

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I



**TELEDETECCIÓN INFRARROJA DE GASES
ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ESPECTRORRADIOMETRÍA
FTIR**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Susana Briz Pacheco

Bajo la dirección de los doctores

Antonio Jesús de Castro González

Fernando López Martínez

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1726-8

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y
Astrofísica I



TELEDETECCIÓN INFRARROJA DE GASES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ESPECTRORRADIOMETRÍA FTIR

TESIS DOCTORAL

Memoria que presenta para optar al grado de Doctor:

Susana Briz Pacheco

Directores:

D. Antonio J. de Castro González

D.Fernando López Martínez

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Escuela Politécnica Superior

Departamento De Física

2001

Índice General

I	TELEDETECCIÓN	vii
1	Introducción	1
2	Teledetección de gases atmosféricos	11
2.1	Introducción	11
2.2	Principios Físicos	13
2.2.1	Magnitudes Radiativas	13
2.2.2	Leyes Fundamentales	14
2.3	Teledetección Pasiva y Activa	23
2.3.1	Teledetección Pasiva	24
2.3.2	Teledetección Activa	24
2.4	Sistemas embarcados y en tierra	25
2.4.1	Sistemas embarcados	25
2.4.2	Sistemas en tierra	30
2.5	Estado del arte en teledetección de gases y contaminantes atmosféricos	31
2.5.1	Técnicas espectroscópicas en UV (Dobson, Brewer)	33
2.5.2	Espectroscopía por absorción óptica diferencial DOAS	34
2.5.3	Técnica COSPEC	34
2.5.4	Espectroscopía de diodo láser sintonizable (TDLAS)	35
2.5.5	Técnica LIDAR	35
2.5.6	Cámaras IR	36
2.5.7	Técnicas IR por transformada de Fourier (FTIR)	37
3	Espectrorradiometría FTIR. Calibración del sistema experimental.	43
3.1	Introducción	43
3.2	Principios teóricos. Interferómetro de Michelson.	44
3.2.1	Interferencia	45
3.2.2	Transformada de Fourier	48
3.3	Detector	49
3.4	Proceso real de adquisición de datos	50

3.4.1	Resolución	50
3.4.2	Truncamiento	50
3.4.3	Apodización	52
3.4.4	Discretización y aliasing	53
3.4.5	Efectos originados por la óptica	54
3.5	Descripción del sistema experimental	56
3.6	Calibrado radiométrico del instrumento	59
3.6.1	Cálculo de las curvas de calibrado: Factor respuesta y Offset	60
3.6.2	Fuentes de error	63
3.6.3	Conclusiones	67

II APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FTIR A LA TELEDETECCIÓN PASIVA DE GASES **71**

4	Aplicación a la teledetección de gases atmosféricos	73
4.1	Introducción.	73
4.1.1	Antecedentes históricos	73
4.1.2	Métodos de medida	75
4.2	Análisis de la radiancia atmosférica en la banda de $9.6 \mu\text{m}$	80
4.2.1	Estudio teórico de la banda de emisión de $9.6 \mu\text{m}$	80
4.2.2	Selección de líneas espectrales	86
4.2.3	Separación de componentes	88
4.2.4	Influencia de diferentes parámetros en la radiancia	96
4.2.5	Obtención de perfiles de temperatura y H_2O	107
4.3	Resolución de la ETR. Métodos de obtención de perfiles atmosféricos	120
4.3.1	Métodos clásicos de obtención de perfiles atmosféricos	121
4.3.2	Aplicación de Redes Neuronales para la obtención de perfiles atmosféricos	126
4.4	Conclusiones	136
5	Aplicaciones a procesos de combustión	143
5.1	Introducción	143
5.2	Determinación de emisividades y temperaturas de llama	146
5.2.1	Problemas de los métodos clásicos de medida de temperatura	146
5.2.2	Técnica FTIR para la medida de la emisividad de llamas	148
5.2.3	Técnica FTIR para la medida de la temperatura de llamas	152
5.3	Caracterización espectral IR de los gases de combustión	153
5.4	Medida de CO en llamas	157
5.4.1	Medidas con filtros pasobanda	157

5.4.2	Método de filtros Fabry-Pérot de estado sólido	159
5.5	Conclusiones	161
6	Aplicaciones al estudio de incendios forestales	167
6.1	Caracterización de la emisión IR de incendios forestales	170
6.2	Algoritmos para la discriminación espectral de falsas alarmas	177
6.2.1	Análisis interbanda	179
6.2.2	Análisis intrabanda	182
6.3	Conclusiones	187
III	APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FTIR A LA TELEDETECCIÓN ACTIVA DE GASES	191
7	Teledetección activa de contaminantes atmosféricos	193
7.1	Introducción.	193
7.1.1	Antecedentes y motivación	193
7.1.2	Objetivo	195
7.2	Metodología experimental	196
7.3	Detección de contaminantes primarios emitidos por vehículos	197
7.3.1	Análisis cualitativo de los gases emitidos por vehículos	198
7.3.2	Análisis cuantitativo de los gases emitidos por vehículos	204
7.3.3	Conclusiones	207
7.4	Detección de contaminantes secundarios	208
7.4.1	Métodos de análisis	210
7.4.2	Evaluación de las fuentes de error en el uso de SFIT	211
7.4.3	Comparación experimental de los métodos CLS y de línea	217
7.4.4	Conclusiones	226
IV	CONCLUSIONES	231
8	Conclusiones y cuestiones abiertas	233
V	PUBLICACIONES	239
9	Publicaciones	241
9.1	Capítulo 4	243
9.2	Capítulo 5	243
9.3	Capítulo 6	244

9.4 Capítulo 7 244

Parte I

TELEDETECCIÓN

Capítulo 1

Introducción

Durante millones de años, la Tierra y las especies que la han habitado han experimentado, y se han ido adaptando, a los ciclos biogeoquímicos que se han ido sucediendo dentro del llamado equilibrio biológico. Las actividades realizadas por el hombre siempre han modificado su entorno, pero nunca hasta el último siglo habían sido tan agresivas como para alterar el equilibrio de los ciclos biogeoquímicos.

A partir de la revolución industrial, las actividades humanas asociadas a la obtención de energía y a la explotación de recursos, han experimentado un crecimiento tan vertiginoso que están poniendo en peligro el equilibrio de los ecosistemas y las especies que los habitan, incluyendo al propio ser humano.

El hombre ha necesitado casi un siglo para adquirir conciencia de los efectos potencialmente devastadores de sus actividades: cambio climático a consecuencia del efecto invernadero, desaparición de la capa de ozono, lluvia ácida, etc. En la actualidad, la preocupación ante las consecuencias que las actividades humanas tienen sobre el clima y los ecosistemas es tan grande que las investigaciones y los proyectos dirigidos a la prevención y estudio de los cambios climáticos y en ecosistemas se consideran prioritarios. Las escalas temporales y espaciales de los efectos son tan grandes que las medidas han de venir de la mano de acuerdos globales a escala mundial, afectando al desarrollo industrial de muchos países. Todo esto hace que los acuerdos sean difíciles de alcanzar. No obstante, ya se ha recorrido un largo camino con la celebración de conferencias y la creación de organismos mundiales que han apoyado la investigación y las acciones de prevención.

La necesidad de observar la Tierra a escala global, junto con el desarrollo de la tecnología necesaria para ello, ha dado lugar a la fulgurante evolución de la teledetección como herramienta de investigación y de observación. El problema del estudio de los componentes gaseosos de la atmósfera se enmarca dentro de este panorama general. Actualmente se dispone de multitud de técnicas y métodos de detección a distancia para el estudio de la atmósfera, tanto en su composición verti-

cal como a nivel de superficie, aunque muchos de estas técnicas están todavía en fase de experimentación y necesitan más estudio. Dentro del amplio campo de la teledetección de gases, la teledetección infrarroja se presenta como una de las variantes más útiles, ya que la concentración y temperatura de la mayor parte de los gases de interés medioambiental se puede determinar a partir del estudio de las bandas de absorción/emisión en la región espectral entre 2 y 20 μm . Además, existen en esta región espectral dos subregiones donde la atmósfera es transparente (ventanas atmosféricas) que facilitan la detección a distancia, constituyendo una de las grandes ventajas de la teledetección infrarroja.

Sin embargo, esta tecnología no está al alcance de todos los países, sólo los más avanzados como EEUU, Alemania y Francia son actualmente capaces de desarrollarla. De esta forma, en el resto de los países se crea una dependencia tecnológica y económica de aquéllos tecnológicamente más avanzados. En España, como en el resto de los países, también hay un interés creciente por el medioambiente y son muchos los proyectos de investigación y de desarrollo que se llevan a cabo en este área. Sin embargo, la mayoría de los equipos de observación que se utilizan han sido desarrollados en los países tecnológicamente avanzados y, en este aspecto, España sigue a la zaga del resto de Europa. Por esto, es importante la investigación, el desarrollo y utilización de la tecnología nacional para frenar la dependencia del exterior y conseguir así un incremento del nivel de vida.

En este sentido, el Laboratorio de Sensores Infrarrojos (IR) de la Universidad Carlos III de Madrid, donde se ha desarrollado este trabajo, ha puesto en marcha varias líneas de trabajo que se interrelacionan y complementan para llegar a un objetivo final: la investigación de procedimientos de detección y medida y el desarrollo de sensores IR para la teledetección de gases basados en tecnología nacional. La línea de espectrorradiometría IR tiene como objetivo la caracterización espectral de la teledetección de gases. La caracterización espacial es llevada a cabo por la línea de imagen IR. Ambas caracterizaciones permitirían el diseño de sistemas sensores específicos para la detección y monitorización de los gases considerados.

Muchos de los equipos comerciales que existen para teledetección de gases ofrecen altas prestaciones, pero son costosos y difíciles de manejar por operadores no especializados. Como se verá a lo largo de este trabajo, la teledetección IR aporta numerosas ventajas a la detección y medida de gases. Sin embargo, los sistemas de teledetección IR han mostrado en alguna ocasión deficiencias que han llevado a considerarlos en esos casos poco fiables. En casi la totalidad de los casos las deficiencias observadas son debidas bien a la interferencia de los gases entre sí o con otras fuentes de radiación IR presentes en la región observada, o bien a la ausencia de adecuación de los sistemas IR de medida al problema que pretenden resolver. A lo largo de este trabajo se demostrará que una buena caracterización espectral IR del problema concreto de detección de gases permite dar solución problemas hasta

ahora no resueltos, adaptar los sistemas de medida adecuadamente y, en definitiva, aprovechar todas las ventajas que la teledetección IR aporta a la detección de gases.

Las hipótesis iniciales de este trabajo son:

- Los estados vibracionales y rotacionales de una molécula dependen de sus átomos constituyentes y del tipo de enlace que les une.
- El espectro¹ de absorción/emisión IR de una sustancia es originado por las transiciones entre los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas de que está formada y, consecuentemente, depende exclusivamente de los átomos constituyentes y de sus uniones. Por tanto, dos sustancias químicas distintas no pueden tener igual espectro de absorción/emisión.
- La absorción y emisión de una sustancia se produce siempre en torno a las mismas longitudes de onda, determinadas por su estructura vibro-rotacional.
- La temperatura y concentración sólo producirán ensanchamientos y mayor intensidad de las líneas, que por esta causa pueden llegar a formar bandas, cuya anchura dependerá por tanto de la temperatura y concentración de la sustancia.

La tesis inicial de este trabajo es la siguiente: *Siempre existe una resolución espectral y radiométrica capaz de detectar cualquier gas que presente bandas de absorción/emisión en la región IR, aunque se presente dentro de una mezcla de otros gases o haya otras fuentes de energía IR que interfieran.* Tal resolución no depende sólo del gas a detectar sino también de los otros gases presentes, de la emisión de fondo, otras fuentes IR, etc. Nos proponemos demostrar que, siguiendo una metodología de caracterización IR de alta resolución espectral, se puede determinar esa resolución mínima o la combinación de información espectral específica necesaria para la detección de un gas en cualquier ambiente o fondo en que se encuentre. Aún más, se comprobará que esta caracterización espectral del gas frente a su entorno es completamente necesaria para resolver el problema de forma apropiada y evitar anomalías en el funcionamiento de los sistemas IR.

Para la caracterización IR de los gases considerados se ha empleado la técnica de espectrorradiometría por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica está muy desarrollada y perfectamente validada en su uso en laboratorio con equipos de espectrofotometría para el análisis de muestras extractivas. Sin embargo, en su uso como técnica espectrorradiométrica de teledetección, está todavía en una fase

¹Se entiende por espectro a la distribución de la energía absorbida o emitida por las moléculas en función de su longitud de onda

inicial de su desarrollo. Aunque cada vez está siendo más utilizada por sus numerosas ventajas (multicomponente, flexible, innovadora y efectiva en coste), esta técnica está actualmente en fase de investigación y estandarización ya que todavía no existe normativa ni directiva para evaluar la calidad de estos sistemas de acuerdo con los estándares europeos. En EEUU se está llevando a cabo un gran esfuerzo para la creación de normativa que regule el uso de estos métodos. La Comunidad Europea también está fomentando el desarrollo de metodologías de apoyo a la estandarización y a la política comunitaria en esta materia. Aunque de momento sólo existen algunas recomendaciones y guías para el empleo de esta técnica, se espera que en un futuro próximo la técnica de teledetección FTIR sea aplicada de forma extensiva como técnica certificada.

El Laboratorio de Sensores Infrarrojos de la Universidad Carlos III de Madrid es un laboratorio pionero en España en la investigación de la aplicación de la técnica FTIR a la teledetección infrarroja de gases atmosféricos. Una de las líneas de investigación tiene como objetivo la caracterización IR de gases mediante técnicas FTIR para su comparación y validación con otras técnicas estándar y contribuir así al desarrollo de las metodologías de estandarización y homologación. Sin embargo, no es éste el único objetivo que se persigue.

Aunque la técnica espectrorradiométrica FTIR aporta numerosas ventajas a la teledetección de gases, presenta algunas desventajas a tener en cuenta. Por un lado su coste es a veces elevado para las prestaciones que se demandan (p.e. determinar un único gas en unas condiciones determinadas durante periodos de tiempo largos). Por otro lado la técnica carece de la resolución espacial requerida en algunas ocasiones. Además la complejidad de su funcionamiento requiere personal especializado y un elevado grado de mantenimiento. Pese a estas desventajas, la caracterización espectral obtenida mediante la técnica FTIR puede ser una herramienta muy útil para la adaptación de otras técnicas no espectrales, de menor coste o dotadas de resolución espacial, a la medida de gases.

Otro de los objetivos de este trabajo es demostrar que la caracterización espectral IR de alta resolución de las líneas o bandas de absorción y/o emisión de los gases a detectar permite obtener una información vital para la fabricación de sensores específicos y sencillos, que por su propio concepto de diseño no puedan trabajar a alta resolución. Permite incluso la adaptación de sistemas no específicos para gases para la detección de estos. Esta caracterización espectral haría posible también el desarrollo de algoritmos que combinen de manera adecuada la información espectral seleccionada.

Objetivos generales

Se pretende demostrar la tesis planteada anteriormente mediante la consecución de los siguientes objetivos generales:

- Demostrar que la caracterización espectral IR permite el desarrollo de nuevos procedimientos y metodología de medida de gases mediante teledetección FTIR.
- Demostrar mediante caracterización espectral IR que no siempre son indispensables técnicas sofisticadas como los sistemas FTIR para la detección de gases. Por el contrario, a partir de la caracterización IR se pueden resolver problemas de teledetección IR de gases mediante el diseño de nuevos sistemas de medida o adaptación al problema de detección de gases por resolver de los sistemas ya existentes.

Para la consecución de los objetivos generales planteados se ha aplicado la metodología de caracterización espectral IR de alta resolución mediante FTIR a varios problemas de teledetección de gases en la atmósfera. La gran versatilidad de esta técnica hace posible aplicarla al estudio de un gas sea cual sea el ámbito en que se encuentre; para ello se aplicarán diferentes técnicas de teledetección (activa y pasiva) que serán descritas a lo largo de este trabajo. Los problemas de teledetección de gases que se han caracterizado espectralmente en este trabajo son los siguientes:

- Teledetección IR de la concentración de ozono, tanto en superficie como en su distribución vertical en la atmósfera.
- Identificación de los gases procedentes de un proceso de combustión y estudio de la calidad de la combustión a partir de estos.
- Reducción de la tasa de falsas alarmas en sistemas automáticos de vigilancia IR en la prevención de incendios forestales a partir de la teledetección IR de los gases desprendidos en un incendio.
- Aplicabilidad de las técnicas de teledetección IR a la detección de gases de escape de vehículos en relación al problema de la homologación y a la detección de óxidos de nitrógeno.

Objetivos específicos

Los objetivos específicos de cada parte del trabajo desarrollado han sido:

Calibración

El objetivo inicial del trabajo fue la calibración espectral y radiométrica y la puesta a punto del equipo que iba a ser utilizado: un espectrorradiómetro FTIR. Este proceso es imprescindible para la determinación de la radiancia espectral ($W/sr \cdot cm^2 \cdot cm^{-1}$) de las fuentes a caracterizar a partir de la señal de salida en unidades arbitrarias. Es precisamente la radiancia espectral emitida por un sistema el parámetro que lo caracteriza y que nos permite determinar su estado.

Teledetección perfiles atmosféricos de ozono

La determinación del estado y composición vertical de la atmósfera mediante la técnica FTIR no es una aplicación nueva. Los primeros resultados obtenidos se consiguieron mediante técnicas de absorción solar de alta resolución desde la superficie. Obviamente, la imposibilidad de hacer medidas en ausencia de Sol constituye un grave inconveniente. También se han obtenido buenos resultados midiendo la emisión IR de la atmósfera desde satélite, aunque la sensibilidad del método para las capas más superficiales es muy baja. Aunque las técnicas actuales proporcionan buenos resultados presentan algunas desventajas como son el hecho de ser difíciles de utilizar, el análisis matemático complejo que demandan y por supuesto que no proporcionan resultados en continuo y en tiempo real. La caracterización IR realizada en esta línea de trabajo ha sido empleada para determinar si existe la posibilidad de detectar ozono a varios niveles a partir de la radiancia emitida por la atmósfera en la región de $9.6 \mu m$ y medida con un instrumento de resolución moderada desde la superficie terrestre. De esta forma podría resolverse el problema de la monitorización de ozono de las capas bajas de la atmósfera con un instrumento sencillo que permitiera la observación en modo continuo durante las 24 horas del día.

La tesis planteada en este problema concreto fue la siguiente: no es necesario emplear equipos sofisticados y de alta resolución en toda la banda de emisión de un gas para obtener información de la concentración de ese gas a varias alturas. En este trabajo se ha realizado un análisis espectral de la emisión de la atmósfera en la ventana atmosférica de $8-10 \mu m$. El objetivo era seleccionar unas cuantas longitudes de onda que proporcionen la información necesaria para determinar los niveles de ozono en distintas capas atmosféricas. De esta forma, con un sistema sencillo y de bajo coste que midiera en las longitudes de onda seleccionadas, se podrían hacer perfiles verticales de ozono de resolución vertical moderada sin necesidad de utilizar espectrorradiometría de alta resolución. Una red de sensores de estas características haría posible la observación automática desde la superficie de la concentración de

ozono en grandes áreas, ofreciendo además la posibilidad de obtener mapas bidimensionales y tridimensionales de concentración, nubes tóxicas, etc. Los resultados podrían ser utilizados como entradas o datos de validación para modelos numéricos de dispersión.

Análisis y caracterización de combustiones: llamas e incendios

Otro ámbito susceptible de ser estudiado por teledetección FTIR es el campo de los gases de combustión. Hasta ahora, el control y monitorización de los procesos de combustión se ha llevado a cabo mediante métodos extractivos y técnicas intrusivas que interfieren con el proceso que quieren medir, e incluso a veces no son aplicables por las altas temperaturas que se alcanzan. En la actualidad, las técnicas de teledetección IR, especialmente las técnicas de imagen, constituyen una herramienta muy valiosa en el estudio de llamas e incendios. Sin embargo a menudo presentan problemas que limitan su fiabilidad. En este trabajo nos proponemos demostrar que la caracterización espectral IR puede identificar y resolver los problemas de las técnicas IR de imagen y adecuar los sistemas IR comerciales actuales a la resolución de los problemas de teledetección de gases de combustión. La utilización conjunta de técnicas con resolución espacial (imágenes) y espectral (FTIR) es una metodología completamente novedosa que aportará muy buenas soluciones al estudio de las combustiones. En este trabajo se ha aplicado la técnica FTIR a dos problemas relacionados con la combustión: llamas e incendios.

El análisis de llamas es muy importante desde el punto de vista medioambiental ya que, cuando estos procesos de combustión no se llevan a cabo de forma apropiada, se produce la emisión de numerosos contaminantes que en algunos casos pueden ser mortales. Además, en estas ocasiones se produce un derroche energético considerable. El objetivo de la caracterización espectral IR de llamas mediante la técnica FTIR ha sido doble. Por una lado se han caracterizado los gases emitidos, analizándose la relación entre la cantidad de estos gases y la calidad de la combustión. Por otro lado, la caracterización de gases minoritarios y de difícil detección, como el CO, ha permitido el diseño de filtros interferenciales específicos que podrán ser aplicados tanto a sistemas simples de sensores, como a sistemas de imagen IR para obtener mapas de la relación CO / CO₂ en una llama. Esta relación es un buen indicativo de la calidad del proceso de combustión y permitiría la optimización de los sistemas de combustión con la consiguiente reducción de contaminantes y contribuiría al ahorro energético.

En referencia a la caracterización espectral IR de incendios mediante espectrorradiometría FTIR, tuvo como objetivo el desarrollo de algoritmos destinados a ser aplicados a imágenes IR de incendios para su detección precisa y precoz. La motivación de este trabajo fue demostrar las posibilidades que las técnicas de teledetección IR ofrecen a la resolución de este grave problema, que se ven disminuidas

por la falta de adecuación de los sistemas IR existentes a la detección específica de incendios. Los algoritmos de discriminación de llama frente a otras fuentes (falsas alarmas), implementados en los sistemas desde satélite, podrían proporcionar una información vital en la coordinación de las labores de extinción y en la prevención de los desastres naturales asociados a los grandes incendios.

*Análisis y caracterización de contaminantes atmosféricos:
primarios (gases de escape de automóviles) y secundarios (ozono)*

El tercer bloque de estudio ha sido la detección de gases contaminantes a nivel de superficie. En las dos líneas de trabajo los gases estudiados son, en general, los mismos que en los estudios anteriores. Sin embargo, estos son ejemplos claros de la necesidad la caracterización espectral de cada problema concreto de teledetección de un gas, aunque el gas haya sido caracterizado previamente en otro problema. Efectivamente, el hecho de encontrarse estos gases en ambientes o escenarios distintos condiciona la caracterización e incluso la técnica empleada. En los apartados anteriores el contraste entre los gases y su entorno hizo posible el uso de teledetección pasiva. Ahora la falta de contraste hace necesario el empleo de teledetección activa.

La primera línea de trabajo en este estudio de contaminantes atmosféricos ha sido la caracterización espectral IR de gases en su fuente de emisión (tubo de escape del vehículo). La motivación para este estudio es la importante contribución que tienen los vehículos como fuente de contaminación en las áreas urbanas y sub-urbanas. Frente a las técnicas extractivas que se emplean actualmente, las técnicas de teledetección ofrecen grandes ventajas, aunque están todavía en una fase inicial de su desarrollo y homologación. Para llevar a cabo la caracterización espectral de alta resolución se empleó también la técnica FTIR. Dos fueron los objetivos: a) la comparación de la técnica FTIR y las técnicas extractivas que se emplean habitualmente, enfocada a la homologación de las técnicas de teledetección y b) el diseño de filtros interferenciales específicos que hagan posible la teledetección IR de NO.

La segunda línea de trabajo ha sido la aplicación de la técnica FTIR a la caracterización de ozono como contaminante en la atmósfera de un área urbana. La técnica FTIR es frecuentemente aplicada en este campo. Hay para ello equipos y programas de análisis comerciales que agilizan y facilitan mucho la medida y análisis posterior. El objetivo de este trabajo fue comparar el método de análisis utilizado por la mayoría de programas comerciales de análisis con otro método, no comercial, empleado en el análisis de medidas de absorción solar. La validación de los resultados con equipos estándar de medida ya aceptados por la normativa medioambiental, daría un paso más en la estandarización de los instrumentos de teledetección.

El trabajo realizado ha sido estructurado en los siguientes capítulos:

Capítulo 2 En este capítulo se han descrito de manera resumida los sistemas de teledetección de que se dispone en la actualidad. Un repaso breve de los sistemas embarcados en satélite dará una idea de las numerosas e importantes aplicaciones de la teledetección, que han llevado a la rápida evolución de la tecnología aplicada tanto a sistemas embarcados como en tierra. Por otro lado, la revisión somera de las técnicas de teledetección desde tierra para la detección de gases ayudará a situar y valorar, dentro del panorama general, la metodología de caracterización espectral IR empleada en este trabajo.

Capítulo 3 En éste se exponen los principios teóricos en que se fundamenta el instrumento FTIR que se ha utilizado en este trabajo, cuyo elemento principal, el que confiere al instrumento de selectividad espectral, es un interferómetro de Michelson. En este capítulo no sólo se describe el principio de interferencia, sino otros efectos que el proceso de adquisición de datos y el tratamiento de la señal tienen sobre la resolución final de la medida. También es en este capítulo donde se discute el procedimiento seguido para el calibrado del instrumento, proceso necesario para expresar la medida realizada en unidades de radiancia y poder así caracterizar radiométricamente las fuentes objeto de estudio.

Capítulo 4 En este capítulo, se describe el estudio de caracterización espectral-radiométrica de la emisión IR de la atmósfera en la banda de emisión del ozono de $9.6 \mu\text{m}$. Este estudio verifica la importancia de la metodología de caracterización espectral IR en el estudio de gases atmosféricos. Esta caracterización ha dado lugar a la selección de números de onda y ángulos de observación de la atmósfera apropiados para la teledetección de ozono en altura, y ha llevado consigo un estudio exhaustivo de la influencia de parámetros tales como la distribución vertical en la atmósfera de la temperatura y el vapor de agua en la energía recibida. En este capítulo también se propone un método de obtención de perfiles a partir de la radiancia recibida en superficie que es emitida por la atmósfera en esta banda.

Capítulo 5 La necesidad de una caracterización espectral IR de gases en llamas a partir de medidas espectroscópicas obtenidas mediante FTIR, queda demostrada con este estudio en este capítulo. La caracterización sirve para una mejor comprensión de los problemas que en ocasiones presenta la utilización de los sistemas de imagen para el estudio de gases. Se ha comprobado que las medidas de gases realizadas a partir de la caracterización permiten el estudio y seguimiento de las diferentes condiciones de combustión que se pueden presentar en un sistema. La caracterización espectral

de gases minoritarios obtenida es empleada en el diseño de filtros interferenciales específicos para la monitorización de este gas en llamas.

Capítulo 6 El estudio de caracterización espectral de la emisión IR procedente de los incendios forestales se describe en este capítulo. También se discuten en este capítulo los algoritmos, desarrollados a partir de esta caracterización espectral, para la reducción de la tasa de falsas alarmas que disminuye la fiabilidad de los sistemas actuales de teledetección IR. Las medidas experimentales obtenidas, junto con las realizadas a partir de códigos de simulación comerciales, han servido para validar los algoritmos desarrollados.

Capítulo 7 En este capítulo se presenta una aplicación de la técnica FTIR a la caracterización de los gases de escape un automóvil (contaminantes primarios). La medida simultánea con instrumentos extractivos pone de relieve la dificultad de comparar ambas técnicas. Asimismo, se demuestra que la caracterización espectral de alta resolución permite el diseño de sistemas específicos de teledetección IR de NO, que superan los problemas que presentan los sistemas actuales. Por otro lado, esta técnica se aplica a la determinación de la concentración de ozono como contaminante secundario producido a partir de la contaminación emitida por el tráfico rodado de un núcleo urbano. Esta segunda aplicación está dirigida a la comparación de dos métodos distintos de análisis espectral en el marco de la teledetección para su posterior validación con métodos normalizados de análisis de gases contaminantes en inmisión.

Capítulo 8 Finalmente se discuten las conclusiones más importantes de este trabajo.

Capítulo 2

Teledetección de gases atmosféricos

2.1 Introducción

Ya desde el siglo XVII el hombre tuvo la necesidad de aumentar su capacidad de visión e inventó lentes y telescopios para explorar las estrellas y microscopios para poder estudiar los organismos más pequeños. Su necesidad de detectar objetos a distancia y conservar estas imágenes quedó satisfecha con la invención de la película y la cámara fotográfica, que pronto embarcó en globos [Web, 1]. Pero no fue hasta después de la Segunda Guerra Mundial, cuando se desarrollaron sensores más avanzados como el radar o los sensores infrarrojos. A partir de entonces los sensores, los dispositivos electrónicos y los sistemas mecánicos experimentaron una evolución tan rápida, que ya a principios de la década de los 60, la NASA lanzó los primeros satélites civiles para la observación terrestre.

La teledetección¹ se ha convertido en los últimos años en una de las técnicas experimentales más importantes en las Ciencias de la Tierra y la Atmósfera, así como en el estudio de otros planetas. El motivo fundamental es la capacidad de esta técnica para el estudio global, la observación de grandes áreas y zonas de difícil acceso o alta peligrosidad. Además, estas técnicas permiten disponer de una gran cantidad de datos de una misma zona en largos de periodos de tiempo, y estudiar así la evolución temporal de los sistemas. El empleo generalizado de esta técnica ha sido posible gracias al desarrollo de los sistemas de cálculo automático, tanto físicos (*hardware*) como lógicos (*software*), y de la tecnología de sensores y plataformas (soporte físico donde se coloca el sensor).

Generalmente, los detectores de los instrumentos empleados en teledetección

¹En terminología inglesa *remote sensing*

tección están diseñados para medir en una o varias regiones espectrales, llamadas bandas o canales. Cuando los sensores miden varios canales se denominan *sensores multiespectrales*. Los sensores se pueden clasificar en pasivos o activos según estén diseñados para medir respectivamente fuentes de radiación naturales (Sol, superficie terrestre, atmósfera, etc.) o fuentes artificiales (láseres, fuentes de radiación IR, microondas, etc.) empleadas por el propio instrumento para 'iluminar' el objeto que se desea estudiar.

Sin embargo, los problemas que se plantean en la detección remota no son sencillos. Baste tener en cuenta que, si entre el objeto y el instrumento de medida hay un medio, éste va a interactuar con la energía emitida por el objeto, modificando la energía del haz de radiación. Así, la atmósfera interactúa con la radiación reflejándola, absorbiéndola, dispersándola múltiples veces y reemitiéndola. Por todos estos fenómenos, que interfieren y se interrelacionan, el estudio de un objeto mediante teledetección es complicado. Además, la dependencia de estos mecanismos de interacción atmósfera-radiación con el estado de la propia atmósfera, es decir, de la distribución de temperaturas y composición a lo largo del camino que recorre el haz de radiación, hace aún más difícil el estudio de la influencia de la atmósfera. Pero por otro lado, es precisamente esta dependencia la que permite estudiar el estado de la atmósfera a partir de la radiación que nos llega de ella. Por ello, los primeros satélites fueron diseñados para la observación meteorológica.

Tanto para el estudio de la superficie terrestre, como para el de la atmósfera, se hace uso de las ventajas de todas las regiones del espectro electromagnético. En la región espectral entre 0.4 y 3.0 μm se estudia principalmente la energía procedente del Sol que es dispersada o reflejada por la superficie de estudio o la atmósfera. A partir de 3 o 4 μm , la energía que llega del Sol es absorbida por la atmósfera y es prácticamente despreciable frente a la energía infrarroja (IR) emitida por los objetos a temperatura ambiente, por ello se utiliza esta región espectral para estudiar la superficie terrestre o la atmósfera a partir de la energía que emiten. En la región espectral de las microondas, la atmósfera es mucho más transparente en ausencia de nubes de precipitación, por tanto esta región es utilizada para determinar radiación de fondo del universo, temperaturas de brillo superficiales, además de ser empleada en el estudio de contenido de vapor de agua, lluvia y hielo. Sin embargo, no siempre se utilizan fuentes naturales de radiación. En algunas ocasiones, el instrumento está dotado de una fuente de radiación artificial propia para iluminar el objeto de estudio, aunque las regiones espectrales empleadas se encuentran dentro de las ya citadas.

Las aplicaciones de la teledetección son muy diversas y se amplían día a día. El concepto de teledetección abarca tanto las técnicas basadas en equipos situados sobre la superficie terrestre (sistemas en tierra o *ground-based systems*), como a los sensores embarcados en aviones, aeronaves o satélites (sistemas embarca-

dos o *airborne / satellite-based systems*), aunque el término teledetección se emplea de forma más habitual para designar estos últimos. Tanto los sistemas embarcados como en tierra, pueden portar sensores pasivos o activos.

En la siguiente sección de este capítulo (sec. 2.2) se expondrán de forma muy breve los principios físicos y las leyes en que se basa la teledetección. En la sección 2.3, se discutirán de forma muy descriptiva los sensores pasivos y activos, así como sus aplicaciones generales. En las secciones 2.4 y 2.5 se hará un breve repaso de los sistemas embarcados y en tierra, con el fin de encuadrar la técnica utilizada en esta tesis en el panorama general de la teledetección de gases.

2.2 Principios Físicos

La capacidad de un objeto para reflejar, absorber, dispersar o emitir radiación depende de la naturaleza y estado del objeto. Por consiguiente, mediante el estudio de la interacción entre un objeto y la radiación, se podrían determinar las características y el estado del objeto en cuestión. La teledetección de cualquier objeto consiste en la medida de alguna propiedad característica del objeto mediante algún procedimiento que no implique el contacto directo con él. Por tanto, la teledetección involucra procesos de propagación de señal tales como la energía que es absorbida, reflejada, dispersada o emitida por ese objeto generalmente en forma de ondas y en el caso de este trabajo en forma de ondas electromagnéticas. El fenómeno físico en que está basada la teledetección es la interacción radiación-materia.

El trabajo realizado se enmarca dentro de la teledetección óptica y es una aplicación directa las leyes de Planck, de Wien, de Kirchhoff y de la ecuación de transferencia radiativa (ETR) [Goody, 1989], que expresa la energía absorbida y emitida por un medio en función de su temperatura, su composición y la distancia recorrida por el haz que llega a, o desde, este medio. En los siguientes apartados se va a exponer un breve resumen de las leyes que rigen los principios físicos en que se fundamenta este trabajo, así como de las magnitudes radiativas más utilizadas en teledetección.

2.2.1 Magnitudes Radiativas

Para la caracterización radiométrica y espectral de fuentes IR que se ha realizado a lo largo de este trabajo, se han utilizado varias magnitudes radiativas, cuya definición es conveniente indicar explícitamente. A continuación se enumeran varias magnitudes que cuantifican la energía emitida por una fuente IR (o recibida desde ella) y que son utilizadas de forma habitual en técnicas de teledetección:

Energía radiante Energía radiada por la fuente en todas direcciones. Unidad: J, julios.

Potencia o Flujo radiativo Energía radiada por la fuente en todas las direcciones por unidad de tiempo. Unidad: W, watios.

Intensidad radiante Energía radiada por unidad de tiempo y ángulo sólido. Unidad: $W \cdot sr^{-1}$.

Emitancia radiante Energía radiada por unidad de tiempo y área. Unidad $W \cdot m^{-2}$.

Radiancia Energía radiada por la fuente por unidad de tiempo, área y ángulo sólido. Esta magnitud sólo depende de la naturaleza de la fuente y su temperatura, no de sus características geométricas. Unidad: $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$

Irradiancia Energía por unidad de tiempo que incide sobre un elemento de área. Esta magnitud, al contrario que las anteriores está referida al detector en lugar de a la fuente. Unidad: $W \cdot m^{-2}$.

La magnitud que se emplea para caracterizar espectralmente la energía es la longitud de onda λ o el número de onda en el vacío $\bar{\nu}$ ². Las unidades utilizadas generalmente son μm y cm^{-1} respectivamente. La variable $\bar{\nu}$ es más apropiada que la longitud de onda λ ya que el número de onda es proporcional a la energía que llega al detector. La equivalencia es $\bar{\nu} (cm^{-1}) = 10^4/\lambda(\mu m)$.

Todas las magnitudes radiativas enumeradas anteriormente se denominan espectrales si están referidas a ondas monocromáticas. Las unidades son las correspondientes para un sólo número de onda, es decir, incluyendo el factor $(1/cm^{-1})$.

2.2.2 Leyes Fundamentales

Uno de los conceptos más importantes en radiometría es el de cuerpo negro y está íntimamente ligado al concepto de equilibrio termodinámico. Un cuerpo negro es un cuerpo idealizado que contiene un número suficiente de moléculas absorbiendo y emitiendo energía electromagnética de forma que se verifica que:

- Toda la radiación que incide sobre él es absorbida. Por consiguiente la absorbancia (flujo absorbido/flujo recibido) es la unidad
- La radiación de cuerpo negro es isotrópica y depende únicamente de la temperatura

² $\bar{\nu}$ está definido como el número de oscilaciones espaciales por unidad de longitud que presenta el campo electromagnético en un instante

- En todas los números de onda y en todas las direcciones, su emisión es máxima. Por tanto, un cuerpo negro emite el máximo número de fotones por unidad de tiempo y área en un determinado intervalo de números de onda para una temperatura dada.

El estudio del cuerpo negro y de los procesos de intercambio de energía asociados a los fenómenos de emisión y absorción llevaron al establecimiento de varias leyes físicas.

Ley de Kirchhoff

En una cavidad cerrada, térmicamente aislada, que contiene varios cuerpos, tanto las paredes de la cavidad como los cuerpos en interior absorben y emiten energía. Si se considera que en la cavidad existe equilibrio térmico, debe verificarse la ecuación de la conservación de la energía para cada uno de los cuerpos, es decir, que la potencia incidente en él tiene que ser igual a la suma de la potencia emitida, la reflejada y la transmitida (ec. 2.1

$$\phi_{inc} = \phi_{abs} + \phi_{refl} + \phi_{trans} \quad (2.1)$$

Un cuerpo negro absorbe toda la energía que le llega, por tanto, en equilibrio térmico, debe emitir toda la energía que ha absorbido. Sin embargo, los cuerpos no negros no absorben toda la energía que les llega sino sólo una fracción α denominada *absortancia*. Por consiguiente, tampoco emiten toda la energía que emite el cuerpo negro a la misma temperatura. A la fracción de energía $\epsilon(\bar{\nu})$ que emite un cuerpo negro respecto a la energía que emitiría un cuerpo negro a la misma temperatura, se denomina *emisividad*. La *ley de Kirchhoff* establece que, *en equilibrio térmico y a una temperatura dada T, la energía absorbida por cada uno de los cuerpos debe ser igual a la energía emitida*, o lo que es lo mismo, la absorbancia tiene el mismo valor que la emisividad. Esta igualdad también se verifica para las cantidades espectrales. Por tanto, la razón entre la emitancia y la absorbancia de cada cuerpo es una constante para todos los cuerpos en equilibrio térmico y es independiente de su naturaleza, es decir:

$$\frac{M_1}{\alpha_1} = \frac{M_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{M_{cn}}{\alpha_{cn}} = M_{cn} \quad (2.2)$$

donde M_i y α_i son respectivamente la emitancia y la absorbancia de cada cuerpo, y M_{cn} y $\alpha_{cn} = 1$ las correspondientes magnitudes para el cuerpo negro.

Como veremos en éste y en los capítulos siguientes, el concepto de emisividad, y más en concreto de la emisividad espectral, es clave porque de su estudio se pueden identificar y caracterizar los cuerpos, especialmente los gases debido a la

fuerte dependencia de esta magnitud con el número de onda, característica de cada gas.

Ley de Wien

La *ley de Wien* establece que la emitancia en una cavidad a una temperatura de equilibrio T viene dada por:

$$M(\bar{\nu}) = \bar{\nu}^3 f\left(\frac{\bar{\nu}}{T}\right) \quad (2.3)$$

De esta ecuación 2.4 puede derivarse la *ley de desplazamiento de Wien* que establece que para cada temperatura T, existe una determinada λ donde la emisión de cuerpo negro es máxima, verificándose que:

$$\lambda_{max}T = 2898 \mu\text{m} K \quad (2.4)$$

La importancia de esta ley reside en que nos proporciona las regiones espectrales óptimas para medir fuentes emisoras de energía en función de la temperatura a la que se encuentran, o se espera encontrar. Así, para medir cuerpos a temperatura ambiente, es aconsejable utilizar la región espectral entorno a $10 \mu\text{m}$, ya que es en esta banda donde se produce la máxima emisión. Sin embargo para temperaturas del orden de 800 K es preferible la región entre 3 y $5 \mu\text{m}$.

Ley de Planck

La ley que describe la energía que emite el cuerpo negro por segundo, por área emisora, por ángulo sólido y por cm^{-1} , es decir, la radiancia espectral que emite en función de la temperatura del cuerpo negro, se denomina ley de Planck y tiene como expresión analítica:

$$B(\bar{\nu}, T) = \frac{c_1 \bar{\nu}^3}{\exp\left(\frac{c_2 \bar{\nu}}{T}\right) - 1} \quad (2.5)$$

donde $c_1 = 1.1911 \times 10^{-12}$, $c_2 = 1.43883$, $\bar{\nu}$ es el número de onda y T la temperatura del cuerpo negro en Kelvin. La radiancia así expresada tiene unidades de $W \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$. Esta expresión fue derivada en 1900 por Planck a partir de la hipótesis de la cuantificación de la energía contenida en una cavidad.

En la figura 2.1, se muestra la radiancia espectral de dos cuerpos negros a 0 y 100°C .

De esta figura se pueden resaltar varios aspectos importantes:

- El cuerpo negro emite energía de forma continua en todos los números de onda
- La energía total y espectral emitida aumenta con la temperatura

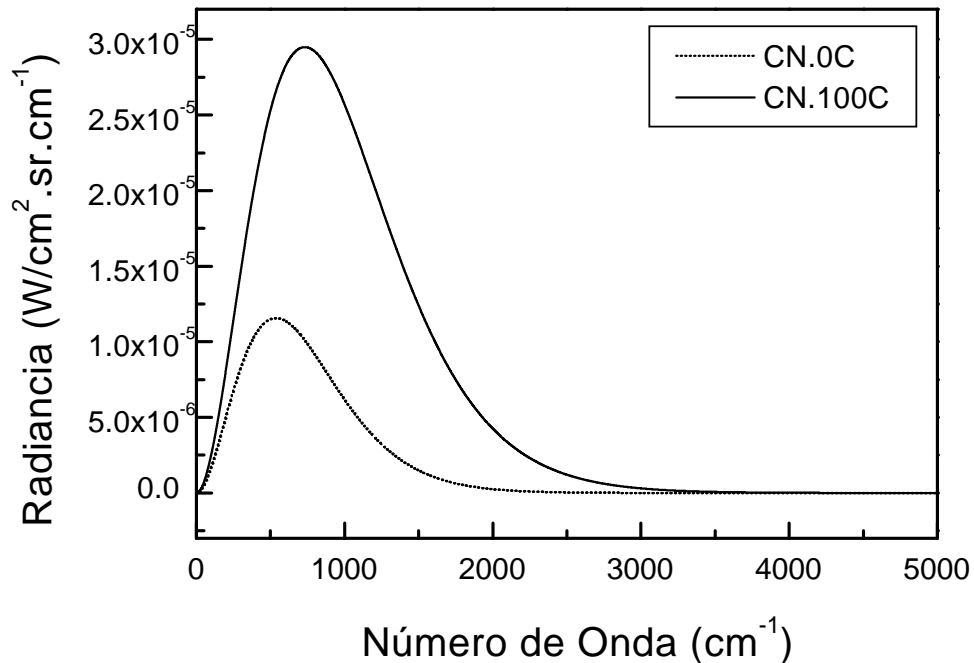


Figura 2.1: *Ley de Planck. Radiancia espectral correspondiente a dos cuerpos negros a 0°C y 100°C*

- Hay un número de onda para el que la energía emitida es máxima.

En este trabajo, el cuerpo negro no sólo es relevante como fuente de radiación. Como se verá en el próximo capítulo, su importancia radica en el hecho de ser un patrón de calibración frente a otras fuentes IR, ya que se conoce perfectamente y de forma analítica la radiación que emite. Efectivamente, las medidas de un cuerpo negro serán indispensables para realizar el proceso de calibrado de los instrumentos utilizados y expresar la señal que proporcionan (generalmente en unidades arbitrarias) en unidades radiativas (radiancia o irradiancia). Sólo a partir de este proceso de calibrado se podrá calcular la radiancia emitida por otros cuerpos y determinar a partir de ella su estado y propiedades. Además el concepto de cuerpo negro puede encontrarse latente a lo largo de todo el trabajo.

Interacción radiación-materia

Hasta ahora se ha descrito la forma en que absorbe y emite el cuerpo negro, pero el concepto de cuerpo negro es sólo una idealización. Para describir la forma en que absorben y emiten los cuerpos reales, se utiliza la comparación con el cuerpo negro a la misma temperatura, es decir, la emisividad y la absorbancia. En

el caso de los sólidos o líquidos, la absorción y emisión, suele suceder de forma continua, esto es, en todos los números de onda. De esta forma, cuando la emisividad no depende del número de onda pero, por ser un emisor no perfecto, es inferior a la unidad, se habla de cuerpos grises. También puede ocurrir que la emisividad y absorción dependan del número de onda. Entonces se habla de superficies selectivas. Para los gases, estos parámetros presentan una fuerte dependencia con el número de onda, de forma que sólo emiten y absorben en determinados $\bar{\nu}$, característicos de cada gas. Se dice que los gases presentan una absorción selectiva característica que permite su identificación y cuantificación.

Por consiguiente, en cualquiera de los estados en que puede presentarse la materia, la energía emitida por ésta puede expresarse en función de su emisividad (propiedad intrínseca del material emisor) y de la función de Planck a la temperatura que está el material (ecuación 2.6)

$$L(\bar{\nu}, T) = \epsilon(\bar{\nu}) \frac{c_1 \bar{\nu}^3}{\exp(\frac{c_2 \bar{\nu}}{T}) - 1} \quad (2.6)$$

Sin embargo, no sería ésta la radiancia que mediría un sensor remoto. Cuando se aplican técnicas de teledetección, no hay que olvidar que entre la fuente emisora y el detector está presente la atmósfera, cuyos componentes gaseosos interactúan con la radiación emitida por la fuente. La interacción radiación atmósfera viene determinada por la *Ecuación de Transferencia Radiativa* (ETR), que expresa la energía que llega a un sensor a través de un medio radiativamente activo (atmósfera) procedente de una fuente emisora.

Sea una atmósfera de espesor S_1 y una fuente de radiación de intensidad $L(0)$ situada en la superficie terrestre que se propaga a través de esa atmósfera (figura 2.2). La radiancia que se mediría en cada longitud de onda en el nivel S_1 de la atmósfera sería:

$$L_\lambda(S_1) = L_\lambda(0) \exp[-u_\lambda(S_1, 0)] + \int_0^{S_1} B_\lambda(T(S)) \exp[-u_\lambda(S_1, S)] K_\lambda \rho dS \quad (2.7)$$

donde $-u_\lambda(S_1, S)$ es la profundidad óptica monocromática entre los niveles de la atmósfera S y S_1 definida por la ecuación 2.8, K_λ es el coeficiente de absorción característico de cada gas y ρ es la concentración del gas.

$$u_\lambda(S_1, S) = - \int_S^{S_1} K_\lambda \rho dS \quad (2.8)$$

El primer sumando de la ecuación 2.7, representa la radiancia que llega de la fuente atenuada por el medio (atmósfera). El segundo representa la contribución de la emisión de la atmósfera a la radiación medida.

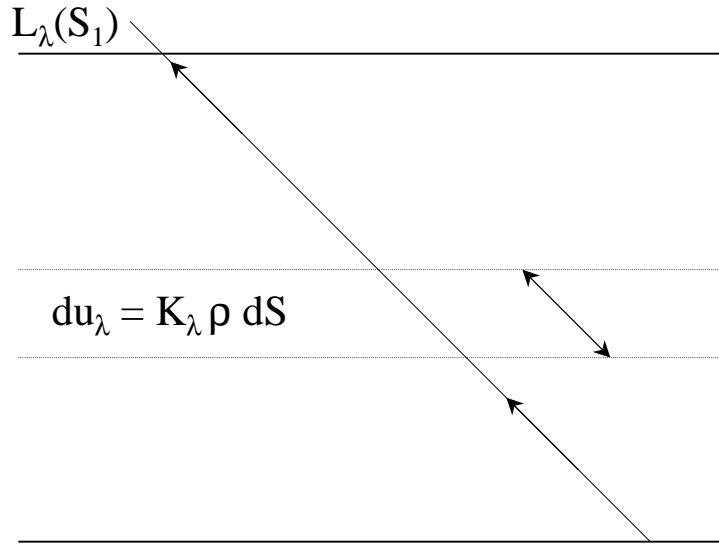


Figura 2.2: Esquema de un haz de radiación que atraviesa un medio de espesor L

De manera análoga, la radiancia que mediría un sensor situado en la superficie terrestre proveniente de la atmósfera vendría dada por:

$$L_\lambda(S_1) = - \int_0^{S_1} B_\lambda(T(S)) \exp[-u_1 \lambda(S_1, S)] K_\lambda \rho dS \quad (2.9)$$

Aunque hasta el momento sólo se ha considerado la absorción selectiva de los gases presentes en la atmósfera, hay también otros procesos que atenúan el haz de radiación emitido por la fuente. Éste es el caso de la dispersión, que aparece en todos los números de onda del espectro electromagnético. Sin embargo, dado que la región espectral en que se centra este trabajo (IR) resulta poco afectada por la dispersión, no se incluirá este fenómeno.

Se considera un medio gaseoso de espesor S_1 , homogéneo en el que no existe dispersión y al que llega un haz de radiación $L_\lambda(S)$ (ver figura 2.2). Si en el medio hay moléculas que absorban radiación en alguna longitud de onda λ , la atenuación del haz será proporcional a la cantidad de gas por unidad de área de la capa (ρdl) y a la intensidad del haz incidente $L_\lambda(0)$. La intensidad del haz emergente L vendrá determinada por la ecuación de Lambert-Beer (ecuación 7.1).

$$dL(\lambda) = -\kappa_\lambda L_0(\lambda) \rho dS \quad (2.10)$$

donde ρ es la densidad del gas y κ_λ es el coeficiente de absorción característico del haz.

Integrando a todo el camino óptico S , y suponiendo ρ constante en todo el espesor del medio, se obtiene:

$$L(\lambda) = L_0(\lambda) \exp(-\kappa_\lambda \rho S_1) \quad (2.11)$$

Conocida la intensidad del haz antes y después de atravesar el medio, el camino recorrido por el haz y el coeficiente de absorción (que puede ser obtenido a partir de medidas de laboratorio o bien a través de tablas), se puede calcular fácilmente la concentración del gas.

Mecanismos de absorción/emisión de energía de los gases

La energía total de una molécula es la suma de las diferentes formas de energía molecular: interacción del spin nuclear, electrónica, vibracional, rotacional y traslacional. Estas transiciones, atendiendo a la aproximación de Born-Oppenheimer, pueden tratarse de forma independiente gracias a diferencia de las energías involucradas. El mecanismo de absorción/emisión de energía de una molécula de gas consiste en la absorción/emisión de fotones de determinada energía que cambian el estado electrónico, vibracional y/o rotacional. Debido a que los estados de la molécula están cuantizados, los fotones absorbidos o emitidos serán los que lleven una energía igual a la diferencia de energía de los estados inicial y final, por tanto la absorción de energía sólo se producirá en determinados números de onda (absorción selectiva).

Las transiciones entre niveles electrónicos dan lugar a absorciones en las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo próximo ($10^5 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ o $10^{-1} - 1 \text{ } \mu\text{m}$); entre niveles vibracionales, desde el infrarrojo próximo al lejano ($10^4 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$ o $1 - 10^2 \text{ } \mu\text{m}$) y entre niveles rotacionales, entre el infrarrojo lejano y la región de microondas ($1 - 10 \text{ cm}^{-1}$ o $10^2 - 10^4 \text{ } \mu\text{m}$). Por consiguiente, las transiciones que van a dar lugar a absorciones y emisiones en la región infrarroja del espectro electromagnético son las transiciones rotacionales y vibracionales. Dado que las moléculas vibran y rotan al mismo tiempo, lo que se observa son bandas de absorción/emisión vibrorrotacionales.

El movimiento vibracional y rotacional de los núcleos de las moléculas se obtiene de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 2.12).

$$E\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(R)\right]\psi \quad (2.12)$$

donde μ es la masa reducida del sistema formado por los dos núcleos $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ y ψ es la función de onda para el movimiento de los núcleos en relación al centro de masas. La función V es la energía potencial de la molécula, que se obtiene resolviendo la ecuación electrónica molecular de Schrödinger para los núcleos a la

distancia R . Esta función potencial presenta un mínimo en R_e en torno al cual se produce el equilibrio. En primera aproximación se considera un oscilador armónico, y por tanto el potencial tiene la forma:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad (2.13)$$

Resolviendo la ecuación 2.12 con el potencial de la ecuación 2.13, se obtiene el conjunto discreto de energías del sistema.

$$E_{n,j} = \left(n + \frac{1}{2}\right)hf + \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu R_e^2} \quad (2.14)$$

En la ecuación 2.14, el término vibracional (el primer sumando) es mucho mayor que el término rotacional, por lo que se considera cada nivel de vibración compuesto por niveles rotacionales.

Para estudiar la interacción radiación-materia, se introduce en el hamiltoniano del sistema el potencial de interacción de las partículas cargadas de la molécula y el campo electromagnético. El efecto dominante en la región infrarroja del espectro es la interacción del campo eléctrico de la radiación y el momento dipolar de la molécula. Por esta razón las moléculas que no presentan momento dipolar distinto de cero no presentan absorción ni emisión en esta región espectral. Tal es el caso de las moléculas diatómicas homonucleares (Cl_2, F_2, H_2, N_2, O_2), a no ser que este momento dipolar sea inducido por colisiones (O_2 y N_2).

Sin embargo, no todas las transiciones entre niveles son posibles. Además de las reglas de selección de la mecánica cuántica, que establecen las transiciones permitidas, la probabilidad de la transición entre niveles tiene que ser no nula, y esto sólo ocurre en la medida que la diferencia de energía entre los estados inicial y final coincide con la de la radiación.

Para el potencial considerado sólo son permitidas transiciones entre estados vibracionales adyacentes ($\Delta n = \pm 1$) y por lo tanto las transiciones rotacionales permitidas son las que verifican $\Delta J = \pm 1$. Esto da lugar a que entre dos niveles vibracionales aparecen dos series de transiciones asociadas a $\Delta J = +1$ y $\Delta J = -1$ a ambos lados de la frecuencia que corresponde a $\Delta J = 0$. Estas series de transiciones dan lugar a conjuntos de líneas de absorción llamadas ramas P y R respectivamente. En la mayoría de las moléculas diatómicas, la transición $\Delta J = 0$ no está permitida ya que el estado fundamental electrónico es $^1\Sigma$, pero en algunas moléculas, como es el caso del NO, el estado fundamental electrónico no es $^1\Sigma$, sino $^2\Pi$, y además de las ramas P y R aparece la rama Q (para un desarrollo más detallado ver [Goody, 1989] y [Escudero, 1991]). Como se verá en los capítulos siguientes, esto da lugar a espectros de absorción característicos de estas moléculas y fácilmente identificables.

Líneas de absorción/emisión

Como puede comprobarse en la ecuación 2.14, los estados de la molécula dependen de su masa reducida y de su geometría. Por consiguiente, las transiciones entre estados energéticos y las líneas de absorción y emisión a que dan lugar, dependen y son características de la molécula en cuestión. Aún más, el conjunto de números de onda en que absorbe una molécula es único. No hay dos especies moleculares distintas con un conjunto igual de líneas de absorción. Este hecho es el fundamento físico del trabajo que se ha realizado: aunque el conjunto de líneas espectrales de dos moléculas sea muy parecido, nunca será idéntico, y siempre será posible (salvo dificultades técnicas más o menos fuertes) distinguirlas. La caracterización IR de los problemas que se han ido estudiando a lo largo de este trabajo ha permitido establecer las condiciones mínimas necesarias (resolución espectral y radiométrica) para la identificación y caracterización de gases a partir de sus líneas de absorción y emisión en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Para poder distinguir las líneas de absorción de dos gases, la anchura de dichas líneas debe ser lo suficientemente pequeña, para que el solapamiento que pueda producirse entre ellas no impida su resolución. La anchura 'natural' de una línea queda establecida por el principio de incertidumbre. Puesto que cada estado tiene un tiempo de vida finito, también debe poseer un rango finito, pero estrecho, de energías. Cuando las transiciones tienen lugar desde o hacia un estado excitado, el resultado es un rango finito, pero estrecho de frecuencias. La anchura natural de las líneas es del orden de milésimas de cm^{-1} .

En teledetección hay dos fenómenos que afectan a la anchura de una línea de absorción y que predominan sobre la anchura natural. El primero, denominado *efecto Doppler* es originado por el movimiento traslacional de las moléculas y por tanto el efecto depende de la temperatura. El coeficiente de absorción de una línea Doppler es:

$$\kappa_D(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \frac{S(\bar{\nu}_0) \exp[-\ln 2 \cdot \{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)/\alpha_d\}^2]}{\alpha_D [(\ln 2 \cdot \pi)^{1/2}]} \quad (2.15)$$

donde $S(\bar{\nu}_0)$ es la intensidad de línea y α_d la anchura Doppler dada por:

$$\alpha_D = (\bar{\nu}_0/c)[(2 \cdot \ln 2 \cdot kT/m)^{1/2}] = 3.581 \times 10^{-7} \bar{\nu}_0 [(T/m)^{1/2}] \quad (2.16)$$

para m en unidades de masa atómica.

El segundo fenómeno que afecta a la anchura de línea espectral es el ensanchamiento inducido por la presencia de otras moléculas y es denominado *ensanchamiento Lorentz*. Este efecto es función de la presión y de la temperatura. El coeficiente de absorción de una línea Lorentz viene dado por:

$$\kappa_L(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \frac{S(\bar{\nu}_0) \cdot \alpha_L}{\pi[(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 + \alpha_L^2]} \quad (2.17)$$

En el caso de una línea de rotación de vapor de agua cerca de 200 cm^{-1} a 300 K la anchura Doppler toma el valor $\alpha_D = 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Para el CO a la misma temperatura $\alpha_D = 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ y a 1000 K $\alpha_D = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. El ensanchamiento Lorentz para el CO es a 300 y 1000 K , $\alpha_L = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ y $\alpha_L = 0.16 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. En la atmósfera terrestre, el ensanchamiento Doppler domina por encima de los 40 km , mientras que el ensanchamiento Lorentz prevalece por debajo de los 10 km [Beer, 1992]. En el rango intermedio (presiones de decenas de torr) no hay un predominio claro y la anchura de la línea será proporcional a la convolución de las amplitudes Doppler y Lorentz. El resultado de esta convolución se denomina *perfil de Voigt*.

2.3 Teledetección Pasiva y Activa

Una vez estudiados los principios físicos de la teledetección se va a hacer un breve repaso de las técnicas de teledetección más importantes con el objeto de encuadrar la técnica de teledetección FTIR en el amplio conjunto sistemas de teledetección existentes.

Las técnicas de teledetección se pueden clasificar en pasivas o activas en función del tipo de sensor empleado.

El sensor más común es la cámara fotográfica; incluso el ojo también puede considerarse un sistema de teledetección. Sin embargo a los sensores a los que nos vamos a referir de aquí en adelante están basados, fundamentalmente, en *detectores electroópticos*. Se denominan de esta forma porque miden la energía electromagnética utilizando métodos ópticos y dispositivos electrónicos. Al igual que una cámara fotográfica, constan de una óptica y filtros que le dotan de selectividad espectral (radiómetros multispectrales), pero difieren en que el detector registra de forma cuantitativa la energía electromagnética que recibe; por ello son los sensores más utilizados. Pueden medir desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, en bandas más o menos anchas. Algunos de estos radiómetros pueden formar imagen, bien a partir de un sistema formado por un detector más un escáner que recorre la escena, o bien mediante una matriz de detectores.

También se emplean sensores de microondas (longitudes de onda desde 1 mm a 1 m aproximadamente), si bien estos sistemas son diferentes. En lugar de óptica, la energía es recogida por una antena, convertida en señal por un receptor y por último registrada. En la región de microondas se mide la longitud de onda, la polarización y la intensidad de la radiación.

2.3.1 Teledetección Pasiva

En la teledetección pasiva los sensores empleados miden la energía solar reflejada y dispersada, o bien la emitida de forma natural, por las superficies o la atmósfera. En cualquier caso, no se emplean fuentes artificiales de radiación para iluminar el objeto de estudio. La teledetección pasiva hace uso de todas las regiones espectrales desde el UV hasta la región de microondas, aunque esta última es menos utilizada.

La ventaja principal de la teledetección pasiva es la mayor sencillez en el diseño de los sistemas ya que no requiere una fuente adicional de radiación. Además la luz solar, que en multitud de ocasiones actúa como fuente natural de radiación, cubre gran parte del espectro electromagnético. El inconveniente asociado a la variabilidad de esta fuente de energía puede ser solventado acudiendo a otras regiones del espectro, donde se mida la energía emitida por el objeto de estudio.

Los sistemas embarcados emplean fundamentalmente la teledetección pasiva en las regiones del UV, visible e IR. Como se verá en la siguiente sección, sus aplicaciones son muy numerosas y variadas, extendiéndose desde el estudio de la superficie (vegetación, geología, etc . . .) hasta el de la atmósfera (meteorología, contaminación, etc . . .), incluso a la monitorización de incendios y erupciones volcánicas [Chaffin, 1995].

Los sistemas de teledetección pasiva en tierra están más orientados al estudio de la atmósfera y la contaminación. El estudio de superficies se orienta al diseño y validación de sistemas embarcados, aunque la aplicación de cámaras IR al estudio térmico y de defectos de superficies, problemas de pérdida de energía en sistemas, e incluso en gases, está diversificando en gran medida los campos de aplicación.

2.3.2 Teledetección Activa

En teledetección activa, el instrumento incluye una fuente de radiación artificial de forma que primero emite energía, ésta es reflejada, dispersada o absorbida por el objeto de estudio y el sensor detecta la energía que es devuelta al instrumento. La principal ventaja de la teledetección activa es que se conoce perfectamente la fuente de radiación y que ésta carece de la variabilidad que tienen otras fuentes naturales como el Sol. En función de la fuente de radiación empleada, estas técnicas pueden dividirse en técnicas de radar, láser e IR.

Técnicas radar. La estructura y composición de la materia puede ser estudiada mediante radar. El radar utiliza microondas, de forma que los pulsos enviados hacia un blanco o superficie se reflejan en ella y son registrados por el detector. Las

bandas generalmente utilizadas son la banda K (11-16.7 mm), la X (24-37.5 mm), y la banda L (150-300 mm). Los pulsos pueden ser recibidos en el plano de polarización horizontal o vertical. Su principal ventaja proviene del hecho de que las microondas resultan menos afectadas por las condiciones meteorológicas, por ejemplo la niebla, las nubes o la lluvia ligera (dependiendo de la banda que utilicen). El radar ha sido empleado en numerosos campos tanto en sistemas en tierra como embarcados: geología, estudios de nieve y hielo, oceanografía, agricultura y estudios de vegetación. El geo-radar es un técnica de teledetección desde tierra que utiliza frecuencias VHF-UHF para poder penetrar en el suelo y detectar así a distancia objetos enterrados tales como restos arqueológicos, tuberías e incluso acuíferos [Ruiz, 1997].

Técnicas láser. También se han venido empleando con gran éxito técnicas basadas en el uso del láser como fuente pulsada de radiación. Estos pulsos son emitidos en bandas espectrales muy estrechas que pueden variar desde 0.3 hasta 1.5 μm . El pulso de luz emitido desde el láser, es reflejado, dispersado, absorbido o reemitido en otras longitudes de onda por el objeto o superficie. Estas técnicas se aplican desde satélites o aviones para medir la altitud y características geométricas de superficies tales como tierra, agua, nieve y hielo. Desde tierra se emplean además para hacer medidas cualitativas y cuantitativas de gases y partículas en la atmósfera.

Técnicas IR. Los sensores de infrarrojos pueden también utilizarse en modo activo, sin más que dirigirlos hacia una fuente IR, que en muchos casos consiste en una resistencia. La teledetección activa IR se emplea fundamentalmente en medidas desde tierra y se aplica a la teledetección de gases contaminantes, la mayoría de los cuales presentan bandas de absorción rotacionales y vibracionales en esta región espectral.

2.4 Sistemas embarcados y en tierra

2.4.1 Sistemas embarcados

En una plataforma tal como un satélite o un avión pueden embarcarse varios de los sensores anteriormente citados, de forma que los datos recogidos por cada uno de estos sistemas pueden ser utilizados para aplicaciones muy diversas. Las aplicaciones desde satélite pueden agruparse en dos: el estudio de la superficie terrestre, y el estudio de la atmósfera.

En cuanto a la teledetección de la superficie terrestre, se pueden citar entre otras aplicaciones: la determinación de tipo de rocas, localización de fallas geológicas, cartografía de suelos, identificación de tipos de suelos, características

térmicas de los volcanes, estudio de la cobertura vegetal, de la evapotranspiración de los vegetales, plumas térmicas en ríos y lagos, detección de vertidos al mar, estudios de masas de agua y sus características, localización de bancos de pesca, localización y control de incendios forestales, etc La posibilidad de monitorización de grandes áreas mediante satélites, ha hecho viable la realización de programas de gestión de suelo y aguas, así como la explotación de recursos minerales y agrícolas, que de otra forma hubiera sido irrealizables. También ha repercutido fuertemente en los mercados gracias a la posibilidad de estudiar el estado de las cosechas y estimar con bastante antelación su magnitud, lo que ha permitido un mejor control de precios. Además ha sido una ayuda inestimable en la determinación de áreas afectadas por desastres naturales como incendios, erupciones volcánicas, etc . . . para la gestión de los recursos de socorro.

El estudio de la atmósfera también se ha beneficiado enormemente de la teledetección. Antes de la aparición de los satélites, la única forma de sondear la atmósfera y estudiar sus propiedades en altura, era la utilización de globos sonda, cohetes y aviones. Sin embargo, estas medidas sólo proporcionan perfiles verticales locales difícilmente extendibles al resto del planeta, donde no es posible realizar tales medidas. La teledetección desde satélite permite disponer de información sobre la composición, temperatura, detección de contaminantes, naturaleza y comportamiento de masas nubosas, flujos de energía y circulación de masas de aire a escala global. Sólo de esta forma se puede estudiar la atmósfera y el clima a escala planetaria. Esta información también es indispensable para el desarrollo de modelos numéricos para la predicción del clima. Estos modelos, como propone el *Global Atmospheric Research Programme* (GARP) [Houghton, 1986], demandan un conjunto espacio-temporal de datos amplísimo y preciso a escala global, para proporcionar condiciones iniciales a estos modelos, así como para su desarrollo y validación.

Aunque una descripción exhaustiva de los sistemas embarcados cae fuera del objetivo de este capítulo de introducción a la teledetección, es interesante hacer un repaso breve a la historia de las series de satélites más importantes, porque refleja la rápida evolución de los sistemas y técnicas de teledetección utilizadas tanto desde aviones o helicópteros, como desde tierra.

Series históricas de satélites

El primer satélite, lanzado con fines exclusivamente meteorológicos, fue el TIROS-1 (Television and Infrared Observational Satellite) en 1960. Ocupó una órbita polar sol-síncrona ³ a una altura de unos 1000 km. Aunque la calidad de las imágenes era bastante pobre, el futuro que se vislumbraba hizo que ya en 1965 se

³La órbita del satélite pasa cercana a los polos y el satélite gira en torno a la Tierra unas 15 veces al día. Sobre cada punto de la superficie, el satélite mide con la misma posición del Sol

hubieran lanzado otros nueve satélites adicionales.

Las series de satélites *Nimbus* tomaron el relevo a las series TIROS, mejorándolas. Las series *Nimbus* se iniciaron con el lanzamiento del *Nimbus 1* el 1 de agosto de 1964, terminando con el lanzamiento del *Nimbus 7* en octubre de 1978. El objetivo de estos satélites fue experimental, pero el resultado fue muy alentador (como ejemplos se pueden citar la obtención de perfiles verticales de ozono y la medida de ozono total mediante los instrumentos SBUV (*Solar Backscatter UltraViolet*) y TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometers*) respectivamente). Con la puesta en órbita de estas series se tuvo por primera vez cobertura continua de toda la superficie terrestre [Web, 2]. Sus datos se utilizaron para planificar y poner en órbita satélites tales como el ERTS (*Earth Resources Technology Satellite*), más tarde denominado *Landsat* [Szekielda, 1988].

Los satélites Landsat se orientaron al estudio de los recursos agrícolas, forestales, hídricos, a la geografía, cartografía, oceanografía y meteorología. Los sensores que han portado siempre han sido sensores pasivos en la región espectral del visible y del IR (MSS *Multispectral Scanner* y TM *Thematic Mapper* posteriormente). El último, Landsat7, fue lanzado en abril de 1999 y lleva embarcado además de un TM mejorado, el instrumento ETM+, un radiómetro multiespectral de 8 bandas que cubren el visible, IR próximo, onda corta y IR térmico. Este satélite está orientado a la obtención de imágenes de alta resolución espacial de la superficie terrestre.

También descendientes de las series *Nimbus* son las series ITOS (*Improve TIROS Operational System*), algunos de cuyos instrumentos son herencia directa de las primeras. Estos satélites fueron lanzados por la NOAA (*National Oceanographic and Atmospheric Administration*) de los Estados Unidos. Estos satélites ya incluían dos radiómetros bicanal, uno en el visible y otro en el infrarrojo, y un radiómetro que permitió por primera vez la determinación de perfiles verticales de temperatura. La puesta en órbita del TIROS-N en 1978 introdujo la tercera generación de satélites de órbita polar. Varias generaciones de satélites han sido lanzados por la NOAA, todos ellos llevando embarcado el sensor AVHRR (*Advance Very High Resolution Radiometer*). En la actualidad las nuevas series, llamadas POES (*Polar-orbiting Operational Environmental Satellite*), han mejorado su capacidad para la adquisición de imágenes.

Fue también en el año 1978 cuando el programa SPOT (*Système Probatoire d'Observation de la Terre*) fue aprobado por el gobierno francés, aunque no fue hasta marzo de 1986 cuando fue lanzado. Aunque en principio sólo portaba dos sensores de alta resolución en el visible (HRV), el nuevo SPOT-4 lleva también embarcado un sensor infrarrojo (HRVIR). La principal innovación que introdujeron estos satélites fue la obtención de imágenes estereoscópicas que hicieron posible el levantamiento de mapas geográficos. Hoy en día está previsto el lanzamiento de un

nuevo satélite SPOT-5 de mayor resolución espacial

Por último hay que citar alguno de los satélites geoestacionarios ⁴. El primero de estos satélites, el ATS 1 (*Advance Technology Satellite 1*) fue lanzado en 1966, pero estos satélites no fueron operacionales hasta la llegada de las series GOES (*Geostationary Operational Environmental Satellite*) en 1975. Los satélites GOES portan un radiómetro de 5 canales que cubren desde visible e IR lejano, el VISSR (*Visible and Infrared Spin Scan Radiometer*). Este satélite proporciona imágenes del hemisferio oeste cada media hora y localiza condiciones meteorológicas severas tales como tornados, huracanes, inundaciones, da una estimación de la intensidad de lluvia, de la acumulación de nieve, etc

El satélite europeo geoestacionario *Meteosat* fue lanzado en 1977. Este satélite portaba dispositivos en el visible e infrarrojo y tenía fines principalmente científicos. Este programa satisfizo completamente las necesidades de la comunidad científica en los campos de climatología y física atmosférica. Además demostró que podía aplicarse a un rango más amplio de aplicaciones del que en un principio se le asignó. Este éxito inicial alentó a los países europeos a incrementar sus esfuerzos para mantener este programa y crear el Eumesat (*European Meteorological Satellite Organisation*). En 1997 se lanzó el *Meteosat-7*. Esta última plataforma proporciona imágenes de la Tierra en tres canales: visible, infrarrojo y en un canal de vapor de agua. Se prevee esté activo hasta el 2003 [Web, 5].

Por último mencionar, dada su relevancia, el sistema de observación EOS (*Earth Observing System*), cuyo objetivo es determinar la extensión, las causas y las consecuencias regionales del cambio climático, mediante el estudio de la superficie terrestre, de los océanos, la biosfera, la atmósfera y la Tierra. Este sistema involucra el lanzamiento de diversos instrumentos y plataformas, equipos de científicos y la infraestructura para consolidar los datos y la información de las campañas en tierra y los datos de satélite. En [Web, 6] se puede encontrar más información sobre este proyecto.

