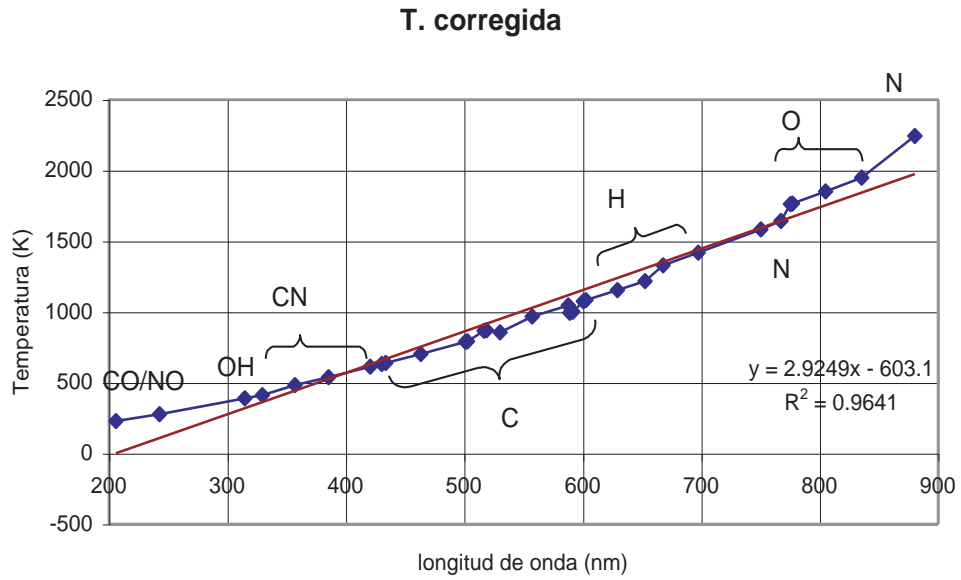


Figura 3.21a Calentador con mayor tiempo de uso 2.

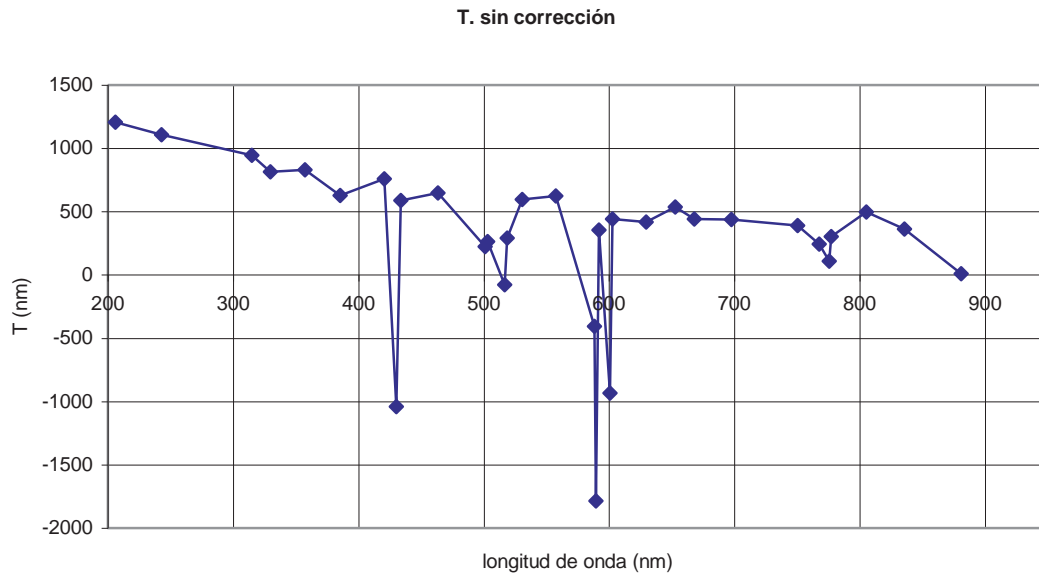


Figura 3.21b Calentador con mayor tiempo de uso 2.

T. corregida

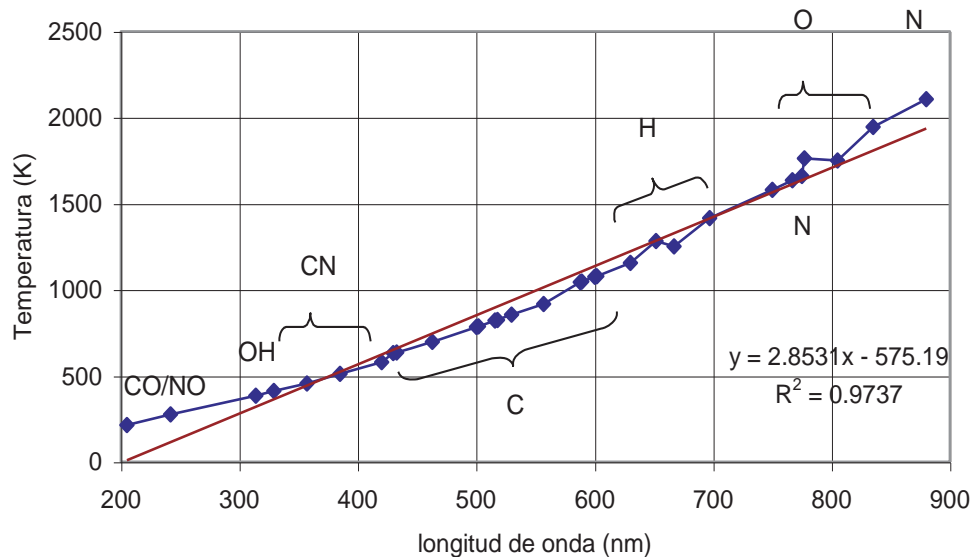


Figura 3.22a Calentador con mayor tiempo de uso 3.

T. sin corrección

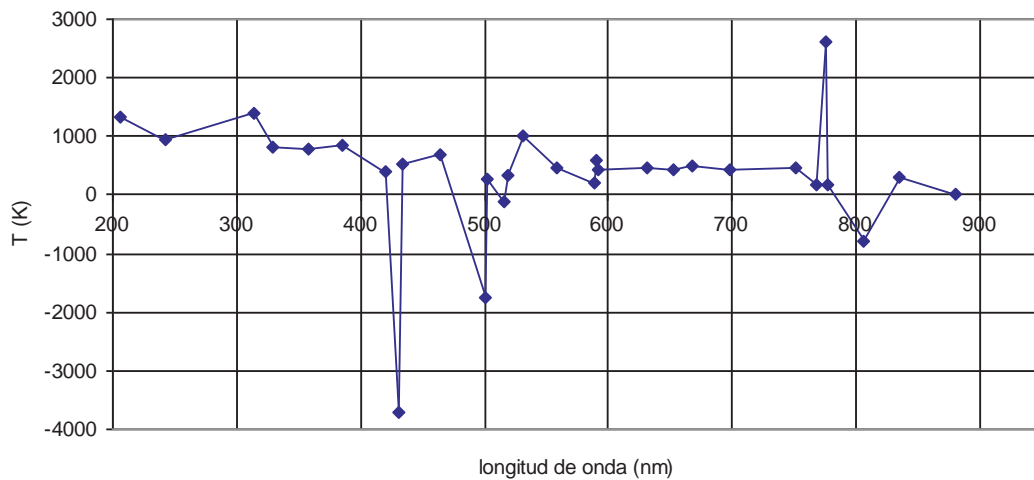


Figura 3.22b Calentador con mayor tiempo de uso 3.

T. corregida

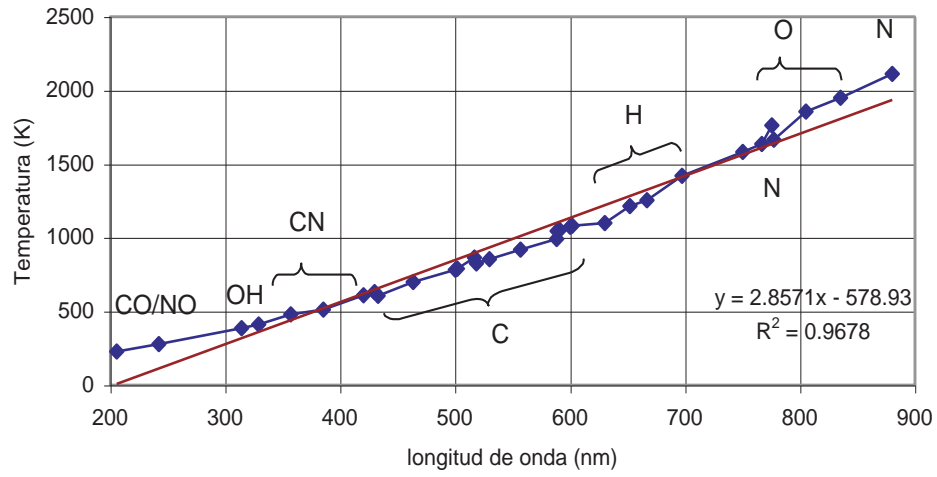


Figura 3.23a Calentador con mayor tiempo de uso 4.

T. sin corrección

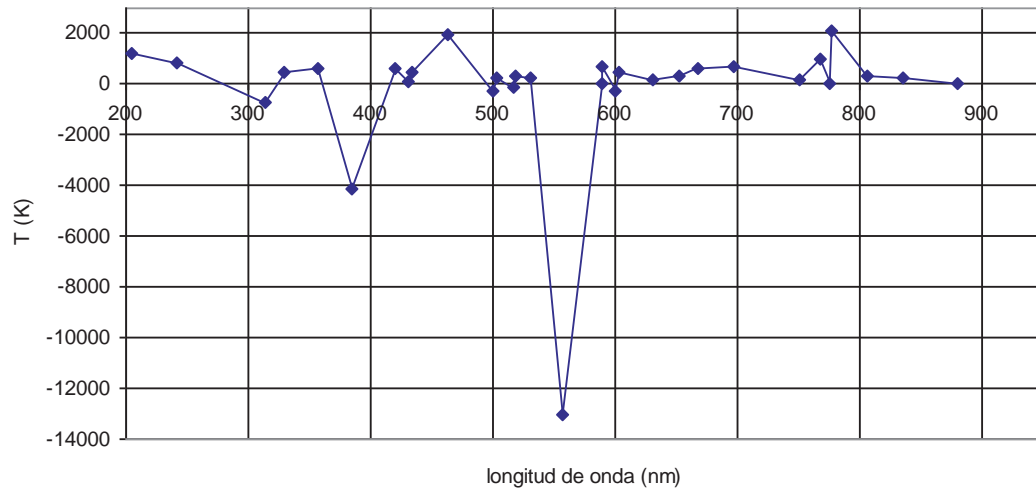


Figura 3.23b Calentador con mayor tiempo de uso 4.

T. corregida

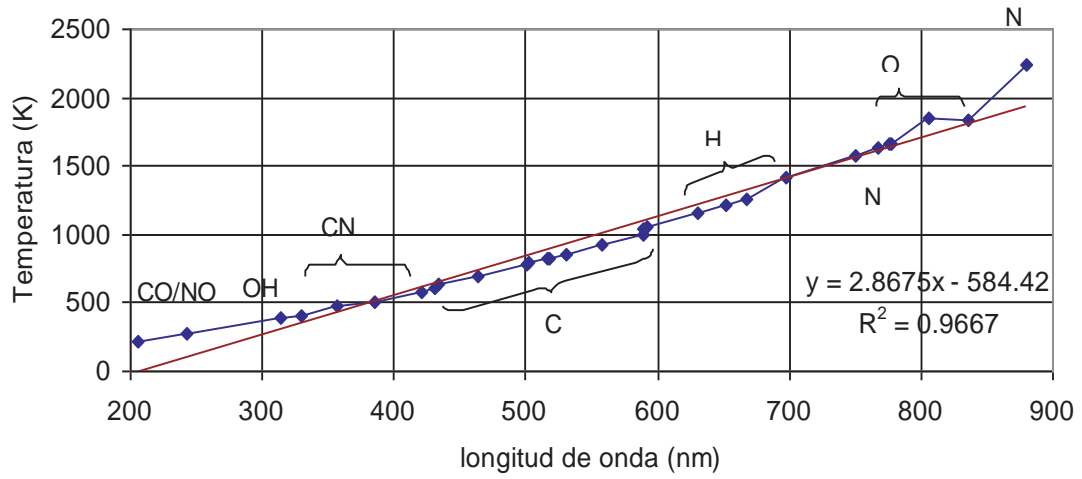


Figura 3.24a Calentador ubicados en lugar cerrado 1.

T. sin corrección

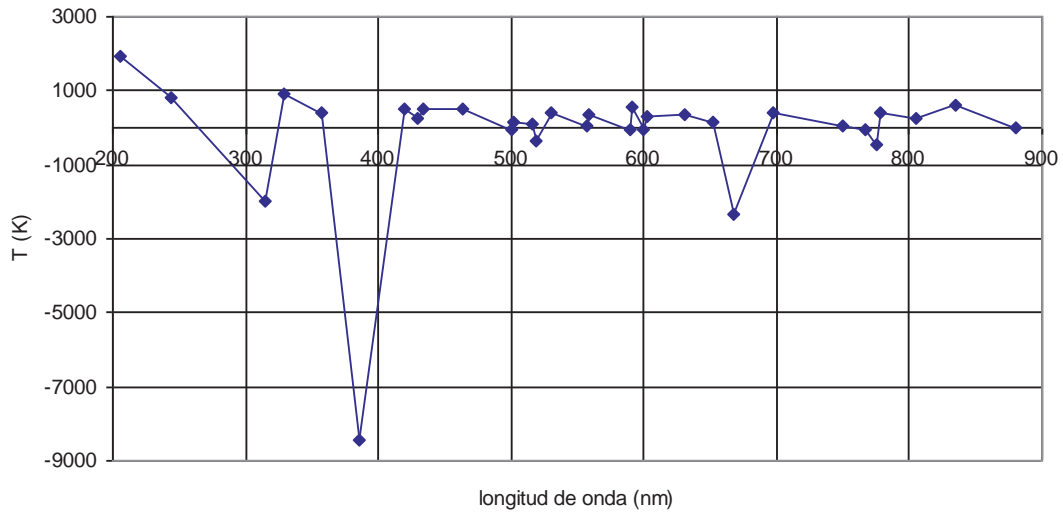


Figura 3.24b Calentador ubicados en lugar cerrado 1.

