

DESARROLLO DE EQUIPOS ÓPTICOS PARA MEDIR SO₂ EN CHIMENEAS Y AIRE AMBIENTE. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS DE MEDICIONES DE SO₂ Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS UTILIZANDO EQUIPAMIENTO COMERCIAL EN EL ÁREA DE LA PLATA
Videla, F.(1),(2),(4); Schinca, D.(1), (2), (4); Ratto, G.(2); Ragaini, J.C. (1)

(1) Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp)

(2) Facultad de Ingeniería, UNLP

(3) Facultad de Ingeniería UTN Regional La Plata

(4) Comisión de Investigaciones Científicas Pcia. Bs. As. (CICBA)

Introducción

En la primera parte de este trabajo se describen equipos ópticos desarrollados en el CIOp para la medición de contaminantes del aire. Los métodos ópticos se basan en fenómenos de interacción entre la materia y la luz (espectroscopia de absorción y emisión). Los equipos basados en estos métodos tienen aplicación en la medición de un amplio conjunto de contaminantes del aire tanto en emisiones industriales y vehiculares como en calidad de aire (ambientes laborales e intramuros). Los métodos ópticos resultan ventajosos en algunos casos frente a métodos electroquímicos, cromatográficos, etc. (Sigrist). En el CIOp se desarrolló un equipo no dispersivo (Colombia), (SPIE) para la medición simultánea de SO₂ y NO₂ en el rango de concentraciones que operan algunas chimeneas industriales y otro equipo dispersivo (Applied Optics) basado en la técnica de absorción diferencial (DOAS) para la detección de contaminantes a nivel de calidad de aire. Se presentan resultados preeliminares obtenidos con ambos equipos.

En la segunda parte de este trabajo se presentan resultados de mediciones de SO₂ y parámetros meteorológicos en dos sitios de la Ciudad de La Plata. La contaminación del aire es una amenaza aguda acumulativa y crónica para la salud humana y el ambiente. En Argentina, señala (1) la información básica para evaluar la situación y cuantificar tendencias es limitada y el crecimiento poblacional en zonas urbanas aumenta año tras año el número de sujetos expuestos al riesgo. El mismo artículo agrega que "la preocupación por la calidad de aire y sus efectos en la salud de la población no ha alcanzado en la Argentina el reconocimiento e importancia que merece". La Ciudad de La Plata y alrededores constituye uno de los seis núcleos potencialmente más expuestos en relación a la contaminación del aire (2). Es una ciudad con alta cantidad de población (740.000 hab.(3)) con actividad industrial y tránsito vehicular importantes que no posee una red oficial de vigilancia de la calidad del aire. El SO₂ es un gas testigo de actividad industrial que fue monitoreado junto a parámetros meteorológicos en la sede de la UTN Regional La Plata -punto A de la Fig. 1- entre 1996 y 2000 y en el punto B (Centro de Investigaciones Ópticas) durante una campaña corta a fines de 2005. Esta segunda parte presenta una síntesis de lo publicado en (4) y (5) agregando resultados parciales de lo medido en la campaña de 2005.

PRIMERA PARTE

Descripción de un equipo no dispersivo.

Se trata de un sistema de monitoreo continuo de emisiones gaseosas. Los productos a detectar son típicos de las combustiones, en este caso dióxidos de nitrógeno y dióxido de azufre. Estos gases presentan absorciones en el rango UV⁽¹⁾ entre otros.

Todos los sistemas no dispersivos tienen como componentes básicos, una fuente de radiación, filtros ópticos y un detector que detecta la radiación transmitida a través de la muestra. La fuente de radiación y los detectores se eligen adecuadamente para ajustarse al espectro del compuesto absorbente. En este caso se emplearon filtros interferenciales de banda estrecha para seleccionar la región espectral de excitación. En este caso la muestra consiste en la porción de gas irradiada en la chimenea.

