

# I. Técnicas de medición remota de contaminantes atmosféricos

Carlos García Lara, Albert Orantes Jonapá, Daniel Hernández Cruz

## Introducción

La contaminación, fenómeno cada vez más preocupante, es definida como cualquier alteración del medio que puede provocar algún daño o desequilibrio en éste, generado como consecuencia de la actividad humana. La atmósfera, uno de los medios más afectados, está constituida naturalmente por gases como Nitrógeno ( $N_2$ ), 78%, Oxígeno ( $O_2$ ), 21%, Argón (Ar), 1% y Dióxido de carbono ( $CO_2$ ), 0.04%, los cuales no son reactivos con las variaciones de presión, temperatura y radiación solar. Sin embargo, debido a las emisiones de automóviles, industria, y en áreas rurales por emisiones procedentes de incendios forestales<sup>[1]</sup>, se ha visto afectada en su composición química afectando de forma directa la calidad de vida de los seres vivos. Dentro de la gran variedad de contaminantes presentes en la atmósfera se encuentran el monóxido de carbono, dióxido de azufre, partículas suspendidas, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (COV), siendo los dos últimos los que constituyen el smog, debido a la formación de ozono y otras moléculas oxidantes<sup>[2]</sup>.

Existen una gran variedad de técnicas de medición de estos contaminantes atmosféricos<sup>[3]</sup>. Sin embargo, debido a que estas emisiones se dispersan rápidamente en la atmósfera bajo condiciones de flujo no estacionarios, las concentraciones son extremadamente bajas, en algunas

ocasiones por debajo de niveles de una parte por millón (ppm), lo cual significa un reto tecnológico y científico importante. Normalmente, las emisiones de gases son medidas y monitoreadas utilizando métodos químicos de contacto, donde el gas es extraído del medio ambiente para su medición y caracterización, utilizando reacciones químicas específicas, para la detección y concentración de las mismas. Sin embargo, existen diferentes desventajas utilizando estas técnicas como son muestreos por largos periodos de tiempo, existencia de muchas fuentes de error relacionadas a la extracción y manipulación del contaminante y la cuantificación resulta complicada<sup>[4]</sup>.

Sin embargo existen diferentes técnicas ópticas para la caracterización, detección y control de gases<sup>[5,6]</sup>, basadas en espectrofotometría, las cuales pueden ser clasificadas en dos bloques: el primero aísla una muestra del medio ambiente y la analiza, mientras que el segundo realiza el análisis en el lugar, este último puede a su vez ser subdividido en aquellos que requieren de una retroalimentación, y los que se realizan en un sistema abierto. Éste último es conocido como técnica óptica de medición remota (ROMT). Existe una gran variedad de aplicaciones que utilizan esta técnica, emisiones de vehículos de combustión<sup>[7-10]</sup>, monitoreo de gases tóxicos o explosivos<sup>[11,12]</sup>, y calidad del aire, por ejemplo en ambientes urbanos<sup>[13,15]</sup>. Esta técnica permite la medición sobre áreas extensas, normalmente de algunos cientos de metros, aunque estas mediciones se ven afectadas por la dispersión y otros mecanismos de interferencia debido al área de monitoreo<sup>[15]</sup>.

La medición remota de la concentración de contaminantes por técnicas ópticas está basada en la absorción de la radiación electromagnética de longitudes de onda, normalmente en el ultravioleta o infrarrojo y ocasionalmente en el visible, por las moléculas contaminantes. Su funcionamiento se basa en tres modelos básicamente, mediciones dispersivas, mediciones no dispersivas, y mediciones con un rango estrecho de longitudes de onda.

En las mediciones dispersivas, el espectro de absorción de los contaminantes es medido sobre un rango amplio de longitudes de onda. Este espectro contiene perfiles de absorción característicos de todas las partículas presentes, y aquellas absorciones características de las

partículas de interés son obtenidas matemáticamente. Los sistemas utilizados en este modelo utilizan la región UV para compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y para óxidos de nitrógeno (NOx)<sup>[16]</sup>, entre otros, y para la región IR para compuestos como monóxido de carbono, dióxido de carbono y amonio<sup>[17]</sup>.

La principal ventaja de las técnicas dispersivas es que puede hacer uso de todas las bandas de absorción de las partículas contaminantes que se desean cuantificar, únicamente seleccionando una banda específica. Esto permite una elevada precisión en la medición de las partículas sobre otras partículas interfiriendo con bandas de absorción en la misma región. Otra ventaja es que los instrumentos no requieren cambios físicos para medir otras partículas de interés, ya que los datos del espectro obtenido pueden ser procesados nuevamente para obtener información de partículas que no fueron consideradas inicialmente.

Las mediciones no dispersivas son comúnmente las más utilizadas para medir la concentración de partículas en una configuración de sistema abierto, esta técnica depende del ancho de banda de excitación de las partículas en el camino óptico y de la detección selectiva de la absorción utilizando un filtro pasa-banda (interferencia), antes del detector para seleccionar una única frecuencia de absorción característica para la partícula contaminante deseada. Una segunda medición es normalmente realizada a una frecuencia que ninguna de las partículas absorba. Esto se utiliza como referencia para compensar la dispersión debida al polvo, suciedad, etcétera. en el camino óptico. Estas son las bases de la técnica espectroscópica de absorción óptica diferencial (DOAS). La modulación de la fuente y el uso de un amplificador *lock-in* en el detector son útiles para eliminar interferencias por otras fuentes de radiación como reflexiones solares. Esta técnica es ampliamente utilizada en las regiones del infrarrojo[18] y ultravioleta. Sin embargo esta técnica se ve afectada por problemas de interferencia, lo que dificulta la precisión en la medición.

El problema de medir un único contaminante de los demás que pueden interferir, puede ser resuelto si la técnica de medición tiene suficiente resolución que permita extraer líneas rotacionales individuales de la estructura vibrando. El uso de excitación de las bandas y

la detección de longitudes de onda específicas, hace posible la selección de frecuencias de absorción rotacional únicas mediante el uso de láseres sintonizables para este propósito debido a su tamaño reducido, portabilidad y habilidad para barrer en longitudes de onda sobre una banda estrecha de absorción.

Los sistemas de absorción diferencial LIDAR (DIAL) emplean láseres para medir la razón de concentración de perfiles y emisión de masas de partículas contaminantes. Esta técnica se basa en la dispersión de la luz láser por partículas suspendidas, y la detección de esta luz dispersada utilizando un telescopio. La absorción óptica de las especies de interés es normalizada utilizando otro láser con una longitud de onda que no sea absorbida por las partículas analizadas. Los sistemas DIAL son comúnmente empleados para medir los flujos de emisión de compuestos volátiles orgánicos (VOC) e hidrocarburos provenientes de plantas petroquímicas, utilizando láseres con intensidades por debajo de los límites de seguridad de los ojos.

Los sistemas abiertos anteriormente expuestos, presentan problemas de calibración debido a la presencia de fluctuaciones y absorción de otras partículas, además de la necesidad de re-calibración de los instrumentos, además de conocer bajo qué características se hace necesaria esta re-calibración.

Existen dos formas relativamente similares para la calibración, basadas en el uso de gases de referencia. La primera es utilizando una celda sellada con un gas estándar de referencia o mezcla de gases. El gas debe ser estable en largos periodos de tiempo, y la celda debe estar perfectamente sellada. La elección del material para la celda es difícil y la metodología de calibración debe tomar en cuenta no únicamente la absorción por la ventana a las longitudes de onda de medición, sino también pérdidas por reflexión y dispersión causadas por la introducción de la celda al camino óptico del haz de muestreo. Otra forma es circulando el gas de referencia diluido, utilizando un gas inerte como el nitrógeno a través de una celda abierta. La medición de la concentración del gas de referencia en diferentes puntos a lo largo de la trayectoria del haz dentro de la celda se realiza utilizando instrumentos convencionales.