Una descripción completa de los sensores embarcados en estos satélites, así como de sus aplicaciones, puede encontrarse en [Szekielda, 1988], [Lillesand, 1994], [Web, 1], [Web, 2],[Web, 3] y [Web, 4].

Satélites con instrumentos FTIR

Debido a las grandes posibilidades que la técnica FTIR ofrece al estudio de la Tierra y la atmósfera, se ha creído conveniente incluir en este apartado una pequeña mención a los satélites que llevan embarcados instrumentos FTIR.

⁴Estos satélites están situados en una órbita ecuatorial a 36000 km de altitud y tienen un periodo de 24 horas, por lo que siempre ocupan el mismo punto en el espacio respecto a un punto fijo sobre la superficie

Aunque la técnica FTIR había demostrado ya ampliamente sus capacidades para el análisis espectral en laboratorio, en un principio se pensó que no podría ser utilizada en teledetección, debido a la fragilidad de este instrumento y del alineamiento óptico demandado. Sin embargo, a principios de los años 60, las primeras medidas de radiación atmosférica realizadas con instrumentos FTIR embarcados en globos, demostraron que este sistema podía operar satisfactoriamente para obtener medidas espectrales mediante teledetección.

En 1962, se lanzó el primer sistema FTIR con el vuelo del *Block Engineering 16T*, embarcado en el satélite *Discoverer* [Block, 1964]. Desde entonces, muchos han sido los satélites que han llevado consigo instrumentos FTIR. Un resumen bastante completo de todos los satélites e instrumentos lanzados se puede encontrar en [Persky, 1995].

Las aplicaciones de la teledetección FTIR desde satélite pueden agruparse en varias categorías:

- Sondeos atmosféricos verticales de temperatura, vapor de agua, estudios de procesos atmosféricos y composición de la superficie de la Tierra.
- Estudios medioambientales de gases invernadero, gases traza, ozono, contaminantes, etc
- Estudio de la superficie y atmósfera de otros planetas
- Propósitos militares.

Dentro del primer grupo, hay que destacar el sistema IRIS B (*Infrared Interferometric Spectrometer*), que validó el uso de los equipos FTIR para la teledetección de sondeos atmosféricos. Las series IRIS, embarcadas en los satélites Nimbus, fueron los primeros instrumentos de transformada de Fourier diseñados para medir en continuo y durante largos periodos de tiempo. Entre sus objetivos se encontraban la medida de perfiles de temperatura, agua y ozono, así como la obtención de espectros para investigaciones sobre la composición de la superficie terrestre.

En lo referente al estudio medioambiental de gases, hay que citar el ATMOS (*Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy*). Gracias a los espectros de absorción solar, obtenidos con una resolución de 0.01 cm^{-1} , se pudo analizar con gran éxito las propiedades de la atmósfera superior, así como variaciones de largo periodo de componentes gaseosos traza o minoritarios. Incluso se detectaron componentes gaseosos que no se habían detectado previamente en la atmósfera. Otros instrumentos aportan además medidas en nadir para la obtención de espectros de emisión de la superficie y la atmósfera. Este es el caso del MIPAS (*Michelson Inteferometer for Passive Atmospheric Sounding*), que será embarcado en la plataforma ENVISAT de

la ESA y lanzado el próximo mes de julio de 2001, o el TES (*Thermal emission Spectrometer*).

Los instrumentos FTIR también han servido para el estudio de la superficie y atmósfera de otros planetas como Marte (IRRIS B, D y M), Júpiter, Saturno, Neptuno (IRRIS V), Venus, así como para hacer una estimación de la temperatura del universo a partir del fondo cósmico de microondas.

Por último añadir que, gran parte del desarrollo y evolución de la tecnología necesaria para el diseño de estos sistemas, tiene origen en las aplicaciones militares de esta tecnología, interesadas fundamentalmente en la caracterización radiométrica de fondos atmosféricos para la identificación de blancos militares medidos contra estos fondos.

2.4.2 Sistemas en tierra

La mayoría de los sistemas en tierra se emplean para medir el estado y composición de la atmósfera. No obstante, hay otros muchos sistemas que se utilizan para medir la cantidad y calidad de la luz procedente del Sol o para una caracterización del objeto desde sus proximidades. Un ejemplo es la determinación de las características de distintos tipos de vegetales [Web, 1] con medidas de reflexión y absorción, pero estas medidas suelen estar orientadas a la calibración de los sensores o al desarrollo y mejora de los sistemas. También es obligado hacer una mención a las cámaras IR y a los sistemas multiespectrales de imagen, por la rápida evolución que están experimentando y la variedad de sus aplicaciones, entre las que se encuentran:

- Aplicaciones medioambientales: detección de incendios, estudio de la vegetación, detección de vertidos industriales y gases contaminantes y determinación de temperaturas de la superficie del mar.
- Aplicaciones para obtención de recursos naturales (minería, pesca y agua)
- Aplicaciones militares y de vigilancia.
- Aplicaciones industriales: restauración de edificios, mantenimiento eléctrico, control térmico en electrónica, hornos, instalaciones energéticas, en el sector de automoción, etc

En lo concerniente a la atmósfera, la teledetección desde tierra tiene importancia por sí misma, ya que una de las dificultades de la teledetección desde satélite es poder obtener información de las capas más superficiales. Hay dos principales áreas de aplicación: la primera es la detección de contaminantes a nivel de la superficie, y la segunda es la determinación de los perfiles verticales atmosféricos

de las variables termodinámicas (incluyendo concentración de gases, contaminantes o no, y aerosoles).

Dado que en esta tesis se va a aplicar una técnica de teledetección de gases atmosféricos y gases contaminantes con un sistema en tierra, en el próximo apartado 2.5, se va a hacer una descripción un poco más amplia de las técnicas más habituales de teledetección de gases desde tierra.

2.5 Estado del arte en teledetección de gases y contaminantes atmosféricos

Para poder encuadrar la técnica FTIR dentro de las otras técnicas de teledetección de gases y contaminantes atmosféricos, se van comentar de forma resumida las técnicas tradicionales de medida de gases y otros sistemas actuales de teledetección desde tierra.

Los métodos de medida de gases pueden dividirse en tres:

Extractivo Este método implica la toma de muestras del gas, en muchos casos haciendo uso de tubos y bombas extractivas. Después de recogida, la muestra es transportada en un recipiente adecuado para su posterior análisis en el laboratorio. Aunque esta técnica ofrece gran sensibilidad y selectividad, no proporciona los resultados en tiempo real y la muestra puede ser alterada debido a adsorciones y desorciones en los recipientes utilizados de forma distinta para cada gas presente en la muestra. Además sólo se obtiene una medida muy local de la concentración.

In situ Este método no requiere transporte de la muestra al laboratorio, que se analiza en el mismo lugar de recogida, por lo que se pueden obtener resultados en tiempo real, aunque este método es menos selectivo y sensible que el anterior y también se puede producir una interferencia con la medida. En este caso, la medida también es puntual, necesitándose medidas en muchos puntos para determinar la concentración en un área determinada.

Teledetección El analizador está situado lejos del área de estudio, por lo que se excluye cualquier interferencia con el gas a medir. Esta ventaja, junto con la posibilidad de realizar medidas integradas de grandes áreas, o hacer perfiles, hacen de la teledetección un método de medida cada vez más utilizado. En la mayoría de los casos, son técnicas en fase de experimentación, no contempladas todavía en las normativas medioambientales de los países más avanzados en este sector. No obstante, hay que tener muy presente los esfuerzos en materia de legislación que se están llevando a cabo para incluir estos instrumentos

en la normativa de los países más avanzados en legislación medioambiental (EEUU, Alemania . . .), a la vista de las ventajas indudables que presentan estas técnicas. Sin embargo, una desventaja inevitable que presentan estas técnicas es una dependencia mayor de las condiciones atmosféricas.

Existen muchos métodos de análisis de gases. Algunos de ellos hacen uso de procesos químicos para el análisis, otros utilizan medios físicos y otros espectroscópicos. En [Sigríst, 1994] y [Meléndez, 1994] se puede encontrar una revisión y una comparación de estos métodos.

En teledetección de gases se emplean fundamentalmente técnicas espectroscópicas de análisis. Las técnicas de análisis espectroscópico por absorción están basadas en la ley de Lambert-Beer, mientras que las técnicas de emisión están basadas en la ecuación de transferencia radiativa.

La teledetección de gases atmosféricos ha adquirido gran relevancia por las ventajas que presenta:

- No se requiere ningún tipo de recogida de muestra, lo que evita la alteración de ésta y el acceso a lugares difícilmente practicables o peligrosos.
- Permite medir de forma integrada la composición química de la atmósfera de un área.
- Puede determinar la intensidad de una fuente emisora de gases.
- Es posible su aplicación a la medida de la distribución vertical y horizontal de constituyentes atmosféricos (contaminantes o no) así como de los parámetros meteorológicos.
- Puede permitir la medida simultánea de varios gases con el mismo instrumento

Sin embargo las técnicas de teledetección presentan algunas desventajas que dependen de la técnica en concreto:

- Por lo general son menos sensibles.
- Algunas presentan interferencia entre los gases a detectar.
- Su manejo y calibración es más compleja.
- Muchas de ellas sólo funciona de forma experimental y con fines científicos.

Las técnicas de análisis mediante teledetección para el estudio de la atmósfera y sus contaminantes son:

- Espectroscopía en visible y UV (Dobson, Brewer).

- Espectroscopía por absorción óptica diferencial (DOAS).
- Espectrometría de correlación utilizando la radiación procedente del cielo. COSPEC (en visible y UV) y GASPEC (en IR).
- Espectroscopía de diodo láser sintonizable (TDLAS).
- Técnicas para el sondeo en altitud de gases, aerosoles y parámetros meteorológicos mediante LIDAR (*light detection and ranging*).
- Cámaras IR.
- Técnicas IR por transformada de Fourier (FTIR).
- Sondeos acústicos con sódar (*sound detection and ranging*) para la determinación de perfiles de viento.
- Detección de luz dispersada para la determinación de la visibilidad, altitud de nubes o turbulencia.

Todas estas técnicas, excepto el sódar, están basadas en la interacción radiación-materia en sus distintas formas: absorción (FTIR, Dobson, Brewer, DOAS, COSPEC, GASPEC, TDLAS), dispersión (LIDAR) o emisión (cámaras IR y FTIR). La discriminación de la radiación en longitudes de onda se puede realizar por medios dispersivos (Dobson, Brewer, COSPEC), no dispersivos (FTIR) o incluso en la misma fuente de radiación (LIDAR y TDLAS).

A continuación se van a explicar brevemente estas técnicas, comentando algunas de sus ventajas e inconvenientes.

2.5.1 Técnicas espectroscópicas en UV (Dobson, Brewer)

El espectrofotómetro Dobson es un instrumento de medida en tierra que utiliza las bandas de absorción del ozono en la región UV para medir la cantidad de ozono total presente en la atmósfera. Este instrumento mide en varios pares de longitudes de onda la radiación solar UV transmitida o dispersada por la atmósfera (medida directa al Sol o medida al cenit), por lo que se le puede clasificar dentro de las técnicas de teledetección pasiva. En cada par, una de las longitudes de onda está cercana al máximo de absorción de la banda y la otra fuera de ella. De la diferencia de intensidad medida en esas dos longitudes de onda, se obtiene la columna total de ozono. Esta es una técnica bien establecida que se utiliza habitualmente en todo el mundo para calcular la columna total de ozono, aunque no permite determinar perfiles verticales de este gas. Las principales desventajas son la imposibilidad de

realizar medidas nocturnas, con cielo cubierto, la influencia de los aerosoles y su sensibilidad a los cambios de temperatura.

El espectrofotómetro Brewer, es una versión automatizada y más robusta que el Dobson, y dada su mayor facilidad de uso es el más utilizado.

2.5.2 Espectroscopía por absorción óptica diferencial DOAS

Esta es una técnica activa que también hace uso de la absorción selectiva de radiación por parte de las moléculas de gas. Sin embargo, puede que además de la molécula objeto de interés, haya otros gases que absorban en la misma región espectral. Es posible también que a esa región le afecte la dispersión Rayleigh, producida por las moléculas de aire, y la dispersión Mie causada por las partículas presentes en la atmósfera. Dado que estos efectos dependen de las condiciones atmosféricas en el momento de la medida, no son cuantificables a priori. Esta técnica está basada en la separación de ambas contribuciones: una absorción más o menos continua que afecta a todas las longitudes de onda y otra, la del gas de estudio, en forma de línea estrecha. La primera es ajustada a una línea base que se considera como intensidad inicial I_0 y la segunda, incluyendo la línea de absorción se toma como I . Conociendo la longitud del camino, y el coeficiente de absorción del gas (de medidas de laboratorio o a partir de bases de datos) y aplicando la ley de Lambert-Beer se puede conocer la concentración del gas. Una explicación detallada de la técnica puede encontrarse en [Sigrist, 1994]

Esta técnica se emplea habitualmente para medir gases contaminantes en la troposfera. Las grandes distancias involucradas en las medidas, aportan a esta técnica gran sensibilidad, por lo que es muy utilizada para medir gases presentes en la atmósfera en baja concentración. Requiere, sin embargo, ópticas sofisticadas y fuentes muy intensas para alcanzar recorridos de unos 1000 m.

2.5.3 Técnica COSPEC

Los instrumentos COSPEC utilizan sensores pasivos basados en la espectroscopía de correlación dispersiva. Esta técnica utiliza la correlación cruzada de funciones para detectar la presencia de compuestos moleculares. Se utiliza como fuente de radiación la radiación solar cenital en la región del UV y el visible. Una vez dispersado el haz de luz incidente, se obtiene el espectro de absorción, que será correlacionado físicamente con la función espectral de cada gas, implementada a priori en el sistema.

Esta técnica fue aplicada inicialmente a la detección de SO_2 y de forma especial en ambientes muy contaminados o en el seguimiento de penachos de chimeneas industriales. Después su uso se extendió a la detección de NO_2 . Sin em-

bargo, en la actualidad su uso no está en crecimiento a causa de las dificultades que presenta el control de la radiación de fondo, su calibrado y ajuste [Pujadas, 1994].

2.5.4 Espectroscopía de diodo láser sintonizable (TDLAS)

Este método es una técnica activa bien establecida basada en diodos láser sintonizables que operan como fuentes de radiación en el infrarrojo medio (MIR, *Medium Infrared*). Los diodos son semiconductores que consisten en sales de plomo (PbS, PbSe, PbTe) y sus aleaciones con sales como SnS o SnSe y otros materiales. Estos semiconductores forman uniones p-n con pequeños 'gaps' de energía que resultan en emisiones en la región espectral MIR [Sigrist, 1994]. La principal ventaja de esta técnica es la pequeña anchura de sus líneas de emisión (monocromaticidad) que le confiere gran selectividad. Otra ventaja añadida es la posibilidad de sintonizar el diodo a distintas longitudes de onda variando la temperatura, si bien el rango en el que puede variar es bastante pequeño.

La principal desventaja es la necesidad de refrigeración para operar a temperaturas criogénicas de nitrógeno líquido. Además, el alto precio de los diodos láser empleados, que no eran hasta el momento comerciales, junto con la óptica especial de ZnSe requerida, han encarecido esta tecnología. Al alto coste se añade su complejidad, la dificultad de manejar las sales de plomo y las bajas potencias obtenidas (del orden de $100 \mu\text{m W}$) [Engelbrecht, 1998]

2.5.5 Técnica LIDAR

La técnica LIDAR (*light detection and ranging*) es un método de teledetección activo. Se utiliza un láser pulsado como fuente de radiación. La energía retrodispersada por las partículas y las moléculas presentes en la atmósfera, es recogida por un telescopio, detectada y analizada en función del tiempo de recorrido (o distancia). Hay cuatro tipos de LIDAR en función del mecanismo de interacción radiación-materia que se observe.

LIDAR de absorción

En este caso, se emiten dos pulsos en dos longitudes de onda distintas: una en la banda de absorción de la molécula que se desea medir y otra fuera de ella. La diferencia en intensidad de la retrodispersión de los dos haces puede ser utilizada para evaluar el perfil de concentración del gas.

LIDAR de dispersión Mie

El fenómeno físico que se utiliza es la dispersión elástica de radiación por parte de las partículas atmosféricas. A medida que la concentración de partículas sea mayor, más intensa será la intensidad retropropagada. Al tratarse de un proceso elástico, la longitud de onda del pulso emitido y la energía recibida será la misma. También se puede observar absorción si la longitud de onda del pulso coincide con la longitud de onda de algún gas presente en la atmósfera. Sin embargo, debido al complicado proceso de dispersión las medidas cuantitativas son muy difíciles de realizar.

LIDAR de dispersión Raman

Cuando sobre las moléculas del aire incide radiación, además de producirse una dispersión elástica (Rayleigh), también se produce una dispersión inelástica (Raman), en la que la energía del fotón dispersado es modificada. Se observa entonces un desplazamiento hacia el rojo en su longitud de onda, que dependerá de la naturaleza de cada molécula. De esta forma sí se puede hacer un análisis cuantitativo, aunque las energías involucradas en este proceso sean tres órdenes de magnitud inferiores a las del LIDAR anterior.

LIDAR de fluorescencia

En el LIDAR de fluorescencia, se sintoniza un láser a la línea de absorción de un gas atmosférico. La fluorescencia provocada en el gas es medida en el subsecuente decaimiento. Esta técnica es sólo útil en la alta atmósfera, donde las bajas presiones no extinguen este fenómeno con los procesos de colisión.

La desventaja de las técnicas LIDAR en general es la dificultad de empleo y de interpretación de los datos, así como su elevado coste, ya que no hay equipos comerciales. Por otro lado es una técnica activa que permite la obtención de perfiles de partículas y gases en la atmósfera, si bien los LIDAR empleados y el alcance de los perfiles son distintos en cada aplicación. Por ejemplo un LIDAR de aerosoles tiene un alcance horizontal del orden de 100 m-3000 km, mientras en el caso de un LIDAR de ozono entre se alcanzan los 200 m y 4000 m.

2.5.6 Cámaras IR

La teledetección de gases mediante cámaras IR es una aplicación todavía en fase de investigación que puede utilizarse tanto como técnica activa o pasiva. La posibilidad de obtener información de la distribución espacial de una nube de gas a través de sistemas de imagen, pese a ser de gran utilidad, no es una tarea fácil. La

resolución espectral de las cámaras IR comerciales no es suficiente para poder discriminar entre las bandas de emisión/absorción de los distintos gases espectralmente activos en esta región y resolver la interferencia que se produce entre ellos. La utilización de filtros diseñados específicamente para los distintos gases, como los filtros Fabry-Pérot de estado sólido, permitirían dotar a estos sistemas de la resolución espectral requerida para su aplicación a la teledetección de gases [Meneses, 1999]. Otra manera de resolver el problema de la falta de resolución es el uso de técnicas multibanda complementadas con algoritmos específicos.

Por otro lado, la reciente aparición de sistemas de imagen hiperespectral hará posible en breve la obtención de imágenes con resolución espectral suficiente para su aplicación a la teledetección de gases. Estos sistemas dispersivos barren espectralmente una escena, proporcionando una imagen para cada longitud de onda, o de otra forma, asociando a cada punto de la imagen un espectro. Sin embargo, estos sistemas están todavía en fase de experimentación y su aplicación de forma comercial no es inmediata debido a las dificultades que presentan para su calibración.

2.5.7 Técnicas IR por transformada de Fourier (FTIR)

La técnica FTIR ha sido el método empleado en este trabajo para la teledetección de gases. Por ello, aunque en este capítulo se van a exponer algunas de sus ventajas y desventajas frente a otras técnicas de teledetección, se hará una descripción más amplia en el siguiente capítulo (3).

Una de las principales ventajas de esta técnica es su versatilidad y la gran variedad de problemas a los que se puede aplicar, bien como técnica de teledetección pasiva o activa [Schäfer, 1995], [Schäfer, 1996]. Hace uso tanto de los procesos de absorción de las moléculas de los gases como de los de emisión, tomando ventaja de la gran cantidad de moléculas de interés medioambiental que presentan transiciones de energía entre los niveles rotacionales y vibracionales, y por tanto bandas o líneas de absorción/emisión en la región IR del espectro electromagnético. En la tabla 4.2 se muestran los límites de detección de los principales gases con firma IR medidos con métodos pasivos y activos [Schäfer, 1995].

Dentro de la teledetección pasiva puede aplicarse a la determinación de temperatura y concentración de gases calientes procedentes de chimeneas, cohetes o motores, llamas, incendios, etc También puede aplicarse al estudio de perfiles de temperatura y concentración de gases atmosféricos a partir del espectro de emisión de la propia atmósfera, o utilizando el Sol como fuente de radiación natural y analizando el espectro de absorción solar ⁵.

⁵Estas dos técnicas también son utilizadas en el estudio de perfiles atmosféricos desde sistemas embarcados

Gas	Interferencias	Región Espectral	Técnica	Lím. Det.
H ₂ O	-	1990-2010	P	1%
	-	1990-1985	A	0.01%
	-	2655-2675	A	0.01%
CO ₂	-	2045-2065	P,A	0.5% (P)
	H ₂ O ,CO ₂	2390-2400	P	100 ppb (A)
N ₂ O	H ₂ O ,CO,CO ₂	2180-2200	P	1 ppm
	H ₂ O	2180-2200	A	20 ppb
CO	H ₂ O ,N ₂ O	2160-2180	P	1-5 ppm
	H ₂ O ,CO ₂	2090-2110	A	5 ppb
CH ₄	H ₂ O	3030-3050	P,A	100 ppm (P)
	H ₂ O ,N ₂ O	1295-1315	P,A	30 ppb (A)
NO	H ₂ O ,CO ₂	1890-1910	P,A	20 ppm (P), 30 ppb (A)
SO ₂	H ₂ O	2500-2520	P,A	100 ppm (P)
	H ₂ O	1150-1170	P,A	200 ppb (A)
NO ₂	H ₂ O	2910-2930	P,A	20 ppm (P)
	H ₂ O	1590-1610	P,A	30 ppb (A)
NH ₃	H ₂ O ,CO ₂	920-940	P,A	10 ppb (A)
HNO ₃	H ₂ O ,NH ₃	890-900	P,A	10 ppb (A)
HCl	H ₂ O	2765-2785	P,A	5 ppm (P), 2 ppb(A)
HCHO	H ₂ O	2770-2790	P,A	10 ppb (A)

Tabla 2.1: *Regiones espectrales óptimas en cm^{-1} (col. 3) y límites de detección (col. 5) de los gases obtenidos con técnicas de teledetección pasiva (P) y activa (A). También se indican los gases con los que puede interferir (col. 2)*

En lo que concierne a la teledetección activa, también son muchas las aplicaciones, pero pueden resumirse en detección de gases contaminantes en superficie (autopistas, ciudades, emisiones de instalaciones ganaderas, agrícolas e industriales ...) y detección de gases a la salida de sus fuentes (motores, tubos de escape de automóviles, ...). Las fuentes de radiación utilizadas son resistencias eléctricas a alta temperatura o resistencias de carburo de silicio. Ambas presentan un espectro de emisión continuo en la región IR, siendo por tanto válidas para cualquier gas que se quiera detectar. La distancia máxima que se puede alcanzar con esta técnica depende de la intensidad de la fuente, pero puede llegar a ser de 1 km. De cualquier modo son fuentes comerciales, no excesivamente caras comparadas con los láseres y de muy fácil manejo.

Las dos ventajas fundamentales de estos equipos frente a otros instrumentos (en concreto frente a equipos dispersivos) son las llamadas ventajas de Felguett y Jaquinot. La primera está relacionada con el hecho de que, en la misma medida y en el mismo intervalo de tiempo, se recibe la suma de la intensidad de todas las longitudes de onda (por tanto de todos gases presentes en la atmósfera susceptibles de ser medidos en IR). De este modo la relación señal/ruido es mayor que en el caso de recibir en el detector una sola longitud de onda. La segunda está relacionada con la forma de obtener la resolución espectral requerida, que en el caso de los equipos FTIR, no se consigue por medio de rendijas que limitan la intensidad total del haz, como ocurre en los equipos dispersivos.

Los instrumentos FTIR difieren entre sí dependiendo de las aplicaciones a que vayan destinados. Los equipos diseñados para medir espectros de absorción solar para la obtención de perfiles atmosféricos requieren una elevada resolución (del orden de 0.0002 cm^{-1}), por lo que son poco portables y generalmente se encuentran en laboratorios y observatorios. En cambio los requerimientos de los equipos para medir contaminantes en superficie no son tan restrictivos, lo que permite utilizar instrumentos FTIR de pequeño tamaño, ligeros y robustos. En cualquier caso, la resolución máxima que poseen los instrumentos más comunes ($0.1 - 0.5\text{ cm}^{-1}$) es suficiente para poder discriminar la estructura fina de gases como el monóxido de carbono.

El manejo de estos instrumentos no es muy complicado. Un operador entrenado y con instrucciones claras puede llevar a cabo la toma de medidas. Sin embargo el análisis no es tan inmediato, y se necesita personal especializado. En cualquier caso, la existencia de equipos y software comercial facilita mucho estas labores, aunque como se demostrará en capítulos posteriores, todavía se demandan más avances en cuanto a desarrollo de nuevo software se refiere.

Una desventaja de los instrumentos FTIR es la interferencia de los espectros de absorción/emisión de distintos gases. El gas más problemático, en lo que a interferencia se refiere, es el vapor de agua atmosférico, que presenta bandas

de absorción en toda la región infrarroja. La solución viene con una mejora de la resolución, pero también es posible eliminar los efectos de solapamiento a partir de los programas de análisis espectral, que permiten el análisis simultáneo de varios gases.

Otro inconveniente de la técnica, derivado del carácter integrador de la medida, es una mayor dificultad para obtener la distribución espacial de la concentración de gases contaminantes a nivel superficial, en su uso como técnica activa y comparada con la técnica LIDAR. El uso de técnicas tomográficas viene a paliar en parte esta carencia.

Por último hay que añadir otra desventaja más de estos instrumentos. Los detectores empleados (Hg-Cd-Te o InSb principalmente) necesitan refrigeración, que bien se realiza mediante nitrógeno gas o líquido, según se necesiten medidas en continuo o no.

Bibliografía

- [Aranda, 1997] J.M. Aranda 'Fundamentos de la Termografía IR. Cámaras IR. Evolución y Estado del Arte', Curso de Teledetección. Universidad Carlos III de Madrid 1997/98.
- [Beer, 1991] R. Bee 'The Physics and Chemistry of Remote Sensing', Chapter 3 of Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry. John Wiley and Sons. New York. (1992)
- [Block, 1964] C.L. Block and A.S. Zachor *Applied Optics* **3**, 209, 1964.
- [Chaffin, 1995] C.T. Chaffin, T.L. Marshall, W.G. Fateley and R.M. Hammaker 'Infrared analysis of volcanic plumes: A case study in the application of open-path FTIR monitoring techniques' *Spectroscopy Europe* **7/3**, 18-24, 1995.
- [Engelbrecht, 1998] R. Engelbrecht, R. Hocke and H. Brand 'Measurement of trace gases in sealed-off in CO₂ lasers with tunable diode lasers in the near infrared' 80-ITG Conf. Displays and Vacuum Electronics *ITG-Fachbericht* **159**, 399-404, VDR Verlag, Berlin, 1998.
- [Escudero, 1991] J.L. Escudero, J.M. Guerra, *El movimiento de los núcleos*. Capítulo 27 de Física Cuántica. Coord. C. Sánchez del Río. Eudema Universidad. (1991).
- [Goody, 1989] R.M. Goody and L.Y. Yung, *Atmospheric Radiation. Theoretical Basis*. Oxford University Press, 260 (1989).
- [Houghton, 1986] J.T. Houghton, F.W. Taylor and C.D. Rodgers 'Remote Sounding of Atmospheres', Ed. Cambridge University Press, London, 1986.
- [Lillesand, 1994] T.M. Lillesand and R.W. Kiefer 'Remote Sensing and Image Interpretation', John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [Meléndez, 1994] J. Meléndez 'Medida de Gases Contaminantes de la Atmósfera', Curso de Contaminación Atmosférica. Universidad Carlos III de Madrid 1994.

- [Meneses, 1999] J. Meneses '*Optimización de los procesos de selección espectral en el infrarrojo y su aplicación a los sensores de gases*', Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Departamento de óptica. 1999.
- [Persky, 1995] M.J. Persky 'A review of spaceborne infrared Fourier transform spectrometers for remote sensing' *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 4763-4797, 1995.
- [Pujadas, 1994] M. Pujadas '*Medidas de Calidad del Aire: Experiencia en el Ciemat*', Curso de Contaminación Atmosférica. Universidad Carlos III de Madrid 1994.
- [Ruiz, 1997] J.M. Ruiz and A.J. de la Cuadra '*Introducción al Georadar y sus aplicaciones*', Curso de Teledetección. Universidad Carlos III de Madrid 1997/98.
- [Schäfer, 1995] K. Schäfer, R. Haus, J. Heland and A. Haak 'Measurements of atmospheric trace gases by emission and absorption spectroscopy with FTIR', *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 99, 3, 405-411, 1995.
- [Schäfer, 1996] K. Schäfer and J. Heland 'Multicomponent Air Pollution Software (MAPS)', Software-Beschreibung, Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 1996.
- [Sigrist, 1994] M.W. Sigrist '*Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*', John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [Szekiela, 1988] K-H Szekiela '*Satellite Monitoring of the Earth*', John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [Web, 1] http://see.gsfc.nasa.gov/edu/SEES/global/class/Chap_5/index.htm
- [Web, 2] http://apollo.lsc.vsc.edu/classes/remote/lecture_notes/satellite/history/nimbus.html
- [Web, 3] <http://geo.arc.nasa.gov/sge/landsat/landsat.html>
- [Web, 4] <http://landsat7.usgs.gov/>
- [Web, 5] <http://www.eumetsat.de/>
- [Web, 6] http://eosps0.gsfc.nasa.gov/eos_homepage/description.html

Capítulo 3

Espectrorradiometría FTIR.

Calibración del sistema experimental.

3.1 Introducción

En 1880, A. A. Michelson, para superar las dificultades planteadas en sus estudios sobre la velocidad de la luz, inventó el interferómetro que lleva su nombre [Persky, 1995]. Pero no fue hasta el final de la década de los 40, después de que los instrumentos dispersivos demostraron la tremenda utilidad del análisis espectroscópico en la región IR, cuando esta técnica se reconsideró.

En 1949, el astrofísico Peter Fellgett usó un interferómetro para medir la luz procedente de objetos celestes y produjo así el primer espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Sin embargo, por aquel entonces, la resolución de la transformada de Fourier demandaba computadores grandes y caros, además de personal muy especializado.

En la década de los 60 se produjo un gran avance en el desarrollo de los microcomputadores. Esta evolución de los medios de computación, junto con el algoritmo desarrollado por Cooley-Tukey para calcular de forma rápida transformadas de Fourier, hicieron de la técnica FTIR una herramienta rápida y poderosa que permitió la aparición de los primeros espectrofotómetros FTIR comerciales [Web, 1].

Con el paso del tiempo, el coste de estos equipos fue reduciéndose y su aplicación fue haciéndose cada vez más factible, hasta que estos instrumentos fueron adaptados para ser utilizados fuera de los laboratorios. Es entonces cuando su uso deja de ser exclusivo para el análisis químico de sustancias y se empiezan a aplicar, gracias a su gran versatilidad, a multitud de problemas relacionados con las Ciencias

de la Tierra y la Atmósfera.

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, aunque hay una gran variedad de métodos de análisis de gases atmosféricos, actualmente las técnicas espectroscópicas en la región infrarroja del espectro electromagnético, son objeto de un interés creciente. El motivo es doble. Por un lado estas técnicas operan en la región espectral 2.2 - 25 μm ($400\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$), donde los niveles de rotación-vibración de las moléculas de los principales gases atmosféricos dan lugar a espectros de absorción característicos, lo que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los gases. Por otro lado, son capaces de proporcionar la alta resolución espectral requerida para la solución de muchos de los problemas que se plantean en la detección de gases.

En este capítulo se van a exponer los fundamentos teóricos de este tipo de equipos, cuyos elementos fundamentales son el interferómetro de Michelson y el detector. También se expondrán las consecuencias de los procesos y operaciones que se realizan en la adquisición real del espectro. A continuación se hará una descripción breve del MIDAC Air Monitoring System (MIDAC A-M), instrumento utilizado para las medidas espectrales. Este equipo, como la mayoría de los equipos FTIR comerciales, genera una señal de salida proporcional a la irradiancia espectral E que llega desde el objeto, pero expresada en unidades arbitrarias. Sin embargo, para poder estudiar un objeto a partir de su emisión IR, es imprescindible obtener medidas en unidades radiométricas. Mediante el calibrado, la señal de salida será transformada de unidades arbitrarias a unidades de radiancia $W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2} \cdot (cm^{-1})^{-1}$. El procedimiento de calibración se describe en el último apartado de este capítulo.

3.2 Principios teóricos. Interferómetro de Michelson.

Un espectrorradiómetro FTIR es un instrumento que mide la irradiancia¹ espectral E de una fuente emisora IR a partir de la energía IR que llega de ella.

Los elementos principales del instrumento FTIR son el detector y el interferómetro, que descompone espectralmente la radiación. También intervienen otros elementos ópticos cuyo objetivo es simplemente enfocar y dirigir el haz de radiación. La figura 3.1 representa un esquema del instrumento en el que se muestra cómo el haz de energía proveniente de una fuente es dirigido al interferómetro a través del colimador de entrada y, una vez descompuesto en sus números de onda por el interferómetro, es enfocado al detector por una lente condensadora.

También es importante el tratamiento de los datos digitales resultantes,

¹Magnitud radiativa definida en el capítulo 2

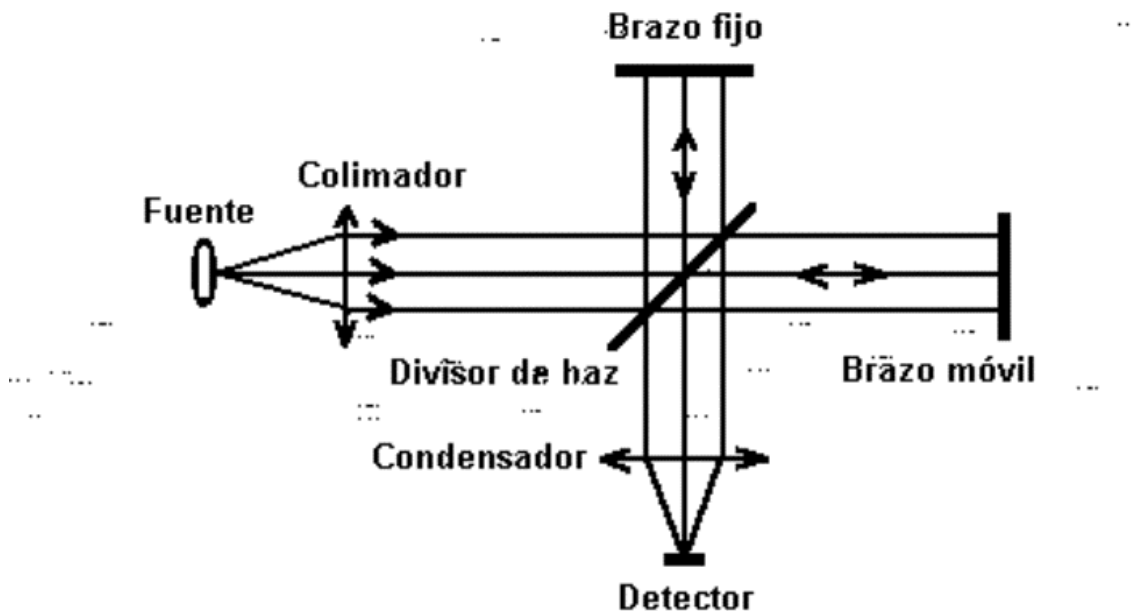


Figura 3.1: Esquema de un instrumento FTIR: fuente emisora, óptica, interferómetro y detector

cuyo resultado final es el espectro ² a analizar.

En este apartado se van a describir los principios teóricos en los que se basa el interferómetro, así como la operación matemática que se aplica a la señal proporcionada por el detector y que da nombre a esta técnica: la transformada de Fourier.

3.2.1 Interferencia

El fenómeno físico que le permite a un FTIR obtener la distribución espectral de la energía del haz incidente es la interferencia que se produce entre dos haces de radiación que se encuentran en un punto. La mayoría de los espectrorradiómetros comerciales utilizan un interferómetro de Michelson como elemento principal del instrumento para obtener la discriminación espectral buscada.

El interferómetro de Michelson más simple consta de dos espejos (uno

²Irradiancia que llega al detector en función del número de onda

de ellos fijo y el otro móvil) y un divisor de haz o *beamsplitter* (ver figura 3.1). El frente de onda incidente, es dirigido a través del colimador al divisor de haz y allí es dividido en dos frentes. Uno de ellos es enviado a un espejo fijo, mientras que el otro es dirigido al espejo móvil. Ambos haces se reflejan en sendos espejos y se recombinan de nuevo en el divisor de haz. Es allí donde se produce el fenómeno interferencial, que dependerá de la diferencia de camino recorrido por los dos haces. El haz que se refleja en el espejo fijo, recorre siempre el mismo camino, pero el haz que se refleja en el espejo móvil recorrerá distinto camino que el anterior dependiendo de la posición del espejo en el instante en que se refleja en él. La dependencia espacial de las funciones de onda para cada uno de estos dos haces a_1 y a_2 pueden expresarse en función de la distancia de propagación según:

$$a_1 = A \cos(2\pi x_1 \bar{\nu}) \quad a_2 = A \cos(2\pi x_2 \bar{\nu}) \quad (3.1)$$

donde A es la amplitud de cada haz (la mitad de la amplitud del haz incidente), $\bar{\nu}$ el número de onda y x_i el camino recorrido por cada uno de los haces. Entonces, en virtud del principio de superposición, la onda resultado de la suma de las anteriores, toma la expresión:

$$a = a_1 + a_2 = 2A \cos[\pi \bar{\nu} (x_1 - x_2)] \cos[\pi \bar{\nu} (x_1 + x_2)] \quad (3.2)$$

o bien

$$a = 2A \cos(\pi \bar{\nu} x) \cos[2\pi \bar{\nu} (x_2 + x/2)] \quad (3.3)$$

donde x es la diferencia de camino recorrido por los dos haces ($x = x_1 - x_2$). Como puede verse, el resultado es una onda de la misma frecuencia y un desfase $x/2$ respecto de las anteriores y una amplitud $A' = 2A \cos(\pi \bar{\nu} x)$, que varía con la diferencia de fase entre los valores $\pm 2A$ y 0.

La intensidad de la onda resultante, dada por $I = (A')^2$, puede expresarse en función de $\bar{\nu}$ y x según:

$$I = 4A^2 \cos^2(\pi \bar{\nu} x) = 2A^2 [1 + \cos(2\pi \bar{\nu} x)] \quad (3.4)$$

La intensidad, al igual que la amplitud, oscila entre un valor máximo ($4A^2$) y un mínimo (cero), según varía la diferencia de fase x , produciéndose interferencia constructiva y destructiva respectivamente. La condición de máximo se alcanzará siempre que

$$2\pi \bar{\nu} x = 2\pi n \quad (3.5)$$

donde n es un número entero. Luego, la condición de máximo se producirá cuando la diferencia de caminos entre los dos trenes de onda satisfaga:

$$n = \bar{\nu} x \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.6)$$

Por tanto para cada $\bar{\nu}$, el resultado de la interferencia de los dos trenes de ondas es una onda de igual $\bar{\nu}$, cuya intensidad viene dada por la ecuación 3.4, y en la que la fase x está determinada por la diferencia de camino recorrido por los dos haces, relacionada a su vez con el recorrido del espejo móvil.

Cuando los dos brazos están a la misma distancia del divisor de haz, la diferencia de recorrido entre los dos trenes de onda es cero, y se produce condición de máximo para todo $\bar{\nu}$. A medida que el brazo móvil se desplaza, se va produciendo interferencia destructiva y constructiva en distintas posiciones del espejo móvil (cuando se satisface la condición 3.6). Esta posición es distinta para cada $\bar{\nu}$. Para cada $\bar{\nu}$ se tiene que la intensidad de la onda es:

$$I(x) = 2A^2[1 + \cos(2\pi\bar{\nu} x)] \quad (3.7)$$

A medida que se desplaza el espejo móvil, al recombinarse los dos haces en el divisor de haz, cada número de onda $\bar{\nu}$ da lugar a una señal sinusoidal en el tiempo. En la figura 3.2 se puede observar la señal obtenida cuando a la entrada no tenemos radiación monocromática, sino compuesta por un continuo de números de onda. En ese caso la señal obtenida es la suma de las señales sinusoidales correspondientes a los números de onda incidentes. El máximo central de la gráfica corresponde al momento en que la diferencia de camino óptico es cero y se produce interferencia constructiva para todo $\bar{\nu}$. Cuando el espejo móvil se desplaza de esa posición, la condición de interferencia constructiva no se produce para todas los números de onda y por lo tanto los máximos subsiguientes no alcanzarán el mismo valor, sino inferior. Esta señal, denominada interferograma, es enviada por el divisor de haz al detector. Consecuentemente, la señal de salida del detector es una señal en el tiempo proporcional al interferograma, y por tanto a la energía que llega al instrumento.

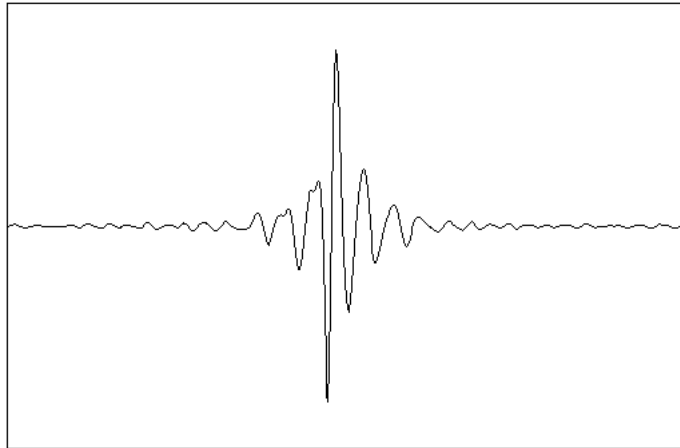


Figura 3.2: *Interferograma. Señal que se obtiene a la salida del interferómetro*

Se puede obtener una expresión analítica del interferograma integrando

la ecuación 3.7 en $\bar{\nu}$:

$$I(x) = \int_0^{\infty} F(\bar{\nu}) d\bar{\nu} + \int_0^{\infty} F(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu} x) d\bar{\nu} \quad (3.8)$$

donde $F(\bar{\nu}) = 2A^2$.

La primera integral de la ecuación 3.8 está relacionada con la potencia total incidente en el sistema y es por lo tanto constante. La segunda está relacionada con la distribución espectral de la energía y será, como veremos a continuación, sobre la que se aplique la transformada de Fourier para obtener la información espectral que se busca.

3.2.2 Transformada de Fourier

Teóricamente la salida del detector sería una señal proporcional a la energía $I(x)$ (ecuación 3.8), función del recorrido del espejo (o función del tiempo). Sin embargo, lo que se busca en una señal que sea función del número de onda. La conversión desde el dominio del tiempo al de las frecuencias es realizada mediante la aplicación de la transformada de Fourier a la segunda integral de la ecuación 3.8, que es el término relacionado con la distribución espectral de la energía. Esta operación se detalla a continuación.

En la ecuación 3.8 se dio una expresión analítica del interferograma. Teniendo en cuenta que la definición del par de transformadas de Fourier es:

$$G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\bar{\nu}) \exp(2\pi i \bar{\nu} x) d\bar{\nu} \quad (3.9)$$

y

$$F(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) \exp(-2\pi i \bar{\nu} x) dx \quad (3.10)$$

y que puede definirse como $F(\bar{\nu}) \equiv 0$ para $-\infty \leq \bar{\nu} \leq 0$, tomando la parte real de la ecuación 3.9, podemos expresar $G(x)$ como:

$$G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu} x) d\bar{\nu} \quad (3.11)$$

Si definimos $G(x)$ tal que:

$$G(x) = I(x) - C \quad (3.12)$$

entonces

$$F(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) \cos(2\pi\bar{\nu} x) dx \quad (3.13)$$

donde C es constante (ecuación 3.14).

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3.14)$$

$G(x)$ se correspondería con el interferograma, es decir con la señal que sale del interferómetro y llega al detector, mientras que $F(\bar{\nu})$ estaría relacionado con el espectro, esto es, con la transformada de Fourier del interferograma.

3.3 Detector

En la mayoría de los instrumentos FTIR, el detector es un dispositivo semiconductor de telururo de cadmio y zinc, denominado MCT. Hay tres modos de operación de este dispositivo, como fotovoltaico, fotoelectromagnético y como fotoconductor. El detector más utilizado en los instrumentos FTIR es el detector fotoconductor, que convierte el haz de fotones en una corriente eléctrica medible. Los parámetros más importantes del detector de un instrumento FTIR son:

- El rango espectral, que para un detector de este tipo suele extenderse de 2 a 20μ (500 a 5000 cm^{-1}), aunque depende del material
- La potencia equivalente de ruido o NEP (noise equivalent power), que representa una medida del ruido inherente al detector normalizado al ancho de banda del amplificador electrónico, y que en este caso es del orden de $5 \times 10^{-12} \text{ W}/(\text{Hz})^{1/2}$.
- La sensibilidad en términos de D^* ³, que para un detector de estas características está en torno a $5 \times 10^{10} \text{ cm}(\text{Hz})^{1/2}/\text{W}$ en $10 \mu\text{m}$.

Un requerimiento importante de este tipo de detectores es que, para que operen con los valores de NEP y D^* anteriormente citados, deben ser enfriados a temperatura de nitrógeno líquido (77K). Esto puede conseguirse mediante dos técnicas. La primera es emplazar el detector en un criostato (vaso Dewar que se llena periódicamente con nitrógeno líquido). La segunda es utilizar un dispositivo criogénico como puede ser una máquina Stirling o un sistema de refrigeración de ciclo cerrado de helio. La desventaja de la primera técnica es que requiere un suministro de nitrógeno líquido (LN) en el lugar donde se realicen las medidas. En el caso del un sistema Stirling, se puede operar de forma ininterrumpida, pero el tiempo de vida del sistema es limitado. Además, parece añadir ruido al espectro. El sistema de enfriamiento el detector empleado por el equipo Midac AM es el de refrigeración por LN.

³Se define D^* como el cociente entre la raíz cuadrada del área del detector y su NEP

3.4 Proceso real de adquisición de datos

Hasta ahora se ha descrito el funcionamiento 'ideal' de un espectrorradiómetro. Sin embargo, en el proceso real de adquisición de los espectros, tienen lugar varias operaciones cuyo efecto final es una pérdida de resolución. Una de ellas, el truncamiento, tiene lugar antes de llegar al detector ya que está relacionada con el recorrido finito del espejo móvil, y por tanto con un tiempo limitado de adquisición. La apodización y la discretización son operaciones que tienen lugar a la salida del detector.

En este apartado se va a definir en primer lugar el concepto de 'resolución ideal'. Posteriormente se mostrará cómo afectan los tres procesos citados a esta resolución, dando lugar a la denominada 'resolución efectiva' del instrumento. Por último se comentarán otros problemas que tienen origen en la óptica del instrumento: efecto del *throughput* y el cambio de fase.

3.4.1 Resolución

Puede definirse la resolución de un instrumento como su capacidad para reproducir el espectro incidente [Beer, 1992] La resolución de un instrumento determina si dos líneas espectrales pueden ser suficientemente separadas en el espectro para poder ser distinguidas una de otra. Para un instrumento FTIR, dos números de onda $\bar{\nu}_1$ y $\bar{\nu}_2$ estarán resueltos si el espejo se mueve al menos hasta el punto en que estén de nuevo en fase [Griffiths, 1986]. Si consideramos la suma de las ondas correspondientes a $\bar{\nu}_1$ y $\bar{\nu}_2$ (ecuación 3.15), esto ocurrirá cuando $\pi x(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2) = 2\pi$.

$$I(x) = 4A\{1 + \cos[\pi x(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)]\cos[\pi x(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)]\} \quad (3.15)$$

Así, si se quiere resolver dos números de onda separados 0.5 cm^{-1} , el desplazamiento del espejo móvil debería ser 4 cm. Ahora bien, si consideramos que el haz recorre el camino en el interferómetro dos veces, el movimiento real del espejo debería ser 2cm.

Sin embargo, como se verá a continuación, este es un resultado ideal porque la resolución está restringida por los efectos de las operaciones que van implícitas en el proceso real de medida del espectro.

3.4.2 Truncamiento

En la adquisición real del interferograma, hay que considerar que el movimiento del espejo tiene un recorrido finito L . Matemáticamente, esto lleva a que el interferograma es multiplicado por una función que lo limita en el tiempo

y le da el principio y fin que tiene en la realidad (ecuación 3.16). Esta función será del tipo 'función caja' y a este proceso se le denominomina *truncamiento*.

$$\begin{aligned} D(x) &= 1 & \text{si } -L \leq x \leq +L \\ D(x) &= 0 & \text{si } x > |L| \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde L es el máximo valor de x .

El efecto inmediato que origina en el espectro el truncamiento, es eliminar la información de las componentes de alta frecuencia, que se localizan en los extremos del interferograma. Además induce otro efecto de gran importancia y que estudiaremos a continuación: la pérdida de resolución.

El efecto del truncamiento tiene una expresión matemática, que es el producto del interferograma 'infinito' por una función caja $D(x)$ (ecuación 3.16), que lo limita en el tiempo (ecuación 3.17). Este producto es el que lleva, al aplicar la transformada de Fourier, a la pérdida de resolución.

$$F'(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(x)G(x)\cos(2\pi i\bar{\nu} x)dx \quad (3.17)$$

Para comprobar este efecto basta con considerar que el producto de dos funciones en el dominio del tiempo equivale a una convolución de sus transformadas de Fourier en el dominio de las frecuencias. De esta forma, aunque la transformada de Fourier de la función coseno (señal que llega para cada $\bar{\nu}$) sea la función delta de Dirac, lo que en realidad se obtiene en el dominio de las frecuencias es una función del tipo sinc, resultado de aplicar la transformada de Fourier al producto de la función coseno y la función caja. En la figura 3.3, en las gráficas de la izquierda, se han representado las funciones coseno y coseno \times función caja. A su derecha aparecen sus correspondientes transformadas de Fourier. El efecto de pérdida de resolución es claro. Mientras que en el caso ideal del coseno se obtiene la intensidad en un único número de onda $\bar{\nu}_i$, en el caso real se obtiene un pico de anchura $1/L \text{ cm}^{-1}$, donde L es la anchura de la función caja. La resolución, definida como la anchura del pico a mitad de altura del valor máximo, es inversamente proporcional a la anchura de la función caja L. En concreto, para un espectrofotómetro de transformada de Fourier, este valor es $0.6034/L \text{ cm}^{-1}$. Por este motivo, las líneas espectrales con separación inferior a esta valor son suavizadas y no es posible diferenciarlas. Por consiguiente, cuanto mayor es el recorrido del espejo móvil L, mayor es la resolución. Aunque en principio no habría limitación a la resolución (podría construirse un espejo móvil con mayor recorrido), el límite viene impuesto por la relación señal/ruido, que disminuye con la resolución. Además, las medidas a alta resolución presentan dos inconvenientes. El primero se presenta como consecuencia del recorrido del espejo móvil, que al ser más largo hace que la adquisición de los espectros sea más lenta. El segundo está relacionado con el número de muestras que se toma de la señal que

sale del detector que, al ser mayor, requiere más recursos informáticos. Sin embargo, esta resolución máxima es imprescindible si se quieren detectar gases de estructura fina como el monóxido de carbono (CO).

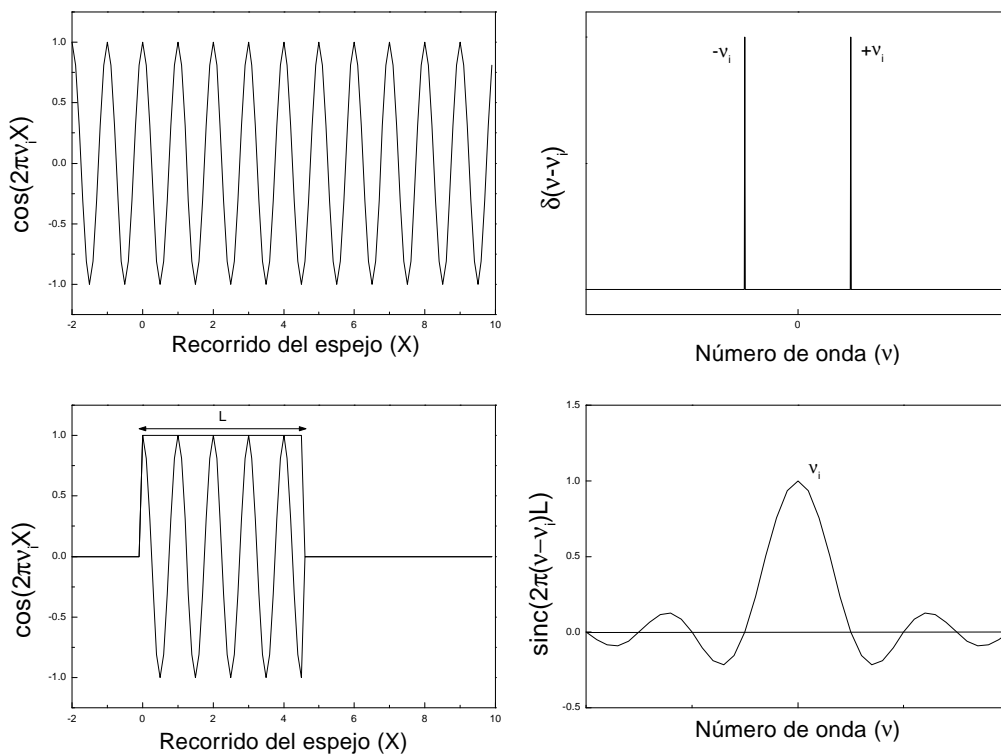


Figura 3.3: *Función coseno y coseno \times f.caja (derecha) y sus correspondientes transformadas de Fourier (izquierda)*

3.4.3 Apodización

Un rasgo a destacar en la figura 3.3 son los valores negativos que introduce la función caja, oscilaciones que se pueden observar en la gráfica inferior derecha de la figura. Para evitar este efecto y eliminar los valores negativos del interferograma, se realiza una apodización, que consiste en sustituir la función caja por la ventana triangular (ecuación 3.18), cuya transformada de Fourier es la función sinc^2 (ecuación 3.19). Aunque esta función ensancha algo más el pico central ($0.88/L \text{ cm}^{-1}$), desaparecen los valores negativos, como puede apreciarse en la figura 3.4.

$$\begin{aligned}
 A(x) &= 1 - |x/L| & \text{si } -L \leq x \leq +L \\
 A(x) &= 0 & \text{si } x > L
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

$$f(\bar{\nu}) = x \frac{\sin^2(\pi \bar{\nu} x)}{(\pi \bar{\nu} x)^2} = x \operatorname{sinc}^2(\pi \bar{\nu} x) \quad (3.19)$$

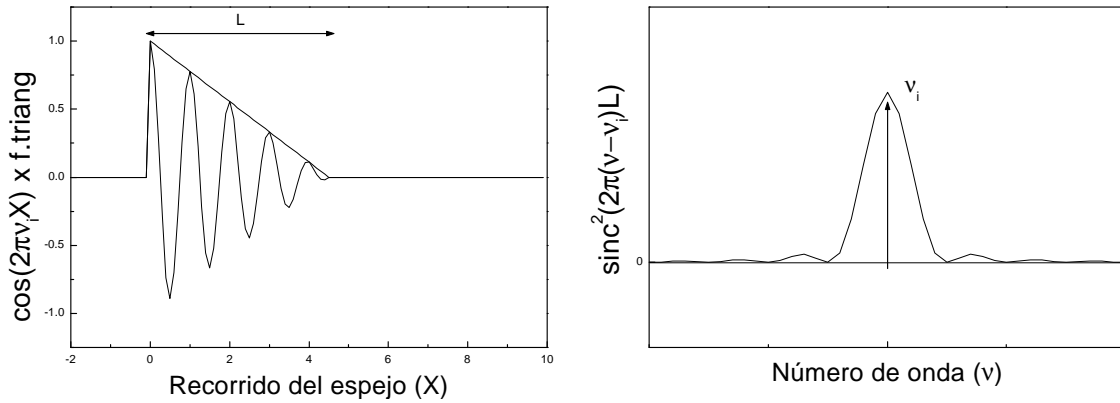


Figura 3.4: *Función coseno × f.triangular (derecha) y su transformada de Fourier (izquierda)*

3.4.4 Discretización y aliasing

Sin embargo, este resultado sigue sin ser el real. Aunque el interferograma es una función continua del tiempo, en el proceso de digitalización de la señal procedente del detector (interferograma), no se toman más que valores discretos de ella. Esto lleva a la imposibilidad de medir frecuencias superiores a una frecuencia límite. Esta frecuencia límite está relacionada con el número de muestras que se toman de la señal analógica para su digitalización.

Según el Teorema de Nyquist, se necesitan al menos $2f_m$ muestras equiespaciadas para reproducir sin distorsión una onda de frecuencia máxima f_m . Si suponemos, como generalmente ocurre en los instrumentos FTIR, que la velocidad del espejo es $1\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ y tenemos en cuenta que la onda viaja dos veces por el interferómetro, para un rango espectral de $2.5\text{-}20\ \mu\text{m}$ la frecuencia máxima de la señal eléctrica será $8000\ \text{Hz}$. Por tanto la velocidad de muestreo deberá ser de 16000 muestras por segundo.

La señal debe de ser muestreada en intervalos iguales de diferencia de camino de una manera precisa. Además, si se quiere promediar la señal, se deben medir interferogramas de manera sucesiva exactamente en los mismos puntos. La dificultad reside en indicar a la electrónica el instante preciso en que debe tomar los datos. Esto se consigue mediante un láser He-Ne de número de onda $7899.01089\ \text{cm}^{-1}$, cuyo haz atraviesa el interferómetro y es modulado, al mismo tiempo que el resto de la radiación IR a medir. Al ser monocromática ($\lambda = 632.8\ \text{nm}$), su

interferograma, medido con un detector diferente al detector infrarrojo, será una onda cosenoidal, con sus máximos separados por la longitud de onda del láser. Los ceros de la señal procedente del láser indican a la electrónica el instante en que debe tomar las muestras. De esta manera, se garantiza una precisión muy alta en la determinación de la posición del espejo.

Ahora cabe preguntarse: ¿Qué ocurre con las frecuencias superiores a f_m ? La densidad de irradiancia espectral correspondiente a estas frecuencias aparece colocada de manera espúrea en el intervalo de frecuencias $-f_m \leq f \leq f_m$. Este efecto se conoce como *aliasing*. En el caso de un interferómetro FTIR, el problema se evita filtrando las altas frecuencias (longitudes de onda cortas) mediante filtros ópticos o electrónicos.

Por último hay que añadir otra aproximación necesaria en el proceso de obtención de un espectro. Se ha llegado a que el conjunto de datos de salida, sobre el que se realiza la transformada de Fourier, es un conjunto discreto de datos en el tiempo. Por consiguiente, en realidad no se lleva a cabo una transformada de Fourier de una función continua, sino de una discreta, que además se considera periódica. El cálculo real al que se procede es:

$$F(n\delta\bar{\nu}) = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^N I(j\delta x) \exp(-2\pi i n \delta\bar{\nu} \cdot j\delta x) \quad (3.20)$$

donde δx es el intervalo de muestreo (la primera muestra es tomada en $x = 0$), $N = 1 + L/\delta x$ es el número total de muestras y $\delta\bar{\nu}$ es el intervalo espectral en que están equiespaciada la señal en el dominio de las frecuencias, es decir la separación entre los números de onda del espectro.

El elevado tiempo de cómputo necesario para realizar las transformadas de Fourier de todas las muestras (más de un millón), hace que en lugar de ésta, se utilicen *transformadas rápidas de Fourier*, *FFT* (para una explicación extensa sobre las FFT, ver [Griffiths, 1986])

3.4.5 Efectos originados por la óptica

Aunque el elemento principal del instrumento es el interferómetro, la radiación atraviesa varios elementos ópticos del sistema, y esta óptica también tiene su efecto en la resolución efectiva (o final) del espectro obtenido. Los aspectos de la óptica relacionados con la resolución son el *throughput* y el cambio de fase.

Throughput

El *throughput* de un sistema óptico está definido como el producto del área de una apertura A y el ángulo sólido Ω que subtende el haz de radiación en la

apertura.

Teóricamente, esta cantidad es una constante a través del sistema. Su importancia radica en ser uno de los principales factores que determinan la resolución, así como la relación señal ruido.

El producto $A\Omega$ toma el valor mínimo de todos los alcanzados por los distintos elementos del sistema óptico. Para un instrumento FTIR, este elemento es el divisor de haz, por ser el de menor área y el que menor ángulo sólido subtiende. Para pequeñas aperturas, el ángulo sólido del haz es equivalente a $\pi\theta^2$, donde θ es la mitad del ángulo del campo de visión del instrumento. Ahora bien, si un haz subtiende un ángulo sólido grande, habrá rayos que atraviesen el interferómetro formando un determinado ángulo con el eje óptico. Esto implica que el camino d_1 seguido por el rayo $\bar{\nu}_1$, será mayor que el del rayo $\bar{\nu}_0$ que lo atravesase según el eje óptico d_0 y esto podría dar lugar a que dos números de onda distintos tuvieran el mismo tipo de interferencia en el mismo momento, lo que lleva a una pérdida de resolución.

Otro efecto relacionado con la apertura del sistema es el desplazamiento en el número de onda, que hace que el centro de una línea de absorción pueda aparecer desplazado del número de onda teórico. En [Windpassinger, 1998] se muestran algunos ejemplos de como la apertura influye en la resolución y en el desplazamiento espectral.

Cambios de fase

Otro efecto instrumental que puede afectar a los datos es un cambio de la fase, originado por la óptica, la electrónica o el muestreo de datos, que puede causar en el espectro un desplazamiento en la longitud de onda.

Uno de estos efectos es originado porque el primer punto de muestreo se produce antes del desplazamiento cero. Esto introduce un desfase que se traduce en la introducción de componentes sinusoidales en el interferograma. Lo mismo ocurre con los filtros electrónicos diseñados para eliminar las altas frecuencias. Estos introducen un desfase dependiente del número de onda [Griffiths, 1986]).

El proceso de eliminar el efecto de las componentes sinusoidales del interferograma se denomina *corrección de fase*. Esta corrección de fase se lleva a cabo al realizar la transformada de Fourier, pero no se mantiene ningún registro de ella, de forma que una vez llevada a cabo la transformada, no se puede volver a recuperar el interferograma. Es por esta razón que se recomienda recoger y guardar el interferograma.

3.5 Descripción del sistema experimental

El instrumento utilizado en este trabajo para hacer las medidas de radiancia espectral es un espectrorradiómetro comercial MIDAC AM. Sus dimensiones son $20 \times 18 \times 34$ cm, y su peso aproximado son 11 kg. La figura 3.5 muestra una vista exterior del equipo.

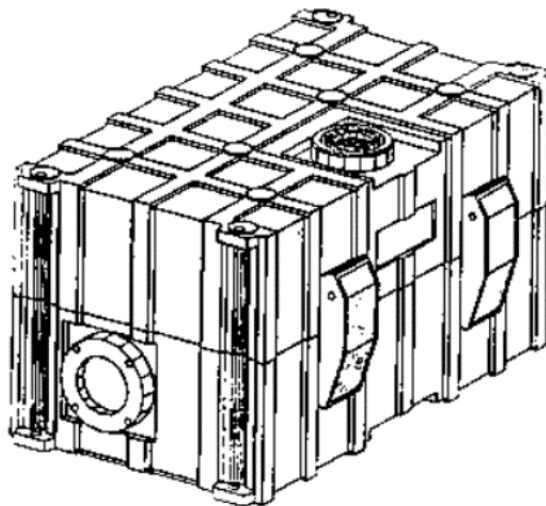


Figura 3.5: *Espectrorradiómetro Midac AM*

Lleva incorporado un interferómetro de Michelson de espejos planos que le permiten el análisis espectral del haz, que es dirigido hacia el interferómetro a través de la ventana situada en la parte delantera del equipo (ver figura 3.5). El semiángulo de su campo de visión es 10 mrad, aunque también se dispone de un telescopio newtoniano de 30 cm de diámetro, que reduce este campo de visión a 3 mrad.

El haz de radiación incidente es analizado en la región $400 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 - 25 \mu\text{m}$) por el interferómetro con una resolución máxima de 0.5 cm^{-1} . El recorrido que sigue el haz está ilustrado en el esquema del interior del instrumento (figura 3.7). El haz de luz, después penetrar por la ventana exterior de KBr, llega al divisor de haz de ZnSe (elemento orientado a 45° respecto al eje óptico del instrumento) donde se divide en dos. Los haces llegan a sendos espejos (uno de ellos móvil) situados a ambos lados el divisor de haz, se reflejan en ellos, y se recombinan de nuevo en el divisor de haz, tal y como se explicó en el apartado 3.2.1. De ahí, el haz es reenviado al detector. Junto al haz incidente de radiación, el haz procedente del láser de He-Ne (cilindro oscuro horizontal en la parte superior del MIDAC, figura 3.6) es reflejado y enviado al detector.

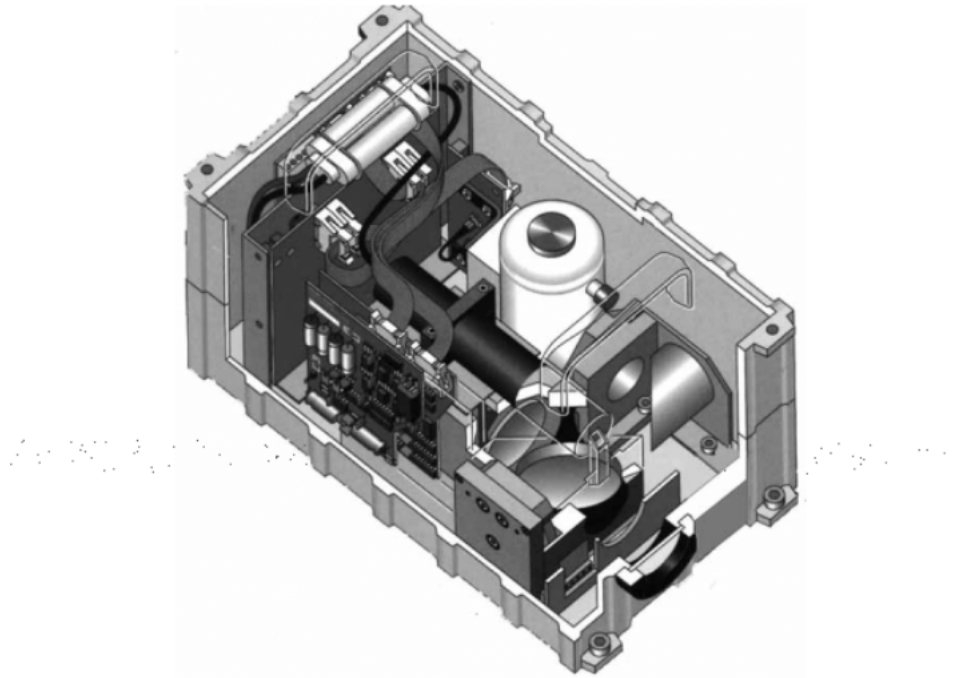


Figura 3.6: Interior del espectrorradiómetro Midac AM)

El detector es de tipo fotoconductor y consiste en un semiconductor ternario de mercurio-cadmio-teluro (MCT) de 1mm^2 de superficie. El detector necesita ser enfriado a temperatura de nitrógeno líquido. Por este motivo se encuentra en un depósito dewar que contiene el refrigerante (cilindro blanco que se puede observar en la figura 3.6). Este depósito es llenado a través del acceso situado en la parte superior del espectrorradiómetro (figura 3.5).

En la tabla 3.1 se resumen las especificaciones técnicas del instrumento.

El sistema MIDAC A-M incluye además un software de adquisición y tratamiento de datos específico para este instrumento. Ya que sería muy extenso comentar aquí todas sus capacidades, sólo se van a enumerar las opciones más importantes en cuanto a la adquisición de datos se refiere:

- *Tipo de datos.* Los dos tipos fundamentales de adquisición de datos que se pueden utilizar son dos: a) *interferograma*, en el que el interferograma se guarda en disco sin aplicar la transformada de Fourier, y b) *Single Beam* en el que se almacena el espectro, es decir, el interferograma después de haber sido corregido por desplazamiento de $\bar{\nu}$, apodizado, calculada su transformada de Fourier y por último corregido su desplazamiento de fase.
- *Ganancia (1-128).* Esta opción permite adaptarse a la intensidad de los distintos tipos de señal que puede medirse. También cabe la posibilidad de que

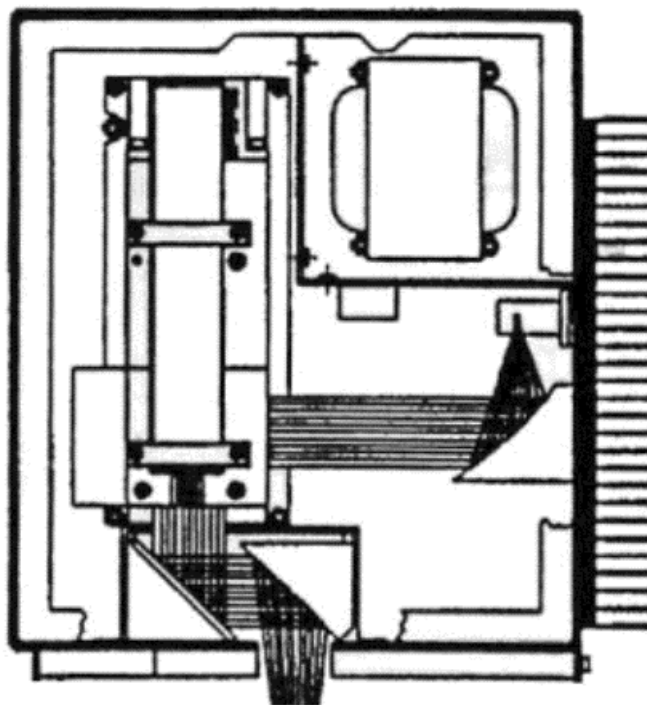


Figura 3.7: Esquema del interior del espectrorradiómetro Midac AM)

el instrumento elija automáticamente la ganancia conforme a la señal que le llega.

- *Resolución.* Aunque la resolución máxima a la que puede operar el instrumento es 0.5 cm^{-1} , también pueden seleccionarse resoluciones inferiores, cuando no se requiere la resolución máxima, en función de la velocidad de adquisición deseada.
- *Scans.* A medida que la resolución es mayor, la relación señal/ruido disminuye. Para compensar en parte este efecto, cabe la posibilidad de realizar varios barridos y promediar para disminuir el ruido del espectro. Evidentemente, el tiempo que tarda en tomar un espectro aumenta conforme al número de barridos.

El espectro así obtenido es grabado en disco. A continuación puede ser recuperado para su posterior tratamiento y análisis.

Espectrorradiómetro	Especificaciones
Tipo de interferómetro	Michelson de espejo plano
Resolución	0.5cm^{-1}
Rango espectral	$400 - 4500\text{cm}^{-1}$
Ventana	KBr
Divisor de haz	ZnSe
Detector	MCT refrigerado con LN_2
Tamaño	$20 \times 18 \times 34\text{cm}$
Peso	11kg

Tabla 3.1: *Especificaciones del MIDAC A-M*

3.6 Calibrado radiométrico del instrumento

El espectro obtenido es proporcional a la irradiancia que llega al detector, pero como ya se indicó, en la mayoría de equipos comerciales es presentado en unidades arbitrarias. Para poder presentar el espectro en unidades de radiancia espectral, esto es en $W \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$, es necesario calibrar el equipo previamente. Esta transformación es absolutamente necesaria siempre que se quieran estudiar las características o el estado de un objeto a partir de su emisión IR, ya que es precisamente la radiancia que emite el objeto, el parámetro que depende, y por tanto nos informa, de su estado. Por ejemplo, la radiancia que emite un gas es función de su concentración y temperatura, por tanto el análisis de su radiancia nos proporcionará información de su temperatura y concentración. Según esto, puede comprenderse fácilmente que proceso de calibrado es fundamental porque todos los resultados que se obtengan en un futuro mediante el análisis FTIR de la energía emitida por un sistema, dependerán de la calidad del calibrado.

Para el calibrado se emplea un cuerpo negro de laboratorio cuya radiancia, función de la temperatura, viene determinada por la ley de Planck. El cuerpo negro empleado es un cuerpo negro extenso, con unas dimensiones de $11 \times 11 \text{ cm}$ y una precisión de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Su emisividad es $\epsilon = 0.99$.

