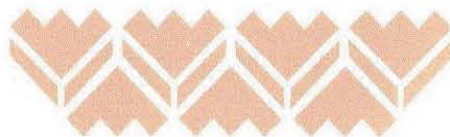


CONTAMINACIÓN

ATMOS FÉRICA

V



*Leopoldo García-Colín Scherer
y Juan Rubén Varela Ham
(compiladores)*



El Colegio Nacional

TD883
C653 Contaminación atmosférica V / Leopoldo García-Colín Scherer y
2006 Juan Rubén Varela Ham, compiladores . – México, D.F.
: El Colegio Nacional, 2006.

264 p.
ISBN 970-640-303-5

Obra basada en los materiales del V Simposio de Contaminación Atmosférica,
celebrado los días 19-21 de julio de 2005 en la sede del Colegio Nacional—p. vii

I. Aire—Contaminación—Congresos 2. Aire—Contaminación

—México—Congresos. I. García-Colín Scherer, Leopoldo, comp.

. II. Varela Ham, Juan Rubén, comp. III. El Colegio Nacional.

IV. Simposio de Contaminación Atmosférica (5 : 2005 : El Colegio Nacional)

Coordinación Editorial: Rosa Campos de la Rosa

Primera edición: 2006

D. R. © 2006. EL COLEGIO NACIONAL
Luis González Obregón núm. 23, Centro Histórico
C. P. 06020, México, D. F.
Teléfonos 57 89 43 30, 57 02 18 78 Fax 57 02 17 79

ISBN: 970-640-303-5

Impreso y hecho en México
Printed and made in Mexico

Correo electrónico: colnal@mx.inter.net
Página: <http://www.colegionacional.org.mx>

Contenido

Prólogo	vii
La fotocatalisis heterogénea: una alternativa promisoria para combatir la contaminación ambiental J. R. GÓMEZ ROMERO, J. A. PEDRAZA AVELLA, S. CASTILLO CERVANTES Y M. MORÁN PINEDA	1
Determinación teórica de mecanismos y parámetros cinéticos de reacciones troposféricas V. H. UC ROSAS, R. CARTAS-ROSADO, M. FRANCISCO-MÁRQUEZ, A. GALANO, J. R. ÁLVAREZ-IDABOY Y A. VIVIER-BUNGE29
Caracterización química de hidrocarburos policíclicos aromáticos en fuentes de emisión y en la atmósfera V. MUGICA-ÁLVAREZ59
Técnicas ópticas de percepción remota para la caracterización de gases atmosféricos M. GRUTTER Y R. BASALDUD	91
Influencia de la contaminación atmosférica de la zona metropolitana de la Ciudad de México en tres sitios perimetrales T. CASTRO Y A. SALCIDO	119

Comentarios acerca del ciclo del ozono en la estratosfera E. PÉREZ-CHAVELA, F. J. URIBE, R. M. VELASCO	145
Formación de amoniaco y óxido nitroso en convertidores catalíticos de automóviles: un problema severo de contaminación secundaria I. MEJÍA-CENTENO, A. MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ Y G. A. FUENTES	181
Eliminación de compuestos orgánicos volátiles por catalizadores promovidos con cerio: efecto del oxígeno superficial H. PÉREZ-PASTENES Y T. VIVEROS GARCÍA	195
Aerosoles atmosféricos: modelos computacionales a escala global M. A. RODRÍGUEZ	211
Preliminary study of estimation of ozone concentration distribution in Mexico City M. SAITO, S. WAKAMATSU	247
Nota de los editores	262

Prólogo

El primer simposio de contaminación atmosférica se realizó en mayo de 1995, teniendo como sede El Colegio Nacional. En esa ocasión, los organizadores no teníamos idea del impacto que tendrían los eventos posteriores. A diez años de aquella fecha, el V Simposio es ahora una realidad que refleja un creciente interés en los problemas ambientales de nuestro país. A lo largo de estos años, hemos visto crecer el número de programas de posgrado en diversas universidades mexicanas y del extranjero. También hemos percibido un discreto avance en las técnicas de medición y de modelación de las condiciones ambientales.

El objetivo de estos simposios ha sido desde el principio, el de fomentar la discusión entre académicos sobre temas relacionados con el estudio de la contaminación atmosférica. El intercambio de información y la cooperación entre diversos grupos, ha sido también la constante preocupación de los organizadores de este evento cuya periodicidad ha sido aproximadamente de un evento cada dos años. De esta manera, el segundo simposio se llevó a cabo en las instalaciones del Campus Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana en noviembre de 1996. Al igual que el V simposio celebrado los días 19, 20 y 21 de julio de 2005, el tercero (julio de 2000) y cuarto (noviembre de 2002) tuvieron como sede nuevamente El Colegio Nacional.

A diez años del primer evento, hemos presenciado experiencias interesantes en el ámbito académico dignas de señalar. Sobresalen las acciones de apoyo del gobierno Japonés a través de la Agencia Internacional de Cooperación del Japón, que durante cerca de siete años financiaron proyectos de investigación ambiental en México. También es notoria la participación de sus expertos en la formación de recursos humanos en el país.

En abril de 2003, los doctores Mario y Luisa Molina se interesaron en la contaminación atmosférica de la Ciudad de México implementando una intensa campaña de mediciones en toda el área metropolitana (MCMA-2003). Para ello, invitaron a diversos investigadores de universidades de los Estados Unidos y otras partes del mundo. Algunos resultados obtenidos en ese estudio se dieron a conocer en el transcurso del evento.

Como organizadores del simposio hemos aprendido también que es notoriamente importante la participación general de la comunidad académica. Los primeros dos eventos fueron realizados por conferencias invitadas, pero desde el tercer simposio a la fecha, hemos abierto convocatorias para recibir carteles, cuyos resúmenes in extenso, se han publicado en una edición especial de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Nos complace el hecho de saber que el poder de convocatoria del comité organizador va en aumento; para este evento contamos con la presencia de académicos de diversos estados del país y del extranjero. Es notoria la participación de instituciones del Distrito Federal, Chihuahua, Sonora, Puebla, Michoacán, Estado de México, Estado de Morelos, Nuevo León, Baja California, así como de un número considerable de instituciones extranjeras. Esta participación nos llena de satisfacción, pero aún no es suficiente para nuestros propósitos. Todavía tenemos

la necesidad de influir en los estados del sureste del país, de donde no tenemos ninguna participación.

Nos hemos percatado que la principal atención de la comunidad científica está centrada en el estudio de partículas suspendidas, especialmente aquellas cuyos tamaños no rebasan los 2.5 micrómetros de diámetro. También la química cuántica, la cinética de reacciones con compuestos orgánicos volátiles (VOC) y la catálisis están presentes. En monitoreo, tuvimos la activa participación de la Dirección de Monitoreo Atmosférico de la SMA-GDF.