T. corregida

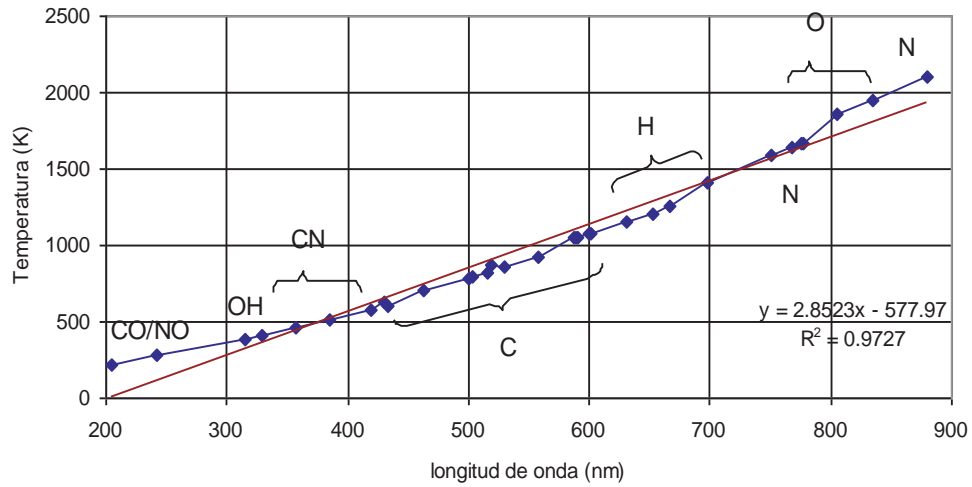


Figura 3.25a Calentador ubicados en lugar cerrado 2.

T. sin corrección

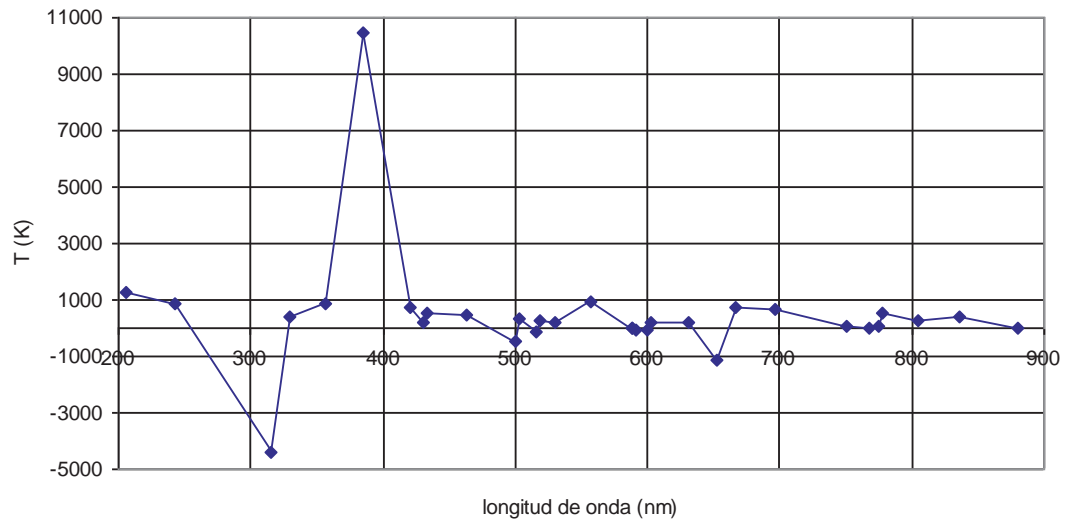


Figura 3.25b Calentador ubicados en lugar cerrado 2.

T. corregida

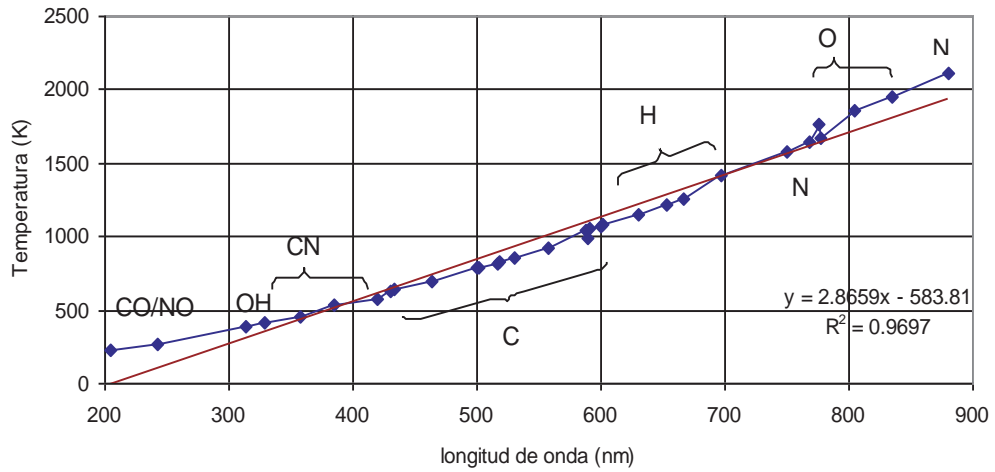


Figura 3.26a Calentador ubicados en lugar cerrado 3.

T. sin corrección

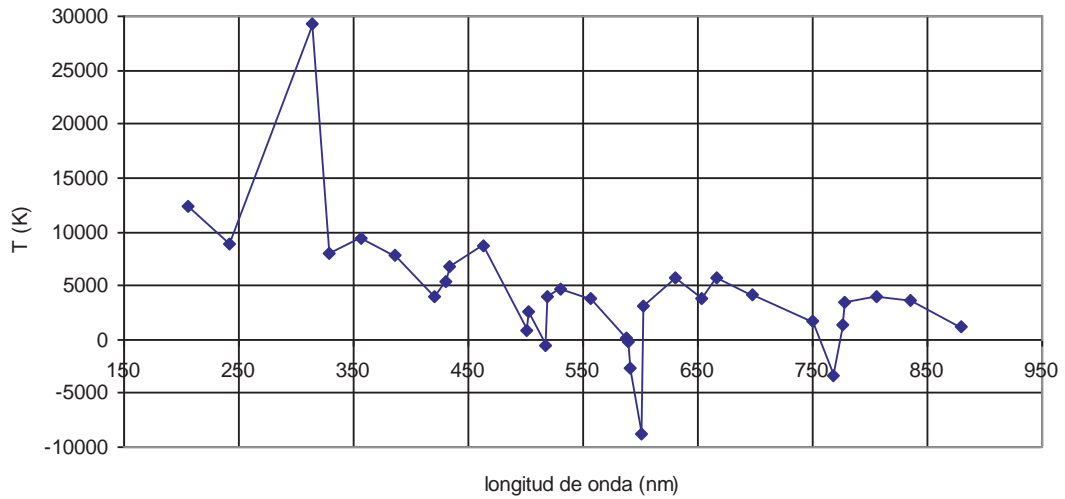


Figura 3.26b Calentador ubicados en lugar cerrado 3.

T. corregida

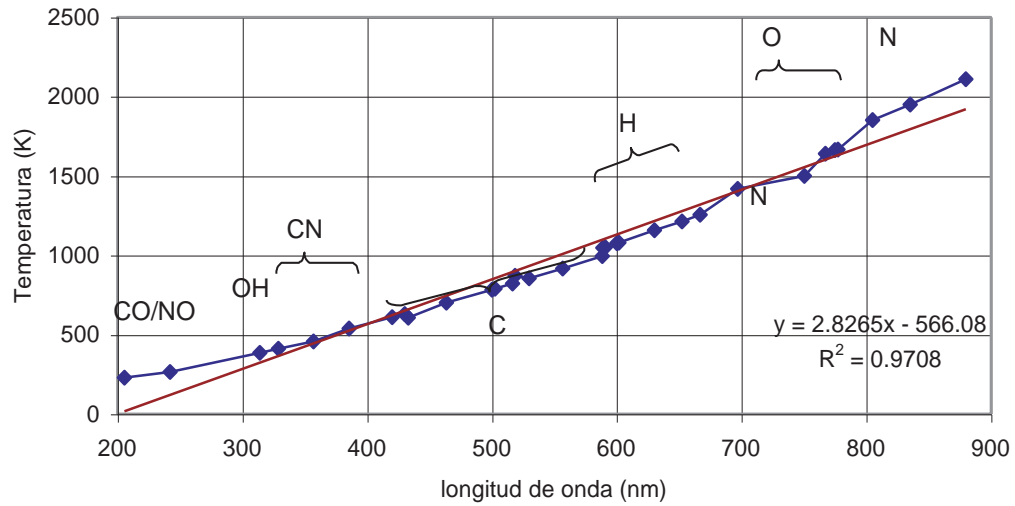


Figura 3.27a Calentador ubicados en lugar cerrado 4

T. sin corrección

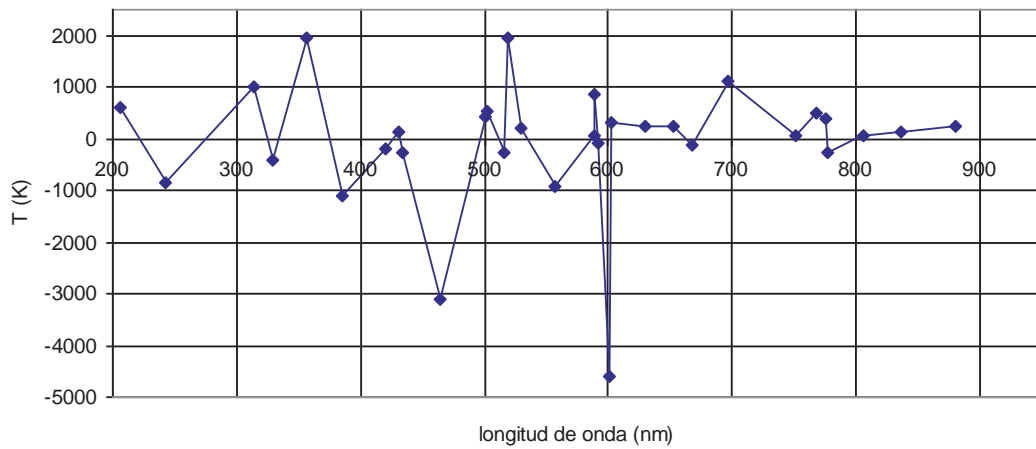


Figura 3.27b Calentador ubicados en lugar cerrado 4

En estos gráficos se puede observar que la tendencia de la temperatura es muy parecida para todos los calentadores, se observa una variación en los calentadores de paso, ya que la tendencia de las temperaturas es muy similar entre si, y la temperatura en la que se da la formación de oxígenos hay una variación de 20 a 400 K y en los otros espectros ese brinco se observa poco, en algunos casos

es nulo. Otra observación para todos es la temperatura de formación del radical N, que según la literatura puede ser en el rango de 1573-2773K y si se cumple, y por último se puede ver que la menor variación se encuentra en la formación del radical C ya que se da de 460-620nm.

3.2.4 TEMPERATURAS EN CALDERA DE GAS LP.

Estas gráficas muestran la temperatura para cada radical identificado en el apartado 3.2, se observa la diferencia que existe entre las ecuaciones de temperatura (ecuaciones 3.2 y 3.5) con la corrección de las intensidades y sin la corrección, se colocó la línea de tendencia con la intención de ver el comportamiento de las temperaturas para cada radical formado.

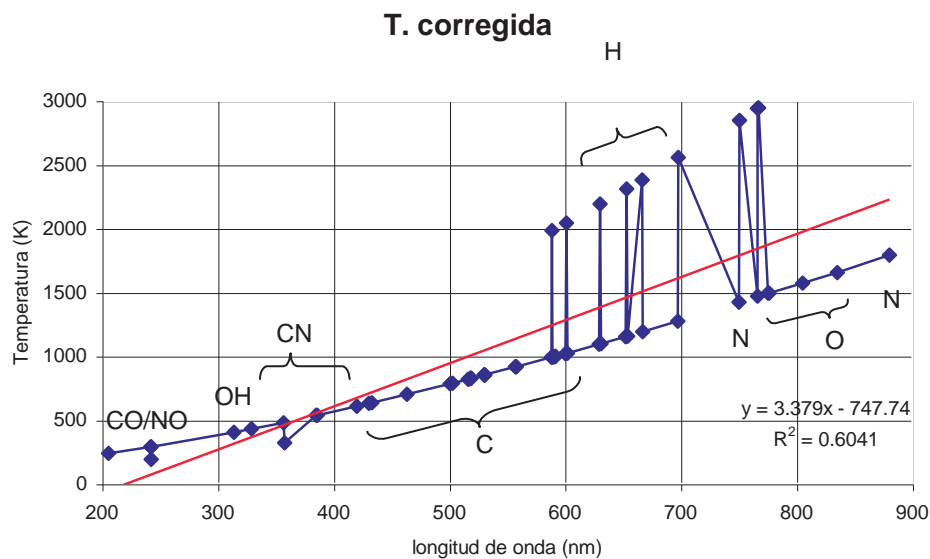


Figura 3.28a temperaturas del día 1.

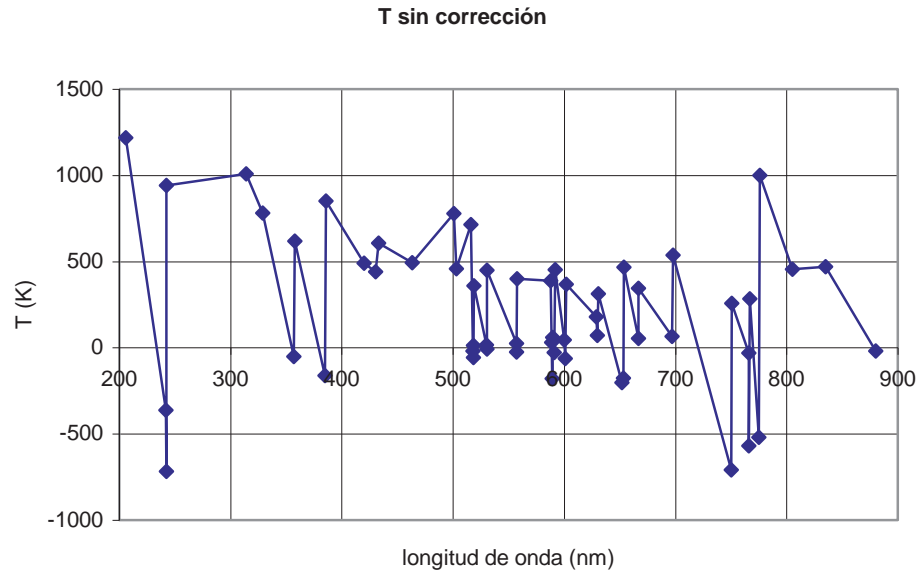


Figura 3.28b temperaturas del día 1.