Una técnica de calibración desarrollada recientemente, se basa en la caracterización precisa de las líneas del espectro del instrumento y de la calidad de la digitalización de los datos almacenados del espectro de los gases de referencia a ser calibrados. Esta técnica utiliza las líneas del espectro medido como una función de transferencia para deconvolucionar el espectro medido de tal forma que pueda ser cuantificado comparándolo con los datos del espectro de referencia.

Estos instrumentos operan en ambientes sin control y el volumen del espacio que se muestrea está sujeta a interferencias meteorológicas y fenómenos de dispersión, excesiva cantidad de partículas que ocasionan el bloqueo del camino del haz, excesiva humedad ambiental que ocasiona esparcimiento o un nivel inaceptable de interferencia por cruce, medida de la velocidad del viento ocasionando dispersión a una razón que causa que el instrumento falle en seguir las fluctuaciones de los niveles de emisión, cegado temporal del detector debido a reflexiones solares, además de una gran cantidad de factores que podrían no ser normalmente vistos en laboratorio.

## Teoría de las técnicas ópticas

La medición de contaminantes atmosféricos por técnicas ópticas se basa en la interacción de las partículas contaminantes con la radiación electromagnética, esta teoría puede ser representada como un campo eléctrico y magnético que está en fase, con oscilaciones sinusoidales en ángulo recto entre ellos, respecto a la dirección de propagación. La figura 1, presenta la radiación para un haz individual polarizado en el plano yz, moviéndose en la dirección x.

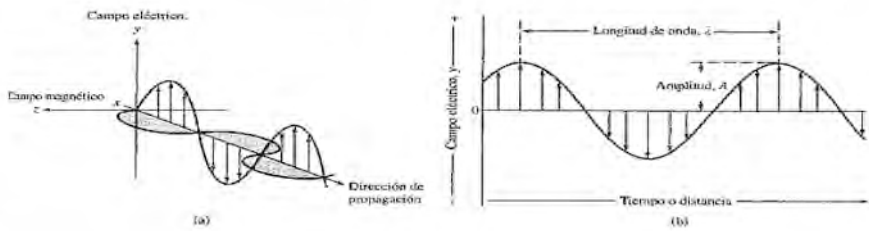


Figura 1. Representación de un haz de radiación monocromática, polarizada en el plano: (a) Campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí, respecto a la dirección de propagación, (b) Representación bidimensional del vector eléctrico<sup>[9]</sup>

El campo eléctrico es el responsable de la mayoría de los fenómenos que involucran la transmisión, reflexión, refracción y absorción. Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se aplican adecuadamente con un modelo clásico de onda sinusoidal, que utiliza parámetros como la longitud de onda ( $\lambda$ ), la frecuencia ( $\nu$ ) y la velocidad de propagación  $v_i$ , expresada en metros por segundo

$$v_i = \nu \cdot \lambda_i \quad (1)$$

Otro parámetro es la amplitud  $A$ , definida como la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda. A diferencia de otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no necesita un medio de apoyo para transmitirse y, por tanto, se propaga fácilmente a través del vacío. Es importante tener en cuenta que la frecuencia de un haz de radiación está determinada por la fuente y permanece invariable. Por el contrario, la velocidad de la radiación depende de la composición del medio que atraviesa por tanto se puede ver a partir de la ecuación 1, que la longitud de onda de la radiación depende también del medio. El subíndice  $i$ , pone de manifiesto esta dependencia.

En cualquier medio, la propagación de la radiación disminuye a causa de la interacción del campo electromagnético y la materia. Dado que la frecuencia radiante permanece invariable y viene dada por la fuente,

la longitud de onda debe disminuir cuando la radiación pasa del vacío a algún otro medio. Si se toma el tiempo como una variable, la onda en la figura 1b, puede definirse mediante la ecuación

$$y = A \text{sen}(wt + \phi) \quad (2)$$

en la que  $y$  es el campo eléctrico,  $A$  es la amplitud o valor máximo de  $y$ ,  $t$  es el tiempo,  $\phi$  es el ángulo de fase,  $w$  es la velocidad angular del vector  $y$  y se relaciona con la frecuencia de la radiación  $\nu$ , por medio de la ecuación

$$w = 2\pi\nu \quad (3)$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación 2, se tiene

$$y = A \text{sen}(2\pi\nu t + \phi) \quad (4)$$

El principio de superposición establece que, cuando dos o más ondas atraviesan la misma región del espacio, se produce un desplazamiento igual a la suma de los desplazamientos causados por las ondas individuales. Este principio aplica a ondas electromagnéticas en las que los desplazamientos son fruto de un campo eléctrico, así como a otros tipos de onda en las que se desplazan átomos o moléculas. Cuando  $n$  ondas electromagnéticas que se diferencian en su frecuencia, amplitud y ángulo de fase pasan al mismo tiempo por un punto del espacio, se puede describir basándose en el principio de superposición, obteniendo el campo resultante<sup>[19]</sup>

$$y = A_1 \text{sen}(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \text{sen}(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \text{sen}(2\pi\nu_n t + \phi_n) \quad (5)$$

Otra característica importante es la transmisión de la radiación, la cual se define como el índice de refracción de un medio, medida de su interacción con la radiación

$$n_i = \frac{c}{v_i} \quad (6)$$

En donde  $n_i$  es el índice de refracción para una frecuencia determinada  $i$ ,  $v_i$  es la velocidad de la radiación en el medio y  $c$ , es su velocidad en el vacío. La interacción implicada en la transmisión puede atribuirse a la polarización periódica de las formas atómicas o moleculares que constituyen el medio. La polarización significa una deformación transitoria de las nubes de electrones asociadas a los átomos o las moléculas, causada por el campo electromagnético alternante de la radiación. Puesto que la radiación no se absorbe, la energía requerida para la polarización solo se retiene momentáneamente ( $10^{-14}$  a  $10^{-15}$  segundos) y se emite de nuevo sin alteración cuando la sustancia vuelve a su estado original. Ya que no hay un cambio neto de energía en este proceso, la frecuencia de la radiación emitida no varía, pero la velocidad de su propagación disminuye a causa del tiempo necesario para que se produzca la retención y la reemisión.

La radiación a partir de partículas polarizadas debería emitirse en todas las direcciones de un medio. Si las partículas son pequeñas, se puede demostrar que la interferencia destructiva impide la propagación de cantidades significativas en cualquier dirección que no sea la de la trayectoria original de la luz. Si el medio contiene partículas grandes (como moléculas de polímeros o partículas coloidales), esta interferencia destructiva es incompleta y una porción del haz se dispersa en todas direcciones como consecuencia de la etapa de interacción.

La variación del índice de refracción de una sustancia con la longitud de onda o con la frecuencia se denomina dispersión refractiva, y se pueden representar en dos tipos de regiones: región de dispersión refractiva normal y dispersión refractiva anómala. En la primera región hay un aumento gradual del índice de refracción al aumentar la frecuencia (o disminuir la longitud de onda), en la segunda región, son aquellos intervalos de frecuencia en las que se observa un cambio brusco del índice de refracción, y siempre ocurre a frecuencias que corresponden a la frecuencia armónica natural asociada con alguna parte de la molécula, átomo o ion de la sustancia.



