

# Monitoreo atmosférico mediante sensores remotos

Pasantía de Iniciación a la Investigación 2022 - PEDECIBA

Lucía Germán  
Nicolás Casaballe (tutor)

## 1. Introducción

En este trabajo analizamos la composición atmosférica montevideana utilizando el método de espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS), a partir de medidas tomadas en Facultad de Ingeniería. Se busca estudiar la influencia de distintas condiciones atmosféricas en los resultados obtenidos, así como comparar distintos instrumentos y direcciones de medida. Esta información es importante para tener en cuenta a la hora de realizar futuros estudios y análisis.

## 2. Fundamento teórico

La espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS) es un método para medir gran variedad de gases traza de forma remota. Los gases traza son aquellos que tienen una presencia de menos de 1 % por volumen de la atmósfera. La detección y cuantificación de estos gases es de gran interés, por ejemplo para medir la contaminación en zonas urbanas o detectar fugas en plantas industriales.[11]

El método se basa en la ley de Lambert-Beer, que describe el cambio en la intensidad de radiación  $I$  de un haz de luz con longitud de onda  $\lambda$  al atravesar una capa de ancho  $L$  donde el gas absorbente está presente con una concentración  $c$  [6] [9]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L} \quad (1)$$

$I_0(\lambda)$  es la intensidad inicial y  $\sigma(\lambda)$  es la sección eficaz de absorción. Esta última (como función de la longitud de onda) es una propiedad característica del gas.

Si la concentración del gas no es constante a lo largo del camino óptico, tenemos

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\sigma(\lambda) \cdot \int_0^L c(l) dl} \quad (2)$$

donde la integral de la concentración del gas en el camino óptico se define como la densidad de columna sesgada  $S$ :

$$S = \int_0^L c(l) dl \quad (3)$$

En el caso en que la concentración sea constante a lo largo del camino óptico, tenemos que la columna es simplemente  $S = c \cdot L$ . Notar que  $S$  tiene unidades de moléculas/cm<sup>2</sup>.

Despejando de 2:

$$S = \frac{1}{\sigma(\lambda)} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (4)$$

donde  $D = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$  se conoce como densidad óptica.

El método DOAS se clasifica en activo, que utiliza luz artificial, y pasivo, que utiliza luz natural. Cuando se utiliza luz solar, el DOAS pasivo se puede clasificar en directo, si mide directamente la luz del Sol, o indirecto, que utiliza la luz dispersada en la atmósfera. Por ejemplo, [4] y [5] utilizan DOAS pasivo para el estudio de emisiones gaseosas en Montevideo.

En este trabajo nos basamos en el DOAS pasivo e indirecto, con el objetivo de medir las concentraciones de distintos gases traza en la atmósfera. Podemos medir dichas concentraciones gracias a que la absorción a lo largo de un cierto camino óptico es característica de cada gas. Las líneas de absorción en el rango visible y ultravioleta son consecuencia de transiciones electrónicas de las moléculas del gas. Esto hace que no dependan fuertemente de variables como la presión y la temperatura.

En la práctica, es difícil determinar la intensidad inicial  $I_0(\lambda)$  ya que habría que medir la luz solar en ausencia de la atmósfera. Por esta razón, lo que se mide es la absorción diferencial: la sección eficaz se divide en

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (5)$$

donde  $\sigma_{i0}$  varía lentamente con  $\lambda$  (por ejemplo, describe procesos como el scattering de Rayleigh y de Mie de la luz en la atmósfera). La sección eficaz diferencial  $\sigma'_i(\lambda)$  varía rápidamente con  $\lambda$  (por ejemplo, por la presencia de líneas de absorción). Entonces tenemos

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-L \sum_i [\sigma'_i(\lambda) c_i]} \quad (6)$$

$$\times e^{-L \sum_i [\sigma_{i0}(\lambda) c_i] + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)} \quad (7)$$

donde las sumatorias se realizan sobre los gases traza. La primera exponencial describe la absorción diferencial de los gases, y la segunda describe la absorción que varía lentamente así como la influencia del scattering de Rayleigh ( $\epsilon_R(\lambda)$ ) y de Mie ( $\epsilon_M(\lambda)$ ). Entonces definimos la densidad óptica diferencial en analogía a la densidad óptica que ya teníamos, y obtenemos:

$$D'(\lambda) = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L \sum_i \sigma'_i(\lambda) c_i \quad (8)$$

Vamos a usar la ecuación 4 pero con las cantidades diferenciales  $\sigma'(\lambda)$  y  $D'(\lambda)$  para calcular las columnas sesgadas, a las que ahora vamos a llamar columnas diferenciales. Para esto, se utiliza un método no lineal de mínimos cuadrados para ajustar el espectro medido con las secciones eficaces diferenciales de los gases presentes en la atmósfera, las cuales son medidas en laboratorio y están disponibles para la comunidad científica.

Los gases a tener en cuenta para realizar el ajuste son aquellos que presentan una mayor absorción en el rango de longitudes de onda que vamos a analizar. Por un lado tenemos el ozono (O3) y el dióxido de azufre (SO2) que absorben principalmente en el ultravioleta cercano (315 - 325 nm), y por otro lado vapor de agua (H2O), tetraoxígeno (O4) y dióxido de nitrógeno (NO2) en una porción del espectro visible (430 - 460 nm). Para el análisis nos vamos a centrar en los que tienen una variación más regular y sencilla de interpretar:

- O<sub>3</sub> (ozono): Se forma y se destruye rápidamente en la tropósfera. En la estratósfera, las moléculas de O<sub>2</sub> son divididas por radiación UV en átomos de oxígeno que se combinan con los de O<sub>2</sub> para formar O<sub>3</sub>, dando lugar a la capa de ozono. Tiene una vida media de unas pocas horas en las zonas urbanas y su concentración varía considerablemente a lo largo del día.
- SO<sub>2</sub> (dióxido de azufre): Sus principales fuentes son la quema de combustibles fósiles y otros procesos de combustión. Tiene una vida media de 4 días en la tropósfera.
- NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno): También son fuentes la quema de combustibles fósiles y de biomasa. Por ejemplo, el tráfico, la industria, plantas eléctricas y emisiones de aviones. Dentro de las fuentes naturales se encuentran la emisión del suelo, los incendios forestales y las tormentas. Su vida media es de 12 a 33 horas en la tropósfera.

### 3. Métodos

Para la obtención de datos, utilizamos instrumentos multi-axis DOAS (MAX-DOAS), que miden luz dispersada en la atmósfera y tienen la ventaja de que pueden medir en múltiples direcciones. Los mismos contienen un espectrómetro digital que permite realizar las medidas. Los instrumentos se conectan a una batería y a una computadora, desde la cual se puede controlar mediante scripts el proceso de medida.

Usamos dos instrumentos muy similares (figura 1). Al primero lo denominamos UV y al segundo, MPI. Ambos miden longitudes de onda en el rango 315 nm - 460 nm, que corresponde a parte del rango ultravioleta y parte del visible. Tienen una resolución espectral nominal de alrededor de 0.5 nm. El UV tiene incorporado un espectrómetro del modelo USB Ocean Optics 2000+, y el MPI uno del modelo USB Ocean Optics 2000 (ver [1]).