Teoría

La transmisión de radiación monocromática a través de un gas, está caracterizada por la ley de Lambert-Beer⁽²⁾:

$$I(\lambda) = I_0 \cdot \exp(-\sigma \cdot N \cdot l) \quad (1)$$

donde, I_0 es la irradiancia incidente, σ sección transversal de absorción, l es la longitud del camino que recorre la luz y N el número de moléculas por unidad de volumen. La irradiancia de luz que llega al detector, en la longitud de onda λ , después de atravesar el gas, dependerá del filtro utilizado para seleccionar la ventana de observación. La intensidad de luz dada por (1) atraviesa filtros pasa banda con distintas transmitancias F (3)

□). Cada diodo

$$I_1 = \int_{\Delta\lambda_1} F_1(\lambda) I_0^1(\lambda) e^{-lN\sigma_1(\lambda)} d\lambda \quad (2) \quad I_2 = \int_{\Delta\lambda_2} F_2(\lambda) I_0^2(\lambda) e^{-lN\sigma_2(\lambda)} d\lambda \quad (3)$$

$$I_3 = \int_{\Delta\lambda_3} F_3(\lambda) I_0^3(\lambda) e^{-lN\sigma_3(\lambda)} d\lambda \quad (4)$$

Para evitar fluctuaciones debidas a la fuente de luz se realiza el cociente entre señales una corresponde al canal en que el compuesto presenta absorción y otra donde el compuesto no la presenta llamado canal de referencia. Luego de realizar las integrales, como ejemplo de los cocientes entre las señales citamos

$$\frac{I_2}{I_1} = \alpha \frac{\Delta\lambda_2 - N_1 L S_{12} - N_2 L S_{22}}{\Delta\lambda_1 - N_1 L S_{11}} \quad (6) \quad \text{donde } S_{11} \text{ } S_{12} \text{ y } S_{22} \text{ son las secciones eficaces del SO}_2 \text{ en la}$$

región 295 305 nm.⁽⁴⁾ S_{12} en la región 315-325 nm.(Ver figuras 1 y 2)

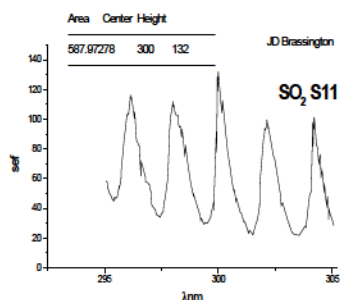


Fig 1 sección eficaz del SO₂ en 295 y 305 nm

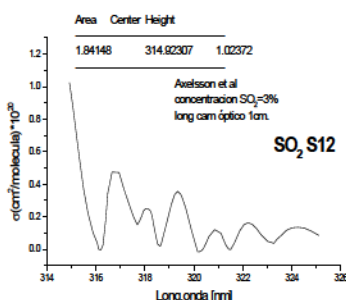


Fig 2 sección eficaz del SO₂ entre 315 y 325 nm

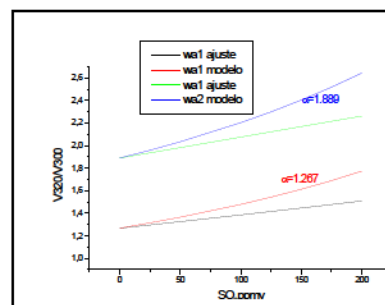


Fig 3 cociente de señales vs concentración sección eficaz del SO₂ entre 315 y 325 nm

En esta expresión se consideró que la concentración del otro compuesto es nula. La comparación entre resultados teóricos y experimentales (para dos lámparas) en la región de 0 a 200 ppm puede verse en la figura 3.

Desarrollo experimental e instalaciones

Las medidas fueron realizadas en una cámara de acero inoxidable 316 (ver fig. 2) de 40 cm de diámetro y una capacidad de 65 dm³. (Figura 4) Posee 4 bocas de 3" donde se acoplan los sensores ópticos (fuentes, detectores, etc.) y 4 bocas de 3/4" para entrada y salida de gases, conexión a una línea de vacío, manómetro, termocupla y una sonda de extracción de muestras, para el medidor electroquímico calibrado de gases TESTO 360 utilizado como contraste (figura 5).

El laboratorio donde se halla esta cámara está equipado con el sistema de manejo de gases mostrado en la fig.1 y una campana extractora de seguridad. Ventanas de cuarzo diametralmente opuestas en la cámara permiten que la luz emitida por una lámpara en un extremo sea dirigida hacia los detectores (en este caso diodos de silicio), ubicados en el extremo opuesto del canal de monitoreo (Figura 6). Cada detector esta alojado en un módulo individual (Figura 7).

Haciendo vacío primero, se llena luego la cámara con SO₂ a partir de cilindros comerciales de concentración conocida conectados por medio de un sistema de flujo, hasta cierta presión parcial y luego se completa hasta alcanzar la presión atmosférica con nitrógeno. Variando la presión parcial se varía la concentración de SO₂. Cuanto más SO₂ o NO₂ haya en el medio, menos luz alcanzará al detector cuyo filtro interferencial tenga su banda pasante en la zona de absorción del gas.