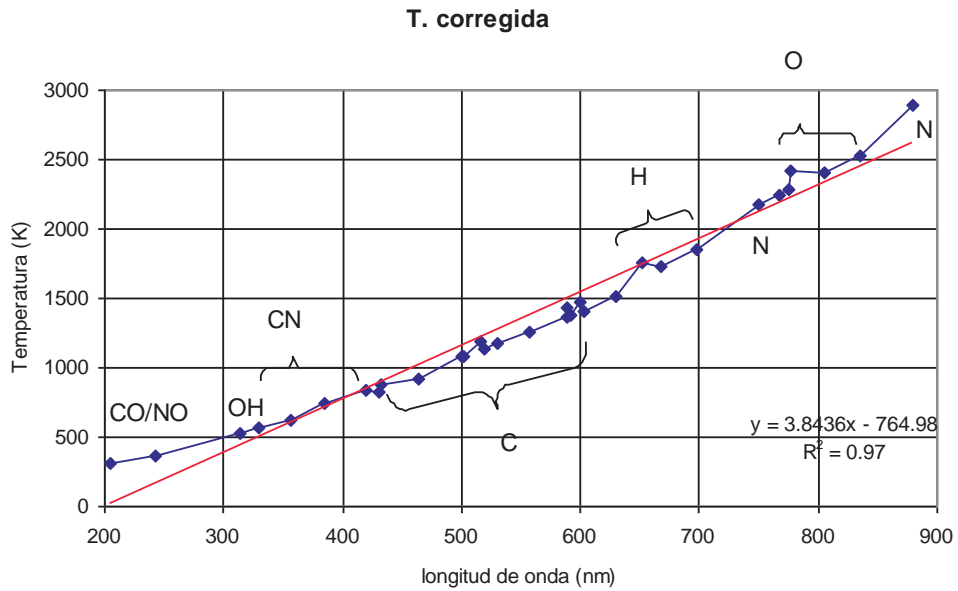


Figura 3.28c temperaturas del día 1.

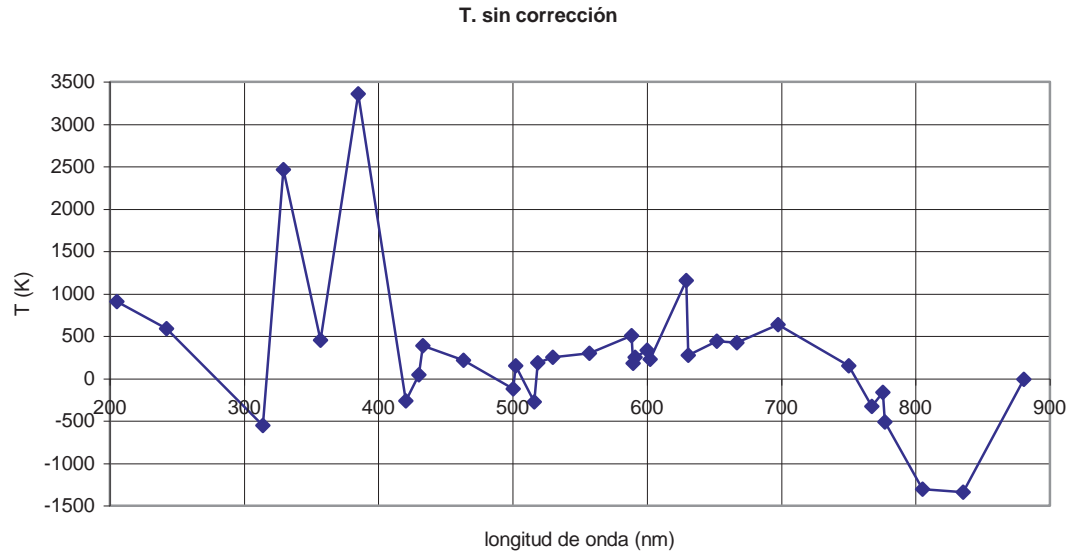


Figura 3.28d temperaturas del día 1.

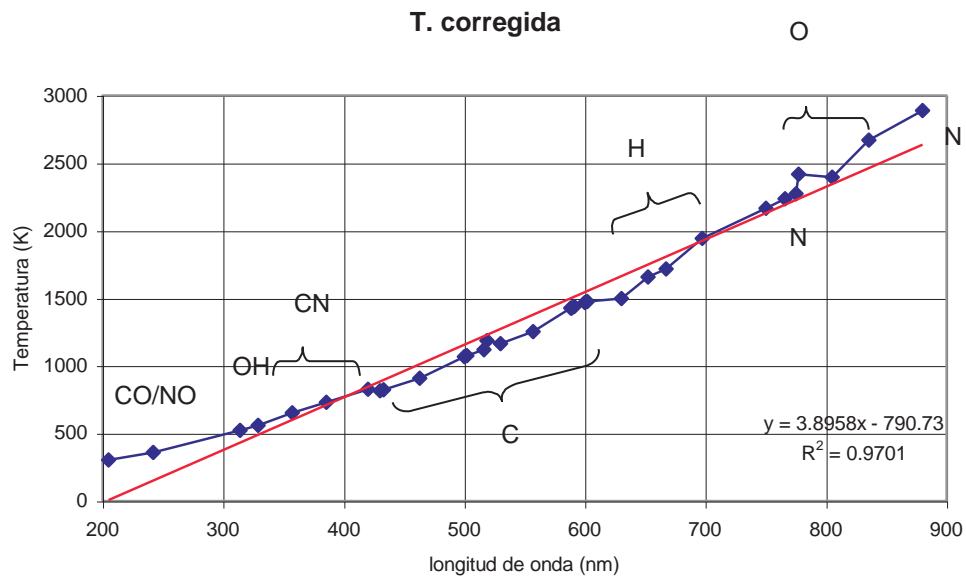


Figura 3.29a temperaturas del día 2.

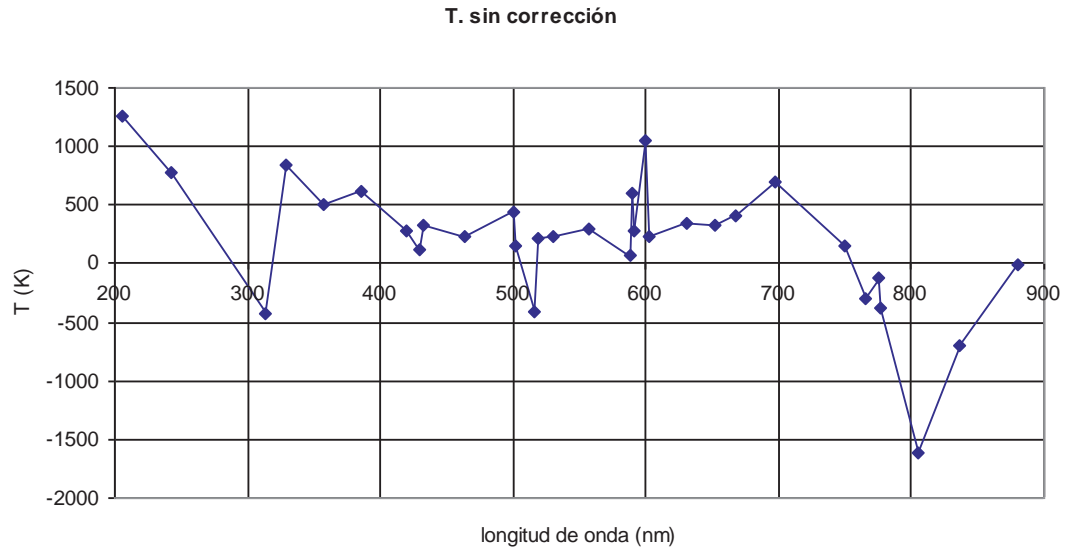


Figura 3.29b temperaturas del día 2.

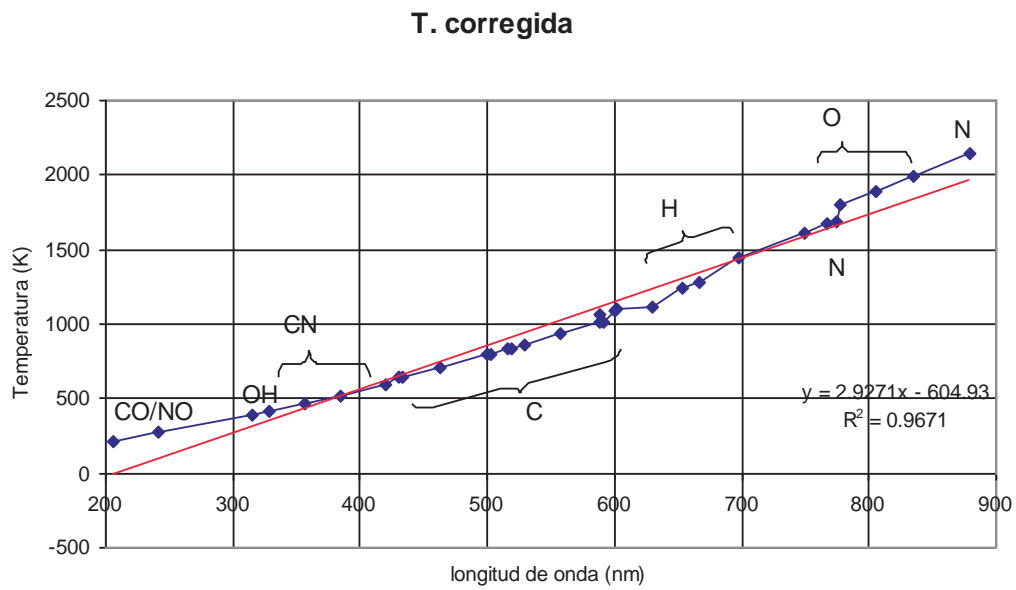


Figura 3.30a temperaturas del día 3.

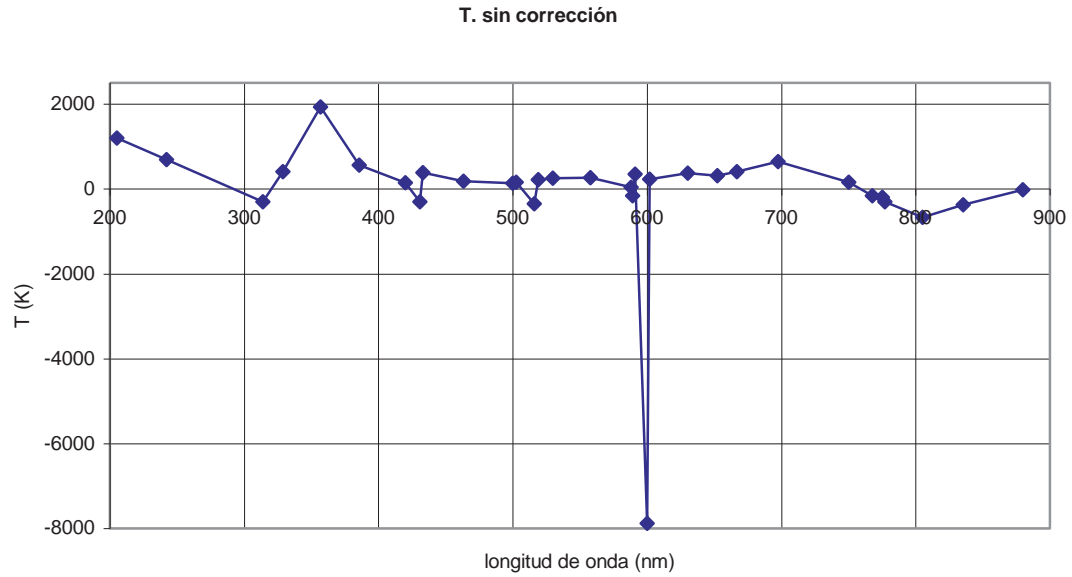


Figura 3.30b temperaturas del día 3.

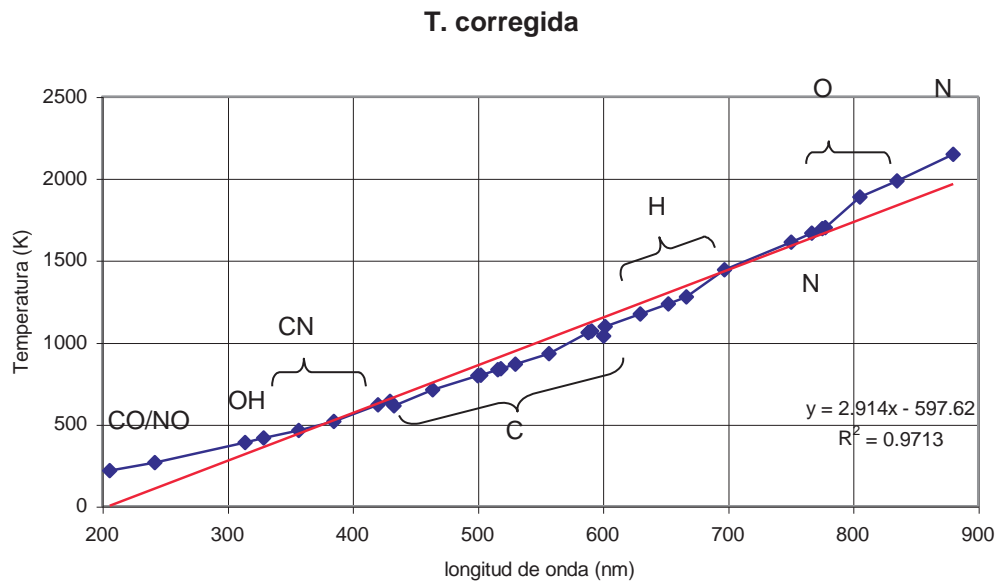


Figura 3.31a temperaturas del día 4.

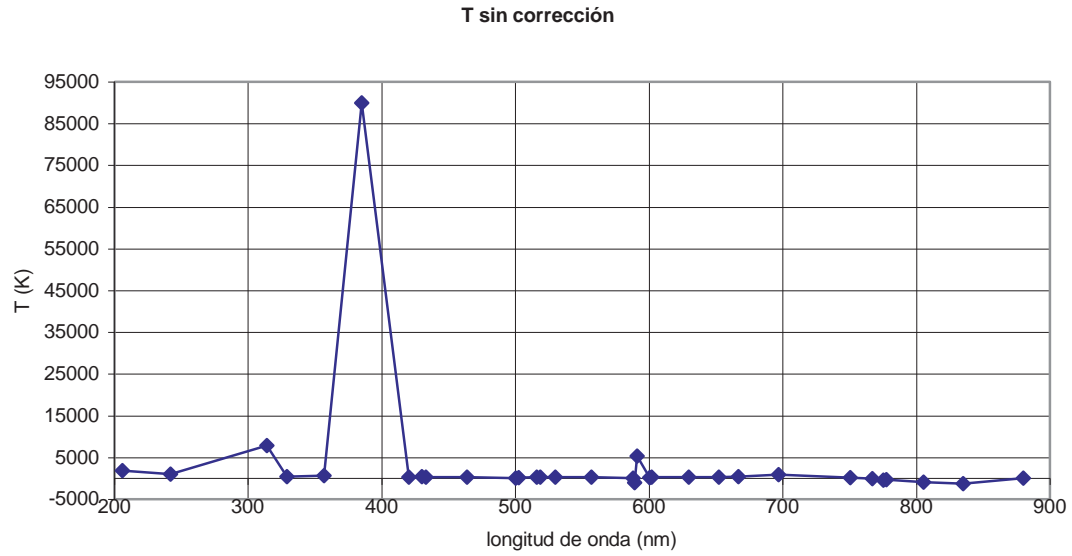


Figura 3.31b temperaturas del día 4.