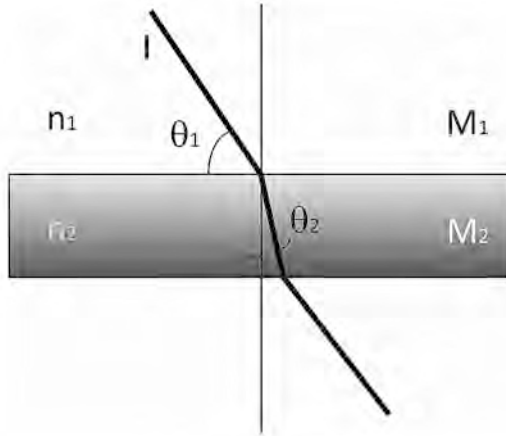


Figura 2. Refracción de la luz al pasar de un medio M1 a otro más denso M2 en el que su velocidad es menor.

Cuando la radiación incide con un ángulo en la interface entre dos medios transparentes que tienen densidades diferentes, se observa un cambio brusco en la dirección, o refracción, del haz de luz como consecuencia de una diferencia en la velocidad de la radiación en los dos medios. Cuando un haz pasa de un medio menos denso a uno más denso, como se muestra en la figura 2, la desviación se acerca a la normal hasta la interface. Cuando pasa de un medio más denso a otro menos denso, se observa una desviación separándose de la normal, la magnitud de esta refracción viene dada por la ley de Snell

$$\frac{\text{sen}\theta_1}{\text{sen}\theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (7)$$

Si M<sub>1</sub> en a figura 2 representa el vacío, v<sub>1</sub> se iguala a c, y el valor de n<sub>1</sub> es la unidad, la ecuación 7 se simplifica a

$$(n_2)_{vac} = \frac{(\text{sen}\theta_1)_{vac}}{\text{sen}\theta_2} \quad (8)$$

El índice de refracción de la sustancia M2 puede calcularse a partir de las medidas de  $q_1$ , en el vacío y de  $\theta_2$ , en la sustancia. Cuando la radiación atraviesa una interface entre medios con diferente índice de refracción, se produce siempre una reflexión. La fracción de radiación reflejada es tanto mayor, cuanto mayor sea la diferencia entre los índices de refracción. Para un haz que incide perpendicularmente en una interface, la fracción reflejada viene dada por

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (9)$$

Donde  $I_0$ , es la intensidad del haz incidente e  $I_r$ , es la intensidad reflejada;  $n_1$  y  $n_2$ , son los índices de refracción de los dos medios.

Cuando la radiación atraviesa una capa de un medio sólido, líquido o gaseoso, 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 tal 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<sup>[19]</sup>.

La permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética de un medio diferente del vacío dependen, además de la naturaleza del medio, de la longitud de onda de la radiación. De esto se desprende que la velocidad de propagación de la radiación electromagnética en un medio depende también de la longitud de onda de dicha radiación. Por tanto, la desviación de un rayo de luz al cambiar de medio será diferente para cada longitud de onda, fenómeno conocido como dispersión. Es el causan-

te de la aberración cromática, el halo de colores que se puede apreciar alrededor de los objetos al observarlos con instrumentos que utilizan lentes como prismáticos o telescopios<sup>[20]</sup>. La dispersión es un fenómeno óptico de la cual existen varios tipos, pero de los más estudiados son la Dispersión Rayleigh y Mie. La dispersión Rayleigh es un fenómeno de esparcimiento que se produce cuando la luz encuentra en su camino partículas extrañas al medio continuo, cuyo diámetro  $P$ , es mucho menor que la longitud de onda de la señal. La difracción resultante absorbe parte del espectro energético de la señal  $K$ , y produce una pérdida de energía que decrece exponencialmente con la cuarta potencia de la longitud de onda  $\lambda^4$ ,

$$P = \frac{K}{\lambda^4} \quad (10)$$

Para el caso de pérdidas por efecto Rayleigh, estas son las de mayor influencia para las longitudes de onda comprendidas entre 400 y 1100 nanómetros. Evitarlas favorece, por tanto la utilización de longitudes de onda más altas<sup>[21]</sup>. Imaginemos un haz de luz entrando a un gas. Las moléculas en el gas están distribuidas al azar, con una distancia promedio entre ellas más grande que la longitud de onda de la luz. Si el tamaño de la partícula es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz, tenemos el fenómeno llamado dispersión Rayleigh. En este proceso, cada partícula o molécula absorbe la energía luminosa y luego la remite en todas direcciones, a diferencia, en la dispersión Mie, las partículas esparcidoras son grandes, de orden mayor que la longitud de onda de la luz, fue estudiado por Gustav Mie en 1908, la luz esparcida por una fracción pequeña de la partícula puede interferir, constructiva o destructivamente, con la luz esparcida por otra fracción de la misma partícula. Por lo tanto, el esparcimiento en una dirección dada es el resultado de la superposición de las ondas esparcidas por cada fragmento pequeño de partícula. La diferencia de fases entre estas ondas secundarias es pequeña en la dirección de haz incidente, lo que explica que la irradiancia sea grande. Es probable que el más común de los fenómenos asociados con el esparcimiento sea el que da el color azul al cielo. Esta

se debe a la dependencia del esparcimiento Rayleigh, producido por las moléculas del aire de la atmósfera, que ocasiona que la luz azul sea más esparcida que la roja. El sol y la luna se ven más enrojecidos cerca del horizonte, debido a que la luz emitida por ellos no llega al ojo, sino que se esparce en todas direcciones<sup>[22]</sup>. El espectro electromagnético incluye una amplia gama de tipos de radiaciones emanada de diversas fuentes. De la teoría de Maxwell se tiene que las propiedades de estas radiaciones, difieren enormemente de sus medios de producción y de la forma que las observamos; pero todas estas propiedades pueden ser descritas en función de los campos eléctricos y magnéticos, y todas se desplazan por el vacío con la misma velocidad (la velocidad de la luz). Los nombres asignados a las regiones del espectro, tienen que ver sólo con la forma en que se producen u observan los tipos de ondas: nada tiene que ver con alguna propiedad básica. El modelo ondulatorio falla al intentar explicar fenómenos asociados con la absorción o la emisión de energía radiante. Para poder comprender estos modelos hay que acudir a un modelo corpuscular en el que la radiación electromagnética se contempla como un flujo de partículas discretas, o paquetes ondulatorios, de energía denominados como fotones, en los que la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación<sup>[19]</sup>.

Los métodos espectro-químicos requieren la medida de la potencia radiante  $P$ , que es la energía de un haz de radiación que alcanza un área dada por segundo. En los instrumentos modernos, la potencia radiante se determina con un detector de radiación que convierte la energía radiante en una señal eléctrica  $S$ . Generalmente  $S$ , es un potencial o una corriente que idealmente es directamente proporcional a la potencia radiante

$$S = kP \quad (11)$$

Donde  $k$ , es una constante. Muchos detectores muestran una pequeña respuesta constante, denominada *corriente oscura*, en ausencia de radiación. En esos casos, la respuesta se establece mediante la relación

$$S = kP + k_d \quad (12)$$

Donde  $k_p$ , es la corriente oscura, la cual es generalmente pequeña y constante al menos durante cortos períodos de tiempo. Los instrumentos espectro-químicos están normalmente equipados con un circuito compensador que reduce  $k_p$ , a cero cuando se realizan las medidas.

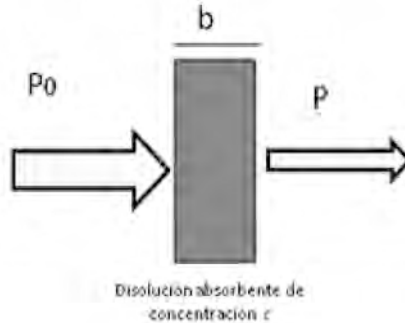


Figura 3. Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente

La figura 3, muestra un haz de radiación antes y después de atravesar un medio que tiene un espesor  $b$ , en cm y una concentración  $c$ , de una especie absorbente. Como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o moléculas absorbentes, la potencia del haz disminuye de  $P_0$ , a  $P$ .