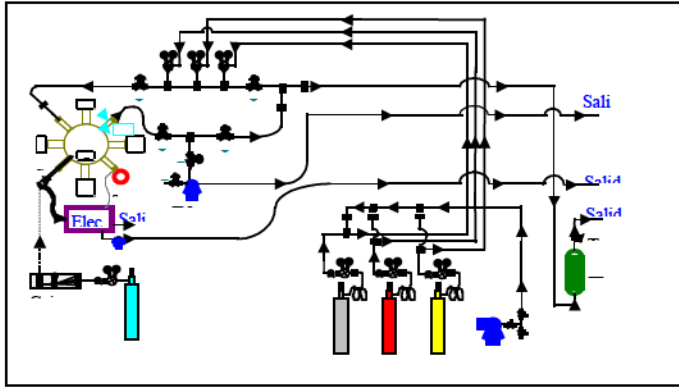


Figura 5: Esquema del control de flujo de gases

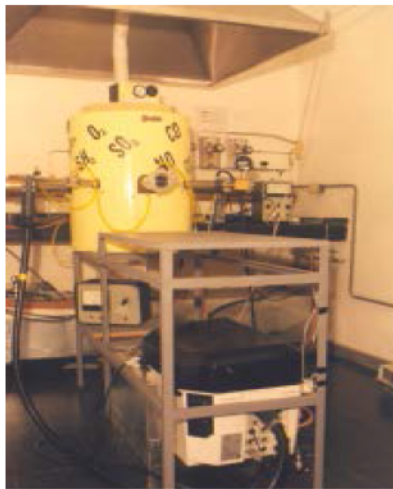


Figura 4
Montaje de Cámara de Ensayo y Testo 360

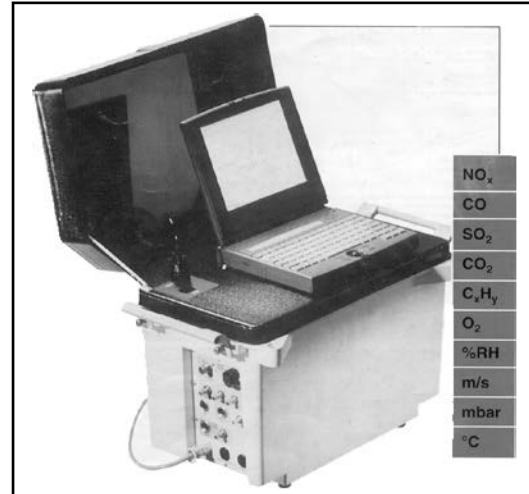


Figura 5
Equipo de referencia Testo 360

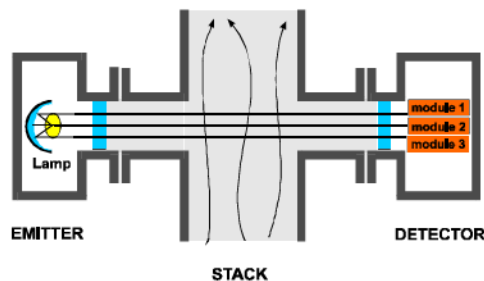


Figura 6
Esquema del sistema no dispersivo

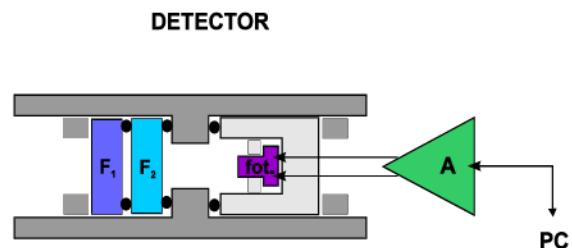


Figura 7
Detalle de un módulo detector

Resultados experimentales. Caracterización del equipo.