Otro tema importante que estuvo presente fue el estudio de emisiones contaminantes. Al parecer la comunidad está regresando sus pasos para revisar estimaciones anteriores y establecer de manera definitiva y contundente los factores de emisión. Cabe señalar que dichos factores habían sido estimados de manera por demás somera.

Esta edición contiene los trabajos en extenso de diez conferencias magistrales que fueron presentadas en los tres días del evento.

Finalmente, como organizadores de este V Simposio queremos manifestar nuestro profundo agradecimiento a todo el personal administrativo y técnico de El Colegio Nacional por su impecable y valiosa colaboración en el desarrollo del mismo. Queremos agradecer también a Cristina Ortiz por su invaluable labor de apoyo en la logística para la realización del evento.

LEOPOLDO GARCÍA-COLÍN SCHERER
JUAN RUBÉN VARELA HAM

México, D. F., abril de 2006

Técnicas ópticas de percepción remota para la caracterización de gases atmosféricos

M. GRUTTER Y R. BASALDUD
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria
04510, México, D. F.
grutter@servidor.unam.mx

RESUMEN

Las emisiones industriales de grandes cantidades de gases contaminantes pueden producir graves consecuencias ambientales. Para poder cumplir con las normatividades requeridas, existe un interés muy grande en contar con técnicas que puedan medir estas emisiones. Las técnicas espectroscópicas de percepción remota resultan muy atractivas para el estudio de la composición química de nubes de gases contaminantes en la atmósfera. Éstas utilizan la absorción o emisión de radiación electromagnética por la materia para estudiar sus propiedades físicas y determinar su composición química. Debido a que cada estructura molecular posee características peculiares en el espectro, éstas pueden ser identificadas y analizadas selectivamente tanto en el rango infrarrojo como ultravioleta. En este trabajo se describirán cuatro esquemas utilizados en el laboratorio de espectroscopía del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM para

diferentes aplicaciones atmosféricas y se presentarán algunos ejemplos de los resultados obtenidos. En particular, se hará énfasis en las técnicas pasivas por su novedad, gran potencial y utilidad para estudios relacionados en el futuro.

1. INTRODUCCIÓN

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_i), con los coeficientes de absorción (σ_i) 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:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-L\sigma_i(\lambda)c_i} \quad (1)$$

Este principio es explotado por la espectroscopía en el infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) y la espectroscopía óptica por absorción diferencial (DOAS) para la detección de gases en la atmósfera. Estas técnicas operan en las regiones del infrarrojo y ultravioleta, respectivamente, y pueden ser empleadas tanto en la configuración activa como pasiva. Para entender la diferencia entre estas metodologías, en la figura 1 se presentan conceptualmente las distintas maneras de operar los equipos FTIR y DOAS. En la configuración activa (cuadros A y B), se provee con una fuente artificial de radiación. Esto se logra, por ejemplo, con un filamento caliente (1,500 K) para la producción de radiación infrarroja o una lámpara

de descarga de xenón para la región ultravioleta. Esta radiación es direccionada hacia el receptor por medio de un telescopio transmisor. Por otro lado, en la configuración pasiva (cuadros C y D), la radiación proviene de fuentes naturales, como pueden ser el calor de un cuerpo o la radiación solar dispersada por la misma atmósfera.

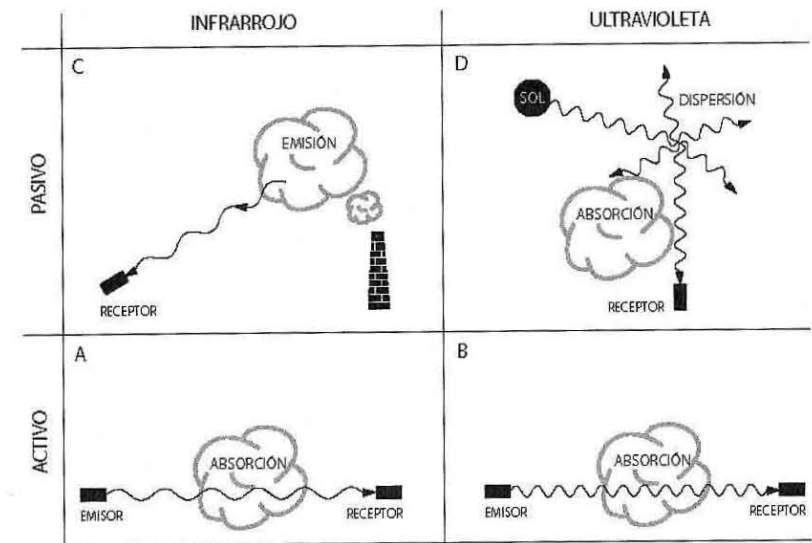


Figura 1. Esquemas para la determinación de la composición química de gases contaminantes mediante técnicas ópticas de percepción remota. Mediciones de superficie activas en el **A** infrarrojo y en el **B** ultravioleta, proporcionando la radiación mediante fuentes sintéticas. Mediciones pasivas en el **C** infrarrojo y en el **D** ultravioleta, en donde la radiación proviene de fuentes naturales como pueden ser el calor de un cuerpo o la radiación solar dispersada.

Tanto el FTIR como el DOAS requieren de un adecuado procesamiento computacional para poder obtener las concentraciones a partir de los espectros medidos. Aunque en esta contribución se limita la discusión a las observaciones del suelo, ambas metodologías están siendo cada vez más utilizadas para realizar estudios desde otras plataformas como son los aviones, satélites y naves de exploración espacial.

Expresada en términos de los límites de detección para cada contaminante, la sensibilidad de las técnicas depende de varios parámetros como el coeficiente de absorción del gas, el espesor de la muestra o longitud del paso óptico, la resolución espectral, la sensibilidad del instrumento, así como del tiempo de adquisición.

Aunque los coeficientes de absorción son propiedades intrínsecas de los compuestos a ser analizados, la sensibilidad y selectividad se pueden optimizar controlando los parámetros instrumentales y recurriendo a métodos de evaluación y manipulación de espectros cada vez más sofisticados.

La resolución espectral es un parámetro importante en un análisis multicomponente, ya que aumentándola se mejora la selectividad de los gases hasta que se consigue alcanzar el ancho natural de las bandas o líneas de absorción en condiciones atmosféricas. Por otro lado, el reducir la resolución espectral permite aumentar la relación señal/ruido y mejorando así tanto los límites de detección como los tiempos de adquisición.

2. METODOLOGÍAS

2.1. *Percepción remota activa*

A. *FTIR en trayectoria abierta.* El esquema representado en el cuadro A de la figura 1 representa una medición activa de percepción remota con un espectrómetro FTIR (*Fourier Transform Infrared*, por sus siglas en inglés), como se ha venido haciendo en el laboratorio de espectroscopía del Centro de Ciencias de la Atmósfera, desde finales de 2001. La técnica está basada en la medición de las absorciones en el infrarrojo que las moléculas exhiben, debido a transiciones en su energía vibracional y rotacional. La técnica ha sido descrita detalladamente en un capítulo del tomo anterior a esta publicación titulado “Percepción remota de contaminantes mediante espectroscopía FTIR” [1], por lo que se recomienda al lector acudir a esta fuente.