De lo anterior, la fracción de radiación incidente transmitida por el medio, conocida como transmitancia  $T$ , es

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

La absorbancia  $A$ , de un medio es una medida de la disminución de la potencia radiante, definida por

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad (14)$$

Al contrario de la transmitancia, la absorbancia de un medio aumenta cuando la atenuación del haz se hace mayor.

El espesor  $b$ , por el cual viaja el haz de entrada es otro parámetro importante en la señal de salida, ya que de este depende la absorción de la luz en relación con la concentración de la solución. La ley de Beer-Lambert establece que la intensidad de un rayo de luz monocromática disminuye exponencialmente a medida que aumenta la concentración del medio que la absorbe.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kc} \quad (15)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kc \quad (16)$$

Donde  $k$ , es la constante para una solución específica  $c$ , es la concentración de la solución, referida a la ley de Bourguer. Esta ley establece que cada capa de igual espesor absorbe una fracción igual de la luz que la atraviesa. Por tanto, cuando un rayo de luz monocromática pasa a través de un medio que la absorbe, su intensidad disminuye exponencialmente a medida que la longitud del medio aumenta<sup>[23]</sup>.

La relación entre la absorción de la luz por una solución diluida o por un gas y la concentración de la fase absorbente viene dada por la ley de Beer, mientras que la relación entre la absorción de la luz y el camino recorrido por ésta viene dada por la ley de Lambert. Por lo cual es conveniente considerar ambas leyes conjuntamente.

Para deducir la ecuación que se busca, se postula en primer lugar, cada cuanto de luz que penetra la solución tiene igual oportunidad de ser absorbido. Esto implica que la luz es monocromática. En segundo lugar, se postula que cada molécula de la sustancia que absorbe tiene igual oportunidad de interceptar y absorber un cuanto de luz, cualquiera que sea su situación dentro de la trayectoria del medio. La intensidad de la radiación  $I(\lambda)$ , al propagarse por un medio gaseoso como es la atmósfera y sin tomar en cuenta procesos de dispersión, disminuye exponencialmente con la concentración de los gases que la componen ( $c_j$ ), con los coeficientes de absorción ( $\sigma_j$ ) así como con la

longitud del medio absorbente ( $L$ ), con respecto a la intensidad inicial  $I_0(\lambda)$ . Cuantitativamente este proceso puede ser descrito por la ley de Beer-Lambert<sup>[24]</sup>.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-L\sigma_i(\lambda)c_i} \quad (17)$$

La ecuación 17, aplica para las técnicas ópticas de percepción remota, las cuales miden las interacciones entre la energía radiante y la materia. Los primeros instrumentos de esta clase se crearon para su aplicación dentro de la región visible y por eso se llaman instrumentos ópticos. Hoy en día, este término se usa para los instrumentos que miden un rango más amplio de energía radiante. La energía radiante que se utiliza para estas mediciones puede variar desde los rayos X, pasando por la luz visible, hasta las ondas de radio. El parámetro usado frecuentemente para caracterizar la energía radiante es la longitud de onda. Esta energía también está formada por fotones o paquetes de energía que pueden interactuar con la materia. La energía de un fotón se relaciona con su longitud de onda de la siguiente manera

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (18)$$

Donde  $h$ , es la constante de Planck, equivalente a  $6.63 \times 10^{-27}$  ergios-s, y  $c$ , es la velocidad de la luz, igual a  $3 \times 10^{10}$  cm/s. Esta ecuación indica que los rayos X, de longitud de onda corta, son relativamente de alta energía y por esta razón pueden producir cambios marcados en la materia, y que las microondas y las ondas de radio tienen longitudes de ondas largas y son relativamente de baja energía, por lo que los cambios que pueden ocasionar al interactuar con la materia son muy leves y difíciles de detectar. El uso de radiaciones de diferentes contenidos energéticos permite determinar las diferentes propiedades de los materiales. Los métodos ópticos de análisis se pueden diseñar para medir la capacidad de un material o de una solución para absorber energía radiante, para emitir radiación cuando son excitados por una fuente de energía, o para dispersar o difundir radiación.

## Arreglo experimental

Para la medición remota de contaminantes atmosféricos se desarrolló un sistema DOAS pasivo, el cual utilizó un telescopio refractor acromático marca MEADE modelo ETX-80AT, como se muestra en la figura 4, con apertura de 80 mm, longitud focal de 400 mm, relación focal, (relación fotográfica) enfoque más cercano (aproximadamente): 5.2 m, capacidad de resolución: 1.6 segundos de arco, recubrimientos ópticos múltiples estándar, magnitud de límite visual de aproximadamente 11.5 m, escala de imagen de 4.1° por pulgada, magnificación máxima alcanzable de 240x, dimensiones del tubo óptico: 9.3D x 30.4 a 37.1 cm L, oculares incluidos, SP269, 7 mm (31.75 mm D). Este telescopio cuenta con un ocular, encargado de amplificar la imagen formada por el objetivo.

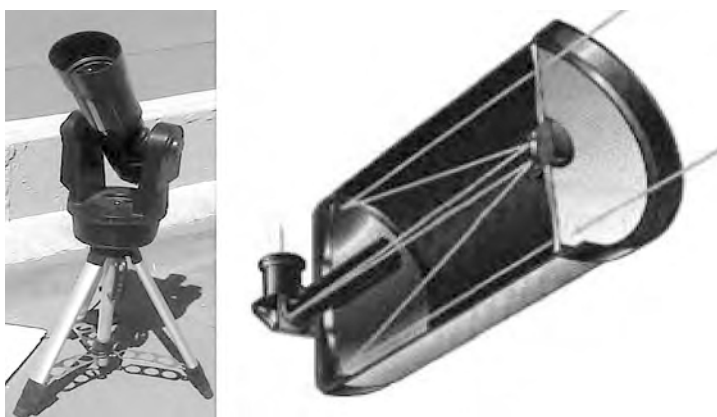


Figura 4. Telescopio refractor MEADE, modelo ETX-80AT

Otro de los componentes del sistema propuesto fue un espectrofotómetro UV, el cual abarca las longitudes de onda específicas para el monitoreo de los contaminantes (150-450 nm), como son: Ozono ( $O_3$ ), Monóxido de Nitrógeno (NO), Dióxido de Nitrógeno ( $NO_2$ ), Dióxido de Azufre ( $SO_2$ ), ácido Nitroso (HONO) y Benceno ( $C_6H_6$ ).

El espectrofotómetro utilizado fue de la marca BW TEK, modelo BR-C112E integrado con un dispositivo de carga acoplada (CCD) este es un dispositivo usado en fotometría óptica UV, cuando la radiación inci-



de en la CCD, se liberan electrones que se acumulan en las capacitores estos son transmitidos por pulsos electrónicos y contabilizados por un circuito que además amplifica la señal de salida y vacía el capacitor. En la figura 5, se presentan los componentes internos del espectrofotómetro.