Dada una fuente de radiación infrarroja de radiancia $L_{\bar{\nu}}$ y una señal a la salida del detector $C_{\bar{\nu}}$, esta señal de salida no es debida únicamente a la radiación que proviene de la fuente. Por tanto el interferograma, o el espectro de salida, no son estrictamente proporcionales a la fuente que se desea medir. Existen varios factores que, además de la fuente, contribuyen a la señal total que llega al detector:

- La detectividad del sensor.

- La emisión propia del equipo.
- La absorción de los gases atmosféricos.

La detectividad del sensor está relacionada con la respuesta del detector a la señal que recibe. Una de las desventajas de los detectores MCT, es que su respuesta no es igual para todos los números de onda de la radiación que incide sobre él. Esto hace necesario calcular su factor respuesta en función del número de onda. Este factor sería la constante de proporcionalidad entre la radiación emitida por la fuente y la señal de salida del detector en caso de que no hubiera otros elementos a considerar. Este factor que será denominado a partir de ahora factor respuesta, es una de las funciones a determinar en el calibrado.

Sin embargo, aunque el detector está enfriado a temperaturas de LN para minimizar su ruido, el resto del instrumento está a temperatura ambiente. Por consiguiente, al detector llegará tanto la radiación emitida por la fuente, como por el propio instrumento. El efecto de la emisión propia del equipo se traduce en una señal adicional que se suma a la producida por la fuente, en algo similar a un desplazamiento de cero u *offset* dependiente también del número de onda. Esta es la segunda función a determinar en el proceso de calibrado.

Otro factor a tener en cuenta es el efecto de los gases atmosféricos presentes en el espacio comprendido entre la fuente y el espectrorradiómetro. Los gases atmosféricos absorben parte de la radiación emitida por la fuente, pero esta absorción depende de la distancia entre la fuente y el instrumento y las condiciones atmosféricas existentes en el momento de la medición. Por esto el efecto de la atmósfera tendrá que ser considerado en cada caso concreto.

3.6.1 Cálculo de las curvas de calibrado: Factor respuesta y Offset

Sea una fuente de radiación IR a temperatura T de la que se tiene un espectro experimental $C_{\bar{\nu}}(T)$ en unidades arbitrarias. Dado que tanto la radiancia emitida por la fuente $L_{\bar{\nu}}(T)$, como la originada por el propio equipo $L_{\bar{\nu}}^0(T_{amb})$ a temperatura T_{amb} , contribuyen a la señal medida por el detector, el espectro medido puede expresarse como:

$$C_{\bar{\nu}}(T) = r_{\bar{\nu}} [L_{\bar{\nu}}(T) + L_{\bar{\nu}}^0(T_{amb})] \quad (3.21)$$

donde $r_{\bar{\nu}}$ es el factor respuesta del instrumento, relacionado con el factor respuesta del detector, dependiente a su vez del número de onda.

Para calcular la radiancia $L_{\bar{\nu}}(T)$ de una fuente cualquiera a partir de su espectro experimental $C_{\bar{\nu}}(T)$, será necesario conocer previamente las funciones

de calibrado $r_{\bar{\nu}}$ (factor respuesta) y $L_{\bar{\nu}}^0 (T_{amb})$ (offset). La determinación de estas dos funciones es lo que se denomina *calibrado* del instrumento.

El método habitual de calibrado consiste en medir experimentalmente la radiancia de un cuerpo negro a dos temperaturas distintas [Revercomb, 1988].

Sea un cuerpo negro a temperatura T_{CN} , de acuerdo con la ecuación 3.22, el espectro experimental $C_{\bar{\nu}} (T_{CN})$ medido se puede expresar como:

$$C_{\bar{\nu}} (T_{CN}) = r_{\bar{\nu}} [B_{\bar{\nu}} (T_{CN}) + L_{\bar{\nu}}^0 (T_{amb})] \quad (3.22)$$

donde $B_{\bar{\nu}} (T_{CN})$ es la radiancia del cuerpo negro a temperatura T_{CN} definida por la ley de Planck. $C_{\bar{\nu}} (T_{CN})$ es la señal medida y $B_{\bar{\nu}} (T_{CN})$ es conocida, puesto que se conoce T_{CN} . Por consiguiente, necesitaríamos dos ecuaciones para poder determinar las funciones de calibrado. Estas dos funciones pueden ser calculadas a partir del sistema de ecuaciones obtenido al medir el cuerpo negro a dos temperaturas, una fría (T_{CN}^f) y otra caliente (T_{CN}^c).

Restando las ecuaciones correspondientes a las temperaturas (T_{CN}^f) y (T_{CN}^c), y despejando $r_{\bar{\nu}}$, se obtiene la función factor respuesta:

$$r_{\bar{\nu}} = \frac{C_{\bar{\nu}}^c - C_{\bar{\nu}}^f}{B_{\bar{\nu}}^c - B_{\bar{\nu}}^f} \quad (3.23)$$

donde $B_{\bar{\nu}}^c$ es la función de Planck para la temperatura (T_{CN}^c) y $B_{\bar{\nu}}^f$ es la misma para (T_{CN}^f).

La función offset, puede obtenerse despejando de la ecuación 3.22 para cualquiera de las dos temperaturas. Si se despeja de la ecuación correspondiente a la temperatura T_{CN}^c :

$$L_{\bar{\nu}}^0 = C_{\bar{\nu}}^c \frac{B_{\bar{\nu}}^c - B_{\bar{\nu}}^f}{C_{\bar{\nu}}^c - C_{\bar{\nu}}^f} - B_{\bar{\nu}}^c \quad (3.24)$$

Una vez calculadas $r_{\bar{\nu}}$ y $L_{\bar{\nu}}^0$ en el proceso de calibración, se puede calcular la radiancia $L_{\bar{\nu}}$ de cualquier fuente a partir de su espectro $C_{\bar{\nu}}$ mediante:

$$L_{\bar{\nu}} = \frac{C_{\bar{\nu}}}{r_{\bar{\nu}}} - L_{\bar{\nu}}^0 \quad (3.25)$$

Para el calibrado del instrumento MIDAC AM, se han medido espectros de un cuerpo negro de laboratorio calibrado a varias temperaturas: 10°, 20°, 27°, 50°, 75° y 90°C. En la figura 3.8 se muestran estos espectros.

Como puede apreciarse, aunque todos tienen una forma similar a la de cuerpo negro, aparecen unas absorciones ocasionadas por los dos principales gases atmosféricos que absorben en esta región espectral: el CO₂ en 4.3 μm (aprox.) y el H₂O en 6.7 μm. Estas absorciones son consecuencia de la presencia de estos gases

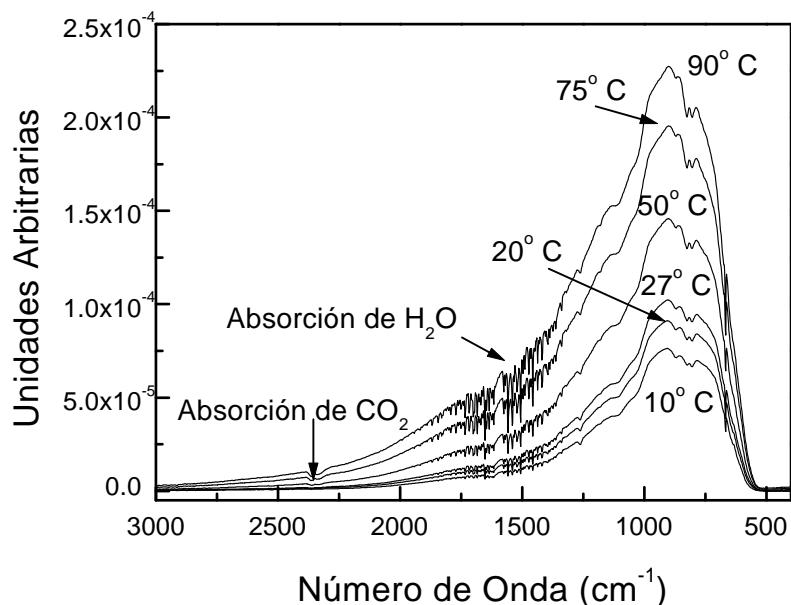


Figura 3.8: Espectros experimentales de cuerpo negro utilizados para la calibración radiométrica del instrumento

en el espacio comprendido entre el cuerpo negro y el espectrorradiómetro, distantes 20cm. Esta distancia de separación es suficiente para asegurar que el cuerpo negro ocupa todo el campo de visión del instrumento, de lo contrario habría que incluir un factor que tuviera en cuenta el ángulo sólido con que el espectrorradiómetro ve a la fuente emisora. Otro efecto destacable de la figura es la respuesta del detector (dependiente de $\bar{\nu}$) que causa que la forma del espectro no sea proporcional a la forma descrita en la ley de Planck. Esto se ve más claramente reflejado en la caída brusca de señal en torno a 750 cm^{-1} , que corresponde a la rápida disminución de la detectividad característica de los detectores MCT.

Del conjunto de espectros se han seleccionado dos para el cálculo de las funciones de calibrado (75°C y 20°C), el resto ha servido para calcular los errores asociados que comportaría la calibración de un espectro. La figuras 3.9 y 3.10 representan estas funciones de calibrado en función del número de onda.

En el factor respuesta del equipo, también puede apreciarse claramente la caída de detectividad característica de los detectores MCT, así como el efecto de las bandas de absorción. En los números de onda inferiores a 3000 cm^{-1} aparece una región que presenta cierto ruido. Este rasgo es originado por la baja señal que llega en esa región espectral, y por la absorción de H_2O . Sin embargo, en la región de las ventanas espectrales ($3\text{-}5\mu\text{m}$) y ($8\text{-}12\mu\text{m}$), donde se trabajará generalmente no aparece absorción atmosférica ya que la distancia entre cuerpo negro y espectrorradiómetro es muy pequeña (20 cm). Además es interesante resaltar, que en estas ventanas atmosféricas la respuesta del detector es aproximadamente

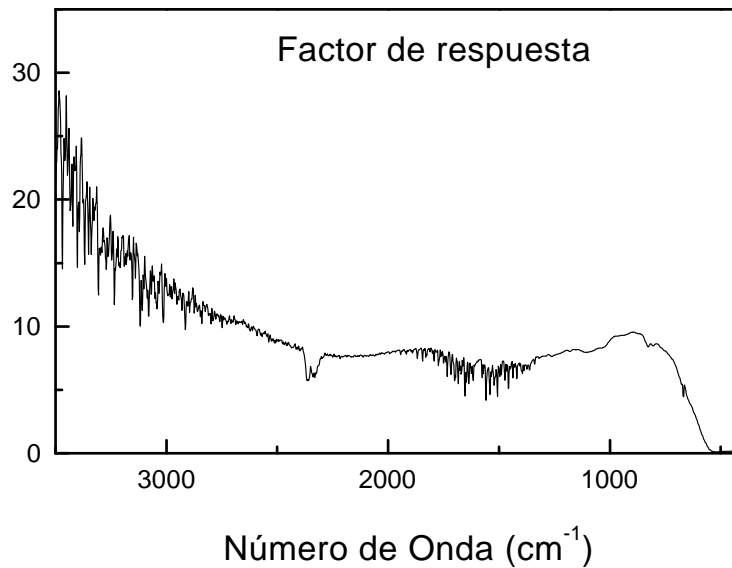


Figura 3.9: Factor respuesta del equipo, relacionado con la detectividad del detector.

constante.

En la figura 3.11 se muestran el espectro experimental de cuerpo negro a 27°C , ya calibrado, y la función de Planck teórica para esa temperatura. Como se puede ver, ambas curvas son casi indistinguibles, lo que indica que el error de calibración es muy pequeño.

Se ha realizado el mismo cálculo para los espectros correspondientes a los cuerpos negros a 90° , 50° y 10°C y los espectros corregidos han sido ajustados a funciones de Planck teóricas. En la tabla 3.2 se indica, para cada temperatura comprobada, la temperatura a la que ajusta el espectro corregido, el error en temperaturas y en radiancia.

El error de calibrado, tanto en temperatura como en radiancia, depende de la temperatura de la fuente. El error máximo, correspondiente al espectro de cuerpo negro a 90°C , es de 1.4 K en temperatura y 1.3 % en radiancia. Sin embargo, a temperatura ambiente, medidas para las que más precisión se requiere, el error no supera el medio grado (0.7 % en radiancia).

3.6.2 Fuentes de error

Con el objeto de reducir al máximo el error de los espectros calibrados, se han estudiado varias posibles fuentes de error. La primera fuente de error podría ser la estabilidad del detector, que hiciera que ante una misma señal de la fuente, la señal proporcionada por el detector variase en el tiempo. La segunda podría ser que el calibrado dependiera de las temperaturas seleccionadas para el cálculo de las

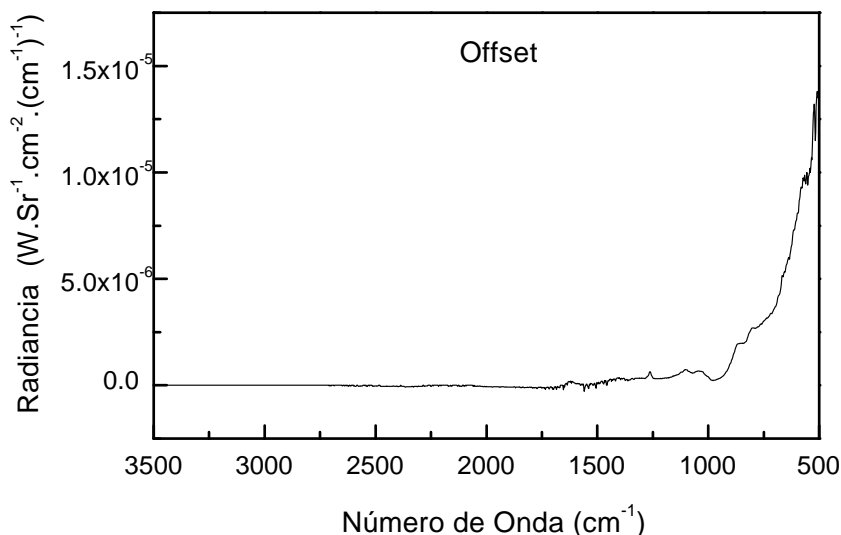


Figura 3.10: *Offset que se introduce en la señal como resultado de la emisión interna del equipo.*

funciones factor respuesta y offset.

Estabilidad del detector

Para estudiar la estabilidad del detector, se realizaron 20 medidas del cuerpo negro de laboratorio a 27°C. Estos 20 espectros fueron promediados. En la figura 3.12 se ha representado la desviación típica relativa de estas medidas. En esta figura puede observarse que el valor de la desviación aumenta con el número de onda como resultado de la pequeña señal que llega a estos números de onda para la temperatura medida. A pesar de ello, la desviación típica relativa en la ventana del

	C.N. a 10°C	C.N. a 27°C	C.N. a 50°C	C.N. a 90°C
T_{CN} (K)	283.16	300.16	323.16	363.16
T_{ajuste} (T)	283.6	300.66	324.5	361.8
Error (K)	0.5	0.5	1.3	1.4
Error (%)	0.7	0.6	2.0	1.3

Tabla 3.2: *Temperaturas de ajuste de los espectros de cuerpo negro calibrados. Error en temperatura (K) y en radiancia (%)*

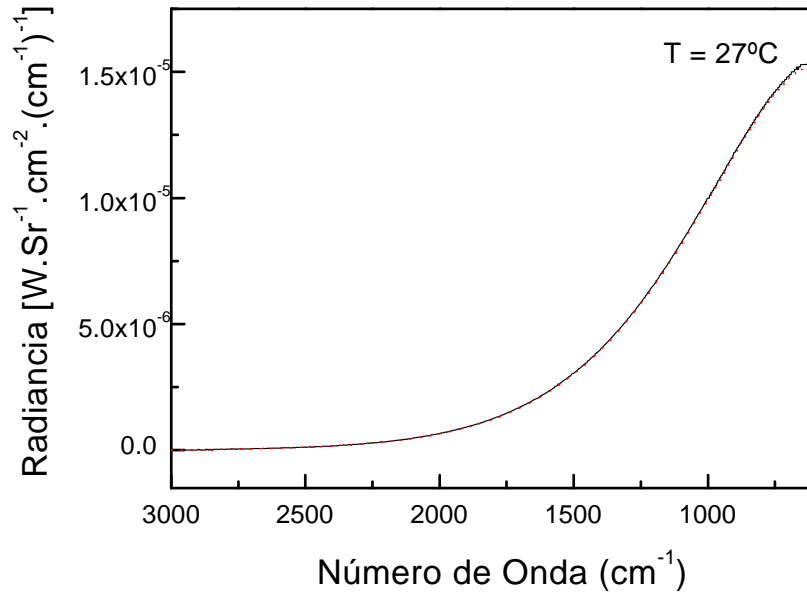


Figura 3.11: *Espectro experimental calibrado medido a 27°C y la curva teórica de Planck calculada a la misma temperatura.*

infrarrojo térmico, donde mayor discrepancia se observa (ver figura 3.11), no supera el 0.025 %.

Para calcular la equivalencia en temperatura de estas diferencias en radiancia se ha seguido el siguiente procedimiento:

- Se ha corregido el espectro del valor medio por las curvas de calibrado, obteniéndose $L_{\bar{\nu}}^{VM}$.
- A continuación se ha calculado el espectro de valor $L_{\bar{\nu}}^{VM} \pm \sigma_{max}$, donde σ es el máximo valor de la desviación típica relativa en la región del infrarrojo térmico.
- Se han calculado curvas teóricas de Planck variando la temperatura hasta que estas curvas ajustaran a los espectros $L_{\bar{\nu}}^{VM}$ y $L_{\bar{\nu}}^{VM} \pm \sigma_{max}$

La diferencia de las temperaturas de las curvas de Planck de ajuste fue 0.1°C, lo que no justifica los errores observados en la calibración.

Selección de temperaturas para las curvas de calibrado

Otra posible fuente de error podría ser la elección de las temperaturas frías y calientes seleccionadas para calcular las curvas de calibrado. Para comprobar este efecto, se han calculado otras curvas de calibrado empleando diferentes combinaciones de temperaturas:

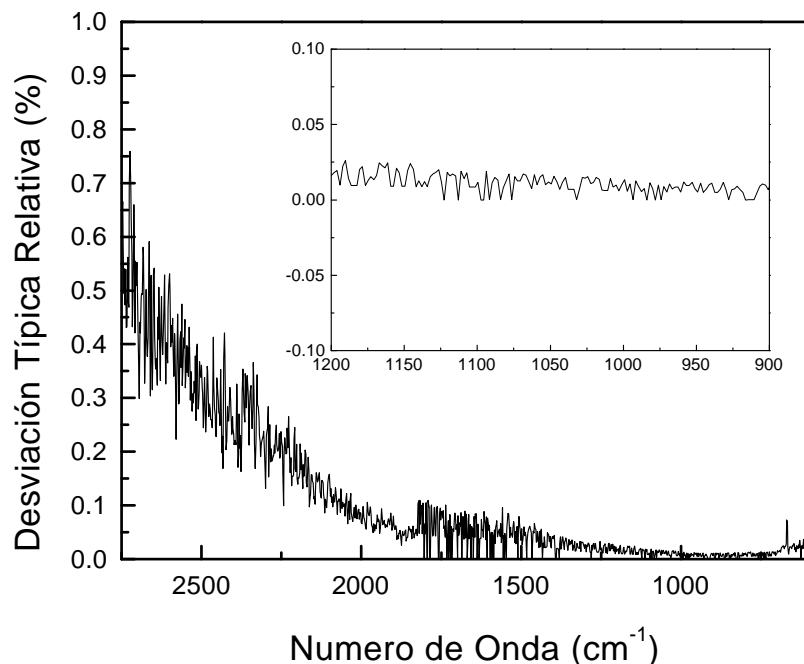


Figura 3.12: *Desviación típica de la serie de espectros de cuerpo negro que se midieron para estudiar la estabilidad del detector. En el recuadro la desviación típica en la ventana del infrarrojo térmico*

- Se ha empleado como temperatura fría 10°C (en lugar de 20°C), manteniendo la temperatura caliente en 75°C.
- Se ha empleado como temperatura caliente 90°C, aumentando así en 15°C la temperatura caliente inicial, pero manteniendo la temperatura fría.
- Por último se ha ampliado el rango de temperaturas utilizadas para el calibrado utilizando 90 y 10°C como temperatura caliente y fría respectivamente.

Las nuevas curvas de calibrado, calculadas con los espectros correspondientes a estos nuevos pares de temperaturas, se han utilizado para calibrar los espectros experimentales de cuerpo negro a 27 y 50°C. Se han ajustado curvas de Planck de distintas temperaturas a estos espectros calibrados. Las diferencias entre las temperaturas reales y de ajuste se muestran en la tabla 3.3.

Se puede observar en esta tabla que los resultados para 27°C son siempre mejores que para 50°C. El efecto de disminuir la temperatura fría es mejorar el ajuste en caso de 27°C e igualarlo en el caso de 50°C. El resultado de aumentar la temperatura caliente disminuye la diferencia de temperaturas para 27°C, pero la aumenta para 50°C. Sin embargo, cuando se aumenta el rango total, el resultado en el caso de 27°C no mejora y en 50°C empeora. Dado que el rango de temperaturas

	Par 75-20°C	Par 75-10°C	Par 90-20°C	Par 90-10°C
Dif.T (CN-27°C)(K)	0.4	0.1	0.2	0.4
Dif.T (CN-50°C)(K)	1.3	1.3	1.7	1.7

Tabla 3.3: Diferencia entre la temperatura real y la de ajuste según curvas de calibrado construidas a partir de pares de temperatura fría-caliente distintos

sobre el que se espera trabajar es en torno a los 25°C, el calibrado de los espectros se realizará con las curvas de calibrado calculadas con el par de temperaturas 75-10°C.

3.6.3 Conclusiones

En numerosos problemas de teledetección es imprescindible una calibración radiométrica del instrumento. Siguiendo una técnica habitual para la calibración de un espectrorradiómetro FTIR, basada en la medida de radiancia de cuerpo negro a dos temperaturas, se han calculado las curvas espectrales de calibrado. El factor respuesta elimina el efecto introducido por la respuesta del detector a la señal que le llega, y que es diferente según el número de onda. El offset, contrarresta la señal añadida por la emisión interna del equipo.

Para calcular las curvas de calibrado y comprobar los posibles errores introducidos en este proceso, se han medido espectros experimentales de cuerpo negro a varias temperaturas. El error observado (en torno a 0.4°C en 27°C) puede atribuirse en gran parte al par de temperaturas seleccionadas para el cálculo de las funciones de calibrado. El mejor par de temperaturas para el cálculo de las curvas de calibrado ha sido 75 y 10°C. Con este par de temperaturas, el error oscila entre 0.1°C a 27°C y 1.7° a 50°C.

Bibliografía

- [Beer, 1992] R. Beer 'Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry', Ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1992.
- [Casanova, 2000] N.A. Chigier 'Combustion Measurements' Encyclopaedia of Energy Technology & the Environment, Ed. Wiley, New York **2**, 1995.
- [Clark, 1984] R.N. Clark and T.L. Roush 'Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications' *Journal of Geophysical Research*, **89**, 6329-6340, 1984.
- [Griffiths, 1986] P.R. Griffiths and J.A. de Haseth 'Fourier Transform Infrared Spectrometry', Ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1986.
- [Persky, 1995] M.J. Persky 'A review of spaceborne infrared Fourier transform spectrometers for remote sensing' *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 4763-4797, 1995.
- [Revercomb, 1988] H.E. Revercomb, H. Buijss, H.B. Howell, D.D. LaPorte, W.L. Smith and L.A. Sromovsky 'Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers: solution to a problem with the High-Resolution Interferometer Sounder' *Applied Optics*, **27**, 3210-3218, 1988.
- [Windpassinger, 1998] R. Windpassinger 'Quantitative analysis of flue gas FTIR-spectra employing a new mathematical method to determine the instrumental line shape' *Proc. of SPIE*, 1998.
- [Web, 1] http://www.mattsonir.com/chemist_corner/history.html

Parte II

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FTIR A LA TELEDETECCIÓN PASIVA DE GASES

Capítulo 4

Aplicación a la teledetección de gases atmosféricos

4.1 Introducción.

4.1.1 Antecedentes históricos

Desde mediados del siglo XIX, los químicos pusieron a punto diferentes métodos de medir el ozono del aire [Mégie, 1992]. Estos métodos se fundamentan en el elevado poder de oxidación de este constituyente, que se debe a la existencia de un átomo de oxígeno débilmente ligado. El químico alemán Schönbein utilizó un papel impregnado de ioduro de potasio, que en presencia de ozono libera el yodo por oxidación y colora el papel en un azul más o menos intenso según el contenido de ozono del aire. Con este método, suficientemente sensible, demostró en 1845, que el ozono está efectivamente presente en el aire ambiente a nivel del suelo, en una concentración que no excedía, en la época, diez millonésimas de la concentración total. En 1858, André Houzeau en Rouen, con un método diferente y más sensible llevó a cabo una serie de medidas en el observatorio del parque Montsouris, París, en periodos de 24 horas durante 30 años (de 1877 a 1907). Esta serie continua de medidas reveló variaciones de los contenidos en ozono del aire. Este conjunto de datos, archivados en los Anales del observatorio de Montsouris, constituyen hoy en día un archivo cuantitativo único de los niveles de ozono troposférico que existían en una atmósfera casi preindustrial.

Estos métodos de medida son todavía aplicados hoy en día. Constantemente perfeccionados en el curso de los cincuenta últimos años, permiten la medida de la distribución vertical de ozono por medio de sondas electroquímicas embarcadas en globos. Con estas sondas, el ozono contenido en el aire ambiente, es succionado

por medio de una bomba eléctrica alimentada por una batería, después entra en reacción con una solución acuosa de yoduro potásico. Por oxidación las moléculas de yodo, y los iones en solución inducen una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de ozono. El tiempo de respuesta de este sistema permite obtener una resolución vertical de 150 m. La altitud máxima de sondeo, unos 32 km, depende del globo utilizado. Existe una limitación importante que está ligada al factor eficacia de la bomba en la aspiración del aire, que varía en función de la presión exterior y por tanto de la altitud. Por regla general, estos globos portan igualmente una sonda meteorológica clásica, que permite la medida simultánea de la temperatura y la presión con una referencia en altitud.

Si los métodos químicos permiten efectuar una medida precisa de la proporción local de ozono, los métodos espectroscópicos, introducidos en la mitad del siglo XIX, han conducido a la identificación de la presencia de este constituyente en la parte alta de la atmósfera. En 1878, Albert Cornu descubrió que el espectro de luz solar que llega a la superficie de la tierra, es cortado bruscamente en el UV a partir de 200 nm. Esta longitud de onda de corte depende de la altura del sol en el horizonte y se desplaza a las longitudes de onda mayores cuando el sol se oculta. El químico inglés Walter Hartley, demostró que el ozono absorbe la radiación UV entre 250 y 300 nm con una intensidad decreciente en las longitudes de onda grandes. Concluyó que el ozono es un constituyente permanente en la estratosfera y que existe en una proporción mucho más importante que en la superficie. En 1880 Chappuis, en Francia, identificó once nuevas bandas de absorción en la parte visible del espectro entre 500 y 700 nm. Diez años más tarde, observando el espectro luminoso emitido por la estrella Sirio, el astrofísico inglés William Huggins descubrió una nueva banda de absorción situada entre 320 y 360 nm. Las primeras medidas, que se fundamentaban en la absorción de la radiación solar por parte del ozono total contenido en la atmósfera, fueron efectuadas en Marsella en 1920 por los franceses Charles Fabry y Henri Buisson. Utilizaron un espectrómetro de prisma para el análisis espectral, sirviéndose de una placa fotográfica para registrar los espectros. Además, definieron una nueva magnitud para medir el contenido de ozono en la atmósfera: el espesor reducido. Este espesor es equivalente a una columna vertical de ozono de 1 cm^2 de sección, que estuviera comprimida sobre toda su altura a la temperatura y presión atmosférica reinante al nivel del suelo (15°C y 1 atm.). Fabry y Buisson demostraron que esta cantidad total de ozono corresponde a un espesor comprendido entre 2.5 mm y 3.5 mm. Igualmente mostraron evidencias de una importante variabilidad en periodos de días. Esta medida da una indicación precisa de la cantidad total de ozono entre el observador y la fuente (el Sol), pero no da información directa sobre la distribución vertical.

El ozono estratosférico adquirió importancia a partir de la década de los 70, como consecuencia de las primeras predicciones de su posible destrucción a causa

de las actividades humanas. Los perniciosos efectos que puede tener sobre la vida animal y vegetal el aumento de radiación UV-B, asociado a una disminución de la cantidad de ozono estratosférico, han sido motivo de grandes esfuerzos de investigación para verificar estas predicciones y determinar las causas de esta alarmante disminución. Por esta razón en los años posteriores se han desarrollado numerosas técnicas y métodos de medida para la observación de la denominada capa de ozono.

Sin embargo, hay otros efectos originados por la presencia de ozono en niveles próximos a la superficie terrestre que merecen no menos atención. En la superficie el ozono se forma cuando los contaminantes emitidos por los coches, plantas de producción de energía, refinerías, plantas químicas, etc. . . . , interaccionan con la luz solar. El poder fuertemente oxidante del ozono, causa irritación en las mucosas, en el tejido pulmonar y daños en las plantas y los materiales. Este problema es especialmente grave en países mediterráneos como España, donde las elevadas tasas de radiación solar durante los meses de estío, incrementan de forma alarmante las concentraciones de ozono en superficie.

A la vista de la importancia que tiene este gas tanto en superficie como en la estratosfera, la observación y control de la concentración de ozono en todos los niveles de la atmósfera, se ha convertido en un objetivo medioambiental de máximo interés. Las técnicas de medida en IR pueden ofrecer numerosas ventajas. Por todo esto, una de las líneas de trabajo del laboratorio en el que se ha elaborado este trabajo se ha orientado hacia el estudio de este gas mediante técnicas IR. Pero, antes de pasar a describir el estudio realizado y sus resultados, se va a hacer un breve repaso a las técnicas de medida más habituales.

4.1.2 Métodos de medida

Actualmente, los métodos de medida de ozono pueden dividirse en tres grupos:

Medidas in situ. Las técnicas químicas siguen siendo empleadas a la hora de medir la cantidad de ozono. Se puede obtener información de la concentración en la superficie terrestre o en altura, enviando instrumentos a la estratosfera. Los globos que se envían habitualmente pueden sondear la baja y media atmósfera pero, para sondear la parte alta de la estratosfera, son necesarios cohetes o globos especiales.

Técnicas de teledetección desde tierra Dentro de estas técnicas pueden citarse varias:

- El método Dobson mide la radiación solar UV transmitida por la atmósfera en varios pares de longitudes de onda. De cada par, una de las longitudes

de onda está en el máximo de una banda de absorción de ozono, el otro está fuera de la banda. Esta técnica ha sido empleada durante décadas y existe una red de estaciones Dobson que produce un conjunto diario de datos de la columna total de ozono. Sin embargo, esta técnica presenta varias desventajas. La principal de ellas es que no proporciona perfiles verticales de concentración de ozono. Otra desventaja importante es que se requiere la presencia de luz solar, por lo que no son posibles las medidas nocturnas o con cielo cubierto. Por último, la dificultad para manejar y mantener los instrumentos, junto con las numerosas correcciones necesarias para compensar las variaciones de temperatura de la estratosfera y los aerosoles, alteran a veces la calidad y fidelidad de las medidas. Una versión modernizada y automatizada de este instrumento es el espectrofotómetro denominado Brewer.

- Para medir la distribución vertical de ozono se ha venido utilizando desde 1929 el método Umkehr. Este método consiste en medir la radiación solar UV dispersada por las moléculas de ozono durante unas tres horas en torno al orto o al ocaso (ángulos cenitales entre 60° y 90°). Para ello utiliza un espectrofotómetro Dobson o Brewer orientado al cenit en lugar de al Sol. A medida que el Sol está más bajo sobre el horizonte se obtiene información de capas más altas en la atmósfera. En general este método, debido a una combinación entre los efectos de la dispersión atmosférica, a la resolución espectral del instrumento y a la correlación vertical atmosférica, sólo proporciona información entre 20 y 40 km aproximadamente, con una resolución de 5 km ([Website, 1]). De este método se pueden resaltar dos puntos débiles: sólo se tienen medidas del perfil de ozono en las horas del orto y ocaso y, en cualquier caso, no proporciona concentraciones fiables en la troposfera.
- El lidar de ozono es una técnica de medida que se basa en la absorción de luz UV láser de las moléculas de ozono, para determinar el perfil vertical de concentración de este gas. La concentración de ozono en función de la altitud se obtiene por comparación de la intensidad retrodispersada en dos longitudes de onda (una donde el ozono absorbe y otra donde es transparente). Se emplean dos tipos de lidar en función de las regiones atmosféricas a estudiar. En la troposfera el perfil obtenido se extiende desde los 200 a los 3500 m aproximadamente, con una resolución de unos 30 o 50 m. Para las medidas estratosféricas se emplea un lidar que sondea la atmósfera entre 15 y 50 km aproximadamente con una resolución de 1 km. Sin embargo no se dispone de un lidar que contemple todos los niveles atmosféricos a la vez. Por otro lado, su manejo y mantenimiento es bastante complicado. Cuando hay una variación en el contenido de

aerosoles, los resultados se ven afectados, y en ese caso la única forma de separar ambas contribuciones es la utilización de un lidar Raman (ver capítulo 2).

Técnicas de teledetección desde satélite La teledetección desde satélite aporta información sobre la distribución espacial de la concentración de ozono sobre toda la atmósfera terrestre. El primer instrumento que proporcionó medidas de la cantidad total de ozono fue el BUUV (*Backscattered Ultraviolet*). Posteriormente el SBUV (*Solar Backscattered Ultraviolet*) y el TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) mejoraron la resolución espacial. El TOVS (*Tiros Operational Vertical Sounder*), utiliza el canal #9 del HIRS (*High Infrared Vertical Sounder*) para proporcionar una medida integrada de la cantidad de ozono en la parte baja de la estratosfera (13-27 km). En cuanto a perfiles verticales de ozono desde satélite, varios son los instrumentos dedicados a este fin. Los instrumentos SBUV miden la luz retrodispersada en longitudes de onda corta para penetrar a distintas alturas de la atmósfera y así inferir los perfiles. Los SAGE (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment*) utilizan la técnica de ocultación solar [Website, 2] para obtener perfiles verticales con una resolución de 5 km. Sin embargo, los resultados por debajo de 20 km no son buenos y las medidas se restringen a unas pocas horas al día. Otros satélites de similares características (CLAES, HALOE, etc . . .) pueden encontrarse en [Website, 3]. También hay que mencionar el GOME (*Global Ozone Monitoring Experiment*) que mide ozono estratosférico entre 20 y 40 km con resolución de 3 km y ozono troposférico total [Website, 4]. Por último, hay que destacar el instrumento MIPAS que utiliza la técnica FTIR para obtener perfiles de ozono y que hasta ahora ha sido empleado en globo, pero que funcionará en el satélite ENVISAT a partir de octubre de 2001.

Técnica FTIR La técnica FTIR se ha venido utilizando con instrumentos que miden desde la superficie o embarcados en globo. En un futuro estos instrumentos también serán embarcados en satélites. Éste es el caso del MIPAS (Michelson Interferometer Passive Atmospheric Sounder) a bordo del satélite ENVISAT, que será lanzado en octubre de 2001. Con la técnica FTIR se puede determinar perfiles verticales de ozono mediante dos métodos. Uno de ellos consiste en medir el espectro de absorción solar de la atmósfera. Para esto se requiere una elevada resolución y la ausencia de nubes en la línea de visión del Sol. El otro se basa en el análisis espectral de la energía emitida por la propia atmósfera. Este último método presenta la ventaja de no necesitar luz solar para realizar las medidas, pudiéndose llevar a cabo medidas nocturnas. Incluso en presencia de nubes, también es posible determinar la cantidad de ozono existente entre la superficie y la base de las nubes ([Spänkuch, 1998]). En ambos casos, las

medidas se ven menos afectadas por la presencia de aerosoles que las técnicas basadas en UV. Además el instrumento FTIR es más robusto y sencillo de manejar que otras técnicas como por ejemplo el lidar. No obstante, el precio de estos instrumentos y la necesidad de utilizar personal especializado para su manejo, dificultan notablemente su utilización en redes de medida de observación continua. Frente a los sistemas de imagen presenta la desventaja clara de no poseer resolución espectral, necesitándose técnicas de barrido y de tomografía para superar este inconveniente y poder proporcionar mapas de concentración.

En la figura 4.1 vemos un ejemplo de la radiancia atmosférica en la región espectral de la banda de emisión del ozono de $9.6 \mu\text{m}$, observada mediante la técnica FTIR. En ella se puede observar dos espectros experimentales de la emisión IR de la atmósfera en la región de $9.6 \mu\text{m}$. Las medidas se llevaron a cabo el 31/07/97 en la estación de sondeos atmosféricos "El Arenosillo" (Huelva), perteneciente a la División de Ciencias del Espacio (Dpto. de Teledetección y Aeronomía) del Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial (INTA). Los espectros fueron registrados con el espectrorradiómetro MIDAC-AM a una resolución de 4 cm^{-1} . Posteriormente se les aplicó el proceso de calibración descrito en el capítulo 3 para obtener la radiancia emitida por la atmósfera. La diferencia horaria entre las dos medidas fue de 2 horas. La diferencia en la concentración total de O_3 , medida con la técnica Dobson, es de 2 Db.

En este capítulo se va a aplicar la metodología de caracterización IR a la emisión infrarroja de la atmósfera en la banda de emisión del ozono en torno a $9.6 \mu\text{m}$. El objetivo no es aplicar la técnica FTIR a la obtención de perfiles de ozono sino emplear la caracterización IR para determinar si, a partir de medidas en sólo algunos canales de esta banda (algunos números de onda) y con diferentes ángulos de observación, se pueden obtener perfiles verticales de ozono de resolución vertical moderada con un sistema desde tierra.

Con la caracterización IR de la emisión de la atmósfera en la banda característica de ozono de $9.6 \mu\text{m}$ se pretende analizar las posibilidades de un sistema simple, de varios canales espectrales de resolución moderada, para obtener perfiles de ozono a una resolución vertical también moderada. Este sistema podría consistir en un array de sensores IR con filtros interferenciales que les dotara de la resolución espectral requerida. Las ventajas que aportaría serían:

- Capacidad de hacer perfiles verticales de ozono a una resolución vertical moderada.
- Gran sensibilidad a las capas más superficiales.

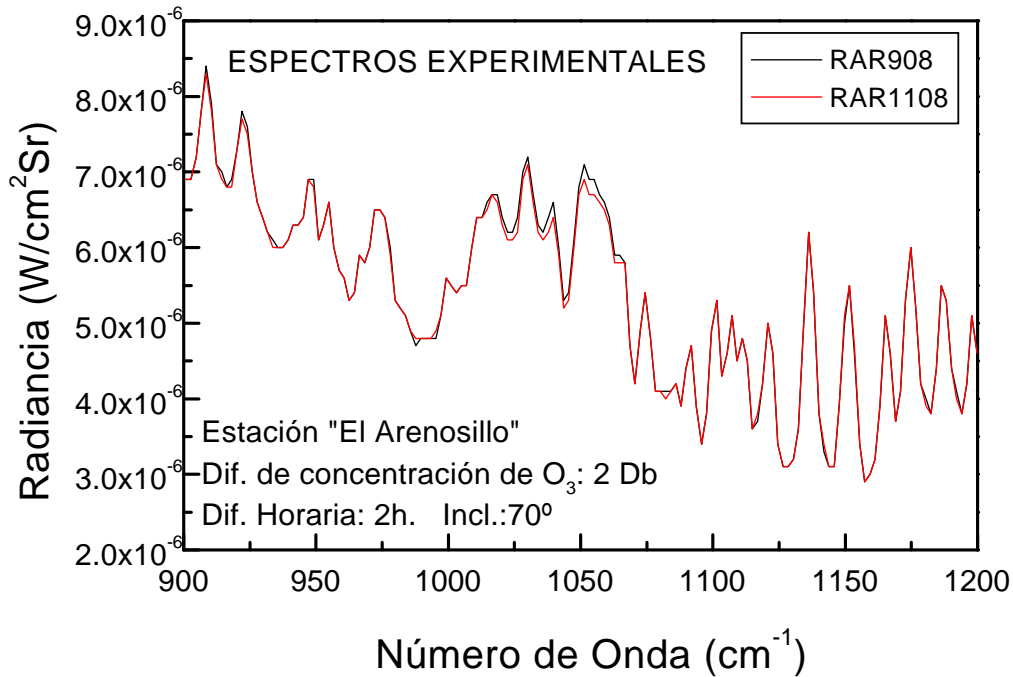


Figura 4.1: *Espectros experimentales de la emisión IR de la atmósfera en la banda de 9.6 μm . La diferencia en la concentración total de O_3 , medida con la técnica Dobson, es de 2 Db.*

- Posibilidad de realizar medidas nocturnas y diurnas sin necesidad de hacer un seguimiento del recorrido del sol.
- También son posibles las medidas en varios ángulos acimutales, de forma que es posible determinar la distribución espacial de ozono según varias direcciones (mapas tridimensionales). Esto permitiría hacer un seguimiento de masas de aire, de gran importancia en estudios de contaminación.
- Menos interferencia con los aerosoles que las medidas en UV.
- Fácil manejo y mantenimiento que, junto con un bajo coste, permitiría la instalación de redes de medida.

Para la caracterización IR de la banda de emisión de ozono se ha estudiado qué información está contenida en la radiancia observada desde la superficie. A continuación se ha hecho una selección de canales espectrales y ángulos de observación de la atmósfera que permitan obtener información de distintas altitudes. También se ha investigado la influencia de otros parámetros en la radiancia observada y por último, se ha propuesto un método para la obtención de la cantidad de ozono en distintos niveles de la atmósfera.

4.2 Análisis de la radiancia atmosférica en la banda de 9.6 μm .

4.2.1 Estudio teórico de la banda de emisión de 9.6 μm

El ozono tiene tres bandas vibro-rotacionales en el infrarrojo térmico: $\bar{\nu}_1$ en 9.1 μm , $\bar{\nu}_2$ en 14.2 μm y $\bar{\nu}_3$ en 9.6 μm . El intenso modo de oscilación $\bar{\nu}_3$ y el modo $\bar{\nu}_2$ que se superpone a él forman la estructura de la banda de 9.6 μm . Este estudio se centra en el análisis IR de la emisión de esta banda.

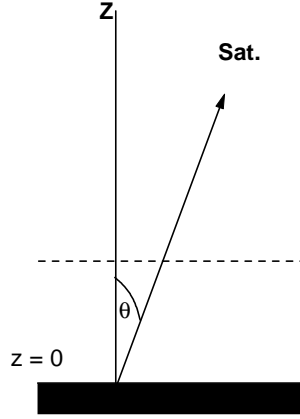


Figura 4.2: Esquema de una atmósfera plana

Es bien conocido por la teoría de transferencia radiativa [Goody, 1989] que la radiancia emitida por la atmósfera hacia arriba, es decir la radiancia emitida por la atmósfera que mediría un sensor embarcado en un satélite, (figura 4.2) puede ser expresada como:

$$I_{\bar{\nu}}(\xi) = \int_0^{\infty} B_{\bar{\nu}}[T(z)] \frac{\partial \tau_{\bar{\nu}}(z, \xi)}{\partial z} dz \quad (4.1)$$

donde $\bar{\nu}$ es el número de onda, z es la altura vertical medida desde la superficie terrestre y ξ es el coseno del ángulo cenital θ que forma la línea de visión del sensor con la vertical al punto de la superficie. $B_{\bar{\nu}}[T(z)]$ es la radiancia de cuerpo negro, $T(z)$ es la temperatura en cada altura y $\tau_{\bar{\nu}}(z, \xi)$ es la profundidad óptica de la capa de atmósfera considerada, definida de la siguiente forma:

$$\tau_{\bar{\nu}}(z, \xi) = \int_z^{\infty} e_{v, \bar{\nu}}(z') dz, \quad (4.2)$$

donde $e_{v, \bar{\nu}}$ es el coeficiente de extinción volumétrico.

Para los sensores embarcados en satélites, la función:

$$\Gamma(\bar{\nu}, \xi) = \frac{\partial \tau_{\bar{\nu}}(z, \xi)}{\partial z} \quad (4.3)$$

que de aquí en adelante será denominada *función de forma* o *función de peso*, presenta generalmente un máximo acusado a cierta altitud. Por este motivo la integral de la ecuación de transferencia radiativa ETR (ecuación 4.1) es despreciable excepto sobre un estrecho rango de alturas en torno al máximo. En la figura 4.3 se muestran algunos ejemplos de funciones de forma para longitudes de onda en el IR medio que utiliza el sensor GOES-8 [Website, 5]. Junto a cada máximo de la función de peso aparece la longitud de onda, el número de onda y el canal correspondiente. En esta figura se puede ver cómo el máximo de la función de peso cambia de posición en altura al variar la longitud de onda del canal.

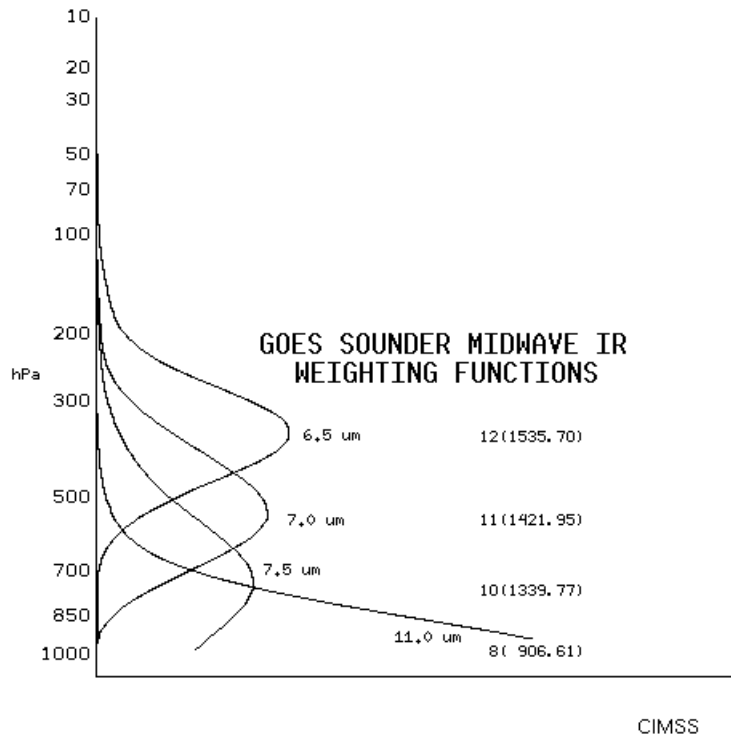


Figura 4.3: *Funciones de peso correspondientes a los canales que utiliza en sensor GOES-8 para obtener sondeos verticales. Como coordenada vertical se ha establecido la presión atmosférica en hPa*

Por tanto la radiancia medida en cada longitud de onda, según la ETR, proviene básicamente de una capa a una altitud específica, determinada por el máximo de la función definida en 4.3. Según esto, la información obtenida del análisis de la radiancia en este número de onda, se corresponderá al nivel de la atmósfera donde la función de forma presenta el máximo. La altitud a la que se produce el máximo en la función de peso depende del número de onda $\bar{\nu}$ y del ángulo cenital ξ con que se observa. Este procedimiento de observar la radiancia

proveniente de la atmósfera en distintos números de onda $\bar{\nu}$, proporciona un método para la teledetección y los sondeos atmosféricos.

Análogamente, la radiancia atmosférica que llega a la superficie viene dada por:

$$I_{\bar{\nu}}(\xi) = - \int_0^{\infty} B_{\bar{\nu}}[T(z)] \frac{\partial \tau_{\bar{\nu}}(z, \xi)}{\partial z} dz \quad (4.4)$$

donde $\tau_{\bar{\nu}}(z, \xi)$ es el espesor óptico de la capa atmosférica. Sin embargo, cuando se utiliza un sistema en tierra, la forma de la función de peso cambia drásticamente. Como se verá a continuación, en este caso las funciones de peso tienen una forma exponencial, haciendo su análisis más difícil. El objetivo de esta sección es estudiar estas funciones en varios números de onda $\bar{\nu}$ para optimizar la información relacionada con el ozono que llega a la superficie.

En esta sección se ha llevado a cabo un estudio teórico de la emisión IR de la atmósfera en la región espectral $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ($8.3-11.1$) μm . El objetivo es elegir los ángulos de observación óptimos y los mejores números de onda dentro de la banda de emisión IR del ozono ($9.6 \mu\text{m}$), de forma que la información de ozono recibida sea máxima y mínima la interferencia con la emisión de otros gases atmosféricos.

La figura 4.4 muestra el espectro de transmitancia de los gases atmosféricos que presentan bandas de absorción en la región espectral de estudio. Estos espectros han sido obtenidos a partir de la versión PCModWin3 del código de simulación MODTRAN para PC [Ontar Corp., 1995] y corresponden a la transmitancia de la atmósfera observada desde tierra con ángulo cenital de 0° . La resolución de los espectros es 4 cm^{-1} . Los perfiles atmosféricos considerados para la simulación son los del modelo 1976 U.S. Standard Atmosphere, incluido en el código. Este modelo, tomado de NASA U.S. Standard Atmospheric Supplements 1976, está constituido por una atmósfera de 34 capas de 1 km de espesor entre 0 y 25 km, capas de 5 km entre 25 y 50 km de altitud y dos capas adicionales que cubren hasta 70 y 100 km respectivamente. Cada perfil contiene los siguientes datos para cada capa atmosférica: presión, temperatura y concentración de 11 moléculas: agua (H_2O), ozono (O_3), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2), amoníaco (NH_3), oxígeno (O_2) y dióxido de azufre (SO_2) [Ontar Corp., 1995]. La figura 4.5 muestra la distribución vertical de temperatura así como la de los principales gases de interés en este trabajo.

Como se puede observar en la figura 4.4 los gases principales que presentan líneas de absorción-emisión en la región espectral $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ son: O_3 , H_2O y CO_2 . La absorción de los gases traza puede ser despreciada, dada la débil intensidad de las líneas de absorción en la región. En la misma figura, puede apreciarse que las líneas espectroscópicas de las tres especies se solapan. Esto conlleva que la radiación IR que se mediría en los números de onda donde hay solapamiento,

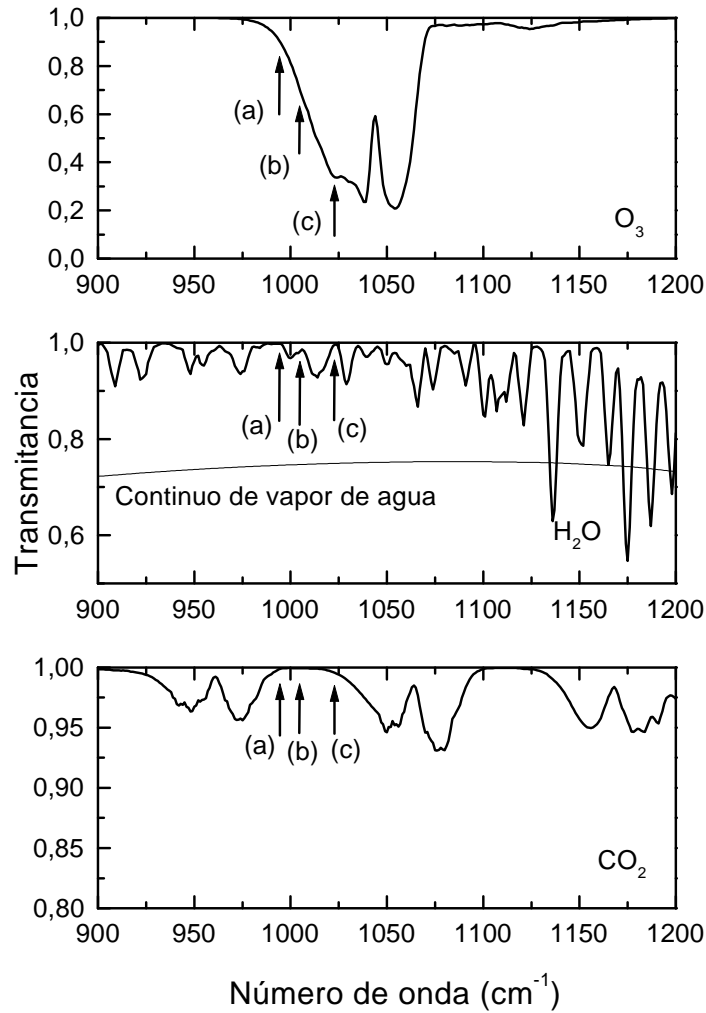


Figura 4.4: Espectros de transmitancia de O_3 , H_2O y CO_2 en la región espectral 900-1200 cm^{-1} . Los números de onda seleccionados (a) 994 cm^{-1} , (b) 1006 cm^{-1} y (c) 1024 cm^{-1} están indicados con flechas

sería la contribución de la emisión IR de todos esos gases en cuestión. Este es uno de los principales problemas al que nos enfrentaremos en este estudio teórico: la información contenida en la radiancia medida no proporciona información de cada una de las especies por separado, es más, las contribuciones de las distintas especies no se suman linealmente para dar la radiancia total. Como problema adicional aparece una absorción continua de vapor de agua (continuo de agua [Thomas, 1993] y [Goody, 1989]) en toda la banda y que hace imposible elegir una línea de absorción en la que el ozono no presente interferencia o solapamiento con este continuo. Consecuentemente, no se puede elegir un número de onda en el que las variaciones de radiancia se puedan asociar a variaciones de ozono de forma inmediata, sin considerar otras posibles variaciones de otros gases.

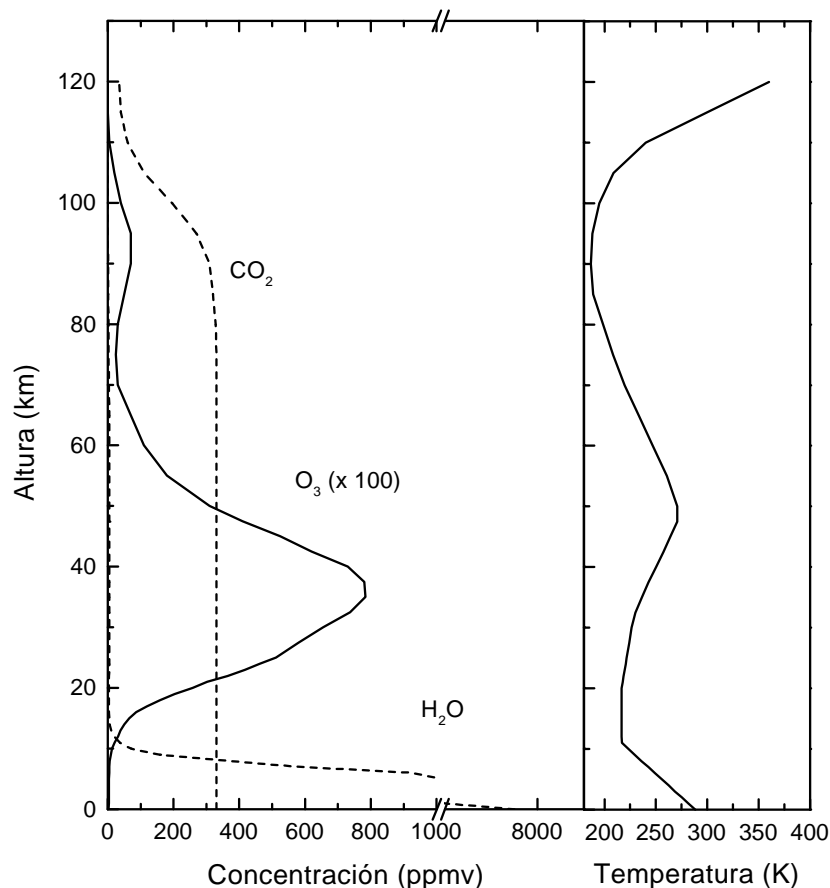


Figura 4.5: *Perfiles de concentración en ppmv (partes por millón en volumen) de O₃ , H₂O , CO₂ y perfil de temperatura (K) del modelo atmosférico 1976 U.S. Standard.*

En referencia a este hecho, conviene resaltar el caso de los espectros que se muestran en la figura 4.1. En ella puede apreciarse cómo las diferencias entre ambos espectros aparecen sólo en la región espectral donde el ozono presenta una absorción considerable, pero no existen diferencias en las regiones donde el ozono no tiene líneas de absorción y sí las tienen el H₂O y el CO₂. Este comportamiento nos indica que no ha habido variación en otros parámetros atmosféricos a excepción del O₃ y por tanto, puede afirmarse que la variación observada en la radiancia se corresponde con la variación de 2 Db medida mediante la técnica Dobson. Sin embargo, casos como éste son muy infrecuentes y generalmente los parámetros atmosféricos varían de una medida a otra. Un ejemplo de uno de estos casos más generales se muestra en la figura 4.6. En ella se observan diferencias en todos los números de onda, de lo que se deduce que ha habido variaciones de los parámetros atmosféricos, no pudiéndose atribuir los cambios de la radiancia en la banda de emisión de 9.6 μm a variaciones en la concentración de O₃. Este hecho hace necesario el estudiar la interferencia de las líneas espectrales de absorción del O₃ y las de otros gases.

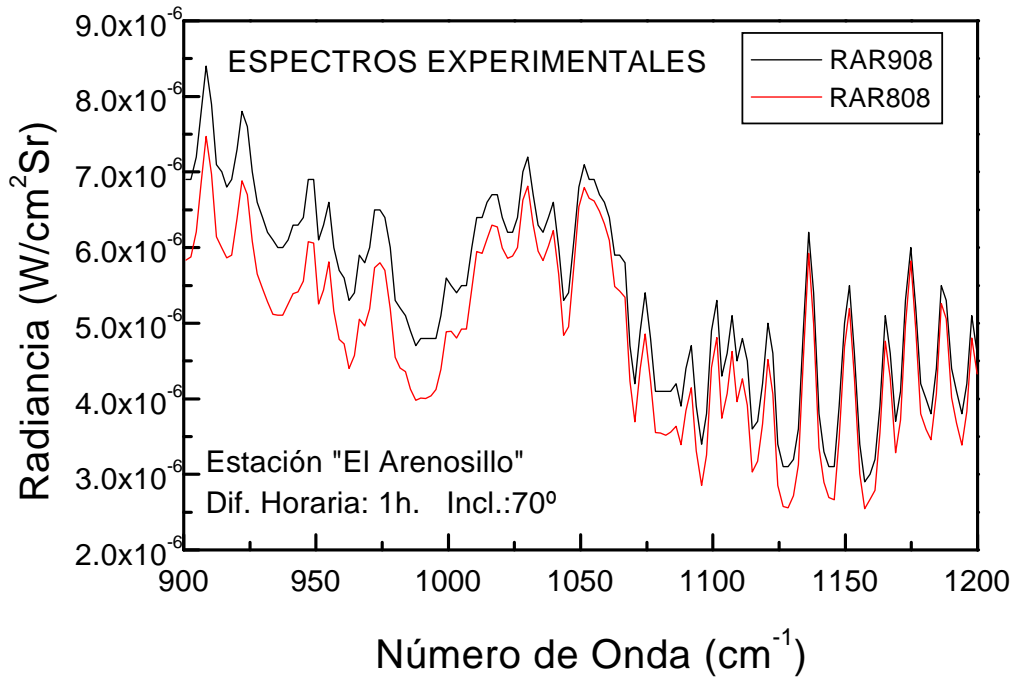


Figura 4.6: *Espectros experimentales de la emisión IR de la atmósfera en la banda de 9.6 μm . Las diferencias observadas entre ambos pueden ser debidas a cambios en la concentración de O_3 o a variaciones de otros parámetros atmosféricos.*

Para un número de onda $\bar{\nu}$, la transmitancia total $\tau(\bar{\nu}, z)$ puede ser expresada como el producto de la transmitancia de cada gas individual:

$$\tau = \tau_{\text{O}_3} \tau_{\text{H}_2\text{O}} \tau_{\text{CO}_2} \quad (4.5)$$

Para estudiar la emisión IR del ozono sería necesario seleccionar números de onda para los que $\tau_{\text{CO}_2} = 1$ y $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. La contribución del dióxido de carbono, τ_{CO_2} , puede ser aproximada a la unidad mediante una selección apropiada de los números de onda. Sin embargo, es imposible evitar la contribución del vapor de agua para ningún valor de $\bar{\nu}$ como consecuencia del continuo de agua [Goody, 1989]. Este hecho representa un grave problema porque significa que no existe ningún número de onda en donde las variaciones de la radiancia puedan ser atribuidas exclusivamente a variaciones de ozono. Según esto, para ciertos valores de $\bar{\nu}$, la ecuación 4.5 quedaría de la siguiente forma:

$$\tau = \tau_{\text{O}_3} \tau_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.6)$$

La función de peso $\partial\tau/\partial z$ puede ser expresada como:

$$\frac{\partial\tau}{\partial z} = \tau_{\text{O}_3} \frac{\partial\tau_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} + \tau_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial\tau_{\text{O}_3}}{\partial z} \quad (4.7)$$

De acuerdo con la ecuación 4.7, la función de peso no es la suma de una función de peso $\partial\tau_{\text{H}_2\text{O}}/\partial z$ 'relacionada con el agua' (de aquí en adelante FPAA) y

otra función de peso $\partial\tau_{O_3} / \partial z$ 'relacionada con el ozono' (FPAO). En su lugar, estas funciones de peso tienen que ser multiplicadas por τ_{O_3} y τ_{H_2O} respectivamente. Por tanto la radiancia total según la ecuación 4.4 comprende dos términos, cada uno de los cuales es una función tanto de la concentración de vapor de agua como de la de ozono. En principio, no es posible separar esta suma en dos términos, uno asociado exclusivamente con agua y otro con ozono. En este sentido, diremos que hay un acoplamiento entre las contribuciones de agua y de ozono a la radiancia total.

4.2.2 Selección de líneas espectrales

Para encontrar un modo de distinguir entre la radiancia que se recibe de cada componente gaseoso, se han generado distintas funciones de peso para diferentes números de onda en la banda de ozono. Como ya se apuntó anteriormente, el continuo de agua aparece a lo largo de toda la región espectral de estudio, de forma que no se puede seleccionar un número de onda en el que sólo el ozono presente líneas de absorción/emisión. Una alternativa posible es encontrar números de onda para los que las contribuciones de agua y dióxido de carbono sean mínimas y la emisión de ozono sea máxima. Siguiendo el criterio de minimizar el solapamiento con las líneas de emisión de otros gases, y maximizar en lo posible la del ozono, se han seleccionado tres números de onda: 994, 1006, y 1024 cm^{-1} (figura 4.4). Además se ha incluido en este estudio 1028 cm^{-1} ya que corresponde al canal 9 del HIRS/3.

Para calcular las funciones de peso para estos números de onda, se ha utilizado el modelo de bandas de transmitancia atmosférica que utiliza el código de simulación MODTRAN, aunque el mejor ajuste con los experimentos sería obtenido con un código de alta resolución línea a línea (por ejemplo el programa FASCOD3). Wang *et al* [Wang, 1996], estimaron que la precisión de los cálculos de MODTRAN pueden aproximarse a los de FASCOD3 cuando se utiliza una resolución de 4 cm^{-1} en las simulaciones de MODTRAN. La gran ventaja de MODTRAN es que la velocidad de ejecución es más de 100 veces más rápida que la equivalente de los cálculos de FASCOD3 [Wang, 1996]. Ésta es la razón por la que la resolución de las simulaciones de MODTRAN se ha degradado a 4 cm^{-1} mediante una función de suavizado triangular. Esta resolución podría ser alcanzada por un sistema de medida simple, basado en sensores IR acoplados a filtros interferenciales en varios canales. En la siguiente sección se presentará un estudio de la influencia de la resolución espectral en la información proporcionada por las funciones de peso.

Para los cálculos de las funciones de peso, se introdujo en el código MODTRAN un modelo atmosférico definido por nosotros y compuesto de capas horizontales de 0.5 km de espesor. Los perfiles de concentración de los distintos gases, de temperatura y presión utilizados en la simulación fueron los del modelo atmosférico 1976 U.S. Standard Atmosphere Model. Aunque los resultados cuantitativos que se

presentarán se refieren a un modelo específico de atmósfera, los resultados cualitativos y las consideraciones generales pueden ser extendidos a cualquier otro modelo atmosférico. La función de transmitancia $\tau(z)$ fue calculada a partir de un proceso iterativo. Para la iteración i -ésima se obtiene el valor $\tau(z_i)$ ($z_i = 0.5 \times i$ km) calculando la transmitancia de las i primeras capas del modelo, teniendo en cuenta el ángulo cenital de la línea de observación. De esta forma, se obtiene la función de transmitancia para un número de onda y un ángulo cenital específico con una resolución vertical de 0.5 km.

Siguiendo este procedimiento, se generó un conjunto de funciones de peso para los números de onda seleccionados a distintos ángulos cenitales.

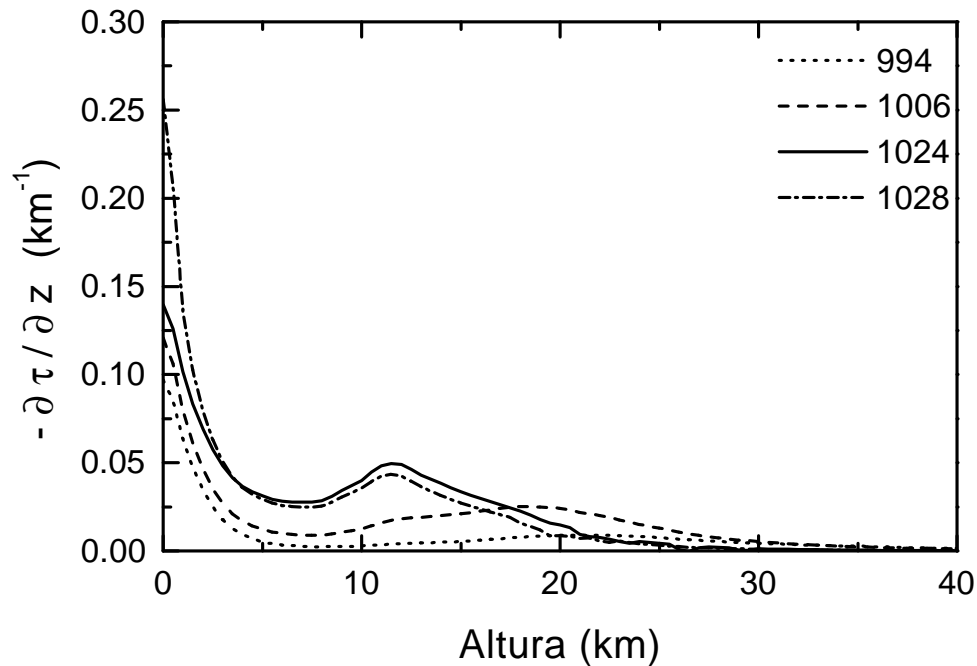


Figura 4.7: Funciones de peso calculadas para los números de onda 994, 1006, 1024 y 1028 cm^{-1} y un ángulo cenital de $\theta = 70^\circ$.

La figura 4.7 muestra las funciones de forma teóricas calculadas con ángulo cenital de 70° . Estas funciones, como ya se indicó anteriormente, presentan una apreciable diferencia con las funciones de peso correspondientes a teledetección desde satélite. El máximo de estas curvas no aparece a cierta altitud sobre la superficie (como generalmente ocurre para los cálculos de radiancia emergente que se mide desde satélite). En cambio se observa un máximo principal sobre la superficie ($z=0$). Por lo tanto, la mayor parte de la radiancia medida en estos números de onda y con este ángulo cenital, procede de las capas atmosféricas más superficiales. También se puede observar un segundo máximo, que es mucho menos intenso, pero que está localizado a cierta altitud z . La altitud a la que se produce el máximo

secundario y su magnitud, depende del número de onda y del ángulo cenital seleccionado. Para números de onda seleccionados en los extremos de la banda de ozono, el máximo secundario generalmente se produce en la zona baja de la estratosfera (~ 20 km en el ejemplo de la figura 4.7). Cuando se seleccionan números de onda cercanos al centro de la banda, el máximo secundario aparece en la parte alta de la troposfera (~ 12 km en el ejemplo de la figura 4.7) y su intensidad es mayor. Es también importante notar que todas estas funciones de peso se aproximan a cero para un valor de $z \approx 30$ km. Este valor da la altura máxima de sondeo de ozono mediante teledetección desde tierra en el rango espectral de $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

4.2.3 Separación de componentes

Una vez obtenidas las funciones de peso para los números de onda seleccionados, el próximo paso es estudiar la posibilidad de identificar y separar la información proveniente de ozono y de agua que hay contenida en la radiancia total recibida. Como ya se indicó en el apartado anterior, no hay una superposición lineal de las emisiones de agua y ozono (ec. 4.7). Con este fin, se ha utilizado de nuevo el código MODTRAN para calcular las funciones FPAA ($\partial\tau_{H_2O}/\partial z$) y FPAO ($\partial\tau_{O_3}/\partial z$). Estos resultados están ilustrados en la figura 4.8 para 994 y 1024 cm^{-1} (en el extremos y en el centro de la banda respectivamente) y un ángulo cenital de $\theta = 70^\circ$.

La FPAA muestra un máximo en $z=0$, que se corresponde a máximos valores de concentración de vapor de agua y temperatura de la superficie. La función disminuye fuertemente con la altura, hasta llegar a ser despreciable en los 5-7 km. Las correspondientes funciones de peso para otros números de onda muestran el mismo comportamiento. La FPAO, presenta un decaimiento exponencial en las proximidades de la superficie, con un valor máximo claramente inferior al máximo de la FPAA. Además presenta un máximo secundario debido al fuerte incremento de la concentración de ozono que se produce en la base de la estratosfera (10-15 km) (figura 4.5). Como se demostrará en las siguientes secciones, la intensidad y altura del máximo secundario depende del número de onda y ángulo cenital seleccionado.

Por otro lado, bajo ciertas condiciones, la ecuación 4.7 sí podría expresarse como una combinación lineal de las funciones de peso asociadas al agua y al ozono. La figura 4.9 muestra el comportamiento de τ , τ_{O_3} y τ_{H_2O} durante los primeros 20 km para 994 cm^{-1} y 1024 cm^{-1} .