Las siguientes curvas representan resultados de medidas realizadas con el arreglo experimental anterior. En las mismas se observan cocientes entre señales vs. concentración. Las señales provienen del canal de referencia 320 ± 5 nm y de los canales correspondientes a zonas de absorción de los compuestos de interés ubicadas en 300 ± 5 nm. para el SO_2 y 380 ± 5 nm. para NO_2 . Los ensayos consistieron en elevar la concentración de SO_2 puro y registrar los cocientes entre el canal de referencia y el de interés, también se determinó su efecto sobre el cociente entre el canal de referencia y el canal correspondiente al otro compuesto. Se realizaron diez replicas de cada medida tomando los valores de concentración con el medidor electroquímico TESTO. Se trazo una curva utilizando regresión verificándose la bondad de ajuste por medio del "test F" (5)

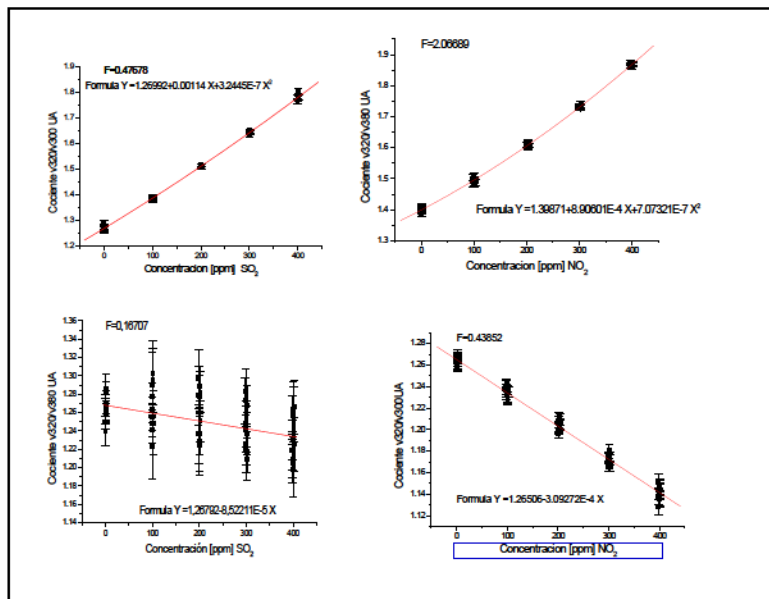


Fig 8 Curvas de calibración

Método dispersivo por absorción diferencial (DOAS)

El medidor óptico dispersivo por absorción diferencial funciona por detección de las bandas de absorción óptica que poseen las especies gaseosas a medir. En este sentido el método trabaja como un espectrofotómetro de columna abierta (fuente de luz colimada, espectrómetro a red de difracción y detector), basado en la ya mencionada ley de Lambert -Beer. De este modo, a mayor longitud de la columna, mayor sensibilidad de detección. Este método se usa desde fines de la década del '80 para medidas ambientales de gases contaminantes a nivel urbano. En general, la fuente de luz consta de una lámpara de arco de xenón de amplio espectro, con una óptica de colimación, una óptica de recepción ubicada a determinada distancia (entre 200 y 800 m) y un espectrógrafo con fotodetector incorporado que permite analizar el espectro del haz de luz blanca que atravesó la columna abierta. Una variante de esta disposición consiste en reemplazar el receptor por un retroreflector, lo que permite duplicar el camino de interacción y aumentar la sensibilidad. En 1999 realizamos, con un equipo DOAS desarrollado en el CIOp, una campaña de medida de SO₂ en la Destilería YPF en Ensenada durante cinco meses. A continuación se muestra parte del equipamiento utilizado, como así también la evolución de la concentración medida durante una semana típica.

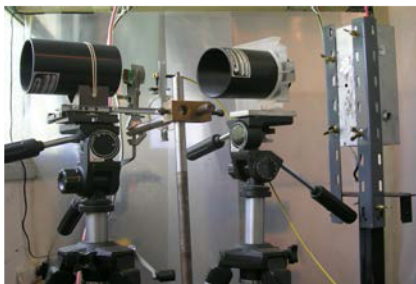


Figura 9: Vista de lámpara de Xe (derecha), telescopio emisor (centro) y telescopio receptor (izquierda), montados en trípodes ajustables.

Figura 10: detalle del telescopio receptor (derecha) con filtro óptico y fibra óptica de enlace a la ranura de entrada del espectrógrafo.