Figura 1: Instrumento UV, en la azotea de Facultad de Ingeniería, apuntando en dirección Norte. Imagen del 21/06.

A la hora de tomar datos se deben tener en cuenta consideraciones como la temperatura interna del aparato, la cantidad y duración de las medidas que queremos tomar, y los ángulos

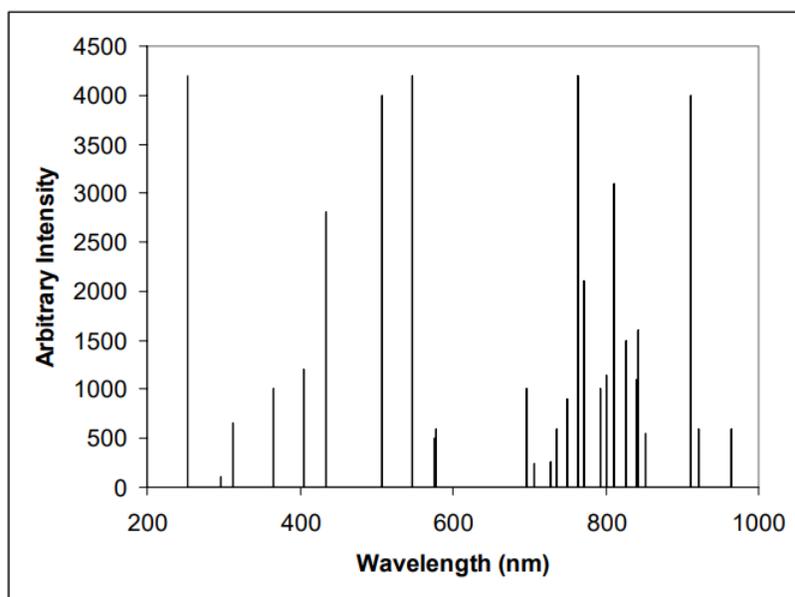


Figura 2: Espectro de la lámpara de calibración de mercurio

a los cuales medimos. Todo esto se configura en el programa Doasis, que se conecta al aparato y permite que las medidas se tomen automáticamente una vez iniciado el script [10].

Después de obtenidas las medidas, la evaluación DOAS se realiza con el programa QDOAS [3]. El procesamiento incluye corrección de efectos lumínicos que afectan la medida. Se toma el cuenta el efecto Ring [7], que consiste en que la densidad óptica de las líneas de Fraunhofer (bandas en el espectro solar) observadas para ángulos de elevación solar grandes se reduce en comparación con la observada para ángulos pequeños. También se deben corregir efectos electrónicos causados por el aparato como el Offset y Dark Current.

Para eliminar la presencia de las líneas de Fraunhofer, se dividen todos los espectros por uno de referencia (8). Éste se debe elegir tal que sea el espectro que incluya menor absorción de los gases traza. En general, la mejor manera de asegurar esta condición es tomar el espectro a  $90^\circ$  de la horizontal que esté más próximo al mediodía solar.

Previamente a las medidas, realizamos una calibración espectral correspondiente al instrumento con la lámpara de calibración HG-1 Mercury Argon Calibration Light Source (figura 2). Esta se conoce como calibración primaria. Luego se realiza una calibración secundaria a partir de comparar un espectro de radiación solar de alta resolución con los espectros medidos, con el objetivo de aumentar la precisión de la misma. También se debe realizar una convolución de las secciones eficaces diferenciales de los gases que medimos con la función de transferencia del instrumento. Esto se hace con el objetivo de llevar la sección eficaz a la misma resolución que el espectrómetro (la cual generalmente es mucho menor).

En la figura 3 vemos un ejemplo de lo que se obtiene con el análisis realizado en QDOAS. En la primer gráfica tenemos una comparación del espectro medido (rojo) con el de referencia (negro). Después vemos el residuo y los ajustes correspondientes al O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y Ring (en negro la sección eficaz, en rojo el ajuste, así como el polinomio de ajuste).

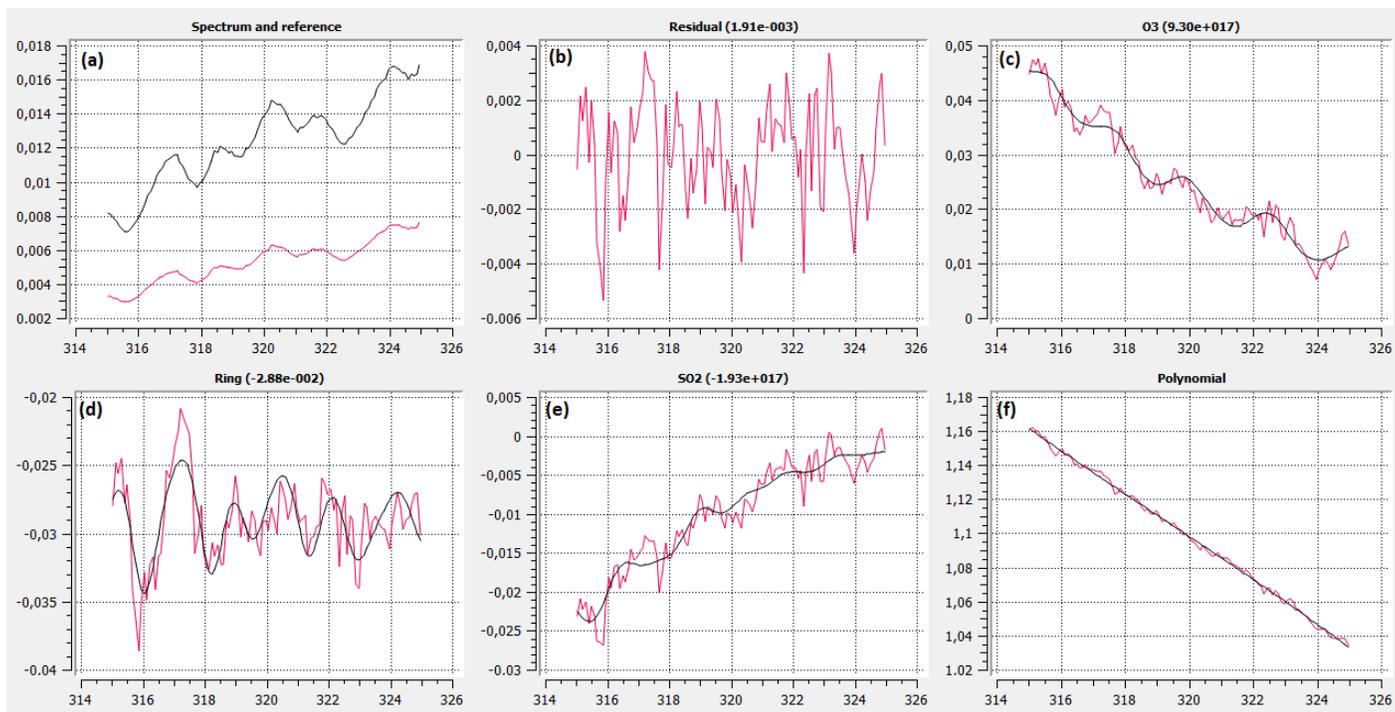


Figura 3: Ejemplo del análisis obtenido mediante el QDOAS. Corresponde a las medidas del 19/07 con el instrumento MPI, para un espectro tomado a las 13:43 a 35 grados de la horizontal. (a) Espectro de referencia (negro) y espectro evaluado (rojo). (b) Residuo del ajuste numérico. (c), (d), (e): Secciones eficaces correspondientes a O3, Ring y SO2 (negro) y su ajuste (rojo). (f) Polinomio correspondiente a la parte lenta de la señal.