Como puede verse, durante los primeros kilómetros la variación de τ viene determinada por la curva τ_{H_2O} , es decir, $\partial\tau_{H_2O}/\partial z \gg \partial\tau_{O_3}/\partial z$. Después de estos primeros 5 km, τ_{H_2O} se mantiene constante y su derivada correspondiente cero. Así, el primer término de la ecuación 4.7, contribuye únicamente en los primeros 3-5 km, donde predomina sobre el segundo término. Es más, la transmitancia τ_{O_3} tiene sólo

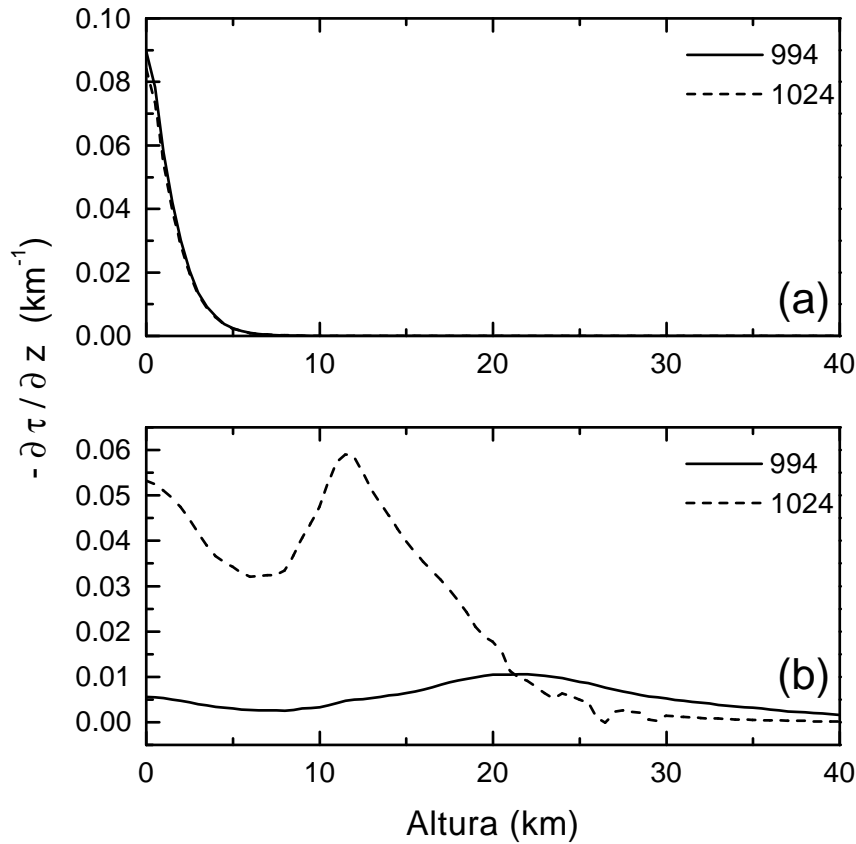


Figura 4.8: *Funciones de peso asociadas al vapor de agua (a) y al ozono (b) para 994 y 1024 cm^{-1} y un ángulo cenital de $\theta = 70^\circ$, obtenidas mediante simulación a partir del código MODTRAN.*

una ligera variación en estos 3-5 primeros kilómetros, por lo que puede aproximarse por una constante K_1 . En la figura 4.9, puede observarse que esta aproximación es buena para $\bar{\nu} = 994\text{cm}^{-1}$, donde $\tau_{O_3} \approx 1$, al menos para los primeros 5 km. La aproximación es peor para el centro de la banda, como es el caso de 1024 cm^{-1} . En este caso, τ_{O_3} disminuye hasta 0.9 en los primeros 2.5 km. Esta variación es mayor que la observada a 994 cm^{-1} , pero τ_{O_3} todavía se aproximará a una constante en los primeros 2-3 km. Por encima de los 5 km, τ_{H_2O} se mantiene constante (K_1) y por tanto, la FPAA no contribuye a la radiancia. A partir de estas consideraciones, la ecuación 4.7 puede aproximarse por:

$$\frac{\partial \tau}{\partial z} = K_1 \frac{\partial \tau_{H_2O}}{\partial z} + K_2 \frac{\partial \tau_{O_3}}{\partial z} \quad (4.8)$$

donde $K_1 = \tau_{O_3}$ (desde 0 a 3-5 km) y $K_2 = \tau_{H_2O}$ (desde 5 km a la cima de la atmósfera) son ahora constantes. El primer término de la suma domina en los primeros 5 km, y depende sólo de la FPAA. El segundo término domina desde 5

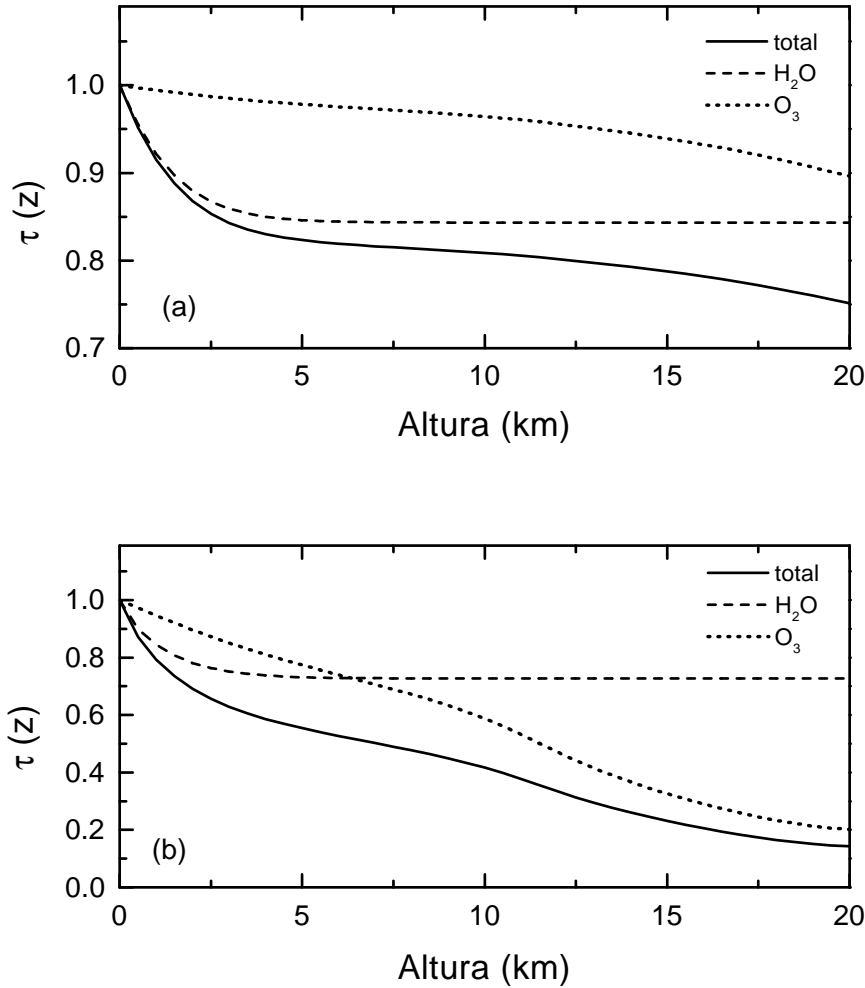


Figura 4.9: Perfiles de transmitancia de O_3 , H_2O , CO_2 calculados para 994 cm^{-1} (a) y 1024 cm^{-1} (b)

a 30 km, y depende sólo de la FPAO. Según esto, la ecuación 4.8 significa que la función de peso para cada número de onda, puede ser expresada como suma de dos funciones de peso (una asociada al vapor de agua y otra al ozono) modificadas por constantes (K_1) y (K_2). Para calcular estas constantes y las expresiones matemáticas que mejor ajustan a estas funciones de peso (calculadas con el código de simulación MODTRAN), se ha utilizado un programa comercial de ajuste. Los mejores ajustes se obtuvieron ajustando $\partial\tau_{\text{H}_2\text{O}}/\partial z$ a una curva sigmoideal (reverse sigmoideal curve, RSC) y $\partial\tau_{\text{O}_3}/\partial z$ a la combinación de una curva exponencial (EC) y una gaussiana modificada exponencialmente (EMG), esto es, FPAO y FPAO se pueden expresar de acuerdo a estas funciones de ajuste como:

$$\frac{\partial \tau_{H_2O}}{\partial z} = RSC \quad \frac{\partial \tau_{O_3}}{\partial z} = EC + EMG \quad (4.9)$$

De acuerdo con la ecuación 4.8 las funciones de peso totales fueron ajustadas a la suma de tres términos. De esta forma las contribuciones de vapor de agua y ozono a la radiancia total dadas por la ecuación 4.4 pueden ser separadas apropiadamente como se indica en la siguiente ecuación:

$$L(\bar{\nu}) = L_{H_2O} + L_{O_3} = -\left[\int B(\bar{\nu}, T) RSC(z) dz \right] - \left\{ \int B(\bar{\nu}, T) [EC(z) + EMG(z)] dz \right\} \quad (4.10)$$

donde L_{H_2O} corresponde a la contribución de la emisión del vapor de agua a la radiancia total y L_{O_3} es la contribución de la emisión del ozono a la radiancia. El último término puede ser descompuesto en la suma de dos contribuciones, una de ozono troposférico (asociado a la curva EC) y otra de ozono estratosférico (asociado a la curva EMG).

La figura 4.10 compara una función de peso con su ajuste a las curvas RSC, EC y EMG. En este caso la función de peso corresponde a 1024 cm^{-1} y un ángulo cenital de $\theta = 70^\circ$. Las componentes del ajuste RSC, EC y EMG también han sido representadas. El coeficiente de correlación del ajuste es siempre mayor que 0.997 para todas las situaciones estudiadas (diferentes números de onda y ángulos cenitales).

La tabla 4.1 resume los resultados obtenidos para los números de onda seleccionados en la banda de ozono a tres ángulos cenitales θ . El centro del máximo y el FWHM (anchura total de la curva a mitad de la altura máxima) expresado en kilómetros, así como la amplitud (máximo valor de la función) para cada uno de los integrandos en la ecuación 4.10 también están contemplados en la tabla. En esta tabla puede observarse claramente que, la contribución que es debida al agua y que está asociada con la curva RSC, es una contribución de superficie. La mayor parte de la radiancia asociada con el vapor de agua proviene de los primeros dos kilómetros para los ángulos cenitales y números de onda estudiados. Los valores de la amplitud también indican que la contribución de vapor de agua es muy importante en todos los números de onda seleccionados (a pesar de haber seguido el criterio de mínima interferencia con el agua para su selección). De aquí se comprueba claramente, que la presencia de vapor de agua es un gran problema en la teledetección IR de ozono desde tierra. Este problema aparece para todos los números de onda relacionados con la emisión de ozono. Sin embargo, la contribución de la componente asociada al agua puede ser minimizada observando la atmósfera con ángulos cenitales bajos. Otro resultado interesante es la selección del número de onda 1024 cm^{-1} . Como puede observarse en la tabla 4.1, la menor amplitud del término RSC en este número de onda, le hace más apropiado para la teledetección de ozono desde la

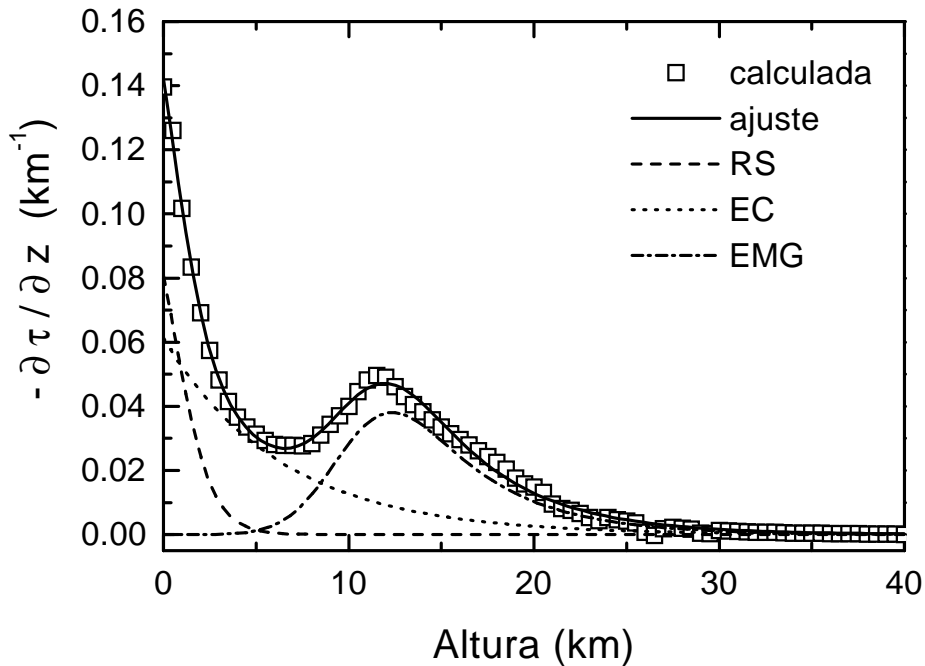


Figura 4.10: Comparación de los ajustes de las funciones de peso (total y componentes) con la simulada para 1024 cm^{-1} y un ángulo cenital de $\theta = 70^\circ$.

superficie, que 1028 cm^{-1} , utilizado con frecuencia en teledetección desde satélite. Esta conclusión es válida siempre que se considere la resolución espectral utilizada en los cálculos, 4 cm^{-1} (la respuesta espectral del canal 9 del *HIRS/3* tiene una FWHM de $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$).

La contribución de ozono asociada con la curva EC es también una contribución superficial de los primeros 3-4 km. Este término, asociado con el ozono troposférico, se observa en todos los casos, aunque su valor máximo es un orden de magnitud más pequeño que el correspondiente al relacionado con el agua. La importancia de esta contribución aumenta para ángulos cenitales altos. Este resultado muestra la utilidad de un sistema de moderada resolución para la teledetección de ozono troposférico desde la superficie. Otras técnicas como la Umkerhr y los sondeos por medio de microondas, son sólo válidas para altitudes superiores a los 20 km [Pougatchev, 1995], lo que pone de relieve la utilidad de este sistema de moderada resolución como técnica complementaria a las ya existentes.

Otros resultados interesantes son los relacionados con la emisión de ozono asociada a la curva EMG. Como puede verse, esta contribución depende fuertemente del ángulo cenital de observación. Para un valor de 85° , la señal asociada con el ozono estratosférico es prácticamente despreciable para los números de onda seleccionados. El centro y la FWHM de la curva también dependen del ángulo cenital y número de onda seleccionado, proporcionando un método de sondeo a diferentes alturas.

θ	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	RSC (H_2O)			EC (O_3 Trop.)			EMG (O_3 Estr.)		
		Ampl.	Centro	FWHM	Ampl.	Centro	FWHM	Ampl.	Centro	FWHM
85°	994	2.9	0	1.2	0.06	0	4.4	0.014	21	14
	1006	3.3	0	1.2	0.20	0	3.2	0.02	15	14
	1024	3.4	0	1.2	0.40	0	3.2	\ll		
	1028	5.3	0	0.8	0.30	0	2.8	\ll		
70°	994	0.8	0	1.2	0.03	0	4	0.01	23	18
	1006	0.8	0	1.2	0.15	0	2.8	0.04	18	16
	1024	0.6	0	1.2	0.46	0	2.8	0.05	12.5	10
	1028	1.6	0	1.2	0.35	0	3.2	0.04	12	8.5
10°	994	0.3	0	1.6	0.02	0	3.6	0.006	23	22
	1006	0.3	0	1.6	0.04	0	4.4	0.02	21	15
	1024	0.1	0	1.6	0.30	0	2.0	0.05	15	16
	1028	0.4	0	1.2	0.40	0	1.6	0.05	14	16

Tabla 4.1: Amplitud [$10^6 W / (\text{cm}^2 \text{srcm}^{-1})$], Centro y FWHM (km) para las contribuciones a la radiancia espectral de las curvas RSC, EC y EMG

Cuando se utiliza $\bar{\nu} = 994 \text{cm}^{-1}$, el máximo de la curva se localiza en la estratosfera (cerca de 20 km). El valor de FWHM (14 km) indica que la información recibida en este número de onda proviene básicamente de la capa atmosférica comprendida entre 10 y 30 km. Cuando se observa el canal 1024cm^{-1} , la información obtenida de la curva EMG, viene principalmente de la parte alta troposfera y la baja estratosfera (10-14 km), con valores de FWHM de 10-15 km.

Estos resultados se muestran de forma más clara en la tabla 4.2, que representa los porcentajes de las contribuciones a la radiancia total, calculados de la ecuación 4.10.

Para valores grandes del ángulo cenital, la mayor parte de la radiancia recibida es debida al vapor de agua. La parte asociada con el ozono es debida exclusivamente a la contribución troposférica. Para valores pequeños del ángulo cenital, la contribución del vapor de agua disminuye, alcanzando valores del orden del 6% para $\theta = 10^\circ$. El número de onda $\bar{\nu} = 1024 \text{cm}^{-1}$ y el ángulo cenital 70° es el más apropiado para la detección de la contribución de ozono troposférico. Sin embargo, los ángulos cenitales bajos son los mejores para la medida de ozono estratosférico, a 1006 o 1024cm^{-1} , dependiendo de la profundidad que se quiera sondear. Sin embargo, estos ángulos podrían ser problemáticos ya que algunos espectrorradiómetros comerciales, no diseñados específicamente para teledetección pasiva, no operan co-

θ	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	RSC	EC	EMG
85°	994	85	10	5
	1006	76	18	6
	1024	73	27	
	1028	82	18	
70°	994	72	12	16
	1006	51	21	28
	1024	28	53	19
	1028	50	39	11
10°	994	68	12	20
	1006	43	27	30
	1024	6	44	50
	1028	25	37	38

Tabla 4.2: Porcentaje de las contribuciones a la radiancia total para varios valores de θ y $\bar{\nu}$. RSC, EC y EMG en %

rectamente cuando son inclinados para medir en estos ángulos. Es necesario en este caso diseñar ópticas IR específicas para poder realizar medidas con bajos ángulos cenitales partiendo de una posición horizontal del espectrorradiómetro.

Una consideración importante está relacionada con la sensibilidad de las medidas en pasivo a las variaciones en el perfil de ozono. Estas variaciones se han estudiado haciendo dos modificaciones al perfil de ozono. La primera variación (V1), fue obtenida incrementando la concentración de ozono del modelo 1976 U.S. Standard en un 10% en sólo los 10 primeros kilómetros de altitud. La segunda variación (V2) se obtuvo incrementando la concentración de ozono de los valores del modelo 1976 U.S. Standard en un 10% desde los 10 kilómetros de altitud hasta el límite de la atmósfera. Con estos perfiles, se calculó la radiancia espectral a 994, 1006 y 1024 cm^{-1} para los ángulos cenitales 10°, 70° y 85°. Estos valores de la radiancia fueron normalizados a los valores correspondiente obtenidos con el perfil 1976 U.S. Standard sin aerosoles (ver tabla 4.3).

Como puede verse, cuando sólo se modifica la concentración de ozono estratosférico (modelo V2) es necesario utilizar ángulos cenitales bajos para obtener

θ	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	R_{V1}/R_{STN}	$\Delta T_b(K)$	R_{V2}/R_{STN}	$\Delta T_b(K)$
85°	994	1.008	0.4	1.002	0
	1006	1.014	0.5	1.002	0
	1024	1.018	0.8	1	0
70°	994	1.011	0.32	1.009	0.3
	1006	1.020	0.6	1.008	0.2
	1024	1.031	1.2	1.005	0.3
10°	994	1.010	0.2	1.017	0.2
	1006	1.021	0.7	1.015	0.2
	1024	1.031	1.2	1.014	0.5

Tabla 4.3: *Radiancia espectral correspondiente a los perfiles V1 (R_{V1}) y V2(R_{V2}) normalizada a la radiancia calculada con el perfil de ozono del modelo 1976 U.S. Standard (R_{STN}). El valor $\Delta T_b(K)$ proporciona el incremento equivalente a temperatura de brillo*

cambios en los valores de la radiancia. Para evaluar el cambio en la radiancia se han calculado las temperaturas de brillo (temperaturas de un cuerpo negro que darían la misma radiancia en los números de onda seleccionados) para los diferentes números de onda. Una variación en el perfil de concentración del 10% en la región entre 10 y 40km, es equivalente a un aumento de la temperatura de brillo de 0.5K en 1024 cm^{-1} (el número de onda más favorable para la medida de ozono de acuerdo con la tabla 4.2. El modelo V2 no produce ninguna variación en la radiancia calculada para $\theta = 85^\circ$ Por otro lado, cuando se modifica el perfil de ozono en un 10% en la región 0-10km, (modelo V1), el espectro a 85° muestra variaciones que pueden ser evaluadas en el caso más favorable como un incremento de 0.8K en la temperatura de brillo a 1024 cm^{-1} . Este resultado está de acuerdo con la conclusión comentada anteriormente sobre la sensibilidad de las medidas a ángulos cenitales altos sólo para ozono troposférico. La condición seleccionada para medir ozono (1024 cm^{-1} a 70°) da un incremento de la temperatura de brillo de 1.2K. Por ejemplo, la estabilidad del detector HgCdTe del espectrorradiómetro FTIR MIDAC ha sido calculada en $\pm 0.1K$ a 300K en la región espectral 900-1200 cm^{-1} , por tanto es suficiente para la detección de cambios de concentración en el perfil de ozono inferiores al 10%.

Como resumen del estudio realizado hasta ahora en este apartado podemos concluir:

- Es posible la teledetección de ozono en la banda de $9.6 \mu\text{m}$ con un instrumento de 4 cm^{-1} de resolución.
- Las medidas desde la superficie pueden proporcionar información de capas atmosféricas por debajo de los 30 km.
- Se puede obtener información de ozono troposférico y estratosférico estudiando la radiación recibida en distintos números de onda para distintos ángulos de observación.
- La variación de señal recibida en esta banda puede cambiar a consecuencia de cambios en la cantidad de agua presente en la atmósfera en forma de vapor, por los aerosoles atmosféricos, el perfil de temperatura y por la distribución de ozono.

El siguiente objetivo será desarrollar un método tal que, a partir de la radiancia recibida en los números de onda seleccionados en la banda espectral de $9.6 \mu\text{m}$ y para distintos ángulos de observación, se obtenga la cantidad de ozono e incluso su distribución en altura. Sin embargo, como paso previo al desarrollo de un método que nos permita cuantificar el perfil de concentración de ozono, es necesario determinar la influencia de los demás parámetros que contribuyen a la radiancia medida en esta banda espectral.

4.2.4 Influencia de diferentes parámetros en la radiancia

Influencia de la cantidad de aerosoles presentes en la atmósfera

En los cálculos presentados anteriormente no consideramos la influencia de la dispersión causada por los aerosoles presentes en la atmósfera. Aunque esta influencia se considera siempre inferior a la que se produce en la región UV, se ha creído conveniente analizarla y tener así una idea más concreta de su importancia.

Para evaluar este efecto se ha utilizado el modelo de aerosoles *Rural 23-km Model* suministrado por el código MODTRAN para simular los perfiles de concentración y tamaño de los aerosoles atmosféricos. Este modelo es representativo de un área alejada de las regiones industriales. El aerosol es aproximadamente una mezcla de un 70 % de sustancias solubles en agua y un 30 % de partículas de polvo para la capa límite planetaria (0-2km). La figura 4.11 muestra las funciones de forma recalculadas para 994 cm^{-1} (a) y 1024 cm^{-1} (b) a $\theta = 70^\circ$ para un modelo atmosférico que incluye el efecto de los aerosoles y las compara con las correspondientes sin aerosoles.

Como puede verse, el efecto de la dispersión puede cambiar ligeramente la forma de la función de peso en los primeros 4 km. Este cambio está asociado con

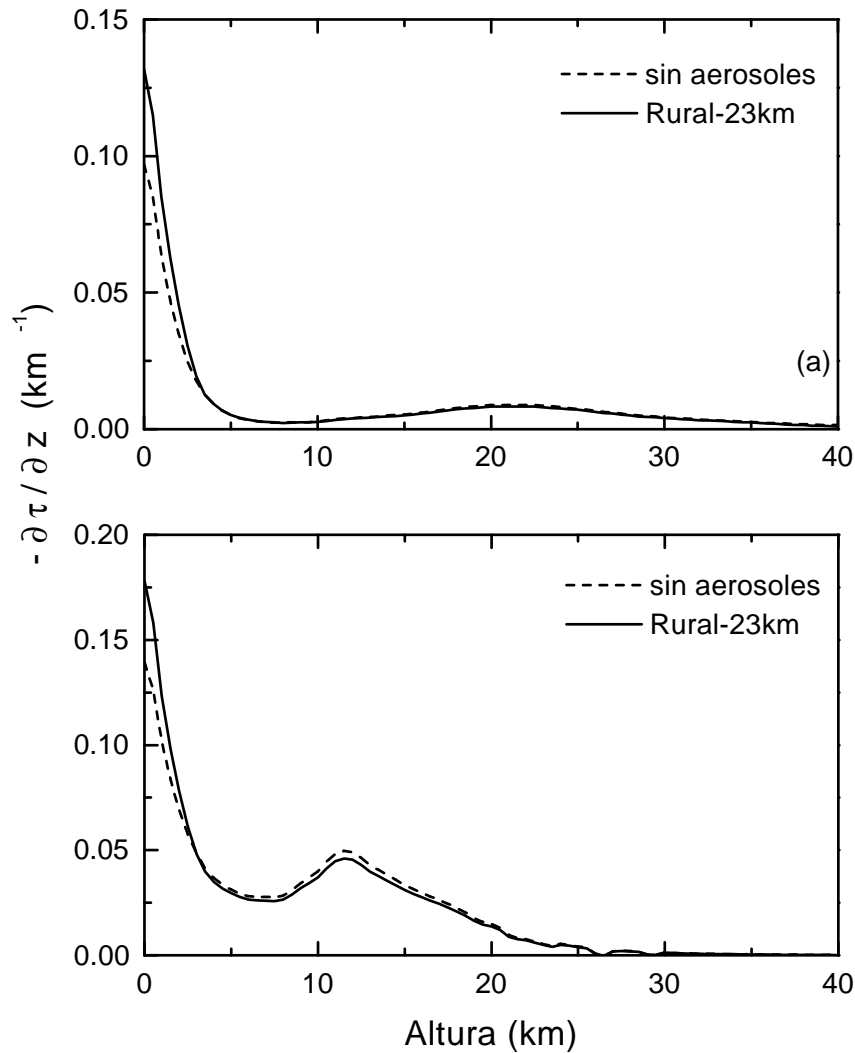


Figura 4.11: Efectos de la dispersión por aerosoles en las funciones de forma calculadas para 994 cm^{-1} (a) y 1024 cm^{-1} (b) a $\theta = 70^\circ$

una mayor concentración de aerosoles en los primeros pocos kilómetros. Cuando el proceso de ajuste se llevó a cabo, se observó que la amplitud de la componente RSC aumentó, mientras que la amplitud de la exponencial disminuyó. La componente EMG no varió. Aunque los resultados cualitativos no cambian, el efecto de la dispersión por aerosoles disminuye algo la sensibilidad del método para la detección de ozono troposférico.

Influencia de la resolución espectral

Los cálculos presentados en este estudio, fueron realizados con una resolución espectral de 4cm^{-1} . Esta resolución se encuentra fácilmente en espectrorradió-

metros comerciales y para muchos propósitos es suficientemente alta para obtener la información deseada. Sin embargo, la tendencia en teledetección es usar radiómetros con resolución espectral mucho más alta [Pougatchev, 1995], [Chávez, 1994].

Para estudiar el efecto de la resolución en las funciones de peso y, consecuentemente, en la información recibida en los números de onda seleccionados, se calcularon estas mismas funciones de forma con una resolución espectral de 0.5cm^{-1} (la resolución espectral más alta que se consigue con el espectrorradiómetro MIDAC). Debido a que el código MODTRAN trabaja sólo hasta una resolución de 2cm^{-1} , es necesario utilizar un código de simulación línea a línea para simular espectros de alta resolución. El código línea a línea TRANS FOR WINDOWS (versión 2.51) fue desarrollado en University of South Florida a partir de la base de datos *USF-1996 HITRAN PC*. Esta versión incluye en los cálculos continuos de absorción de varios gases, haciéndolo equivalente al programa FASCODE. El modelo atmosférico utilizado fue el 1976 U.S. Standard Atmosphere. El modelo utiliza capas atmosféricas horizontales de 0.5km de espesor, siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 4.2.2. Previamente fue necesario seleccionar los números de onda que minimizan las contribuciones del vapor de agua y del dióxido de carbono. De acuerdo con el mismo criterio, los números de onda seleccionados fueron 993.4, 1005.3 y 1023.8cm^{-1} en lugar de 994, 1006, y 1024cm^{-1} .

La figura 4.12 muestra las funciones de peso calculadas para 0.5cm^{-1} comparadas con las correspondientes a 4cm^{-1} para dos de los números de onda seleccionados y un ángulo cenital de 70° . En esta figura puede apreciarse que las características de las funciones de forma (forma, localización del máximo) no cambian. Sin embargo, la señal relacionada con el ozono aumenta cuando se utiliza mayor resolución. Esta conclusión se afianza con el resultado de los correspondientes ajustes de cada función de peso a la combinación lineal de las funciones RSC, EC y EMG.

En la tabla 4.4 aparecen las contribuciones a la radiancia total de cada componente de acuerdo a la ecuación 4.10. En esta tabla, puede verse una ligera disminución de la señal asociada al vapor de agua, mientras que la señal relacionada con el ozono está claramente incrementada. Este hecho constituye una importante ventaja. Sin embargo, las principales conclusiones que han sido obtenidas para el caso de resolución 4cm^{-1} , no cambian porque el comportamiento general de las funciones de peso es el mismo:

1. Es posible separar las funciones de peso en las contribuciones RSC, EC y EMG.
2. La posición de los máximos principal y secundario son la misma (ver tabla 4.1).
3. Existe la posibilidad de distinguir entre ozono troposférico y estratosférico.

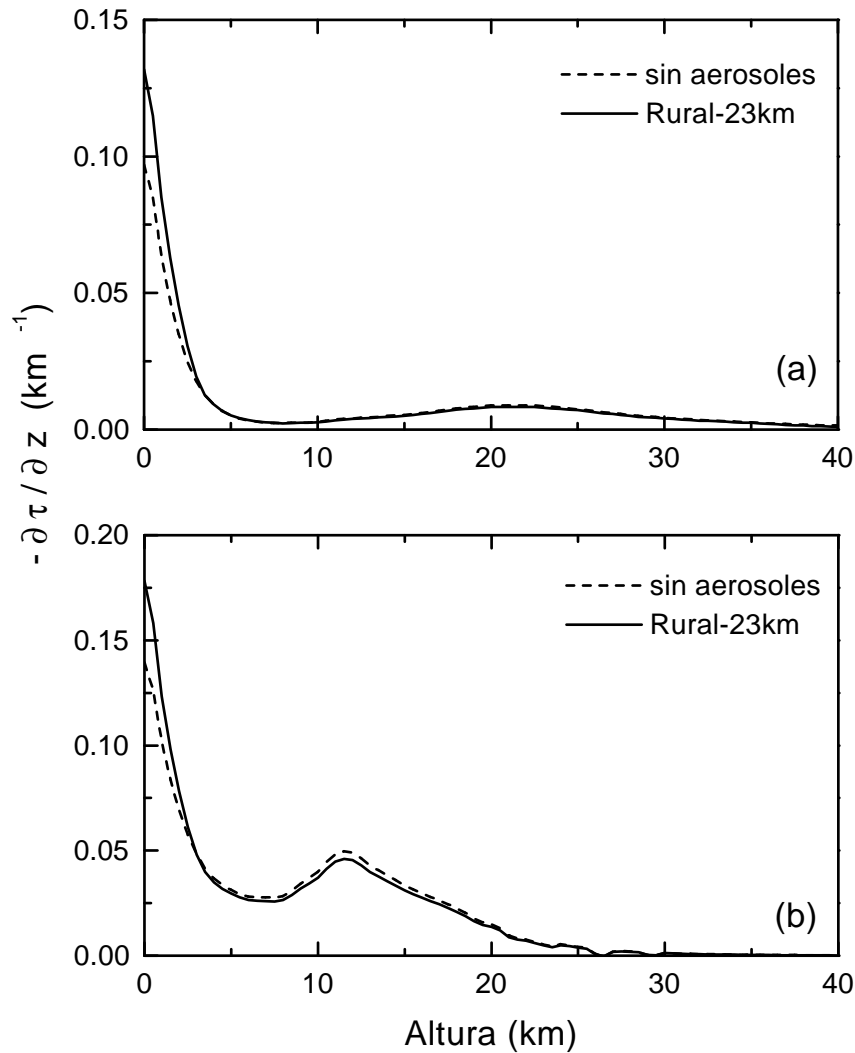


Figura 4.12: Efecto de la resolución espectral en las funciones de peso calculadas para (a) 1005.3 cm^{-1} , y (b) 1023.8 cm^{-1} y $\theta = 70^\circ$.

Esta capacidad es incluso mejorada cuando se emplea en los cálculos una resolución más alta.

Influencia del vapor de agua y la temperatura

Como ya se ha mencionado anteriormente, una de las conclusiones de este estudio (quizá de las más relevantes), ha sido comprobar que tanto las variaciones del vapor de agua como de la temperatura, contribuyen de forma inevitable a las variaciones en la radiancia en la banda de $9.6 \mu\text{m}$, a pesar de que la selección de números de onda se realizó bajo el criterio de minimizar esta influencia. Aún más, ambos parámetros aparecen como factores multiplicativos en el término asociado a

$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	RSC	EC	EMG
1005.3	40	10	50
1023.8	24	55	21

Tabla 4.4: *Porcentaje de las contribuciones a la radiancia total para diferentes valores de θ y $\bar{\nu}$*

la contribución del vapor de agua a la radiancia total (ec. 4.10). Por este motivo el estudio de la influencia del vapor de agua y la temperatura se realizó de forma conjunta.

Como primer paso, es importante estudiar la influencia en la radiancia total de las sucesivas capas atmosféricas en que se puede dividir la atmósfera. En definitiva, hay que responder a la siguiente pregunta: ¿cuántas capas atmosféricas contribuyen significativamente a la radiancia total en lo que a perfil de vapor de agua y temperatura se refiere?. Para determinar esta influencia, se simuló la radiancia de una atmósfera (modelo Standard 1976 U.S. Standard) dividida en 33 capas (máximo que permite el código de simulación) de 0 a 40 km. A continuación se calculó la radiancia que emitiría la misma atmósfera pero considerando que sólo la primera capa (de 1 km) contiene vapor de agua (la cantidad correspondiente al modelo). Se realizaron cálculos sucesivos para dos capas con vapor de agua, 3 capas... hasta considerar 5 capas, es decir, 5 km. En la figura 4.13 se comparan estos cálculos para dos ángulos de observación: 85° y 70°. En ambos casos se puede comprobar cómo, para distintos ángulos cenitales de observación, el considerar sólo los primeros 5 km de atmósfera en el perfil de vapor de agua, es suficiente para reproducir prácticamente la radiancia total de los 40 km de atmósfera (33 capas). El error no superaría el 1.3% en ninguno de los casos. Incluso, para estos dos ejemplos la radiancia total se reproduce con sólo 3 km con un error inferior al 6% y 9% respectivamente.

Con objeto de estudiar el efecto de las variaciones de temperatura con la altura, se hicieron varias simulaciones introduciendo de manera consecutiva una variación de temperatura del 10% en una capa a distintas alturas. En las figuras 4.14 y 4.15 se han representado las radiancias de las simulaciones con esta 'capa fría' a una altura de 5 y 10 km para los ángulos de observación 85° y 70°. En esta figura se observa como una variación del 10% a 5 km supone menos de un 2% de error en el caso de 70°, a 10 km la variación es del orden del 1.5%. Para 85°, el error en la radiancia es aún menor, 1.5% y 0.5% respectivamente.

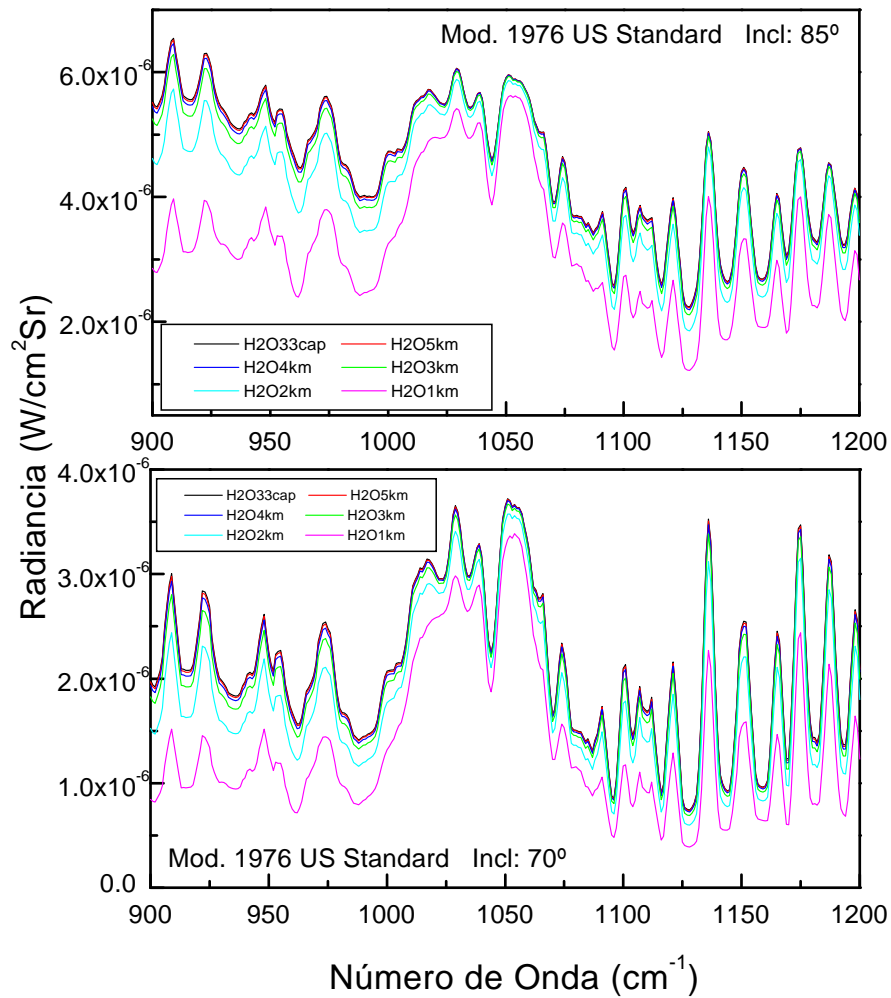


Figura 4.13: Radiancias correspondientes a atmósferas con vapor de agua en sólo 1 km, 2 km ... 5 km. (ver explicación en el texto).

Para poder valorar la importancia de estas variaciones, producidas por cambios en el perfil de temperatura y de vapor de agua, han de ser comparadas con el efecto que producen las variaciones del perfil de ozono en la radiancia total. Con este fin, se han simulado las radiancias que emitirían dos atmósferas en las que el perfil de ozono ha sido modificado en un 10% entre 0 y 10 km y 10 y 45 km respectivamente. Para el ángulo cenital de 85° (más apropiado para medir la concentración de O_3 en las capas bajas, ver figura 4.16), la variación que produce un aumento o disminución del 10% en la concentración de O_3 es del orden 1 - 2% de la radiancia total recibida en la banda de $9.6 \mu\text{m}$. En el caso del ángulo cenital 10° (más apropiado para medir la concentración de O_3 en las capas altas ver figura 4.16), la magnitud de la radiancia varía dentro del mismo orden.

A la vista de estos resultados, vemos que es necesario considerar y de-

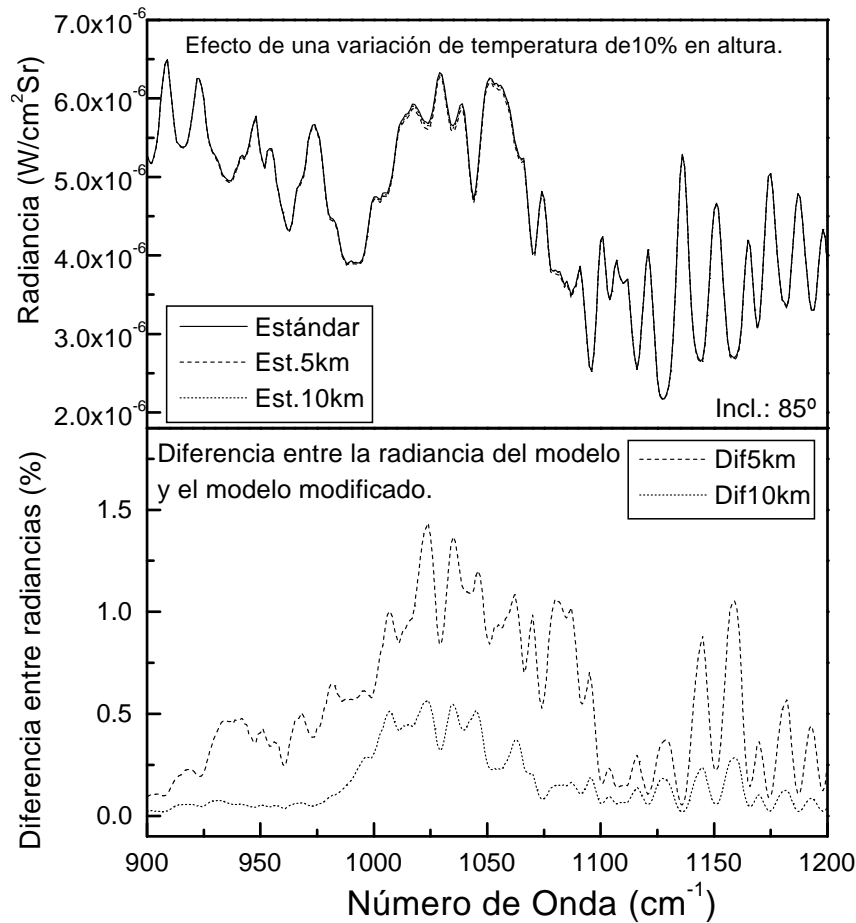


Figura 4.14: Radiancias y diferencias del modelo estándar y del modelo con variaciones de temperatura del 10% en altura. Ángulo cenital 85°

terminar las variaciones producidas en la radiancia por cambios en el perfil de temperatura y vapor de agua, ya que su magnitud es del orden de la magnitud las variaciones producidas por cambios en el perfil de ozono y que son las que deseamos determinar. Para determinar la contribución de los perfiles de temperatura y vapor de agua a la radiancia en los números de onda seleccionados para la determinación de la cantidad de ozono, es necesario determinar previamente las variaciones de estas dos variables atmosféricas a partir de la misma medida de radiancia espectral. Para ello se seleccionaron varias líneas espectrales, bajo el criterio de considerar números de onda con predominio de las líneas espectrales de vapor de agua (figura 4.18). De esta forma se seleccionaron varios números de onda: 909, 936, 962, 1091, 1096, 1101 y 1136 cm^{-1} (figura 4.19). Ahora, el objetivo es determinar cuales de estos números de onda son más sensibles a las variaciones de temperatura y cuales a las de vapor de agua, e intentar así cuantificar de forma separada los dos efectos.

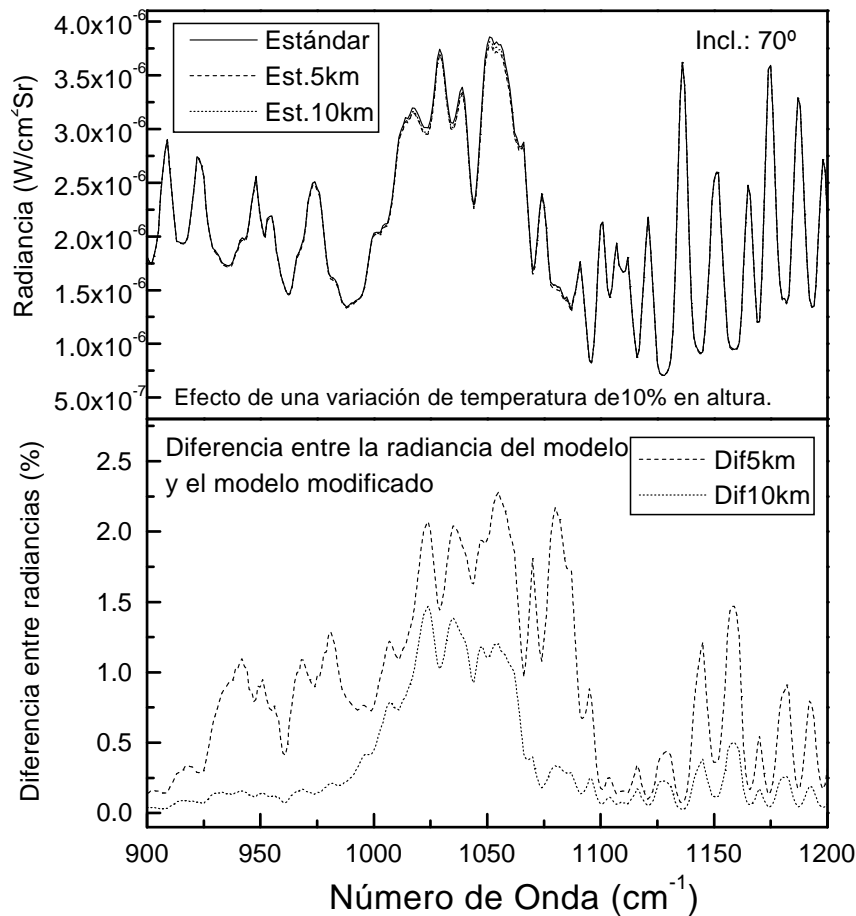


Figura 4.15: Radiancias y diferencias del modelo estándar y del modelo con variaciones de temperatura del 10% en altura. Ángulo cenital 70°

En principio, estos números de onda, donde la máxima absorción/emisión es debida al vapor de agua, parecen ser los apropiados para determinar las variaciones en la cantidad de vapor de agua de la atmósfera. Sin embargo, teniendo en cuenta que en el término asociado a la contribución del vapor de agua también aparece la temperatura, es necesario comprobar si estos números de onda son además sensibles a la temperatura. En este último caso, habría que dilucidar cuál es la variación de vapor de agua y cuál de temperatura. Para estudiar la sensibilidad de estos nuevos números de onda a estos dos parámetros, se hizo uso de nuevo del código de simulación MODTRAN. En esta ocasión se simuló la radiancia atmosférica en la banda de $9.6 \mu\text{m}$ correspondiente al modelo atmosférico 1976 U.S. Standard. Para el estudio de sensibilidad con la temperatura de los nuevos números de onda, se simularon nuevas radiancias con los mismos perfiles atmosféricos que en el anterior modelo, excepto para la temperatura, que fue introduciéndose el del resto de los modelos suministrados por el código MODTRAN. Para poder comparar las variaciones con la

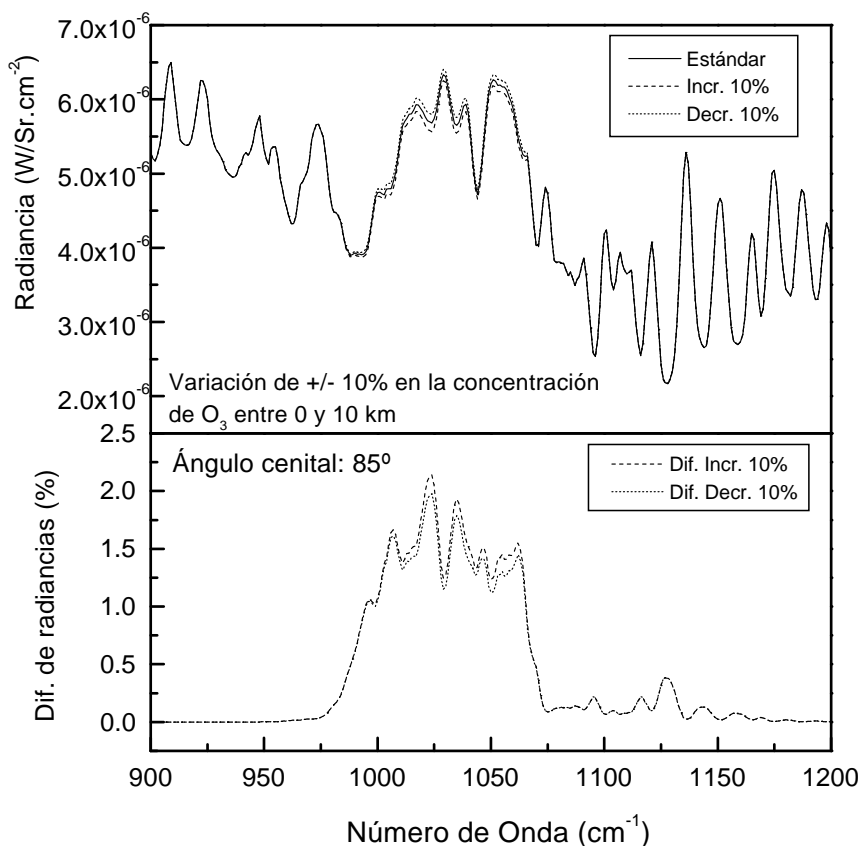


Figura 4.16: Radiancias y diferencias del modelo estándar y del modelo con variaciones en la concentración de O_3 entre 0 y 10 km. Ángulo cenital 85°

temperatura de todos los números de onda seleccionados, se normalizó la radiancia en cada uno de ellos al valor de la radiancia correspondiente al perfil de temperatura del modelo Subartic Summer (modelo con radiancia más baja). En la figura 4.20 se muestran las variaciones normalizadas de los números de onda seleccionados para un ángulo cenital de observación de 80°. Los números del 1 al 5 corresponden a los 5 modelos de perfil de temperatura utilizados. Debajo de estos números, aparece la temperatura superficial de cada modelo. Como puede apreciarse en esta figura la variación relativa de la radiancia con el perfil de temperatura no es la misma para todos los números de onda, es decir, no todos los números de onda seleccionados tienen igual sensibilidad a las variaciones de temperatura. De ellos 936, 962 y 1096 cm^{-1} parecen ser los que menos dependen de la temperatura, y por tanto los más útiles a la hora de determinar las variaciones en la cantidad de vapor de agua.

Sin embargo, ahora cabe preguntarse ¿será este comportamiento el mismo para cualquier ángulo de observación?. Para responder a esta pregunta, se realizaron los mismos cálculos para otros dos ángulos de observación: 70° y 10°. Los resultados pueden verse en la figura 4.21. Claramente se observa en esta figura que si los ángulos

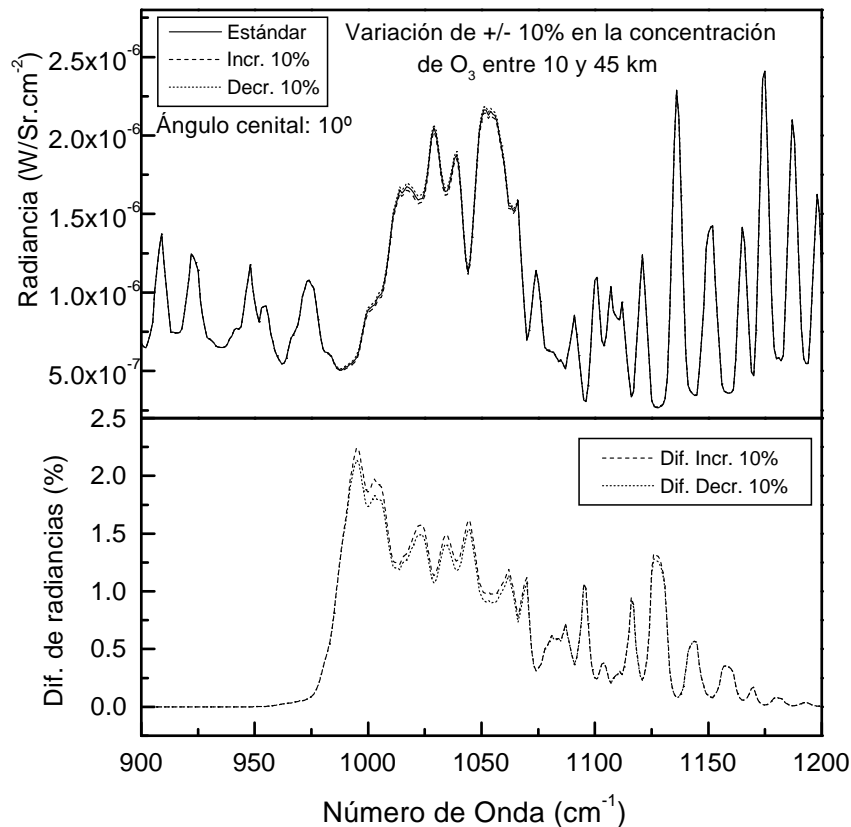


Figura 4.17: Radiancias y diferencias del modelo estándar y del modelo con variaciones en la concentración de O_3 entre 10 y 45 km. Ángulo cenital 10°

de observación no son muy diferentes, 80° y 70° por ejemplo, el comportamiento de los números de onda con la temperatura es bastante parecido. No ocurre lo mismo cuando los ángulos de observación difieren bastante (80° y 10°). En este último caso, los comportamientos difieren más.

De la misma forma que cabe preguntarse si el comportamiento de los números de onda seleccionados con la temperatura varía con el ángulo, hay que cuestionarse si lo hace también según la cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera. Para comprobar esta dependencia, se ha calculado de nuevo la radiancia normalizada con los distintos perfiles de temperatura, pero ahora sustituyendo en todos los casos, el perfil de vapor de agua por el del modelo Midlatitude Summer (modelo nº 4, figura 4.22). Si se comparan las figuras 4.20, 4.21 y 4.22, puede observarse que las diferencias entre los resultados de los dos modelos de agua dependen del número de onda y del ángulo de observación. Por ejemplo $\bar{\nu} = 936\text{cm}^{-1}$ y $\bar{\nu} = 962\text{cm}^{-1}$ varían poco con el modelo de perfil de agua para el ángulo cenital bajo, pero la diferencia es mayor para ángulos cenitales altos. Sin embargo, otros números de onda como $\bar{\nu} = 1096\text{cm}^{-1}$ varían más para el ángulo cenital

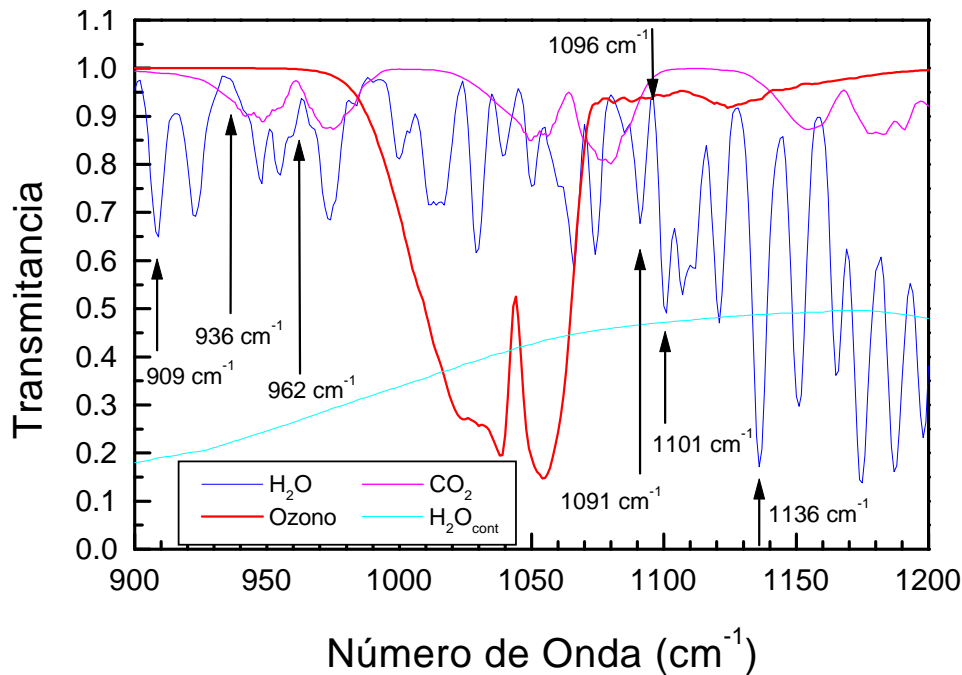


Figura 4.18: *Transmitancia de los principales gases atmosféricos en la banda de 9.6 μm . Números de onda seleccionados*

bajo y menos para los altos. A pesar de esto, cabe destacar el comportamiento de $\bar{\nu} = 1136\text{cm}^{-1}$ por que su dependencia con el perfil de temperatura apenas depende del modelo de perfil de agua utilizado ni del ángulo de cenital de observación. Esta característica hace de $\bar{\nu} = 1136\text{cm}^{-1}$ un número de onda idóneo para medir variaciones de temperatura. No obstante, se ha estudiado esta variación de temperatura a ambos lados de la banda, para $\bar{\nu} = 936\text{cm}^{-1}$ y $\bar{\nu} = 1136\text{cm}^{-1}$, con cuatro de los perfiles de agua disponibles: 1976 U.S. Standard, Midlatitude Summer, Midlatitude Winter y Subartic Summer. Ahora, los perfiles de temperatura se obtuvieron variando la temperatura del 1 al 5% en los 10 primeros kilómetros. En la figura 4.23, puede comprobarse que $\bar{\nu} = 1136\text{cm}^{-1}$ sigue un comportamiento lineal y muy similar para modelos de agua tan dispares como el Midlatitude Summer y el Subartic Summer. Ahora bien, la variación de la radiancia con la temperatura es bastante acusada. No ocurre lo mismo con $\bar{\nu} = 936\text{cm}^{-1}$, para quien la variación con la temperatura es casi nula para algunos modelos de perfil de vapor de agua (Midlatitude y Subartic Summer), pero difiere bastante de la de otros cuya variación con la temperatura es considerable (Midlatitude Winter).

Para la selección de números de onda que proporcionen información del perfil de temperatura, se procedió de forma similar y se obtuvo que los más apropiados son: $\bar{\nu} = 974\text{cm}^{-1}$ y $\bar{\nu} = 1182\text{cm}^{-1}$. El criterio seguido para esta elección fue una solución de compromiso entre una buena sensibilidad a las variaciones de

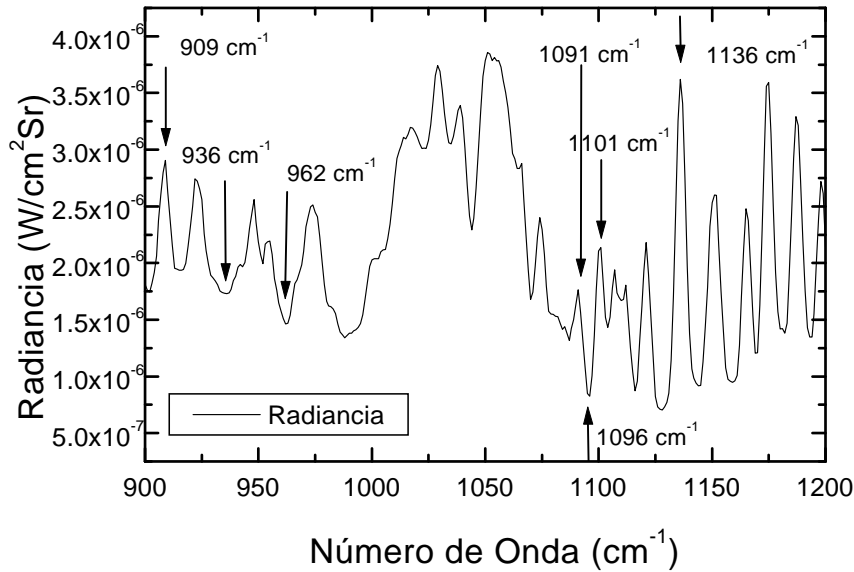


Figura 4.19: Radiancia total en la banda de 9.6 μm . Números de onda seleccionados para determinar el efecto de los perfiles de temperatura y H_2O

temperatura y poca sensibilidad a los cambios en la distribución del vapor de agua.

En resumen, de los números de onda estudiados:

- $\bar{\nu} = 1136\text{cm}^{-1}$ parece apropiado para una estimación inicial de la cantidad de agua superficial,
- $\bar{\nu} = 936\text{cm}^{-1}$ proporciona información sobre la distribución en altura del vapor de agua y
- $\bar{\nu} = 974\text{cm}^{-1}$ sobre el perfil de temperatura.

4.2.5 Obtención de perfiles de temperatura y H_2O

A la vista de estos resultados, y para comprobar la bondad de la selección de los números de onda, se desarrolló un método para obtener los perfiles de temperatura y concentración de vapor de agua a partir de los valores radiométricos en estos números de onda. Este método, consistente en un conjunto de algoritmos sencillos, tendría el valor añadido de proporcionar una estimación de los perfiles de vapor de agua y temperatura, información que sería de gran utilidad en la caracterización del estado termodinámico de la atmósfera en sus primeros kilómetros.

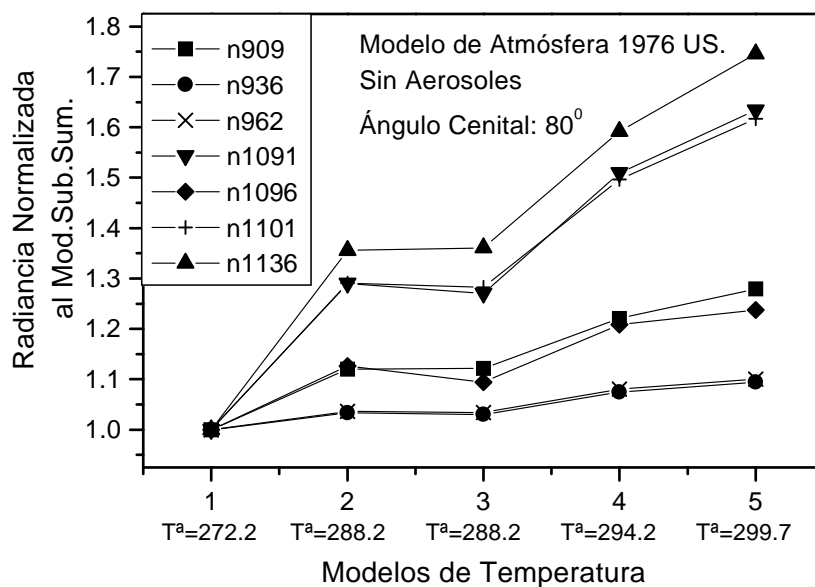


Figura 4.20: Variación de las radiancias normalizadas con el perfil de temperatura para los números de onda seleccionados (ver explicación en el texto).

Simulación de perfiles de temperatura y H₂O

El primer paso para desarrollar el método fue modelizar los perfiles de temperatura y vapor de agua de los modelos atmosféricos suministrados en el código de simulación MODTRAN, mediante funciones sencillas. De esta forma, sólo sería necesario obtener el valor de uno o dos parámetros para tener determinado el perfil.

De acuerdo a los perfiles de temperatura de los modelos anteriormente citados, este perfil puede ajustarse a una función lineal hasta 10-12 km. Las variaciones de temperatura de capas superiores no fueron consideradas ya que su efecto en la radiancia, como ya se vio en el apartado anterior 4.2.4, puede considerarse despreciable. La ordenada en el origen nos proporciona la temperatura superficial, mientras que la pendiente de la recta se corresponde con el ritmo de decrecimiento de la temperatura con la altura (6.5°/km aprox.)

En cuanto al perfil de concentración de vapor de agua, se consideraron varios modelos de 3, 4 y 5 capas, cada una de ellas de 1 km de espesor (el efecto por encima de 5 km es despreciable, apartado 4.2.4). Para el modelo de 5 capas, se eligió una función de ajuste exponencial, mientras que para los de 4 y 3 capas la función de ajuste fue lineal. Se obtuvieron las funciones de ajuste para todos los modelos atmosféricos de MODTRAN, y se simuló de nuevo con los valores de las funciones de ajuste como perfil de vapor de agua. El espectro de radiancia simulado con la función de ajuste que más se aproximaba al del perfil del modelo correspondiente, fue el del ajuste lineal de 3 capas. De los ajustes de 3 capas, de

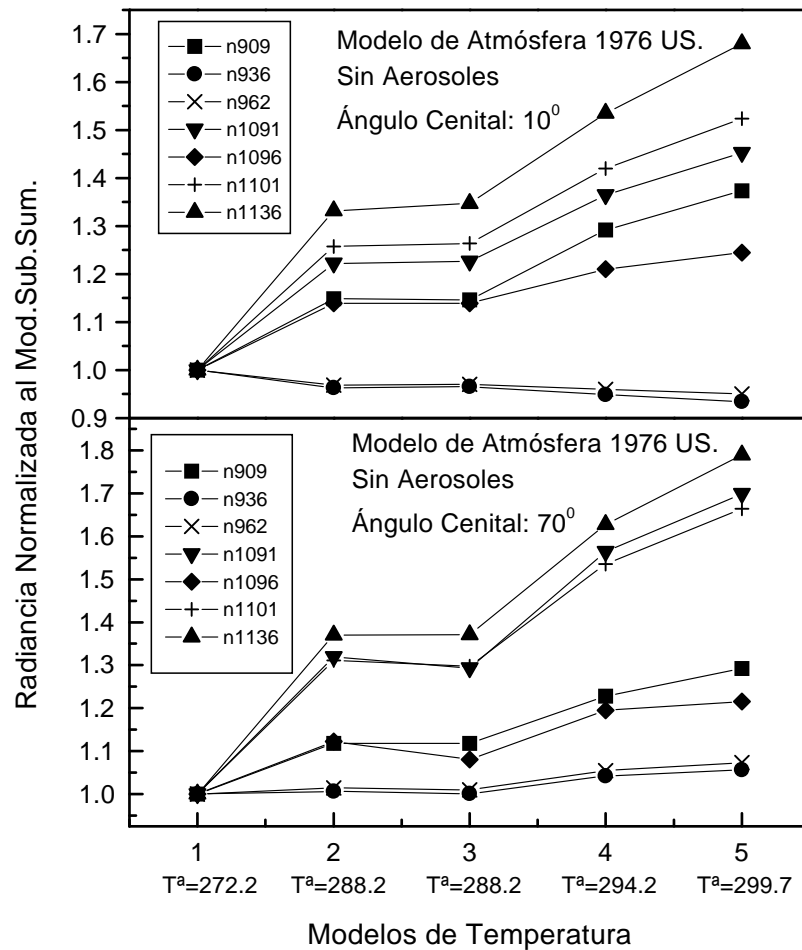


Figura 4.21: Variación de las radiancias normalizadas con el perfil de temperatura para los números de onda seleccionados (ver explicación en el texto).

los modelos MODTRAN, se observó que , cuanto mayor era la cantidad de vapor de agua superficial, mayor era el ritmo de caída de la concentración con la altura (mayor la pendiente de la recta de ajuste del perfil). De los valores de los modelos se obtuvo una función dada por la ecuación (4.11) que proporciona la pendiente de caída de la concentración con su valor en superficie:

$$y = 6.36 - 0.00024x + 6.34x^2 \quad (4.11)$$

donde y es el ritmo de caída de la concentración de agua con la altura y x es la concentración en superficie.

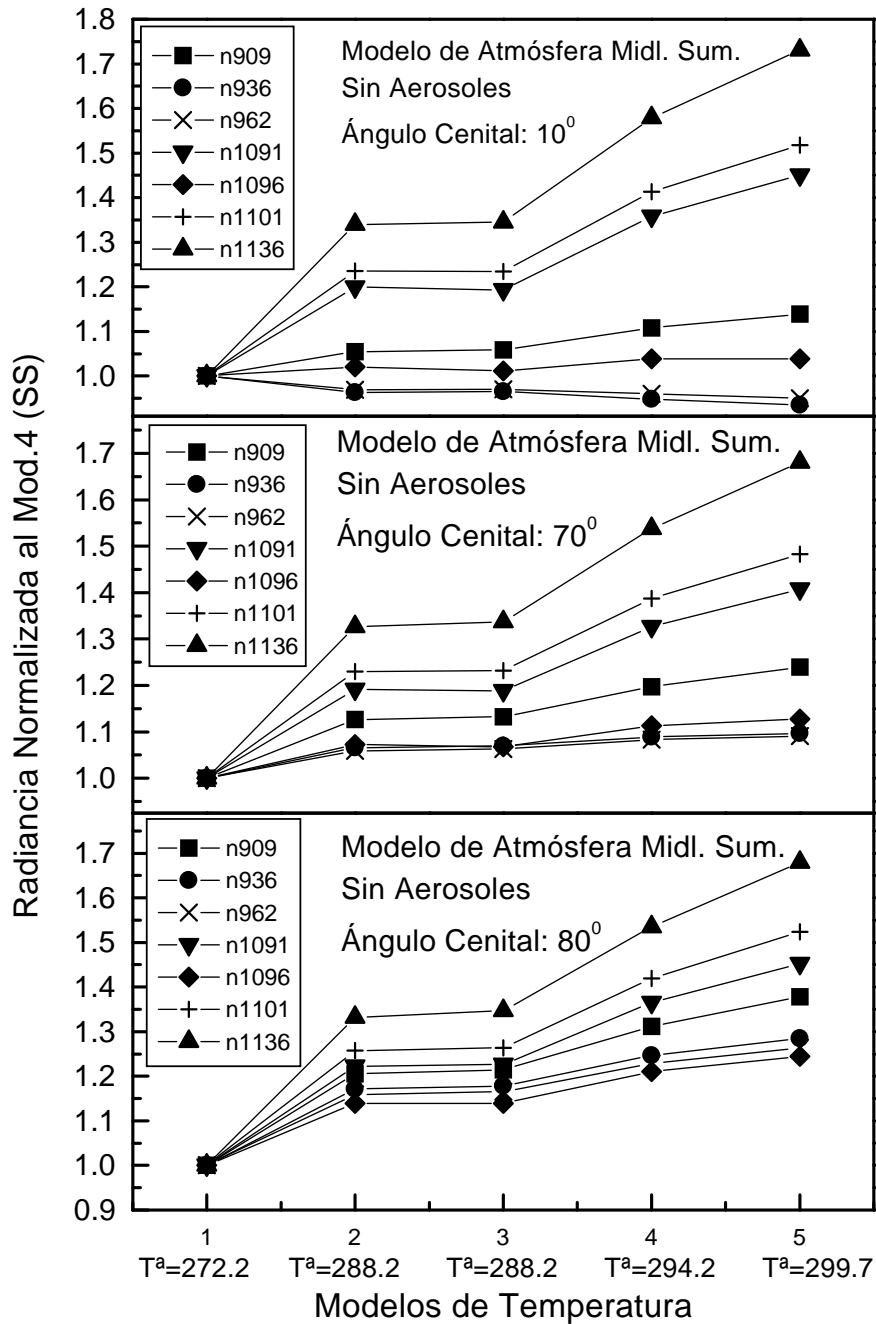


Figura 4.22: Variación de las radiancias normalizadas con el perfil de temperatura para los números de onda seleccionados (ver explicación en el texto).

Definición de un modelo atmosférico estándar

Para el estudio que nos ocupa, es decir, la influencia de la temperatura y el vapor de agua en la radiancia observada en la banda de $9.6 \mu\text{m}$, se ha definido un modelo atmosférico a partir de los resultados de la sección anterior. Este modelo

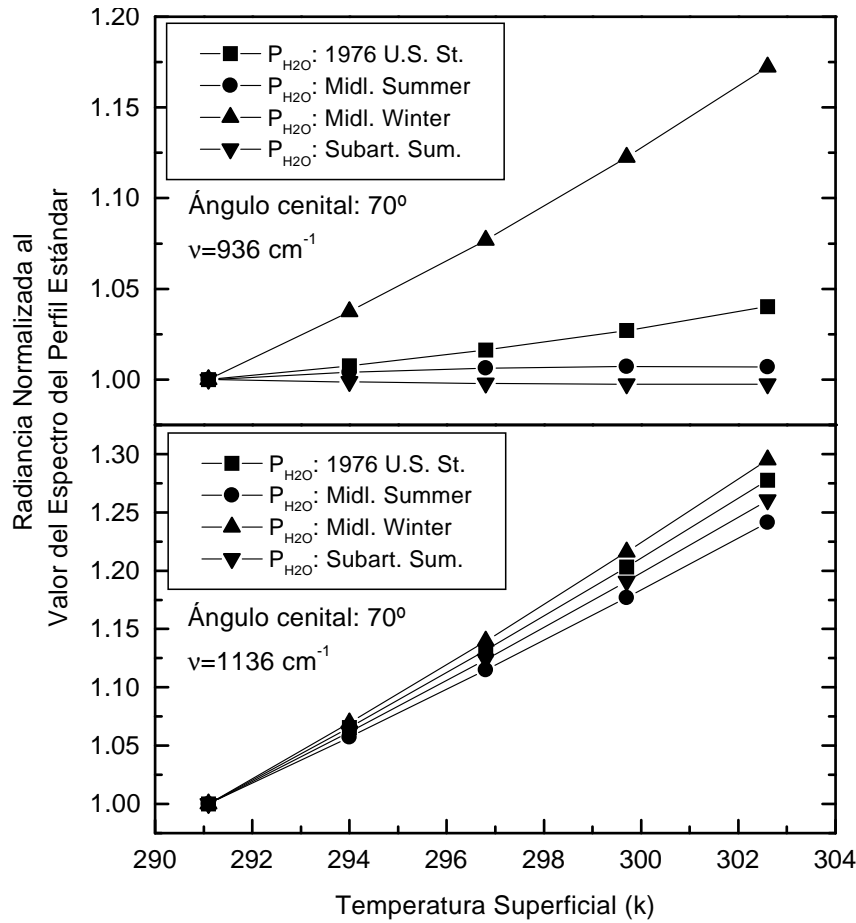


Figura 4.23: Variación de las radiancias normalizadas con el perfil de temperatura para $\bar{\nu} = 936 \text{ cm}^{-1}$ y $\bar{\nu} = 1136 \text{ cm}^{-1}$ y varios perfiles de vapor de agua (ver explicación en el texto).

atmosférico consiste en una atmósfera plana, dividida en capas horizontales y en la que se supone que la temperatura y la concentración de vapor de agua varían linealmente con la altura. Las variaciones en los perfiles de vapor de agua y temperatura que den cuenta de las variaciones de radiancia no imputables a cambios en el perfil de ozono, se han introducido en este modelo a través de unos pocos parámetros. Estos parámetros serán los valores de temperatura (T_0) y concentración de agua ($[\text{H}_2\text{O}]_0$) en superficie y las pendientes de los perfiles que se suponen lineales (γ y Γ respectivamente). El modelo atmosférico estándar que se ha definido para este trabajo está determinado por unos valores específicos de los parámetros del modelo. Las variaciones de los parámetros para cada caso concreto serán variaciones relativas al modelo estándar. A continuación se exponen los valores asignados a este modelo estándar:

Capas : 33 (de 0 hasta 25 km con resolución de 1 km, y de 25 hasta 45 km con

resolución de 2.5 km)

Perfil de temperatura :

- Modelo general
 - 0 – 10 km $\rightarrow T = T_0 - \gamma Z$
 - 10 – 45 km \rightarrow Modelo 1976 U.S. Standard
- Modelo estándar
 - 0 – 10 km $\rightarrow T = 291.2 - 6.5Z$
 - 10 – 45 km \rightarrow Modelo 1976 U.S. Standard

Perfil de H₂O :

- Modelo general
 - 0 – 3 km $\rightarrow [H_2O] = [H_2O]_0 - \Gamma Z$
- Modelo estándar
 - 0 – 3 km $\rightarrow [H_2O] = 7750 - 1584Z$ (resultado de ajustar el perfil de concentración de H₂O del modelo 1976 U.S. Standard en las 3 primeras capas a una función lineal).