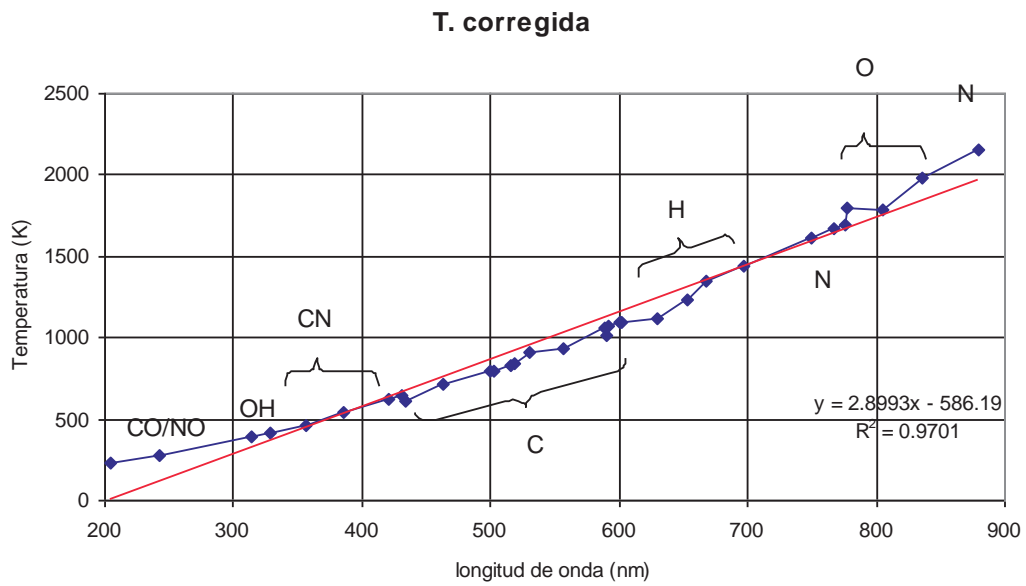


Figura 3.32 a temperaturas del día 5.

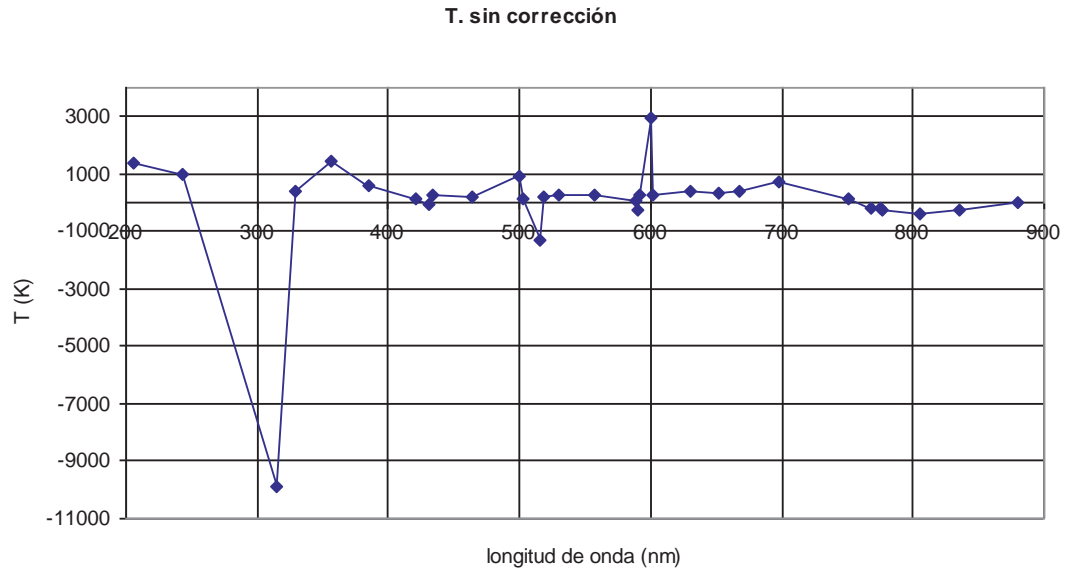


Figura 3.32b temperaturas del día 5.

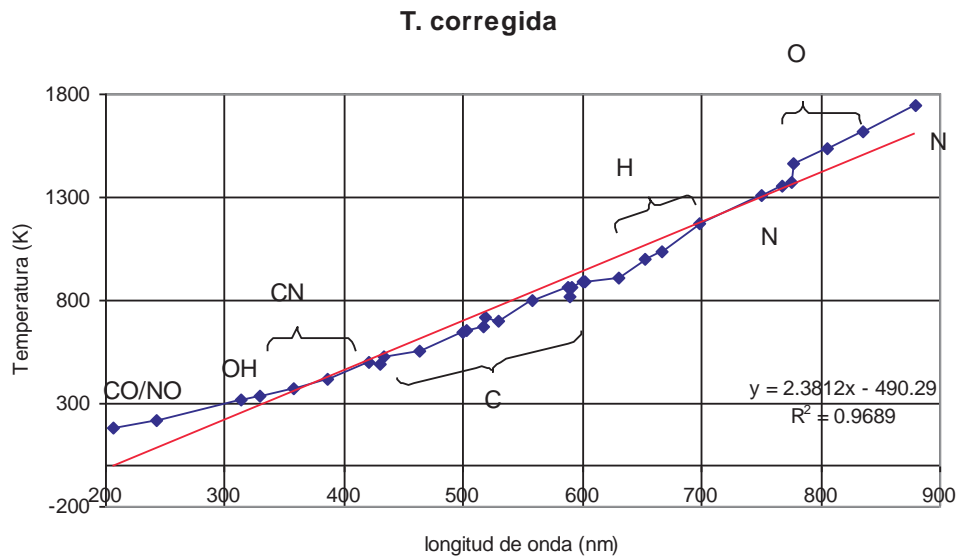


Figura 3.33a temperaturas del día 6.

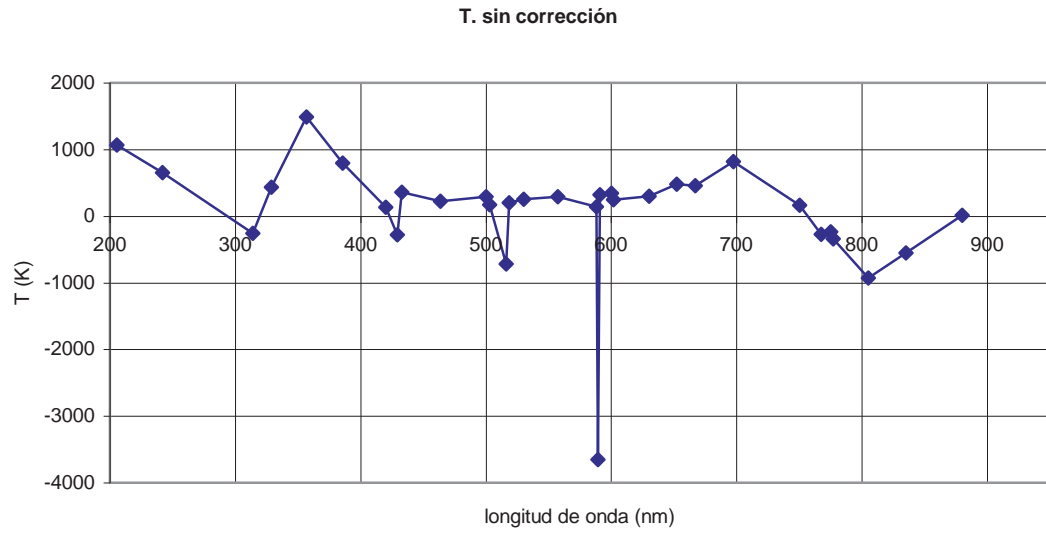


Figura 3.33b temperaturas del día 6.

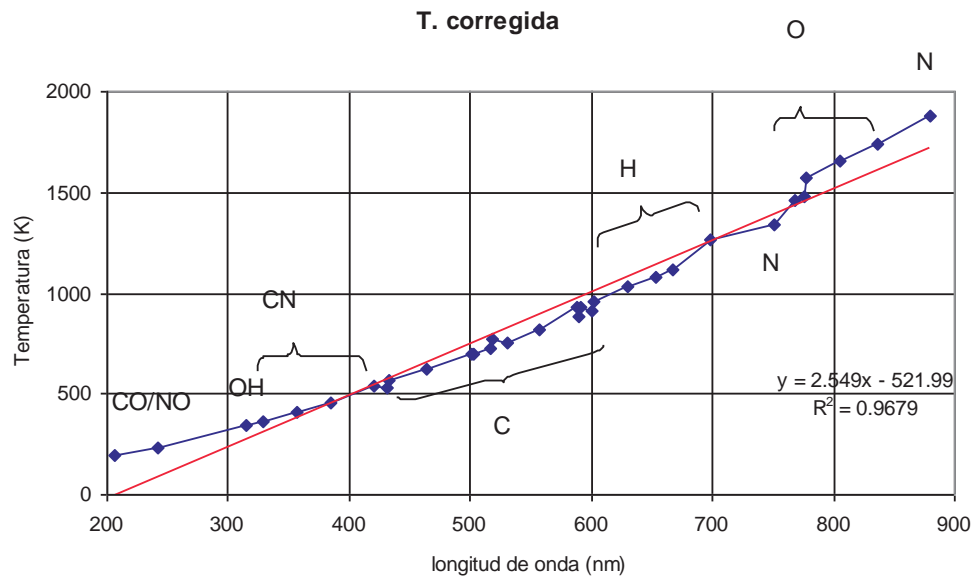


Figura 3.34a temperaturas del día 7.

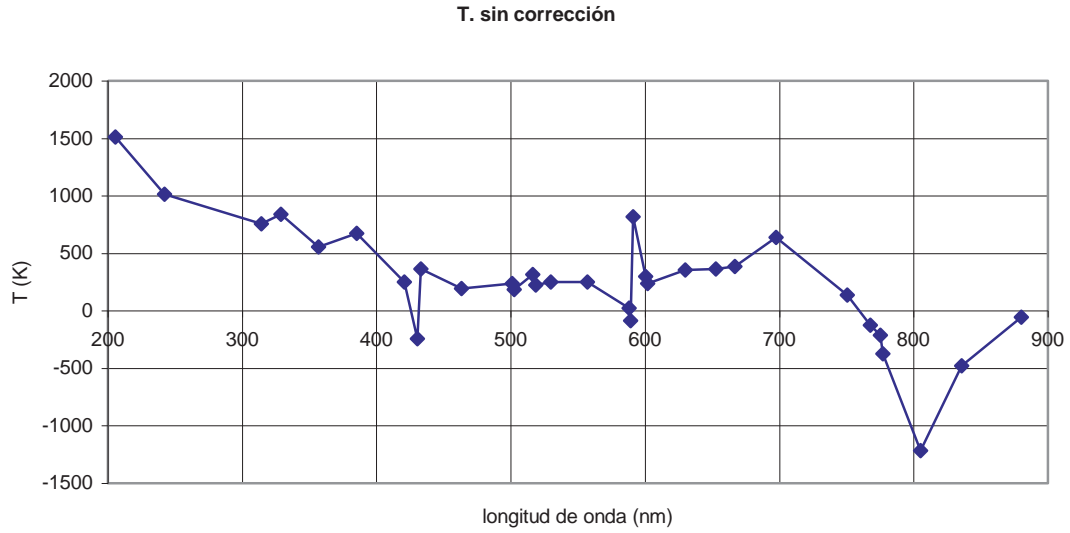


Figura 3.34b temperaturas del día 7.

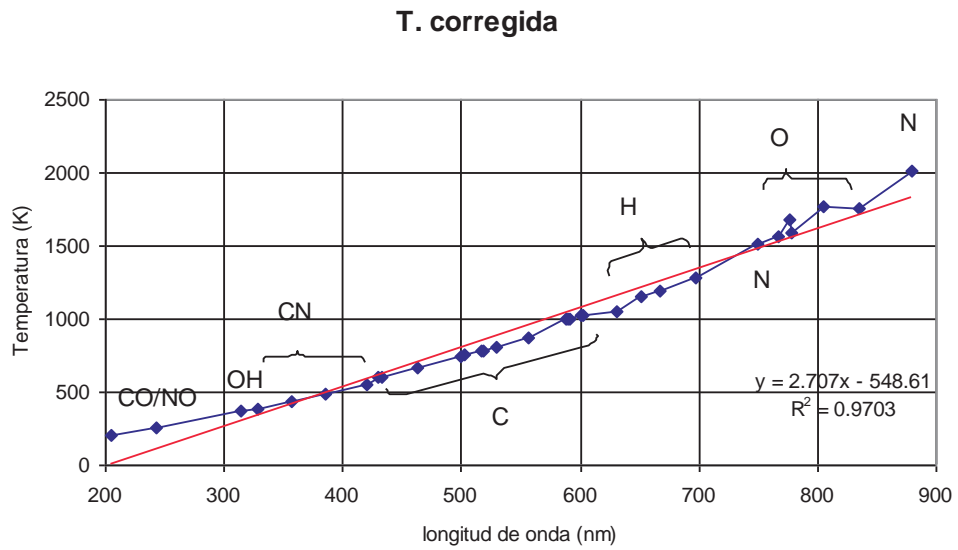


Figura 3.35a temperaturas del día 8.

