

MEDICIÓN REMOTA DE OZONO EN TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS, MÉXICO, UTILIZANDO LA TÉCNICA DOAS*

OZONE REMOTE MEASUREMENT IN TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS, MEXICO, USING THE DOAS TECHNIQUE*

C. GARCÍA-LARA^{a†}, H. NÁJERA AGUILAR^a, J. CAMAS-ANZUETO^b AND S. MENDOZA-VAZQUEZ^c

a) Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, Facultad de Ingenierías, México. carlosmg110@gmail.com†

b) Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, México, jorgecamas@hotmail.com

c) Universidad Autónoma de Chiapas, Centro de Estudios en Física y Matemáticas Básicas y Aplicadas, México, smendoza@unach.mx

† autor para la correspondencia.

(Recibido 13/4/2012; Aceptado 26/4/2013)

Se presenta una breve descripción de un sistema de monitoreo remoto de contaminantes basado en espectroscopia por absorción óptica diferencial pasiva, la cual permite detectar trazas de contaminantes presentes en la atmósfera. Este sistema fue colocado en las instalaciones de ciudad universitaria de la UNICACH, monitoreando una extensión lineal de aproximadamente 2.9 km, se determinó la concentración de ozono presente en la zona de estudio, evaluando además la influencia de las condiciones climáticas con los resultados obtenidos, al final se realizó una comparación con un sistema de detección comercial utilizado por la SEMAVIH, dependencia del gobierno, observando una buena correlación entre ellos.

A brief description of a remote pollutants monitoring system based on passive differential optical absorption spectroscopy, which detects atmospheric trace gases is presented. This system was placed in the UNICACH campus facilities for monitoring a linear extension approximately 2.9 km. It was determined the concentration of ozone in the area of interest, also evaluating the influence of climatic conditions in the obtained results which finally were compared with a detection system used by the government dependence SEMAVIH, observing a good correlation between them.

PACS: Spectrometers visible and ultraviolet, 07.60.Rd, Optical absorption in atmosphere, 42.68.Ay, 92.60.Ta, Instruments for measurement of pollution, 07.88._y, Optical devices for remote sensing, 42.79.Qx

INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire debido a actividades antropogénicas puede ocasionar serios problemas ambientales y de salud [1]. Las emisiones producidas por el tráfico diario de vehículos están entre las mayores fuentes antropogénicas de emisión de contaminantes a la atmósfera. Componentes volátiles y óxidos nitrosos (NO_x) son algunos de los componentes de estas emisiones, los cuales son parte importante en la formación de ozono. La capa de ozono, componente muy pequeña de la atmósfera, desempeña un papel importante en la físico-química de la atmósfera, esta envuelta en la atenuación directa de la radiación solar, especialmente en el rango de longitudes de onda del UV, además de estar involucrada en diferentes procesos de foto-disociación relacionados a la producción de oxígeno. Esta reacción de fotólisis desarrollada con radiaciones de longitud de onda cortas ($\lambda < 310 \text{ nm}$) es particularmente importante debido a la producción de radicales O, que interactúan con moléculas tales como H_2O , CH_4 , hidrocarburos y produce radicales OH que influyen en toda la química atmosférica. El ozono presenta absorción en toda la región espectral UV-Visible [2], desde la banda Hartley en el UV, pasando por las bandas Huggins y Chappuis en el UV

cercano y visible, hasta la banda Wulf en el infrarrojo cercano. Particularmente, en la banda Hartley (200-320 nm), diferentes laboratorios presentan acuerdos de alrededor de 1-2%, en donde el efecto de la temperatura es débil [3], llegándose a observar ningún efecto dependiente de la temperatura a 210 nm.