Método de obtención de la temperatura y la concentración de H₂O en la superficie

Para obtener la temperatura y la concentración de vapor de agua en la superficie (T_0 y $[H_2O]_0$), se emplean las radiancias espectrales obtenidas con ángulos cenitales de observación a 90° y 85°.

1. **Obtención de la temperatura superficial.** Se ajustan los espectros de radiancia atmosférica de ambos ángulos cenitales a la curva de radiancia de un cuerpo negro. Las zonas de ajuste son: 1600, 1275 y 820 cm^{-1} . La temperatura del cuerpo negro cuya radiancia ajusta mejor en estas zonas, nos dará la temperatura superficial
2. **Corrección del efecto de la temperatura superficial en la radiancia en 1136 cm^{-1} .** Este número de onda fue elegido por su dependencia clara con la temperatura superficial y su escasa dependencia del perfil de temperatura y de H₂O. Esto nos permite eliminar el efecto de la temperatura superficial. Para esta corrección, se ha construido una función que relaciona el valor de la radiancia en este número de onda en función de la temperatura superficial

(ecuación 4.12). Así se calcula la radiancia en este número de onda si la temperatura superficial fuese la del modelo estándar.

$$\Delta_{rad} = 6.93 - 0.0608T_s^a + 0.0001389(T_s^a)^2 \quad (4.12)$$

donde Δ_{rad} es el incremento de la radiancia en 1136 cm^{-1} respecto al modelo atmosférico estándar y T_s^a es la temperatura superficial.

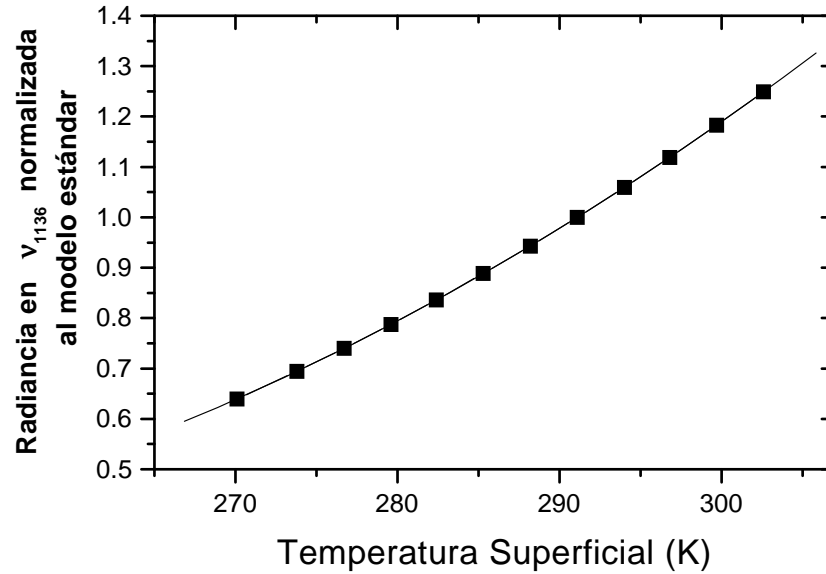


Figura 4.24: Radiancias normalizadas al modelo estándar. Número de onda 1136 cm^{-1} . Ángulo cenital 85°

3. **Cálculo de la cantidad de agua superficial Γ .** Se ha construido una tabla con las radiancias en 1136 cm^{-1} en función de la cantidad de agua superficial para el perfil de temperatura estándar. Con la radiancia de 1136 cm^{-1} corregida por la temperatura superficial (calculada en el paso anterior), se entra en esta tabla para obtener el valor de la presión parcial superficial. Sin embargo, hay que considerar que este valor de la concentración de H_2O superficial es sólo un valor aproximado, dado que este número de onda es poco sensible a las variaciones de H_2O .

Ajuste de los perfiles de H_2O

Para obtener el perfil vertical de la concentración de H_2O , que se supone lineal con la altura, es necesario calcular la concentración en superficie (ordenada en el origen), además de determinar el ritmo de decrecimiento de la concentración con la altura (pendiente de la recta). Para ello se eligió el número de onda 936 cm^{-1} ,

por ser casi independiente de la temperatura superficial. El método a seguir es el siguiente:

1. Estimación inicial de la pendiente del perfil. Con el valor de la concentración superficial de vapor de agua, calculado previamente, se deduce de la ecuación 4.11, la pendiente del perfil. Sin embargo, éste no es más que un valor aproximado, al igual que la concentración superficial, como se comentó con anterioridad. Ambos datos son valores orientativos a partir de los cuales se seguirá un proceso de búsqueda de valores más exactos.
2. Estimación final del perfil de concentración de H_2O . Se construyó una tabla de la radiancia en $\bar{\nu} = 936\text{cm}^{-1}$ en función de pares de valores de concentración superficial y pendiente del perfil ($[\text{H}_2\text{O}]_0, \Gamma$). Si el valor de la radiancia medida en $\bar{\nu} = 936\text{cm}^{-1}$, no coincide con el de la tabla, el valor de la tabla que más se aproxime, y que esté en un entorno del anterior, nos dará el par ($[\text{H}_2\text{O}]_0, \Gamma$) definitivo.

Ajuste de los perfiles de temperatura

Para el ajuste del perfil de temperatura se utiliza el número de onda $\bar{\nu} = 974\text{cm}^{-1}$. Este número de onda ha sido seleccionado por ser sensible a las variaciones de temperatura en altura.

Previamente se ha construido una tabla de valores de radiancia en $\bar{\nu} = 974\text{cm}^{-1}$ en función de valores ($[\text{H}_2\text{O}]_0, \Gamma, T^a_s, \gamma$). Ya determinados los valores $[\text{H}_2\text{O}]_0, \Gamma, T^a_s$, los valores de la radiancia en ese número de onda que más se aproximen al medido, proporcionarán el valor de la pendiente del perfil de temperatura (γ) buscado.

Aplicación del método

El método explicado en el apartado anterior ha sido aplicado a varios espectros, algunos de ellos experimentales y otros simulados a partir de distintos modelos de atmósfera. A continuación se exponen los resultados obtenidos con los espectros simulados. Posteriormente se hablará de los obtenidos de las medidas experimentales.

Para los espectros simulados, los perfiles de presión y concentración de los principales componentes gaseosos de la atmósfera corresponden al modelo 1976 U.S Standard, a excepción del perfil de concentración de vapor de agua y de temperatura, que fueron variándose de un modelo a otro. De los espectros así simulados, se seleccionaron las radiancias en los números de onda elegidos y se aplicó el método para obtener los parámetros que determinan los perfiles de vapor de agua y temperatura (valores en superficie y pendiente de los perfiles). A continuación se simularon

las radiancias correspondientes a los perfiles obtenidos del ajuste. En la figura 4.25 pueden apreciarse las diferencias entre las radiancias correspondientes al perfil de vapor de agua Subartic Summer y del modelo simulado a partir de los valores de ajuste obtenidos por el método. Claramente, el modelo de perfil lineal de vapor de agua en los tres primeros kilómetros, reproduce con bastante fidelidad la radiancia correspondiente al perfil real.

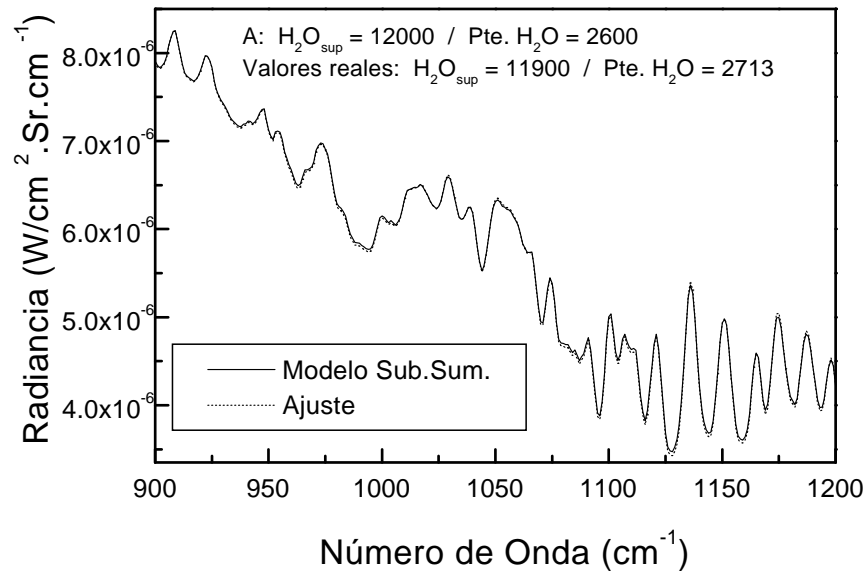


Figura 4.25: Radiancias correspondientes al perfil de H_2O Subartic Summer y al obtenido al aplicar el método. Ángulo cenital 85°

Para comprobar la bondad del modelo de perfil lineal de temperatura en los 10 primeros kilómetros, se aplicó el método a la radiancia simulada de un modelo de atmósfera con perfiles de temperatura y vapor de agua tomados del modelo Midlatitude Winter (el resto de los perfiles pertenecen al modelo 1976 U.S. Standard). Este modelo fue elegido porque la concentración de agua a lo largo de todo el perfil es menor y, por tanto, es más sensible a las variaciones de temperatura. La figura 4.26(a) muestra la radiancia correspondiente al perfil real y al ajuste sólo del perfil de H_2O , en 4.26 (b) se compara con la del ajuste de los perfiles de vapor de agua y temperatura. De esta forma queda patente la necesidad de considerar no sólo los valores superficiales, sino su variación en altura. Aunque el error que se observa al ajustar sólo el perfil de agua, se reduce considerablemente cuando se ajusta el de temperatura, queda un pequeño error residual. Este error final es del orden, en 1024 cm^{-1} , de la diferencia que produciría en la radiancia una variación en la cantidad de ozono del 5 % entre 0 y 10 km. Conviene resaltar que este error es el producido en condiciones más desfavorables, que se producen cuando la concentración de vapor de agua es baja y la sensibilidad al perfil de temperatura es mayor. La figura 4.27

es equivalente a la 4.26 (b), pero ahora los perfiles de vapor de agua y temperatura pertenecen al modelo Midlatitude Summer. Efectivamente, la diferencia entre las radiancias simuladas con el perfil real y el obtenido con el método, es mucho menor por la presencia de más vapor de agua en la atmósfera en el caso de este modelo.

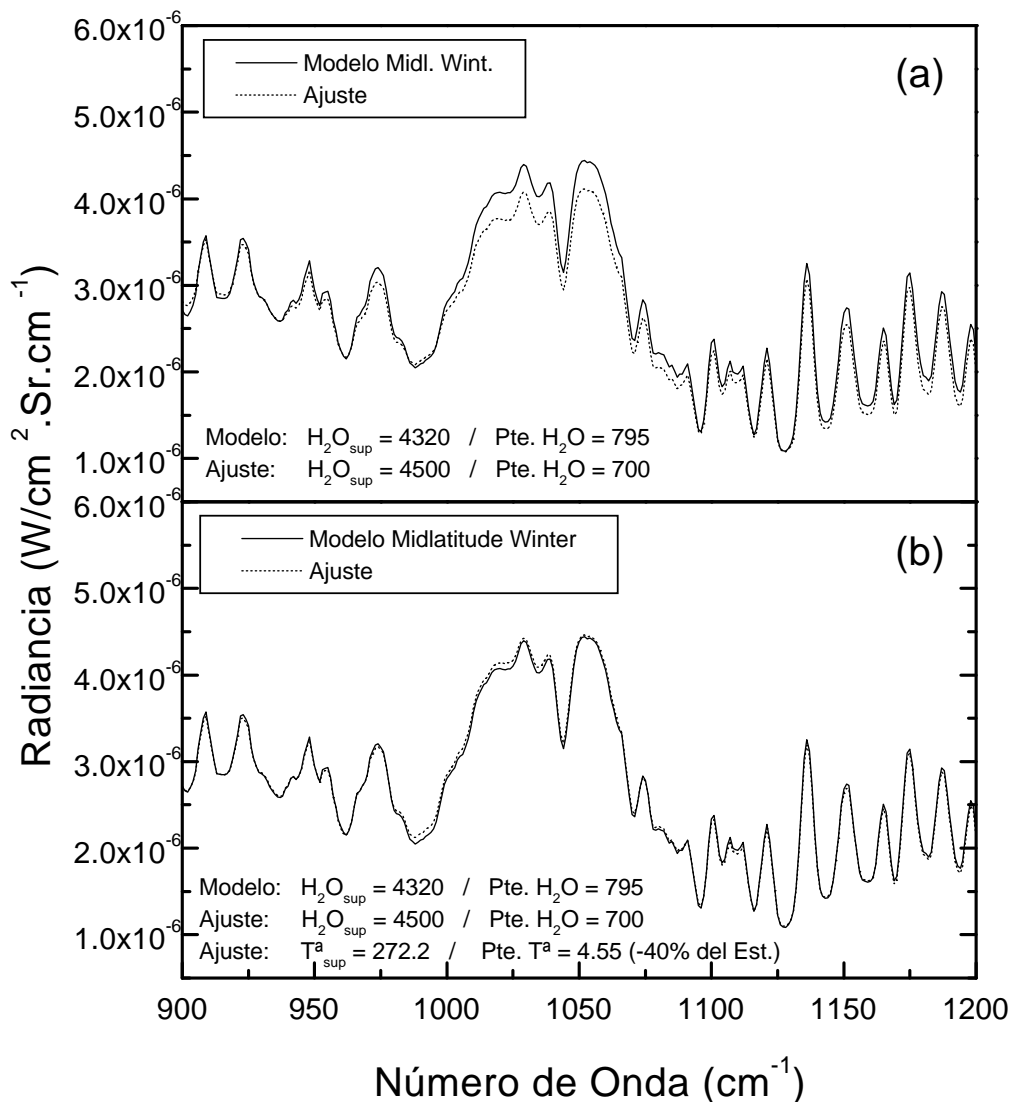


Figura 4.26: Radiancias correspondientes al perfil de H₂O Midlatitude Winter y al obtenido al aplicar el método sólo al perfil de H₂O (a) y al considerar también el de temperatura (b). Ángulo cenital 85°

También se ha aplicado el método a varios espectros experimentales medidos entre el 29/07/97 y el 31/07/97 en la estación de sondeos atmosféricos "El Arenosillo" (Huelva), perteneciente a la División de Ciencias del Espacio (Dpto. de Teledetección y Aeronomía) del Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial (INTA). Estos espectros fueron medidos a varias horas y en diferentes días. Mediante el

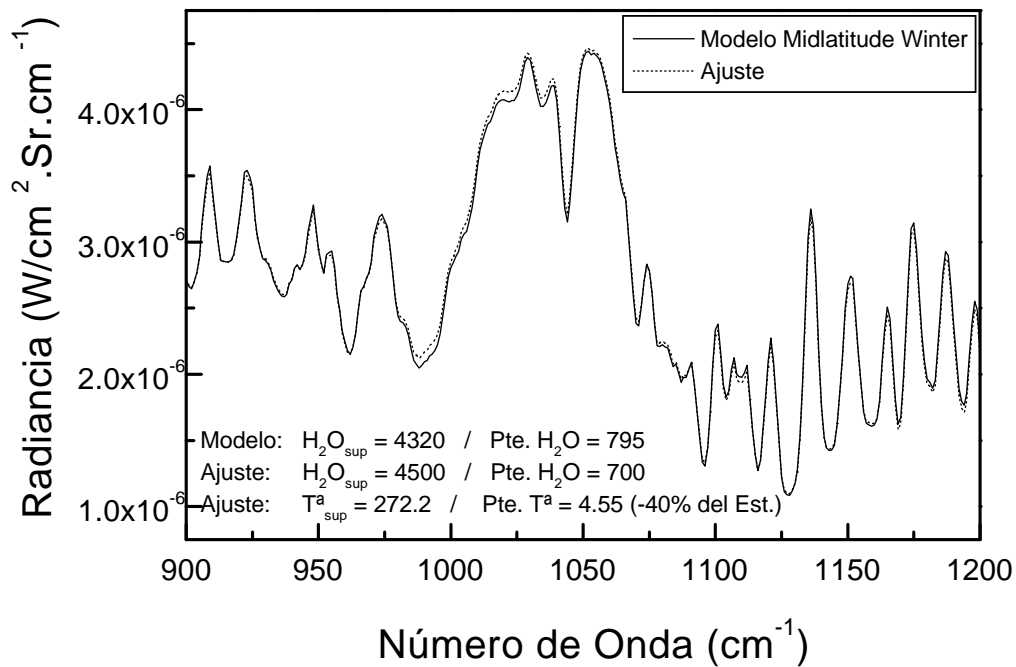


Figura 4.27: Radiancias correspondientes al perfil de H_2O Midlatitude Winter y al obtenido al aplicar el método al perfil de H_2O y de temperatura. Ángulo cenital 85°

método, se ha obtenido la temperatura y la concentración de H_2O en superficie. Estos valores se han comparado con los valores medidos por la estación meteorológica en el momento de la adquisición de los espectros. En la tabla 4.5 se muestran tres ejemplos correspondientes a distintos días y horas del día.

El análisis de estos resultados pone de relieve que, a pesar de ser éste un método sencillo para estimar la concentración de H_2O y la temperatura, los valores superficiales obtenidos son bastante aproximados. También se aplicó el método para obtener una estimación de los perfiles, sin embargo, los resultados no pueden ser validados con otro tipo de medidas, al no disponerse de perfiles verticales de H_2O y temperatura del día en que se realizaron las medidas experimentales. No obstante, en la figura 4.28 se presenta el análisis de uno de estos espectros experimentales.

En este ejemplo, se observa que la radiancia simulada con el perfil obtenido con el método no reproduce exactamente el espectro experimental. Esto puede ser debido a varias causas. Con el fin de descartar una mala elección del número de onda, se utilizó $\nu = 1182\text{cm}^{-1}$ para calcular el perfil de temperatura, siguiendo el mismo procedimiento que con $\nu = 974\text{cm}^{-1}$. Aunque el resultado parece mejorar algo en algunos números de onda, en otros empeora. La diferencia mayor se produce en la región espectral donde la emisión de ozono es máxima, lo que podría indicar que efectivamente, la cantidad de ozono total es mayor que la del modelo estándar. Otro motivo podría ser que los perfiles de H_2O y temperatura disten mucho de

Espectro	Día	Hora	Temp. (K)		[H ₂ O] _{medida}		[H ₂ O] _{calculada}	
			Medida	Calculada	H_r	mb	ppmV	mb
R502	30/07/97	10:15	300.2	299.5	53	18.7	17825	18.1
R713	30/07/97	12:26	303.2	299.5	40	17.2	15500	15.7
R902	31/07/97	10:15	301.2	299.5	53	20.6	21700	21.9

Tabla 4.5: Valores superficiales de H₂O y temperatura medidos experimentalmente y calculados con el método. Las medidas experimentales fueron realizadas en la estación meteorológica "El Arenosillo"

ser lineales. Sin embargo, al no disponerse de los perfiles verticales en los días en que se realizaron las medidas no se puede asegurar ninguna de estas posibilidades. Sin embargo, sí se dispone de perfiles de días posteriores, (05/08/97, 10/08/97 y 12/08/97). Estos datos, procedentes de radiosondeos dan una idea de cómo podrían ser los perfiles reales en el momento en que los espectros fueron adquiridos. Como se observa en la figura 4.29, aunque los perfiles de temperatura podrían suponerse lineales, no ocurre lo mismo con los perfiles de vapor de agua.

Las conclusiones que se pueden obtener sobre el desarrollo de este método y su aplicación pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Las variaciones en el perfil vertical de vapor de agua producen cambios en la radiancia en la banda de $9.6 \mu\text{m}$. Estos cambios sólo son significativos cuando las variaciones de H₂O se producen por debajo de los 5 km.
- En los modelos atmosféricos suministrados por el código MODTRAN, el perfil de agua puede ser modelizado por una función lineal de la altura considerando sólo los 3 primeros kilómetros.
- Los cambios en el perfil de temperatura que influyen de forma apreciable en la radiancia se producen por debajo de los 10 km.
- En los modelos atmosféricos proporcionados por MODTRAN, el perfil de temperatura puede ser modelizado por una función lineal de la altura considerando sólo los 10 primeros kilómetros.
- Los números de onda seleccionados han sido:
 - 1136 cm^{-1} para una primera estimación de la cantidad de vapor de agua superficial,

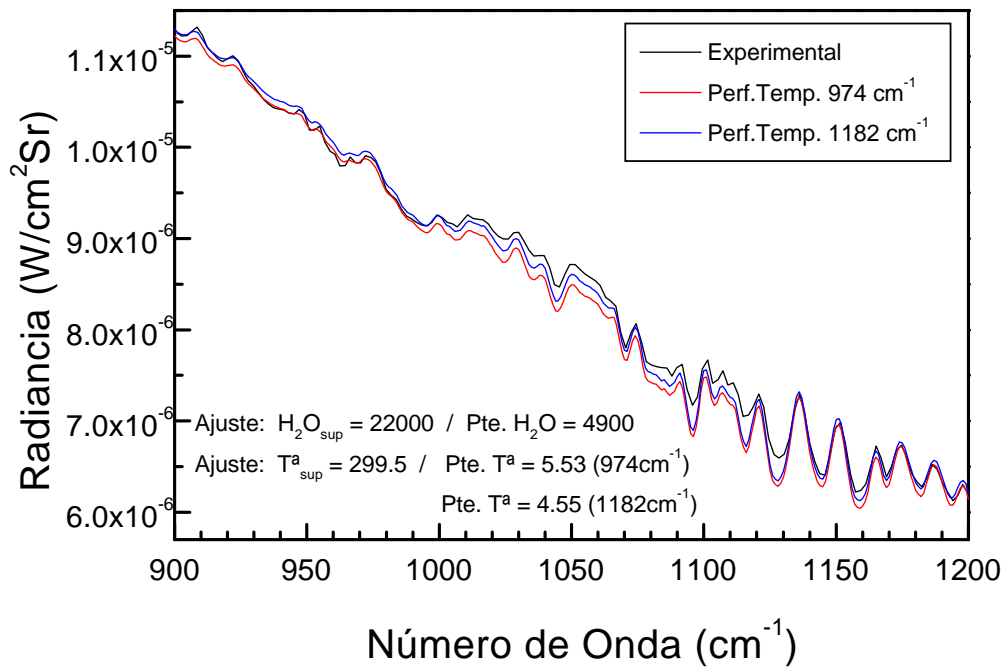


Figura 4.28: Radiancia experimental y radiancias simuladas a partir de los perfiles de H_2O y temperatura obtenidos con el método desarrollado. En la gráfica Perf.Temp. 974cm^{-1} se ha utilizado este número de onda para obtener el perfil de temperatura (análogamente para Perf.Temp. 1182cm^{-1}). Ángulo cenital 85°

- 936 cm^{-1} para el cálculo definitivo de la concentración de vapor de agua en superficie junto con su ritmo de decrecimiento con la altura
 - 974 cm^{-1} para establecer el ritmo de decrecimiento de la temperatura con la altura.
- Estos números de onda son suficientes para determinar las variaciones en los perfiles de temperatura y vapor de agua. Con la información que proporcionan, se pueden simular las radiancias correspondientes a los perfiles obtenidos con un error aceptable para modelos atmosféricos promedio.
 - Cuando el método desarrollado se aplica a espectros experimentales, los valores superficiales obtenidos se aproximan bastante a los medidos con las técnicas habituales. Sin embargo, los perfiles obtenidos no se pueden validar con otras medidas, pero las radiancias simuladas a partir de ellos difieren de la experimental. Esto parece indicar que la parametrización sencilla de los perfiles atmosféricos de temperatura y agua no siempre es suficiente.

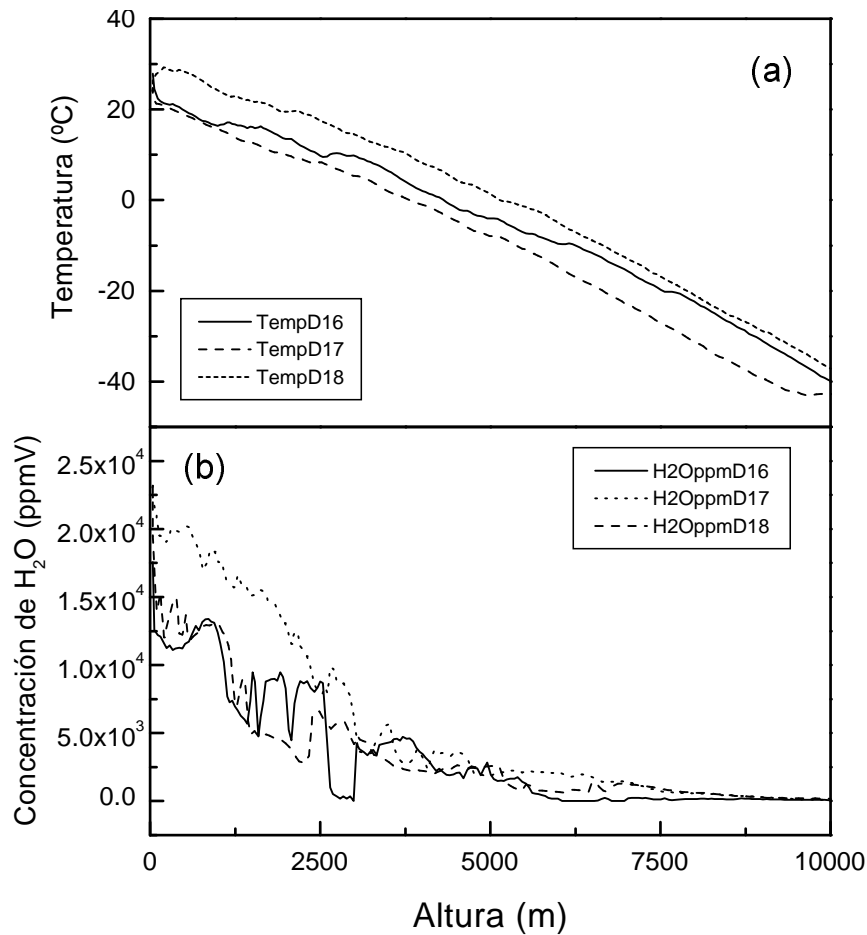


Figura 4.29: *Perfiles verticales de temperatura (a) y de vapor de agua (b), medidos con radiosonda en la estación de sondeos atmosféricos "El Arenosillo"*

4.3 Resolución de la ETR. Métodos de obtención de perfiles atmosféricos

En el apartado anterior se han seleccionado números de onda que proporcionan muy buena información de los perfiles de H₂O y temperatura. Además se ha desarrollado y aplicado un método sencillo para la obtención de perfiles de agua y temperatura, con muy buenos resultados en caso de ser aplicado a modelos de atmósfera promedio. Aunque se ha visto que, aplicado a atmósferas reales, este método podría no ser suficiente. Este hecho parece lógico si se tiene en cuenta que, por ejemplo, en la capa límite planetaria, el perfil de vapor de agua depende de varios factores tales como el grado de humedad del suelo, la insolación, la cobertura nubosa, la profundidad de la capa límite, los movimientos verticales de gran escala, la 'sequedad' del aire por encima de la capa límite y, aún más, de las interaccio-

nes entre estos parámetros [Ek, 1994]. En cuanto al perfil de temperatura, si bien parece seguir una disminución lineal con la altura, en los primeros 4-5 km puede sufrir desviaciones notables (incluso inversiones térmicas) que pueden dar lugar a importantes perturbaciones en la radiancia. Sin embargo, este hecho no invalida la selección de números de onda, sino que deja patente la necesidad de desarrollar un método que no lleve implícito la parametrización de los perfiles atmosféricos, al menos en una forma tan elemental.

4.3.1 Métodos clásicos de obtención de perfiles atmosféricos

La determinación de los perfiles verticales de temperatura y concentración de gases de la atmósfera a partir de medidas radiométricas, es un problema que se ha venido estudiando desde 1958, cuando King [King, 1958] propuso la determinación de estas magnitudes utilizando medidas de la radiancia emitida por la atmósfera a varios ángulos de observación. En 1959, Kaplan sugirió que el mismo cálculo podía realizarse a partir de medidas espectrales de radiancia y a un solo ángulo de observación [Kaplan, 1959]. Las dos técnicas presentan ventajas y desventajas, de modo que un sistema de observación debería hacer uso de las ventajas que ambas ofrecen. Sin embargo, en lo que sí coinciden todas las técnicas propuestas hasta el momento, es en tratar el problema mediante la resolución del problema inverso. Es por esto, que se ha creído necesario hacer al menos un breve esbozo de estos métodos.

Efectivamente, todas estas técnicas requieren la inversión del problema directo, esto es, la inversión de la ecuación de transferencia radiativa (ec. 4.4) que expresa la radiación emitida por la atmósfera en función del estado de ésta. Ahora bien, la inversión de esta ecuación no es una tarea fácil. La principal dificultad reside en su misma naturaleza. Este es uno de los denominados *problemas mal planteados*¹ debido a la no unicidad de la solución: distintos perfiles de temperatura y concentración de gas satisfarían el mismo conjunto de radiancias observadas. La no existencia de solución única se debe no al método utilizado para solución del problema inverso, a las aproximaciones o asunciones, sino al ruido inherente a las medidas experimentales.

Otra dificultad que presenta la inversión del problema directo se debe a la no linealidad de la ecuación de transferencia radiativa (ec. 4.4). Los motivos de esta no linealidad son varios:

1. La transmitancia atmosférica depende de la temperatura a través del coeficiente de transmisión de cada componente gaseoso de la atmósfera.

¹traducción de la expresión "ill-posed problems"

2. La función de Planck depende del número de onda a lo largo de la banda espectral.
3. La función de Planck depende de la banda espectral en que se mide la radiancia.
4. La transmitancia atmosférica depende de la concentración.

Los dos primeros puntos no introducen grandes 'no linealidades' [Rodgers, 1976]. Por tanto, en el caso de los sondeos de temperatura, se puede justificar el ignorar la dependencia de la transmitancia con la temperatura y de la función de Planck con el número de onda dentro de la misma banda. Estas aproximaciones conducen a un problema de inversión lineal con la función de Planck como incógnita. Sin embargo, no puede ignorarse la dependencia de la transmitancia con la concentración. Así, cuando se considera el perfil de concentración de un gas, como el perfil incógnita se encuentra en el exponente, el problema a resolver es una ecuación integral no lineal, cuya inversión y resolución se realiza generalmente mediante métodos de iteración que se apoyan en linealizaciones. La linealización puede conseguirse mediante un desarrollo de Taylor del integrando, se llega así a una ecuación integral de Fredholm de primera clase (ec. 4.13) [Schimpf, 1997].

$$g(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} K(\bar{\nu}, z)f(z)dz \quad (4.13)$$

donde g representa los datos observados, K es el núcleo o función de peso, y $f(z)$ es la función incógnita.

Ahora, el principal problema que se presenta es el de la inestabilidad, es decir, la extrema sensibilidad de la solución con respecto a perturbaciones en los datos (g) o en el núcleo (K), de forma que los errores experimentales en las medidas son notablemente amplificados. Esta característica es propia de las ecuaciones integrales de Fredholm y está relacionada con el efecto de suavizado que se produce en el perfil $f(z)$ en su integración con el núcleo K , especialmente cuando hay una superposición significativa de las funciones de peso. Este 'suavizado' se corresponde con una pérdida de información debida al propio proceso de medida y ha de compensarse de alguna forma. Los métodos tradicionales han venido utilizando la llamada 'información a priori' sobre los perfiles incógnita para compensar esta pérdida de información [Rodgers, 1976].

Para resolver los problemas que se plantean en la inversión y resolución de la ecuación de transferencia radiativa, se han propuesto muchos métodos: resolución por mínimos cuadrados, para lo que se requiere una parametrización previa de los perfiles que se quieren determinar, y métodos iterativos, útiles en la resolución de ecuaciones no lineales, pero que corren el riesgo de converger a una solución exacta pero no a una solución correcta y óptima. En la actualidad, los métodos más utilizados son los llamados *métodos de regularización* que buscan una solución significativa

mediante la introducción de 'información a priori' que estabiliza la inversión. En cualquier caso, el primer paso en la resolución es la discretización de la ecuación integral de Fredholm (ec. 4.13).

Discretización:

En la resolución del problema inverso se encuentran dos tipos de discretización: la de los datos medidos y la de la solución. De esta forma, la resolución de la ecuación integral se convierte en un sistema de ecuaciones lineales $\mathbf{g} = \mathbf{A}\mathbf{f}$, donde $\mathbf{g} = g(\bar{\nu}_i)$ es un vector m -dimensional formado por las medidas, \mathbf{A} es una matriz $m \times n$ y $\mathbf{f} = f(z)$ es el vector incógnita n -dimensional que representa el perfil de concentración. Debido a que el número de observaciones m , supera al número de puntos de cuadratura n y a que los datos están contaminados con ruido, el problema se convierte en un problema de minimización:

$$\min_f \|\mathbf{A}\mathbf{f} - \mathbf{g}\| \quad (4.14)$$

Una mayor discretización (n mayor), conduce a una mayor similitud entre las filas de \mathbf{A} y por tanto a un sistema lineal peor condicionado. Además la presencia de sólo un número limitado de números de los datos observados, introduce una ambigüedad en el proceso de resolución.

Descomposición en valores singulares:

Para continuar con el procedimiento, se introduce una descomposición en valores singulares de la matriz \mathbf{A} .

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{V}^T = \sum_{i=1}^r \sigma_i \mathbf{u}_i \mathbf{v}_i^T \quad (4.15)$$

donde \mathbf{U} y \mathbf{V} son matrices unitarias formadas por las columnas de los vectores singulares \mathbf{u}_i ($i = 1, \dots, m$) y \mathbf{v}_i ($j = 1, \dots, n$). Estos vectores singulares se corresponderían con las autofunciones en las que se podría descomponer el núcleo K [Wing, 1991]. La matriz diagonal \mathbf{S} de rango $r \leq \min(m, n)$, está formada por los valores singulares σ_i tales que $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \sigma_r > 0$. Utilizando 4.14 y 4.15 se llega a la expresión del perfil buscado en función de los datos experimentales 4.16.

$$\mathbf{f} = \sum_{i=1}^r \frac{\mathbf{u}_i^T \mathbf{g}}{\sigma_i} \mathbf{v}_i \quad (4.16)$$

Las contribuciones correspondientes a pequeños valores singulares con vectores \mathbf{v}_i singulares que oscilan fuertemente, distorsionan la solución. Una forma de estabilizar la inversión es despreciar estas contribuciones truncando la solución.

Sin embargo, si el nivel de truncamiento es demasiado pequeño, el perfil no es representado adecuadamente. Por otro lado, si es demasiado grande, las oscilaciones dominan la solución. Frente a esta solución del problema de la estabilidad se ha propuesto la solución por regularización.

Solución por regularización

Como ya se ha comentado, los métodos de regularización introducen información adicional sobre la solución. Las condiciones se imponen a través de un operador \mathbf{L} . Una restricción puede ser, por ejemplo, $\min \|L(f - f_0)\|^2$, donde f_0 es una estimación de la solución a priori. El operador puede ser una matriz representación de la primera o segunda derivada, e incluso, la matriz identidad.

A través de un multiplicador de Lagrange, se puede combinar la restricción que contiene la información a priori con la ecuación 4.14 (regularización Phillips-Tikhonov, [Phillips, 1962], [Tikhonov, 1963]). Se obtiene así una generalización de la ecuación 4.14:

$$\min_f (\|\mathbf{A}\mathbf{f} - \mathbf{g}\|^2 + \lambda^2 \|\mathbf{L}\mathbf{f}\|^2) \quad (4.17)$$

La solución de la ecuación 4.17 viene dada por:

$$\mathbf{f}_\lambda = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda^2 \mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{g} \quad (4.18)$$

Cuanto mayor es el parámetro de regularización λ , más suavizada resulta la solución pero, en este caso, son peores los residuos y viceversa. Para determinar el valor óptimo de λ , habría que calcular la ecuación 4.18 para varios valores del parámetro y ver cual de ellos proporciona mejores resultados. Una forma de evitar el cálculo repetido de λ es hacer una descomposición en valores singulares de la ecuación 4.18, lo que se denomina *descomposición en valores singulares generalizada* (GSVD) de la matriz:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \lambda \mathbf{L} \end{pmatrix}$$

La descomposición en valores singulares generalizada de la matriz \mathbf{A} ($m \times n$) y la matriz \mathbf{L} ($p \times n$) es:

$$\mathbf{A} = \tilde{\mathbf{U}} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{X}^{-1} \quad \mathbf{L} = \tilde{\mathbf{V}} \mathbf{M} \mathbf{X}^{-1} \quad (4.19)$$

donde $\tilde{\mathbf{U}}$ y $\tilde{\mathbf{V}}$ son matrices unitarias $m \times m$ y $p \times p$ respectivamente y \mathbf{X} es una matriz $n \times n$ no singular, cuyas columnas son vectores independientes que tienen

propiedades similares a las de los vectores \mathbf{v}_i de la matriz convencional \mathbf{V} . Las matrices $\tilde{\mathbf{S}}$ y \mathbf{M} tienen una estructura diagonal de bloque de la forma:

$$\begin{pmatrix} \text{diag}(\alpha_i) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I}_{n-p} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

La solución para cualquier λ viene dada por:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i=1}^p \frac{\gamma_i^2}{\gamma_i^2 + \lambda_i^2} \frac{\mathbf{u}_i \mathbf{g}}{\alpha_i} \mathbf{x}_i + \sum_{i=1}^p (\mathbf{u}_i^T \mathbf{g}) \mathbf{x}_i \quad (4.20)$$

donde $\gamma_i = \alpha_i/\beta_i$ siendo $0 \leq \gamma_1 \leq \gamma_2 \dots \gamma_p$ y \mathbf{I}_{n-p} la matriz identidad de orden $n-p$.

La solución regularizada es por tanto una combinación lineal de p vectores \mathbf{x}_i cuya contribución viene dada por los factores ϕ_i y si $p < n$, un conjunto de $p-n$ vectores que abarcan el espacio nulo de la matriz \mathbf{L} con los coeficientes de expansión independientes de los factores filtro. Como puede verse, la regularización introduce unos factores filtro $\phi_i = \sigma_i^2/(\sigma_i^2 + \lambda_i^2)$ que eliminan los componentes de alta frecuencia. La cantidad de información tomada de la medida y de la constante, está determinada por el parámetro λ . El parámetro de regularización debería estar en el intervalo comprendido por los valores singulares generalizados, es decir, entre γ_1 y γ_p . Para su determinación se han propuesto varios métodos que se apoyan, bien en la experiencia de la obtención de otros perfiles, bien por ensayo y error o bien en otros criterios que parten del estudio del operador \mathbf{L} ([Hansen, 1962]). Sin embargo, el problema sigue sin quedar completamente resuelto: no existe un procedimiento sistemático para encontrar el operador correcto \mathbf{L} .

Otro aspecto que debe ser considerado es el análisis de los errores. El error en los métodos de inversión para la obtención de perfiles verticales atmosféricos a partir de medidas radiométricas, puede considerarse como una contribución de tres componentes independientes ([Rodgers, 1990]):

- El error aleatorio procedente del ruido en las medidas experimentales.
- El error sistemático debido a incertidumbre en los parámetros del modelo directo(entre los que se incluyen los datos a priori), y las tendencias del modelo inverso.
- Error debido a la resolución vertical finita inherente al sistema, que dependerá de la separación entre las funciones de peso y de la anchura del pico de cada una de ellas.

Según esta descomposición del error, su análisis deberá ser llevado a cabo en varias fases. De forma resumida consistirá en:

- Estudio de las funciones de peso y su sensibilidad al error de los parámetros del modelo directo.
- Determinación de las matrices de error debidas al ruido en las medidas y el error cuadrático medio en todos los niveles.
- Estudio de las tendencias del modelo inverso.
- Cálculo de las matrices de error de los parámetros del modelo.

La conclusión de esta breve exposición de estos métodos es clara: la aplicación de estas técnicas de inversión para la obtención de perfiles verticales atmosféricos, es un proceso que, aunque útil, es complicado, largo y de elevado coste computacional. Es más, no sólo es complicada su resolución, sino el análisis de los errores. Incluso hay conceptos, como el de resolución del perfil, en cuya definición no hay consenso. También se presentan problemas conceptuales, por ejemplo respecto a la relación entre el perfil obtenido y el real, en la correlación de los errores en distintos niveles o el efecto producido por la información a priori en la solución [Rodgers, 1990]. Por último, es importante señalar que, el resultado puede depender de los métodos utilizados y, aún más, de las condiciones a priori introducidas.

De esta discusión se desprende que, el desarrollo de nuevos métodos para la obtención de perfiles atmosféricos a partir de medidas radiométricas, sería de gran valor tanto para la teledetección por satélite como para los sistemas desde tierra.

4.3.2 Aplicación de Redes Neuronales para la obtención de perfiles atmosféricos

Como ya se ha visto en el apartado anterior, los métodos matemáticos clásicos de inversión de ecuaciones, adquieren una complejidad considerable al ser aplicados al problema de la inversión de la ecuación de transferencia radiativa. La principal característica de la ecuación que lleva a esta complejidad es su carácter fuertemente no lineal. Dadas las grandes posibilidades que las técnicas con redes neuronales ofrecen en la resolución de problemas no lineales ([Rumelhart, 1986]), estas técnicas se están imponiendo frente a los métodos clásicos de resolución de la ecuación de transferencia radiativa, tanto en el problema directo [Rieu, 1996], como en su inversión.

Un ejemplo es su aplicación a la obtención de perfiles de temperatura y vapor de agua a partir de medidas de microondas [Solheim, 1998], [Cabrera, 1994]. Otro ejemplo de la aplicación de esta técnica es la obtención de variables termodinámicas atmosféricas a partir de datos de medidas infrarrojas en la banda de 9.6 μm del TIROS Operational Vertical Sounder (TOVS) a bordo de la serie de satélites

NOAA [Escobar-Munoz, 1993], [Chaboureau, 1998]. Los resultados obtenidos con redes neuronales han sido comparados con los obtenidos mediante métodos iterativos newtonianos y métodos estadísticos bayesianos y de regresión.

Se ha encontrado que los resultados son al menos comparables y superiores y más precisos en bastantes casos. Este hecho se ha atribuido a que la metodología de las redes neuronales no parte de ninguna suposición sobre la física del problema (la física está en los datos). Por el contrario, los métodos clásicos necesitan hacer suposiciones sobre los modelos físicos y no pueden describir los fenómenos complejos que se producen realmente. De cualquier modo, una de las ventajas que se apuntan es el menor coste computacional (de 37000 operaciones por iteración de un método de esquema estadístico iterativo a 3200 con una red neuronal). Esta característica permitiría incluso el procesamiento de los datos en tiempo real. Por último habría que destacar que los requerimientos para el almacenaje de la información son también muy bajos.

Todas estas ventajas han sido ya contrastadas con medidas desde satélite, pero no se han estudiado a medidas FTIR realizadas desde la superficie. Las ventajas que en principio ofrece esta técnica para las medidas desde satélite han sido el motivo para seleccionar el método de redes neuronales como herramienta matemática con la que obtener perfiles verticales a partir de medidas radiométricas desde la superficie.

Introducción a las redes neuronales artificiales.

En esta sección se va a explicar brevemente la metodología de las redes neuronales y posteriormente se aplicará sobre datos radiométricos en infrarrojo. Es importante destacar, que no se pretende explicar exhaustivamente el método de redes neuronales, ya que se utilizará simplemente como una herramienta matemática; sólo se busca aclarar algunos conceptos básicos. El objetivo de esta parte es hacer un estudio preliminar sobre la aplicabilidad del método a la obtención de perfiles a partir de medidas desde la superficie.

Una red neuronal artificial es un sistema de procesamiento de datos que intenta simular las funciones computacionales de la red nerviosa del cerebro humano. Se caracteriza porque goza de propiedades como:

- la capacidad de aprendizaje
- la tolerancia a fallos
- la capacidad de aproximación a partir de ejemplos
- la degradación lenta del funcionamiento del sistema ante fallos de neuronas individuales

Estas cualidades hacen a las redes neuronales especialmente interesantes para representar procesos tales como la clasificación y reconocimiento de patrones, asociación de datos, agrupamiento a partir de clases, generalización y extrapolación de relaciones numéricas, optimización, predicción y control. Por esto han sido aplicadas para resolver problemas tan dispares como el reconocimiento de imagen o voz, comprensión y análisis de datos, robótica, etc

En general, existen unos criterios para dilucidar si la resolución de un problema mediante redes neuronales es factible y ventajosa:

- No es posible plantear el problema en forma de ecuaciones y dar una solución a éste mediante un algoritmo o reglas de decisión. O bien existen soluciones convencionales, pero éstas sean complejas o no completamente satisfactorias.
- Existe evidencia de que entre las variables medibles hay un tipo de correlación o dependencia, aunque no pueda expresarse más que de forma ambigua.
- Se dispone de una amplia base de datos representativos del proceso que se quiere emular.

Atendiendo a estos criterios, el problema a resolver (la obtención de perfiles de concentración) sería susceptible de ser afrontado por medio de redes neuronales, ya que se sabe que existe una correlación entre los perfiles y las radiancias medidas (ecuación de transferencia radiativa), si bien su inversión es complicada, y se podría disponer de una base amplia de perfiles atmosféricos y radiancias.

Los elementos constitutivos de una red neuronal son las neuronas artificiales. El proceso que sigue una neurona es el siguiente:

- Recibe un conjunto de señales de entradas procedentes del mundo exterior o de otras neuronas.
- Las señales de entrada se reciben a través de unas conexiones, las cuales tienen un número real asociado llamado peso.
- Procesa la información recibida, mediante una serie de operaciones simples.
- Emite una señal de salida como respuesta a las señales de entrada.

En la figura 4.30 se representa de forma esquemática, este proceso.

$$NET = X_1 * w_1 + X_2 * w_2 + \dots + X_n * w_n + U = \sum_{i=1}^n X_i * w_i + U \quad (4.21)$$

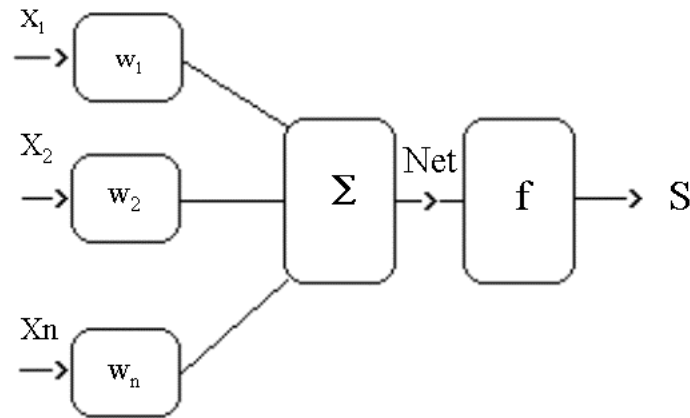


Figura 4.30: Esquema del funcionamiento de una neurona artificial.

donde X_1, X_2, \dots, X_n son la entrada, w_1, w_2, \dots, w_n los pesos, f la denominada *función de activación*, U el umbral y $S = f(\text{NET})$ la salida [Galván, 1999].

Una red de neuronas consiste en un conjunto de neuronas artificiales conectadas entre sí mediante unas conexiones (figura 4.31). Estas conexiones o sinapsis tienen números reales asociados, llamados pesos sinápticos. Las neuronas generalmente están dispuestas en capas de distintos niveles, de ahí que se denominen redes multicapa. La primera capa, a la que llegan las entradas X_i , se denomina *capa de entrada*, ésta procesa y transmite la información a la siguiente capa *capa oculta*, que a su vez la procesa y transmite a la siguiente. La última capa se denomina *capa de salida*. Cada neurona se enlaza con las de las capas precedente y subsiguiente a través de las sinapsis. La información (o excitación) que llega una neurona es multiplicada por el peso sináptico, distinto según la neurona de la capa de entrada o precedente, distintos a su vez para cada una de las neuronas de la capa oculta o de salida. El procesamiento de la información consiste en sumar las excitaciones que llegan de la capa precedente multiplicadas por el peso sináptico correspondiente; al resultado se le aplica la denominada *función de transferencia*. El resultado es la salida de la neurona en cuestión. Así pues, las neuronas de cada capa reciben la misma información de la capa precedente, pero la procesan de forma independiente y se la transmiten a la siguiente. Este proceso se esquematiza en la figura 4.31.

En el proceso llamado *aprendizaje supervisado*, se presenta a la red un par (entrada, salida) denominado *patrón de entrenamiento*. Durante el aprendizaje, la red de neuronas, sigue un proceso iterativo en el que, modificando en cada iteración los pesos sinápticos, tenderá a que la salida producida por la red se asemeje cada vez más a la salida dada en el patrón de entrenamiento. Se determinan así los errores a la salida de la red y se propagan hacia atrás a las neuronas de la capa oculta. La ley de aprendizaje que se sigue es la del método del gradiente del error. Para un estudio detallado de los algoritmos empleados en el aprendizaje por retropropagación ver

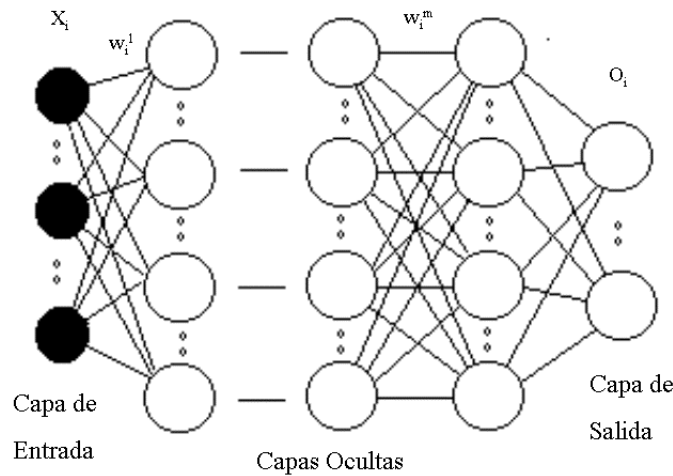


Figura 4.31: Esquema del funcionamiento de red de neuronas artificiales.

[Anthony, 1999].

Aplicación a la obtención de perfiles de ozono a partir de medidas radiométricas

El objetivo de la aplicación del método basado en redes neuronales es obtener perfiles verticales de ozono a partir de medidas radiométricas en la banda infrarroja de 9.6μ . De esta forma, se podrán calcular perfiles de ozono a partir de los espectros obtenidos con el espectrorradiómetro apuntado hacia la atmósfera a diferentes ángulos de inclinación.

El primer paso para la aplicación del método es elaborar un conjunto de pares (entrada, salida) que conformen el conjunto de patrones de entrenamiento con que se entrena la red de neuronas. Como entrada se utilizarán datos de radiancia en diferentes números de onda y ángulos de observación. Como salida se utilizarán datos de concentración de ozono. Los datos de salida se han obtenido de los sondeos realizados entre los días 15/06/99 y 15/07/99 en Nashville (Tennessee, USA) [Website, 6]. Los datos de entrada proceden de las radiancias simuladas con el código de simulación PCModwin3 a partir de los perfiles de temperatura, humedad relativa y ozono procedentes de los sondeos de Nashville. En la figura 4.32 se muestran a modo de ejemplo los perfiles verticales de temperatura, humedad relativa y concentración de ozono para el día 15/06/99.

En los modelos de atmósfera utilizados en las simulaciones con el código PCModwin3, se han utilizado los perfiles atmosféricos del modelo 1976 U.S. Standard para todos los gases excepto para la humedad relativa, el ozono y para perfil de temperatura que, como ya se ha indicado, se han utilizado los perfiles de Nashville. La atmósfera se ha dividido en 32 capas homogéneas de espesor 0.5 km entre 0 a

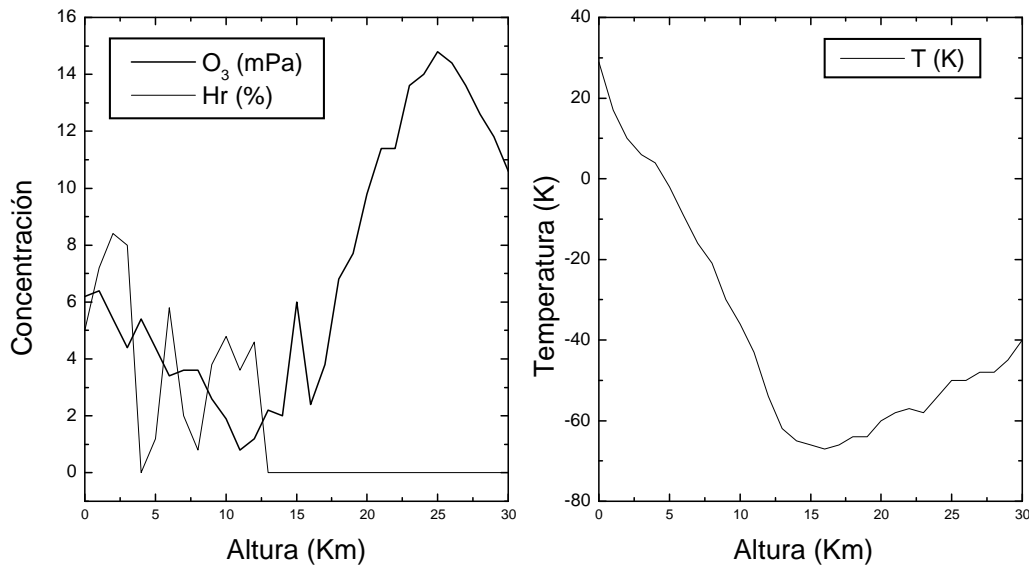


Figura 4.32: *Perfiles verticales de temperatura (K), humedad relativa (%) y concentración de ozono (mPa) del día 15/06/99. Nashville, USA*

10 km, de 1 km entre 10 y 15 km y de 2.5 km entre 15 y 30 km. Los perfiles no se extienden por encima de 30 km debido a que algunos de los sondeos no sobrepasan esta altura y a que, como ya se vio en el estudio teórico de la banda, la contribución de esta parte de la atmósfera es ya casi despreciable. La región espectral simulada comprende desde 900 a 1200 cm^{-1} y está generada a una resolución de 4 cm^{-1} .

En los patrones de entrada no se han incluido las radiancias de todos los números de onda de la banda. Como ya se ha mencionado anteriormente, la resolución del perfil que se puede obtener, viene determinada por la anchura de la función de peso de cada número de onda y de la separación entre las funciones correspondientes a cada uno de ellos. El incluir en los patrones de entrada la radiancia en más números de onda, no mejora necesariamente el resultado si sus funciones de forma asociadas no presentan máximos a alturas diferentes y estos no quedan bien separados. Un ejemplo puede verse en la figura 4.7, en la que dos números de onda muy próximos 1024 y 1028 cm^{-1} , tienen funciones de peso muy parecidas y, consecuentemente, proporcionan información casi idéntica.

En apartados anteriores (4.2.2 y 4.2.3), se ha demostrado que se puede obtener información de distintos niveles de la atmósfera utilizando varios números de onda y distintos ángulos de observación. Con el fin de seleccionar números de onda y ángulos de observación que proporcionen información lo más amplia e independiente posible (funciones de forma lo más distintas posible), se ha generado un conjunto de funciones de peso en varios números de onda (994 , 1006 , 1024 , 1045 y 1127 cm^{-1}) a distintos ángulos de observación: 0 , 5 , 15 , 25 , 35 , 45 , 55 ,

65, 75, 85 y 90°. Aunque en el estudio teórico previo ya se analizaron algunos de estos casos, se ha extendido el conjunto a ambos lados de la banda de emisión del ozono y a más ángulos de observación para analizar de forma más exhaustiva las combinaciones posibles. Algunas de las funciones de peso asociadas al ozono que se han calculado, se muestran en la figura 4.33. No se han representado los ángulos cenitales intermedios para mayor claridad del gráfico. Las gráficas para los números de onda 1045 y 1127 cm^{-1} se han omitido por ser parecidas a las de 1006 y 994 cm^{-1} respectivamente. Una diferencia a destacar es que los máximos en altura son más estrechos para 1045 cm^{-1} que para 1006 cm^{-1} . Otra diferencia importante reside en que la contribución relativa del máximo en superficie respecto al máximo en altura es mucho menor para 1127 cm^{-1} que para 994 cm^{-1} . Según se varía el ángulo cenital, las funciones de forma cambian. Para todos los ángulos este cambio es mayor cuando los ángulos cenitales son mayores. Para estos mismos ángulos, la contribución relativa del primer máximo es mayor y el segundo máximo se produce a alturas más bajas, como ya se apuntó en el estudio teórico (subsección 4.2.3).

Siguiendo el criterio de seleccionar las funciones de peso lo más diferentes posibles, para que proporcionen información independiente, y atendiendo a las funciones de peso calculadas, se han seleccionado, como entradas para los patrones de entrenamiento, las radiancias en los siguientes números de onda y ángulos cenitales:

- 994 cm^{-1} : 5 y 85°
- 1006 cm^{-1} : 75°
- 1024 cm^{-1} : 5, 75, 85 y 90°
- 1045 cm^{-1} : 5 y 75°
- 1127 cm^{-1} : 75 y 85°

Sin embargo, como quedó demostrado en las secciones 4.2.4 y 4.2.5, la influencia de los perfiles de temperatura y de vapor de agua, en la radiancia total de los números de onda seleccionados para la medida de ozono, es inevitable. Por este motivo, en los patrones de entrenamiento se han incluido las radiancias en los números de onda seleccionados para determinar los perfiles de vapor de agua y temperatura. De este modo se aporta información sobre la cantidad de radiancia que es debida a variaciones en estos perfiles y no tiene su origen en variaciones del perfil de ozono. Los números de onda seleccionados son:

- 936 cm^{-1} : 5, 75, 85 y 90°
- 974 cm^{-1} : 5, 75, 85 y 90°

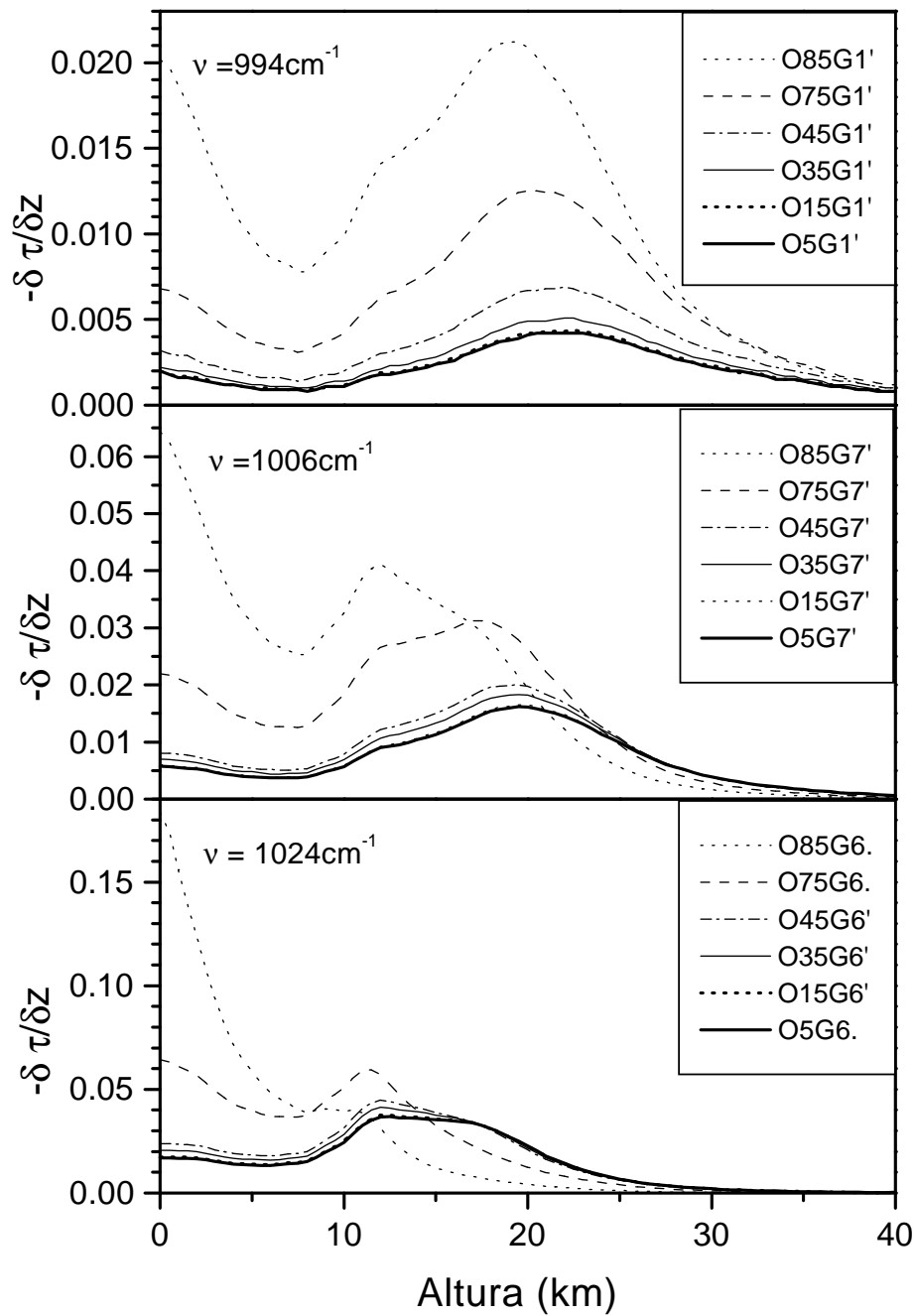


Figura 4.33: Funciones de forma para varios ángulos cenitales (85, 75, 45, 35, 15 y 5°) y varios números de onda (994, 1006 y 1024 cm^{-1}).

- 1136 cm^{-1} : 5, 75, 85 y 90°

Las 23 radiancias así seleccionadas constituyen la entrada de cada patrón de entrenamiento.

Dado que la anchura de las funciones de peso no permite resolver los

perfiles verticales con mucha resolución, se ha decidido dar como salidas concentraciones de ozono integradas en niveles de 5 km de espesor. Además se ha considerado la radiancia integrada entre 0 y 1 km debido a la importancia de los procesos y variaciones que tienen lugar en este primer kilómetro, y la especial sensibilidad de las medidas desde superficie a las variaciones en los niveles más superficiales. Según esto las salidas de cada patrón de entrenamiento consisten en la concentración integrada entre:

- 0 - 1 km
- 0 - 5 km
- 5- 10 km
- 10 - 15 km
- 15 - 20 km
- 20 - 25 km
- 25 - 30 km

La arquitectura utilizada es la siguiente:

- 23 neuronas de entrada, que se corresponden con las entradas de cada patrón de aprendizaje (las 23 radiancias seleccionadas)
- 1 capa oculta formada por 30 neuronas
- 7 neuronas de salida, que se corresponden con las salidas de cada patrón de aprendizaje (las 7 concentraciones de ozono integradas en los niveles seleccionados)
- El algoritmo de aprendizaje es de retropropagación estándar (Standard Back-propagation)

De los 27 pares entrada/salida disponibles (radiancias simuladas/perfiles experimentales), se eligieron 25 para el entrenamiento de la red de neuronas. Los otros dos no se incluyeron para utilizarlos como patrones de validación. De esta forma, una vez entrenada la red, se presentan las radiancias correspondientes a estos dos patrones para que la red proporcione los perfiles correspondientes. De la comparación entre el perfil salida de la red y los perfiles reales, se obtiene una estimación del error y de la validez de la aplicación. En la figura 4.34 se muestran los perfiles obtenidos con la red neuronal y los perfiles reales de los dos patrones de validación utilizados (N28 y N32). En el eje de ordenadas se ha representado el valor

de la concentración de O_3 en mPa integrada en 1 km para la primera capa y 5 km para las capas subsiguientes. En la abscisa se representa el nivel superior de cada capa. En esta figura se observa que los perfiles obtenidos a partir de la radiancia mediante el método de redes neuronales, siguen muy bien las variaciones en altura de los perfiles reales.

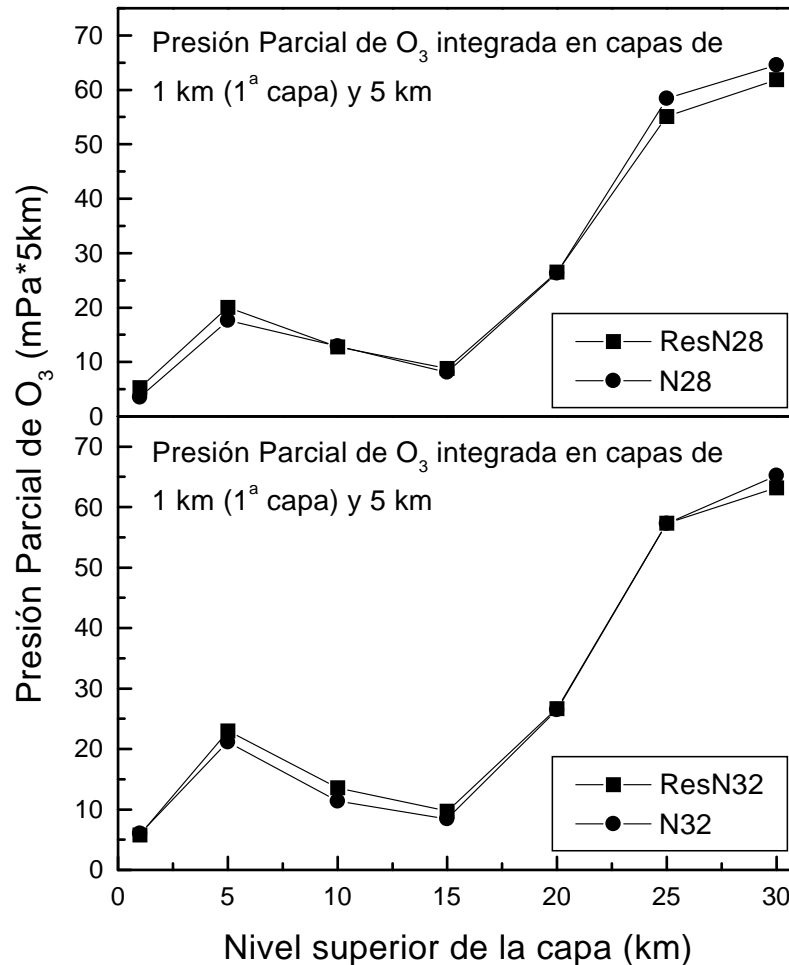


Figura 4.34: Comparación de los perfiles reales y los obtenidos de la radiancia atmosférica mediante el método de redes neuronales para los patrones de validación

El error relativo para estos dos ejemplos se muestra en la figura 4.35. Como puede verse en esta gráfica, el error relativo cometido en los valores integrados en 5 km nunca sobrepasa el 25%. En cuanto a los valores integrados entre 0 y 1 km, el error se encuentra alrededor del 55%. Estos resultados, si bien están afectados en algunas capas por un error considerable, son bastante alentadores si se tiene en cuenta el número de patrones con que se ha entrenado la red. En la bibliografía consultada, [Escobar-Munoz, 1993] y [Chaboureau, 1998] utilizaron más de 1700 patrones de entrenamiento, mientras que en nuestro caso, sólo se dispone de 23

patrones. Por consiguiente, puede considerarse que los resultados que proporciona la red son suficientemente buenos para esperar que, entrenada correctamente, la red pudiera proporcionar resultados tan buenos como en el caso de la teledetección desde satélite. Es necesario destacar que el objetivo de este estudio es determinar la viabilidad de este método para la resolución del problema de la teledetección pasiva de la atmósfera desde la superficie. Por tanto, estos resultados tienen que ser considerados simplemente como resultados preliminares.

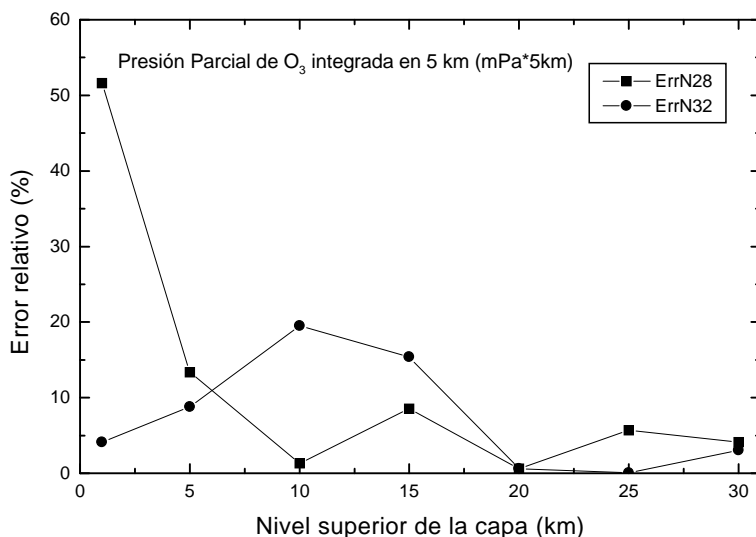


Figura 4.35: *Error relativo en los patrones de validación seleccionados*

No obstante, se han realizado cálculos adicionales con distintas arquitecturas de red y otros patrones de entrada y validación para comprobar cómo afectan a los resultados.

Las diferencias que se introducen al utilizar una red con 15 neuronas en la capa oculta, o dos capas de neuronas ocultas de 30 y 15 neuronas respectivamente, son del orden de un 2% como máximo. Tampoco es superior al 2% la diferencia al considerar patrones de entrenamiento sin las entradas correspondientes a ángulos cenitales de 10° , o al eliminar las radiancias en los números de onda 936, 974 y 1136 cm^{-1} en los ángulos 75° y 5° .

4.4 Conclusiones

Como principales conclusiones de este capítulo pueden destacarse:

- En el estudio teórico de la banda de emisión del ozono centrada en $9.6 \mu\text{m}$, se ha puesto de manifiesto la dificultad de determinar la concentración de este

gas debido a la interferencia con otros gases atmosféricos y al efecto de las variaciones de temperatura.

- En este mismo estudio, se ha demostrado que con una buena selección espectral se puede obtener información de la cantidad de ozono de distintos niveles de la atmósfera. Para ello hay que analizar la radiancia en varios números de onda, seleccionados bajo el criterio de máxima emisión de ozono y mínima de otros gases (CO_2 y H_2O), y a varios ángulos de observación.
- Con un sistema de medida en IR, dotado de 'cierta' resolución espectral y situado en la superficie terrestre, es posible hacer una estimación de la cantidad de ozono en la atmósfera a distintos niveles. Para ello no es necesario emplear 'alta resolución'. Por el contrario, con medidas realizadas en los números de onda seleccionados a una resolución de 4 cm^{-1} , se puede obtener un perfil de moderada resolución vertical.
- A pesar de elegir la ventana de transmisión atmosférica de $8 - 12 \mu\text{m}$, la influencia del perfil de agua y de temperatura en los números de onda seleccionados para la medida de ozono, es inevitable. Esto hace que deba considerarse algún número de onda que introduzca información de estas otras dos variables.
- Para modelos atmosféricos promedio, se ha demostrado que los números de onda seleccionados para determinar la influencia de los perfiles de vapor de agua y temperatura, cumplen su finalidad. De esta forma, a partir de ellos es suficiente considerar parametrizaciones sencillas de los perfiles de atmósfera para poder calcular los parámetros del modelo, es decir los perfiles, correspondientes a una radiancia dada.
- Para modelos más realistas, parecen ser necesarios otros métodos que no necesiten de parametrización alguna.
- Los modelos clásicos de inversión de la ecuación de transferencia radiativa, aunque eficaces, son lentos y complicados. En esta tesis se propone un nuevo método basado en redes de neuronas, aplicado ya al problema de teledetección por satélite. Este nuevo método resulta ser mucho más fácil de implementar y más rápido, pudiendo dar resultados casi en tiempo real. La sensibilidad de las medidas desde tierra a las condiciones atmosféricas de las capas más bajas, hacen de este método una herramienta de gran utilidad para los sondeos de la troposfera y más en concreto de la capa límite planetaria.
- Los resultados preliminares de la aplicación de este nuevo método son muy alentadores, dada la escasez de datos experimentales de que se dispone.

Estos resultados tienen consecuencias muy importantes. Con un equipo sencillo que sólo midiese en los números de onda y en los ángulos cenitales seleccionados, se podría dar una estimación de la cantidad de ozono integrada en varios niveles de 0 a 30 km. Este resultado es importante porque son precisamente en las capas más superficiales donde muchos de los métodos de teledetección de ozono presentan más dificultades. Existe en España tecnología suficiente para construir dicho sistema a partir de sensores y filtros infrarrojos. Estos sistemas sensores, dado su bajo coste, facilitarían la instalación de redes de equipos que mantendrían monitorizada la atmósfera de forma continua, incluso en zonas de difícil acceso. Otra consecuencia, derivada de la anterior, sería la posibilidad de obtener una gran cantidad de datos que sirviesen bien como entradas, bien como validación a modelos atmosféricos de dispersión.