En breve, la radiación infrarroja producida por un filamento caliente es modulada por un interferómetro y enviada horizontalmente a través de la atmósfera (100-500m) con un telescopio tipo Cassegrain. El telescopio receptor es idéntico al transmisor y su función es coleccionar la radiación enfocándola a un detector enfriado a 77 K. La señal que se produce a partir de cada barrido del interferómetro es enviada a un sistema de adquisición donde es digitalizada y convertida al dominio espectral mediante una transformada de Fourier rápida (FFT). Los espectros son promediados durante típicamente cinco minutos para mejorar la relación señal/ruido y almacenados para su procesamiento ya sea en tiempo real o en un análisis posterior. Éste consiste en determinar las concentraciones de más de una docena de gases simultáneamente a partir de la intensidad registrada de sus absorciones características en el espectro. Una descripción más descriptiva del arreglo óptico así como del método analítico ha sido presentada con anterioridad [2].

La técnica de FTIR en trayectoria abierta ha dado lugar a muchos estudios relacionados con la caracterización de gases traza en la Ciudad de México. La técnica ha sido exitosa en la medición continua de algunos hidrocarburos como el etano, propano, etileno y acetileno al obtener algunas correlaciones con el monóxido de carbono emitido por fuentes vehiculares [2]. La determinación de formaldehído mediante FTIR [3] ha sido comparada con métodos químicos que colectan la muestra en cartuchos impregnados con DNPH para posteriormente ser analizadas con HPLC. Los resultados de este estudio demuestran que el método químico es confiable y se desvía de la determinación espectroscópica únicamente en condiciones de bajas temperaturas y altas humedades relativas.

En resumen, FTIR en trayectoria abierta es una herramienta útil y confiable para el monitoreo de concentraciones ambientales de una amplia variedad de gases. Continua y simultáneamente con esta técnica se pueden registrar las concentraciones integradas en una extensa área de estudio de por ejemplo el CO, CO₂, CH₄, NO, N₂O, NH₃, HNO₃, O₃, HCHO, y algunos hidrocarburos.

B. DOAS en trayectoria abierta. La técnica DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) por sus siglas en inglés, es un método ampliamente empleado para la medición de gases atmosféricos, debido a que los coeficientes de absorción para una buena cantidad de gases (O₃, SO₂ y NO₂, hidrocarburos aromáticos, etc.) son relativamente altos en el UV/visible. A pesar de que sus estructuras de absorción en el UV/VIS han sido conocidas por mucho tiempo, sólo recientemente ha sido posible utilizar estos conocimientos para realizar mediciones confiables y precisas en la atmósfera mediante la técnica DOAS [4].

Desde su desarrollo por U. Platt y D. Perner a finales de los setentas del siglo pasado [5], la técnica ha tenido

avances considerables que le han permitido obtener límites de detección comparables a aquellos obtenidos con otros métodos analíticos como con la cromatografía de gases. Como ejemplo de esto, recientemente se reportó por primera vez la detección de la molécula de glioxal en el *smog* fotoquímico de la Ciudad de México [6] mediante la técnica DOAS. En algunos casos, DOAS puede alcanzar mejor una selectividad como es en el caso de la separación entre el p- y m-xileno [7]. Además, mientras otras técnicas dependen de muestreos y análisis posteriores en el laboratorio con el riesgo de causar interferencias y pérdidas para algunos de los gases, el DOAS por medir *in situ*, ha demostrado ser muy útil para la medición de especies inestables y radicales libres como son el OH, HO₂, HONO, NO₃, etc.

En general, la técnica DOAS se basa en el análisis espectral de la banda ancha que es transmitida a través de una trayectoria y se diferencia de una medición espectral de laboratorio en el UV/VIS, debido a que el espectro de fondo (I_0 en la ecuación 1) no puede ser medido experimentalmente en la atmósfera. Por consiguiente, el análisis consiste en estudiar la “absorción diferencial” de las especies. Esta cantidad puede ser definida como una parte de la absorción total de alguna molécula la cual varía rápidamente con la longitud de onda (λ), como mostraremos más adelante.

La extinción de la radiación en la atmósfera se puede dividir en varios componentes. Aquella producida por la dispersión por moléculas (Raleigh) o partículas suspendidas (Mie) varía lentamente con la longitud de onda en comparación con las variaciones producidas por la absorción molecular. La absorción misma de cada molécula $\sigma_i(\lambda)$, comúnmente expresada como la sección transversal por tener unidades de área [$\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$], es una

característica propia de cada especie y puede igualmente ser dividida en sus componentes de variación lenta $\sigma_{io}(\lambda)$ y rápida $\sigma_i'(\lambda)$.

$$\sigma(\lambda) = \sigma_{io}(\lambda) + \sigma_i'(\lambda). \quad (2)$$

Para el análisis de la absorción diferencial va a ser este parámetro $\sigma_i'(\lambda)$ el que va a ser utilizado para determinar la concentración del compuesto i en un rango espectral determinado. La separación de estos componentes se realiza mediante la manipulación del espectro aplicando filtros matemáticos, y en donde el término $\sigma_{io}(\lambda)$ de la ecuación (2) puede ser contemplado como la suma de todos los procesos de variación lenta. En cuanto a los ajustes necesarios para encontrar los factores de escalamiento de los espectros de referencia, manipulados de la misma manera que los espectros medidos, se acude a regresiones de mínimos cuadrados para calcular las concentraciones.

La técnica DOAS ha sido utilizada en la Ciudad de México y comparada con la de FTIR en la misma trayectoria abierta con respecto a las mediciones de O_3 y el SO_2 [1, 8]. También se han comparado las mediciones del HCHO con ambas técnicas [3] y los resultados fueron reportados para un periodo de 10 meses durante el 2003. En este estudio las concentraciones promedio mensuales que se reportan van desde 23.9 ppb en febrero hasta 12.7 ppb en octubre, con una concentración máxima registrada de 38.8 ppb. La correlación con el FTIR para estos tres gases resultó satisfactoria utilizando el DOAS marca Opsi Modelo AR500 perteneciente al SMA-GDF (Gobierno del Distrito Federal). Además, se han reportado resultados de benceno y tolueno con el mismo instrumento [9], en donde se encontraron concentraciones

promedio y máximas de 5.1 y 18.7 ppb para el benceno, y de 13.4 y 41.7 ppb para el tolueno, respectivamente, durante el periodo de febrero a mayo de 2003.