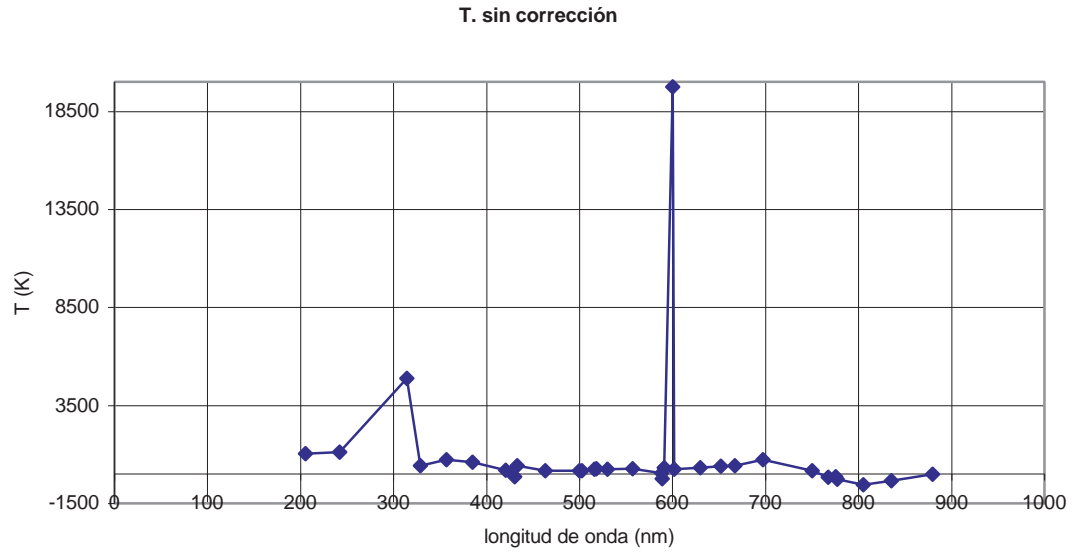


Figura 3.35b temperaturas del día 8.

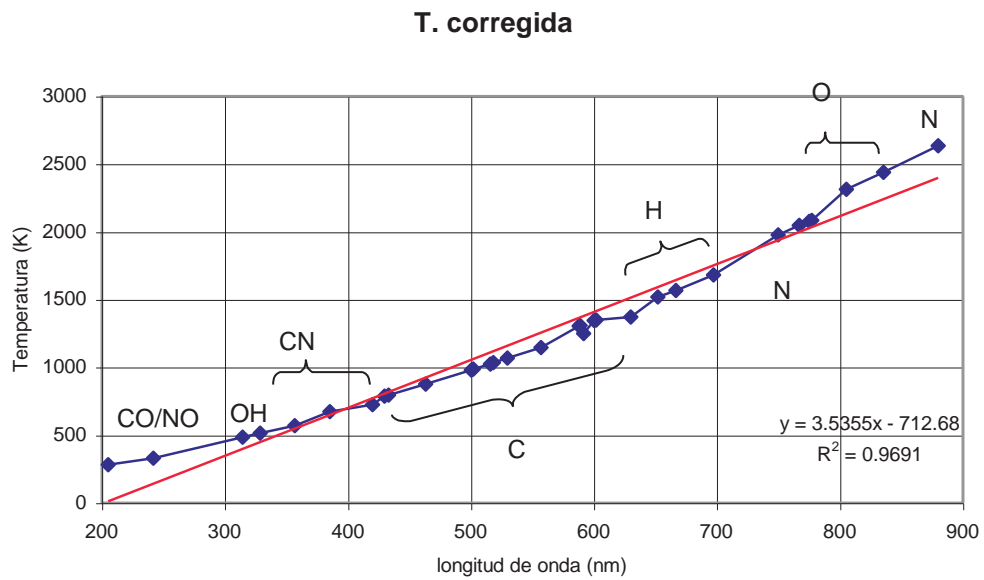


Figura 3.36a temperaturas del día 9.

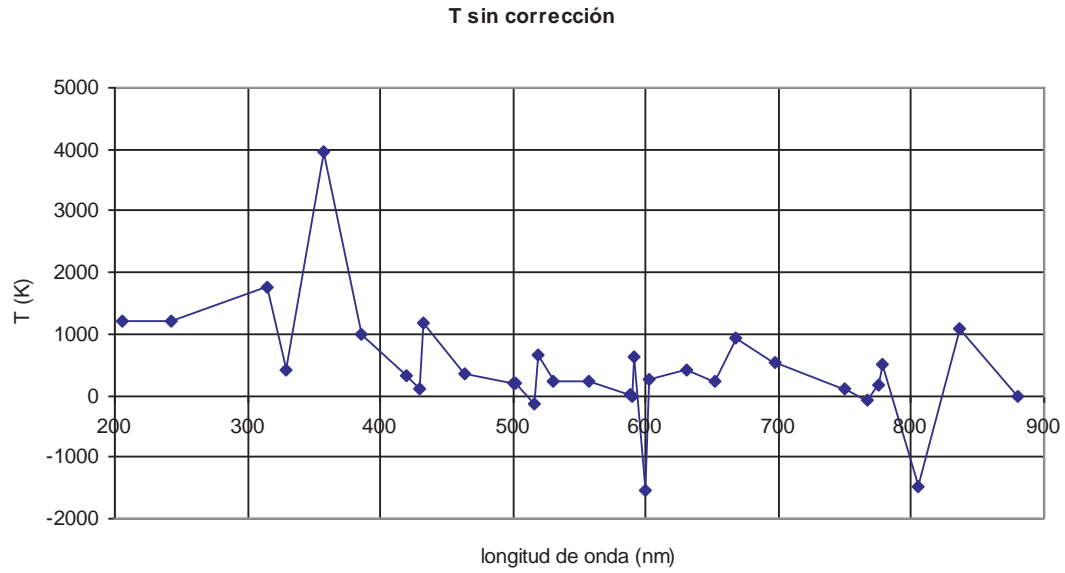


Figura 3.36b temperaturas del día 9.

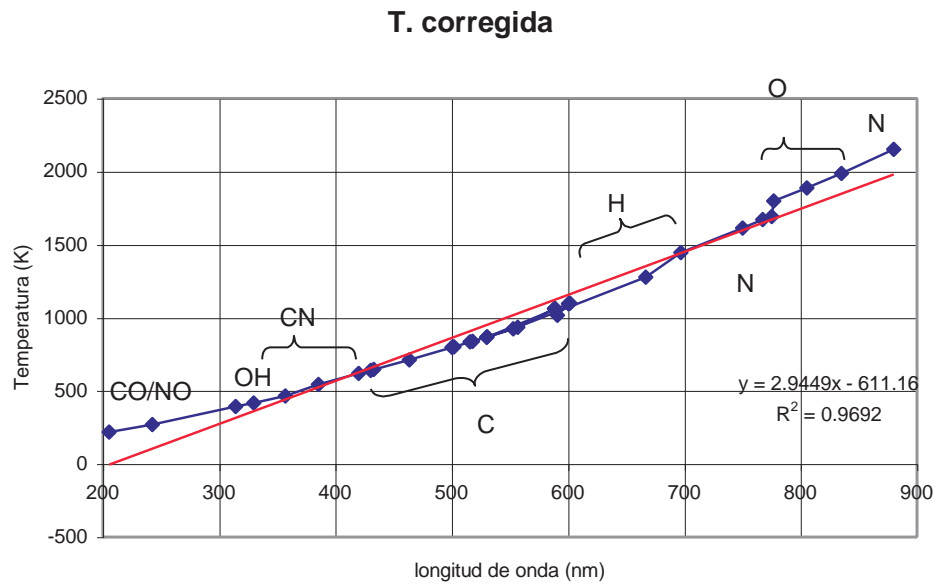


Figura 3.37a temperaturas del día 10.

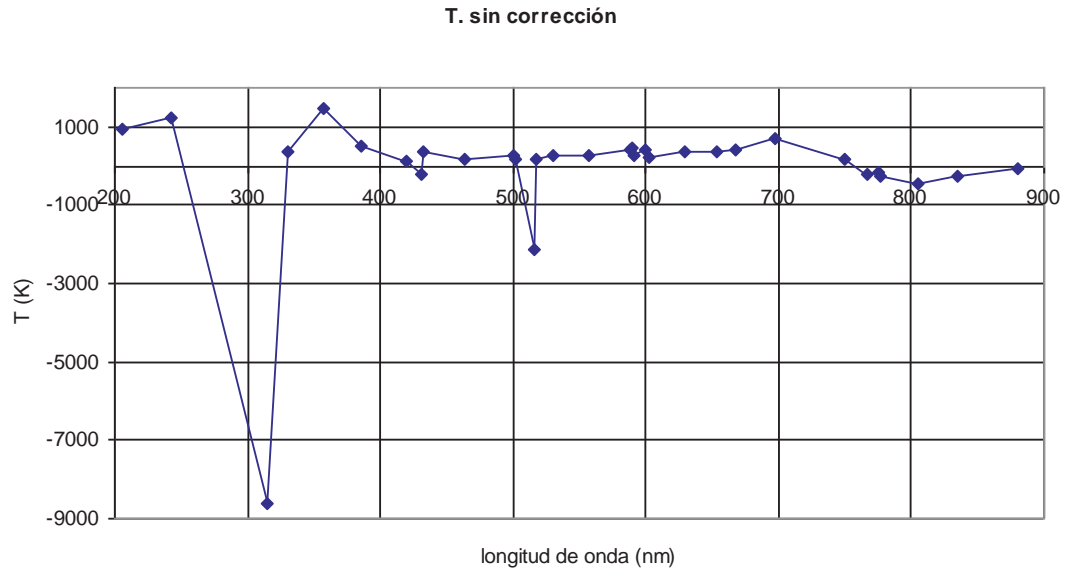


Figura 3.37b temperaturas del día 10.

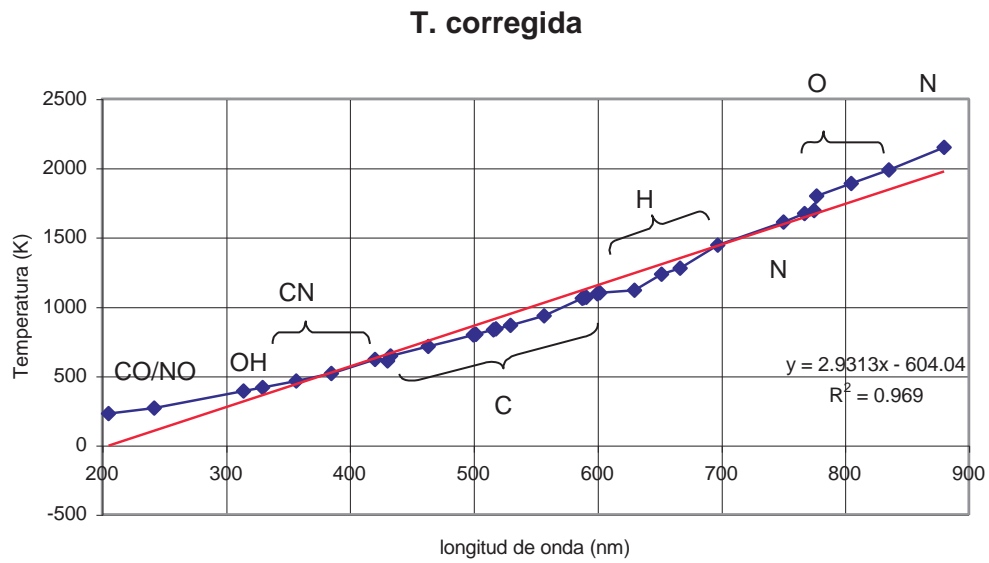


Figura 3.38a temperaturas del día 11.

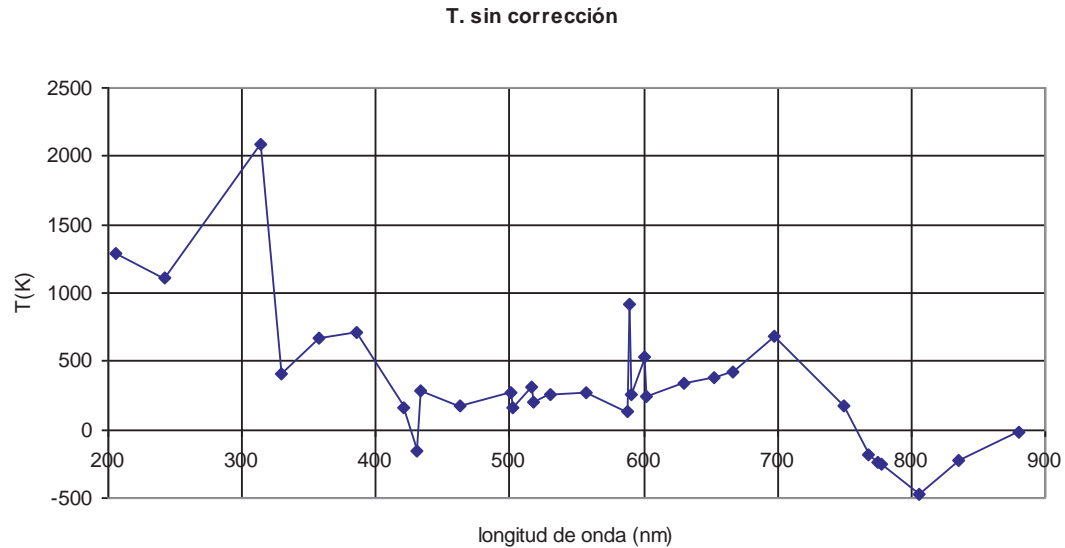


Figura 3.38b temperaturas del día 11.

En el primer día se observan varios puntos desfasados de temperatura, esto es debido a que tenía bastante tiempo sin usarse y la única posible explicación es que sea debido a las impurezas de las tuberías que presenta esas variaciones, ya que no solo las presenta en las temperaturas sino también se observa en la detección de radicales, en si, ese día de prueba es el que mas variaciones presenta. A diferencia de los calentadores domésticos, en estas gráficas se ve un poco mas de desfasamiento en las temperaturas, sobre todo en las que se presenta la formación del radical C y en el radical O y N que se da en las longitudes de onda de 777 a 880nm. También se observa que las temperaturas donde se forma el radical N se encuentran dentro de la línea de tendencia.

Esta tabla muestra los radicales formados en la combustión de una flama premezclada de gas LP identificados en los espectros tomados en este proyecto, la longitud de onda a la que se presentan, su temperatura (promedio de todas las temperaturas obtenidas, tanto calentadores domésticos como caldera), el problema que causa el radical ya sea ambiental o a la salud humana y una propuesta para solucionar dicho problema.

Tabla 3.2: Radicales y longitudes de onda usadas para la obtención de la temperatura.