Bibliografía

- [Anthony, 1999] M. Anthony and P.L. Barlett, *Neural network learning : theoretical foundations*. Cambridge University Press (1999).
- [Cabrera, 1994] C.R. Cabrera-Mercader, D.H. Staelin, 'Passive microwave relative humidity retrievals using feedforward neural networks', *IEEE Transactions on geoscience and remote sensing*, **33**, 1995.
- [Chávez, 1994] P.S. Chávez, C.M. Marino, and R.A. Schowengerdt, 'Recent advances in remote sensing and hyperspectral remote sensing', in *Proceedings SPIE*. Edit. por SPIE Optical Engineering Press, **2318**, 1994.
- [Chaboureau, 1998] J.P. Chaboureau, A. Chedin, N. Scott, 'Remote Sensing of the vertical distribution of atmospheric water vapor from the TOVS observations: Method and validation', *Journal of Geophysical Research*, **103**, 8743-8752, 1998.
- [Ek, 1994] M. Ek and L. Mahrt, 'Daytime Evolution of Relative Humidity at the Boundary Layer Top', *Monthly Weather Review*, **122**, 2709-2721, 1994.
- [Escobar-Munoz, 1993] J. Escobar-Munoz, A. Chedin, F. Cheruy, N. Scott, 'Réseaux de neurones multi-couches pour la restitution de variables thermodynamiques atmosphériques à l'aide de sondes verticales satellitaires', *C.R. Acad. Sci. Paris*, **317** Série II, 911-918, 1993.
- [Galván, 1999] I. Galván, 'Curso doctorado sobre redes neuronales' *Univ. Carlos III de Madrid*, Leganés , 1999/2000.
- [Goody, 1989] R.M. Goody and L.Y. Yung, *Atmospheric Radiation. Theoretical Basis*. Oxford University Press, 260 (1989).
- [Hansen, 1962] P.C. Hansen, 'Numerical tools for analysis and solution of Fredholm integral equations of the first kind' , *Inverse Problems*, **8**, 849-872, 1992.
- [Kaplan, 1959] L.D. Kaplan, 'Inference of atmospheric structure from remote radiation measurement' *Journal of Optical Society of America*, **49**, 1004, 1959.

- [King, 1958] J.I.F. King, *Scientific Uses of Earth Satellite*, Ann Arbor, Univ. Mich., 1958.
- [Mégie, 1992] G. Mégie, *Stratosphère et couche d'ozone*, Masson, Paris, 1992.
- [Ontar Corp., 1995] Ontar Corporation, *PcModWin for Windows*. Ontar Corporation, Andover, MA USA, (1995).
- [Phillips, 1962] D.L. Phillips, 'A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind', *J. Ass. Comput. Math.*, **9**, 84-97, 1962.
- [Pougatchev, 1995] N.S. Pougatchev, B.J. Connor and C.P. Rinsland, 'Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak', *J. Geophys. Research*. SPIE Optical Engineering Press, **100**, 16689-16697, 1995.
- [Rieu, 1996] H. Rieu, J. Escobar, N.A. Scott, A. Chedin, 'SSM/T Forward Modelling using neural networks', *J. Quant. Spectrosc. Radiative. Transfer*, **56**, 821-833, 1996.
- [Rodgers, 1976] C.D. Rodgers, 'Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation', *Review of Geophysics and Space Physics*, **14**, 609-624, 1976.
- [Rodgers, 1990] C.D. Rodgers, 'Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements', *Journal of Geophysical Research*, **45**, 5587-5595, 1990.
- [Rumelhart, 1986] D.E. Rumelhart, G. Hinton, R. Williams, 'Learning internal representation by error propagation', *Parallel distributed processing exploring the micro.structure of cognition*, D.E. Rumelhart and J. McClelland ed., MIT Press, 1986.
- [Schimpf, 1997] B. Schimpf and F. Schreier, 'Robust and efficient inversion of vertical sounding atmospheric high-resolution spectra by means of regularization', *Review of Geophysics and Space Physics*, **102**, 16037-16055, 1997.
- [Solheim, 1998] F. Solheim, J.R. Godwin, E.R. Westwater, Y. Han, S.J. Keihm, K. Marsh, R. Ware, 'Radiometric profiling of temperature, water vapor and cloud liquid water using various inversion methods', *Radio Science*, **33**, 393-404, 1998.
- [Spänkuch, 1998] D. Spänkuch, W. Döhler, J. Güldner and E. Schulz, 'Estimation of the amount of tropospheric ozone in cloudy sky by ground-based Fourier transform infrared emission spectroscopy', *Applied Optics*, **37**, 3133-3142, 1998.

- [Thomas, 1993] M.E. Thomas and D. Duncan, *The infrared and electro-optical systems handbook*. SPIE Optical Engineering Press,(1993).
- [Tikhonov, 1963] A.N. Tikhonov, 'On the solution of incorrectly stated problems and method of regularization' , *Dokl. Akad. Nauk SSSR*,**151**, 501-504, 1963.
- [Wang, 1996] J. Wang, G.P. Anderson, H.E. Revercomb and R.O. Knuteson, 'Validation of FASCOD3 and MODTRAN3: comparison of model calculations with ground-based and airborne interferometer observations under clear-sky conditions', *Applied Optics*. SPIE Optical Engineering Press,**35**, 6028-6039, 1996.
- [Wing, 1991] G.M. Wing, *A Primer on Integral Equations of the First Kind*, Society for Industrial and Applied Math, 1991.
- [Website, 1] [http : //www.aero.jussieu.fr/~sparc/SPARCReport1/1.07_Umkehr/1.07_Umkehr.html](http://www.aero.jussieu.fr/~sparc/SPARCReport1/1.07_Umkehr/1.07_Umkehr.html)
- [Website, 2] [http : //www.gbhap.com/fulltext/free/T960002F130.htm](http://www.gbhap.com/fulltext/free/T960002F130.htm).
- [Website, 3] [http : //daac.gsfc.nasa.gov/CAMPAIGN_DOCS/ATM_CHEM/ozone_measurements.html](http://daac.gsfc.nasa.gov/CAMPAIGN_DOCS/ATM_CHEM/ozone_measurements.html).
- [Website, 4] [http : //auc.dfd.dlr.de/GOME/](http://auc.dfd.dlr.de/GOME/).
- [Website, 5] [http : //cimss.ssec.wisc.edu/sounder/profinfo.html](http://cimss.ssec.wisc.edu/sounder/profinfo.html).
- [Website, 6] [http : //www.atmos.uah.edu/atmchem/ozonesonde/sos99/daily_vop.html](http://www.atmos.uah.edu/atmchem/ozonesonde/sos99/daily_vop.html).

Capítulo 5

Aplicaciones a procesos de combustión

5.1 Introducción

Los procesos de combustión han estado íntimamente ligados a la actividad cotidiana del hombre desde la prehistoria con la aparición del fuego. Hoy en día siguen siendo casi en un 95% la fuente principal de energía, además de estar involucrados en muchos procesos industriales. El principal inconveniente que presentan es la contaminación atmosférica que generan. Aproximadamente un 90% de la polución tiene su origen en estos procesos de combustión. Otro problema asociado es la previsible futura escasez de combustibles fósiles, principal fuente de energía. Frente a estos problemas, el enfoque medioambiental más correcto es el de la prevención. Para evitar en lo posible las emisiones contaminantes y contribuir al ahorro energético, es necesario un conocimiento profundo de estos procesos, así como una mejora y control de la eficiencia de los sistemas de combustión.

Una llama está generada por una reacción química de oxidación entre un reactivo y un oxidante, que se autopropaga y en la que se desprende calor (reacción exotérmica). El reactivo o combustible puede ser sólido, líquido o gas y el oxidante suele ser oxígeno puro o aire. En estas reacciones hay además un transporte de calor y una difusión de las especies reactivas. Los productos de esta reacción son principalmente H_2O , CO_2 , y nitrógeno molecular [Lecuona, 1994], pero también se suelen observar otros tales como CO e hidrocarburos inquemados, cuando la combustión no se realiza de forma completa, y NO_x cuando se alcanzan temperaturas elevadas.

Los parámetros medidos habitualmente en llamas son la temperatura y la concentración de los distintos productos de combustión, así como la distribución

espacial y temporal de estas magnitudes. Las primeras medidas de llamas fueron realizadas mediante termopares, pirómetros de succión y medidas extrativas para gases. Estas técnicas no siempre pueden ser utilizadas debido a las altas temperaturas asociadas al proceso de combustión. Además resultan muy restrictivas porque, al ser medidas puntuales y promediadas en el tiempo, no pueden dar cuenta de la alta variabilidad temporal y espacial de estos procesos. Las técnicas ópticas han superado estas deficiencias gracias a su mayor resolución espacio-temporal, además de poseer la ventaja de ser técnicas no intrusivas, por lo que no perturban el sistema a medir.

Las técnicas ópticas vinieron de la mano del desarrollo de la tecnología de los láseres (de alta potencia, pulsados, diodos láser sintonizables ...) y son en la actualidad una de las principales herramientas para el estudio de procesos de combustión y de los contaminantes emitidos en estos procesos. Estas técnicas están basadas en la dispersión Raman anti-Stokes, Rayleigh y fluorescencia inducida por láser [Griffiths, 1995]. Dos de sus desventajas son que requieren que las concentraciones de los gases a medir sean altas y que se realicen en laboratorios con salas limpias [Chigier, 1995].

Frente a este inconveniente, las técnicas IR pueden utilizarse con mayor facilidad en medidas de campo. La nueva generación de cámaras IR basadas en matrices de sensores de plano focal, es un desarrollo técnico reciente muy prometedor como método de diagnóstico de procesos combustión y de la contaminación generada por estos.

Las cámaras IR aportan todas las ventajas de la resolución espacio-temporal y la no intrusividad, aunque como se verá en las próximas secciones, carecen de la resolución espectral que demanda la detección de gases. Ante esta desventaja, las técnicas espectrorradiométricas infrarrojas FTIR aportan la información espectral necesaria para la medida de la temperatura de gases, por lo que ambos instrumentos, cámaras y espectrorradiómetro, son complementarios. Además la técnica FTIR es también una herramienta potente para el estudio espectral y el diseño de filtros específicos que dotan a las cámaras IR de la resolución requerida para la detección de gases. Además ofrecen las siguientes ventajas:

- se puede determinar independientemente la temperatura y concentración de las especies gaseosas, así como de partículas
- pueden determinar temperaturas no excesivamente elevadas (unos 100°C e inferiores dependiendo del contraste con el fondo), por lo que permiten detectar las partículas antes de la ignición
- pueden medir flujos con elevada carga de partículas, y determinar el tamaño de éstas

- pueden determinar parámetros típicos de las llamas como la intensidad radiante.

En la figura 5.1 se puede observar la distribución espectral de la energía emitida por una llama. En él, pueden distinguirse las emisiones de varios gases producto de la combustión: H_2O (en las bandas centradas en 3700 y 1590 cm^{-1}), CO_2 (en 3700 , 2325 y 670 cm^{-1}) CO (entre 2130 y 2200 cm^{-1}) e hidrocarburos, HC , inquemados (en torno a 2900 cm^{-1}). También se pueden observar las correspondientes absorciones de los gases atmosféricos H_2O y CO_2 en las mismas bandas. Por ejemplo, es fácil apreciar la absorción del CO_2 frío de la atmósfera por el efecto que causa en la banda de emisión del CO_2 . Por este efecto, la banda queda dividida en dos picos, denominados en la literatura especializada 'pico rojo' (más intenso y centrado alrededor de 2250 cm^{-1}) y el 'pico azul' (centrado en torno a 2390 cm^{-1}).

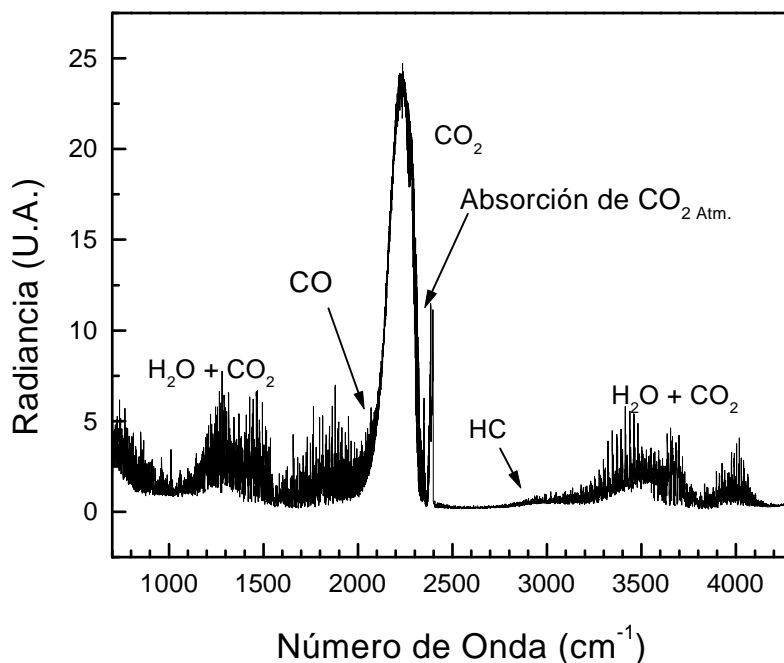


Figura 5.1: *Distribución espectral de la energía emitida por una llama. En ella se aprecia la emisión de los gases de combustión.*

En este capítulo se van a exponer los estudios de llamas realizados mediante espectrorradiometría FTIR. El trabajo ha sido enfocado en tres direcciones: un estudio de las capacidades de esta técnica para la determinación de la emisividad y temperatura de gases en llamas (en concreto CO_2), caracterización IR de los gases de combustión, y la aplicación de la técnica como herramienta de diseño de nuevos sistemas de medida basados en filtros interferenciales. En el primer apartado se ha determinado la emisividad de los gases de una llama, parámetro básico

en la determinación de temperaturas de llama y que también es útil en la interpretación de las imágenes de llamas registradas mediante cámaras térmicas IR. En el segundo apartado se ha determinado por espectrorradiometría FTIR la variación de los productos de combustión con el dosado¹. Por último, en el tercer apartado, se ha aplicado esta técnica a la resolución del problema de la detección IR de CO en llamas. La caracterización espectral ha sido empleada en el diseño de filtros interferenciales que podrán ser implementados en sistemas sensores y de imagen para dotarlos de la resolución espectral requerida para la detección de CO.

5.2 Determinación de emisividades y temperaturas de llama

5.2.1 Problemas de los métodos clásicos de medida de temperatura

La temperatura de llama es un parámetro clave para muchas aplicaciones científicas, industriales y medioambientales. Aunque en la actualidad existen técnicas más avanzadas, como las técnicas láser, los termopares continúan utilizándose por su bajo coste y fácil manejo. Sin embargo, como ya se ha comentado, adolecen de falta de resolución espacio-temporal por lo que es necesario hacer medidas en diversos puntos para hacer un estudio espacial. Además, al ser un método intrusivo, producen perturbaciones en el sistema a medir. Una alternativa no intrusiva para medir temperaturas es el empleo de cámaras IR. Sin embargo las cámaras IR comerciales, aunque estén perfectamente calibradas, no proporcionan buenos resultados. El motivo se encuentra en las características espectrales de la emisión de los gases, esto es, en su emisividad² y en el principio de medida de temperatura de las cámaras basado en la comparación de la energía recibida con la de un cuerpo negro (ecuación 5.1):

$$L(T_r, \bar{\nu}) = B(T_b, \bar{\nu}) \quad (5.1)$$

T_r es la temperatura real del gas, $L(T_r, \bar{\nu})$ es la energía emitida por el gas y $B(T_b, \bar{\nu})$ es la función de Planck a la temperatura de brillo T_b . Se define temperatura de brillo como la temperatura que tendría un cuerpo negro cuya radiancia $B(T_b, \bar{\nu})$ fuera igual a la radiancia $L(T_r, \bar{\nu})$ emitida por el cuerpo objeto de estudio. Como se desprende de la ecuación 5.1, sólo en el caso de que el gas fuera un cuerpo

¹se entiende por dosado la relación combustible/aire

²Se ha definido la emisividad $\epsilon(\bar{\nu})$ como el cociente entre la radiancia emitida por un cuerpo y la que emitiría un cuerpo negro a la misma temperatura (capítulo 2)

negro, se verificaría que $L(T_r, \bar{\nu}) = B(T_r, \bar{\nu}) = B(T_b, \bar{\nu})$. Entonces la temperatura de brillo medida por la cámara coincidiría con la real. Sin embargo los gases distan mucho de ser cuerpos negros en todos los números de onda y ambas temperaturas no coinciden. La radiancia que emiten, a una temperatura dada, está relacionada con la radiancia de cuerpo negro a la misma temperatura a través de su emisividad según:

$$L(T_r, \bar{\nu}) = \epsilon(\bar{\nu})B(T_r, \bar{\nu}) \quad (5.2)$$

donde $\epsilon(\bar{\nu}) \leq 1$ es la emisividad. De las ecuaciones 5.1 y 5.2 es inmediato observar que la diferencia entre la temperatura de brillo y la real es debida a que, en un cuerpo no negro, la emisividad es distinta de la unidad. Los gases presentan además una dificultad añadida: la emisividad depende del número de onda. Según lo expuesto anteriormente, puede decirse que las cámaras IR, en principio, tampoco son sistemas apropiados para la medida de gases, en tanto que sólo permiten medir su temperatura de brillo y ésta dista mucho de ser la real. Para poder medir temperaturas reales debería tenerse un conocimiento preciso de la emisividad del gas para cada número de onda.

Existe un procedimiento relativamente sencillo para medir temperaturas de llamas a partir de medidas espectrorradiométricas FTIR. Consiste en calcular la radiancia de cuerpo negro a diferentes temperaturas hasta hacerla coincidir con la radiancia de la llama en el máximo de la banda de emisión del CO_2 . En muchos casos, en este número de onda la emisividad es la unidad, por lo que el uso del método de comparación de radiancias de cuerpo negro y llama para calcular la temperatura real de la llama es correcto. No obstante, como veremos a continuación (figura 5.3), no en todos los puntos de la llama puede considerarse que la emisividad es 1 en el máximo de emisión. Por ello, aún con técnicas espectroscópicas, es necesario en muchas ocasiones el cálculo previo de la emisividad para medir temperaturas.

El mismo principio de seleccionar espectralmente la banda de emisión (o su máximo), se puede aplicar para obtener mapas o imágenes de temperaturas reales de llama a partir de cámaras IR. Para ello, se diseñan filtros específicos para la medida de CO_2 . Tales filtros suelen estar centrados en torno a $4.35 \pm 0.001 \mu\text{m}$, donde se produce el máximo de emisión aproximadamente. Sin embargo, para que su aplicación sea válida, su diseño debería hacerse en función del problema concreto, es decir, a partir de una caracterización IR del problema, ya que la posición del máximo depende de la distancia entre la llama y el instrumento. Esto es debido a que si aumenta la distancia entre ambos, o aumenta la cantidad de CO_2 presente en la atmósfera, la banda de absorción se ensancha y el máximo aparece en números de onda menores. Este es un ejemplo más que constata la importancia de la caracterización IR de cada problema concreto.

5.2.2 Técnica FTIR para la medida de la emisividad de llamas

La metodología de caracterización espectral IR de alta resolución puede aplicarse de forma cuantitativa a la determinación de las emisividades de llama. Mediante la caracterización espectral no sólo puede identificarse cada gas, sino determinar su emisividad. Esta emisividad, como ya se ha comentado anteriormente, es un parámetro fundamental para la obtención de temperaturas de llama. Veamos como puede determinarse experimentalmente ese parámetro.

En equilibrio térmico, la emisividad tiene el mismo valor que la absorbancia³ $\epsilon(\bar{\nu}) = \alpha(\bar{\nu})$. Generalmente, se puede asumir que esta condición de equilibrio térmico se verifica siempre y cuando los estados cuánticos involucrados en el proceso de emisión estén distribuidos entre las moléculas de acuerdo a la ley de Maxwell-Boltzmann [Lewis, 1987]. Teniendo en cuenta que, siempre que la reflectividad sea nula, la transmitancia y la absorbancia están relacionadas mediante $\alpha(\bar{\nu}) = 1 - \tau(\bar{\nu})$, podemos calcular la emisividad a partir de la transmitancia según:

$$\epsilon(\bar{\nu}) = 1 - \tau(\bar{\nu}) \quad (5.3)$$

Según la ecuación 5.3, se puede calcular la emisividad de la llama a partir de la transmitancia, más fácilmente medible. Para determinar la transmitancia de la llama se necesita una fuente IR caliente que emita energía IR de forma continua (de forma semejante a un cuerpo negro) y tres medidas de radiancia: una de la llama ($L_{ll}(T_{ll}, \bar{\nu})$), otra de la fuente IR ($L_{cn}(T_{cn}, \bar{\nu})$) y una tercera de la fuente junto con la llama ($L_{llcn}(T_{ll}, T_{cn}, \bar{\nu})$), de forma que en esta última medida, quedan alineados espectrorradiómetro, llama y fuente IR (ver figura 5.2).

En la figura 5.2 se muestra un esquema de la disposición de los equipos en cada uno de los tipos de medida. Se introdujo una pantalla con un pequeño orificio de 1 cm de diámetro entre las fuentes IR (llama y cuerpo negro) y el espectrorradiómetro, para delimitar el campo de visión de este último y poder asignar así la radiancia medida a un determinado punto de la llama. La distancia de la llama al espectrorradiómetro fueron 445 cm. Desplazando el quemador en vertical, se pudo hacer un estudio de la variación vertical de la emisividad de la llama. Repitiendo esta serie vertical para otras posiciones en la horizontal del quemador, se determinó la distribución de la emisividad de toda la llama.

Cuando medimos únicamente la llama (sin fuente IR detrás) la radiancia observada es la emitida por la llama, que es absorbida en parte por los gases presentes en la atmósfera. La radiancia así medida viene dada por la expresión siguiente (5.4):

³Definida en el capítulo 2 como el cociente entre la radiancia absorbida por un cuerpo y la que absorbería un cuerpo negro a la misma temperatura

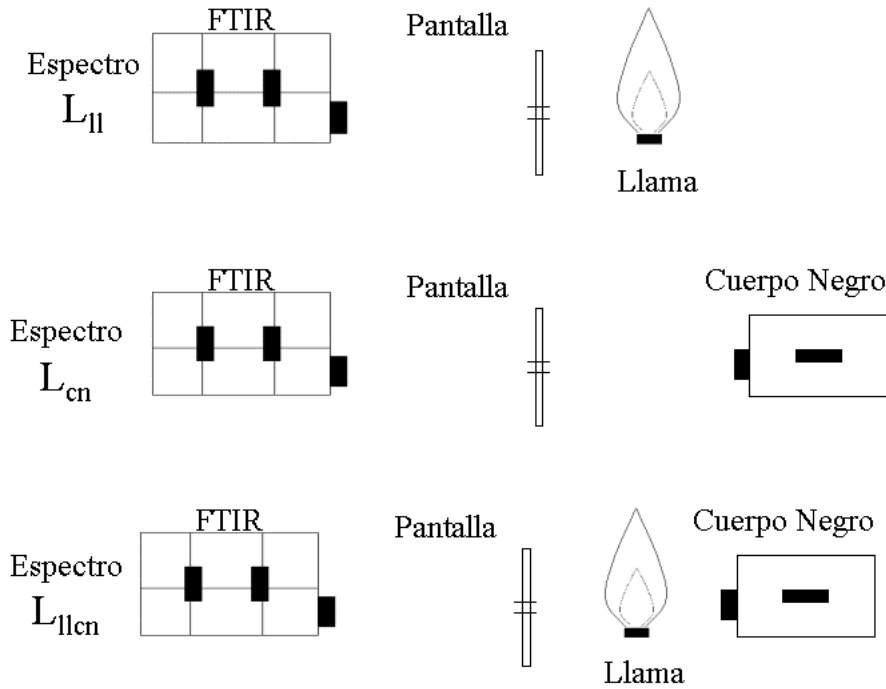


Figura 5.2: Disposición de instrumentos para la medida de la emisividad

$$L_{II}'(T_{II}, \bar{\nu}) = L_{II}(T_{II}, \bar{\nu}) \cdot \tau_2 \quad (5.4)$$

donde τ_2 es la transmitancia atmosférica desde la llama al espectrorradiómetro.

En el caso de la medida de la fuente IR (sin llama delante), la radiancia observada viene expresada por (5.5):

$$L_{cn}'(T_{cn}, \bar{\nu}) = L_{cn}(T_{cn}, \bar{\nu}) \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 \quad (5.5)$$

donde τ_1 es la transmitancia atmosférica desde la fuente IR a la llama y τ_2 entre la llama y el espectrorradiómetro, de forma que el producto $\tau_1 \tau_2$ es la transmitancia atmosférica entre la fuente IR y el espectrorradiómetro.

Si lo que se observa es la emisión conjunta de la fuente IR y la llama, la radiancia medida puede expresarse por:

$$L_{IIcn}'(T_{cn}, T_{II}, \bar{\nu}) = L_{cn}(T_{cn}, \bar{\nu}) \cdot \tau_1 \cdot \tau_{II} \cdot \tau_2 + L_{II}(T_{II}, \bar{\nu}) \cdot \tau_2 \quad (5.6)$$

donde τ_{II} es la transmitancia de la llama.

De esta forma, se puede expresar la radiancia medida en el conjunto llama y fuente IR en función de las medidas individuales de llama y de fuente IR, mediante la ecuación 5.7:

$$L_{llcn}(T_{cn}, T_{ll}, \bar{\nu}) = L_{cn}(T_{cn}, \bar{\nu}) \cdot \tau_1 \cdot \tau_{ll} \cdot \tau_2 + L_{ll}(T_{ll}, \bar{\nu}) \cdot \tau_2 \quad (5.7)$$

De la ecuación 5.7 puede comprobarse que se puede obtener la transmitancia de la llama de forma inmediata a partir de las medidas de radiancia indicadas anteriormente mediante el cálculo siguiente:

$$\tau_{ll}(\bar{\nu}) = \frac{L_{llcn}(T_{ll}, T_{cn}, \bar{\nu}) - L_{ll}(T_{ll}, \bar{\nu})}{L_{cn}(T, \bar{\nu})} \quad (5.8)$$

Este método se ha aplicado a la determinación de la emisividad de la llama producida en un quemador de propano. El análisis espectral se realizó mediante el espectrorradiómetro MIDAC AM. Dado que este instrumento carece de resolución espacial, este método tampoco la tiene. Sin embargo, aplicando el mismo procedimiento a varias medidas en distintos puntos de la llama, sí se puede tener una idea de la distribución espacial de emisividades.

En la figura 5.3 se puede ver la distribución de emisividades de la llama en 2283.8 cm^{-1} (número de onda donde el máximo en la banda de emisión de CO_2). Hay que resaltar que la llama, aunque es en su base cilíndrica, se trata como una llama plana (las medidas FTIR integran la radiancia a lo largo de todo el camino óptico). El eje x corresponde al desplazamiento horizontal desde el centro del quemador, el eje y al desplazamiento en vertical sobre el mismo. El punto (0,0) no se ha representado porque corresponde al centro del quemador y por consiguiente las radiancias medidas, además de las contribuciones ya señaladas, incluyen también una contribución en todos los números de onda procedente de la emisión IR del quemador caliente.

Esta distribución de emisividades está estrechamente relacionada con la cantidad de moléculas de CO_2 que hay en la línea de visión del espectrorradiómetro a través de la ley de Lambert-Beer. Cuando el camino óptico (concentración \times longitud geométrica) supera cierto valor, la emisividad alcanza el valor 1. Esto quiere decir que, para los números de onda donde esto ocurre, la llama absorbe toda la energía que le llega de la fuente caliente. En la figura 5.3, se puede apreciar que la parte de la llama más cercana al quemador se comporta como un cuerpo negro, es decir su emisividad toma el valor 1, lo que se comprende fácilmente si se tiene en cuenta que esta región es donde la concentración de CO_2 es mayor. A medida que el gas asciende, por turbulencia se mezcla con el aire atmosférico y esto hace que la cantidad de CO_2 en la línea de visión sea menor y la emisividad disminuya.

De las emisividades observadas en la figura 5.3 se entiende perfectamente el motivo por el que las cámaras IR sólo son capaces de medir temperaturas de brillo y no temperaturas reales de llama: la emisividad de la llama es distinta de la unidad y entonces la radiancia que emiten no coincide con la que emitiría el

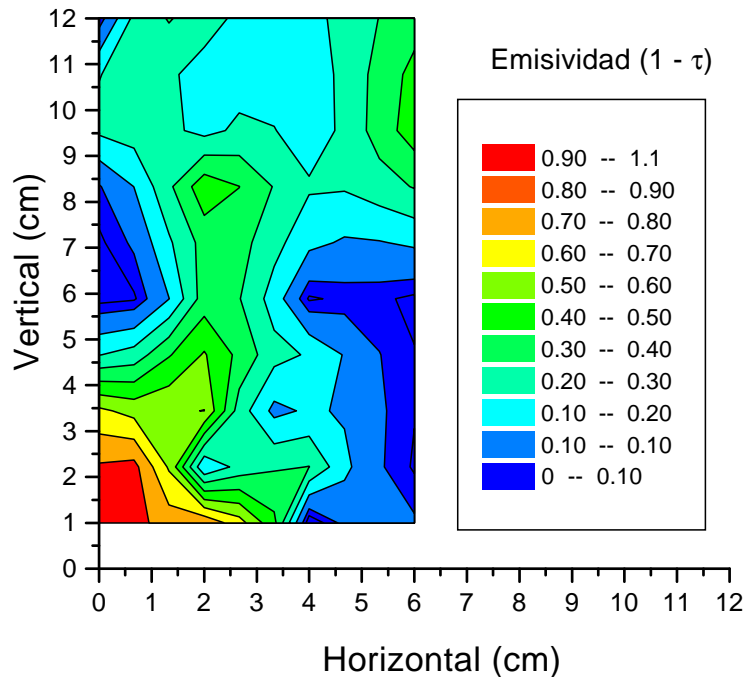


Figura 5.3: Distribución espacial de la emisividad de la llama calculada en 2293.8 cm^{-1} .

cuerpo negro a la misma temperatura. Incluso en los puntos de la llama en que la emisividad es la unidad (borde inferior de la llama, a 1cm sobre la superficie del quemador) tampoco pueden proporcionar temperaturas reales, ya que en estos puntos la emisividad sólo es la unidad en el máximo de la banda de emisión del CO_2 , como se puede apreciar en la figura 5.1. Efectivamente, vemos en esta figura que la banda de emisión del CO_2 cae bruscamente al alejarse del máximo debido a la brusca disminución de la emisividad. Las cámaras IR utilizadas para medir llamas aprovechan la característica banda de emisión del CO_2 y tienen un rango espectral entre 3 y 5 μm ($3333\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$). Esto quiere decir que integran espectralmente la radiancia en toda esta banda, para la que la emisividad del CO_2 es distinta de la unidad salvo en el máximo y para este caso concreto de llama. Por tanto, la radiancia integrada que observa la cámara está relacionada con una emisividad también integrada, y por lo tanto distinta de la unidad.

Una forma de resolver este problema que presentan las cámaras IR es calcular una emisividad integrada en la región espectral de la cámara. Este cálculo podría realizarse a partir de medidas experimentales de emisividad espectral como las que se han explicado anteriormente. Sin embargo hay que destacar que, aunque estas emisividades integradas permitirían medir temperaturas mucho más cercanas a las reales, no podrían aplicarse a llamas demasiado diferentes a las estudiadas. Para otro tipo de llamas (otros combustibles, otros sistemas de combustión, etc . . .)

habría que hacer de una nueva caracterización del problema de emisividades.

5.2.3 Técnica FTIR para la medida de la temperatura de llamas

Una vez calculada la emisividad, se puede proceder al cálculo de la temperatura a partir de la radiancia medida en el máximo y de la ecuación 5.2. Se han realizado algunos cálculos de emisividad y temperatura en distintos puntos a lo largo de la vertical en la parte central de la llama. Las temperaturas obtenidas varían entre 912°C en la parte más baja de la llama (junto al quemador) y los 637°C que se alcanzan en puntos más altos de la llama (a unos 7 cm sobre el quemador).

Sin embargo, hay que tener presente que en el número de onda de máxima emisividad la transmitancia no tiene por qué ser siempre la unidad. Entonces la radiancia medida es la radiancia emitida absorbida en parte por la atmósfera. Por tanto, si se considera la absorción atmosférica, la ecuación 5.2 toma la forma:

$$L(T_r, \bar{\nu}) = \tau(\bar{\nu}) \epsilon(\bar{\nu}) B(T_r, \bar{\nu}) \quad (5.9)$$

Para estimar el error introducido por la aproximación $\tau_1 \sim 1$ y $\tau_2 \sim 1$ en el número de onda donde se produce la máxima emisión (2283.8 cm^{-1}), se ha calculado en este número de onda la transmitancia atmosférica correspondiente a la distancia que separa la llama del espectrorradiómetro. El cálculo se realizó usando el código de simulación atmosférica MODTRAN. Este valor de la transmitancia (0.969) se ha considerado en el cálculo de las temperaturas a partir de la ecuación 5.9. Las temperaturas así obtenidas difieren en menos de 15°C de las anteriores. No obstante, es necesario estudiar en cada caso el efecto de la transmitancia atmosférica porque, como ya se ha mencionado, tanto el valor como la posición del máximo de emisión dependen fundamentalmente de ésta, y en algunos casos, el error introducido puede ser considerable.

Otro método más laborioso, pero que puede reducir el error cometido en la determinación de la temperatura es el método Emisión/Transmisión ([Solomon, 1991]). El principio del método es el mismo que el explicado anteriormente, pero se aplica a toda la banda de emisión de CO_2 , no sólo al máximo. La temperatura se obtiene mediante un ajuste de la radiancia en toda la banda a la curva de cuerpo negro.

5.3 Caracterización espectral IR de los gases de combustión

La radiancia emitida por un gas es una magnitud dependiente tanto de su temperatura como de su concentración. Sin embargo, para el caso del CO_2 , dado que un cambio relativo en la temperatura significa un cambio en la radiancia seis veces mayor que el mismo cambio relativo en la cantidad de moléculas, se pueden tratar estos dos parámetros separadamente [Heland, 1998]. Así, una vez calculada la temperatura de la llama, se podría abordar la determinación de las especies presentes en la llama.

La técnica FTIR pasiva ha sido aplicada en numerosas ocasiones a la determinación de la concentración de gases en efluentes de chimeneas de plantas de energía, incineradoras, etc ... [Carlson, 1988], [Mosebach, 1990], [Schäfer, 1997]. Ejemplos de límites de detección para alguno de estos gases son: H_2O - 1% vol., CO_2 - 0.5% vol., CO - 1-5 ppm y NO - 20 ppm y CH_4 - 10 ppm, para un efluente de 5 m de diámetro a 150°C [Schäfer, 1997]. Sin embargo, no hay muchos programas comerciales de análisis de este tipo de medidas espectrales, aunque algunos instrumentos FTIR ya son suministrados con programas específicos. Por lo general, son los propios grupos de investigación los que deben desarrollar estos programas de análisis espectral. En casi su totalidad, todos estos programas de análisis están basados en parámetros obtenidos de bases de datos tales como HITRAN y en cálculos de transferencia radiativa línea a línea.

El problema se agrava cuando los gases por cuantificar están a temperaturas y presiones muy elevadas, como es el caso de llamas o de gases de escape de motores de alta potencia. En este caso los cálculos basados en las bases de datos disponibles pueden fallar porque estos datos espectrocópicos están calculados en condiciones muy distintas a las experimentales. En cualquier caso sería necesario desarrollar complejos programas específicos, y en casos de altas presiones hasta la propia base de datos.

El trabajo desarrollado en esta línea ha sido un estudio preliminar de los procesos que tienen lugar en una cámara de combustión. Dado que el desarrollo de los programas de análisis necesarios para la determinación de la concentración exacta de los gases está fuera del objetivo general de esta tesis, no se ha llevado a cabo un estudio cuantitativo preciso de cada gas. El objetivo era estudiar la evolución de los productos de la combustión con el dosado, es decir, con la variación de la relación combustible/aire.

La combustión se realizó en colaboración con el Área de Ingeniería Térmica de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid y se utilizó una cámara de dosado regulable. El espectrorradiómetro se colocó apuntando

a uno de los laterales a una distancia de 3.57 m, de forma que el campo de visión del instrumento fuera menor que el área de la llama. Para cada uno de los dosados (0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1) se tomaron varios espectros a resolución 4 y 0.5 cm^{-1} .

Los gases detectados fueron: H_2O , CO_2 , CO e HC inquemados. Aunque se realizó un estudio exhaustivo de las regiones espectrales donde se produce la absorción/emisión de NO_x ($1700\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ para NO y $2910\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$ para el NO_2) no se pudo apreciar emisión alguna, resultado lógico ya que el quemador utilizado es específico para bajas emisiones de NO_x . En la figura 5.4 se muestran dos espectros correspondientes a los dosados 0.6 y 1. La variación de los espectros correspondientes a dosados intermedios es progresiva.

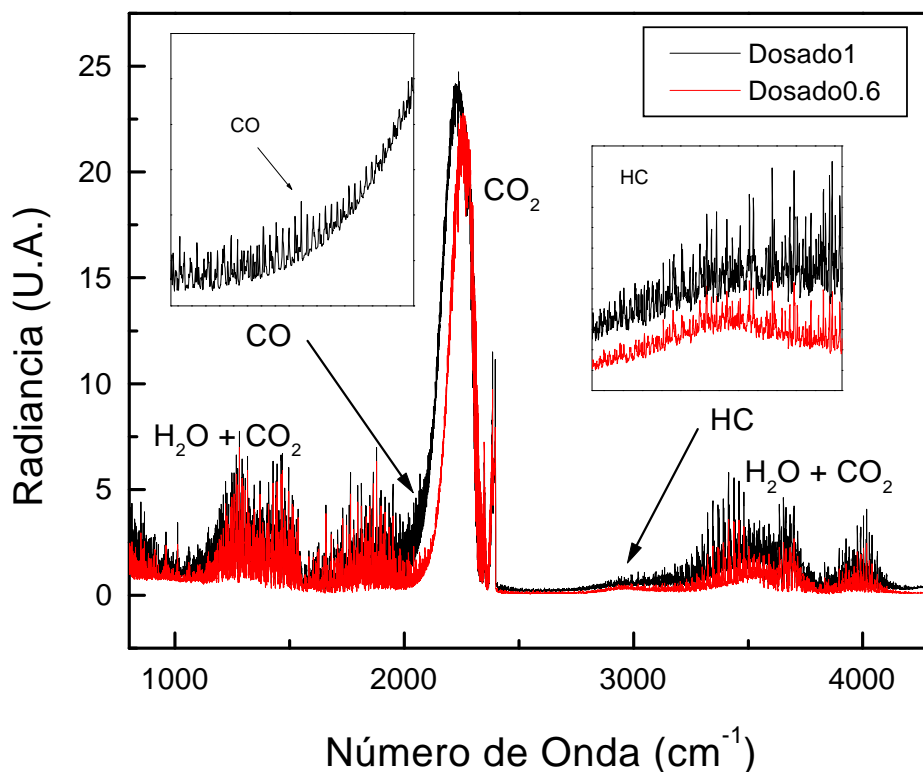


Figura 5.4: Espectro de emisión de los gases procedentes de la combustión para dos dosados 1 y 0.6. En ambos aparecen emisiones de H_2O , CO_2 , CO y HC inquemados

En ambos dosados los rasgos predominantes son las emisiones de H_2O y CO_2 . Aunque en algunos casos las bandas de estos dos gases aparecen solapadas, pueden encontrarse dos bandas bien separadas. Si fijamos la atención en el pico azul de la banda de emisión de CO_2 , vemos que apenas varía con el dosado. Dado que este pico es bastante sensible a las variaciones de temperatura, este rasgo indica que, en este caso, las variaciones de temperatura con el dosado no han sido muy significativas. Tampoco se observa una gran variación en la altura del pico rojo de

CO₂ hecho que corrobora la afirmación anterior. Sin embargo, sí aparece un ensanchamiento del pico rojo. Este aumento de su anchura indica que se ha producido un aumento de concentración. También puede apreciarse la presencia de otros gases tales como CO y HC inquemados, aunque sus bandas de emisión son más débiles. Es conveniente resaltar una característica que se presenta en estas dos bandas de emisión. La banda de emisión de CO, fácilmente identificable por su estructura fina (recuadro izquierdo de la figura 5.4) solapa con la banda de emisión del CO₂. De la misma forma la de los HC inquemados solapa con la del H₂O (recuadro derecho de la figura 5.4), especialmente cuando la concentración de H₂O aumenta (dosado 1).

Para estudiar la relación de la cantidad de cada gas producido con el dosado, en lugar de hacer un análisis preciso de la concentración, se ha determinado la variación de una magnitud asociada a la concentración, pero más fácil de medir. Esta magnitud es el área de una banda de emisión de cada gas. Las bandas seleccionadas para cada gas son las siguientes:

H ₂ O	CO ₂	CO	HCinq
3800-4200	2000-2500	2000-2135	2785-3110

Tabla 5.1: *Región espectral de las bandas de emisión de cada gas. Regiones espectrales utilizadas en la integración de la señal*

Antes de proceder a la integración de la radiancia en las bandas seleccionadas, es conveniente tener en cuenta los solapamientos que se producen en las bandas de emisión del CO y HC. Este solapamiento lleva a que, si se quiere determinar la cantidad de estos gases a partir de sus bandas de emisión correspondientes, es necesario eliminar previamente la contribución del CO₂ y H₂O respectivamente. Este procesado, consistente en restar la línea base con que contribuyen H₂O y CO₂ a las bandas de HC y CO respectivamente, se ha realizado mediante un programa de tratamiento de espectros. Los resultados de la integración de las bandas de emisión de los cuatro gases están representados en la figura 5.5.

A medida que el dosado aumenta y la mezcla se va enriqueciendo (aumenta la cantidad de combustible frente a la de aire), los hidrocarburos disminuyen hasta alcanzar su valor mínimo para el dosado 1. Este comportamiento es el que cabría esperar, ya que los hidrocarburos aparecen cuando la mezcla es demasiado rica o demasiado pobre. Tanto el H₂O como el CO₂ aumentan porque a medida que se aumenta el dosado y se consume más combustible, los productos de combustión son más abundantes. Es destacable el comportamiento del CO. Teóricamente, para mezclas pobres (alto contenido de O₂), la emisión de CO debería ser nula, ya que al existir cantidades redundantes de O₂, toda la cantidad de CO puede oxidarse a CO₂. No ocurre lo mismo si la combustión es incompleta, hecho bastante frecuente por la dificultad de conseguir condiciones estequiométricas. En este caso, aunque

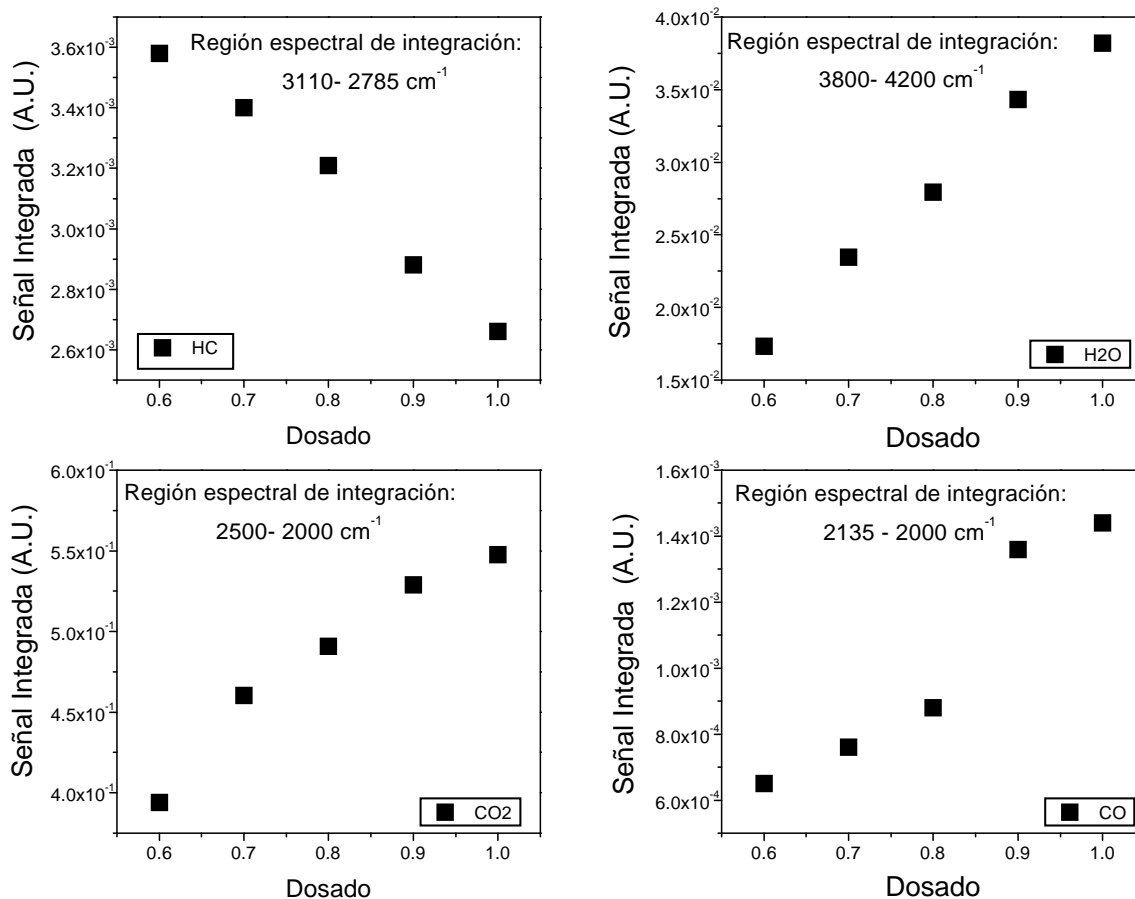


Figura 5.5: Variación de la señal integrada en las bandas de emisión de los gases de combustión con el dosado

haya un exceso de aire, si no hay una buena mezcla entre el combustible y el oxígeno existente en el aire (comburente), se producen reacciones en las que el monóxido de carbono no se oxida completamente y se produce CO, como en este caso. Por esta razón vemos que, aun en condiciones de sobreabundancia de O₂, se observa la presencia de CO. La cantidad de este gas aumenta a medida que la mezcla se va haciendo más rica (aumenta el dosado) y disminuye la cantidad de O₂ disponible.

De este estudio de la evolución de los componentes gaseosos de una llama se puede concluir que la técnica FTIR permite una buena caracterización de los gases y estudiar su evolución con el dosado. Se ha visto también la necesidad de disponer de una buena resolución espectral para detectar gases de estructura fina, como el CO, y para distinguir y analizar gases cuyas bandas o líneas de emisión solapan. Por último, se puede destacar la capacidad de esta técnica para detectar anomalías en el proceso de combustión a partir de la evolución de los componentes gaseosos, como es el caso de la existencia de CO en llamas pobres.

5.4 Medida de CO en llamas

Como se ha comprobado en el apartado anterior, una de las formas de controlar y mantener la eficiencia de un proceso de combustión, es estudiar las variaciones de concentración de CO en relación a las de CO₂. En la medida que en la combustión el CO sea oxidado a CO₂, el proceso será más completo, se liberará más energía y adicionalmente será menos contaminante. Sin embargo, esta situación ideal se puede perder con mucha facilidad en cámaras de combustión y calderas, debido a que un diseño incorrecto puede hacer que aparezcan puntos fríos donde las bajas temperaturas impidan que el CO se oxide a CO₂. Por este motivo, un sistema que pudiera proporcionar imagen de concentración de CO sería una herramienta muy poderosa para detectar esos puntos donde se producen concentraciones elevadas de CO, bien sea por un mal diseño de la caldera o cámara, por alguna pérdida de calor involuntaria o porque la temperatura de la caldera es demasiado baja. Con un sistema de este tipo se evitarían emisiones elevadas de este gas así como un gasto energético innecesario.

En principio, las cámaras IR pueden medir en la región espectral de la banda de emisión de CO, aunque la señal que proporcionan es una señal integrada entre 3333 y 2000 cm⁻¹ aproximadamente. Sin embargo ya hemos visto las dificultades que presenta la teledetección de CO en el IR por el solapamiento de su banda de emisión con la del CO₂. Para poder hacer imagen de la concentración de gas, la cámara debe ser espectralmente selectiva.

5.4.1 Medidas con filtros pasobanda

Generalmente la resolución espectral de una cámara se consigue con filtros paso banda, implementados en una rueda de filtros, que al girar hacen posible registrar imágenes en distintas bandas. Estos filtros están basados en la interferencia producida en un sistema de multicapas dieléctricas. Este sistema multicapa está formado por capas alternantes de materiales de alto y bajo índice de refracción depositadas sobre un sustrato.

Si se diseña un filtro paso banda para la detección de CO (figura 5.6, filtro (b)), las variaciones de señal registradas podrían ser atribuidas a variaciones de CO o a cambios en la contribución de CO₂. Para poder distinguir entre ambas situaciones se podría utilizar como referencia un filtro que tuviese en cuenta sólo los cambios en la concentración de CO₂. Esto sí es posible, ya que la banda de emisión de CO₂ no presenta en gran parte de su rango espectral interferencia con ningún otro gas. Así, un filtro tal como se muestra en la figura 5.6 (a) podría servir como medida de referencia [6].

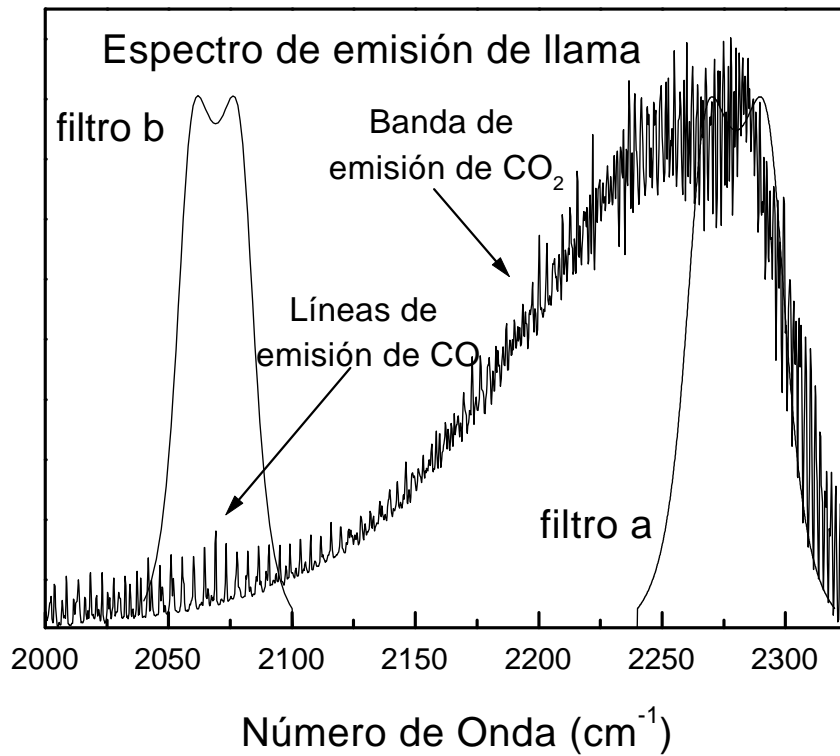


Figura 5.6: Filtros de medida (b) y de referencia (a) para la medida de CO en llamas

Método de filtros paso banda El método propuesto está basado en la idea de que existe una relación entre las señales producidas por el CO_2 en los canales de medida (b) y referencia (a). Es decir, si llamamos S_{CO_2} a la señal originada por el CO_2 en el canal de medida en ausencia de CO, y R a la señal correspondiente al canal de referencia, entonces S_{CO_2} debe ser una función sólo de R :

$$S_{\text{CO}_2} = f(R) \quad (5.10)$$

En presencia de CO y siempre que el espesor óptico no sea elevado, la señal en el canal de medida se puede expresar como:

$$S = S_{\text{CO}} + S_{\text{CO}_2} \quad (5.11)$$

donde S y S_{CO} son las señales total y relativa al CO en el canal de medida.

A partir de las ecuaciones 5.10 y 5.11, se puede calcular la señal debida exclusivamente al CO restando $f(R)$ de la señal en el canal de medida S , esto es:

$$S_{\text{CO}} = S - f(R) \quad (5.12)$$

Sin embargo la función $f(R)$ no es conocida a priori. Incluso tal relación podría ser dependiente de otros factores tales como la temperatura.

Una posibilidad para determinar la relación entre las señales originadas por el CO₂ en el canal de referencia y el de medida, $f(R)$, es medir dicha relación experimentalmente. Para ello, se ha aplicado este sistema de filtros de medida (figura 5.6 filtro b) y de referencia (figura 5.6 filtro a) a un conjunto de espectros de llamas en laboratorio.

Las llamas procedían de un quemador de premezcla. El combustible utilizado fue una mezcla de butano y propano y el oxidante aire. La proporción de la mezcla combustible-aire se podía controlar independientemente, de forma que la cantidad de O₂ disponible para la combustión puede ser modificada a voluntad. En los experimentos llevados a cabo, la cantidad de oxígeno se iba aumentando sucesivamente. La forma de la llama era cilíndrica con un diámetro de aproximadamente 1 cm y alrededor de 30 cm de longitud. Las medidas de radiancia espectral fueron registradas con el espectrorradiómetro MIDAC-AM.

En todos los espectros se observó la emisión de CO por lo que, para la determinación de S_{CO_2} en el canal de medida (b), se empezó por eliminar la contribución de CO mediante un programa comercial específico para el tratamiento de espectros. A continuación se multiplicó el espectro por la transmitancia del filtro (b) (2040-2100 cm⁻¹). El área del espectro resultante fue integrada. El valor de esta integral proporciona S_{CO_2} . Para obtener R sólo es necesario multiplicar el espectro por la transmitancia del filtro (a) (2260-2300 cm⁻¹) y calcular la integral del espectro resultante. Se calculó la relación S_{CO_2}/R para dos series de espectros en las que se fue disminuyendo la cantidad de O₂ de la mezcla, es decir, aumentando el dosado progresivamente. En la figura 5.7 se muestran los valores de S_{CO_2}/R obtenidos de cada espectro experimental en las series de medidas anteriormente citadas. Esta figura muestra que no hay una relación $f(R)$ clara; incluso no es la misma para las dos series.

Como conclusión se puede afirmar que, la aplicación de filtros interferenciales paso banda para discriminar la señal proveniente de la emisión CO de la procedente del CO₂, no es una solución válida. Para resolver este problema sería necesario determinar la contribución de CO₂ en la misma banda de emisión de CO, donde ambos interfieren.

5.4.2 Método de filtros Fabry-Pérot de estado sólido

Para poder discriminar la emisión de CO y CO₂ dentro de la misma banda (2040-2300 cm⁻¹), se puede hacer uso de la diferente estructura espectral de las emisiones de ambos gases. Debido a la estructura fina de la banda de emisión del CO, se puede considerar que esta emisión está constituida por líneas espectrales discretas, entre las cuales no existe contribución de CO y sólo está presente la emisión de CO₂.

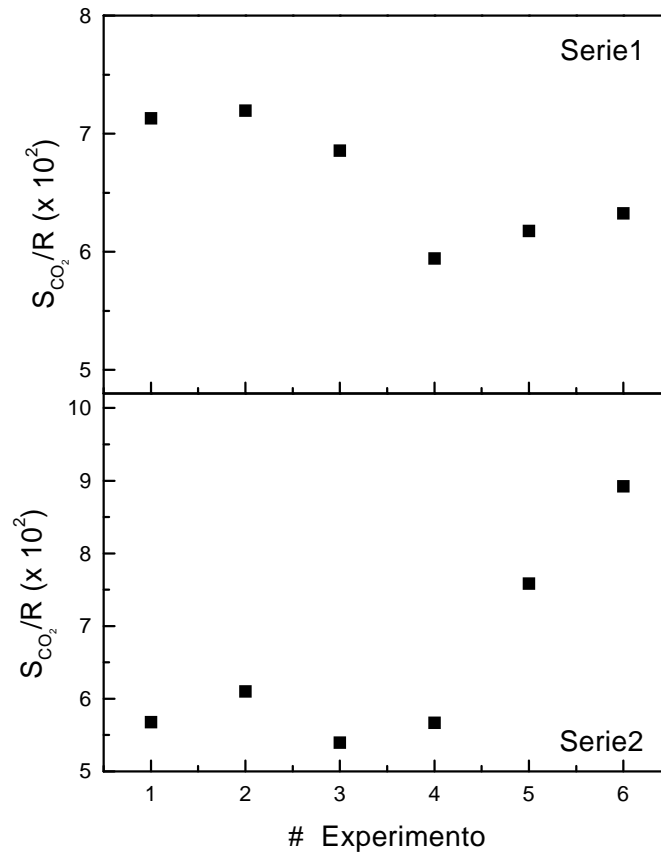


Figura 5.7: Relación entre la señal de CO_2 en el canal de medida y de referencia, S_{CO_2}/R , calculada en espectros experimentales correspondiente a dosados crecientes.

El problema de la monitorización de CO mediante imágenes podría ser resuelto utilizando un filtro de medida, cuya transmitancia se ajustase a la estructura fina del CO, y otro de referencia cuya transmitancia estuviera desplazada respecto al de medida, de tal forma que coincidiera con los canales entre las líneas de emisión de CO, donde sólo contribuye la emisión de CO_2 . De esta forma:

$$S_{CO_2} = R \quad (5.13)$$

y

$$S_{CO} \approx S - R \quad (5.14)$$

donde S_{CO_2} sería la señal proveniente del CO_2 , S_{CO} la del CO, S la señal medida con el filtro que ajusta a la emisión de CO y R la señal medida con el filtro desplazado.

La estructura espectral de la emisión de CO, constituida por picos casi equiespaciados, no puede reproducirse con los filtros paso banda comerciales, pero sí se puede conseguir en la transmitancia de una cavidad Fabry-Pérot. Este dispositivo óptico está compuesto de dos capas paralelas de alta reflectancia separadas por una

capa espaciadora. La interferencia múltiple en la cavidad produce un coeficiente de transmitancia de amplitud de la onda que puede ser descrito como la suma de las contribuciones de sucesivos órdenes de interferencia. El diseño de este filtro Fabry-Pérot ha sido desarrollado y patentado en el Laboratorio de Sensores IR, donde se ha llevado a cabo esta tesis (más detalles sobre el diseño de estos filtros pueden encontrarse en [6], [Meneses, 1999] y [López]).

Para resolver el problema de la detección de CO mediante imagen IR, se han diseñado dos filtros interferenciales basados en cavidades Fabry-Pérot destinados a dotar de selectividad espectral a una cámara IR. El primero reproduce los picos de emisión de CO para dar una señal proporcional a la suma de las emisiones de CO y CO₂ (S). El segundo está desplazado respecto al anterior, de forma que su transmitancia máxima coincide con los valles de emisión de CO, de forma que la señal con este filtro es proporcional a la emisión de CO₂ (R) (ver figura 5.8). Luego, atendiendo a las ecuaciones 5.13 y 5.14, la relación buscada S_{CO}/S_{CO_2} , es precisamente el cociente $(S - R)/S$.

Con el propósito de demostrar la utilidad de los filtros interferenciales Fabry-Pérot diseñados en la obtención de la relación S_{CO}/S_{CO_2} , se han aplicado matemáticamente a los espectros experimentales descritos en el apartado 5.4.1. Esta relación obtenida usando transmitancias teóricas de filtros Fabry-Pérot y filtros convencionales paso banda, se ha representado frente a la relación $[\text{CO área}]/[\text{CO}_2 \text{ área}]$ (figura 5.9). Por $[\text{CO área}]$, se entiende el área entre los picos de emisión de CO y la línea base relativa a la contribución de CO₂, mientras que $[\text{CO}_2 \text{ área}]$ es el área por debajo de la línea base. Para los filtros paso banda convencionales la relación S_{CO}/S_{CO_2} se calcula mediante $[S - f(R)]/f(R)$ (ver ecuaciones 5.10 y 5.12). Para filtros Fabry-Pérot se obtiene mediante $(S - R)/R$ (ver ecuaciones 5.13 y 5.14).

La fuerte linealidad entre la relación de las señales correspondientes a los filtros Fabry-Pérot y la relación de las áreas demuestra la utilidad de estos filtros para discriminar la emisión de CO de la de CO₂ en la región espectral 2040-2100 cm⁻¹. Por el contrario, la ausencia de correlación alguna con las señales correspondientes a los filtros paso banda pone de relieve la ineficacia de estos filtros para la medida de CO. El uso de filtros interferenciales Fabry-Pérot en cámaras IR proporcionaría una potente herramienta para el control de la eficiencia de los procesos de combustión, y por tanto para la prevención de la contaminación y el ahorro energético.

5.5 Conclusiones

En este capítulo se ha aplicado el método de caracterización espectral IR mediante espectrorradiometría FTIR al estudio de procesos de combustión y llamas, demostrando su capacidad como técnica no intrusiva para la identificación y carac-

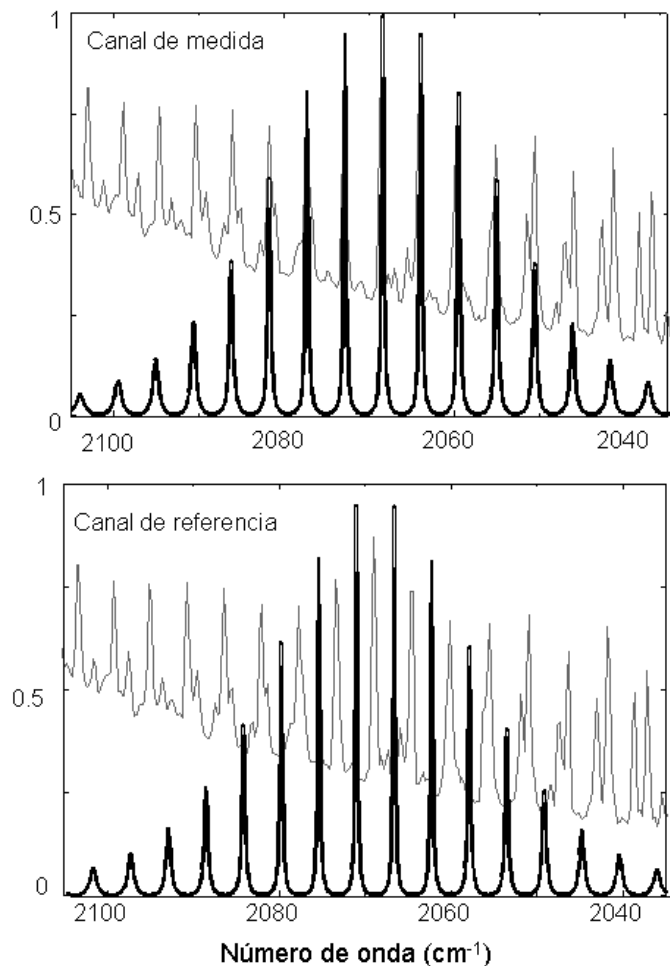


Figura 5.8: *Fitros Fabry-Pérot específicamente diseñados para la detección de CO. Comparación con la estructura espectral de la emisión de CO + CO₂*

terización de los gases y su variación con las distintas condiciones de combustión. Las principales conclusiones son las siguientes:

- Frente a los métodos intrusivos clásicos de medida de gases de combustión, las técnicas de teledetección aportan todos los beneficios de ser técnicas no intrusivas. Las cámaras IR presentan la ventaja adicional de proporcionar imágenes en lugar de valores puntuales. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante las técnicas de imagen IR no son todo lo fiables que se desearía. El motivo de la ineficacia de las cámaras IR para la medida de gases reside en que éstas no tienen en cuenta las características espectrales de los gases, en concreto su emisividad. La técnica FTIR se ha revelado como un instrumento

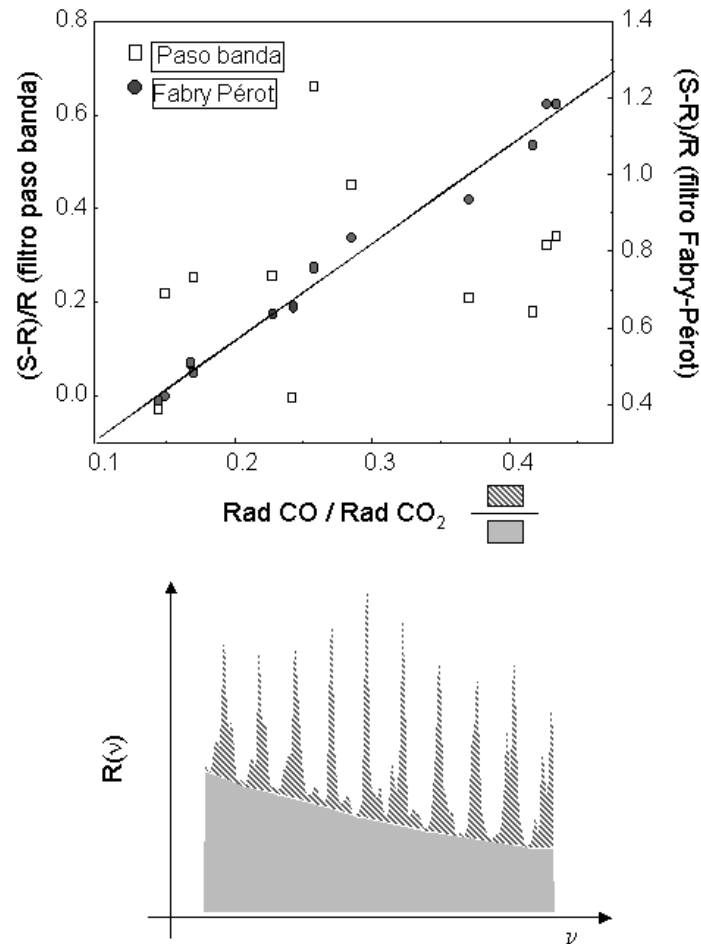


Figura 5.9: Resultados de aplicar filtros paso banda convencionales y filtros Fabry-Pérot para la obtención de la relación CO/CO_2

muy potente para para la caracterización de la emisividad de gases, lo que permite:

- Calcular una 'emisividad integrada espectralmente' que pudiera utilizarse para la adecuación de las cámaras IR a la medida de gases. No obstante, este cálculo sería específico para cada problema concreto de combustión.
 - Diseñar filtros adecuados y específicos para la medida de cada gas.
 - Utilizar la emisividad para el cálculo de temperatura real de llama mediante el método de emisión/transmisión.
- Aunque la determinación de la concentración de gases en la llama se sale del

objetivo de esta tesis, de los resultados obtenidos sobre las variaciones relativas de los gases con el dosado, se puede concluir que la técnica FTIR es de gran valor, como técnica no intrusiva, para la monitorización de los procesos de combustión y la contaminación producida por estos.

- Se ha demostrado que esta técnica es capaz de detectar situaciones en las que los procesos de combustión se realizan de forma incompleta, mediante la comparación de las variaciones relativas de CO_2 y CO .
 - La determinación de la variación relativa de los gases mediante técnicas FTIR, permitiría conocer la concentración de los gases a partir del tipo de combustible y mediante las relaciones estequiométricas de la reacción.
 - La observación de la evolución de las especies gaseosas procedentes de la combustión es una información importante porque es indicadora no sólo de los contaminantes emitidos, sino de la eficacia de la combustión y del aprovechamiento energético.
- En cuanto a la detección de CO en llamas, la caracterización IR mediante la técnica FTIR ha permitido:
 - Demostrar que los filtros paso banda comerciales no son suficientes para la detección de CO en llamas con cámaras IR.
 - El diseño de filtros interferenciales específicos para la teledetección de CO en llamas.
 - La implementación en cámaras IR de los filtros interferenciales Fabry-Pérot diseñados por el Grupo de Investigación de Sensores IR, permitirá hacer imagen de concentraciones de CO , de CO_2 y mejorar así notablemente la eficacia de los sistemas y procesos de combustión, al mismo tiempo que vigilar los niveles de contaminación emitidos a la atmósfera.

Bibliografía

- [Aranda, 2000] J.M. Aranda, S. Briz, J. Meléndez, A.J. de Castro and F. López 'Flame analysis by IR thermography and IR hyperespectral imaging' *Quantitative Infrared Thermography* Reims, Francia, 18-21 julio 2000.
- [Aranda, *] J.M. Aranda 'TITULO TESIS JOSE MANUEL', Tesis Doctoral. Escuela Politécnica Superior. Universidad Carlos III de Madrid.
- [Carlson, 1988] R.C. Carlson, A.F. Hayden and W.B. Telfair 'Remote observations of effluents from small building smokestacks using FTIR spectroscopy' *Applied Optics* **27**, 4952-4959, 1988.
- [Chigier, 1995] N.A. Chigier '*Combustion Measurements*' Encyclopaedia of Energy Technology & the Environment, Ed. Wiley, New York **2**, 1995.
- [Heland, 1998] J. Heland, K. Schäfer and R. Haus 'Investigations of hot exhaust gases with passive FTIR emission spectroscopy' '****', *****, 199*.
- [Griffiths, 1995] J.F. Griffiths and J.S. Bannard '*Flame and Combustion*' Ed. Blackie Academic & Profesional, Londres, 1995.
- [Lecuona, 1994] A. Lecuona '*La contaminación atmosférica y la combustión*', Curso de Contaminación Atmosférica. Universidad Carlos III de Madrid 1994.
- [Lewis, 1987] B. Lewis and G. von Elbe '*Temperature and Radiation of the Burned Gas*' Combustions, Flames and explosions Ed. Academic Pres, Orlando, 1987.
- [López] F. López, J. Meléndez, A.J. de Castro y J. Meneses. 'Método de selección de gases por absorción infrarroja empleando filtros Fabry-Pérot de estado sólido' N° de publicación: ES2109166 A 19980101.
- [Meneses, 1997] J. Meneses, S. Briz, A.J. de Castro, J. Meléndez and F. López 'A new method for imaging of carbon monoxide in combustion environments' *Re. Sci. Instrum*, **68** 2568-2573, 1997.

- [Meneses, 1999] J. Meneses '*Optimización de los procesos de selección espectral en el infrarrojo y su aplicación a los sensores de gases*', Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Departamento de óptica. 1999.
- [Mosebach, 1990] H. Mosebach, H. Rippel, H. Bittner, D. Kampf, T. Richter and Y. Shulz-Spahr 'Emission and immission measurements of gaseous pollutants using the Double Pendulum Fourier Spectrometer' *Environmental and Pollution Measurement Sensors and Systems*, Spie Proceedings **1269**, 1990.
- [Solomon, 1991] P.R. Solomon and P.E. Best *Fourier Transform Infrared Emission/Transmission Spectroscopy in Flames* Combustions Measurements Ed. Norman Chigier. Hemisphere Publishing Corporation 1991.
- [Schäfer, 1997] K. Schäfer 'Modern development in remote sensing air pollutants', Workshop: *Progettare la qualita dell'aria*, Lipari, Itally, September 1997.

Capítulo 6

Aplicaciones al estudio de incendios forestales

Debido a las fuertes implicaciones sociales, económicas y medioambientales que conllevan, los incendios forestales se han convertido en uno de los problemas de combustión más preocupantes y de mayor actualidad. A la vista de las posibilidades que ofrece la técnica FTIR al estudio de este problema, en este capítulo se ha planteado la aplicación de la caracterización espectral mediante la técnica FTIR a la emisión IR de los incendios forestales.

La pérdida de masa forestal supone la desaparición de la principal fuente de O_2 y del principal sumidero de CO_2 , el más importante de los gases de efecto invernadero. Además los incendios forestales son una de las causas principales de la degradación del suelo. Este problema es especialmente grave en los países mediterráneos. En España se han quemado en los últimos 5 años un promedio de 10^5 hectáreas por año. Sin embargo, los problemas asociados a los incendios forestales no son sólo medioambientales. Además de las pérdidas económicas, los costes de la lucha contra incendios y de restauración de las áreas quemadas puede ascender hasta 5000 euros por hectárea quemada. Por estos motivos, en los últimos 6 años la Unión Europea ha destinado importantes esfuerzos y recursos económicos para los proyectos de investigación orientados a la detección de fuegos, desarrollo de nuevas tecnologías relacionadas con la detección precoz y la rehabilitación y gestión de áreas afectadas.