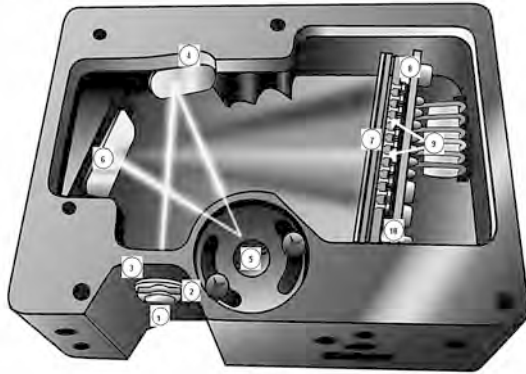


Figura 5. Espectrómetro con sus componentes internos

Las intensidad de la radiación fue cuantificada con un fotómetro marca NOVA II de OPHIR, mostrado en la figura 6, el cual representa gráficamente la intensidad de energía contra longitud de onda, que va desde 350 hasta 850nm, este instrumento cuenta con un sensor en el visible, ver figura 7(a), el cual recibe la señal y la representa gráficamente en el fotómetro. El sensor se adaptó mediante un dispositivo que aísla el ruido de fondo, utilizando una fibra óptica conectada en el centro del sensor como se muestra en la figura 7(b).



Figura 6. Fotómetro.

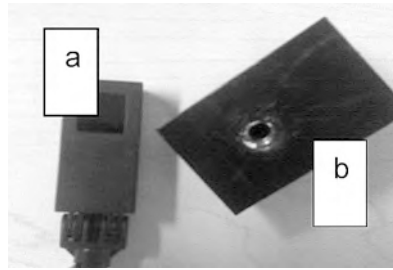


Figura 7. (a) Sensor y (b) Dispositivo para adaptar la fibra óptica.

Otros parámetros necesarios de medir para el análisis de datos, debido a la relación que presentan con la formación, transporte y precipitación de contaminantes, son las condiciones climatológicas, utilizando un dispositivo de medición, presentado en la figura 8, el cual consta de sensores activados (ISS), se colectaron los datos meteorológicos y éstos a su vez se enviaron a una consola Vantage pro2 (ver figura 9), de forma inalámbrica. Este dispositivo posee sensores para monitorear precipitación, temperatura, humedad, velocidad y dirección del viento, radiación solar y radiación UV, entre otros. Este se encuentra ubicado en la parte superior del edificio de la Escuela de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, mientras que la consola que recibe los datos se ubica en el Laboratorio de Estudios Ambientales de la misma escuela.



Figura 8. Estación de monitoreo climatológico.

La consola muestra y recopila los datos de la estación climatológica, incluyendo funciones gráficas y alarma, estos datos se transmiten a una computadora utilizando una interfaz USB, para después ser procesados con el software Weather Link o cualquier otro software de análisis estadístico.



Figura 9. Consola de recepción de datos de la estación climatológica.

El estudio se realizó en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, localizada en la depresión central de Chiapas, está compuesta por un valle y está limitada al sur y norte por dos elevaciones orográficas, en una de estas se encuentra la UNICACH y sitio de instalación del sistema DOAS, como se muestra en la figura 10, los principales puntos de estudio se determinaron debido a la afluencia de automóviles, el primero fue la zona centro tomando como referencia el edificio del Hotel Humberto a una distancia de estas instalaciones de 2.93 km y con latitud  $16^{\circ}45'14.3''N$ , longitud:  $93^{\circ}7'3.8''O$  el segundo fue en la zona poniente tomando como referencia el edificio de la Procuraduría General de la República ubicado a 3.80 km de la UNICACH, en las coordenadas, latitud:  $16^{\circ}44'36.45''N$  longitud:  $93^{\circ}8'2.88''O$ , y el tercero fue la zona poniente tomando como referencia el edificio del Polyforum Mesoamericano a 4.93 km de distancia, latitud  $16^{\circ}44'50.32''N$ , longitud  $93^{\circ}4'54.82''O$ .

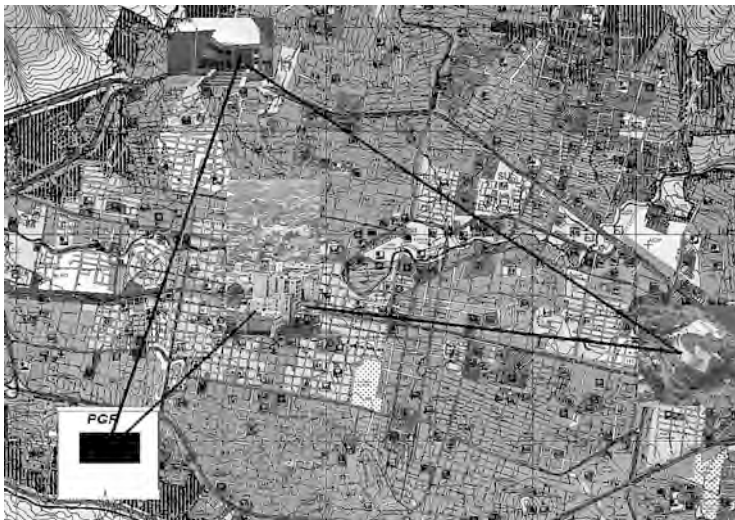


Figura 10. Área de estudio en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas (carta urbana 2002)

Una vez definido los puntos de monitoreo se procedió a tomar la medición con el arreglo experimental mostrado en la figura 11, el cual está diseñado para detectar la señal emitida por la interacción de la energía (radiación solar), con la materia (contaminantes), usando como fuente de luz al sol.

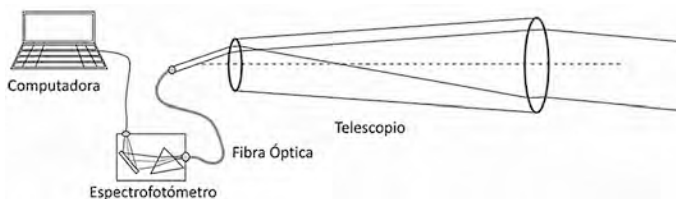


Figura 11. Arreglo experimental del sistema DOAS

El telescopio fue el instrumento utilizado para aislar la zona de estudio y permitió recolectar la luz que va desde el área de estudio a la estación de monitoreo, posteriormente esta información fue enviada a través de la fibra óptica hasta el fotómetro el cual proporcionó la in-

formación de la radiación solar, en Watts por m<sup>2</sup>, de cada longitud de onda desde los 350 a 850 nm en pasos de 50 nm siendo los de mayor importancia los de 350 y 450 nm, además sirvió para calibrar el sistema, ya que al obtener mayor intensidad de señal se entiende que la fibra óptica está obteniendo la mayor cantidad de información del área de estudio por lo que se considera que esta bien alineado, una vez realizado lo anterior se conecta el espectrofotómetro, el cual proporciona información del espectro de absorción y transmisión de los contaminantes. Estas mediciones se realizaron para calcular la razón de concentración según la ley de Beer-Lambert:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-kx} \quad (19)$$

Donde  $I(\lambda)$  es la intensidad final obtenida enfocando a la zona de estudio,  $I_0(\lambda)$ , es la intensidad inicial o de referencia, tomada directamente del cielo, la  $e$ , representa el aumento exponencial de la intensidad debido a la concentración ( $k$ ) y la distancia que existe entre la estación de monitoreo y la fuente de contaminación bajo análisis ( $x$ ), teniendo la razón de intensidades se procedió a la localización de los diferentes contaminantes tomando como referencia sus secciones transversales, las cuales, como ya se mencionó, son características propias de cada especie a estudiar.