λ (nm)	Radical	T (K)	problema	Posible solución
205	CO	225.5	Se liga con la hemoglobina de la sangre, formando carboxihemoglobina	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
242	CO/NO	274.3		
314	OH	392.1	Formación de ozono	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
329	NH	417.2	Tóxico en altas concentraciones, causa daños en la mucosa que recubre los pulmones,	tratamiento catalítico
357	CN	469.9	Impide que el oxígeno portado por los glóbulos rojos llegue a las demás células del organismo, impidiendo así el proceso de la respiración celular	Descomponiéndose por oxidación en gases como COx y NOx. Creando cloratos y nitritos muy utilizados en la purificación del agua contaminada con plomo.
385	CN/CH	533.5		
420	CN	605.2		
430	CH	630.7	Llamados inquemados que forman los hidrocarburos debido a una mala combustión.	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
433	C/CH	633.9		
463	C	708.3	Principal contribuyente para la formación de CO y CO ₂ en todos los procesos de combustión. Principales contribuyentes del efecto invernadero y daños en la salud en altas concentraciones incluso puede provocar la muerte	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
500	C	797.4		
502	C	802.4		
516	C	843.2		
518	C	857.0		
530	C	874.2		
557	C	944.1		
588	C	1050.1		
589	C	1048.0		
591	C/Na	1052.5		
600	C	1090.1		
602	C	1109.1		
629/630	H	1142.7	En combustión forma los radicales OH y HO ₂ que actúan como catalizadores en la formación de ozono.	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
652/653	H	1226.7		
667	H/He	1312.3		
697	H	1447.1		
750	N	1598.1	El nitrógeno del aire y del combustible se combinan con el O y forma NO _x los cuales incrementan la lluvia ácida y la formación de ozono	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
766/767	N/Ar/K	1667.7		
775	O/Ar	1727.8	Es el elemento que se combina con el N, S, H y C del combustible y el comburente para formar NO _x , SO _x , CO ₂ ,	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible
777	O	1746.7		
805	O	1883.6		

835	O	1871.1	CO y OH.	necesario Tratamiento catalítico.
880	N	1970.9	Formación de gases toxicos que son irritantes de ojos y nariz y contribuyentes principales del smog veraniego.	Conseguir combustiones completas Cambiar combustibles Consumir el mínimo combustible necesario Tratamiento catalítico.
NOTA: las temperaturas mostradas en esta tabla son un promedio de todas las muestras tomadas.				

3.3 CONCLUSIONES

- * Es muy importante el estudio del radical OH ya que cuando hay un exceso de oxígeno en una caldera o calentador habrá una mayor cantidad de gases NO_x y de OH, este radical es el que inicia la oxidación de los compuestos orgánico volátiles para formar peróxidos.
- * En todos los espectros de los calentadores domésticos se muestra una formación de los radicales OH, N, CN, NH, estos radicales están presentes en los mecanismos que producen NO y su presencia nos podrá indicar la formación de NO_x .
- * Los radicales C, O, indican la formación de CO, y en algunas casos la formación es directa aunque con menos intensidad.
- * Se observa que en los calentadores instalados en lugares abiertos hay una formación de OH con una intensidad mínima y en los de lugares cerrados con una intensidad mayor esto puede ser debido al tamaño de la flama y la cantidad de combustible que es quemado durante la combustión ya que el proceso de la combustión es menos vigoroso cuando el exceso de oxígeno está presente y para los calentadores más viejos los radicales OH, N_2 y C_2 presentan una mayor intensidad en sus picos cuando llevan un aproximado de 10 a 12 minutos de encendido.
- * Debido a que la relación aire/combustible fue la misma en la mayoría de los espectros de la caldera se observa que se llega a una estabilización y llega a presentar los mismos radicales.
- * Las temperaturas mayores para los calentadores oscilan entre los 2000K y para la caldera son entre 2000 y 3000K.

- × No se presentaron inconvenientes en la instalación del equipo en los calentadores domésticos ni en la caldera, ya que el equipo es muy práctico y en cualquier lugar se acomoda. Tampoco no fue necesario la instalación de un equipo de enfriamiento para el espectro y la fibra óptica, ya que el lugar donde se encuentra la caldera (Laboratorio pesado de Ingeniería Química) es un lugar muy frío.
- × Un dilema fue en la propuesta de los pares de intensidades y longitudes de onda que debían utilizarse en el cálculo de las temperaturas; y se pensó que la mejor opción fue la de usar las longitudes de los radicales que tenían mayor formación en las muestras ya anteriormente analizadas.
- × Se tuvieron inconvenientes en la realización de los experimentos ya que una propuesta que se planteo en un principio era el poder cambiar la relación aire/combustible pero no se obtuvo el permiso de los encargados de la caldera para esa tarea. Ese aspecto hubiese servido para una comparación estequiométrica y poder observar si hay cambios en las temperaturas.
- × Creo que el estudio en los calentadores domésticos es un tópico de estudio que se debe de ampliar ya que se puede observar que es un factor de contaminantes muy peligroso y la mayoría de la población tiene en su hogar un calentador y por lo tanto vivimos con el peligro.
- × La supervisión de la combustión en tiempo real de los calentadores sirve como diagnóstico para indicar cuando es necesario darle mantenimiento y poder disminuir la emisión de contaminantes.
- × Como trabajo futuro se propone implementar al equipo otro aditamento que también lo proporciona la compañía *OCEAN OPTICS* para la obtención de la absorbancia y conocer la concentración de los gases derivados de la combustión. Que ayudaría para saber si se encuentra dentro de la norma en la emisión de contaminantes a la atmósfera.
- × Otra propuesta es un programa que exportara los datos obtenidos en el espectro hacia el resolutor EES[®] para obtener las temperaturas en tiempo real.

REFERENCIAS

- [1] N. Sarunac, C. Romero, E. Levy, "Anatomy of a successful combustion optimization project", in: EPA-DOE/EPRI Combined Power Plant Air Pollutant Control Symposium, Chicago, IL, August 2001.
- [2] M. Khesin, C. Senior, C. Romero, et al., "Application of a flame spectra analyzer for burner balancing", in: Proceedings of the Sixth International ISA POWID/EPRI Controls and Instruments Conference, Baltimore, MD, June 1996.
- [3] J. Wehmeyer, D. Boll, R. Smith, "Development of emission spectroscopy techniques for coal-fired cyclone furnace diagnostics," in: Proceedings of the 26th International Coal Utilization Conference, Clearwater, FL, 2000.
- [4] R. Obertacke, H. Wintrich, et al., A new sensor system for industrial combustion monitoring and control using UV emission spectroscopy and tomography, *Combust. Sci. Technol.* 121 (1996) 133–151.
- [5] A. Cessou, U. Meier, D. Stepowski, Applications of planar laser induced fluorescence in turbulent reacting flows, *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000) 887–901.
- [6] H.K. Kang, H.J. Bang, C.S. Hong, C.G. Kim, Simultaneous measurement of strain, temperature and vibration frequency using a fiber-optic sensor, *Meas. Sci. Technol.* 13 (2002) 1191–1196.
- [7] T. Phuoc, F.P. White, Laser-induced spark for measurements of the fuel-to-air ratio of a combustible mixture, *Fuel* 81 (2002) 1761–1765.
- [8] H.-C. Zhou et al., Visualization of three-dimensional temperature distribution in a large-scale furnace via regularized reconstruction from radiative energy images: numerical studies, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 72 (2002) 361–383.
- [9] F. Wang et al., The research on the estimation for the NO_x emissive concentration of the pulverized coal boiler by the flame image processing technique, *Fuel* 81 (2002) 2113–2120.
- [10] C. Daw et al., Real-time monitoring of flame quality in stage coal combustion: application of temporal asymmetry for assessing flame state, in: American Flame Research Committee International Symposium, Livermore, CA, October 2003.
- [11] T. Merklein, Better combustion control reduces pollutant and saves fuel, *Siemens Power J.* 4 (1997) 28–31.

- [12] Penzias, G. J. (1966). "Spectroscopic Measurements of Flame Radiation for Improved Combustion Control." Ninth National Power Instrumentation Symposium, Detroit, Michigan, May 16-18, 1966.
- [13] Wehrmeyer, J. A., Boll, D. E., Smith, R. (2001). "Development of Emission Spectroscopy Techniques for Coal-Fired Cyclone Furnace Diagnostics." *The 26th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Clearwater, Florida, March 5-8, 2001, p991.
- [14] Allen, M. G., Butler, C. T., Johnson, S. A., Lo, E. Y., Russo, F. (1993). "An Imaging Neural Network Combustion Control System for Utility Boiler Applications." *Combustion and Flame* 94, p205.
- [15] Carlos Romero, Xianchang Li, Shahla Keyvan, Rodney Rossow. Spectrometer-based combustion monitoring for flame stoichiometry and temperature control. *Applied Thermal Engineering*, 2004.
- [16] T.K. Mishra, A. Datta , A. Mukhopadhyay. Comparison of the structures of methane–air and propane–air partially premixed flames. *Fuel*, 2005.
- [17] L. Cañadas Serrano. Reducción de emisiones y mejora de eficiencia en Centrales térmicas de combustibles fósiles: Desarrollo y validación industrial del concepto de Caldera de "hogar controlado". *TECNOLOGÍAS AVANZADAS PARA EL USO LIMPIO DE COMBUSTIBLES FÓSILES Ciudad de México, 24 - 25 Febrero 2005*.
- [18] F. Wang*, X.J. Wang, Z.Y. Ma, J.H. Yan, Y. Chi, C.Y. Wei, M.J. Ni, K.F. Cen. The research on the estimation for the NO_x emissive concentration of the pulverized coal boiler by the flame image processing technique. *Fuel* 81 (2002) 2113–2120.
- [19] M. E. Tejeda. "Diseño de un quemador de gas LP para hornos ladrilleros mediante simulación numérica". Tesis de Maestría (2007).
- [20] Turns, S. R. An introduction to combustion, concepts and applications. 1996.
- [21] Naim H. Afgan, M. G. C. Low NO_x combustion for internal combustion engine.
- [22] Ricardo García. Combustion y combustibles, NOTAS 2001.
- [23] Hucknall, D. J. (1985). "Chemistry of Hydrocarbon Combustion." Chapman and Hall, London.
- [24] Noel de Nevers. Ingeniería de control de la contaminación del aire. McGraw-Hill Interamericana.

- [25] Brizuela E. & Romano S. D. (2000), Introducción a la Combustión, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, Departamento de Mecánica y Naval, Vol. 67.
- [26] Pitsch, H., Chen, M., and Peters, N., Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, p. 1057.
- [27] Kenneth Kuan-yun Kuo, (1968) Principles of Combustion, Editorial McGraw-Hill, México.
- [28] Zeldovich, Y.B. (1946). The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. Acta Physicochemical U.R.S.S. vol. 21 no. 4. 577-628.
- [29] Fenimore, C.P. (1971). Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames, 13th Symposium (international) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 373-380.
- [30] Borman, Gary L. & Ragland K.W., Combustion Engineering, WCB/Mc Graw Hill, Madison, USA, 1998.
- [31] CRC. Press, Measurement, Instrument, Instrumentation and Sensors.
- [32] Skoog, Holler, Nieman. Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill.
- [33] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble. COMBUSTION. Springer.
- [34] A. G. Gaydon, H. G. Wolfhard. FLAMES. 4th Edition. London.
- [35] Christian Bohling, Konrad Hohmann, Dirk Scheel, Christoph Bauer, Wolfgang Schippers, Jörg Burgmeier, Ulrike Willer, Gerhard Holl, Wolfgang Schade. All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis, 1519-1527. (2007).
- [36] Obertacke, R., Wintrich, H., Wintrich, F., Leipertz, A. A new sensor system for industrial combustion monitoring and control using UV emission spectroscopy and tomography, *Comb.Sci.and Technol.* 133-151, (1996).
- [37] Dale M. Brown, Peter M. Sandvik, Jeffrey B. Fedison, Joell Hibshman, and Kevin S. Matocha, Determination of Lean Burn Combustion Temperature Using Ultraviolet Emission, *IEEE Sensors Journal*, 255-260,(2008).
- [38] Pawel Pohl, Israel Jimenez, Martin A. Amberger, Nicolas H. Bings, Jose A.C. Broekaert; Characterization of a microwave microstrip helium plasma with gas-phase sample introduction for the optical emission spectrometric determination of bromine, chlorine, sulfur and carbon using a miniaturized optical fiber spectrometer, *Spectrochimica Acta Part B*, 415-421, (2008).

[39] P. Stavropoulos^{a,b}, A. Michalakou^{a,b}, G. Skevis^b, S. Couris^{a,b}, Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane–air premixed flames, *Spectrochimica Acta Part B*, 1092-1097, (2005).

[40] www.sma.df.gob.mx

[41] <http://www.oceanoptics.com/technical/gratingcharts.asp#1-14>

[42] EES Engineering Equation Solver[®] version 6.8. <http://www.fchart.com/>

ANEXO 1

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-034-SEMARNAT-1993 QUE ESTABLECE LOS MÉTODOS DE MEDICIÓN PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS DE MEDICIÓN.

CON BASE EN EL ACUERDO POR EL CUAL SE REFORMA LA NOMENCLATURA DE LAS NORMAS OFICIALES MEXICANAS EXPEDIDAS POR LA SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES, ASÍ COMO LA RATIFICACIÓN DE LAS MISMAS PREVIA A SU REVISIÓN QUINQUENAL, PUBLICADO EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN EL 23 DE ABRIL DE 2003.

SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL

NORMA OFICIAL MEXICANA

NOM-034-ECOL-1993

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-034-ECOL-1993, QUE ESTABLECE LOS METODOS DE MEDICION PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE MONOXIDO DE CARBONO EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACION DE LOS EQUIPOS DE MEDICION.

(Publicada en el Diario Oficial de la Federación el dieciocho de octubre de mil novecientos noventa y tres.)

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-037-SEMARNAT-1993 QUE ESTABLECE LOS MÉTODOS DE MEDICIÓN PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE BIÓXIDO DE NITRÓGENO EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACIÓN DE LOS EQUIPOS DE MEDICIÓN.

CON BASE EN EL ACUERDO POR EL CUAL SE REFORMA LA NOMENCLATURA DE LAS NORMAS OFICIALES MEXICANAS EXPEDIDAS POR LA SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES, ASÍ COMO LA RATIFICACIÓN DE LAS MISMAS PREVIA A SU REVISIÓN QUINQUENAL, PUBLICADO EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN EL 23 DE ABRIL DE 2003.

SECRETARIA DE DESARROLLO SOCIAL

NORMA OFICIAL MEXICANA

NOM-037-ECOL-1993

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-037-ECOL-1993, QUE ESTABLECE LOS METODOS DE MEDICION PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE BIOXIDO DE NITROGENO EN EL AIRE AMBIENTE Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA CALIBRACION DE LOS EQUIPOS DE MEDICION.



DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

**NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-085-SEMARNAT-1994
CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA-FUENTES FIJAS-PARA
FUENTES FIJAS QUE UTILIZAN COMBUSTIBLES FÓSILES
SÓLIDOS, LÍQUIDOS O GASEOSOS O CUALQUIERA DE SUS
COMBINACIONES, QUE ESTABLECE LOS NIVELES MÁXIMOS
PERMISIBLES DE EMISIÓN A LA ATMÓSFERA DE HUMOS,
PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES, BIÓXIDO DE AZUFRE Y
ÓXIDOS DE NITRÓGENO Y LOS REQUISITOS Y CONDICIONES
PARA LA OPERACIÓN DE LOS EQUIPOS DE CALENTAMIENTO
INDIRECTO POR COMBUSTIÓN, ASÍ COMO LOS NIVELES
MÁXIMOS PERMISIBLES DE EMISIÓN DE BIÓXIDO DE AZUFRE
EN LOS EQUIPOS DE CALENTAMIENTO DIRECTO POR
COMBUSTIÓN.**

**CON BASE EN EL ACUERDO POR EL CUAL SE REFORMA LA
NOMENCLATURA DE LAS NORMAS OFICIALES MEXICANAS EXPEDIDAS
POR LA SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES, ASÍ
COMO LA RATIFICACIÓN DE LAS MISMAS PREVIA A SU REVISIÓN
QUINQUENAL, PUBLICADO EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN EL
23 DE ABRIL DE 2003.**

12-02-94 NORMA Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994, Contaminación atmosférica - Fuentes fijas - Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

Martes 11 de noviembre de 1997

DIARIO OFICIAL

(Primera Sección) 1

SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y PESCA

MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión, publicada el 2 de diciembre de 1994.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.

JULIA CARABIAS LILLO, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, con fundamento en lo dispuesto por los artículos 32 Bis fracciones I, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 51 segundo párrafo de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 5o fracciones V, XII, XXI, 6o., 36 último párrafo, 111 fracción III, de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 4o. primer párrafo de la Ley Federal de Procedimiento Administrativo; 5o. fracción I del Reglamento Interior de dicha Dependencia, y

CONSIDERANDO

Que con fecha dos de diciembre de 1994, se publicó en el **Diario Oficial de la Federación** la Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Fuentes fijas-Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión;

Que previa a la expedición de dicha Norma Oficial Mexicana, y de conformidad con el artículo 45 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, se llevaron a cabo los estudios correspondientes que demostraron los beneficios potenciales de la misma, se identificaron los sectores que beneficiaría y se analizó el costo de implantarla; asimismo, se consideró que la Norma sería aplicada de acuerdo a un calendario establecido en la misma.

Que el desarrollo de las normas oficiales mexicanas requiere de un análisis de costo beneficio, que se lleva a cabo bajo ciertos supuestos de acciones presentes y futuras que no siempre son factibles dadas las condiciones imprevisibles de la evolución económica del país.

Que cuando tales supuestos no se cumplen total o parcialmente, las normas oficiales mexicanas pueden presentar escollos insalvables e incumplibles para los gobernados.

Que el análisis costo beneficio de la segunda etapa de aplicación de la Norma, a partir del primero de enero de 1998, contempla el establecimiento de un mecanismo de certificados de emisión transferibles de bióxido de azufre en las zonas críticas del país, y que este mecanismo no ha sido instrumentado por lo cual el costo de aplicación de la Norma se elevaría considerablemente.

Que por lo anterior, los beneficios sociales esperados de la aplicación de la citada Norma Oficial Mexicana en el tiempo y forma programados originalmente, no son alcanzables, a la vez que imponen exigencias incumplibles a los gobernados.

Que para alcanzar los objetivos de la Norma fue necesario realizar nuevos proyectos de infraestructura en el sistema de refinación del país para mejorar la calidad de los combustibles, proyectos que hasta la fecha en su mayoría se han puesto en operación y han dado resultados mejores a los esperados, otros arrancarían durante 1997 y algunos otros en fechas posteriores, como es el caso específico de la refinería de Cadereyta, que fue necesario reconfigurar más allá de las instalaciones que originalmente se habían considerado.

Que dicha Norma Oficial Mexicana establece en su punto 5.1, que los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre de los equipos de combustión de las fuentes fijas a que se refiere esta Norma Oficial Mexicana, son los establecidos en las tablas 4 y 5.

Que la referida tabla 4 establece como fecha de vigencia de los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de los citados contaminantes, del 3 de diciembre de 1994 al 31 de diciembre de 1997. Por lo

Martes 11 de noviembre de 1997

DIARIO OFICIAL

(Primera Sección) 2

que respecta a la vigencia de los niveles máximos permisibles establecidos en la tabla 5, será a partir del 1o. de enero de 1998 en adelante.

Que el punto 5.3 establece que "Las fuentes fijas cuya capacidad total en equipos de combustión sea mayor a 43,000 MJ/h deberán respaldar el total de las emisiones de bióxido de azufre con certificados de emisión, los cuales serán asignados con base en los niveles regionales establecidos en la tabla 2 y no deberán sobrepasar los límites de emisión ponderada indicados en la tabla 5", pero que ello resulta imposible dado que no se ha instrumentado el mecanismo correspondiente.

Que a consecuencia de lo antes expuesto, dejó de subsistir una de las causas que motivaron la expedición de dicha Norma, que en este caso, fueron los estudios de referencia para los aspectos indicados;

En consideración a lo anterior y para la exacta observancia de la Norma Oficial Mexicana en cuestión, he tenido a bien expedir la siguiente:

MODIFICACION A LA NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-085-ECOL-1994, PUBLICADA EN EL DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION EL 2 DE DICIEMBRE DE 1994

UNICO. - Se modifica el punto 9.2 de la Norma Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994, Contaminación atmosférica - Fuentes fijas - Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión, publicada en el *Diario Oficial de la Federación* el 2 de diciembre de 1994, para quedar como sigue:

9.2. Los límites de emisiones establecidos en la tabla 2 y los niveles regionales a que se refiere el numeral 5.3, serán aplicables a partir de que opere la instrumentación del esquema de certificados de emisión transferibles, lo que será notificado por la Secretaría mediante publicación en el *Diario Oficial de la Federación* al menos un año antes de su entrada en vigor.

Los límites de emisión a que se refiere la tabla 5 serán aplicables a partir del 1o. de enero de 1998, salvo los casos que se determinen conforme a lo dispuesto en el siguiente párrafo.

En las zonas críticas en las que no exista disponibilidad de los combustibles con la calidad ecológica que establezcan las normas oficiales mexicanas respectivas, el Instituto Nacional de Ecología, previa consulta con el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, suspenderá la aplicación de los límites de emisión de las tablas 2 y 5 por lo que hace a bióxido de azufre y partículas, aplicando los valores señalados en la tabla 4 en tanto subsista dicha situación.

Para efectos del párrafo anterior, las zonas críticas abastecidas por la refinera de Cadereyta (Zona Metropolitana de Monterrey, Nuevo León, el corredor industrial Tampico-Madero-Altamira, Tamaulipas y la termoelectrica de Samalayuca, Chihuahua), deberán aplicar los límites de emisión de la tabla 4 hasta que la Secretaría notifique por medio del *Diario Oficial de la Federación* al menos 30 días antes de su entrada en vigor, la conclusión del proceso de reconfiguración de dicha refinera.

TRANSITORIO

La presente modificación entrará en vigor al día siguiente de su publicación en el *Diario Oficial de la Federación*.

Dado en la Ciudad de México, Distrito Federal, a los siete días del mes de octubre de mil novecientos noventa y siete.- La Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, **Julia Carabias Lillo**.- Rúbrica.

ANEXO 2

Lámpara de LS-1 halógeno-tuxteno.



Fibra Óptica.



Lente de Enfoque.



Espectrómetro USB-4000 Ocean Optics



ESPECIFICACIONES

Physical	
Spectrometer Dimensions:	89.1 mm x 63.3 mm x 34.4 mm
Weight:	190 grams
Detector Specifications	
Detector:	Toshiba TCD1304AP Linear CCD array
Detector range:	200-1100 nm
Pixels:	3648 pixels
Pixel size:	8 μm x 200 μm
Pixel well depth:	100,000 electrons
Signal-to-noise ratio:	300:1 (at full signal)
A/D resolution:	16 bit
Dark noise:	50 RMS counts
Corrected linearity:	< 0.2%
Sensitivity:	130 photons/count at 400 nm; 60 photons/count at 600 nm
Optical Bench	
Design:	f/4, Asymmetrical crossed Czerny-Turner
Focal length:	42 mm input; 68 mm output
Entrance aperture:	200 μm wide slip
Grating:	Grating #3 -- groove density 600 lines per millimeter, 360-1000 nm, 500 nm blaze
Detector collection lens:	Yes, L4
Fiber optic connector:	SMA 905 to 0.22 numerical aperture single-strand optical fiber
Spectroscopic	
Wavelength range:	360-1000 nm
Optical resolution:	~10.0 nm FWHM
Signal-to-noise ratio:	300:1 (at full signal)
A/D resolution:	16 bit
Dark noise:	50 RMS counts
Integration time:	3.8 ms - 10 seconds
Dynamic range:	2×10^8 (system), 1300:1 for a single acquisition
Stray light:	<0.05% at 600 nm; 0.10% at 435 nm

Calentadores de agua domésticos.



Caldera

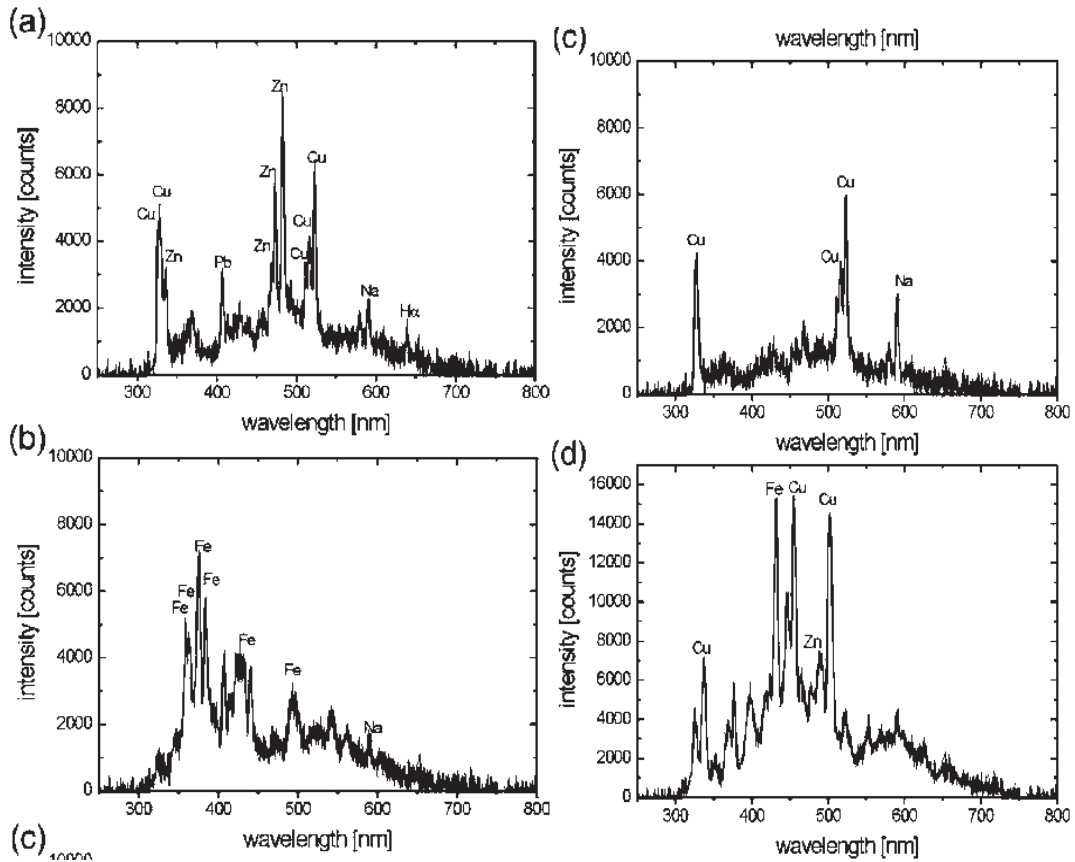


ESPECIFICACIONES

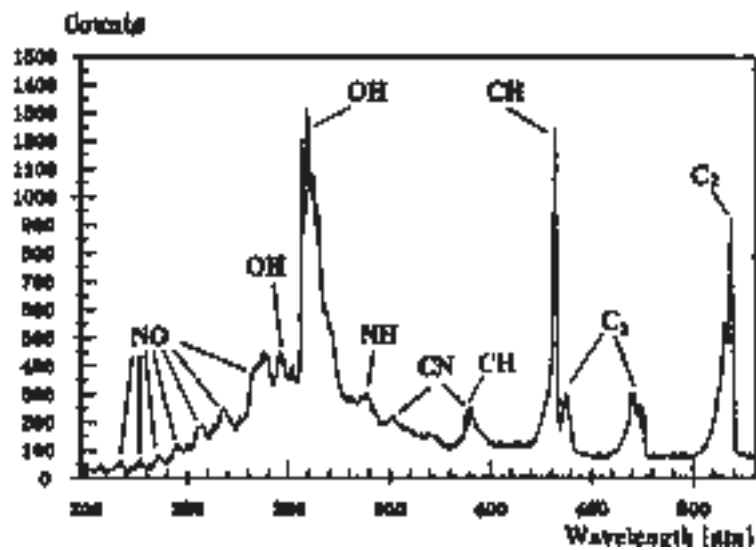
CALDERAS PIMMSA	
MODELO	CPH 30.36
SERIE	0400300
CCP VAPOR	30
PRESIÓN DE DISEÑO	10.0 Kg/cm ²
ANO DE CONSTRUCCIÓN	2000
SUPERFICIE DE LA CALEFACCÓN	15.207 m ²

ANEXO 3

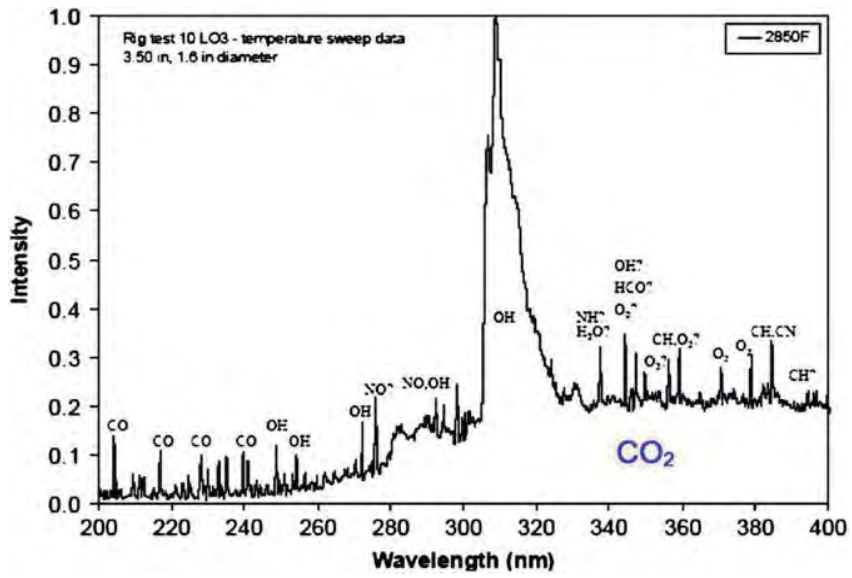
Espectros que se usaron para encontrar los radicales formados en las muestras tomadas.