2.2. Percepción remota pasiva

C. FTIR por emisión. La percepción remota por FTIR pasivo consiste en el análisis de la radiación infrarroja que se emite y absorbe naturalmente por el ambiente, como pudiera ser en el caso del cuadro C de la figura 1. La presencia de gases contaminantes dentro del campo de vista del instrumento puede ser identificada si existe una diferencia entre la temperatura de fondo y de la nube de gas. La radiación IR se analiza espectroscópicamente para encontrar líneas de absorción y/o emisión características del gas de interés. Esta técnica está siendo cada vez más utilizada para la detección e identificación de nubes de gases contaminantes. A pesar de que la sensibilidad del FTIR pasivo puede ser varios órdenes de magnitud menor que en su configuración activa, su utilidad es muy amplia en aplicaciones como:

- La identificación de gases tóxicos en emisiones industriales.
- La observación de plumas de gas en chimeneas.
- El análisis de plumas volcánicas [10].
- La identificación de sustancias químicas en aplicaciones militares.
- La detección y vigilancia de accidentes, fugas de gas [11] y fuegos forestales.
- El análisis regulatorio de emisiones en aeronaves [12].

La radiación infrarroja que percibe el instrumento dentro de un campo de vista determinado puede ser descrito por la teoría de transferencia de radiación [13, 14]. Programas como el MODTRAN [15] aplican esta teoría para calcular la radiancia en condiciones determinadas. La extracción de las concentraciones de los espectros de radiancia medidos es un problema inverso y los procesos de absorción y emisión de cada una de las capas contempladas necesita de algunas simplificaciones. Estos procesos han sido descritos detalladamente por varios autores específicamente para la aplicación del FTIR pasivo [16, 17] con la intención de determinar la composición química de nubes de gas y emisiones de escape cualitativa y cuantitativamente. Con frecuencia en estos trabajos se emplean modelos de transferencia de tres capas como el que se presenta en la figura 2.

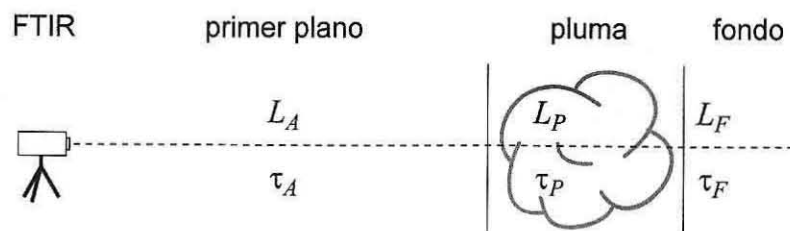


Figura 2. Modelo simple de tres capas para la transferencia de radiación observada por el sensor remoto FTIR pasivo.

La radiancia espectral $L(\tilde{\nu})$ observada por el instrumento puede ser estimada por la ecuación (3), donde $\tilde{\nu}$ es la frecuencia de la energía expresada en números de onda [cm^{-1}], L_F es la radiancia del fondo, pudiéndose tratar de una pared, los árboles o el mismo suelo; L_p es la

radiancia de la pluma o nube de gas y L_A es la radiancia de la capa correspondiente al espacio que se encuentra entre la pluma y el instrumento (primer plano). τ_F , τ_p y τ_A son las transmitancias correspondientes a cada capa, obteniendo un valor de 1 en el caso de un medio totalmente transparente y de 0 de un medio totalmente opaco. Todas las radiancias y transmitancias son naturalmente funciones de la frecuencia $\tilde{\nu}$.

$$L(\tilde{\nu}) = L_F \tau_p \tau_A + L_p \tau_A + L_A. \quad (3)$$

La radiancia del fondo L_F puede ser medida si el instrumento es apuntado en una dirección que apenas esté fuera de la pluma. La radiación emitida por la pluma L_p se puede estimar a partir de la radiancia de un cuerpo negro, $B(T_p)$, utilizando la ecuación de Planck y conociendo la temperatura de la pluma T_p . Esta temperatura se puede determinar si existen regiones en el espectro con absorción total debida a un gas (usualmente del vapor de agua), o a partir de la estructura rotacional de por ejemplo el CO_2 , cuya distribución varía con la temperatura. De esta manera, la radiancia se puede expresar de la siguiente forma:

$$L_p = B(T_p)(1 - \tau_p), \quad (4)$$

y lo mismo se puede asumir para L_A si se conoce la temperatura promedio del primer plano. Así, la ecuación (3) se puede expresar como:

$$L(\tilde{\nu}) = L_F \tau_p \tau_A + B_p(1 - \tau_p) + B_A(1 - \tau_A). \quad (5)$$

Es necesario realizar una calibración radiométrica del espectrómetro FTIR con una fuente precisa de radiación IR para poder medir la radiancia espectral (en $\text{W}/\text{m}^2 \text{sr cm}^{-1}$) de la atmósfera. Con esto la temperatura de brillantez $T_{Br}(\tilde{\nu})$ puede ser calculada al despejar la temperatura de la ecuación de Planck,

$$T_{Br}(\tilde{\nu}) = \left[\frac{hc\tilde{\nu}}{\ln\left(\frac{2hc^2\tilde{\nu}^3}{L(\tilde{\nu})} + 1\right)} \right] k, \quad (6)$$

donde $L(\tilde{\nu})$ es el único parámetro medido experimentalmente por el espectrómetro. h y k son las constantes de Planck y Boltzmann, respectivamente, c la velocidad de la luz y $\tilde{\nu}$ la frecuencia. La temperatura de brillantez resulta ser una función adecuada para identificar las firmas espectrales de los gases de interés, ya que para un cuerpo negro ideal o un fondo con poca variación espectral, $T_{Br}(\tilde{\nu})$ es constante. Las desviaciones de esta línea base en el espectro presentadas como absorciones (bandas hacia abajo) corresponden a una situación donde el fondo tiene una temperatura superior a la del gas de interés, y como emisiones (bandas hacia arriba) cuando la temperatura del fondo es inferior.

En la representación de $T_{Br}(\tilde{\nu})$ se aprecia claramente que aunque poco probable, si no existe una diferencia entre la temperatura de la nube y el fondo, no se podrá obtener información alguna de la composición de la misma. De la misma manera, entre mayor la diferencia entre las temperaturas, mayor será el rango dinámico y por consecuencia la sensibilidad para la detección de los gases.

Explicaciones de los parámetros que juegan un papel importante en la sensibilidad de la técnica y el procedimiento para estimar los límites de detección han sido presentadas detalladamente con anterioridad [16, 18]. Básicamente, el poder identificar las sustancias químicas con esta técnica, depende de los siguientes aspectos:

- la diferencia entre las temperaturas de la nube del gas y el fondo
- las concentraciones de los gases de interés c_i
- sus coeficientes de absorción σ_i
- la sensibilidad del instrumento
- el tiempo de medición.

Por este motivo, se busca tener fondos dentro del campo de vista de observación con altas diferencias de temperatura y con emisiones espectralmente constantes en el rango útil de trabajo, entre 800 a $1,200 \text{ cm}^{-1}$. Este aspecto garantizará un mejor resultado en la identificación de los gases contaminantes y la capacidad de cuantificarlos mediante la técnica de FTIR pasiva.