Como resultado de la evaluación DOAS, obtenemos gráficos de las columnas diferenciales en función de la hora, para diferentes ángulos y diferentes instrumentos. Para esto, se utilizó Python importando el análisis obtenido del QDOAS. En la figura 4 vemos un ejemplo de uno de estos gráficos.

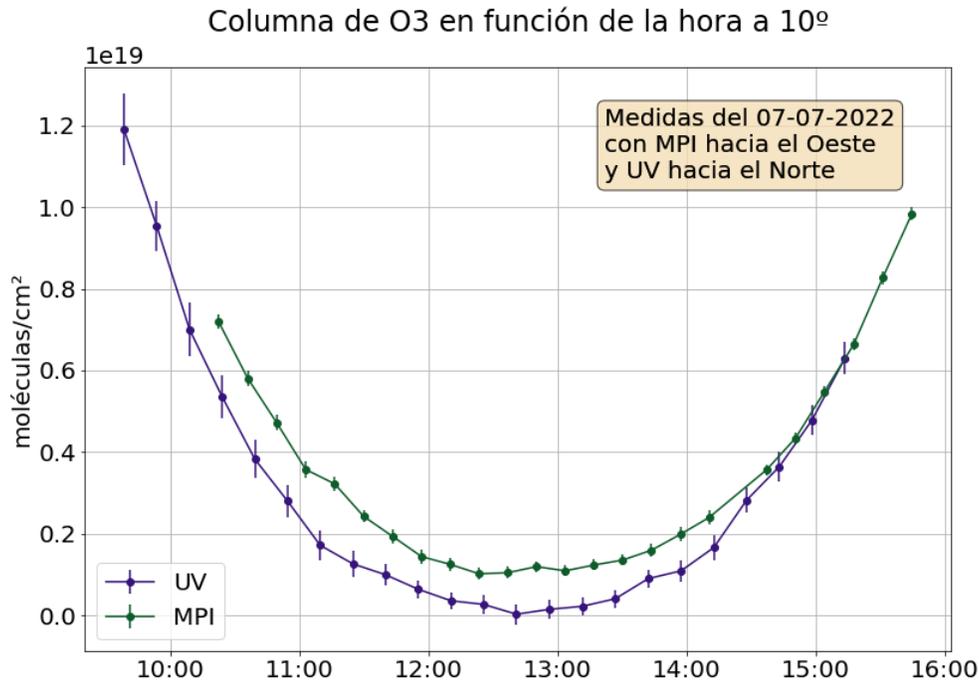


Figura 4: Gráfico de la columna de O3 para ambos instrumentos, para el 07/07 a 10°.

Las medidas fueron tomadas en la azotea de la Facultad de Ingeniería (UDELAR), con UV apuntando en dirección Norte y MPI en dirección Oeste. Los ángulos considerados fueron 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 70° y 90°, todos respecto a la horizontal. Los instrumentos estaban separados por una distancia de unos 5 metros. Nuestro objetivo es comparar ambos resultados para determinar posibles diferencias en la composición de la atmósfera en estas dos direcciones. Para el lado Norte se encuentra el centro de la ciudad mientras que para el Oeste está la playa. Se seleccionaron medidas de los días 05/07, 07/07 y 19/07. Entre ellos, un día fue nublado, otro despejado y otro despejado pero con neblina. Esto nos va a permitir comparar la calidad de los datos obtenidos en estas diversas condiciones atmosféricas.

Los gases que tuvimos en cuenta al hacer el análisis en QDOAS fueron: ozono (O3), dióxido de azufre (SO2), tetraoxígeno (O4), dióxido de nitrógeno (NO2) y vapor de agua (H2O). Para los dos primeros, se utilizó una ventana espectral para la evaluación DOAS entre 315 y 325 nm, donde su sección diferencial de absorción es relativamente elevada. Para el resto consideramos un rango entre 430 y 460 nm. Para el análisis nos vamos a centrar en el O3, NO2 y SO2 ya que son los que tienen una variación más regular y fácil de interpretar.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Condiciones atmosféricas

#### 05/07:

Fue un día bastante nublado, como se aprecia en las figuras 5 y 6. Esto puede afectar la calidad de los resultados obtenidos, ya que el camino óptico de la luz se ve afectado por la

presencia de nubes [2]. El viento era de SSW/9 km/h a las 14 hs y la visibilidad de 15 km (estos datos fueron tomados de INUMET [8]). Tomamos medidas entre las 12:30 hs y las 14 hs aproximadamente. A esta fecha la vamos a denominar día nublado (DN).



Figura 5: Vista desde la azotea en dirección Norte el DN a las 12:30.

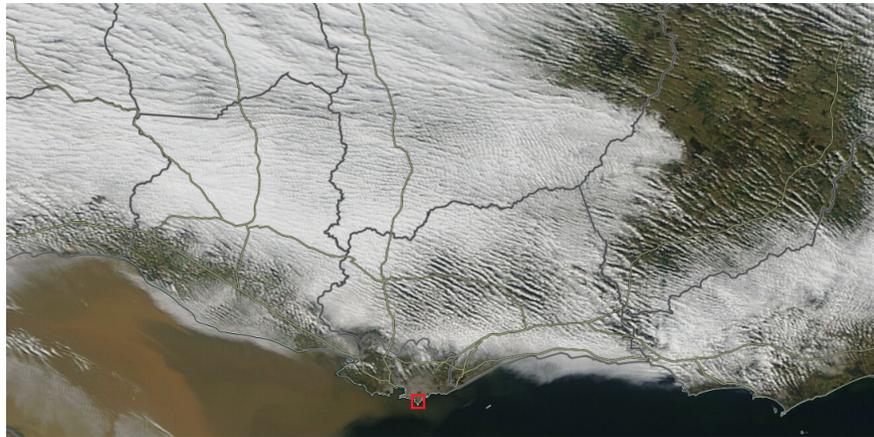


Figura 6: Vista satelital del DN. El rectángulo rojo indica la zona desde donde se tomaron las medidas. Imagen obtenida de <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>

### **07/07:**

Fue un día despejado, con viento de WSW/15 km/h a las 10:30 hs y visibilidad de 15 km. Tomamos medidas entre las 9:30 hs y las 15:30 hs aproximadamente. A esta fecha la vamos a denominar día despejado (DD).



Figura 7: Vista desde la azotea en dirección oeste el DD a las 09:20.