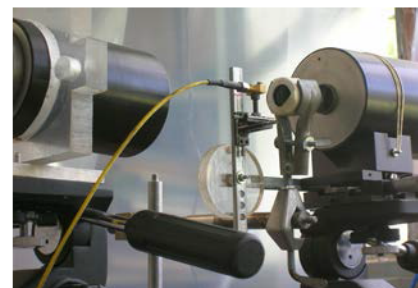


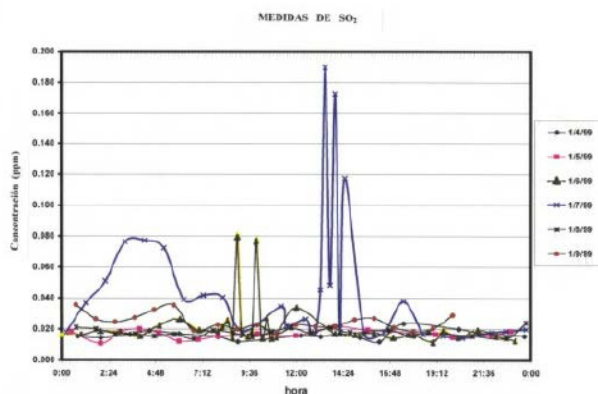


Figura 11: Vista del espectrógrafo de dispersión cruzada utilizado, con cámara tipo CCD a la izquierda del mismo. La entrada de luz es vía fibra óptica.

Figura 12: Vista del retrorreflector montado en trípode ajustable



Figura 13: Medida de SO₂ en la Destilería YPF en Ensenada



Conclusiones (primera parte)

El medidor óptico no dispersivo desarrollado para medir de manera continua ha mostrado características apropiadas (rango de 0 a 400 ppm repetibilidad) para trabajar en chimeneas industriales así como la posibilidad de reducir los efectos de interferencia cruzada. Por otra parte se ha desarrollado un sistema asociado para realizar la calibración y contraste del equipo así como la determinación de la estabilidad y la sensibilidad. El equipo basado en DOAS demostró ser apto par medidas en ambientes rigurosos registrando concentraciones de hasta 20 ppbv

SEGUNDA PARTE

Zona de medición y Equipamiento empleado para las mediciones de SO₂ con el equipo comercial.

En la Figura 1 se presentan los puntos de monitoreo A y B donde se llevaron a cabo las mediciones de SO₂ junto a los parámetros meteorológicos. El rectángulo señala una zona con alta actividad industrial que incluye una refinería de Petróleo, plantas procesadoras de acero, industrias petroquímicas y un astillero, entre otras. Las distancias desde A y B al centro del rectángulo son aprox. 4 y 8.6 Km respectivamente.

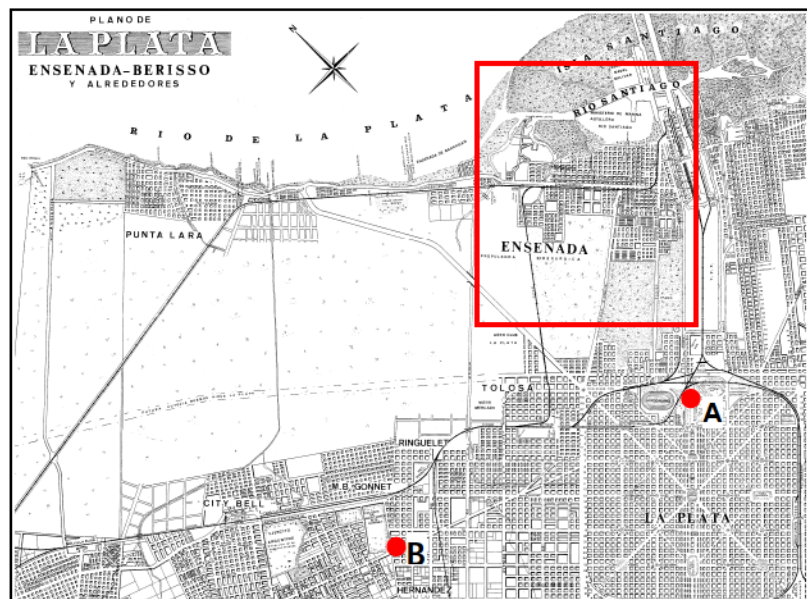


Figura 1: Mapa parcial de La Plata y Alrededores.

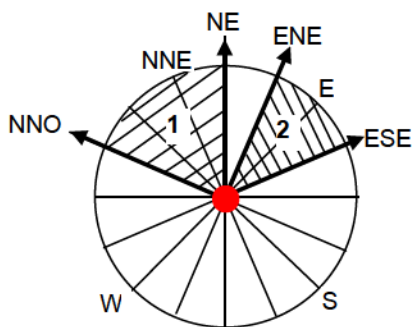


Figura 2

En la Figura 2 se muestran los sectores preferenciales de direcciones (1 y 2) desde donde proviene el viento que transporta contaminantes desde las fuentes y que será captado por los puntos A y B de la Figura 1 respectivamente.