Recientemente el laboratorio de espectroscopía (CCA-UNAM) ha adquirido un espectrómetro FTIR marca Bruker, modelo OPAG 22, para la detección pasiva de contaminantes atmosféricos. Este instrumento tiene una resolución máxima de 0.5 cm^{-1} , óptica de ZnSe y un detector MCT con un sistema de ciclo cerrado para el enfriamiento (*cryo-cooler*). Los resultados de las primeras mediciones con esta técnica en la caracterización de emisiones de plantas termoeléctricas serán presentados próximamente.

D. DOAS pasivo. Para finalizar con la descripción de las metodologías esquemáticamente presentadas en la figura 1, la de DOAS pasivo (cuadro D) consiste en determinar la concentración integrada de un gas en particular en toda

la columna atmosférica. La radiación UV/visible dispersada por moléculas y partículas, observada comúnmente como el cielo azul, viaja su recorrido hasta la superficie donde puede ser colectada por un telescopio y analizada espectroscópicamente. Las características de absorción de ciertas moléculas pueden ser identificadas y analizadas con la técnica de absorción diferencial de una manera muy similar a la que fue descrita en la sección del DOAS activo (B). En la figura 3 presentamos dos esquemas en los que pueden operar los DOAS pasivos.

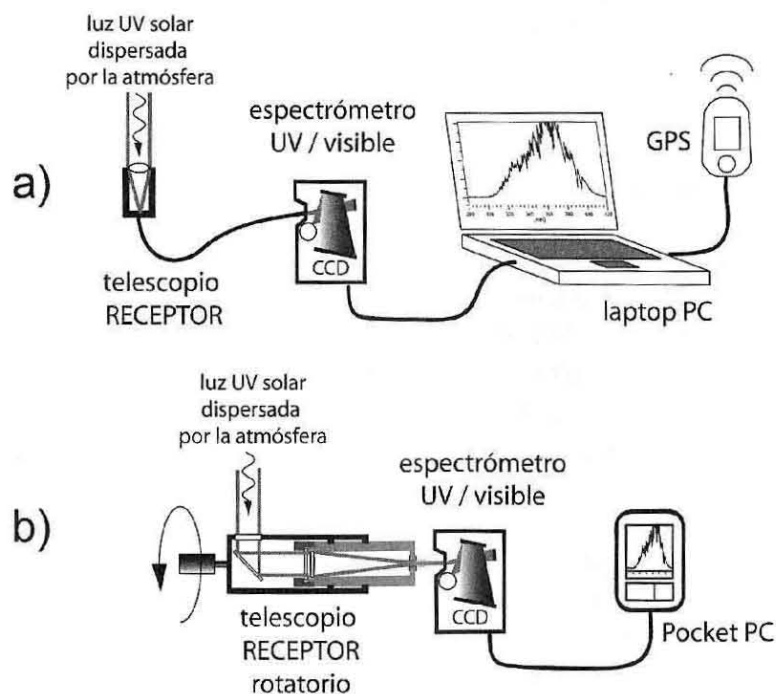


Figura 3. Esquemas de medición con DOAS pasivo para a) la realización de travesías sobre una plataforma móvil y b) para el barrido del ángulo de observación mediante un motor giratorio.

Con el arreglo a) se busca medir la concentración de columna mientras se recorre una distancia para poder, por ejemplo, cruzar por debajo una pluma o nube de gases contaminantes [19, 20]. El objetivo de esta estrategia es obtener la medición de una rebanada de la pluma que se dispersa perpendicularmente por encima del trayecto de medición. El conocimiento del número total de moléculas presentes en esa rebanada nos da la posibilidad de estimar su flujo, o tasa de emisión instantánea, si conocemos la velocidad de propagación de la pluma. Obligadamente para este tipo de estudio se necesita registrar la posición de cada adquisición con un receptor GPS, o alternativamente, circular el vehículo en línea recta y con velocidad constante.

El arreglo b) propone un esquema que busca el mismo objetivo pero desde un punto fijo [21]. La idea de esta configuración es que el telescopio apunte a un espejo a 45°, el cual al estar montado sobre un motor giratorio de pasos, va a estar cambiando el ángulo de observación continuamente. El propósito es obtener la medición de una rebanada de la pluma por cada revolución que realice el sistema de barrido; es similar a realizar una travesía con el arreglo a) si el plano de observación se coloca en dirección perpendicular a la propagación de la pluma. Este sistema se encuentra en calidad de prueba y aún no ha sido utilizado en condiciones reales de campo.

Los espectrómetros (Ocean Optics modelo USB2000) que utilizamos en los esquemas presentados en la figura 3 son muy compactos y cuentan con un detector CCD de 2,048 elementos, que en un rango de 280 a 420 nm, alcanzan una resolución espectral de por lo menos 0.5 nm. La radiación UV/vis que colecta un telescopio hecho en casa, cuyo propósito es de cerrar y paralelizar el campo de vista de observación, es transmitida vía una

fibra óptica al espectrómetro. Según la intensidad de radiación presente se regula el tiempo de exposición y promediación del detector. Los espectros de transmisión son continuamente almacenados para su análisis posterior.

Para la evaluación de los espectros se requiere que al menos se colecte un espectro oscuro (bloqueando la entrada de radiación al espectrómetro) y un espectro estando fuera de la pluma (pretendiéndose así que no exista absorción de los gases de interés) antes de empezar la medición continua. La sustracción del espectro oscuro de cada espectro medido garantiza eliminar el ruido de fondo generado por el instrumento.

En la parte superior de la figura 4 se aprecia un espectro típico de transmisión medido del cielo azul. A partir de éste se prosigue a su procesamiento para obtener la absorción diferencial. El fragmento que aparece en la mitad de la figura es el espectro de absorción diferencial que resulta del espectro de transmisión (arriba), y corresponde a la absorción de SO_2 medido por debajo de una pluma que contiene altas concentraciones de este gas. Finalmente, en la parte inferior de la figura, este espectro es comparado y ajustado con un espectro de referencia de SO_2 [22] para poder reportar la concentración de columna en unidades de ppm^*m . Los análisis de espectros fueron realizados con el programa DOASIS de la Universidad de Heidelberg.

Con la técnica de DOAS pasivo no solamente se pueden estimar las emisiones de fuentes puntuales de manera indirecta, sino que al realizar barridos ya sea en travesía o con el sistema giratorio (figura 3 a y b), se obtiene el perfil y distribución espacial de la pluma. Además, es posible realizar mediciones continuas de la concentración de columna de un contaminante desde un punto

fijo para así poderlas comparar con la concentración del mismo gas en la superficie (figura 6). Esto nos puede revelar aspectos interesantes sobre la evolución y dinámica de la nube del gas por encima del punto de observación.