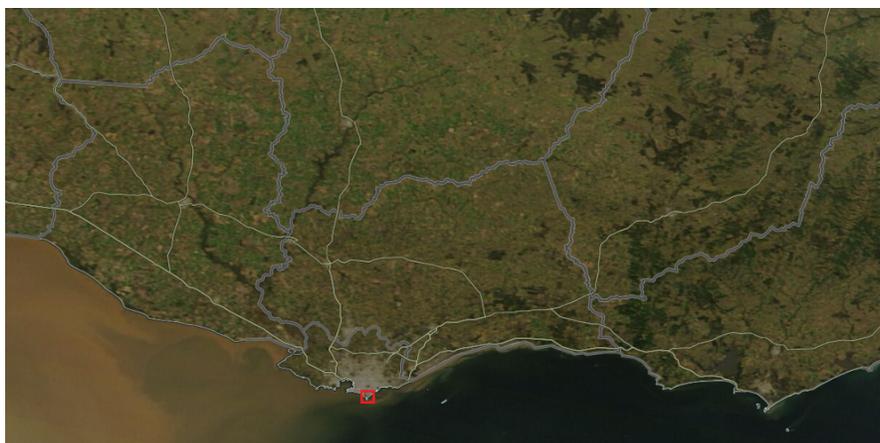


Figura 8: Vista satelital del DD. El rectángulo rojo indica la zona desde donde se tomaron las medidas. Imagen obtenida de <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>

### **19/07:**

Fue un día despejado pero con neblina, con viento de NE/6 km/h a las 10:30 hs y una visibilidad de 6 km (notoriamente menor a la de los dos días anteriores). Tomamos medidas entre las 10 hs y las 15 hs. A esta fecha la vamos a denominar día cubierto (DC).



Figura 9: Vista desde la azotea en dirección norte el DC a las 15.30.



Figura 10: Vista satelital del DC. El rectángulo rojo indica la zona desde donde se tomaron las medidas. Imagen obtenida de <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>

Resumiendo las condiciones atmosféricas de los tres días:

<b>Día</b>	<b>05/07 (DN)</b>	<b>07/07 (DD)</b>	<b>19/07 (DC)</b>
<b>Cielo</b>	Nublado	Despejado	Despejado con neblina
<b>Viento</b>	SSW/9 km/h	WSW/15 km/h	NE/6 km/h
<b>Visibilidad</b>	15 km	15 km	6 km
<b>Horario de medida</b>	12:30 - 14:00	9:30 - 15:30	10:00 - 15:00

## 4.2. Resultados

A continuación vemos la comparación entre ambos instrumentos. Nos concentramos en los resultados a  $90^\circ$  de elevación (cenit), de forma de poder comparar directamente los datos de cada instrumento. Esto nos sirve para detectar posibles diferencias entre las medidas obtenidas por uno u otro.

05/07 (DN):

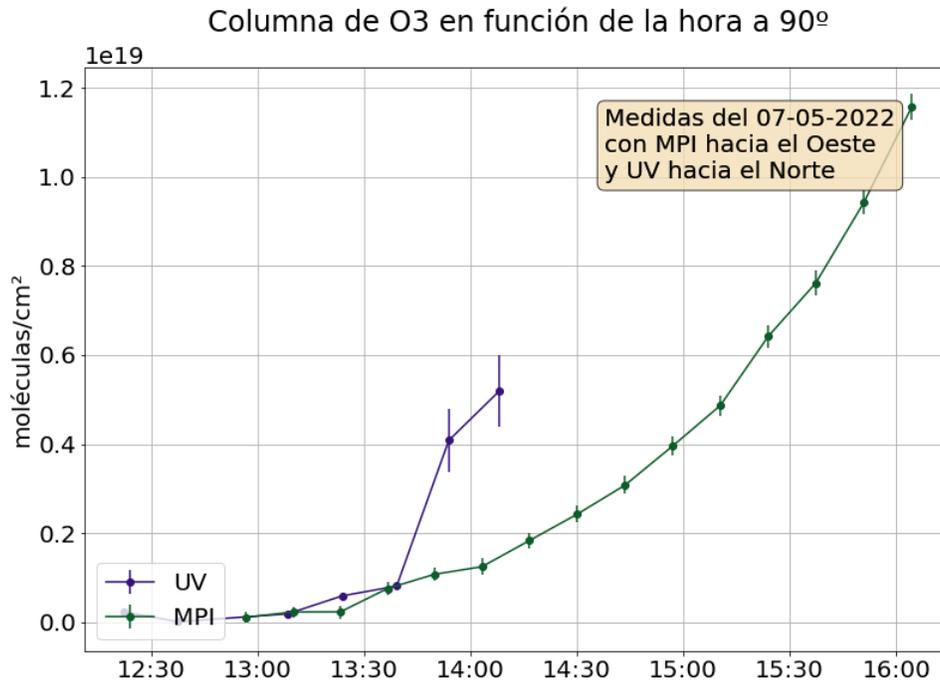


Figura 11: Gráfico de la columna de O3 para ambos instrumentos, para el DN a  $90^\circ$ .

En la figura 11 se aprecia que para el instrumento MPI, el ozono tiene una variación regular y dentro de lo esperable (con un mínimo cerca del mediodía). Sin embargo, para el UV vemos que los puntos coinciden con el otro instrumento hasta las 13:45 aproximadamente. Después de esa hora, tenemos dos puntos mucho más altos y con error considerable, y luego los puntos desaparecen. Esto se debe a que, aunque las medidas para estas horas existen, el QDOAS no logró realizar un ajuste adecuado porque la señal posee artefactos originados por las condiciones de medición.

Se observa el mismo fenómeno en el análisis del dióxido de azufre (figura 12). A partir de las 13:45, los datos de ambos instrumentos dejan de coincidir y las barras de error del UV aumentan.

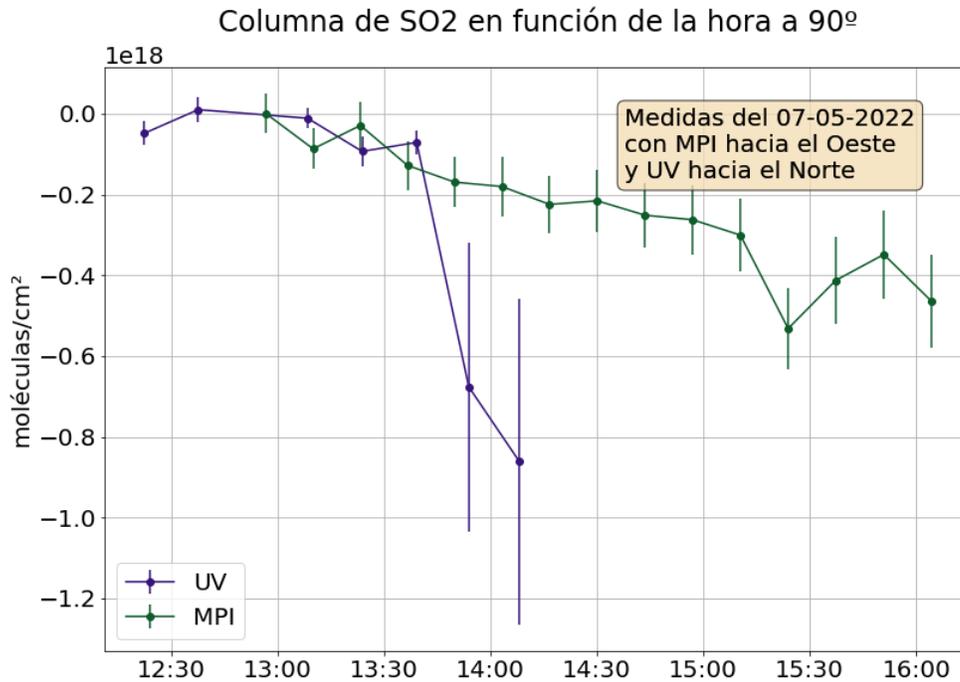


Figura 12: Gráfico de la columna de SO<sub>2</sub> para ambos instrumentos, para el DN a 90°.