El entendimiento y mitigación de la contaminación del aire requiere la aplicación de elaborados modelos para volumen finito, los cuales son realizados con una resolución horizontal de aproximadamente 1.5 km para áreas urbanas [4]. Técnicas de medición remotas [5], como la de espectroscopia por absorción óptica diferencial (DOAS) [6], la cual se basa en la diferencia entre absorciones a dos diferentes longitudes de onda, transformada rápida de Fourier en el infrarrojo (FTIR) y espectroscopia por absorción de un diodo láser sintonizado (TDLAS), proveen directamente la concentración promedio de diferentes gases traza. Sin embargo, estas técnicas espectroscópicas tienen limitaciones intrínsecas, la técnica DOAS esta restringida a pocas especies que tienen relativamente estrechas, las bandas de transición altamente estructuradas. El requerimiento de compactación de sistemas FTIR usualmente implica una resolución espectral baja, lo cual limita su selectividad, además de distancias de absorción usualmente pequeñas, menores a 200 m, que pueden ocasionar

* Artículos presentados en el VII Taller internacional TECNOLÁSER y III Reunión de Óptica, Vida y Patrimonio (La Habana, abril de 2012)

una baja sensibilidad. Los sistemas TDLAS operan con una resolución espectral alta pero son apenas sintonizables [7].

No obstante, la técnica DOAS puede detectar y medir gases traza como ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, óxidos de halógeno y diferentes hidrocarburos. Puede utilizar fuentes continuas de luz natural (sol, luna, etc.) o artificial (láser). Debido a sus rasgos característicos de absorción es posible medir diferentes gases traza simultáneamente [8].

La propuesta de este trabajo es determinar la concentración de ozono presente en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, México, utilizando un arreglo DOAS con una longitud de camino óptico de 3 km aproximadamente.

METODOLOGÍA

La técnica utilizada fue del tipo DOAS pasivo utilizando como fuente de iluminación la luz solar. Utilizando un análisis DOAS al espectro obtenido se puede obtener la concentración del gas traza deseada a lo largo de un segmento de longitud conocida. En un arreglo típico un haz de luz blanca, emitida por un telescopio, viaja a través de la atmósfera hasta un reflector y es devuelta al telescopio [9]. Los patrones de absorción de la luz recibida permiten determinar la concentración de los gases traza a lo largo del recorrido de la luz. La absorción de esta radiación esta definida por la ley de Beer-Lambert

$$I = I_o \exp(-L\sigma(\lambda)c) \quad (1)$$

donde $I_o(\lambda)$ es la intensidad de la luz sin la presencia de ningún contaminante, $I(\lambda)$ es la intensidad de la luz después de pasar a través de un medio, viajando una distancia L , c representa la concentración de las especies a ser medidas, $\sigma(\lambda)$ representa la sección transversal de la absorción a una longitud de onda λ . La concentración c , puede ser determinada a partir de la razón entre las intensidades de entrada y salida del medio a ser evaluado

$$c = \frac{\ln(I_o(\lambda)/I(\lambda))}{\sigma(\lambda)L} = \frac{D}{\sigma(\lambda)L} \quad (2)$$

donde D , es conocida como la densidad óptica de una capa de una especie dada [10].

Para el caso de un sistema DOAS pasivo con condiciones iniciales de absorción débil, resolución espectral baja y una fuente de luz estructurada, se tiene que la razón de intensidades esta dada por:

$$\ln\left(\frac{I^*(\lambda, L)}{I_o^*}\right) = \frac{\sum_j c_j L \ln\left[\frac{\int_{-\Delta\lambda}^{\Delta\lambda} I'_0(\lambda - \lambda', L) \exp(\sigma'_j(\lambda - \lambda')) H(\lambda') d\lambda'}{\int_{-\Delta\lambda}^{\Delta\lambda} I'_0(\lambda - \lambda', L) H(\lambda') d\lambda'}\right]}{D} \quad (3)$$

donde $H(\lambda)$, representa la función propia del instrumento de medición.

ARREGLO EXPERIMENTAL

Para la medición remota de contaminantes atmosféricos se utilizó un telescopio refractor acromático marca MEADE modelo ETX-80AT, el cual cuenta con un ocular, encargado de amplificar la imagen formada por el objetivo, además de un espectrofotómetro UV, marca BW TEK, modelo BRC112E con una resolución de 1 nm, el cual abarca las longitudes de onda específicas para el monitoreo de ozono, O_3 (150-450 nm). 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.