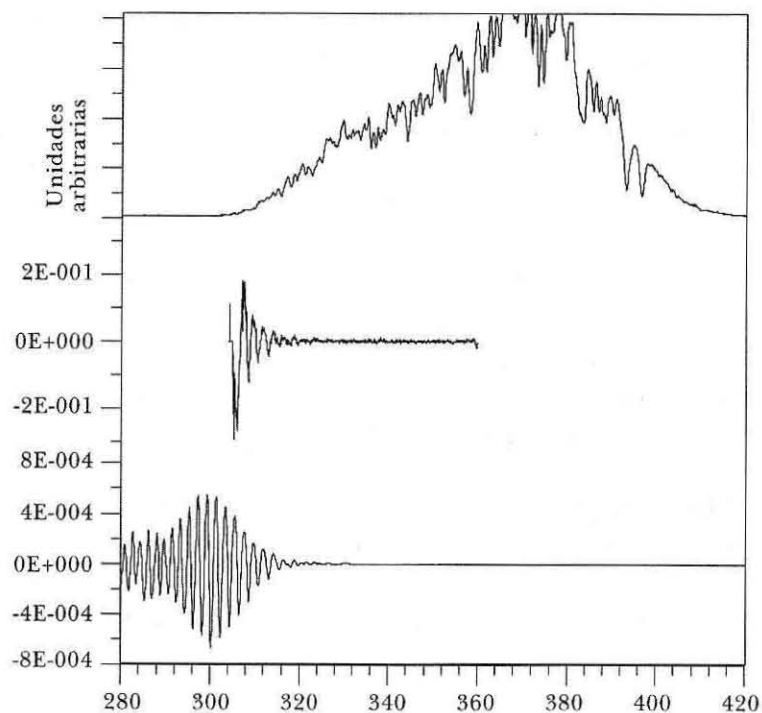


Figura 4. Arriba: espectro típico medido por el DOAS pasivo en la dirección del cielo azul. En medio: segmento del espectro procesado para obtener la absorción diferencial. Abajo: espectro de referencia del SO_2 [22] procesado y fijado en $1 \text{ ppm}^*\text{m}$ para la evaluación.

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las técnicas ópticas de percepción remota descritas aquí fueron puestas a prueba durante el mes de junio de 2004. El objetivo de estas mediciones fue caracterizar las emisiones de una de las mayores plantas de refinación de hidrocarburos del país, ubicada al sur del istmo de Tehuantepec, sobre la costa del océano Pacífico y a un costado de la ciudad de Salina Cruz, Oaxaca. La dinámica de la atmósfera y la evolución de estas emisiones ha sido descrita [23]. Las dos estrategias seguidas durante este estudio, en cuanto a las mediciones espectroscópicas de percepción remota, fueron dos:

1. Determinar la concentración de los gases en superficie y en la columna atmosférica simultáneamente desde un sitio fijo dentro de la ciudad, utilizando la técnica de FTIR en trayectoria y el DOAS pasivo apuntando al cenit, respectivamente.
2. Medir indirectamente las emisiones de SO_2 y NO_2 con la técnica de DOAS pasivo. Esto fue posible instalando el instrumento sobre una plataforma móvil y realizando travesías viento abajo de la fuente y por debajo de la pluma.

En el mapa de la figura 5 se aprecia la ubicación del sitio fijo de medición en donde se instaló el FTIR activo (flecha inferior) para obtener las concentraciones de superficie de una amplia variedad de gases dentro de la ciudad. El DOAS pasivo se encontraba colectando espectros de la luz dispersada del sol en dirección del cenit cerca de este sitio.

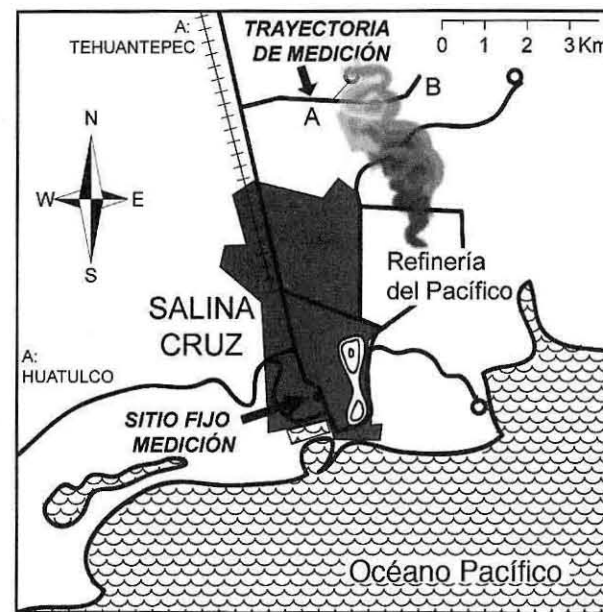


Figura 5. Mapa de Salina Cruz, Oaxaca, mostrando el sitio fijo de medición dentro de la ciudad y la trayectoria entre los puntos A y B utilizada para la determinación indirecta de emisiones.

Un ejemplo de las mediciones simultáneas de la concentración de SO_2 en la superficie (ppm) y en la columna atmosférica por encima del sitio de medición ($\text{ppm}^* \text{m}$) se presenta en la figura 6. El comportamiento de las curvas obtenidas por estas dos técnicas nos revela la presencia de una nube de gas contaminante proveniente de la refinería ubicada al NNE del sitio de medición. En este día, el viento empieza a cambiar de dirección a las 11 hrs. del Norte al Este, y finalmente se convierte en brisa de mar (del Sur) a partir de las 13 hrs. La medición de SO_2

en la columna atmosférica, al detectar la presencia de esta nube por segunda ocasión después de las 12 hrs., nos indica que una parte de esta masa de aire contaminada es recirculada hacia el continente. Además, se puede concluir que ésta viaja a cierta altura sobre la ciudad ya que el retorno de la masa de aire contaminada no se puede observar tan evidentemente en la medición de superficie.

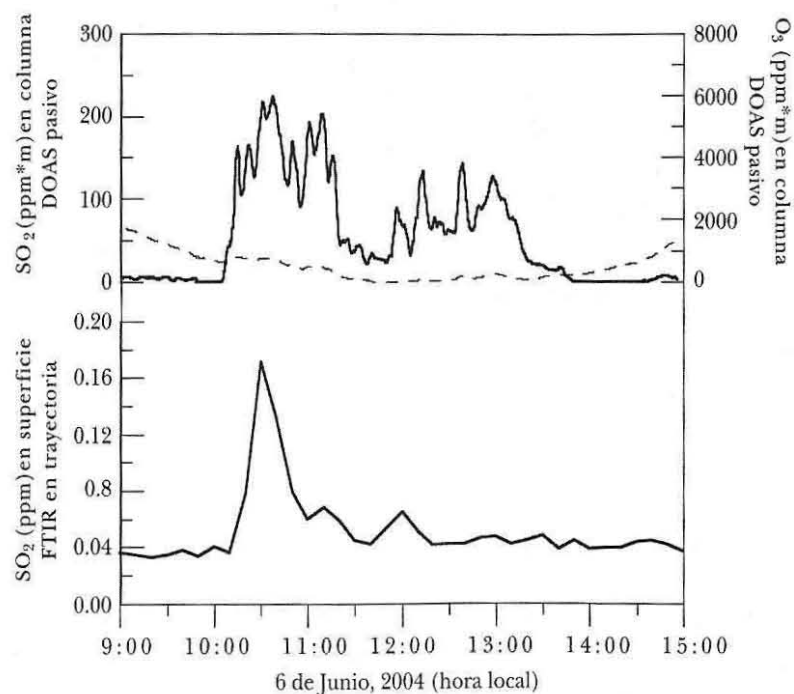


Figura 6. Medición simultánea de SO_2 en la superficie (FTIR activo) y en la columna atmosférica (DOAS pasivo) por encima del sitio fijo de medición en Salina Cruz. La curva punteada es la concentración de ozono en la columna atmosférica evaluada en la misma región espectral que el SO_2 .