Este problema puede deberse tanto a fallas del instrumento como a una influencia de las condiciones atmosféricas (por ejemplo, la gran cantidad de nubes presentes que empeoran la calidad de las medidas). Sin embargo, como las medidas del MPI no se vieron afectadas, podemos concluir que debe haber ocurrido algún problema con el instrumento UV.

#### 4.2.1. 07/07 (DD):

Para el ozono (figura 13) vemos que las medidas de los dos instrumentos coinciden mucho más que las del DN. Si bien no son exactamente iguales como se esperaría, esto se puede deber a que el espectrómetro que utilizan ambos aparatos no es el mismo y a que no estaban ubicados en exactamente el mismo lugar. La forma de la curva es la que se espera para este gas.

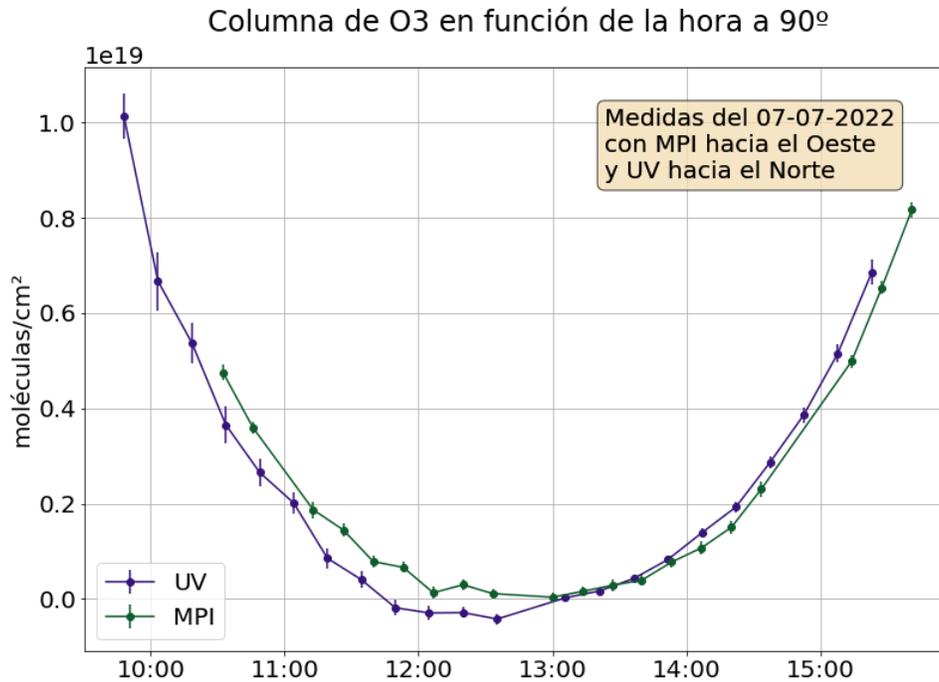


Figura 13: Gráfico de la columna de O3 para ambos instrumentos, para el DD a 90°.

Para el dióxido de azufre y el dióxido de nitrógeno (figuras 14 y 15), se observa que las barras de error aumentan considerablemente en comparación con las del ozono. En ambos se observan valores negativos. Como el error es tan grande, no podemos afirmar mucho sobre la diferencia entre ambos instrumentos. Podemos concluir que no existía una concentración significativa de estos gases, lo cual tiene sentido si recordamos que ambos provienen de quema de combustibles fósiles. Al mirar al cenit (ambas gráficas son con los instrumentos apuntando a 90° de la horizontal), es esperable que no aparezca una columna importante. Hay que tener en cuenta que las barras de error corresponden a la incertidumbre del ajuste, pero no estamos teniendo en cuenta la incertidumbre de los instrumentos de medida.

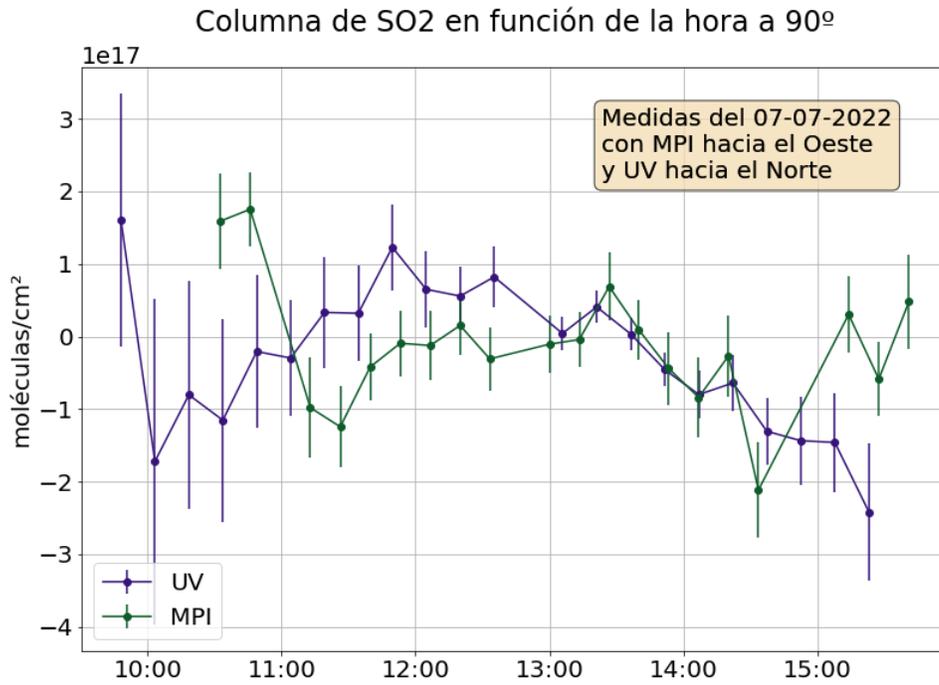


Figura 14: Gráfico de la columna de SO2 para ambos instrumentos, para el DD a 90°.