Los métodos empleados tradicionalmente para la vigilancia y detección de incendios han estado basados en observadores dotados con binoculares y situados en torres de vigilancia. Las grandes escalas espacio-temporales involucradas en los incendios han hecho que la teledetección por satélite haya sido una técnica muy valiosa para la detección y la posterior determinación de daños. En lo que se refiere a la detección de incendios, los sistemas embarcados en satélites más utilizados son

los que incorporan algún canal IR, como es el caso del sensor *Advanced Very High Resolution Radiometer* (AVHRR) a bordo de los satélites NOAA ([Flannigan, 1986] y [Casanova, 2000]). Aunque estos sistemas llevan incorporados canales en IR, no están diseñados específicamente para la detección de incendios, por lo que presentan varios problemas: saturación de señal, falsas alarmas, baja eficiencia para detectar pequeñas áreas quemadas y elevados periodos de revisita. En la actualidad está previsto el lanzamiento de varias plataformas que llevarán embarcados sensores multiespectrales diseñados específicamente para la detección de incendios:

- en pequeños satélites BIRD ([Website, 1]), IRSUTE ([Seguin, 1999]) y FUEGO ([Website, 2])
- a bordo de la Estación Espacial Internacional ISS como FOCUS ([Website, 3])

Además de los proyectos de teledetección desde satélite, existen otros para desarrollar sistemas destinados a ser embarcados en aviones (sensor Firefly desarrollado por JPL y USFS, [Website, 4]) y para ser empleados desde tierra, como el sistema automático de vigilancia de bosques desde tierra [Ugarte, 2000a]. Algunos de estos sistemas de tierra ya han sido implementados, como el sistema BOSQUE desarrollado por Bazan-Faba en España, que utiliza cámaras IR para monitorizar áreas forestales. La solución óptima es hacer uso de las ventajas que cada una de estas técnicas posee e integrar toda la información disponible, de modo que se realice un rápida localización del foco y de las áreas quemadas y se coordinen con celeridad las labores de extinción.

Las ventajas de la detección de incendios mediante técnicas IR son indudables, especialmente en la región espectral de 3 a 5 μm ($3334\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$). Por un lado, las temperaturas involucradas en los procesos de combustión que se producen en los incendios son del orden de 750 k (aunque pueden alcanzar los 1800 K) [Robinson, 1991] y, según la ley de Planck, para estas temperaturas la emisión máxima se produce precisamente en estas longitudes de onda, lo que favorece a las técnicas basadas en esta región espectral. Por otro lado, esta banda espectral coincide con una de las ventanas de transmisión atmosférica. Esto significa que la absorción de los gases atmosféricos (a excepción del CO_2) no afecta a la señal procedente del incendio. Además, y esta es la ventaja más importante, es en esta región espectral donde se localiza la banda de emisión característica del CO_2 , uno de los principales gases de combustión. Adicionalmente, la dispersión producida por los aerosoles atenúa la radiación IR en menor medida que lo hace en otras regiones del espectro electromagnético como son el UV y el visible. Este hecho queda patente en la figura 6.1, en la que se pueden observar dos imágenes (VIS e IR) de un incendio ocurrido en las proximidades de New Jersey (EEUU). Ambas imágenes fueron registradas por el instrumento AVHRR embarcado en la plataforma POES de la NOAA.



Figura 6.1: *Imágenes desde satélite de un incendio. Arriba imagen en visible, abajo la misma imagen registrada en IR*

En esta figura se puede observar cómo la imagen de visible (arriba) muestra claramente el penacho de humo producido en el incendio. Sin embargo el área en combustión queda enmascarada por la propia columna de humo. En cambio, en la imagen de IR (abajo), no se detecta el penacho ya que éste no dispersa radiación

en la región IR, y el área en combustión aparece de forma muy clara.

No obstante, todavía existen algunos problemas en la teledetección IR de incendios forestales que deben ser superados. El principal obstáculo por superar es distinguir la emisión del fuego de otras posibles fuentes emisoras de energía IR para obtener una precisa identificación del fuego. Entre las posibles falsas alarmas ¹ se pueden citar las variaciones lentas del fondo, la radiación solar directa, dispersada por la atmósfera o reflejada por diversas superficies (rocas, agua, suelo), la aparición del sol tras una nube y la emisión de superficies calientes.

Para resolver el problema de la detección de falsas alarmas, es imprescindible una buena caracterización del fuego. Aunque hay líneas de trabajo que intentan superar este inconveniente con una caracterización espacial o temporal, el análisis espectral es la mejor vía, sobre todo cuando se requiere una detección precoz y por tanto una detección subpixel (detección de un incendio de área menor que la asociada a un pixel) [Dozier, 1981]. Como se ha demostrado en el capítulo anterior, la técnica FTIR es una herramienta muy potente y fiable para la caracterización de gases de combustión, ya que proporciona información muy valiosa sobre los gases producidos, así como de sus variaciones con el combustible y las condiciones de la combustión. Sin embargo, aunque los incendios forestales son también en esencia otro problema de teledetección de gases de combustión, se verá a lo largo de este capítulo cómo el entorno en que se encuentran y los problemas asociados a su detección hacen imprescindible una nueva caracterización espectral IR.

En este trabajo se ha realizado una caracterización espectral y radiométrica del fuego a partir de medidas experimentales de pequeños fuegos patrón. Esta caracterización será explicada en el próximo apartado. En el segundo apartado se expondrán los algoritmos, desarrollados a partir de los resultados del análisis anterior, que son capaces de discriminar la emisión del fuego de la de otras fuentes que constituyen las denominadas falsas alarmas.

6.1 Caracterización de la emisión IR de incendios forestales

La caracterización se ha basado en el estudio de medidas de radiancia espectral de quemas reales a pequeña escala. Los experimentos se llevaron a cabo en las instalaciones de CIFOR-INIA (Madrid). El túnel de quemado está formado por una superficie horizontal de 8.50 m de largo, compuesta de 8 plataformas unidas entre sí, y unas paredes laterales de asbesto de 2 m de altura con aberturas que

¹Se entiende por falsa alarma una señal que, no proviniendo del fuego, causa una señal de salida del sensor suficientemente alta para sobrepasar un umbral previamente definido

permiten la entrada del oxígeno necesario para la combustión. La parte superior está recubierta de una malla metálica gruesa que deja salir libremente los gases producto de la combustión. Uno de los extremos del túnel está ocupado por un ventilador, cuya función es producir un flujo de aire entre 1 y 7 m/s para simular los efectos del viento en la propagación del fuego. El otro extremo del túnel está libre de obstáculos.

Las medidas radiométricas fueron realizadas con el espectrorradiómetro MIDAC-AM, que fue situado en la parte superior del ventilador, de forma que apuntaba desde arriba a la plataforma #6 con una inclinación de 108° (ver figura 6.2). De esta forma, llama y terreno quemado son incluidos en el campo de visión del equipo, tal y como ocurriría en un sistema de vigilancia bien sea desde satélite o desde tierra. En la figura 6.3 se muestra una fotografía tomada durante el montaje de los equipos. En ella se ve el ventilador (al fondo) encima del cual se está instalando el espectrorradiómetro. El combustible, dispuesto sobre las plataformas, es quemado por el extremo cercano al ventilador y el viento generado por él, empuja al fuego hacia las plataformas más lejanas (más cercanas en la fotografía)

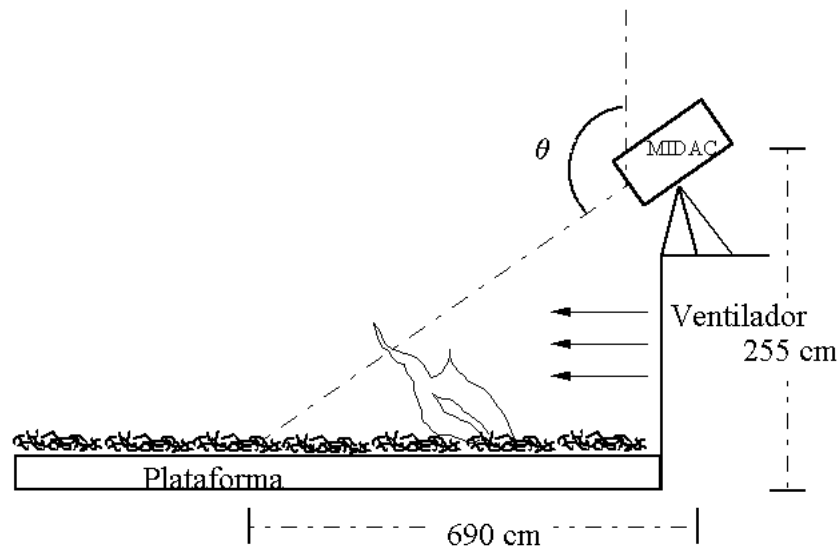


Figura 6.2: Quema controlada. Disposición de equipos.

Además de las medidas espectrales se llevaron a cabo simultáneamente otras medidas para hacer una caracterización 'clásica'. Estas otras medidas consistieron en determinar el peso del combustible antes y después de la quema, y medir la temperatura del suelo y del fuego en varios puntos a lo largo del túnel

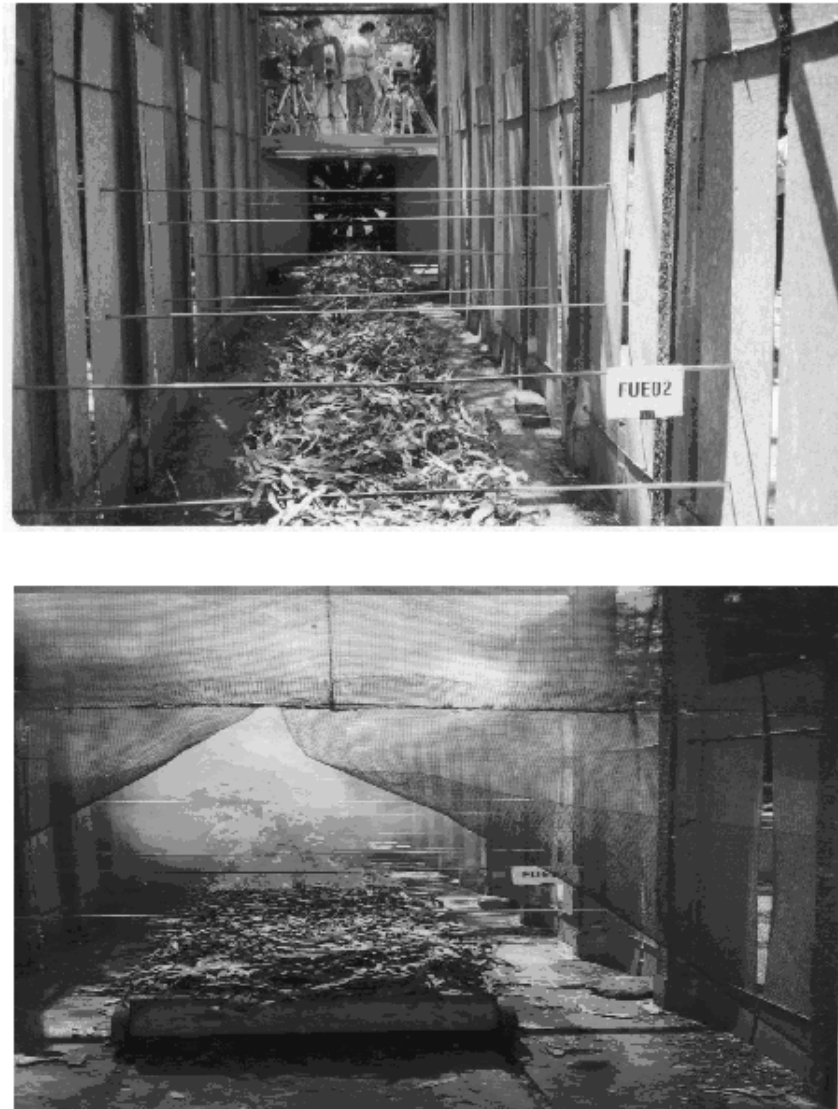


Figura 6.3: *Fotografías realizadas durante la la preparación de la quema. En la fotografía de arriba se muestra la disposición de los equipos momentos antes de la quema. La de abajo corresponde a un instante de la quema*

y a varias alturas sobre la superficie (0, 50 y 100 cm sobre las plataformas). Los termopares están situados en las barras horizontales que aparecen en la figura 6.3. La red de termopares está formada por sensores tipo K que miden temperaturas

entre 0 y 1200°C cada 5 s.

Se utilizaron tres tipos de combustible:

- ramas de *Eucalyptus globulus* (F1)
- paja (F2)
- arbustos *Ulex Eeuropaeus* (F3)

Se realizaron quemas distintas para cada uno de los tres combustibles. En cada quema, el combustible se esparcía sobre las plataformas y a continuación se iniciaba la combustión por la plataforma #1 (la más cercana al ventilador). El viento generado por el ventilador propagaba el proceso de combustión hacia delante, es decir, hacia la plataforma #8.

En la figura 6.4 están representadas las temperaturas registradas por los termopares situados en la plataforma #6 a 0 cm (h1), a 50 cm (h2) y a 100 cm (h3) durante la quema de paja.

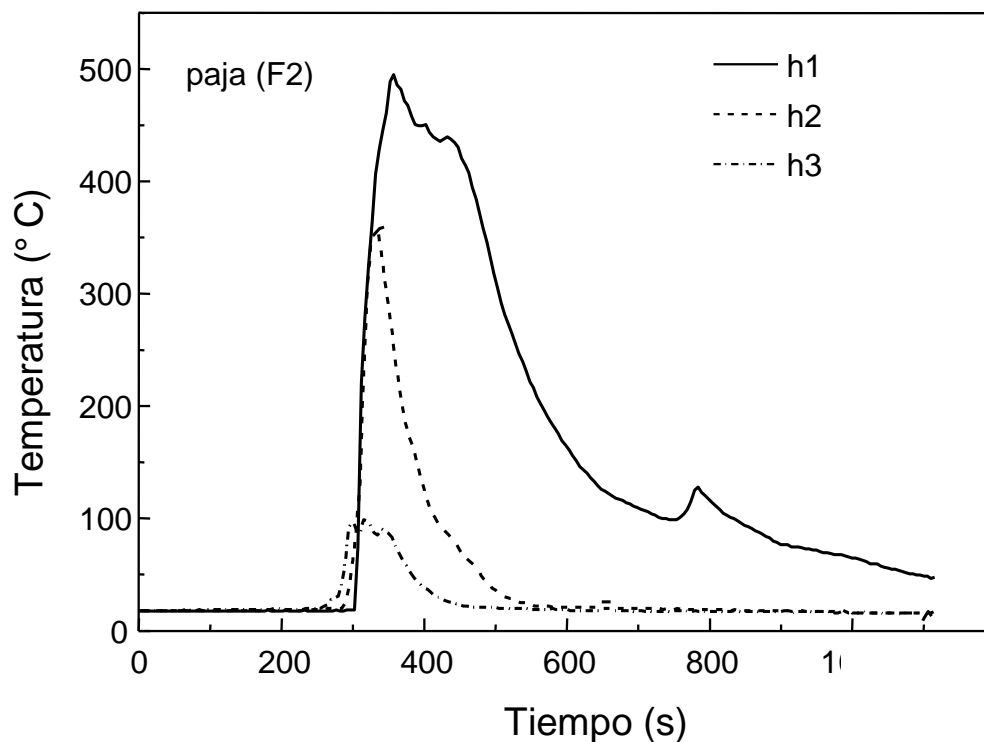


Figura 6.4: Quema de paja. Temperaturas medidas con termopar a distintas alturas: 0, 50 y 100cm

h(cm)	F1	F2	F3
0	700°C	470-490°C	540-580°C
50	660-730°C	330-360°C	750-820°C
100	410-480°C	100-106°C	510-660°C

Tabla 6.1: Rangos máximos de temperatura promediada en las plataformas 5, 6 y 7 para los tres tipos de combustible estudiados

En los primeros segundos de la quema, el fuego todavía no ha alcanzado la plataforma #6, por tanto la temperatura de los termopares corresponde a la temperatura ambiente. A medida que transcurre el tiempo, el viento empuja a la llama y al proceso de combustión hacia delante, sin embargo este empuje es más efectivo para la llama que para la ignición del combustible. Esto hace que la llama a cierta altura aparezca 'adelantada' a la quema de combustible (ver figura 6.2). Por este motivo, el termopar situado a 100 cm sobre la superficie empieza a registrar el aumento de temperatura unos segundos antes que el termopar a 50 cm y aún antes que el termopar sobre la plataforma.

También puede observarse en la figura 6.4, que el máximo valor de temperatura se alcanza en el suelo, donde se produce la combustión. A medida que el gas asciende, se enfría y su temperatura disminuye. El ritmo de caída de las temperaturas es distinto para cada termopar. Las temperaturas a 100 y 50 cm sobre la plataforma disminuyen rápidamente después del máximo porque, una vez que ha pasado el frente de llama por la plataforma #6, la altura de las llamas, y por tanto de los gases calientes, disminuye rápidamente. No ocurre lo mismo con las temperaturas del suelo. En la superficie la temperatura disminuye más lentamente, en parte porque la inercia térmica del suelo es mayor, y por otro lado porque todavía continúan los procesos de combustión, aunque de forma menos intensa.

Considerando las temperaturas medidas en las ocho plataformas, se puede determinar una temperatura máxima promedio a las tres alturas. La tabla 6.1 presenta los rangos máximos de temperatura promediada en las plataformas 5, 6 y 7 para los tres tipos de combustible estudiados.

Tanto para el combustible F1 como para el F2, las temperaturas máximas se registran en la superficie de las plataformas, donde se produce la combustión. Para ambos, las temperaturas disminuyen con la altura. Las temperaturas alcanzadas para el combustible F1 son mayores en las tres alturas que las medidas para F2. Este hecho indica que el primer combustible es más energético que el segundo. En efecto, si se comparan los valores de la intensidad de fuego ², relacionados con la

²Se define la intensidad de fuego I_f como $I_f = h_s m \nu$ donde h_s es el calor específico de combustión, m es la carga consumida y ν es la velocidad de propagación

cantidad de energía emitida por el fuego, vemos que en el caso de F1 es mayor que para F2 (867 frente a 240 kW/m). Es destacable el comportamiento de las temperaturas para el combustible F3. El máximo no se produce en la plataforma, sino a 50 cm sobre ella. Esto puede ser debido a que la altura del combustible (arbustos) era mayor y el termopar situado a 50 cm podría estar muy próximo o incluso introducido en el combustible.

En la figura 6.5 se puede observar un espectro correspondiente al intervalo de tiempo en que el fuego se encuentra en la plataforma #6 (combustible F1). En este espectro, además de la emisión de los principales gases de combustión ya descrita en el capítulo anterior (cap. 5), se puede observar una emisión continua en todos los números de onda, semejante a la emitida por un cuerpo negro. Esta emisión procede del suelo sobre el que está dispuesto el combustible (plataformas), que debido a la combustión que se realiza sobre él, se calienta y emite energía IR.

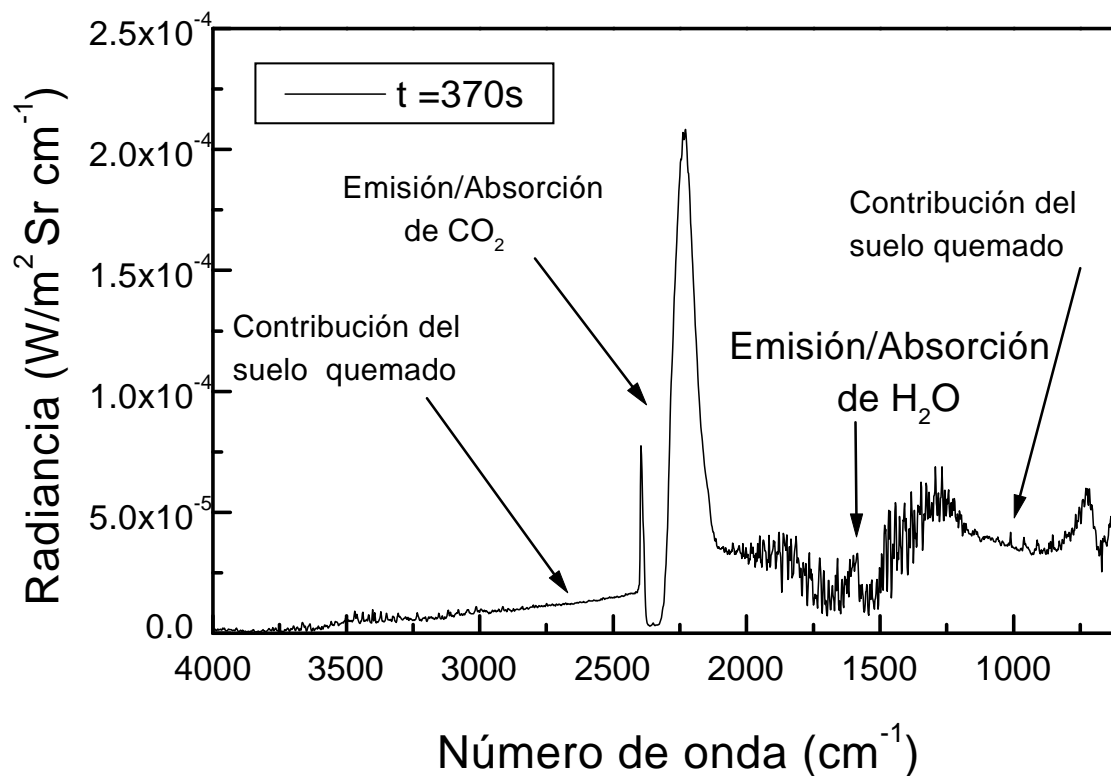


Figura 6.5: *Espectro experimental correspondiente a la quema de paja ($t=370$ s). Además de la emisión de los gases de combustión, también se puede apreciar la emisión continua procedente del suelo caliente*

En la figura 6.6 se muestran varios espectros correspondientes a distintos momentos de la quema de paja.

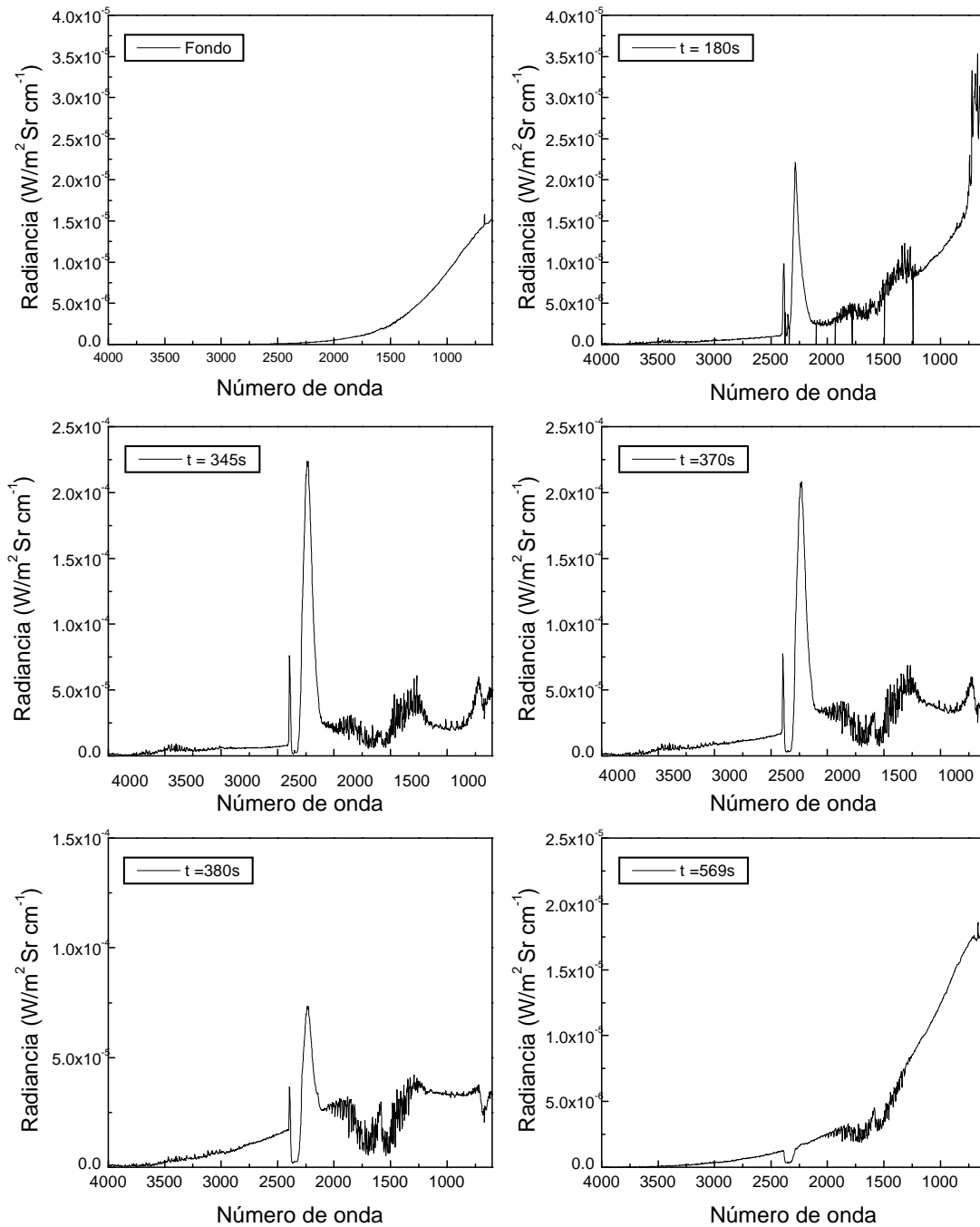


Figura 6.6: Espectros medidos durante distintos momentos de la quema de paja.

El primer espectro (gráfica arriba a la izquierda), corresponde a momentos antes de la quema, es por tanto la radiancia emitida por el combustible (paja) a temperatura ambiente. El segundo (arriba a la derecha) pertenece a los primeros instantes de la quema. A pesar de que en $t = 180\text{s}$ el frente de llama no había

pasado todavía de la plataforma #4 y el espectrorradiómetro apuntaba a la #6, se observan los rasgos característicos de la emisión de CO_2 y H_2O procedentes de la llama. Esto es debido a que los gases ascendentes de la plataforma #4 interceptan la línea de visión del espectrorradiómetro, registrándose su emisión IR (ver figura 6.2). A medida que el frente de llama avanza, la línea de visión del instrumento y los gases intersectan a un altura menor sobre la superficie, recibiendo más señal por estar los gases más calientes. La señal máxima se esperaría cuando el frente de llama alcanzase la plataforma #6. Esto es precisamente lo que se observa en las siguientes gráficas (centro izquierda y derecha). En la primera el frente de llama acaba de entrar en el campo de visión ($t = 345s$) y la señal de CO_2 es máxima. En $t = 370s$, además de señal de CO_2 , se observa mayor componente de cuerpo negro, entendiéndose con esto no la emisión de un verdadero cuerpo negro, sino a la emisión en todas las longitudes de onda del suelo caliente debido al propio proceso de combustión que se está desarrollando encima de él. Un hecho a destacar es que, en un instante en que el frente de llama está en la plataforma #8 y en la #6 ya no se distingue a simple vista llama alguna, el espectro correspondiente (abajo izquierda) muestra componente de cuerpo negro (el suelo todavía no se ha enfriado) y componente de llama. Esto indica que todavía continúa el proceso de combustión, aunque en el visible no sea observable. Por último en $t = 569s$, sólo se observa emisión del suelo, que todavía no se ha enfriado hasta su temperatura inicial).

Hay que destacar que un sensor que integrara espectralmente la radiación en la ventana espectral de 3 a 5 μm (como hacen las cámaras IR comerciales), observaría más señal en $t = 370s$ ($6.9 \times 10^{-5} \text{W/Sr} \cdot \text{cm}^{-2}$) que en $t = 345s$ ($6.2 \times 10^{-5} \text{W/Sr} \cdot \text{cm}^{-2}$), a pesar de ser el primer caso el que más componente de llama presenta en el espectro de emisión. Por tanto, el citado sensor no sería capaz de discriminar entre frente de llama y terreno caliente. Las consecuencias de esta deficiencia son muy importantes porque este hecho implica que el citado sensor no podría localizar con exactitud el frente de llama, siendo éste un dato vital para dirigir eficazmente las labores de extinción. De la misma forma tampoco sería capaz de distinguir una llama de otro objeto caliente cualquiera que emitiera con las características de un cuerpo negro o gris en esa región espectral.

6.2 Algoritmos para la discriminación espectral de falsas alarmas

En el apartado anterior se ha demostrado la incapacidad de un sistema de medida que integre espectralmente la radiancia entre 3 y 5 μm para distinguir el fuego de otras fuentes de radiación IR. Sin embargo hay muchas situaciones distintas

de un incendio que pueden dar lugar a fuertes variaciones de radiación IR: reflejos solares en suelo, rocas, edificios, emisión de cuerpos calientes, aparición brusca del sol tras las nubes, etc. [9] y [Ugarte, 1999] y que constituyen uno de los problemas más graves para la vigilancia IR de fuegos: las falsas alarmas. Sin embargo se puede tomar ventaja de la característica emisión del CO₂ y, mediante la utilización de información en distintas regiones espectrales y algún tipo de algoritmo que combine esta información, diseñar un sistema de vigilancia IR capaz de discriminar la emisión procedente de fuego de la emisión de falsas alarmas.

La metodología de caracterización espectral IR de alta resolución se ha empleado de nuevo para ver qué tipo de información aporta cada región espectral. De este modo se ha determinado la resolución espectral y la combinación de bandas espectrales que este problema de teledetección de gases de combustión requiere.

Aunque es necesaria una buena resolución espectral para el análisis composicional de todos los gases que puedan resultar de la combustión ([Clark, 1984]), sólo se necesitan unos pocos canales para determinar una mezcla de dos o tres gases: un canal de referencia y otro de medida para cada gas ([López, 1992], [López, 1994] y [Meléndez, 1995]). Para la identificación del fuego mediante teledetección, bastaría sólo con la caracterización de la emisión IR del CO₂, ya que este gas presenta una emisión en la ventana espectral de 3 a 5 μm muy característica y que se puede considerar como libre de interferencia con otros gases. Sin embargo en la teledetección de incendios hay que considerar otra interferencia que no aparece en otros problemas de teledetección de gases: la emisión en todas las longitudes de onda del suelo caliente que se observa en el campo de visión del instrumento de medida, interferencia que lleva a muchos sistemas a no poder discriminar entre suelo caliente y llama. Por consiguiente, el problema es de nuevo medir un gas en contraste al ambiente que le rodea. El análisis más simple estaría basado en el estudio del comportamiento de la radiancia en dos regiones espectrales o canales, una de medida y otra de referencia.

En esta línea, se han desarrollado dos algoritmos. Uno de ellos compara la señal de dos canales espectralmente bien separados (análisis interbanda). Las dos bandas elegidas han sido las regiones espectrales de 3-5 μm y de 8 a 12 μm . Estos canales son utilizados para el diseño de la mayoría de los sistemas de teledetección IR porque corresponden a las dos ventanas atmosféricas, donde la radiación IR resulta menos afectada por la atmósfera. El segundo algoritmo está basado en un análisis intrabanda, que combina la señal de dos canales de distinto ancho espectral dentro de la misma banda, que en este caso, es la de 3-5 μm .

6.2.1 Análisis interbanda

En este tipo de análisis, las regiones espectrales seleccionadas para la caracterización del fuego han sido $2000\text{-}2410\text{ cm}^{-1}$ y $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. El primer canal incluye la región de la banda de emisión del CO_2 y es especialmente sensible a las emisiones asociadas a altas temperaturas. El segundo, además de ser más sensible a emisiones a temperatura ambiente, no incluye bandas de emisión significativas de los gases de combustión. Un sistema de estas características se puede montar a partir de dos cámaras térmicas MIR y TIR en las dos ventanas atmosféricas.

Siguiendo la filosofía de la definición del índice de vegetación que se utiliza en la teledetección desde satélite, se ha definido el *Índice de Fuego IR*, IF, como una figura de mérito capaz de, mediante un sencillo análisis espectral, discriminar la emisión IR del fuego de la proveniente de otras fuentes. Se define el índice de fuego IF como:

$$IF = \frac{I_H - I_L}{I_H + I_L} \quad (6.1)$$

donde

$$I_H = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} L(\bar{\nu}) d(\bar{\nu}) \quad (6.2)$$

es la radiancia L integrada entre $\bar{\nu}_1 = 2000\text{cm}^{-1}$ y $\bar{\nu}_2 = 2410\text{cm}^{-1}$ (región de emisión del CO_2) y

$$I_L = \int_{\bar{\nu}_3}^{\bar{\nu}_4} L(\bar{\nu}) d(\bar{\nu}) \quad (6.3)$$

es la radiancia L integrada entre $\bar{\nu}_1 = 800\text{cm}^{-1}$ y $\bar{\nu}_2 = 1100\text{cm}^{-1}$ (región espectral donde los gases de combustión no presentan bandas de emisión de intensidad considerable).

Los límites de integración de las ecuaciones 6.2 y 6.3, están seleccionados para obtener los mejores resultados en la identificación del fuego. La figura 6.7, ilustra el comportamiento del índice de fuego para la emisión de cuerpos negros de temperatura variable entre 30°C y 1000°C . Los valores de I_H e I_L para calcular IF se han obtenido integrando la ecuación de Planck en las regiones previamente definidas (en el recuadro de la figura 6.7 se muestran las regiones espectrales elegidas para definir I_H e I_L).

Para temperaturas ambiente, $I_H \ll I_L$ y $IF \approx -1$. Cuando aumenta la temperatura, I_H empieza a cobrar importancia en la ecuación 6.1 e IF tiende a valores positivos. Para una temperatura de 1000°C , IF alcanza el valor 0.5 y sólo para temperaturas extremadamente elevadas $I_H \gg I_L$, e IF se aproxima a la unidad.

La ventaja de este índice, aplicado a medidas experimentales de emisión IR de fuegos, es la elevada sensibilidad de I_H a la emisión de CO_2 frente a las

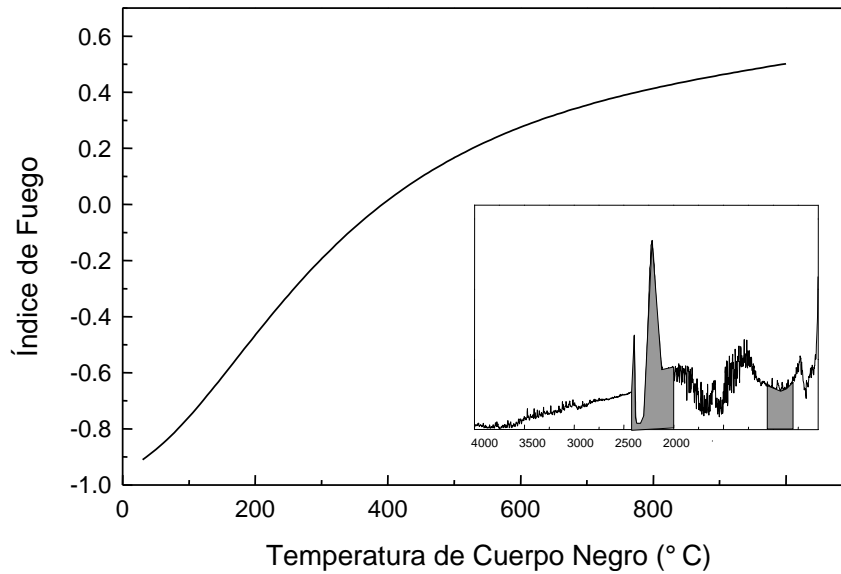


Figura 6.7: Índice de fuego calculado para espectros de cuerpo negro en función de la temperatura de estos

emisiones de cuerpos calientes sólidos (asimilables a cuerpos negros). Este comportamiento le permite discriminar la emisión procedente de la llama de otras emisiones, a partir de un análisis espectral muy simple. La figura 6.8, muestra el índice de fuego calculado para los espectros registrados durante la quema de paja (combustible F2). Las líneas verticales discontinuas indican los instantes en que el frente de llama pasa a las plataformas 5, 6 (donde apuntaba el espectrorradiómetro) y 7.

En el instante inicial de la quema, el índice de fuego correspondiente al terreno no quemado tiene el valor de -1, ya que $I_H \ll I_L$. A medida que el fuego se propaga y la columna de gases calientes ascendentes intercepta la línea de visión del espectrorradiómetro, el índice aumenta. El máximo (en torno a 0.7) se produce cuando el fuego alcanza la plataforma #6 y permanece por encima de 0.5 hasta $t = 360s$, que vuelve a disminuir. Este decremento indica un ritmo de combustión menor en la plataforma #6 (menor pico de emisión de CO_2). Las oscilaciones del índice de fuego en la zona ascendente de la curva son debidas a la inestabilidad de la llama, que provoca que el porcentaje de campo de visión del equipo ocupado por los gases calientes que ascienden sea muy variable. En cuanto a las oscilaciones del índice en la parte descendente de la curva, son debidas a reactivaciones del proceso de combustión en la plataforma #6, lo que indica la capacidad de este índice para el reconocimiento de los procesos de combustión frente a otras emisiones de objetos calientes. Hay que resaltar que a simple vista no se observó ningún indicio de que se estuviera produciendo una reactivación de la combustión. Esta capacidad del IF es

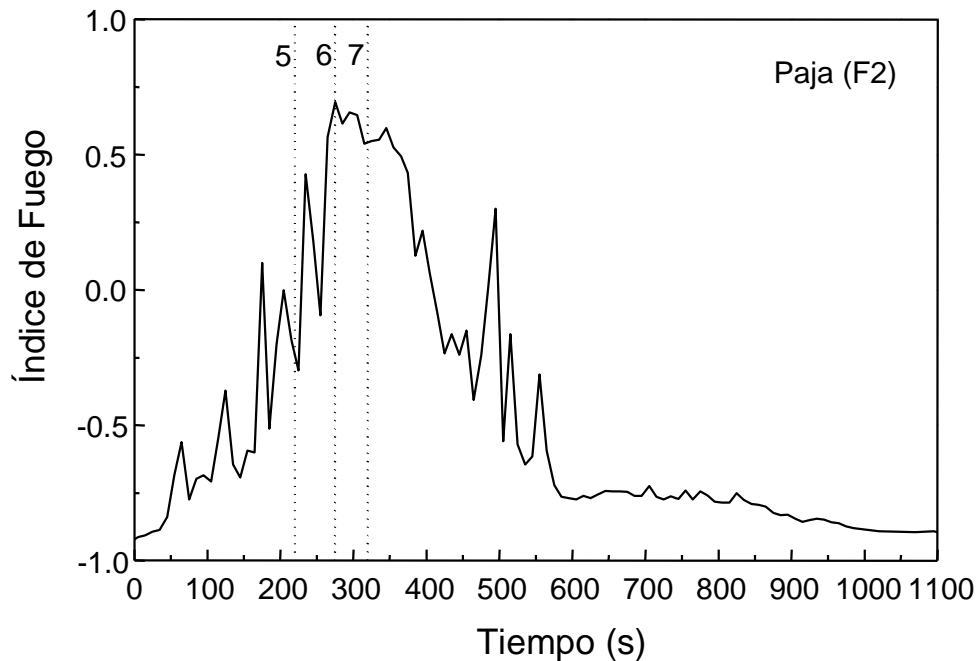


Figura 6.8: Índice de fuego calculado en los espectros medidos durante la quema de paja

muy importante, ya que permite detectar precozmente procesos de reavivamiento de incendios y consecuentemente redirigir las labores de extinción de manera rápida. Como prueba de ello, la figura 6.9 muestra tres espectros correspondientes a la quema de paja.

El primer espectro, tomado en $t = 392s$, corresponde a un instante en que el fuego ha pasado ya de la plataforma #6. Sin embargo el suelo sigue caliente, como demuestra la componente de cuerpo negro que se observa, y el proceso de combustión continúa, como indica la existencia del pico de emisión de CO_2 . A medida que el tiempo discurre, la temperatura del suelo y el ritmo de combustión disminuyen. Por esta razón, en el espectro tomado en $t = 450s$, tanto la componente de emisión de CO_2 como la de cuerpo negro se ven reducidas. Esta misma tendencia debería observarse en el análisis del tercer espectro, medido a $t = 486s$. Sin embargo, lo que se aprecia es una disminución de la componente de cuerpo negro, pero un incremento de la componente de CO_2 (el suelo sigue enfriándose pero resurge momentáneamente el proceso de combustión). Si se observa el índice de fuego correspondiente a estos espectros, se puede comprobar como éste refleja perfectamente la disminución y posterior reavivamiento de la combustión con una disminución y un aumento del índice respectivamente, pese a que la componente de cuerpo negro disminuye progresivamente durante este periodo. En la misma gráfica puede apreciarse cómo el valor del índice para el primer y tercer espectro son parecidos, de la

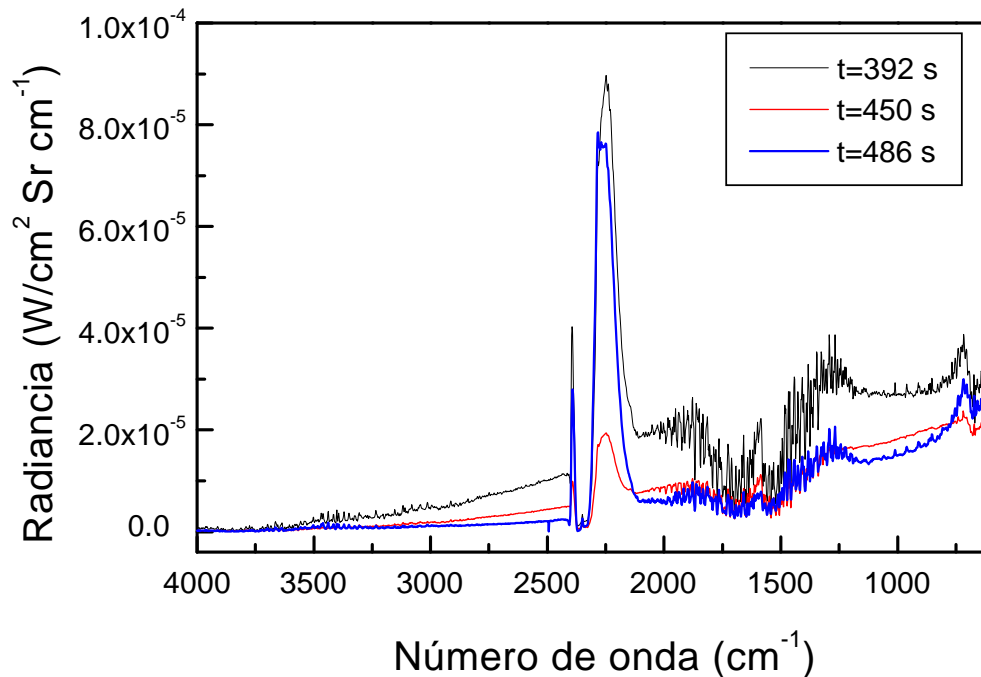


Figura 6.9: *Quema de paja. Espectros medidos después del paso del fuego por la plataforma #6.*

misma forma que los valores del pico de emisión del CO_2 son similares en ambos.

En la figura 6.10 se ha representado el valor del índice de fuego durante la quema de eucalipto. Como se puede ver, el índice aumenta de forma más rápida que en el caso de la paja (figura 6.8). Esto es debido a que la mayor longitud de la llama hace que intercepte la línea de visión del espectrorradiómetro en menos tiempo. Otro rasgo a destacar es el ritmo de caída del índice. La temperatura alcanzada por el suelo y las cenizas es mayor, mientras que el ritmo de enfriamiento es menor.

6.2.2 Análisis intrabanda

Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos con el índice de fuego a la hora de discriminar las emisiones provenientes del fuego de las recibidas del suelo caliente, este sistema presenta una desventaja clara. El inconveniente principal se encuentra en el hecho de que son necesarios dos sistemas sensores distintos, uno para cada canal, lo que implica problemas al corregistrar las imágenes proporcionadas por los dos sensores. La pregunta que ahora se plantea es: ¿Es posible definir un canal espectral de medida y otro de referencia dentro de una única ventana atmosférica de forma que sólo se necesitase un sistema sensor?.

Como se demostrará a continuación, sí es posible diseñar un sistema con

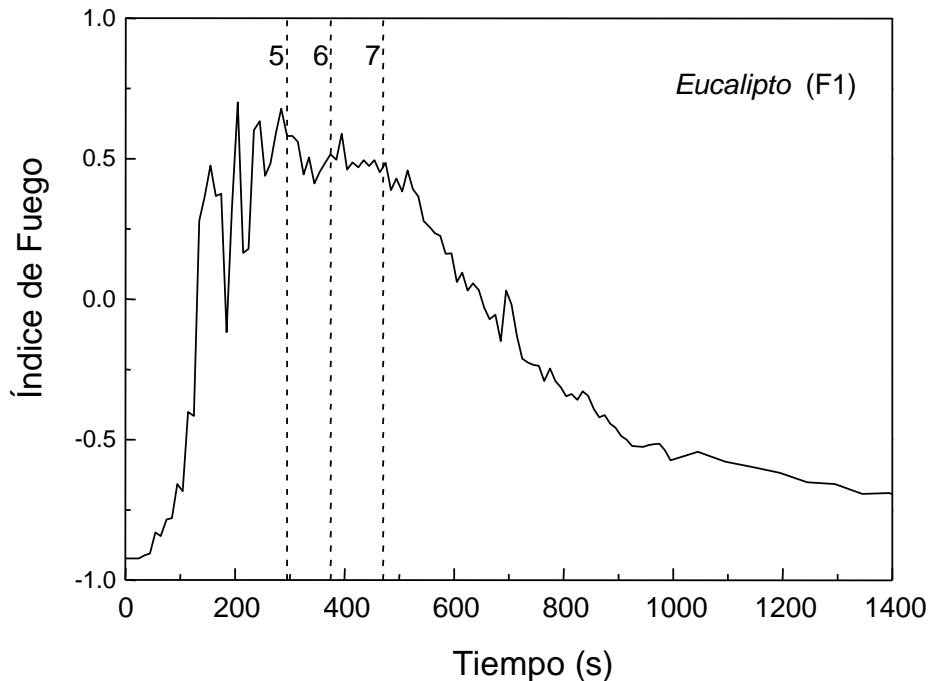


Figura 6.10: Índice de fuego calculado en los espectros medidos durante la quema de ramas de eucalipto

similares prestaciones que el sistema interbanda, pero con un sólo sensor. Esto se consigue con un detector al que se anteponen dos filtros diferentes para incorporar así la requerida resolución espectral en dos canales. En este apartado se ha realizado un estudio de los intervalos espectrales de la ventana de 3-5 μm más adecuados para representar los canales de medida y referencia.

Los intervalos espectrales seleccionados han sido 2100-3000 cm^{-1} y 2100-2410 cm^{-1} . El primer canal, $f1$, abarca toda la ventana atmosférica en la región de 3-5 μ , incluyendo la banda de emisión de CO_2 , y es el filtro ordinario instalado por defecto en las cámaras térmicas que operan en el IR medio. El segundo, $f2$, también está localizado en la misma ventana atmosférica, pero sólo incluye la región de la banda de emisión de CO_2 . El objetivo de elegir uno de los canales de forma que englobe al otro, en lugar de seleccionar dos canales disjuntos, es aumentar la sensibilidad del sistema de medida. De esta forma se puede utilizar el canal $f1$ más ancho, y por tanto más sensible, como 'canal de vigilancia' y, una vez superado cierto umbral de señal, realizar medidas con el filtro estrecho $f2$ para discriminar señales provenientes de fuego de las falsas alarmas.

Se ha definido el índice de fuego en el IR medio (IFM) mediante un algoritmo que combina la señal de ambos canales del infrarrojo medio:

$$IFM = \frac{s_1 - s_2}{s_2} \quad (6.4)$$

donde s_1 es la señal en el filtro f_1 nomalizada al ancho de banda espectral, y s_2 es la señal en el filtro f_2 también nomalizada al ancho correspondiente.

Para estudiar el comportamiento de este nuevo índice de fuego, se ha aplicado a diferentes radiancias espectrales correspondientes a emisiones procedentes de fuegos (emisiones de CO_2) y de otras fuentes que originan falsas alarmas (terreno caliente, reflejos solares y dispersión de la radiación solar por la atmósfera). Los resultados se han comparado con los niveles de señal que se registrarían usando sólo el filtro ancho ordinario.

Los espectros correspondientes a varios escenarios susceptible de provocar falsas alarmas se han obtenido a partir de simulaciones. Para esta simulación se ha supuesto un sensor IR en la ventana espectral de 3-5 μm que está localizado a 1 km de altitud y observa una superficie con un ángulo cenital de 101° . En estas condiciones, el sensor está dirigido a una superficie situada a unos 5 km de distancia en horizontal. Se asume que el sensor tiene un campo de visión de 1.2° . Las diferentes condiciones atmosféricas, así como el albedo de la superficie, han sido simuladas utilizando el código de simulación MODTRAN. Los escenarios que incluían fuegos se han obtenido a partir de los espectros experimentales medidos durante las quemas. Las irradiancias de estas fuentes han sido calculadas suponiendo una superficie de quemado de 1m^2 dentro del campo de visión del sensor.

El escenario #1 corresponde a la emisión del terreno sin quemar y las condiciones atmosféricas del modelo de atmósfera Midlatitude Summer. La radiancia de este escenario será considerada como la medida de referencia del sistema.

Los escenarios #2, #3 y #7 están formados por la misma área en combustión y el mismo modelo de atmósfera. La diferencia entre estos tres escenarios reside en el espectro experimental utilizado, que en cada caso corresponde a un tipo de combustible distinto.

Los escenarios #6 y #8 representan dos momentos distintos del área quemada, todavía caliente pero a temperaturas inferiores a 200°C .

En los escenarios #4, #5 y #9 se ha considerado el área sin quemar pero con distintas condiciones de fondo: reflexión solar a dos horas diferentes y radiancia solar dispersada por la atmósfera. En la figura 6.11 se muestra la radiancia simulada con estos escenarios.

La figura 6.12, muestra en cada columna la irradiancia integrada de los escenarios descritos anteriormente. Estos valores han sido calculados multiplicando la irradiancia espectral por un filtro rectangular en la región espectral $2100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ e integrando seguidamente en $\bar{\nu}$ (ver definiciones de irradiancia en el capítulo 1).

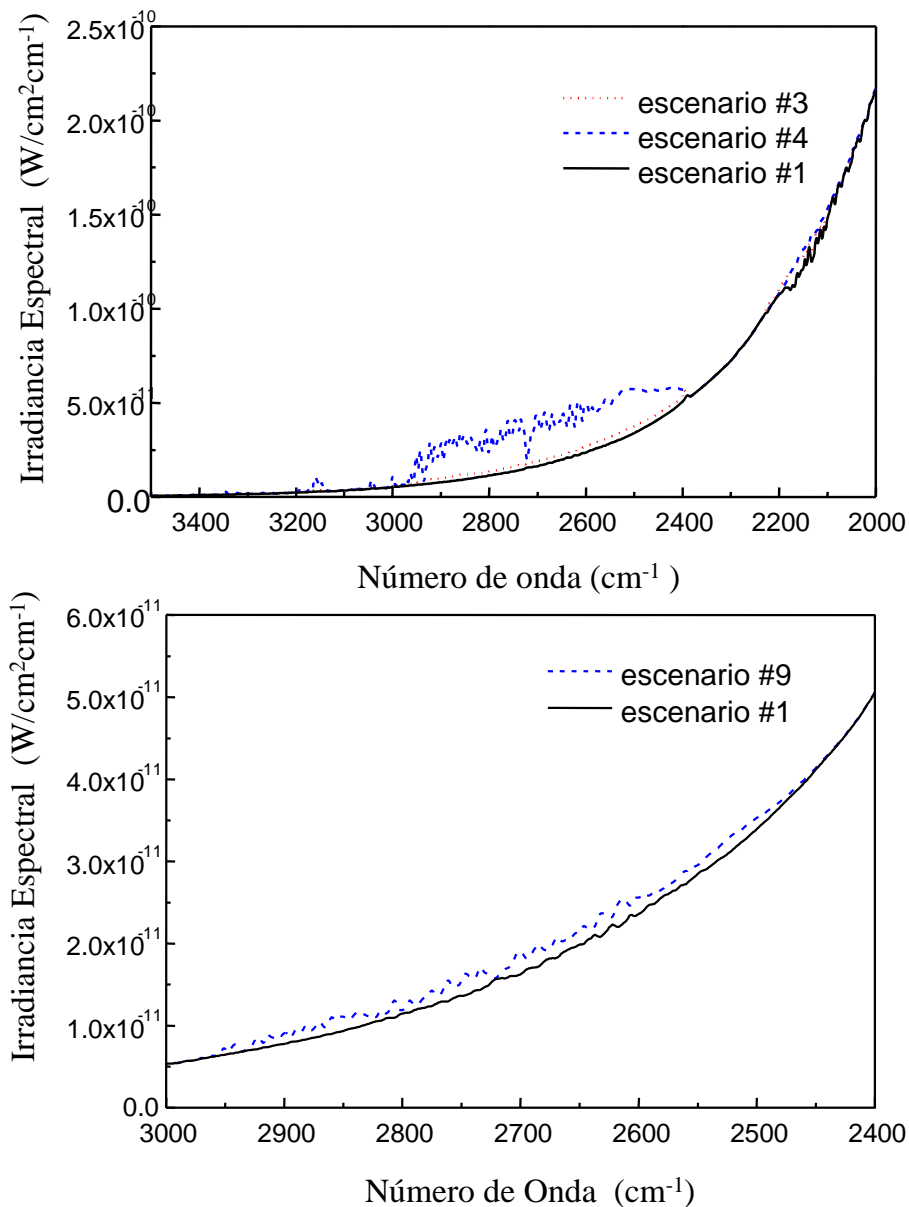


Figura 6.11: Escenarios simulados susceptibles de ser falsas alarmas. Ver explicación en el texto.

Como se puede observar en esta figura 6.12, los niveles de señal medidos en condiciones de reflexión solar (#4 y #5), serían mucho más altos que los niveles medidos en un escenario con fuego (#2, #3 y #7). Además los niveles de irradiancia calculados para el terreno caliente después de la quema (#6 y #8), y los calculados para terreno frío considerando la dispersión atmosférica de la radiación solar (#9), son del mismo orden que las irradiancias asociadas a los fuegos obtenidos con los

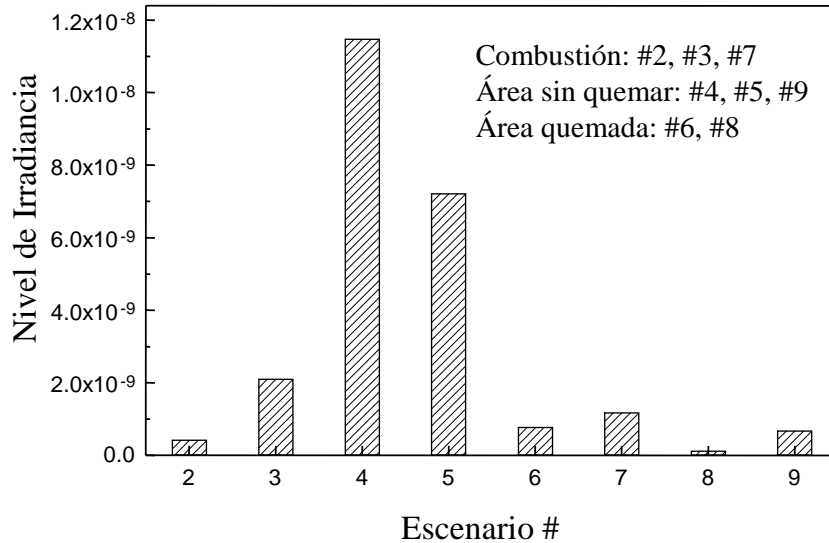


Figura 6.12: Nivel de irradiancia medido con un filtro ordinario ($2100-300\text{ cm}^{-1}$) en los espectros correspondientes a fuegos y falsas alarmas

tres tipos de combustible. Dado que la irradiancia integrada del terreno quemado y sin quemar, en determinadas condiciones atmosféricas, no es distinguible de la procedente del fuego, un sensor IR dotado del filtro descrito anteriormente registraría un buen número de falsas alarmas. Aún más, sería inadecuado para detectar fuegos incipientes, puesto que las reflexiones solares en el terreno originarían niveles superiores a los fuegos.

Cada columna de la figura 6.13 muestra el valor del IFM para los escenarios citados anteriormente. Del análisis de esta figura se puede concluir que todos las posibles falsas alarmas quedan bien discriminadas de los fuegos reales. El valor del IFM es mayor de 5 para todos escenarios compuestos de un terreno sin quemar y con reflejos solares o dispersión atmosférica. Los terrenos que recientemente quemados tienen un valor del IFM entre 1.5 y 5. Para los espectros de fuego de los tres combustibles, el nivel del IFM siempre es inferior a 1.5

Otra conclusión que se puede obtener de la figura 6.13 es que, para fuegos reales, la irradiancia promedio en la banda estrecha f_2 es menor de dos veces la irradiancia en la banda ancha, mientras que es más de 5 veces para falsas alarmas relacionadas con dispersión y reflexiones solares.

Para resumir, podemos decir que este índice de fuego intrabanda, obtenido mediante el uso de dos filtros en la región del infrarrojo medio, también es capaz de separar las contribuciones provenientes de fuegos reales de las de falsas alarmas, no sólo debidas a terreno caliente sino a diferentes condiciones de fondo atmosférico.

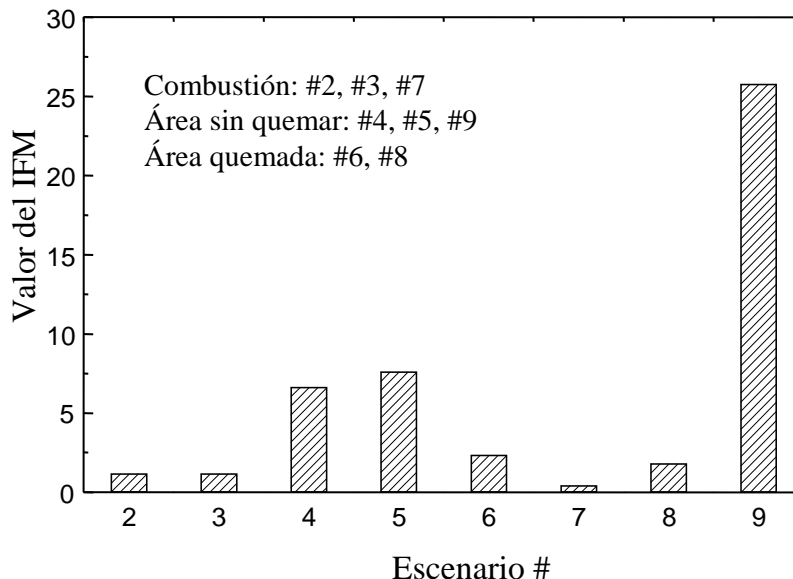


Figura 6.13: Índice de fuego IFM calculado para los escenarios considerados.

6.3 Conclusiones

Los problemas económicos y medioambientales asociados a los incendios forestales, han llevado a los gobiernos de los países más afectados y a la Unión Europea a destinar importantes fondos y recursos a su prevención y detección precoz. Como ya se mencionó al principio de este capítulo, una de las líneas más prometedoras en la vigilancia contra incendios es la teledetección IR desde satélite. Sin embargo los sistemas IR actuales, debido a una resolución espectral inadecuada, presentan un grave problema: las falsas alarmas.

En este capítulo se ha llevado a cabo un análisis espectral de espectros experimentales FTIR de fuegos para su caracterización. Posteriormente se ha aplicado al diseño de sistemas sensores específicos para la teledetección IR de incendios forestales. Las principales conclusiones son las siguientes:

- También en este capítulo se ha comprobado la necesidad de una buena caracterización espectral IR para la resolución del problema de la teledetección de incendios forestales durante sus distintas fases, para lo que se ha empleado la técnica FTIR.
- Se ha demostrado la necesidad de combinar información de distintos canales para la discriminación espectral de la emisión del fuego de la de otras fuentes.
- Este estudio ha sido fundamental para el posterior diseño de algoritmos de reducción de la tasa de falsas alarmas, como el IF y el IFM.

- El IF se ha aplicado a los espectros experimentales correspondientes a las quemadas controladas realizadas en el INIA, demostrando su sensibilidad para el estudio de procesos de reavivamiento de fuegos, así como para la identificación de frentes de llama en contraposición a suelos ya quemados (de elevada emisión IR). Su aplicación a imágenes de satélite sería una ayuda inestimable a la hora de distribuir los recursos disponibles en la extinción de un incendio forestal.
- La desventaja del IF reside en la necesidad de disponer de dos sistemas sensores, uno para canal de medida.
- El IFM se ha aplicado a espectros simulados de distintos fondos susceptibles de ser la causa de falsas alarmas, demostrando su eficacia para la discriminación del fuego de estas falsas alarmas.

Estos resultados han sido utilizados en el proyecto FUEGO 2 del *IV Framework Programme* de la Unión Europea. FUEGO está definido como una constelación de satélites que serán manufacturados en producciones de pequeñas series. El objetivo de este proyecto es contribuir, de manera efectiva en costes y siguiendo los intereses de la Comunidad Europea, a reducir los efectos de los incendios forestales en la región mediterránea y otros biotipos similares alrededor del mundo. La caracterización del fuego y los algoritmos de rechazo de falsas alarmas, han sido empleados en el diseño de los instrumentos destinados a ser embarcados en la flota de satélites.

Por último añadir, que las medidas radiométricas espectrales de fuegos, también han sido utilizadas para simular la emisión de incendios forestales. Estas simulaciones se han empleado en el diseño de nuevos arrays de sensores específicos para la teledetección de incendios forestales [Ugarte, 2000b].

Bibliografía

- [Casanova, 2000] N.A. Chigier 'Combustion Measurements' Encyclopaedia of Energy Technology & the Environment, Ed. Wiley, New York **2**, 1995.
- [Clark, 1984] R.N. Clark and T.L. Roush 'Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications' *Journal of Geophysical Research*, **89**, 6329-6340, 1984.
- [de Castro, 1998] A.J. de Castro; J.M. Aranda; S. Briz; J. Meléndez; F. López 'Ground-based infrared remote sensing of forest fires' *Remote Sensing for Agriculture, Ecosystems and Hydrology*, **3499**, 416, 1998.
- [Dozier, 1981] J. Dozier 'A method for satellite identification of surface temperature fields at subpixel resolution' *Remote Sensing of Environment*, **11**, 221-229, 1981.
- [Flannigan, 1986] M.D. Flannigan and T. Vonder Haar 'Forest fire monitoring using NOAA satellite AVHRR' *Can. J. Forest Res.*, **16**, 975-982, 1986.
- [López, 1992] F. López, J. de Frutos, A.M. González and A. Navarro 'Integrated optical filters for infrared electrooptical gas sensors B' *Sensors and Actuators*, **6**, 170-175, 1992.
- [López, 1994] F. López, A.J. de Castro, J. Meléndez and J. Meneses 'Design of a new sensor of multiple gases based on the integration of interference filters' *Proceedings of SPIE*, **2253**, 872-880, 1994.
- [Meléndez, 1995] J. Meléndez, A.J. de Castro, F. López and J. Meneses 'Spectrally selective gas cell for electrooptical infrared compact gas sensor' *Sensors and Actuators A*, **46-473**, 417-421, 1995.
- [Seguin, 1999] B. Seguin, F. Becker, T. Phulpin, X.F. Gu, G. Guyot, Y. Kerr, C. King, J.P. Lagouarde, C. Oettle, M.P. Stoll, T. Tabbagh and A. Vidal 'A minisatellite project for land surface heat flux estimation from field to regional scale' *Remote Sensing Environment*, **68**, 357-369, 1999.

- [Robinson, 1991] J.M. Robinson 'Fire from space: Global fire evaluation using infrared remote sensing' *Rev. Sci. Instruments*, **71**, 3657-3661, 2000.
- [Ugarte, 1999] M. Ugarte, J.M. Aranda, A. de Castro, S. Briz, C. Valdivia, M. Knoublauch y F. López. 'Teledetección precoz de incendios forestales mediante sensores IR: Discriminación espectral de falsas alarmas' *Teledetección. Avances y Aplicaciones*, S. Castaño y A. Quintanilla Eds. 271-274 (Asociación Española de Teledetección), 1999.
- [Ugarte, 2000a] M.F. Ugarte, A.J. de Castro, S. Briz, J.M. Aranda and F. López 'Automatic and autonomus infrared system for remote sensing of fores fires' *Int. J. Remote Sensing*, **12**, 3-24, 1991.
- [Ugarte, 2000b] M.F. Ugarte, A.J. de Castro, S. Briz, J.M. Aranda and F. López 'Optimized geometry in infrared arrays for remote sensing of forest fires' *Infrared Physics & Technology*, . Aceptado (Ref.: A00148).
- [Website, 1] Website: <http://www.ba.dlr.de/NE-WS/projects/bird/>
- [Website, 2] Website: <http://www.insa.es/fuego/>
- [Website, 3] Website: <http://linus.ohb-system.de/eo/focus/ohbframe.htm>
- [Website, 4] Website: <http://observe.ivv.nasa.gov/nasa/TechTwice/TechTwice8.html>

Parte III

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA FTIR A LA TELEDETECCIÓN ACTIVA DE GASES

Capítulo 7

Teledetección activa de contaminantes atmosféricos

7.1 Introducción.

7.1.1 Antecedentes y motivación

La combustión de hidrocarburos es la principal fuente de contaminación atmosférica en la actualidad. En concreto, el tráfico rodado en España constituye una de las fuentes de contaminación atmosférica más importante. Los componentes gaseosos emitidos por los tubos de escape de los vehículos son principalmente dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O), aunque debido a que la combustión no se realiza de forma perfecta, también son emitidos a la atmósfera monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos inquemados (HC) y, especialmente en motores Diesel, partículas. La importancia del CO es vital, ya que para dosis no muy elevadas (unas 750 ppmV) puede causar la muerte en seres humanos. Los NO_x , que se producen a temperaturas elevadas, y HC , que se originan cuando la combustión es incompleta, no son sólo peligrosos por sí mismos, sino porque estos gases contribuyen por la acción conjunta con la radiación solar a la formación de ozono y 'smog' ¹ fotoquímico (contaminantes secundarios), que en numerosas ocasiones, son más peligrosos que los contaminantes primarios de que proceden.

En España, en 1995, se consumieron más de 22×10^{19} kg de hidrocarburos como combustible para vehículos. La tabla 7.1 muestra las emisiones de algunos de estos gases y la contribución del tráfico rodado a las cifras totales [Website, 1].

Diferentes estudios ([Bishop, 1990] y [Bishop, 1995]) han demostrado que

¹contracción de los términos smoke (humo) y fog (niebla)

	CO	NO _x	NMVOC
Emisión total (ton.)	4.8	1.2	1.1
Porc. de tráfico rodado	57%	73%	66%

Tabla 7.1: Emisiones totales de CO, NO_x y componentes orgánicos volátiles excepto metano (NMVOC) y porcentaje asociado al tráfico rodado en España en 1994

sólo una pequeña fracción de los vehículos es responsable de más de la mitad de las emisiones. Una forma de controlar a estos vehículos son las inspecciones técnicas de vehículos (ITV), obligatorias periódicamente. En estas inspecciones, se miden los principales gases emitidos por los vehículos con distintas técnicas en cada caso: CO y CO₂ son medidos mediante técnicas IR no dispersivas, NO_x mediante analizadores de quimiluminiscencia y los HC con un detector de ionización de llama. Sin embargo, un vehículo entre dos inspecciones consecutivas, puede sufrir algún problema de combustión y permanecer sin identificar hasta la siguiente inspección. Estos vehículos, denominados *gross polluters* en terminología inglesa, son los responsables de gran parte de las emisiones. Un sensor remoto que pudiera identificar estos vehículos a su paso, sin necesidad de detener su marcha, sería una herramienta de gran utilidad para reducir los niveles de contaminación.

Hasta el momento, la Universidad de Denver ha desarrollado un sistema de teledetección IR no dispersivo para controlar las emisiones de CO procedentes de automóviles. Este sistema se denomina *Fuel Efficiency Automobile Test* (FEAT) [Bishop, 1995]. El instrumento mide relaciones indicadoras de la eficiencia de la combustión (CO/CO₂ y HC/CO₂) en el tubo de escape de los vehículos a su paso por la carretera. También se ha probado satisfactoriamente para la monitorización de NO_x, el sistema TILDAS ([Nelson, 1996] y [Kastner, 1997], basado en la espectroscopía de absorción de diodo láser sintonizable. A pesar de su utilidad, la complejidad de este sistema hace su aplicación en campo muy difícil. Por otro lado, no hay sistemas sencillos de detección remota en IR para medir este gas. Además, hasta este momento, no se han desarrollado sistemas de detección remota para los muchos otros gases contaminantes de interés. Ante este panorama, las técnicas FTIR ofrecen todas las ventajas de la teledetección, además de ser capaces de monitorizar la mayoría de estos gases de forma simultánea. Aún más, son una herramienta muy útil para caracterizar qué tipo de gases se emiten y diseñar así sistemas sencillos específicos para ellos.

Sin embargo, esta técnica no sólo es interesante para la medida de gases contaminantes en su fuente, sino que está siendo cada vez más empleada para medir los niveles de fondo de estos gases en la atmósfera y la contribución de las emisiones de origen antrópico al aumento de estos niveles. Éste es el caso de las

emisiones de vehículos que dan lugar a contaminantes secundarios como es el caso del ozono troposférico. Este gas se produce a partir de complicadas reacciones fotoquímicas que tienen lugar a partir de los óxidos de nitrógeno y otros gases (CO , CH_4 , hidrocarburos) presentes en la atmósfera contaminada de las grandes ciudades y sus alrededores. El ozono se genera cuando la radiación solar incide sobre estos gases precursores emitidos por el tráfico rodado. El elevado efecto oxidante de este gas y los daños que produce en superficies, plantas, animales y en el hombre, hace que el ozono en superficie sea un gas de gran interés, especialmente en los países del área mediterránea, donde en los meses de estío se produce una elevada tasa de insolación.

7.1.2 **Objetivo**

El trabajo que se ha desarrollado en este campo de la teledetección de gases contaminantes tiene como objetivo principal la caracterización espectral y radiométrica de gases producidos por vehículos automóviles mediante la técnica FTIR aplicada de modo activo. El estudio de estos gases ha sido enfocado en dos direcciones:

- la caracterización espectral y radiométrica IR de las emisiones en su fuente (tubo de escape del vehículo)
- la medida de gases en los alrededores de una gran fuente de emisión como es un área urbana (gases en inmisión, en concreto ozono).

Siguiendo el planteamiento general de este trabajo se pretende establecer la resolución espectral y radiométrica mínima para detectar un gas dentro de un entorno concreto, determinado principalmente por las condiciones de la mezcla de gases de la que forma parte.

Es importante destacar que los gases estudiados en ambos casos (gases de combustión y ozono) han sido ya caracterizados previamente en los capítulos anteriores. Sin embargo, el entorno en que se encuentran en este caso hace necesaria una nueva caracterización e incluso un modo distinto de aplicar la técnica FTIR. En estos casos, el bajo contraste radiativo de estos gases con su entorno exige la utilización de la técnica FTIR en su modo activo.

En este capítulo se va a exponer el esquema del procedimiento general de medida y a continuación el trabajo realizado en estas dos líneas de investigación. Por un lado se presentará el estudio cualitativo de identificación de los gases procedentes de los procesos de combustión de varios vehículos. Parte de los resultados obtenidos para el monóxido de nitrógeno, NO , se aplicarán a la selección de números de onda para el desarrollo de un sistema específico de detección remota de este gas.

Además se presentará un estudio cuantitativo de la emisión de HC. Por otro lado se mostrarán los resultados de aplicar esta técnica de *open-path* a la determinación de la concentración gases secundarios cuyo origen está en las emisiones gaseosas de vehículos, en concreto se aplicará al caso del ozono.

7.2 Metodología experimental

Para la caracterización y medida de gases por espectrofotometría se necesita medir su transmitancia, ya que es esta magnitud la que está relacionada con la concentración del gas. Un espectro de transmitancia τ_λ se obtiene mediante la división de un espectro de medida I (con la presencia del gas objeto de estudio) y un espectro de referencia I_0 (medida de la fuente IR sin la presencia del gas contaminante que se quiere medir). Para el análisis cuantitativo se aplica estos espectros la ley de Lamber-Beer.

$$\tau_\lambda = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\kappa_\lambda \rho L) \quad (7.1)$$

donde ρ es la densidad del gas y κ_λ es el coeficiente de absorción característico del haz.

Conviene destacar que esta ley sólo es aplicable a bandas de absorción de un sólo gas, es decir, se requiere que la banda a la que se aplica la ecuación no presente interferencias con las de otros gases. Por esta razón es importante determinar la resolución mínima requerida para la teledetección de cada gas.

Los espectros de medida y referencia se han obtenido mediante el espectrorradiómetro por transformada de Fourier MIDAC-AM. Las medidas se han realizado en modo activo, es decir, utilizando una fuente IR externa a 600°C.

Las resoluciones empleadas han sido 4 y 0.5 cm^{-1} . Con resolución 4 cm^{-1} , los espectros se registran más rápidamente que con 0.5 cm^{-1} (0.32 s frente a 1.63 s), lo que hace posible monitorizar los rápidos procesos que pueden tener lugar en las combustiones. Por el contrario una resolución alta, permite detectar gases de estructura fina como el CO y NO, cuya detección con peor resolución sería muy difícil.