El estudio se realizó en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, localizada en la Depresión Central de Chiapas, la cual está compuesta por un valle, limitada al sur y norte por dos elevaciones orográficas, en una de estas se encuentra la UNICACH y sitio de instalación del sistema DOAS, el sitio de estudio se determinó debido a la afluencia de automóviles presentes en la zona centro tomando como referencia la pared de un edificio y considerando que la radiación reflejada por este, es mucho mayor que aquella debida a la dispersión de la luz solar, el edificio seleccionado está ubicado a una distancia del instrumento de 2.93 km, con latitud $16^{\circ}45'14.38''N$, longitud: $93^{\circ}7'3.87''O$. Una vez definido el sitio se procedió a tomar la medición con el arreglo experimental.

El telescopio permitió aislar la zona bajo análisis y recolectar la luz que va desde el área de estudio a la estación de monitoreo, posteriormente esta información fue enviada a través de fibra óptica hasta el espectrofotómetro, el cual proporcionó información del espectro de absorción del medio. Estas mediciones se realizaron para calcular la razón de intensidades, y a continuación se procedió a la determinación del ozono tomando como referencia su sección transversal, la cual, como ya se mencionó, es una característica propia de cada especie a estudiar. Además de lo anterior se realizaron mediciones de la luz proveniente del zenit, la cual se adoptó como haz de referencia, considerando que en la posición en que se encontraba el instrumento de medición no existía presencia de contaminantes.

RESULTADOS

La zona de monitoreo propuesta fue elegida debido a la posición privilegiada de la UNICACH que permite un campo de visibilidad amplio de esa zona, la importancia del tránsito vehicular que tiene y a la forma característica de la ciudad en la que puede haber una mayor formación de contaminantes en la zona, 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 la 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 actividad comercial que ahí se tiene y en el tercer horario debido al término de actividades laborales y escolares. En las figuras 1-3, se presenta la información obtenida del espectro de absorción medida en la trayectoria de análisis, expresada en unidades arbitrarias (u.a.), en función de los días de muestreo, además se pueden observar los márgenes de error correspondientes a diversos factores presentes en la zona de estudio.

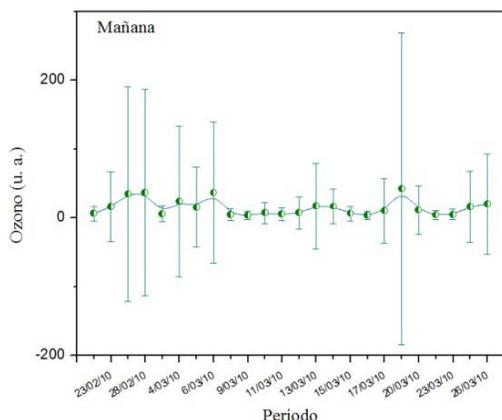


Figura 1. Espectro obtenido en la zona de estudio a las 8 A.M. durante el periodo de evaluación.

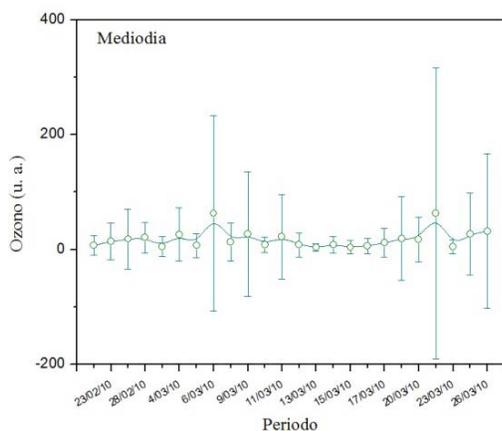


Figura 2. Espectro correspondiente a las 12 P.M. durante el periodo de evaluación.