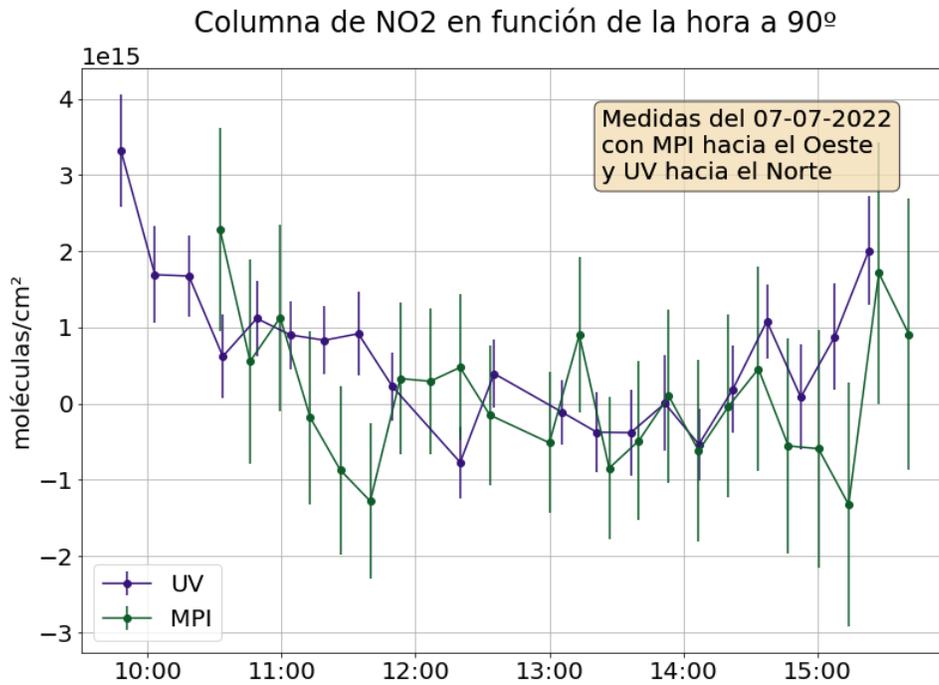


Figura 15: Gráfico de la columna de NO2 para ambos instrumentos, para el DD a 90°.

#### 4.2.2. 19/07 (DC):

Por último, para las medidas del día con niebla observamos que el gráfico del ozono (figura 16) es muy similar a la del DD, por la que aplican los mismos comentarios. Para el dióxido de azufre (figura 17), notamos que la forma de la gráfica hasta las 12:00 y después de las 14:00 es muy diferente para ambos instrumentos, y además las barras de error aumentan en este periodo. Para el dióxido de nitrógeno (figura 18), vemos que la variación tiene similar forma para ambos instrumentos, pero con alturas diferentes. Esto podría corregirse cambiando la referencia utilizada para la evaluación. También se aprecia un pico cerca del mediodía, el cual podría deberse al pasaje de nubes.

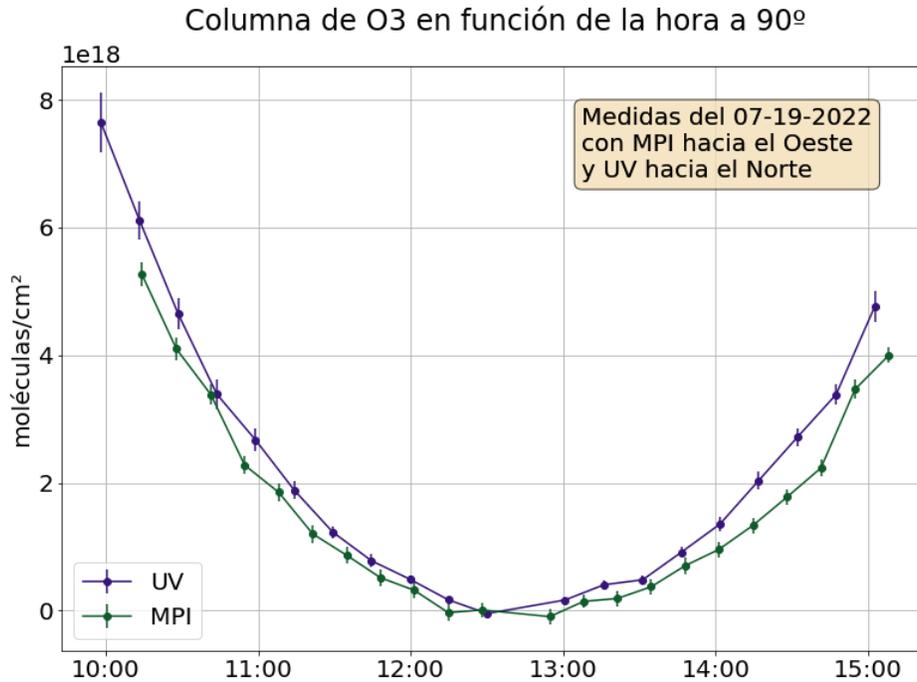


Figura 16: Gráfico de la columna de O<sub>3</sub> para ambos instrumentos, para el DC a 90°.

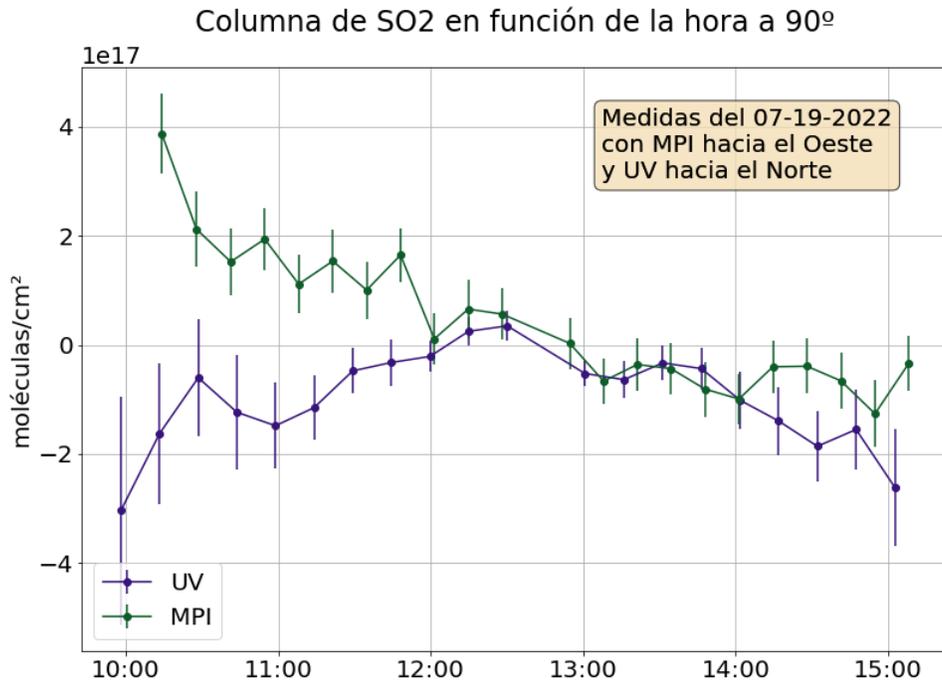


Figura 17: Gráfico de la columna de SO2 para ambos instrumentos, para el DC a 90°.