Las mediciones de SO_2 fueron realizadas con una unidad analizadora marca Lear Siegler ML9850 que opera por espectroscopia óptica de emisión UV por técnica no dispersiva. Posee una resolución de 1 ppbv en un rango de 0 -20 ppmv. Las mediciones con este equipo fueron contrastadas periódicamente con el Método de la Pararosanilina (6).

Las mediciones de los parámetros meteorológicos fueron llevadas a cabo con una estación meteorológica Davis modelo "Wheather Monitor II Euro Version". El límite inferior de detección del anemómetro es de 1.6 Km h^{-1} y la exactitud para la velocidad de vientos es de $\pm 5\%$. La medición de las direcciones cubren los 360° con intervalos de 22.5° con una exactitud de $\pm 7^\circ$.

Resultados Obtenidos

La Figura 3 muestra los promedios anuales hallados entre 1996 y 2000, y los valores límites anuales establecidos por la Ley 5965 Decreto 3395/96 de la Pcia de Bs. As. (7) y la Organización Mundial de la Salud (8).

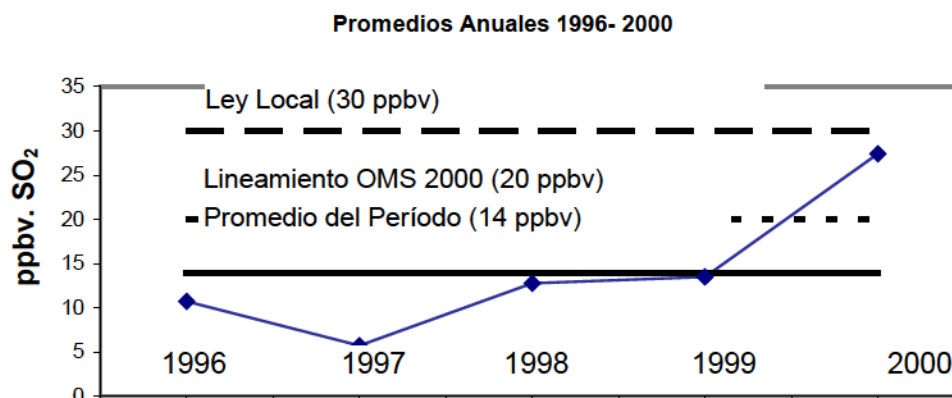


Figura 3: Curva de concentraciones anuales y valores límites

En (9) Cap. 5 se encuentra que la presencia de SO_2 a concentraciones de 10 ppbv en combinación con humo y material particulado (típicas emisiones industriales y vehiculares) produce incremento de síntomas respiratorios entre la población en general e incremento de enfermedades respiratorias en niños. Cabe agregar, que todos los promedios anuales (excepto para el año 1997) sobrepasaron el valor de 10 ppbv para SO_2 . La aplicación del test de Daniel's (10) basado en el coeficiente de correlación de rangos de Spearman ($r_s=0.90$) para $\alpha=0.05$ dio como resultado que existe una tendencia creciente para las concentraciones anuales de SO_2 .

Entre 1997 y 2000 se registraron en el punto A un conjunto importante de datos meteorológicos: velocidad y dirección de vientos, Humedad, Temperatura, Presión, Lluvias, etc. que fueron publicados en (9). Un aspecto interesante del estudio -aunque la cantidad de años no permite ser concluyente- fue la detección de patrones estacionales de viento (5). La Figura 4 muestra, a modo de ejemplo, un conjunto de 4 rosetas de frecuencias totales de dirección de viento por dirección para los veranos del período. Se demostró para todas las estaciones por el análisis de los residuos que existe una estación media que puede representar bien el conjunto.