## Resultados

Las zonas de monitoreo propuestas, poniente, oriente y centro de la ciudad, fueron elegidas debido a la posición privilegiada de la UNICACH que permite un campo de visibilidad amplio de esas zonas, la importancia de tránsito vehicular que éstas tienen y a la forma característica de la ciudad en la que puede haber una mayor formación de contaminantes en la zona centro, si se presentan ciertas condiciones atmosféricas. El estudio se realizó del 15 de febrero al 26 de marzo de 2010 en tres diferentes horarios 8 am, 12 pm y 3 pm, debido a que son horas en las que hay un mayor índice de tráfico vehicular, para el primer caso debido al inicio de

actividades escolares y laborales, para el segundo (medio día) principalmente debido a un mayor índice de tráfico vehicular en la zona centro por la actividad comercial que ahí se tiene y en el tercer horario debido al término de actividades laborales y escolares. El espectro obtenido a partir de las mediciones con el sistema DOAS, se presenta en la figura 12. Cabe señalar la obtención a la par de cada una de estas zonas, el espectro tomado directamente del cielo de manera perpendicular a la ubicación del sistema, lo anterior para tomarlo como espectro de referencia, haciendo la suposición de que en esta zona no existe una concentración de contaminantes considerable.

En la figura 12, se presenta la información obtenida del espectro de absorción medida en la trayectoria de análisis (zona centro), representada por  $\alpha$ , expresada en unidades arbitrarias (u. a.), lo anterior en función de los días de muestreo y de la longitud de onda, expresada con  $\lambda$ , en nanómetros (nm), además se pueden observar los picos característicos correspondientes a los agentes contaminantes presentes en la zona de estudio, los cuales deben ser procesados y delimitados según su rango espectral para su estudio.

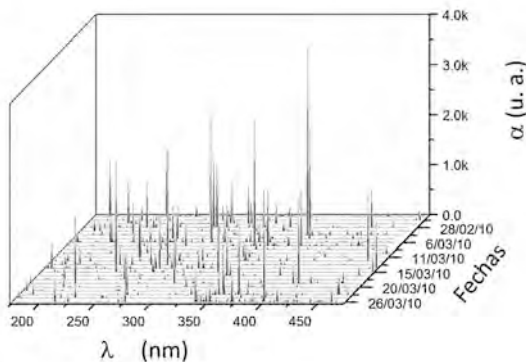


Figura 12. Espectro obtenido en en la zona centro de la ciudad a las 8 am

Una vez adquiridos estos espectros se procedió a la localización de las especies mediante su sección transversal, que está en función de la longitud de onda que es una característica propia de cualquier especie de

estudio.<sup>[25]</sup> En la figura 13, se presenta el espectro obtenido el 13 de marzo a las 12 pm, en la zona centro, en esta gráfica se enfatizan los rangos de longitudes de onda correspondientes a los contaminantes a evaluar, para el caso de  $O_3$ , va desde 312 a 330 nm<sup>[26]</sup>, es importante señalar que los cambios evidentes en el espectro de absorción debido a la presencia de esta especie caen principalmente en este rango de longitudes de onda, para el  $SO_2$ , va desde 290-310 nm<sup>[27]</sup>, los picos de absorción correspondiente al Benceno van desde 250 hasta 280 nm<sup>[28]</sup>, para el HONO, abarca de los 340 a los 370 nm<sup>[27]</sup>, el  $NO$  va desde 200 a 230 nm<sup>[28]</sup> y la región espectral de absorción del  $NO_2$ , abarca de 380 a 500 nm<sup>[28]</sup>.

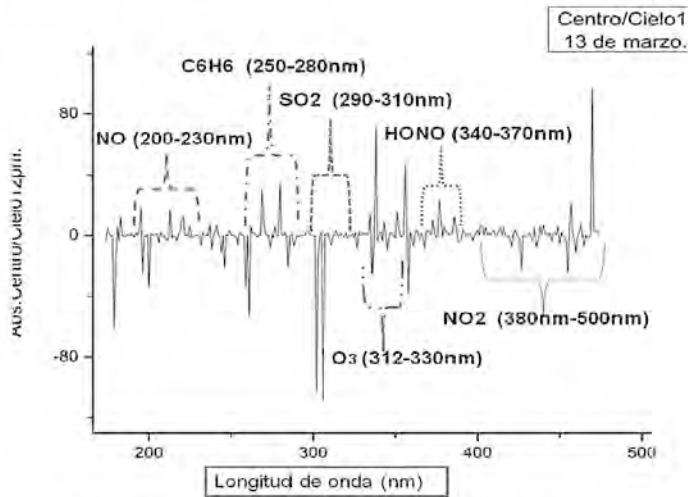


Figura 13. Delimitación espectral de los diferentes contaminantes, regiones UV-Vis.

Una vez delimitado el  $O_3$ , en las tres zonas de estudio y en los tres horarios descritos, se promediaron estos datos para determinar de esta manera los días de mayor discrepancia, como se presenta en la figura 14, donde se puede observar el margen de error presente, el cual puede ser ocasionado por una mala alineación del sistema, por cuestiones climáticas, entre otros.

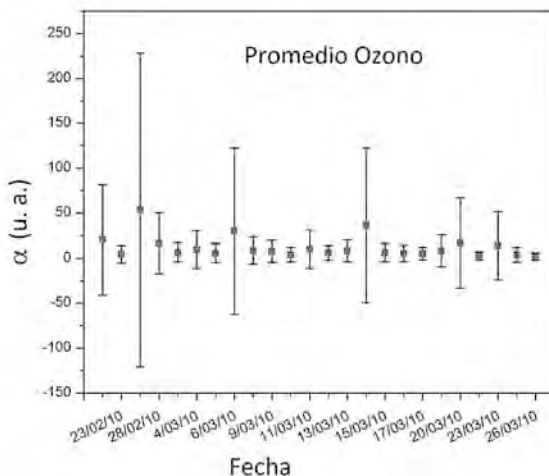


Figura 14. Promedio total por fecha para el  $O_3$ , en la zona centro obtenido a las 8 am.

Se observa que para el 15 y 26 de febrero, y 6, 14, 20 y 23 de marzo, se tiene un margen de variación elevado, siendo el del 26 de febrero el mayor, razón por la cual se deben buscar cuales son los parámetros que generan estas condiciones. Para entender lo anterior, se evaluaron las características climatológicas del sitio en los días de muestreo. Es importante señalar que el monitoreo se realizó en las instalaciones de la Escuela de Ingeniería Ambiental de la UNICACH, por lo que se considera que la información es puntual, y se tendrá cierta incertidumbre en la correlación con los datos del sistema propuesto, ya que este monitorea un camino óptico que va de 3 km hasta 5 km, provocando que factores como velocidad del viento, humedad, temperatura, entre otros no sean iguales a aquellos presentes en la zona. Como ejemplo se debe observar que en la zona centro se encuentran edificios altos, que provocan pequeñas alteraciones en los patrones climáticos, además de que la información de los contaminantes presentes en la atmósfera son únicamente de la zona centro, particularmente en el Palacio de Gobierno, lugar en que la Secretaría de Medio Ambiente, Vivienda e Historia Natural (SEMAVIHN), tiene instalado un sistema de monitoreo, es por ello que los datos serán comparados únicamente con aquellos obtenidos con la técnica DOAS pasivo de esta misma zona. En las figuras 15,



16 y 17, se presentan gráficas con los datos de temperatura, humedad y viento, respectivamente, obtenidos con la estación climatológica.

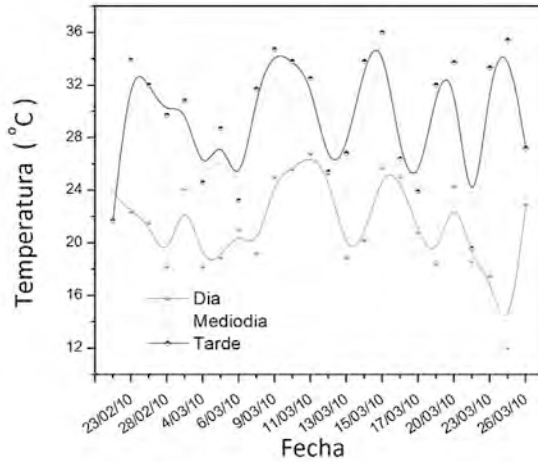


Figura 15. Gráfica del promedio de temperatura en los tres diferentes horarios de muestreo de los días de estudio.