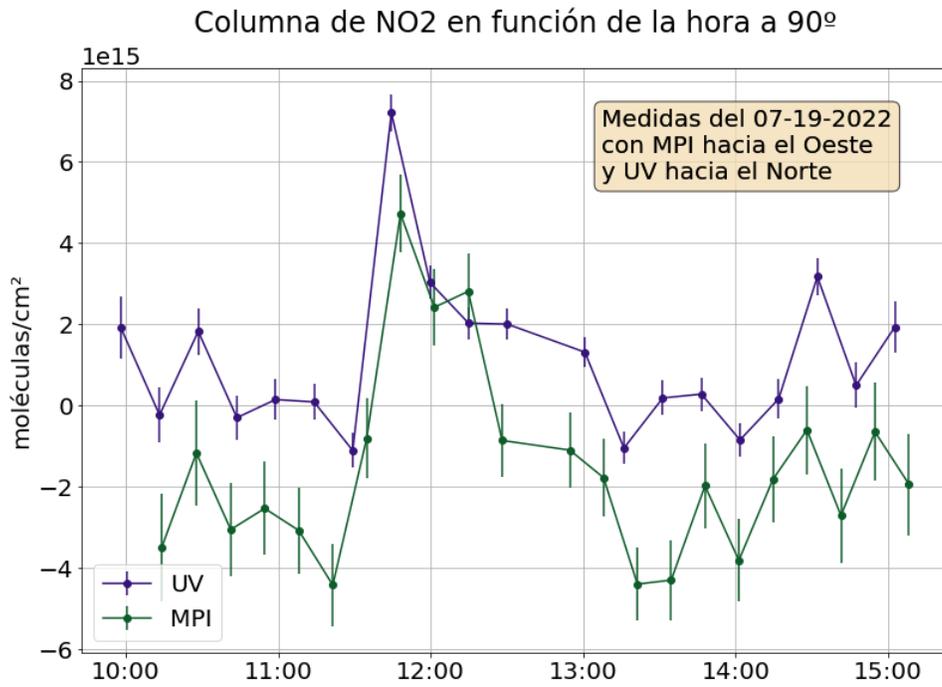


Figura 18: Gráfico de la columna de NO2 para ambos instrumentos, para el DC a 90°.

En la figura 19 vemos una comparación entre las columnas del ozono obtenidas por el instrumento MPI para las distintas fechas, siempre a  $90^\circ$ . Elegimos mostrar las de este instrumento ya que vimos que el otro presentaba problemas. No se aprecian diferencias significativas, por lo cual podríamos concluir que la columna de ozono no varía demasiado a lo largo de los días y no depende de las condiciones atmosféricas.

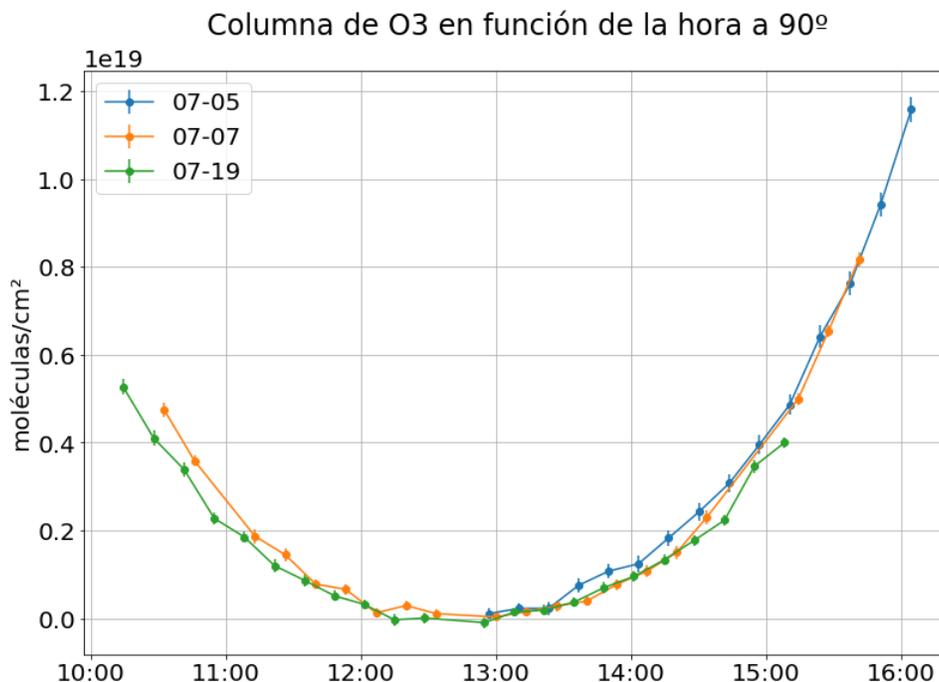


Figura 19: Gráfico de la columna de O3 para el MPI, para todas las fechas a  $90^\circ$ . En azul vemos el DN, en naranja el DD y en verde el DC.

Por último, comparamos las medidas del DD a  $40^\circ$  para analizar si existe alguna diferencia en la composición atmosférica entre ambas direcciones. Elegimos esta fecha (el día despejado) para eliminar cualquier posible influencia de las nubes o de la neblina. Para el ozono (figura 20) notamos que la columna parece ser mayor hacia el Oeste. Esto podría deberse a que la concentración efectivamente es mayor o a que los espectros de referencia utilizados no fueron los adecuados.

Por otro lado, para el dióxido de azufre y de nitrógeno (figuras 21 y 22) observamos el mismo patrón que a  $90^\circ$ : el error es tan grande que no podemos decir mucho sobre lo que observamos, excepto que no aparece una concentración significativa de estos gases en la atmósfera.

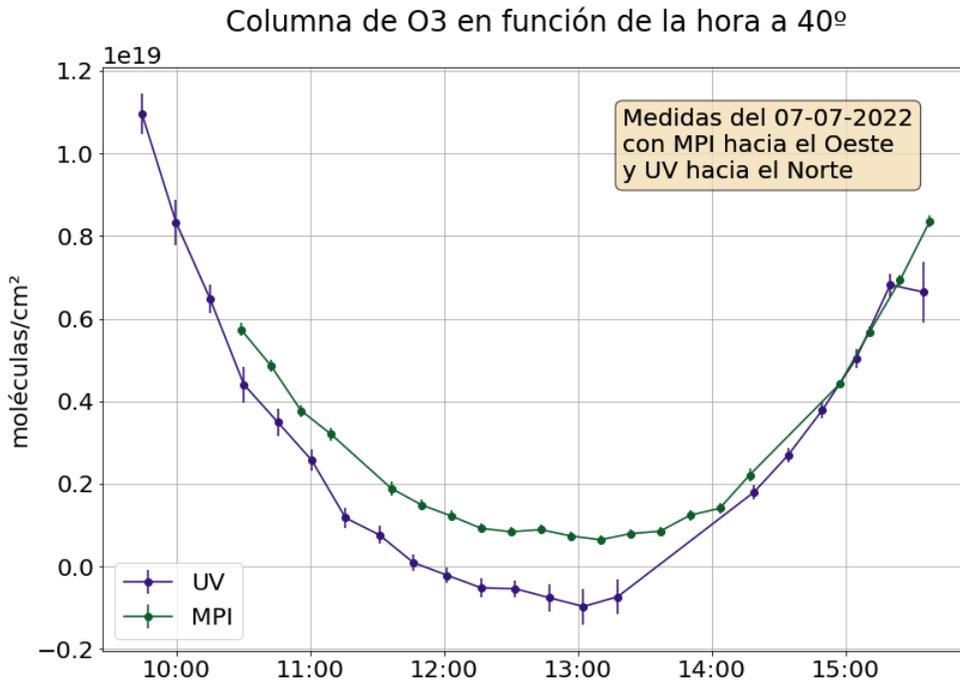


Figura 20: Gráfico de la columna de O3 para ambos instrumentos, para el DD a 40°.