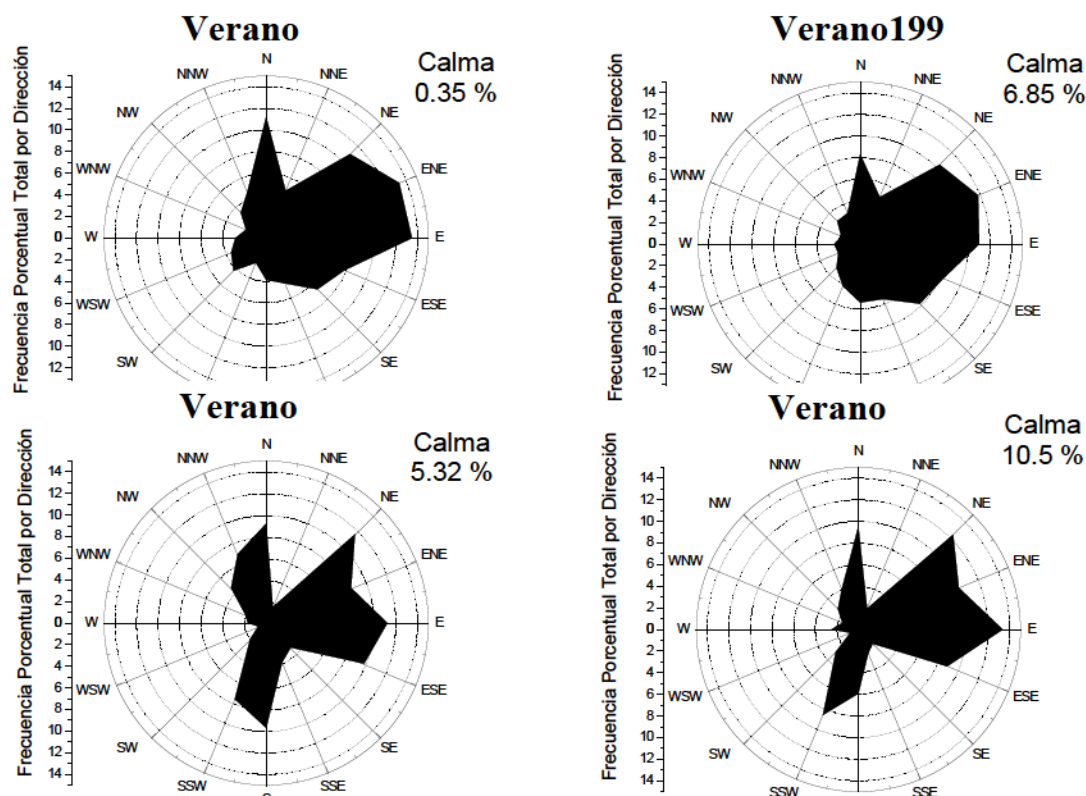


Figura 4: Rosetas comparativas de 4 veranos

También se observó que las direcciones comprendidas en el sector NNO - NE (Figura 2) poseían frecuencias altas para el punto A, ya que entre el 22.7 % y 33.5 % de las veces soplaron vientos provenientes de ese sector. Las estaciones frías (otoños e inviernos) mostraron promedios de frecuencias totales para el sector algo más altas que las estaciones cálidas (primavera- verano).

Entre Septiembre y Diciembre de 2005 se llevó a cabo una campaña corta de mediciones de SO_2 en el CIOp. Los promedios diarios (93 días) oscilaron entre dos valores extremos; el superior corresponde al día 30 de la serie (8,5 ppbv) y el inferior del día 71 (1,6 ppmv). Los promedios mensuales se muestran en la Figura 5, siendo el promedio de todo el período 4,5 ppbv.

Además, se observó que en relación al sector punto B de Monitoreo. que el sector comprendido entre ENE y ESE (punto 2 de la Figura 2) posee frecuencias altas para las direcciones ENE y E.

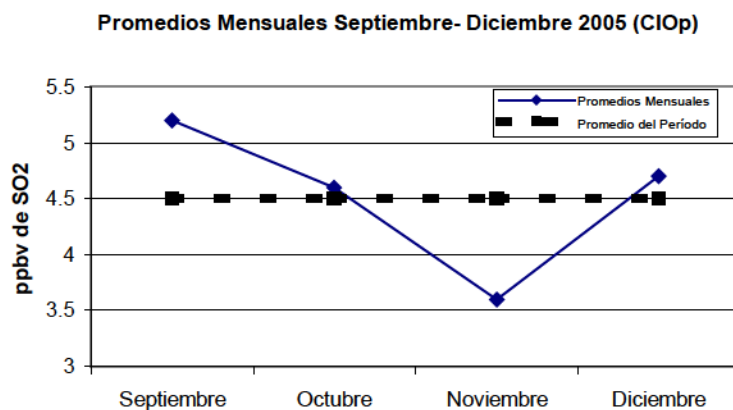


Figura 5: Promedios Mensuales Campaña CIOp, 2005

Conclusiones (segunda parte)

1) El SO_2 muestra una tendencia creciente de concentración anual para el período 1996- 2000 en una zona cercana al Parque Industrial.