De la gráfica 15, se observa los valores de temperatura para los tres horarios de muestreo en las diferentes fechas que se realizaron.

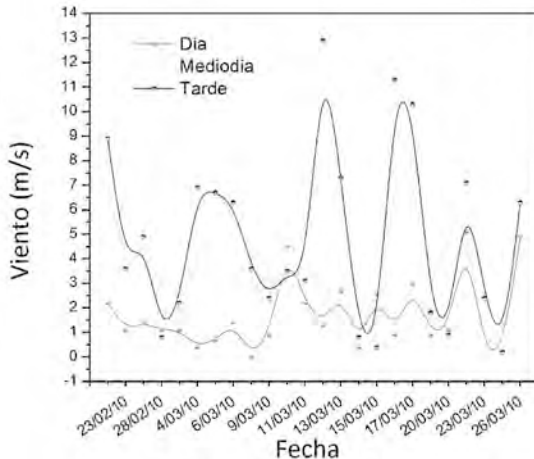
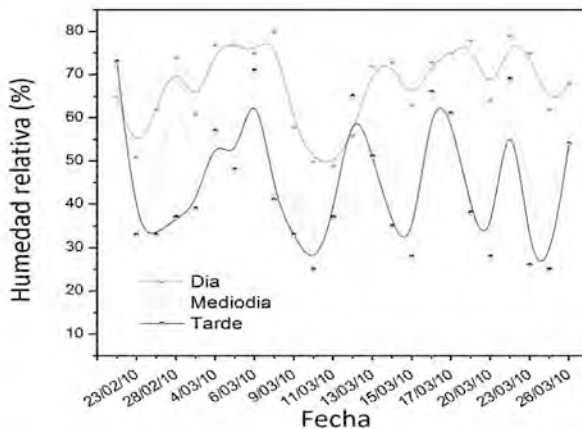


Figura 16. Gráfico de la velocidad del viento.

Para el caso de la figura 16, se observa la variabilidad de este parámetro, el cual puede presentar características de estabilidad para el sistema propuesto, para el caso de vientos de alrededor de 2 m/s, hasta valores elevados, los cuales generan movilidad de partículas suspendidas, lo que a su vez altera de manera considerable el área de análisis.



Figural7. Gráfica de la humedad relativa presente en los días de estudio.

Al evaluar la existencia de una relación directa con los datos obtenidos por el sistema DOAS, no se observó que alguno de estos parámetros por sí solo influyera de manera directa con los resultados obtenidos, sin embargo es sabido que la combinación de estos generan características climatológicas muy particulares como son la presencia de bruma, nubosidad, entre otros.

Como muestra de lo mencionado anteriormente, se analizaron los datos obtenidos el 6 de marzo, en donde se obtuvo una temperatura de 21°C, velocidad del viento de 1.8m/s y una humedad relativa de 77%, el dato particular, es que en este día estuvo nublado, lo que provocó una disminución de la visibilidad, como se muestra en la figura 18.



Figura 18. Vista panorámica de la zona centro, obtenida el 6 de marzo a las 8:30 am.

Con la información obtenida, se realizó el promedio diario de los datos para el ozono y se comparó con la información proporcionada por la SEMAVIHN, para establecer la comparación de la información. Cabe señalar que en contraste con los experimentos de laboratorio, la repetición de mediciones realizadas en la práctica, bajo condiciones ambientales, es difícil, sino imposible, ya que en particular para la técnica propuesta el medio de iluminación no es uniforme, aunado a las características propias del medio ambiente, por lo que los resultados presentados se basan en el comportamiento estadístico de las concentraciones medidas.

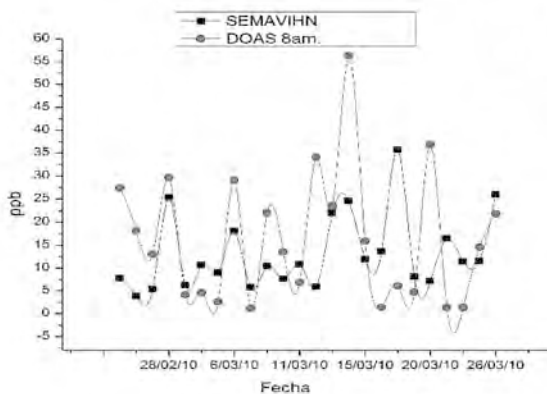


Figura 19. Serie de tiempo de la concentración de  $O_3$ , medida con analizadores convencionales (SEMAVIHN) y el sistema DOAS, en horario matutino, zona centro.

En el caso de ozono, el desempeño del equipo DOAS con respecto al analizador que utiliza el método de referencia evaluado en el horario matutino, se observa que existe un buen acercamiento. Aunque cabe señalar que para el caso de los datos correspondientes al 11 y 22 de marzo, se observan variaciones respecto de los datos proporcionados por la SEMAVIHN, pero como se mencionó anteriormente, esto puede ser debido a que el sistema propuesto hace un barrido de la información a lo largo de una trayectoria, a diferencia del sistema de referencia que es puntual.

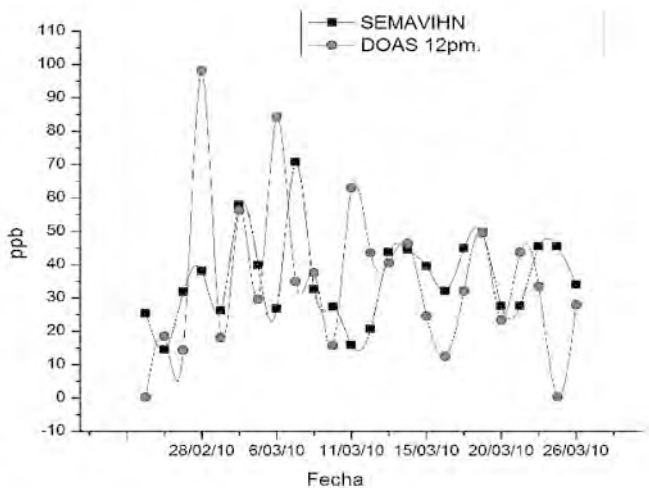


Figura 20. Muestra de O<sub>3</sub>, monitoreado por la SEMAVIHN y la técnica DOAS al medio día, en la zona centro.

Para el horario de mediodía, figura 20, se observaron discrepancias principalmente en cuatro fechas, el 23 de febrero, 6, 11 y 22 de marzo, donde se observa además la recurrencia en dos días de marzo, que como característica similar se tiene que fueron días en los que el viento fue superior a los 6 m/s, además de que para el caso del 11 de marzo fue el día con menor humedad relativa por la mañana.

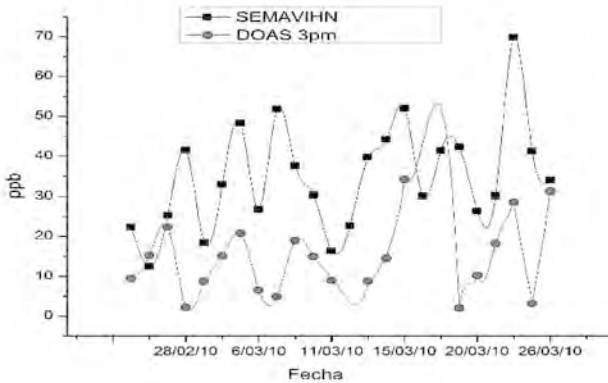


Figura 21. Gráfico representativo del O<sub>3</sub>, en la zona centro, 3 pm.