Cabe mencionar que la concentración de ozono en la columna atmosférica, presentada como la línea punteada en la figura 6, fue evaluada para tomar en cuenta la interferencia durante la evaluación del bióxido de azufre y corresponde principalmente al ozono estratosférico. La tendencia de la curva observada no está relacionada a cambios tan marcados en su concentración como lo pudiera sugerir la gráfica, sino al espesor óptico que va variando con el ángulo cenital del sol a lo largo del día.

Por otro lado, cuando la dirección del viento era del sur durante las tardes, fue posible realizar mediciones con el DOAS pasivo (arreglo a de la figura 3) a lo largo de trayectorias como aquella marcada con los puntos A y B de la figura 5. Conforme se cruzaba la pluma emitida por la refinería, se iban adquiriendo espectros en dirección del cenit y registrando la trayectoria mediante puntos georreferenciados (GPS). Esta información nos permitió construir gráficos como el presentado en la figura 7, en donde la distribución tipo gaussiana de la concentración de columna del SO_2 en función de la distancia recorrida, se aprecia claramente.

Las mediciones de DOAS pasivo a lo largo de travesías, como la presentada en la figura 7, nos abren la posibilidad de conocer la distribución física de la pluma emitida. En este caso la pluma extendía por casi 3 km y tenía inhomogeneidades posiblemente porque se trata de varias chimeneas dentro de un enorme complejo industrial. Naturalmente esta distribución depende de varios factores incluyendo la velocidad del viento, la turbulencia, la estabilidad y la estratificación de la atmósfera. Estos parámetros resultan críticos cuando se emplean modelos matemáticos para simular la dispersión de los contaminantes. El uso de éste y otros métodos ópticos de percepción remota resulta muy útil en la evaluación de estos modelos consiguiendo así mejorar su desempeño.

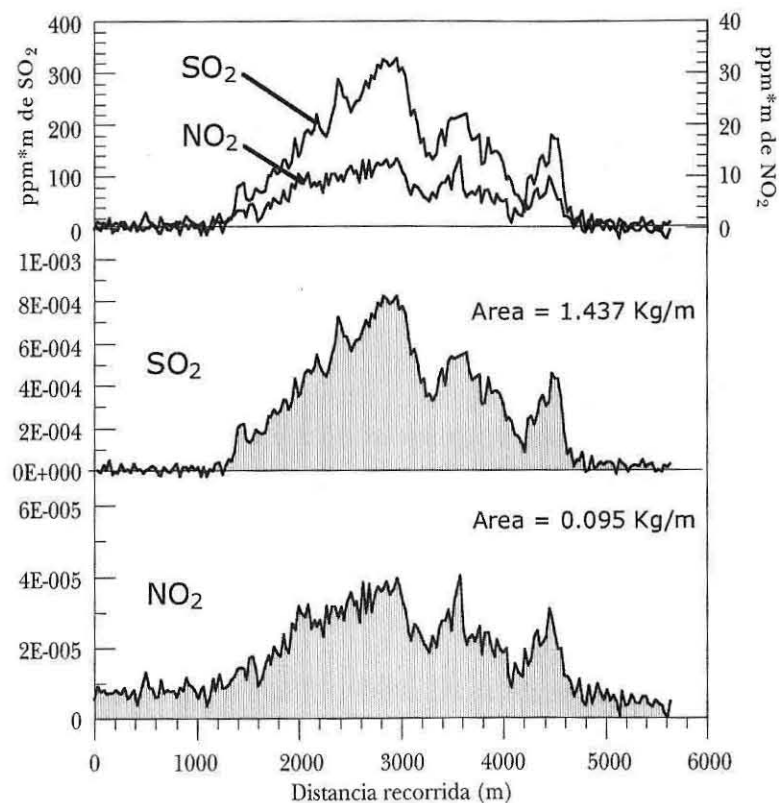


Figura 7. Travesía del 7 de junio del 2004 a las 16 hrs. entre los puntos A y B del mapa en la figura 5. El cuadro superior muestra la evaluación del SO_2 y NO_2 en $\text{ppm}\cdot\text{m}$ en función de la distancia recorrida, y los cuadros inferiores presentan esta información en unidades de Kg/m^2 con sus valores respectivos de áreas debajo de las curvas.

Por otro lado, es posible utilizar estas mismas mediciones para estimar de manera indirecta las tasas de emisión de fuentes puntuales. De los resultados presentados en la figura 7 y si se considera una velocidad de viento promedio de 4.12 m/s, como fue registrada durante este periodo en el sitio fijo de medición, podemos estimar que durante esta travesía se observaron flujos de 5.92 kg/s de SO_2 y 0.39 kg/s de NO_2 . Estos flujos variaron considerablemente en las ~15 travesías que se realizaron durante los diez días que duró el estudio, aunque el valor de 15:1 en la relación de SO_2/NO_2 se mantuvo más o menos constante.

Es necesario precisar que la mayor incertidumbre vinculada a la determinación de emisiones con esta metodología es la velocidad de propagación de la pluma. Este parámetro puede ser mejorado si la medición de la magnitud del viento se mide directamente en el lugar de estudio, y no dentro de la ciudad como se hizo en este caso. Asimismo, con la inclusión del sistema automático descrito en la sección D (figura 3b) que se tiene programado implementar en estudios futuros, se contará con una herramienta muy útil de monitoreo continuo y visualización de emisiones en fuentes puntuales.

De la misma manera, se está trabajando en la implementación de un sistema de visualización en el infra-rojo [17] el cual acoplará el FTIR pasivo (sección C) con un espejo robotizado capaz de variar el ángulo de observación y generar, píxel por píxel, imágenes bidimensionales de las plumas de contaminantes. El potencial de esta herramienta será importante en el monitoreo de la evolución de las plumas, la identificación de sustancias tóxicas, fugas y accidentes en donde la liberación de gases a la atmósfera requiere de rapidez y eficacia.