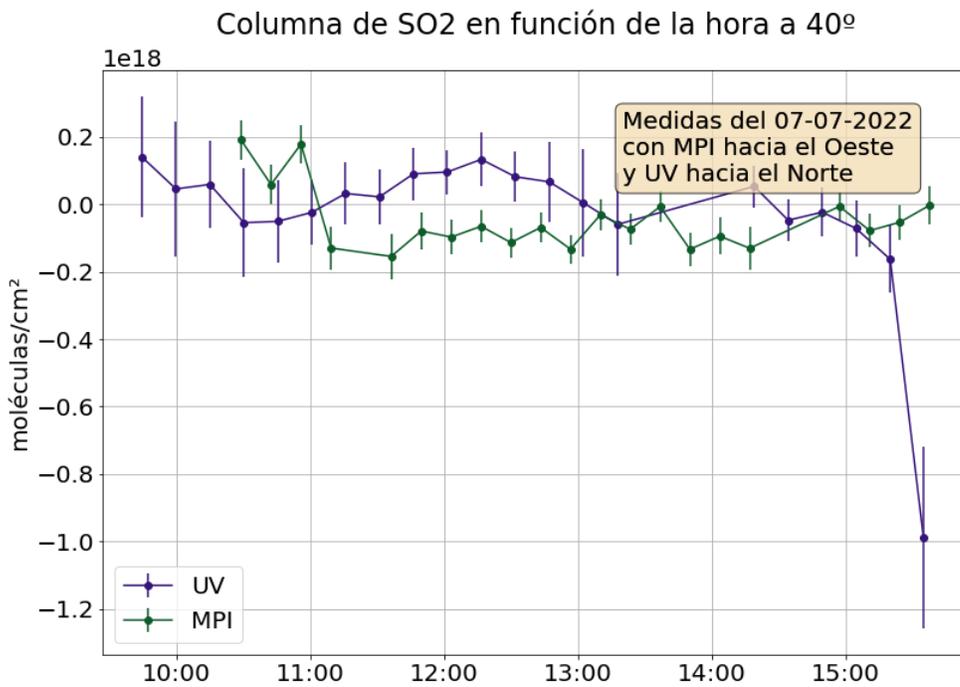


Figura 21: Gráfico de la columna de SO2 para ambos instrumentos, para el DD a 40°.

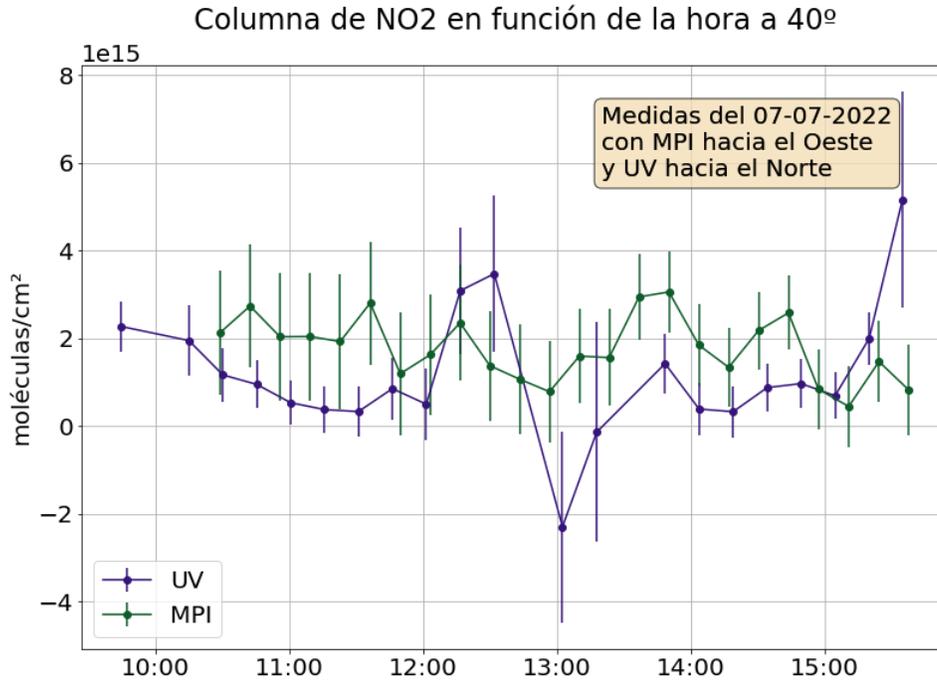


Figura 22: Gráfico de la columna de NO2 para ambos instrumentos, para el DD a 40°.

## 5. Conclusiones

Concluimos que los diferentes instrumentos en general proporcionan medidas cualitativamente similares, aunque no coincidan exactamente punto a punto. Además, las condiciones atmosféricas no parecen afectar significativamente la calidad de las medidas para el caso del ozono. Por último, se observan ligeras diferencias en la composición atmosférica según la dirección en que apunta el instrumento. Esto puede deberse a la dirección del viento así como a la influencia del tráfico y otras actividades urbanas en la emisión de ciertos gases.

A futuro se debería realizar un análisis similar con más días de medidas, especialmente para días nublados que fue cuando nuestro instrumento presentó problemas. Solamente comparar tres días no es suficiente para afirmar que las condiciones atmosféricas no influyen en los resultados obtenidos. También se podría implementar un análisis para más direcciones además de Norte y Oeste, y en distintas condiciones de viento. Por ejemplo, considerar si el viento proveniente de la ciudad hace aumentar la concentración de los gases que se emiten por el tráfico.

## Referencias

- [1] Casaballe N. et al. Improved algorithm with adaptive regularization for tomographic reconstruction of gas distributions using doas measurements. *Applied Optics*, 53(13):179–188, 2020.
- [2] Erle F. et al. On the influence of tropospheric clouds on zenith-scattered-light measurements of stratospheric species. *Geophysical Research Letters*, 22(20):2725–2728, 1995.

- [3] Fayt C. et al. *QDOAS Software User Manual*. Belgian Institute for Space Aeronomy, 2011.
- [4] Frins E. et al. Ground based measurements of so2 and no2 emissions from the oil refinery 'la teja' in montevideo city. *Journal of Physics: Conference Series*, 274, 2011.
- [5] Frins E. et al. Scanning and mobile multi-axis doas measurements of so2 and no2 emissions from an electric power plant in montevideo, uruguay. *Atmospheric Environment*, 98:347–356, 2014.
- [6] Lohberger F. et al. Ground-based imaging differential optical absorption spectroscopy of atmospheric gases. *Optical Society of America*, 43(24), 2004.
- [7] Wagner T. et al. Correction of the ring effect and i0-effect for doas observations of scattered sunlight. *1st DOAS Workshop, Heidelberg, Germany*, pages 13–14, 2001.
- [8] INUMET. Estado actual del tiempo. <https://www.inumet.gub.uy/tiempo/estado-actual>, 2022. Consultada el 05/07/2022, 07/07/2022, 19/07/2022.
- [9] Casaballe N. *Estudio y Desarrollo de Métodos Ópticos Aplicados al Monitoreo Atmosférico*. PhD thesis, Universidad de la República, 2018.
- [10] Kraus S. The doasis software. In *Chapter Presentation at the 1st international DOAS Workshop, Heidelberg.*, 2001.
- [11] Platt U. y Stutz J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, 2008.