El último caso analizado (figura 21), fue el realizado en horario vespertino, en donde se observaron discrepancias el 28 de febrero, y 8, 19 y 26 de marzo, aquí no existe relación alguna con los datos presentados en los otros horarios, por lo que requiere del análisis de otros parámetros ambientales o del sistema propuesto para tener mayor certeza. Sin embargo la correlación de información es superior al 80%, tomando en cuenta todas las desventajas de un sistema pasivo, por lo que se considera una alternativa a considerar en el análisis de contaminantes.

## Conclusiones

Conforme a los resultados obtenidos en las mediciones realizadas, se encuentra que existe una aceptable aproximación entre las mediciones realizadas con el método convencional (puntual) y el DOAS (trayectoria). Las diferencias entre las mediciones son debidas a la naturaleza misma de la medición por trayectoria (DOAS) y el puntual (convencional). Los resultados del análisis de desempeño entre ambas tecnologías indican que la medición de la calidad del aire (para el O<sub>3</sub>) a través del sistema DOAS es confiable, el cual a su vez, puede ser utilizado para realizar una medición continua de diferentes contaminantes que incluye además hidrocarburos (Benceno, Tolueno, O, P,M, Xileno, Estireno

y Fenol), aunque lo anterior dependerá de la resolución del espectrofotómetro. El uso del DOAS (medición por trayectoria abierta) para el monitoreo de la calidad del aire tiene grandes ventajas sobre la técnica de medición *in situ*. Esto permite hacer estudios de emisiones bajo el concepto de medición por fuente de área, así como evaluaciones de la calidad del aire de manera más integral por cuenca atmosférica con límites de detección tan bajos como 1 ppb. El uso del sistema DOAS permite realizar mediciones en diferentes bandas del espectro de luz para detectar interferencias en la detección de Ozono. Además los costos asociados a la operación y mantenimiento resultan moderados.

Esta técnica fue posible de implementar debido a las características propias de la ciudad, la cual presenta temporadas largas de cielo despejado, que es cuando se puede observar el fenómeno de foto disociación de gases emitidos por los automotores, ya que en días nublados, con demasiada presencia de neblina o con probabilidades de lluvia se incrementa el error considerablemente, por lo que es necesario el desarrollo y caracterización de la configuración DOAS activa.

## Referencias Bibliográficas

1. Colin Baird, 2001, *Química Ambiental*, Editorial Reverte, 2ª edición, pp. 4-607
2. Thomas G. Spiro, Willian M. Stigliani, 2004, *Química medioambiental*, Pearson Prentice Hall, pp. 219-243.
3. Creswell, C.J., Runquist, O.A. y Campbell, M.M., 1979, *Análisis espectral de compuestos orgánicos*, Ed. Diana, México
4. Carolyn R. Mercer, 2003, *Optical Metrology for Fluids, Combustion and Solids*, 1st edition, Ed. Springer, p. 460
5. Markus W. Sigrist, 1994, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Ed. John Wiley & Sons, Vol. 127, p. 531
6. Telle, Helmut H., Ángel González Ureña, Robert J. Donovan, 2007, *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, Ed. Wiley, p. 502
7. M. D. Jack, et al., 1995, *Remote and on Board Instrumentation for Automotive Emissions Monitoring*, Society of Automotive Engineers Papers, #951943, pp. 796-809
8. D. H. Stedman, 1989, *Automobile Carbon Monoxide Emission*, Environmental Science Technology, 23(2), pp. 147-149

9. E. D. Hinkley, 1976, *Laser Spectroscopic Instrumentation and Techniques: Long Path Monitoring by Resonance Absorption*, Optical and Quantum Electronics, 8, pp. 155-167
10. K. Schafer, et al., 2000, *Nonintrusive Optical Measurements of Aircraft Engine Exhaust Emissions and Comparison with Standard Intrusive Techniques*, Applied Optics, 39(3), pp. 441-455
11. S. H. Chan, et al., 1973, *Analysis of Principles of Remote Sensing and Characterization of Stack Gases by Infrared Spectroscopy*, Environmental Science Technology, 7(5), pp. 424-427
12. M. J. D. Low, 1967, *Remote Sensing and Characterization of Stack Gases by Infrared Spectroscopy*, Environmental Science Technology, 1(1), pp. 73-74
13. G. Barrefors, 1997, *Erratum to Monitoring Benzene, Toluene, and P-Xylene in Urban Air with Differential Optical Absorption Spectroscopy Technique*, Science tot. Environment, 196, pp. 99-104
14. C. Flamant, et al., 1994, *Lidar and DOAS Remote Sensing for Pollution Monitoring in the Washington D. C. Area During August-September 1992*, Proceeding of SPIE, vol. 2112, pp. 261-268
15. Andrew Crookell, Richard A. Brook, 2001, *Remote Optical Measurement Techniques: Under-Performance or Over-Expectation?*, Proceeding of SPIE, Vol. 4199, pp. 149-156
16. B. A. Patterson, et al., 1998, *Detection of Benzene and other Gases with an Open-Path, Static Fourier Transform UV Spectrometer*, Applied Optics, 37(15), pp. 3172-3175
17. M. M. Baum, et al., 2000, *Multicomponent Remote Sensing of Vehicle Exhaust Emissions by Dispersive IR and UV Spectroscopy*, Proceeding of SPIE, 45th Annual Meeting, San Diego, CA



18. G. A. Bishop and D. H. Stedman, 1996, *Measuring the Emissions of Passing Cars*, Acc. Chem. Res. 29, pp. 489-495
19. Skoog, D. A., Holler, J. H., Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5a Edición, Ed. McGraw-Hill, pp. 122-407
20. Cuerpo Académico, 2009, *Estudios ambientales y riesgos naturales aportaciones al sureste de México*, colección Jaguar UNICACH 1ª edición 2009 pp. 197-273
21. Rubio Martínez Baltasar, 1994, *Introducción a la Ingeniería de la fibra óptica*, Ed. Rama, pp. 23-59
22. Daniel Malacara, 1989, *Óptica básica*, CFE SEP, 1ª Edición, pp.23- 762
23. Clair N. Sawyer. Perry L. McCarty, Gene F Parkin, 2001, *Química para ingeniería ambiental*, 4ª Edición, Ed. Mc Graw Hill,
24. Michel Grutter y Roberto Basaldud, 2006, *Técnicas ópticas de percepción remota para la caracterización de gases atmosféricos*, *Contaminación Atmosférica V*, pp. 91-117
25. Platt U., 1999, *Modern Methods of the Measurement of Atmospheric Trace Gases*, Physical Chemistry; pp.5409-5415
26. Molina L. T., Molina M. J., 1986, *Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185- to 350-nm Wavelength Range*, Journal of Geophysical Research, Vol. 91, No. D13, pp. 14501-14508
27. Chance K. V., Burrows J. P., Perner D., Schneider W., 1997, *Satellite Measurements of Atmospheric Ozone Profiles, Including Tropospheric Ozone, from Ultra-Violet/Visible Measurements in the Nadir Geometry: A Potential Method to Retrieve Tropospheric Ozone*, Journal of Quantum Spectroscopy Radiative Transfer Vol. 57. No. 4, pp. 467-476

28. Brohede Samuel, 2002, *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, Department of Radio and Space Science, Course Atmospheric Chemistry, University of Chalmers, Sweden