La importancia de realizar estos estudios con sensores remotos como los aquí mencionados, está también en la complejidad de la química dentro de la pluma cuya caracterización con otras técnicas basadas en la toma de muestras, podrían interferir fuertemente en los resultados. Algunos de los gases emitidos por plantas termoeléctricas, por ejemplo, incluyen al CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, SO₂, H₂S, HCl, CH₄ y NH₃ entre otros, incluyendo a los hidrocarburos. De éstos, algunos se incorporan a partículas al interactuar con la atmósfera. Como ejemplo, el SO₂ forma sulfatos y el NO₂ nitratos a lo largo de la vida de la pluma, mientras la alta humedad puede causar un incremento en el tamaño de estas partículas debido a la condensación del agua. Por lo tanto, consideraciones como éstas deberán ser tomadas en cuenta cuando se pretende estudiar la dispersión de contaminantes.

En conclusión, las técnicas ópticas de percepción remota aquí descritas se pueden considerar como herramientas novedosas y útiles en la caracterización química así como en la visualización de plumas de emisión de chimeneas industriales. En particular mediante la observación pasiva de la radiación, estas metodologías aún inexploradas en nuestro país podrían dar lugar a una nueva manera de monitoreo ambiental no sólo en el ámbito científico, sino también en la regulación y vigilancia de emisiones por agencias gubernamentales.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el financiamiento del Conacyt (J33620-T y CFE-2004-01-44) y de la UNAM (PAPIIT-IN101002) para la adquisición de estos equipos, así como a CAM-MIT y la RAMA (SMA-GDF) por poner a disposición de este estudio

el DOAS activo. Se extienden agradecimientos especiales al doctor Bo Galle, por introducirnos a la técnica de los DOAS pasivos, y al doctor Roland Harig por la prometedora colaboración con el FTIR pasivo; a la doctora G. Raga por financiar la campaña en Salina Cruz y al doctor D. Baumgardner por sus valiosos comentarios. También se agradece a S. Kraus y la Universidad de Heidelberg el haber puesto a nuestra disposición el programa DOASIS. Estos trabajos no serían posibles sin el apoyo técnico de los talleres de mecánica y electrónica (A. Rodríguez, M. A. Meneses, J. Escalante, W. Gutiérrez y M. García) y de los estudiantes Edgar Flores y Claudia Rivera.

REFERENCIAS

- [1] M. Grutter, Percepción remota de contaminantes mediante espectroscopía FTIR, in *Contaminación Atmosférica IV*, L. García-Colín, y J. R. Varela-Ham, editores, pp. 131-144, El Colegio Nacional, México, D. F., 2003.
- [2] M. Grutter, E. Flores, R. Basaldud, and L. G. Ruiz-Suárez, Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City, *Atmos. Oceanic Opt.*, 16, 232-236, 2003.
- [3] M. Grutter, E. Flores, G. Andraca-Ayala, and A. Baéz, Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003, *Atmos. Environment*, 39, 1027-1034, 2005.
- [4] U. Platt, Differential optical absorption spectroscopy (DOAS), in *Chemical analysis series*, edited by M. W. Sigrist, pp. 27-83, Air monitoring by spectroscopy techniques, 1994.
- [5] U. Platt, D. Perner, and H. W. Pätz, Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption, *Journal of Geophysical Research*, 84, 6329-6335, 1979.

- [6] R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina, T. Shirley, and W. H. Brune, DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air, *Geoph. Res. Lett.*, 32, L08806, 2005.
- [7] R. Volkamer, T. Etzkorn, A. Geyer, and U. Platt, Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 32 (21), 3731-3747, 1998.
- [8] M. Grutter, E. Flores, A. Retama, y R. Ramos, Estudio comparativo de mediciones atmosféricas utilizando FTIR y DOAS en trayectoria abierta, en *Contaminación Atmosférica IV*, Simposio, editado por L. García-Colín y J. R. Varela-Ham, UAMI, Poster, México, D. F., 2002.
- [9] M. Grutter, and E. Flores, Air pollution monitoring with two optical remote sensing techniques in Mexico City, in *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere IX*, edited by K. P. Schäfer, A. Camerón, M. R. Carleer, R. H. Picard, and N. I. Sifakis, SPIE, 5571 pp. 357-363, Maspalomas, 2004.
- [10] F. Goff, S. P. Love, R. G. Warren, D. Counce, J. Obenholzner, C. Siebe, and S. C. Schmidt, Passive infrared remote sensing evidence for large, intermittent CO₂ emissions at Popocatepetl volcano, Mexico, *Chemical Geology*, 177 (1-2), 133-156, 2001.
- [11] R. Harig, G. Matz, P. Rusch, J.-H. Gerhard, K. Schäfer, C. Jahn, P. Schwengler, and A. Beil, Remote detection of methane by infrared spectrometry for airborne pipeline surveillance: First results of ground based measurements, in *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere*, edited by A.C. K. Schaefer, M. Carleer, R. Picard, SPIE, 5235 pp. 435-446, 2004
- [12] J. Heland and K. Schäfer, Analisis of aircraft exhaust with Fourier-transform infrared emission spectroscopy, *Applied Optics*, 36, 4922-4930, 1997.
- [13] R. M. Goody and Y. L. Yung, *Atmospheric Radiation. Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- [14] K. N. Liou, *An Introduction to Atmospheric Radiation*, Academic Press, San Diego, 2002.
- [15] A. Berk, L.S. Bernstein, and D. Robertson., *MODTRAN: A Moderate Resolution Model for LOWTRAN 7*, 1988.
- [16] A. Beil, R. Daum, R. Harig, and G. Matz, Remote sensing of atmospheric pollution by passive FTIR spectrometry, in *Spectroscopic Atmospheric Environmental Monitoring Techniques*, edited by K. Schäfer, Proceedings of SPIE, 3493 pp. 32-43, Barcelona, Spain, 1998.
- [17] R. Harig and G. Matz, Toxic cloud imaging by infrared spectrometry: A scanning FTIR system for identification and visualization, *Field Analytical Chemistry and Technology*, 5 (1-2), 75-90, 2001.
- [18] R. Harig, Passive remote sensing of pollutant clouds by FTIR spectrometry: Signal-to-noise ratio as a function of spectral resolution, *Applied Optics*, 43, 4603-4610, 2004.
- [19] B. Galle, C. Oppenheimer, A. Geyer, A. J. S. McGonigle, M. Edmonds, and L. Horrocks, A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 119 (1-4), 241-254, 2003.
- [20] A. J. S. McGonigle, C. L. Thomson, V. I. Tsanev, and C. Oppenheimer, A simple technique for measuring power station SO₂ and NO₂ emissions, *Atmospheric Environment*, 38 (1), 21-25, 2004.
- [21] G. Hönninger, C.V. Friedeburg, and U. Platt, Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS), *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 231-254, 2004.
- [22] A. C. Vandaele, P. C. Simon, J. M. Guilmot, M. Carleer, and R. Colin, SO₂ Absorption Cross Section measurement in the UV using a Fourier Transform Spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 99, 25599-25605, 1994.
- [23] D. Baumgardner, G. B. Raga, M. Grutter, and G. Lammel, Evolution of Anthropogenic Aerosols in the Coastal Town of Salina Cruz, Mexico: Part I Particle dynamics and land-sea interactions, *STOTEN*, 09216, 2006.