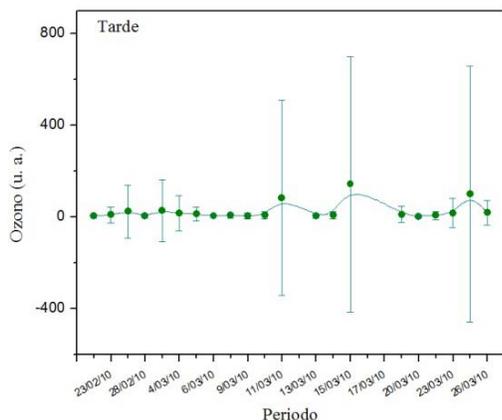


Figura 3. Espectro resultante del estudio realizado a las 3 P.M. durante el periodo de evaluación.

Considerando la ubicación del instrumento y del edificio relativo a la fuente de emisión, y tomando en cuenta que el edificio se encuentra dentro de la zona considerada como contaminada, se debe asumir una absorción adicional, debido a que la luz primero encuentra a los contaminantes antes que al edificio. Otros errores pueden deberse a gradientes horizontales de concentración de gases traza presentes en la trayectoria de estudio, así como diferencias en las condiciones de transferencia de radiación, debido por ejemplo a zonas de nubes. Normalmente, los errores resultantes son difíciles de cuantificar, pero una estimación general puede ser dada por la medición misma, esto es comparando las mediciones a diferentes distancias del edificio. En general puede ser considerado que los efectos de gradientes espaciales tienden a ser pequeños si la trayectoria de análisis es grande.

Valores negativos en las graficas indican que la concentración de O_3 entre el instrumento y el edificio es baja, además de que la cantidad de este contaminante alrededor del instrumento (durante el tiempo de medición del espectro de referencia) fue mucho mayor que sobre la trayectoria.

CONCLUSIONES

Se reportan mediciones de O_3 en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, México, aplicando el método DOAS pasivo. Conforme a los resultados obtenidos en las mediciones realizadas se encuentra que existe cierta aproximación entre las mediciones realizadas con técnicas convencionales (puntual) y el DOAS (trayectoria). Las diferencias 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_3) 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*. Esta 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. Cabe señalar que 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.

AGRADECIMIENTOS

A la SEMAVIHN por su apoyo en la realización de esta investigación, facilitando datos de contaminantes monitoreados en la zona de estudio.

-
- [1] J. Colls, *Air pollution*, 2nd Ed. (Clay's library of health and the environment, Spon. London, 2002), p. 592.
[2] J. Orphal, K. Chance, J. Quan. Spec. Rad. Trans. **82**, 491, (2003).
[3] J. Malicet, D. Daumont, J. Charbonnier, C. Parisse,

- A. Chakir and J. Brion, *J. Atmos. Chem.* **21**, 263, (1995)
[4] O. Couach, I. Balin, R. Jiménez, P. Ristori, S. Perego, F. Kirchner, V. Simeonov, B. Calpini, H. Van den Bergh, *Atmos Chem and Phys* **3**, 549 (2003).
[5] M. W. Sigrist, *Air monitoring by spectroscopy techniques*, 1st Ed. (John Wiley & Sons, New York, 1994), p. 531.
[6] J. Stutz, U. Platt, *Appl. Optics* **35**, 6041 (1996).
[7] R. Jiménez, M. Taslakov, V. Simeonov, B. Calpini, F. Jeanneret, D. Hofstetter, M. Beck, J. Faist, H. Van den Bergh, *Appl. Phys. B* **78**, 249 (2004).
[8] I. Pundt, *Anal. Bioanal. Chem.* **385**, 18 (2006)
[9] H. Axelsson, B. Galle, K. Gustavsson, P. Regnarsson, M. Rudin, *Digest of Top Meet. Opt. Remote Sens. Atmos., Opt. Soc. Am.* **4**, 641 (1990).
[10] U. Platt, J. Stutz, *Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications*, 1st Ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2008), p. 597