2) Los promedios anuales encontrados de SO₂ en la UTN alertan sobre un potencial impacto en la salud de niños y de población en general. En virtud del contexto (población, parque automotor, actividad industrial) se hace necesario establecer una red pública de vigilancia de la calidad del aire que registre de manera permanente además otros gases contaminantes tales como NO_x y CO así como material particulado en forma simultánea con parámetros meteorológicos. Luego, sería importante considerar otro tipo de contaminantes típicos de las industrias involucradas tales como Compuestos Orgánicos Semivolátiles y Volátiles y enriquecer las mediciones con otros parámetros tales como altura de capa límite, radiación solar, etc.

3) El punto A elegido para el monitoreo se constituye en un punto representativo para la medición de variables ambientales y meteorológicas debido a la existencia de altas frecuencias de vientos en las direcciones comprendidas en el sector NNO- NE ya que transportan a los contaminantes desde las fuentes emisoras.

4) La campaña de fines de 2005 en el CIOp muestra valores bajos de SO₂. Ya que la campaña fue relativamente corta sería necesario profundizar el estudio. Los vientos en el sector ENE- ESE tienen frecuencias altas lo cual hace del sitio elegido para el monitoreo un buen segundo lugar que proporcionaría en el caso de mediciones simultáneas en A y B un factor de dilución.

Agradecimientos: Agradecemos a la UTN Regional La Plata y en particular al Dr. Jorge Reyna Almandos por su colaboración con el equipamiento para realizar las medidas.

Bibliografía

T. J. McGee and J. Burris Jr. *SO₂ absorption cross sections in the near U.V.* **Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.** Vol 37, No. 2, 165-182 (1987).

M. W. Sigrist. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its applications. Vol 127. A Wiley - Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc. (1994).

Fabian Videla, Daniel Schinca, Edmundo Rodriguez, Roberto di Paolo, Jorge O Tocho "Development of continuous optical sensor for stack emissions" *SPIE* Vol 4419 (2001) p 42-45

D.J. Brassington. Sulfur dioxide absorption cross-section measurements from 290 nm to 317 nm. *Applied Optics* Vol. 20, Nro. 21, 3774-3779, 1981.

⁽⁵⁾ Norma ISO 9169 /94

(1) Petcheneshky, T., Gravarotto, M. C., Benitez, R., De Titto, E., 2002 "La Evaluación de la Calidad del Aire en la República Argentina" Departamento de Salud Ambiental del Ministerio de Salud y Acción Social de La Nación, AIDIS, Buenos Aires (1- 13).

(2) Petcheneshky, T., Gravarotto, M. C., Benitez, R., De Titto, E., 1998 "Gestión de la Calidad de Aire Urbano- Industrial. Situación del Monitoreo de la Calidad del Aire (GEMS- AIRE) en la República Argentina. Departamento de Salud Ambiental del Ministerio de Salud y Acción Social de La Nación, AIDIS, Buenos Aires (1- 12).

(3) INDEC (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos), 2001. Argentina. <http://www.indec.mecon.ar>

(4) Rosato, M. E., Reyna Almandos, J., Ratto, G., Flores, A., Sacchetto, V., Rosato, V. G., Ripoli, J., Alberino, J. C., Ragaini, J. C., 2001. Measure of SO₂ at La Plata, Argentine. *Pollution Atmosphérique* 169, 85- 98.

(5) Ratto G., Videla, F., Reyna Almandos, J., Maronna, R., Schinca, D., 2005. "Study of meteorological aspects and urban concentration of SO₂ in atmospheric environment of La Plata, Argentina", *Environmental Monitoring and Assessment* (En prensa).

(6) US EPAa, 2001, 40 CFR 50, Appendix A "Reference Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the atmosphere (Pararosaniline Method)", pp. 9.

(7) Decreto Reglamentario 3395/96, 1996. Anexo III "Norma de Calidad de Aire Ambiente" de la Ley 5965, "De Protección de las Fuentes de Provisión y a los Cursos y Cuerpos Receptores de Agua y la Atmósfera", Provincia de Buenos Aires, Argentina.

(8) WHO, 2000, Chapter 3, Guidelines for Air Quality, Geneva, pp. 47.

(9) U S ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) Public Health Service, 1998. Toxicological Profile for Sulphur Dioxide. Science International Inc. Editors.

(10) WHO, 1980. "Analysing and Interpreting Air Monitoring Data"

(11) Ratto, G.; Videla, F.; Reyna Almandos, J.; Schinca, Daniel., 2005 "Análisis preliminar de parámetros meteorológicos y prospección para el estudio de calidad de aire en la zona del Polo Petroquímico La Plata", AFA.