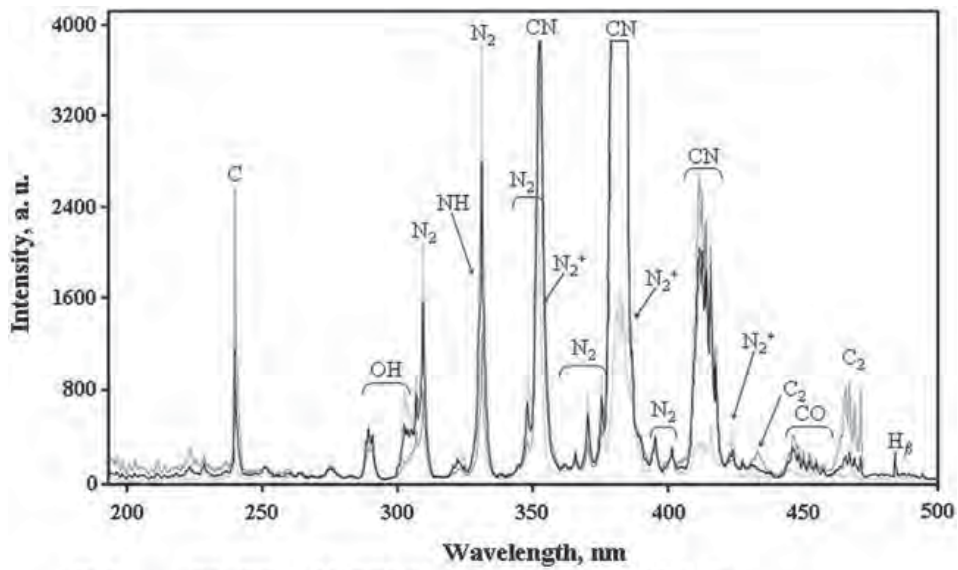
Espectro de la referencia [38]



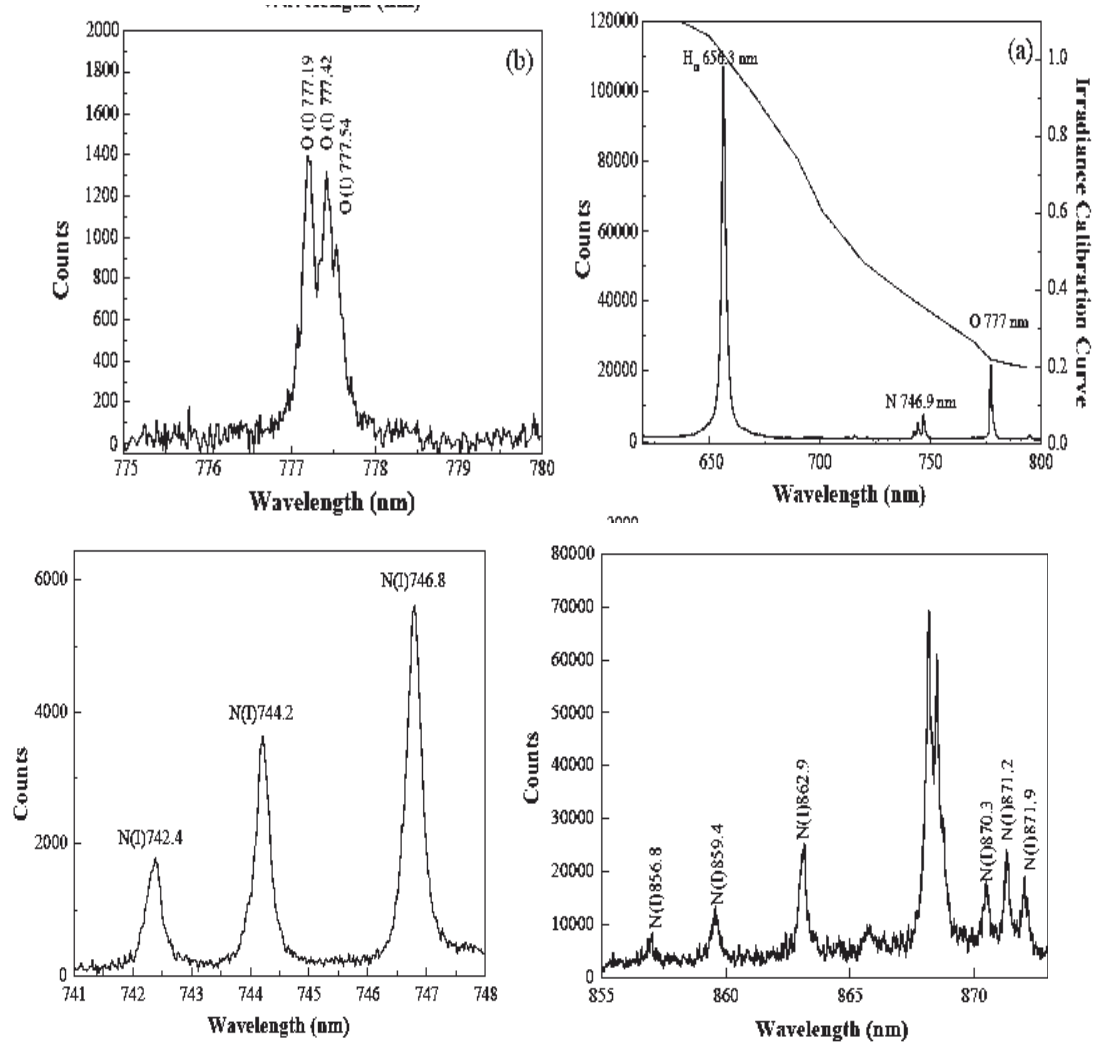
Espectro de la referencia [39]



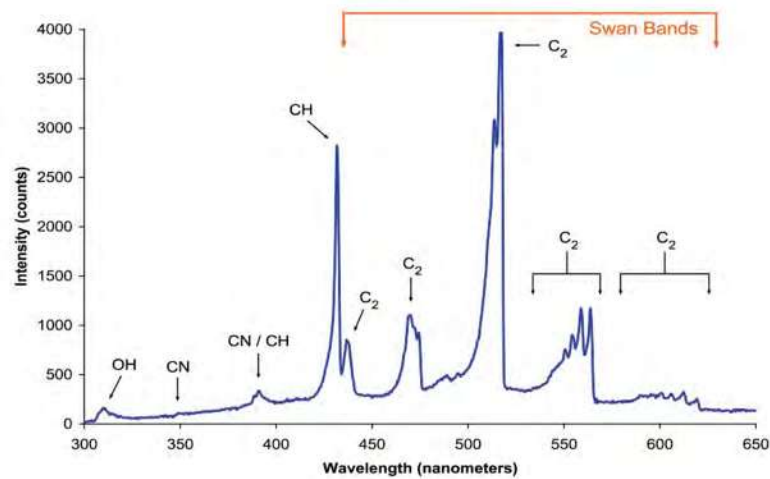
Espectro de la referencia [40]



Espectro de la referencia [41]



Espectro de la referencia [42]



Espectro de la referencia [x]

ANEXO 4

Calentadores de agua domésticos.

SpectraSuite Data File

+++++

Date: Fri Oct 24 18:24:26 CDT 2008

User: tesista

Dark Spectrum Present: No

Referente Spectrum Present: No

Number of Sampled Component Spectra: 1

Spectrometers: USB4C00849

Integration Time (usec): 1000000 (USB4C00849)

Spectra Averaged: 1 (USB4C00849)

Boxcar Smoothing: 0 (USB4C00849)

Correct for Electrical Dark: No (USB4C00849)

Strobe/Lamp Enabled: No (USB4C00849)

Correct for Detector Non-linearity: No (USB4C00849)

Correct for Stray Light: No (USB4C00849)

Number of Pixels in Processed Spectrum: 3648

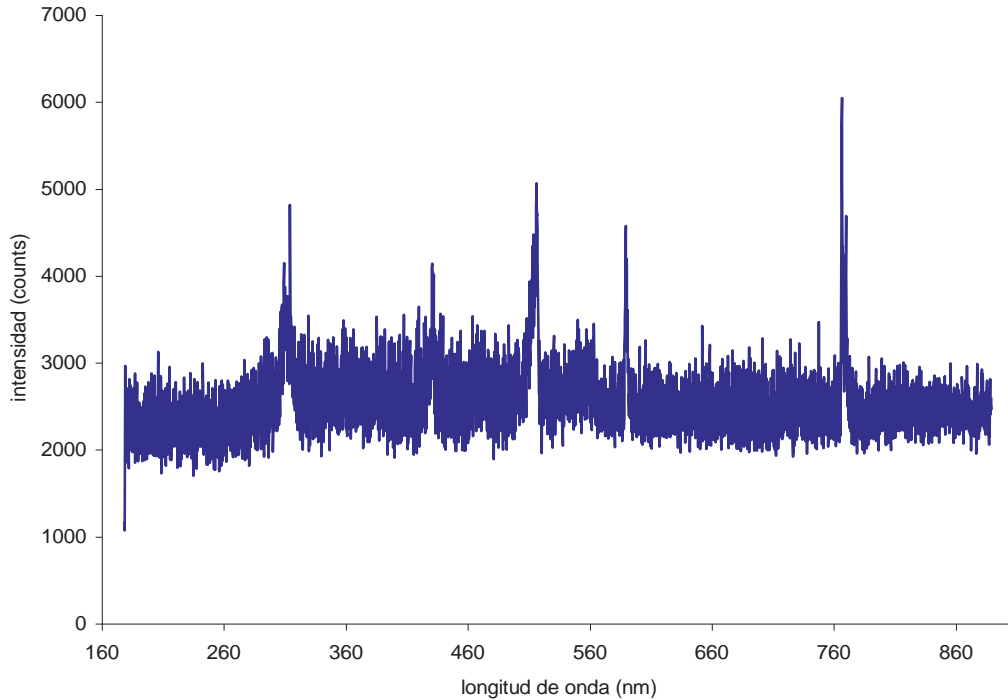
>>>>Begin Processed Spectral Data<<<<<

177.83	1165.29
178.05	1165.29
178.26	1165.29
178.48	1071.09
178.7	1185.77
178.92	2967.51
179.13	2803.67
179.35	2078.69
179.57	2056.16
179.78	2355.16
180	2527.19
180.22	2301.92
180.43	2121.7
180.65	2306.01
180.87	2482.14
181.08	1845.22
181.3	1947.62
181.52	2711.51
181.73	2121.7
181.95	1787.88
182.17	2064.35
182.38	2633.69
182.6	2818
182.82	2240.48
183.03	2371.55
183.25	2746.33
183.47	2596.82
183.68	1998.82
183.9	1996.77

184.11	2508.76
184.33	2627.54
184.55	2201.57
184.76	1976.29
Salto de los primeros 32 datos a los últimos 50 datos	
880.79	2283.49
880.96	2879.44
881.13	2588.63
881.3	2924.5
881.47	2336.73
881.63	2308.06
881.8	2871.25
881.97	2793.43
882.14	2332.64
882.31	2314.2
882.47	2355.16
882.64	2529.24
882.81	2383.84
882.98	2248.67
883.15	2562.01
883.31	2588.63
883.48	2650.07
883.65	2217.95
883.82	2496.47
883.98	2662.36
884.15	2174.94
884.32	2222.05
884.49	2555.86
884.66	2527.19
884.82	2383.84
884.99	2394.08
885.16	2662.36
885.33	2797.53
885.49	2242.53
885.66	2346.97
885.83	2385.88
886	2648.02
886.16	2324.44
886.33	2176.99
886.5	2486.23
886.67	2705.37
886.83	2244.57
887	2060.26
887.17	2578.39
887.34	2363.36
887.5	2154.46
887.67	2228.19
887.84	2818
888.01	2680.79
888.17	2408.41
888.34	2414.56

888.51 2525.15
 888.67 2465.75
 888.84 2605.02

>>>>End Processed Spectral Data<<<<<



Caldera

SpectraSuite Data File

+++++

Date: Fri Sep 26 10:46:06 CDT 2008

User: tesista

Dark Spectrum Present: No

Reference Spectrum Present: No

Number of Sampled Component Spectra: 1

Spectrometers: USB4C00849

Integration Time (usec): 1000000 (USB4C00849)

Spectra Averaged: 1 (USB4C00849)

Boxcar Smoothing: 0 (USB4C00849)

Correct for Electrical Dark: No (USB4C00849)

Strobe/Lamp Enabled: No (USB4C00849)

Correct for Detector Non-linearity: No (USB4C00849)

Correct for Stray Light: No (USB4C00849)

Number of Pixels in Processed Spectrum: 3648

>>>>Begin Processed Spectral Data<<<<<

177.83 886.77
 178.05 886.77

178.26	886.77
178.48	919.54
178.7	921.59
178.92	2162.66
179.13	2306.01
179.35	1738.73
179.57	1699.81
179.78	1900.52
180	2185.18
180.22	1882.08
180.43	1771.49
180.65	1820.64
180.87	1953.76
181.08	1671.14
181.3	1744.87
181.52	2240.48
181.73	1654.76
181.95	1474.54
182.17	1755.11
182.38	2088.93
182.6	2289.63
182.82	2090.98
183.03	2043.87
183.25	2172.89
183.47	2336.73
183.68	1718.25
183.9	1738.73
184.11	2070.5
184.33	2113.5
184.55	1904.61
184.76	1775.59

Salto de los primeros 32 datos a los últimos 50 datos

880.79	9910.12
880.96	10266.47
881.13	10037.09
881.3	10219.36
881.47	9791.34
881.63	9643.88
881.8	10127.21
881.97	10123.11
882.14	9811.82
882.31	9727.85
882.47	9590.64
882.64	9711.47
882.81	9604.97
882.98	9416.56
883.15	9459.57
883.31	9754.48
883.48	9791.34
883.65	9414.51
883.82	9705.32

883.98	9604.97
884.15	9125.75
884.32	9351.03
884.49	9422.7
884.66	9537.39
884.82	9432.94
884.99	9387.89
885.16	9469.81
885.33	9727.85
885.49	9019.25
885.66	9228.15
885.83	9011.06
886	9449.33
886.16	9138.04
886.33	8966.01
886.5	8972.15
886.67	9322.35
886.83	8849.27
887	8857.46
887.17	9043.83
887.34	9031.54
887.5	8828.79
887.67	8806.27
887.84	9322.35
888.01	9039.73
888.17	8863.61
888.34	8712.06
888.51	8857.46
888.67	8662.91
888.84	8890.23

>>>>End Processed Spectral Data<<<<<