En el caso de la caracterización de los gases procedentes del tubo de escape de vehículos, el espectrorradiómetro se sitúa perpendicular a la línea de salida de los gases de escape, apuntando a la boca del tubo de escape. La fuente IR también se sitúa en la parte trasera del automóvil, perpendicular a éste y enfrentada al espectrorradiómetro. Se pueden apreciar más detalles de la disposición de los equipos en la figura 7.1.

Para las medidas de gases en inmisión, la disposición de los equipos es muy similar, simplemente se trata de situar la fuente IR y el espectrorradiómetro,

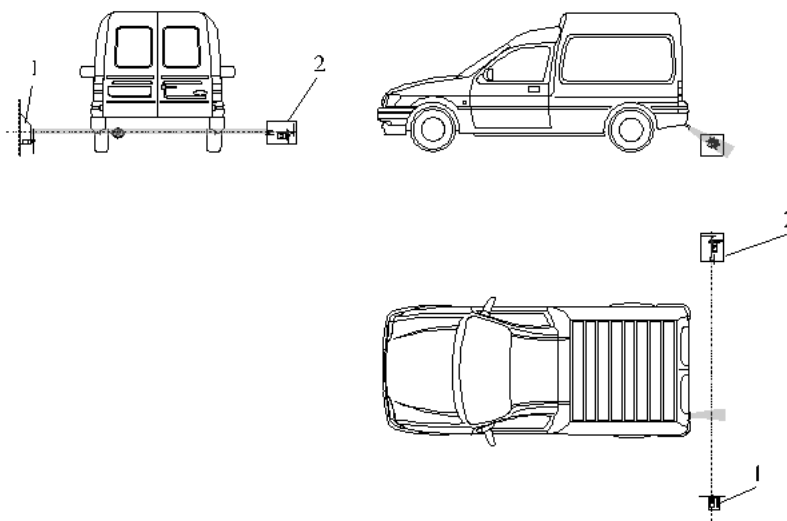


Figura 7.1: Disposición de equipos para la determinación de gases de escape de vehículos. La fuente IR es referida por 1, el espectrorradiómetro FTIR por 2, y el rayo de luz IR está representado por la línea punteada. Gráfico procedente de [Pérez-Díaz, 1998].

que apunta a la fuente, a ambos lados del área a monitorizar. Los instrumentos utilizados en la medida de la concentración de ozono son de similares características a los empleados anteriormente y se describirán más adelante.

7.3 Detección de contaminantes primarios emitidos por vehículos

Dos aspectos son importantes en la aplicación de la técnica FTIR a la teledetección de los gases emitidos por vehículos. El primero es la caracterización espectral de la mezcla de gases emitidos con el fin de determinar sus componentes, es decir, qué tipo de gases salen por el tubo de escape y cuáles son las interferencias que se producen entre ellos y con los gases atmosféricos. En definitiva, caracterizar cuáles serían las condiciones reales a las que se enfrentaría un sistema de detección remota para medir estos gases al paso de los vehículos. El segundo punto importante es el análisis radiométrico que nos proporcionará la concentración de cada especie. En general ambas caracterizaciones son determinantes para la aplicación del método ya

que una resolución espectral muy buena, suele llevar asociada una señal (radiancia) baja, lo que repercutiría en un límite de detección más bajo. En este apartado se han estudiado ambos aspectos.

7.3.1 Análisis cualitativo de los gases emitidos por vehículos

Identificación de gases

Para caracterizar mediante la técnica FTIR las emisiones gaseosas procedentes de los automóviles, se han utilizado dos vehículos: un Ford Fiesta 1.4i (motor gasolina) y un Renault Safrane (motor diesel).

La primera serie, de 100 medidas, se realizó de forma automática con resolución de 4 cm^{-1} . Durante el tiempo que duró la medida de la serie, se fue variando el régimen de aceleración para ver la evolución del proceso. A continuación se midieron espectros cada minuto en régimen estable. En la figura 7.2 se muestran dos espectros correspondientes al motor de gasolina, uno medido al principio de la serie y otro cuando el régimen de combustión era estable.

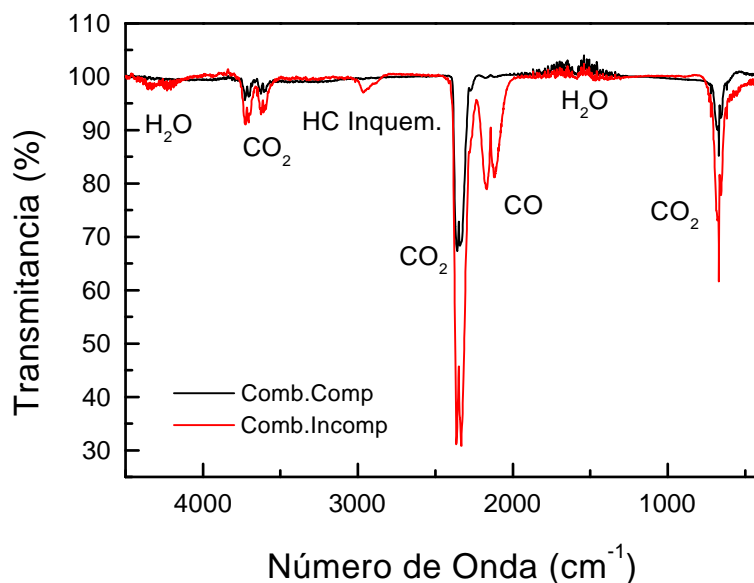


Figura 7.2: Espectros de transmitancia. Motor gasolina. En el momento de arranque la combustión es incompleta, en régimen estable tiende a ser estequiométrica

En ambos aparecen bandas de absorción asociadas a los gases de escape. La posición y forma espectral de estas bandas está íntimamente relacionada con el gas en cuestión. En la figura 7.2 se han indicado los principales gases emitidos. Puede apreciarse claramente que, en caso de una combustión completa, los gases

emitidos son básicamente H_2O y CO_2 . Sin embargo en el momento del arranque, donde las condiciones de combustión no son buenas, aparecen restos de HC sin quemar y CO , que por las bajas temperaturas no ha podido oxidarse a CO_2 . Estos gases son fácilmente identificables por lo característico de sus bandas, pero para determinar otros gases menos frecuentes es indispensable hacer uso de bases de datos espectroscópicas tales como HITRAN96.

En la figura 7.3 se muestran los espectros correspondientes al motor diesel, uno medido al principio de la serie y otro cuando el régimen de combustión era estable.

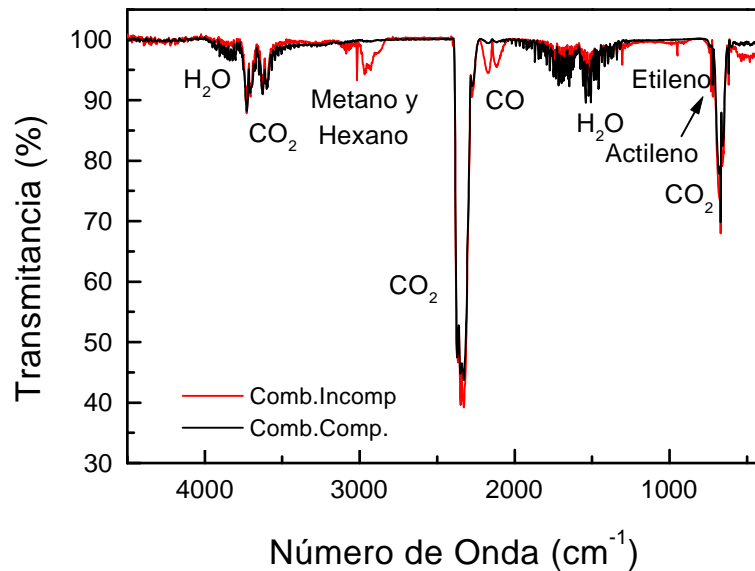


Figura 7.3: *Espectros de transmittancia. Motor diesel. En el momento de arranque la combustión es incompleta, en régimen estable tiende a ser estequiométrica*

En el espectro de transmittancia correspondiente a la combustión completa de la figura 7.3 también se observan las bandas de absorción de H_2O y CO_2 . Es interesante observar cómo en estas estas medidas de combustión completa e incompleta las cantidades de CO_2 y H_2O son casi las mismas. Sin embargo, en el segundo caso, aparecen gases característicos de la combustión incompleta (CO e HC inquemados). Si se compara con la figura 7.2, puede apreciarse que en el caso de la combustión incompleta aparecen otros componentes menos frecuentes y más difíciles de identificar a simple vista (figura 7.4).

Para determinar estos gases sí es necesaria una búsqueda en las bases de datos. En la figura 7.5 (superior) aparecen comparados el espectro experimental y las simulaciones de metano y hexano obtenidas con la base de datos HITRAN96. En

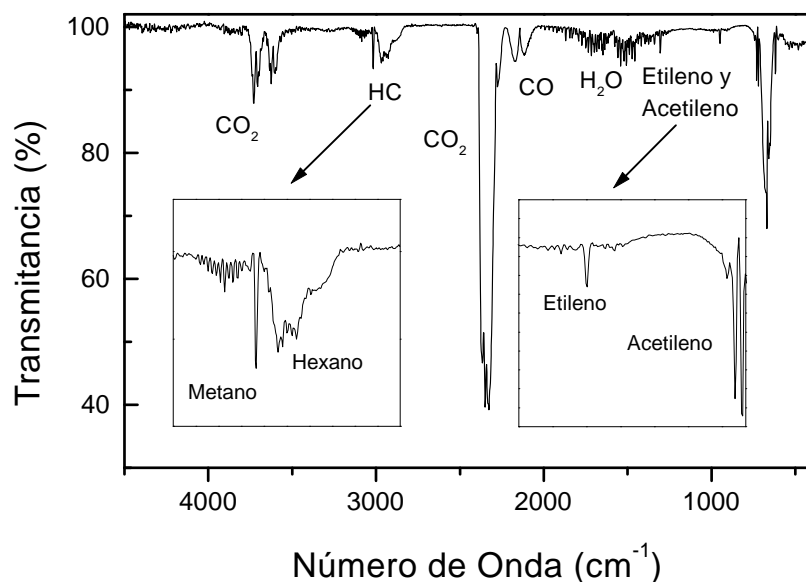


Figura 7.4: Espectros de transmitancia de motor diesel. En los recuadros aparecen ampliadas las líneas y bandas de absorción de los gases a identificar: metano, hexano, etileno y acetileno

la figura 7.5 (inferior) se muestra la comparación con las simulaciones de acetileno y H_2O , que también presenta líneas de absorción en la región espectral de estudio.

Hay que observar que, en la identificación de todos los gases, es necesaria una comparación con los principales gases atmosféricos que presentan bandas de absorción en IR. El objetivo es descartar que las líneas observadas pertenezcan a uno de estos gases que, en el caso del H_2O presentan líneas de absorción a lo largo de todo el rango espectral estudiado.

Caracterización IR del NO generado en la combustión de HC

Un caso especialmente problemático es la detección mediante técnicas IR de los NO_x ² generados en combustiones de hidrocarburos. La dificultad es consecuencia de la elevada interferencia con las bandas y líneas de absorción de otros gases presentes, atmosféricos o también producto de la combustión. Este solapamiento de líneas de absorción, hace que las técnicas por absorción IR que integran la señal en una banda más o menos ancha sean en principio poco útiles, ya que no son capaces de discriminar a qué gas puede atribuirse la variación de señal. Por esta razón, en la detección de NO_x mediante técnicas extractivas no se emplea como método de análisis la absorción IR, sino analizadores por quimiluminiscencia. Este método de análisis requiere ozono como reactivo, que es generado a partir del

²Dentro de NO_x se engloba a los óxidos de nitrógeno en general tales como NO ó NO_2

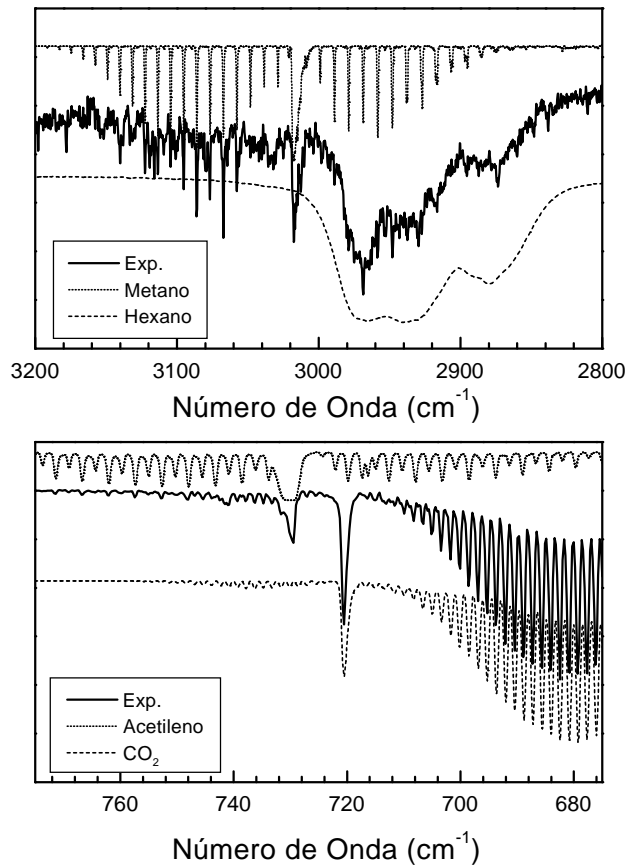


Figura 7.5: *Espectro de transmitancia experimental y sintéticos de los gases a identificar obtenidos con la base de datos HITRAN96: metano, hexano y acetileno*

oxígeno atmosférico. Al reaccionar el NO con el O_3 , se produce NO_2 excitado, que al desexcitarse emite radiación en torno a 1200 nm. Es esta radiación lo que mide el sensor. También es posible medir NO_2 previa reducción a NO mediante un reductor catalítico. Consecuentemente, las medidas de NO_x han de realizarse en ciclos, no de forma continua, aunque el ciclo es bastante rápido (20s) [Meléndez, 1994]. Para la monitorización de procesos rápidos como son las combustiones, se necesitan sistemas que midan en continuo y en tiempo real. De ahí la importancia de desarrollar sensores IR con la suficiente resolución espectral para poder discriminar la absorción de NO_x , de la de los otros gases presentes.

El primer paso para el diseño de un sistema que discrimine la absorción del NO es una caracterización de su banda de absorción. El análisis de la banda tiene como objetivo determinar la existencia de las líneas de absorción de NO más adecuadas para su detección, es decir, aquellas que eviten el solapamiento con las de otros gases, y definir cuál sería la resolución necesaria que debería tener un

sistema para poder discernir entre las líneas de los gases que interfieren. Como puede comprobarse, la metodología de caracterización espectral es la misma en todos los problemas analizados. Se pretende determinar la resolución espectral y los números de onda más adecuados para mejorar el contraste entre la señal recibida del gas y la recibida de otras fuentes también presentes en el escenario medido.

Con el fin de analizar las interferencias entre el NO y el H₂O (gas atmosférico que interfiere en esta banda), se han simulado en la región 1800-1950 cm⁻¹ (región de la banda de absorción del NO) espectros de transmitancia de NO y H₂O. La simulación se ha llevado a cabo a partir de la base de datos HITRAN96. La resolución empleada ha sido 0.5 cm⁻¹, suficiente para poder resolver la estructura fina del NO. En la figura 7.6 se muestran un espectro sintético de NO y otro de H₂O. Las flechas indican las líneas de NO que están libres de interferencia.

A continuación hay que constatar que las concentraciones emitidas por el escape del coche son suficientes para ser detectadas en esa banda. Para ello se ha comparado un espectro experimental, correspondiente a las medidas de tubo de escape del coche de motor gasolina, con los espectros teóricos de absorción de NO y H₂O (figura 7.6). Como puede apreciarse en esta gráfica, las concentraciones emitidas sí son detectables en esta región espectral, aunque sólo se puede inferir la presencia de este gas de las líneas libres de interferencia seleccionadas. Por consiguiente, un sistema de detección de NO en IR orientado para detectar este gas en presencia de vapor de agua, debería tener la resolución espectral necesaria para medir sólo en una de las líneas de absorción de NO seleccionadas, en las que la absorción del H₂O no interfiere. Como se demuestra en este caso, una resolución espectral de 0.5 cm⁻¹ es suficiente para la detección de este gas en las condiciones anteriormente señaladas.

Los sistemas habituales para medida por absorción en IR están constituidos básicamente por un detector IR y filtros pasobanda multicapa de bajo orden interferencial, que restringe espectralmente la señal que le llega al detector. Estos filtros tienen una anchura típica de 15-20 cm⁻¹. Como se ha demostrado anteriormente, sólo un instrumento de mayor resolución puede discriminar entre las líneas de absorción del NO y del H₂O. Por esta razón no se utilizan sensores IR clásicos para la detección de NO. Sin embargo, como se demostrará a continuación, a partir de la caracterización IR de este problema sí es posible una nueva propuesta de un sensor IR específico para la teledetección de NO en ambientes de combustión (alta concentración de CO₂ y H₂O).

El grupo de investigación en el que se ha realizado esta tesis, ha desarrollado una nueva aplicación para la detección de NO con técnicas de absorción IR. El sistema de detección estaría formado por un detector IR y un filtro de alto orden interferencial [15]. El diseño de este filtro (su localización espectral en 1876 y 1900 cm⁻¹ y su anchura) está basado en los resultados obtenidos del análisis espectral de

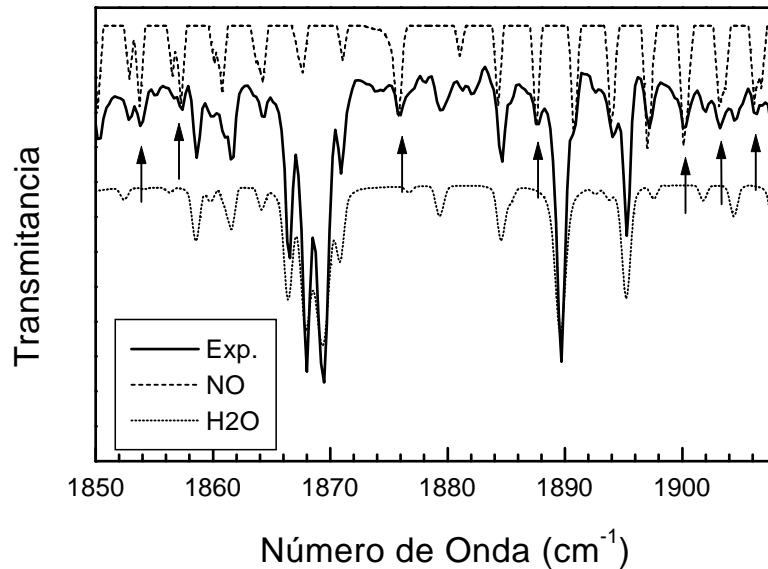


Figura 7.6: *Espectro de transmittancia experimental y espectros sintéticos de NO y H₂O . Las flechas indican líneas de absorción de NO libres de interferencia*

la banda de absorción del NO y en los espectros experimentales medidos en tubos de escape de automóviles que se acaban de describir. Una característica de los filtros Fabry-Perot es que se pueden diseñar filtros que seleccionen varias longitudes de onda equiespaciadas al mismo tiempo. Medir en varias longitudes de onda aporta una ventaja adicional porque la señal total que le llega al sensor es mayor. Sin embargo, es difícil encontrar varias longitudes de onda equiespaciadas en las que no se produzca interferencia entre el NO y el H₂O . Por esta razón se han elegido sólo dos (1876 y 1900 cm^{-1}) por ser las que presentan mayor absorción. En la figura 7.7 se muestran espectros teóricos de H₂O y NO junto con un espectro experimental y el filtro de NO diseñado por el Grupo de Sensores IR a partir de la caracterización espectral realizada en este trabajo. Una descripción detallada de estos filtros puede encontrarse en [Meneses, 1999].

La utilidad de este filtro ya ha sido probada matemáticamente en espectros experimentales. Los resultados son muy buenos: mientras que el filtro de banda ancha proporciona mayor señal en espectros con mayor cantidad de H₂O y menor concentración de NO, el nuevo filtro es capaz de discriminar las líneas de absorción de NO y proporcionar mayor señal cuando hay mayor concentración de NO y menor de H₂O [15].

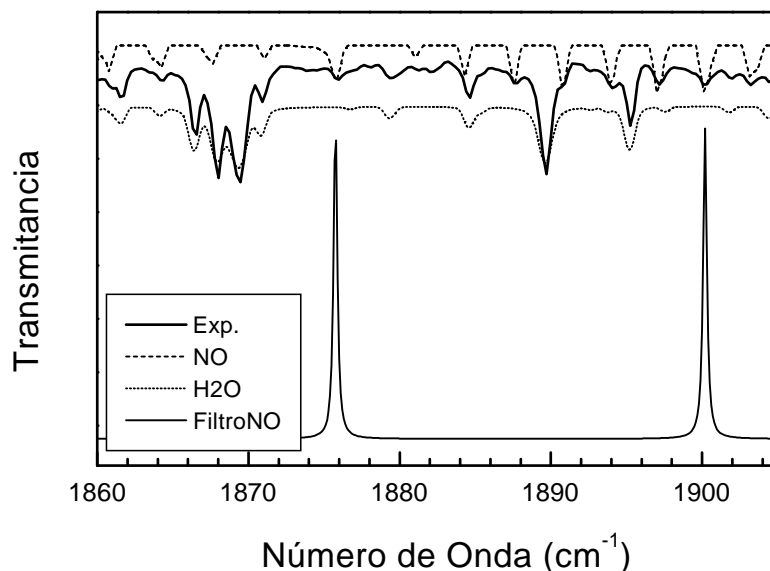


Figura 7.7: Filtro interferencial Fabry-Pérot diseñado específicamente para la teledetección IR de NO. También se muestran el espectro de transmitancia experimental y los espectros sintéticos de NO y H₂O .

7.3.2 Análisis cuantitativo de los gases emitidos por vehículos

Los HC inquemados emitidos por los vehículos son muy variados en composición. Además de constituir un conjunto amplio de contaminantes primarios, muchos son origen de la denominada niebla o *smog* fotoquímico, de ahí la importancia de su detección y monitorización en continuo y en tiempo real. Los detectores más precisos son los basados en el método de ionización de llama, aunque estos equipos son de laboratorio, costosos, complejos y no permiten realizar medidas a distancia. En las inspecciones técnicas de vehículos se utilizan técnicas extractivas para la toma de medidas y métodos de análisis en el IR³, pero esta técnica requiere que el vehículo no esté en movimiento para que la sonda extractiva pueda introducirse en el tubo de escape. Por este motivo, los instrumentos de detección remota serían muy útiles como método de análisis cuantitativo y para sistemas de monitorización en continuo y en tiempo real de vehículos al paso. En este apartado se aplicará la técnica FTIR a la caracterización y determinación de la concentración de HC a la salida del tubo de escape de automóviles.

La característica y acusada banda de absorción que presentan los HC en

³Los hidrocarburos presentan todos una banda de absorción muy parecida entre sí en torno a 2950 cm⁻¹ . Es por esto que, en estos sistemas de medida, se toma uno de estos hidrocarburos, el hexano, como gas patrón y se refiere la absorción de todos los HC a absorción de hexano

torno a 2950 cm^{-1} queda libre de interferencia con otros gases como el H_2O (ver figuras 7.2 y 7.3. Esta ventaja es uno de los principales motivos para estudiar en estos gases la aplicabilidad de las técnicas FTIR en la cuantificación de los gases emitidos por vehículos.

Para una posterior comparación de las concentraciones obtenidas con la técnica FTIR, se han hecho medidas simultáneas con un aparato comercial homologado (Bosch ETT 8.71), utilizado habitualmente en las inspecciones técnicas de vehículos (ITV) [16]. En la figura 7.8 está representado un esquema de la disposición de los equipos utilizados.

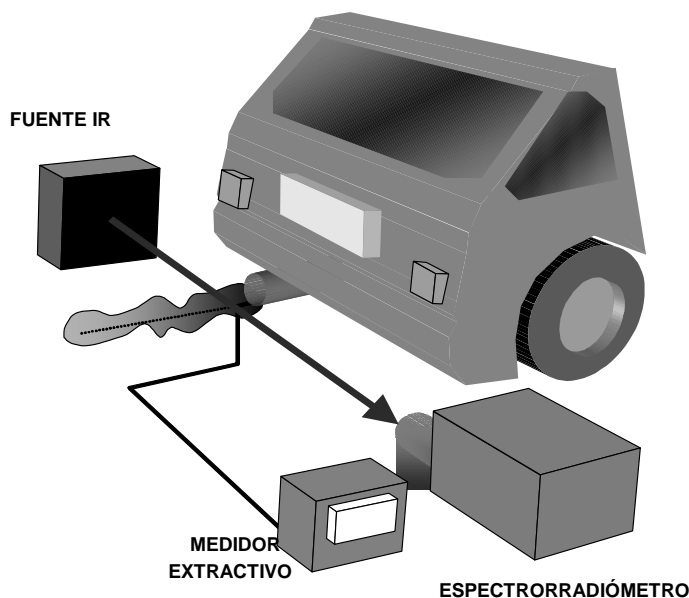


Figura 7.8: Esquema para la determinación de la concentración de HC a la salida del tubo de escape. Se han utilizado técnicas IR espectrorradiométricas y extractivas.

La disposición de los equipos de teledetección es muy parecida a la utilizada en el apartado anterior, esto es, la fuente IR y el espectrorradiómetro se disponen en la parte trasera del vehículo, enfrentados, a ambos lados del tubo de escape y apuntando a éste. En esta ocasión, se ha añadido una sonda extractiva introducida en el escape.

Para las medidas, se han tomado series de espectros correspondientes a diferentes posiciones del estarter con el motor al ralentí. Los regímenes en que se registraron las series fueron: ralentí (900 rpm), 1500, 3000 y 3500 rpm.

El análisis de los espectros se ha realizado con el programa de análisis espectral AutoQuant. En este proceso, el programa utiliza una librería de espectros correspondientes a concentraciones conocidas de los componentes gaseosos que se

quieren medir en el espectro experimental [Ontar Corp., 1996]. Este programa realiza un ajuste CLS (Classical Least Squares) del espectro experimental a los espectros de la librería, para obtener así la concentración del espectro de medida. Para este análisis en concreto se ha utilizado un espectro patrón correspondiente a 100 ppm de hexano y 3 m de camino óptico obtenido de la base de datos de la Agencia de Protección Medioambiental de EEUU (EPA, 1993). La banda espectral en la que se ha realizado el ajuste ($2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) es la misma que utiliza el medidor comercial extractivo. La diferencia reside en que el medidor extractivo no está dotado de discriminación espectral y, por tanto, proporciona una señal integrada en toda la banda.

En la gráfica 7.9 se comparan las concentraciones medias registradas por ambos equipos para cada uno de los regímenes del motor.

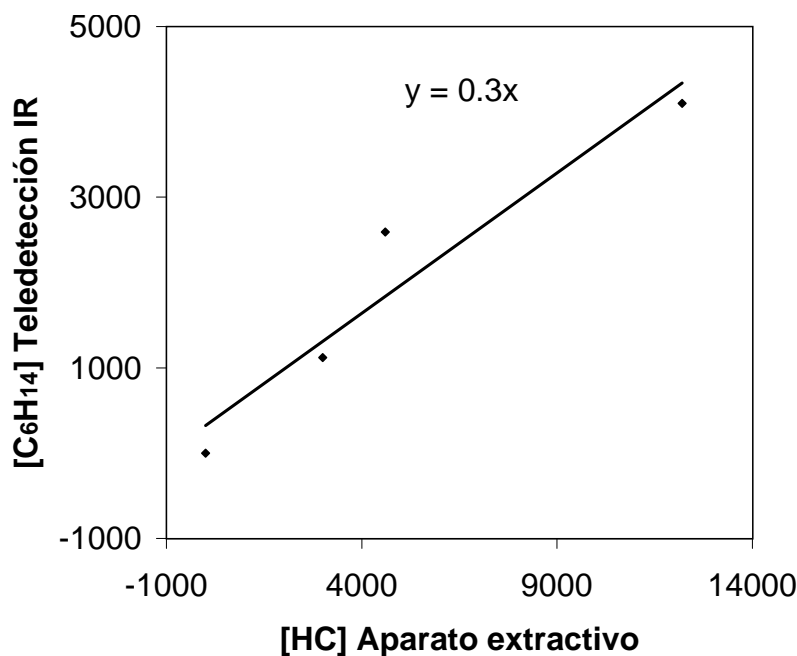


Figura 7.9: Correlación entre las medidas extractivas y espectrorradiométricas. Gráfica procedente de [Meneses, 2000]

Como se puede apreciar, existe una correlación lineal entre las medidas extractivas y las obtenidas por detección remota. La discrepancia entre el valor de las concentraciones se atribuyó a que el punto de extracción está situado en el interior del tubo de escape, a casi medio metro de profundidad, donde la concentración es mayor.

Para comprobar esta afirmación se han realizado medidas extractivas a lo largo del tubo de escape. Adicionalmente a las concentraciones de HC, se han registrado las de CO para comprobar que no es una variación propia de los HC, sino

que es una disminución de la concentración de los gases a medida que son expulsados. El ritmo de decaimiento de la concentración con la distancia a la salida del tubo (figura 7.10) apoya la hipótesis de que la discrepancia entre las concentraciones medidas mediante la técnica FTIR y la extractiva, son debidas a una variación de la concentración a lo largo del tubo de escape y no a una incongruencia entre ambas técnicas.

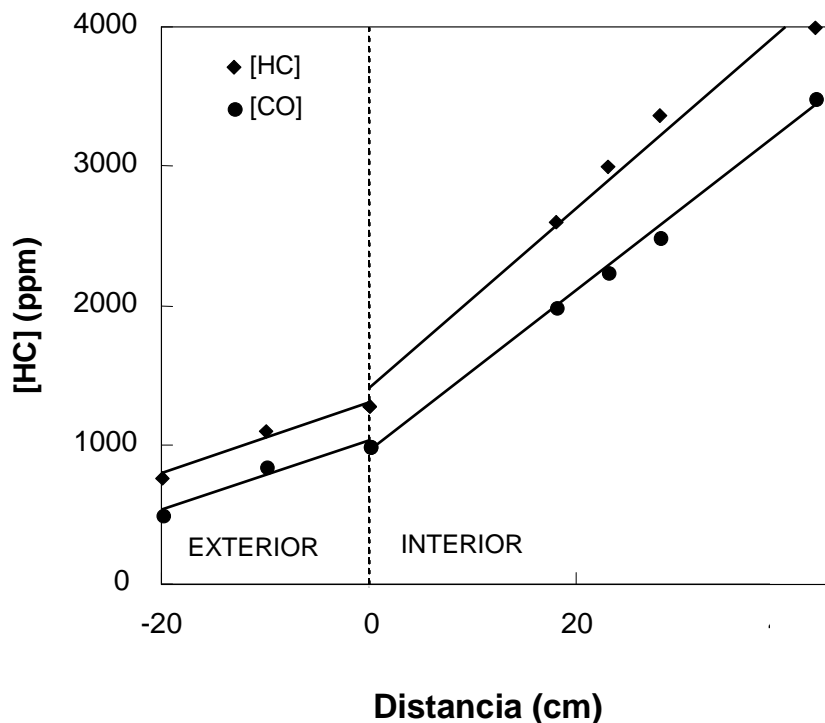


Figura 7.10: Concentraciones de HC y CO medidas a lo largo del tubo de escape con la sonda extractiva. Gráfica procedente de [Meneses, 2000]

7.3.3 Conclusiones

En esta sección 7.3 se han estudiado las posibilidades que la técnica FTIR, como técnica de detección remota, ofrece al problema de la contaminación producida por gases emitidos por vehículos.

Por un lado, se ha demostrado su utilidad para caracterizar los diferentes tipos de gases emitidos a la atmósfera por diferentes vehículos. Esta caracterización es fundamental no sólo en sí misma, sino también en el diseño de otros sistemas de detección remota más sencillos. Se ha demostrado que, gracias a una adecuada caracterización espectrorradiométrica que determina la resolución espectral requerida

(0.5 cm^{-1}), un gas como el NO que presenta fuertes interferencias con el H₂O puede detectarse mediante técnicas IR de detección activa, beneficiándose de las ventajas que estas técnicas aportan. Estos nuevos sistemas podrían ser utilizados en redes de instrumentos que, instalados en las principales vías de comunicación, controlasen la emisión de contaminantes emitidos por los vehículos a su paso y pudiese detectar a los vehículos que se han dado en llamar '*gross polluters*'. Como ya se ha mencionado anteriormente, la identificación de estos vehículos podría reducir significativamente la contaminación producida por los automóviles.

Por otro lado, las medidas cuantitativas realizadas han demostrado la aplicabilidad de esta técnica a la determinación de las concentraciones habituales de los gases emitidos por el tráfico rodado y no sólo a su caracterización. La comparación con técnicas extractivas ha puesto de relieve la dificultad de su validación. No se puede comparar directamente las concentraciones medidas con ambas técnicas debido a la variación que se produce a lo largo del tubo de escape. Este hecho pone de relieve otra de las ventajas de la técnica propuesta: de este modo se mide exactamente la cantidad de gas liberada a la atmósfera, que como se ha visto, puede diferir bastante de la medida en el interior del tubo de escape, donde se pueden producir variaciones en la concentración por reacción de los gases entre sí u otros procesos de postcombustión. Además, se ha puesto de manifiesto uno de los principales inconvenientes que presentan las técnicas extractivas, pese a estar homologadas, como técnicas intrusivas que son: la dependencia del punto de muestreo.

7.4 Detección de contaminantes secundarios

Como ya se ha mencionado, la técnica FTIR puede aplicarse a la medida de gases contaminantes no sólo en su fuente (emisión), sino también a la medida de los niveles de concentración de gases en la atmósfera (inmisión).

En esta sección 7.4 se aplica esta técnica a la medida de la concentración de ozono, como contaminante secundario cuyos precursores son las emisiones gaseosas del tráfico rodado. Como ya se ha comentado, la importancia de este gas es muy considerable debido a sus efectos en seres vivos y en superficies, especialmente en nuestras latitudes, por la elevada tasa de radiación solar que incide sobre la superficie en los meses de estío.

Para analizar los espectros medidos por espectroscopía FTIR, pueden utilizarse diferentes métodos. La mayoría de estos métodos están basados en la ley de Lambert-Beer y en procedimientos de ajuste clásico por mínimos cuadrados (procedimientos CLS) o por mínimos cuadrados parciales (procedimientos PLS), que se aplican a espectros de transmitancia o absorbancia ⁴ ([Haaland, 1988a] y

⁴La absorbancia $A(\bar{\nu})$ se define como $A(\bar{\nu}) = \log(I_0(\bar{\nu})/I(\bar{\nu}))$

[Haaland, 1988b]. Estos métodos necesitan una calibración previa en laboratorio, bien a partir de la medida de muestras de concentración conocida de los gases a medir, o bien a partir de librerías de espectros sintéticos correspondientes a concentraciones conocidas. En el primer caso, la diferencia entre las condiciones del laboratorio (medida en celda de gases) y del lugar de medida (*'open path'*) pueden afectar al resultado. En el segundo, el efecto de la función del instrumento tendría que ser considerada. En ambos casos se requiere medir un espectro de referencia, por el que se dividirá el espectro de medida, para obtener la transmitancia. Este método de medida tiene varios inconvenientes. Uno de ellos es que las condiciones experimentales entre el momento en que se registró el espectro de referencia y el de medida pueden variar, lo que influiría en la precisión de la medida. Otra desventaja proviene de que la medida de referencia puede contener una pequeña cantidad del gas que se quiere medir, por lo que el valor de la concentración obtenido estaría afectado de un cierto error.

Como alternativa a estos métodos de análisis se propone un método línea a línea, para lo que se utilizará el programa SFIT. Aunque este programa fue desarrollado inicialmente para analizar líneas espectrales de absorción solar de muy alta resolución, en este trabajo ha sido utilizado para analizar medidas de *'open-path'* y determinar la concentración de ozono a partir de su banda de absorción. A priori, los métodos línea a línea tienen, frente a los métodos CLS, algunas ventajas:

- No requieren la medida de un espectro de referencia.
- El análisis se produce por ajuste de un espectro sintético al espectro experimental.
- El espectro sintético es generado en cada caso a partir de una concentración, los datos espectrales de las líneas de absorción y otra información relativa al instrumento particular utilizado en las medidas.

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar las posibilidades que tiene la técnica FTIR, junto con el método de análisis propuesto, en la medida de ozono en inmisión. Además se pretende investigar la capacidad de SFIT, programa diseñado para el estudio de líneas espectrales, para analizar medidas *'open-path'* de ozono, gas que presenta una banda de absorción en lugar de una estructura fina de líneas. También se llevará a cabo una comparación de los resultados de este método con los del procedimiento CLS. Los resultados obtenidos por ambos procedimientos de análisis se han validado con medidas in-situ por absorción UV. En el próximo apartado, se explicarán los fundamentos de ambos métodos. A continuación se aplicará a espectros teóricos para ver las capacidades de SFIT y finalmente los dos procedimientos serán aplicados a espectros experimentales y comparados con medidas in-situ.

7.4.1 Métodos de análisis

Método línea a línea. Programa SFIT

SFIT es un programa de ajuste por mínimos cuadrados no lineal. Mediante factores multiplicativos, el programa escala las concentraciones iniciales de los gases de forma que el espectro correspondiente (espectro sintético) ajusta al espectro experimental. El mejor ajuste dará la concentración del espectro experimental. Para una información detallada de los algoritmos que utiliza y algunas aplicaciones ver [Niple, 1980] y [Benner, 1995]

Para crear el espectro sintético, este programa utiliza información espectral de la base de datos HITRAN96 tal como la intensidad de línea, los estados de energía (rotacional y vibracional), el coeficiente de ensanchamiento espectral de la línea, coeficiente de dependencia con la temperatura del coeficiente de ensanchamiento, desplazamiento espectral inducido por presión, etc. Además, SFIT aplica una función instrumental al espectro sintético para que éste pueda ser ajustado al experimental. Esta función instrumental incluye el efecto de la diferencia de camino óptico finito, función de apodización, efectos del campo de visión y errores de fase.

Las entradas que SFIT necesita son: el camino másico (camino óptico \times presión), valores de presión y temperatura y una concentración inicial para cada gas. Estos parámetros son introducidos en SFIT mediante tres ficheros. La máxima diferencia de camino óptico, el campo de visión y la función de apodización, son necesarias para calcular la función instrumental, y son especificadas al programa durante su ejecución.

En el menú principal, pueden seleccionarse varios parámetros, por ejemplo el rango espectral a ajustar, los gases a calcular (hasta 5), el nivel y forma de la línea base y el espaciado espectral para los cálculos de ajuste. Ya que la función de apodización es a veces menor que la real, se puede ajustar un coeficiente de apodización efectiva para simular la apodización real del instrumento. Otros parámetros del equipo que pueden ser ajustados son el desplazamiento espectral, el valor y la forma del nivel de transmisión 100%, el nivel de señal cero y el periodo y fase de espectros canalizados.

La posibilidad de determinar la concentración de varios gases al mismo tiempo hace factible considerar la interferencia espectral del gas de interés con otros gases tales como el vapor de agua y el dióxido de carbono, siempre presentes en la atmósfera.

Es importante resaltar que no es necesario un espectro de referencia para el procedimiento de ajuste. El nivel de transmisión 100% es obtenido por ajuste de la forma de la línea base del espectro.

Procedimiento CLS. Programa EVAL.

El programa EVAL es un software creado por la firma Kayser-Threde GmbH para la adquisición y análisis de los espectros medidos por el instrumento FTIR comercial K300, diseñado por esta misma firma. Está basado en un procedimiento CLS que utiliza un algoritmo de regresión para ajustar el espectro de calibración al espectro de medida. Esto significa que el procedimiento de ajuste necesita un trabajo de calibración previo, ya que no está basado directamente en una base de datos de parámetros espectrales como ocurre con SFIT. Los espectros de calibración fueron obtenidos de la librería HANST (excepto para el fenol, que se calcula de la librería Fa. Entropy).

Para calcular los espectros de transmisión (I/I_0), EVAL necesita un espectro de referencia de fondo I_0 (background reference spectrum). Este espectro de referencia es obtenido por interpolación de un espectro I registrado al principio de la serie de medidas. El propósito de la interpolación es eliminar los rasgos espectrales de los gases atmosféricos, de tal modo que sólo la forma de la línea base, que depende de la fuente de radiación y de la respuesta del detector, permanece en el espectro de referencia de fondo. Previamente un espectro de autoemisión (medido con la misma configuración del instrumento pero con la fuente IR apagada) es restado de cada espectro. Sin embargo, el espectro de autoemisión tiene que ser corregido por un factor que considere las variaciones de señal causadas por derivas del instrumento. El factor se calcula del cociente (I/I_0) en el número de onda 1098 cm^{-1} .

El algoritmo CLS se aplica a todos los números de onda de un intervalo espectral que es seleccionado por EVAL dependiendo de los gases a determinar. Adicionalmente, EVAL determina todos los gases que presentan líneas de absorción en el intervalo elegido. Esta característica permite a EVAL considerar la interferencia con otros gases atmosféricos.

7.4.2 Evaluación de las fuentes de error en el uso de SFIT

Los errores que puedan afectar al resultado pueden ser debidos al procedimiento de análisis o al instrumento. Para distinguir entre estos dos efectos, se ha simulado un conjunto de espectros sintéticos de concentración conocida, de tal forma que los errores en los ajustes pueden ser atribuidos sólo al procedimiento de ajuste SFIT. Los objetivos de este primer paso son:

- Calcular los posibles errores de SFIT.
- Encontrar cual es el rango de concentraciones que SFIT puede determinar (límites de detección).
- Cómo afecta la interferencia de otros gases atmosféricos al análisis.

- Cómo afecta los distintos parámetros de ajuste de SFIT al análisis.

Simulación de espectros sintéticos

Para crear el conjunto de espectros sintéticos de O_3 en la banda de absorción de $9.6\mu m$, se ha utilizado la base de datos HITRAN96. Los espectros son mezclas de concentraciones conocidas de O_3 y los principales gases atmosféricos: H_2O y CO_2 . El análisis de este conjunto de espectros permitirá la identificación y evaluación de las fuentes de error del método de análisis SFIT. Analizando mezclas de concentraciones diferentes, se pretende estudiar la interferencia del O_3 con estos otros gases, ya que tanto el H_2O como el CO_2 presentan líneas de absorción a lo largo de la banda de absorción del O_3 en $9.6\mu m$. Aún más, el vapor de agua presenta un continuo de absorción que es imposible evitar, aunque se seleccione números de onda fuera de líneas espectrales de absorción de este gas. Las concentraciones simuladas fueron:

- O_3 : de 10 ppbV a 150 ppbV a intervalos de 10 ppbV
- H_2O : 5000 ppmV, 15000ppmV y 25000 ppmV
- CO_2 : 330 ppmV y 370 ppmV

De esta forma se abarcó un amplio rango de condiciones atmosféricas (desde niveles de fondo normales hasta atmósferas muy contaminadas y desde condiciones de alta humedad hasta atmósferas secas). La temperatura y presión fueron las mismas para todos los espectros simulados: $296^\circ C$ y 1013 mb respectivamente.

Los espectros fueron simulados con un espaciado de 0.05 cm^{-1} . Estos espectros fueron suavizados con el programa Spectra (utilidad de HITRAN96) con una función sinc^2 de anchura 0.5 cm^{-1} para emular la resolución espectral del espectrorradiómetro MIDAC. Posteriormente, el espaciado fue cambiado para coincidir con el espaciado de los espectros experimentales.

Parámetros de SFIT

De todos los parámetros de entrada de SFIT, el rango espectral de ajuste, la temperatura y la presión, son los parámetros que más influyen en los resultados. Los espectros sintéticos se ajustaron en varios rangos espectrales y con diferentes valores de temperatura y presión para evaluar la influencia de estas entradas. Además se analizaron varios espectros sintéticos de mayor resolución (0.2 cm^{-1}) para comprobar si los resultados eran extensibles a otras resoluciones.

Rango espectral de ajuste Estos noventa espectros fueron analizados en diferentes rangos espectrales. La figura 7.11 muestra una simulación de un espectro de transmitancia de una mezcla de H_2O , O_3 y CO_2 en la región de $9.6 \mu\text{m}$; en el recuadro aparecen las simulaciones de cada uno de los tres gases por separado.

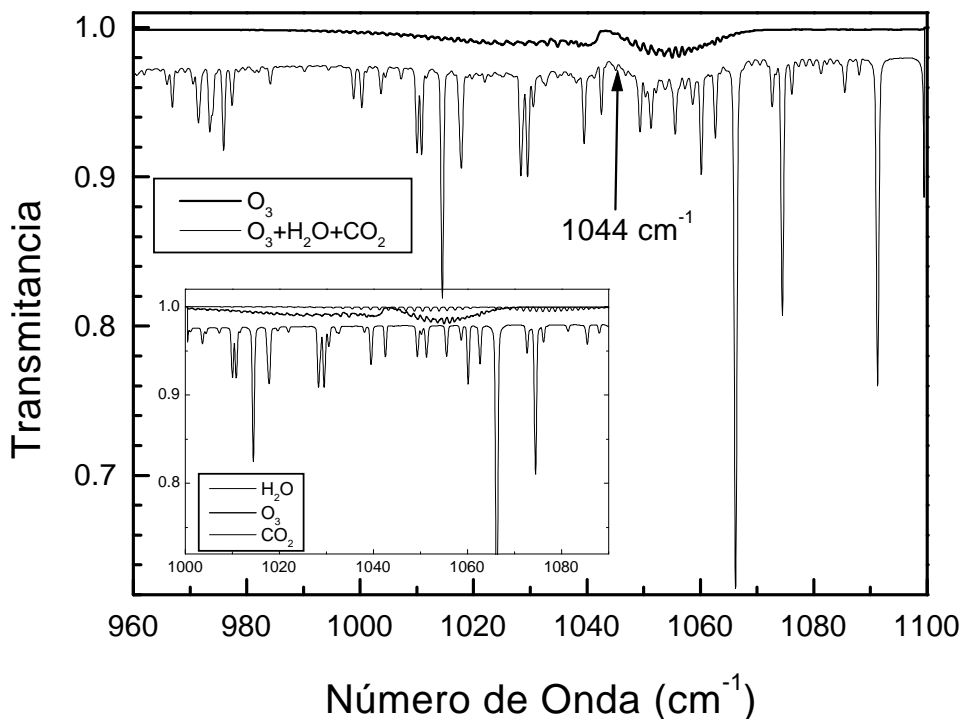


Figura 7.11: *Transmitancia de los gases atmosféricos que absorben en la banda de 9.6μ (H_2O , CO_2 y O_3). Transmitancia de la mezcla de los tres gases*

Las regiones de ajuste se eligieron de forma que se contemplara toda la banda de absorción del O_3 ($1000\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$), sólo su rama derecha ($1044\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$) por ser la de menor transmitancia, o sólo una línea espectral ($1023\text{-}1026 \text{ cm}^{-1}$). También se aumentó el límite superior de 1070 cm^{-1} hasta 1090 cm^{-1} para comprobar si los resultados mejoran cuando la línea base se encuentra más definida.

La forma del espectro de referencia de fondo se ajustó con dos parámetros y el punto de espaciado fue 0.1 (menor que el espaciado experimental). Los valores de las entradas de temperatura y presión fueron idénticos a los de la simulación: 296°C y 1013 mb.

Los resultados de los ajustes se muestran en la figura 7.12. Cada gráfico muestra el error en la concentración de O_3 obtenida del análisis de los espectros simulados para cada concentración de H_2O y CO_2 . El eje Y es la diferencia entre la concentración obtenida por SFIT y el valor real del espectro sintético. Para

todas las situaciones, los errores son funciones lineales de la concentración de O_3 . Cuando las concentraciones de H_2O y CO_2 son bajas, la región de ajuste 1000 - 1090 cm^{-1} proporciona los mejores ajustes. Sin embargo cuando estas concentraciones aumentan, la mejor región de ajuste es 1000 - 1070 cm^{-1} , incluso 1044 - 1070 cm^{-1} , lleva asociado menos error que 1000 - 1090 cm^{-1} .

Efecto de la temperatura y la presión SFIT utiliza como entradas para el ajuste los valores de presión y temperatura atmosférica. La cuestión que se plantea es la siguiente: ¿es necesario dar los valores exactos de estos dos parámetros en cada espectro?. Si los valores de presión y temperatura no son tan críticos para el ajuste y no es imprescindible el valor exacto, ¿cual es el error máximo que se puede cometer en su entrada?.

Para aclarar este punto, algunos de los espectros simulados fueron analizados de nuevo con SFIT, pero ahora se modificaron ligeramente las entradas de presión y temperatura para analizar su influencia. Las principales conclusiones son:

- El análisis de las concentraciones de O_3 mediante SFIT es bastante sensible a los errores de temperatura, especialmente para pequeñas concentraciones de H_2O . Un incremento de $2^\circ C$ lleva a un error en la concentración de O_3 mayor de 5 ppbV en el caso de baja concentración de H_2O .
- La presión no es tan crítica para el ajuste. Si se cambia la entrada de presión en 10 mb, el error es menor de 3 ppbV.

Efecto de la resolución Los cálculos cuyo error se presenta en la figura 7.12, se repitieron con una resolución ligeramente superior ($0.2\ cm^{-1}$) y para concentraciones altas y bajas de H_2O y CO_2 . La figura 7.13 muestra un resumen de estos resultados. Como era de esperar, los errores en la región de ajuste más estrecha ($1023 - 1026\ cm^{-1}$) se reducen claramente cuando aumenta la resolución (errores de 20 ppbV se reducen a 4 ppbV). Sin embargo, los rangos espectrales 1000 - 1070 cm^{-1} y 1044 - 1070 cm^{-1} continúan siendo la mejor selección si se consideran todas las posibles combinaciones de concentraciones de H_2O y CO_2 .

Selección de la ventana espectral óptima De estos resultados se desprende que las regiones espectrales 1000-1070 cm^{-1} y 1044-1070 cm^{-1} , parecen ser las más apropiadas para la teledetección mediante la técnica 'open-path' como consecuencia de un comportamiento menos variable con las variaciones de las concentraciones de H_2O y CO_2 . Los errores cometidos se mantienen o debajo de 6 ppbV para ambas regiones y para altas y bajas concentraciones de H_2O y CO_2 .

Cuando se utilizó la resolución de $0.2\ cm^{-1}$, estas microventanas espectrales continúan siendo la mejor selección (errores inferiores a 2 ppbV). En cualquier

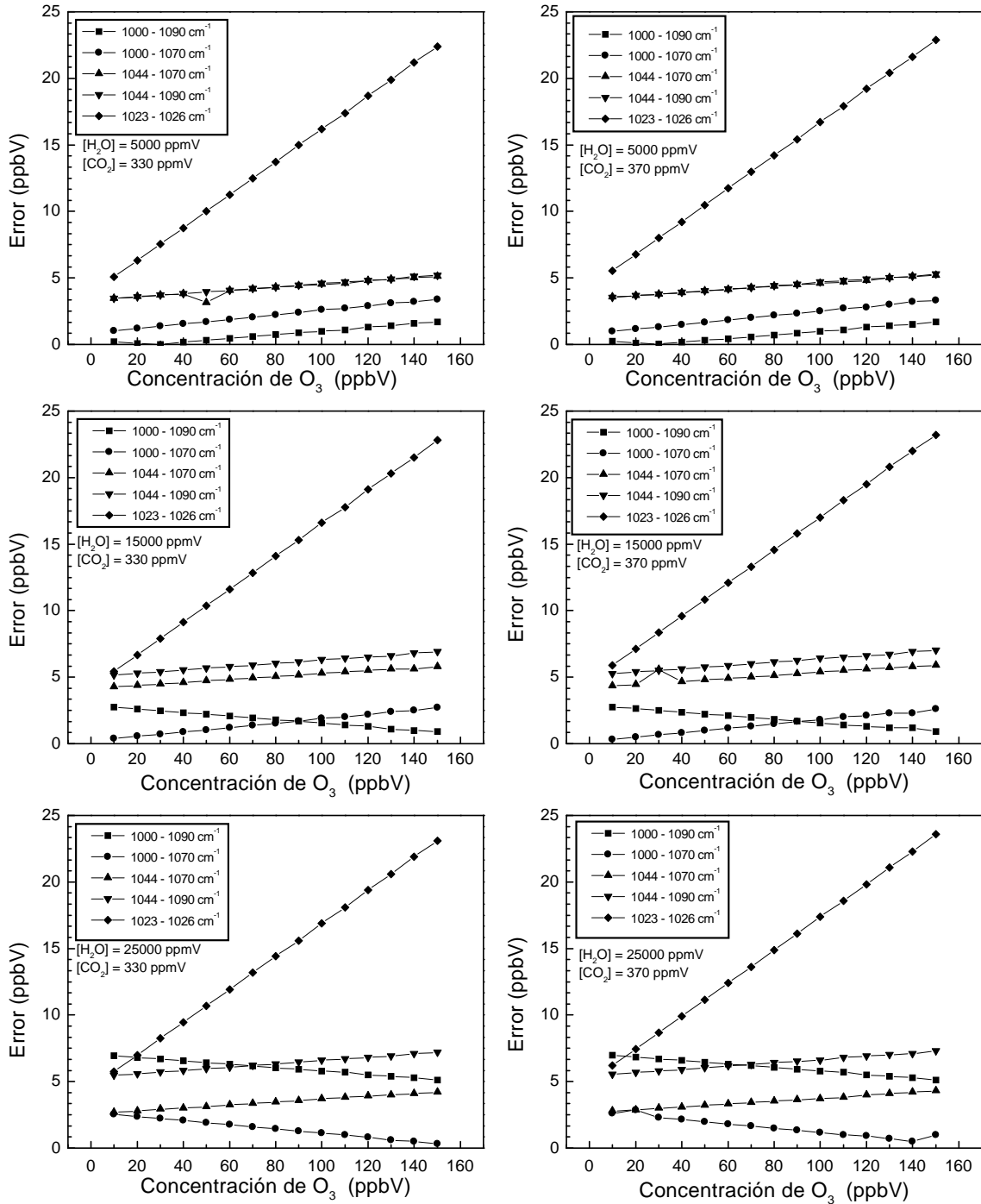


Figura 7.12: Error en las concentraciones de O₃ calculadas mediante SFIT para distintas concentraciones de H₂O, CO₂. Resolución espectral 4 cm⁻¹

caso, puede descartarse la opción de ajustar solamente una línea 1023-1026 cm⁻¹. Este resultado lleva a la importante conclusión de que para la aplicación de la

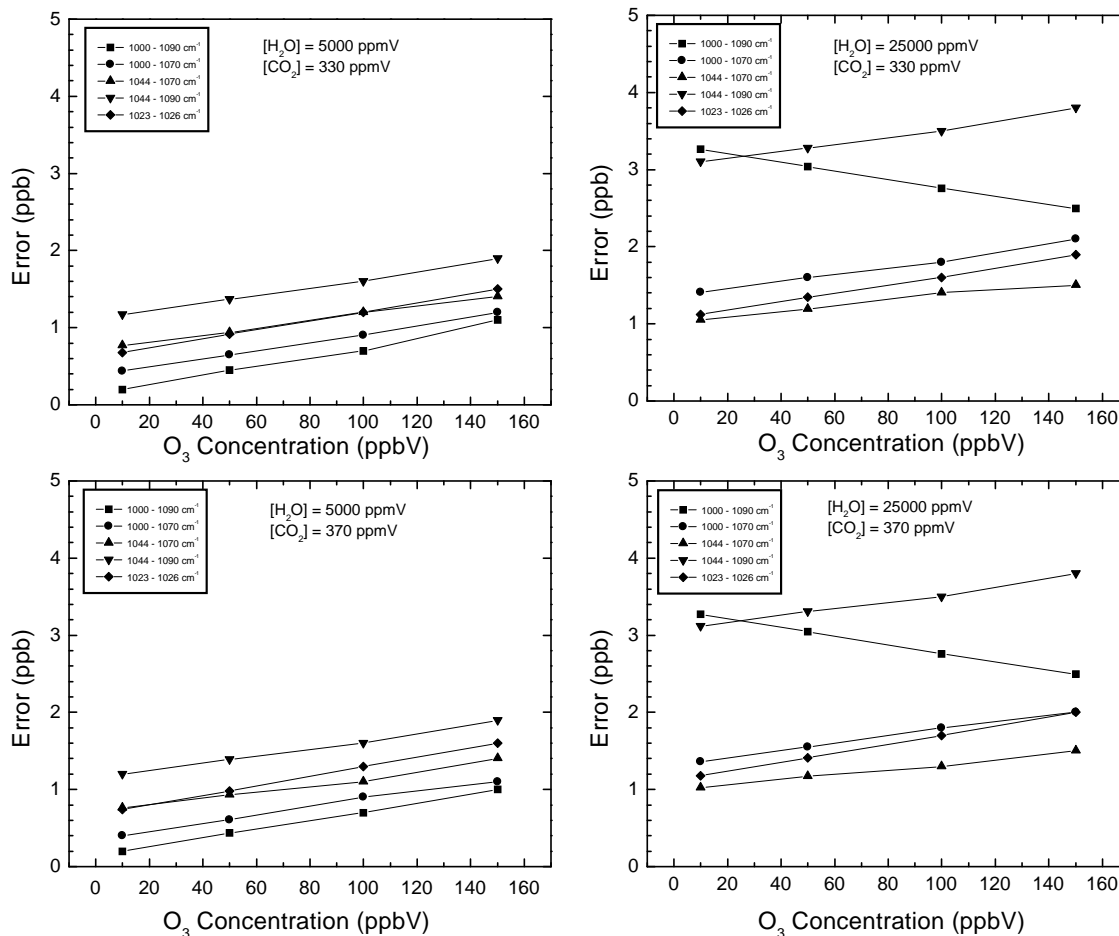


Figura 7.13: Error en las concentraciones de O_3 calculadas mediante SFIT para distintas concentraciones de H_2O , CO_2 . Resolución espectral 0.2 cm^{-1}

técnica FTIR para la detección de O_3 , no es necesaria alta resolución.

A la vista de los efectos de la presión y temperatura en los resultados de las concentraciones de O_3 obtenidas, y para optimizar en lo posible el manejo de SFIT para el análisis experimental, los ficheros de entrada temperatura-presión, pueden ser generados con un valor constante de presión y distintas temperaturas a intervalos de 1°C . Si la presión cambia en más de 10 mb, hay que utilizar otro conjunto de ficheros con el nuevo valor de la presión para cada temperatura.

7.4.3 Comparación experimental de los métodos CLS y de línea

Con el objeto de comparar los programas de análisis espectral SFIT y EVAL, se han aplicado ambos programas a un conjunto de espectros experimentales obtenidos con la técnica FTIR 'open-path'. Los resultados han sido comparados para su validación con los obtenidos mediante técnicas extractivas *in situ* y las causas de las discrepancias observadas han sido investigadas. Todas las medidas utilizadas en este estudio fueron registradas durante la campaña llevada a cabo en Brescia (Italia) por el Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung dentro del proyecto europeo ICAROS [Website, 2].

Equipo experimental

Durante la campaña de medidas, junto al instrumento FTIR se instalaron equipos de medida *in situ* para gases, así como una estación meteorológica. El equipo utilizado para las medidas de ozono *in situ* fue un instrumento HORIBA. A continuación se va a explicar brevemente los fundamentos de estos equipos.

FTIR Las espectros fueron registrados utilizando un espectrorradiómetro FTIR K-300 de doble péndulo. Los fundamentos teóricos de este equipo son los mismos que los descritos en el capítulo 3; para una información más detallada sobre este tipo de espectrorradiómetros puede consultarse [Bittner, 1991]). Este es un equipo comercial que lleva incorporado un programa de adquisición y análisis de espectros (EVAL). El análisis espectral de este programa es un método CLS que se emplea de forma generalizada en análisis de los espectros *open path* y será explicado en la sección 7.4.3.

Los espectros fueron adquiridos con resolución 0.2 cm^{-1} , promediando 200 barridos por medida con el objeto de reducir el ruido. La fuente IR se situó a 68 m del espectrorradiómetro. El programa de adquisición y análisis EVAL le permite monitorizar las concentraciones de varios gases en tiempo real.

HORIBA Este sistema es un instrumento que mide concentraciones de O_3 por absorción UV, técnica ya validada y de uso corriente, y que ha sido homologado por la Agencia de Protección Medioambiental de EEUU (EPA). Fue emplazado junto al espectrorradiómetro para poder comparar las técnicas de medida basadas en absorción IR, con las de absorción UV.

Además de estos dos equipos de medida de gases, también se utilizó una estación meteorológica Friedrichs que suministró los valores de temperatura y

presión que SFIT necesita como entradas para el posterior análisis. Este equipo proporcionó además datos de humedad, de viento y radiación.

Resultados del método EVAL

Aunque la campaña de medidas se extendió a varios días, se eligió para un análisis exhaustivo el día 11/09/99, porque los valores de concentración que se obtenían en tiempo real con el espectrorradiómetro FTIR y el programa de análisis EVAL diferían bastante de las concentraciones de O_3 proporcionadas por HORIBA (figura 7.14).

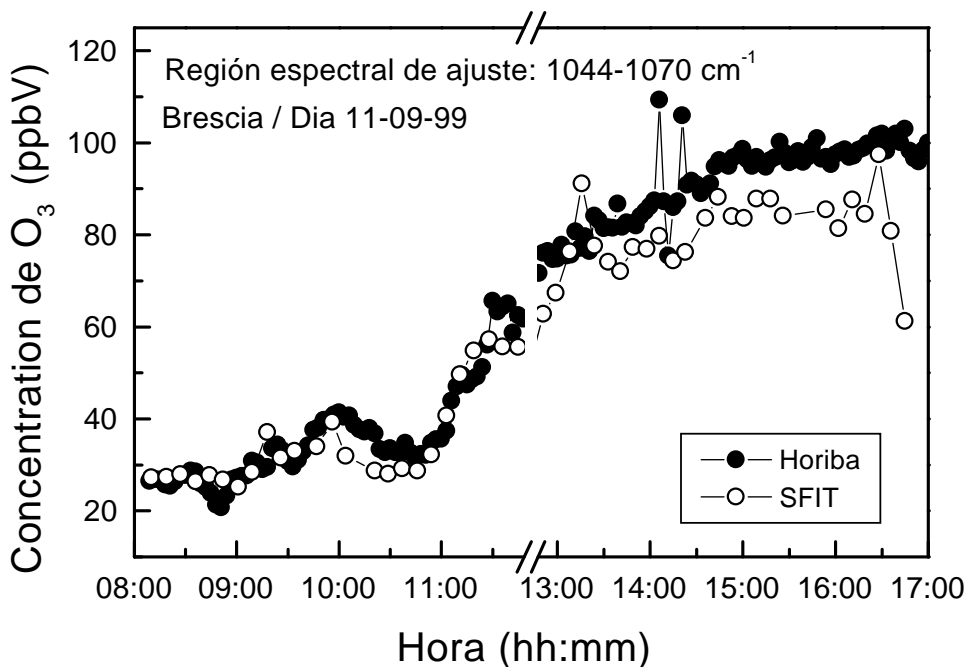


Figura 7.14: Concentraciones de O_3 en UV medidas con Horiba y FTIR analizadas con EVAL y SFIT (en 1000-1070 cm^{-1})

Las concentraciones de O_3 de los espectros FTIR dadas por EVAL son bastante diferentes de los valores Horiba. El programa EVAL no es capaz de detectar ozono en los espectros FTIR durante la primera parte de las medidas (de 8:10 a 11:53). El análisis concluye que las concentraciones de O_3 son inferiores al límite de detección (región marcada con $< LDL$, 'lower than detection limit' en la figura 7.14), aunque las concentraciones dadas por el analizador Horiba no son en absoluto despreciables. Las concentraciones medidas desde las 12:51 a las 16:45 por EVAL, superan el límite de detección, pero son inferiores a las concentraciones de Horiba en un factor 2.5.

Para investigar las posibles causas de los fallos del análisis EVAL, se ha estudiado el procedimiento de ajuste que sigue este programa. El punto más destacable del procedimiento es la necesidad de un espectro de referencia de fondo (*background reference spectrum*). Este espectro es utilizado para obtener el espectro de transmitancia según se explicó en la sección 7.4.1. El problema está relacionado con la carencia de simultaneidad entre los espectros de referencia y de medida. Las variaciones en la emisión de la fuente o desalineamientos del sistema conducen a errores, debido a que ambos espectros no son medidos en las mismas condiciones experimentales.

Esta clase de problemas pueden explicar las discrepancias entre los valores de las concentraciones obtenidos por EVAL y por Horiba. La figura 7.15 ilustra la forma de dos espectros diferentes de transmitancia del día 11/09/99, calculados siguiendo el procedimiento explicado en 7.4.1. La gráfica superior, corresponde a una transmitancia característica de la primera parte del día (8:10 h). La forma convexa de la transmitancia es interpretada por EVAL como una 'concentración negativa' (una curva plana correspondería a 0 ppbV), dando el error 'lower than detection limit, LDL'.

La gráfica inferior de la figura 7.15, muestra un espectro típico de transmitancia de la segunda parte del día(12:51). En ella se puede apreciar que, cuando la concentración medida supera un cierto valor, la absorción característica del ozono es suficiente para producir una forma cóncava en el espectro de transmisión. Entonces, el programa EVAL considera que la concentración está por encima del valor límite y analiza este espectro. Sin embargo el espectro de transmitancia sigue afectado por una contribución espúrea del espectro de referencia en 'sentido convexo' que causa que el valor la concentración sea mucho menor que el observado por el equipo HORIBA.

Resultados del método SFIT

Como se ha indicado anteriormente, una de las ventajas de SFIT es que no produce el espectro de transmitancia a partir de un espectro de referencia experimental. Por esto las condiciones diferentes de medida de ambos espectros no influyen en el resultado. Esta ventaja puede ser utilizada para dilucidar si los errores observados en el día 11/09/99 son debidos a un error en la adquisición de los espectros o si, como se ha apuntado anteriormente, se debe a un problema en el análisis de los espectros mediante EVAL causado por un efecto espúreo del espectro de referencia.

Se han analizado con SFIT los espectros medidos durante el día 11/09/99 (desde las 8:10 a las 11:53 y desde las 12:51 a las 16:45) en una de las regiones de ajuste seleccionadas: 1000- 1070 cm^{-1} . La línea base del espectro se ha ajustado

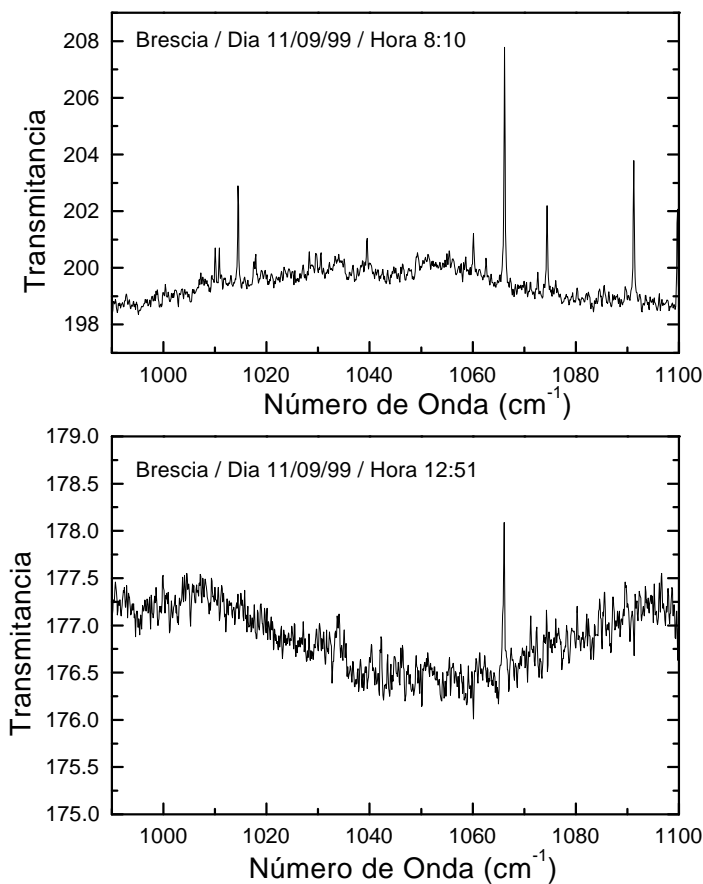


Figura 7.15: Espectros de transmitancia obtenidos siguiendo el procedimiento de EVAL. El ajuste de 8:10 h corresponde a una concentración $<LDL$, el de 12:51 a $>LDL$

mediante la opción correspondiente con tres parámetros. La figura 7.14 compara las concentraciones de O_3 analizadas con los programas EVAL y SFIT.

Como se puede ver en la figura 7.14, el análisis de SFIT concuerda mucho mejor con el resultado dado por el equipo Horiba. Por consiguiente, se puede concluir que el programa EVAL presenta fallos en su análisis de las medidas de la primera parte del día ($<LDL$). Mientras que EVAL es incapaz de obtener información de estos espectros, el análisis de SFIT proporciona concentraciones de O_3 mucho más próximas a las observadas por Horiba, reproduciendo las mismas variaciones en concentración a lo largo del día. La diferencia mayor entre las concentraciones dadas por SFIT y Horiba no supera las 15 ppbV, y se produce en la primera parte del día. Sin embargo, las diferencias entre EVAL y Horiba alcanzan las 60 ppbV en los últimos espectros medidos en el día.

Un hecho a destacar es que las discrepancias entre las concentraciones medidas por SFIT y Horiba son pequeñas para concentraciones de O_3 altas. Sin

embargo, estas diferencias no son tan pequeñas para concentraciones bajas. Para tratar de identificar el origen del problema, se han estudiado dos parámetros que intervienen en el análisis de SFIT. El primero es chequear si la región espectral seleccionada para los espectros teóricos simulados es todavía la mejor opción para los espectros experimentales. El segundo punto a tener en cuenta es la influencia en la concentración medida de la función de apodización efectiva del instrumento y del desplazamiento de la posición del número de onda.

Aplicación de SFIT a otra región espectral Para evaluar el efecto de la región espectral de ajuste en los resultados experimentales, las medidas de FTIR han sido analizadas nuevamente en la segunda región seleccionada en el estudio de los espectros sintéticos: $1044-1070\text{ cm}^{-1}$ (sección 7.4.2). Los otros parámetros de SFIT no han sido modificados. Las concentraciones obtenidas en este nuevo análisis se muestran, junto con los valores dados por Horiba, en la figura 7.16.

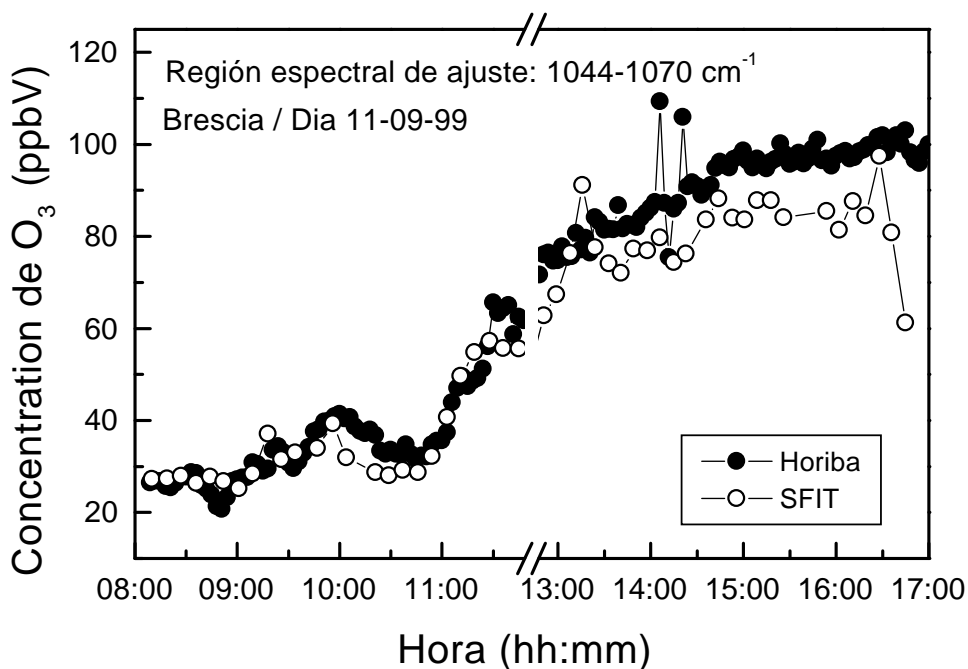


Figura 7.16: Concentraciones de O_3 en UV medidas con Horiba y FTIR analizadas con SFIT en $1044-1070\text{ cm}^{-1}$

Las diferencias entre las concentraciones obtenidas con la región de ajuste $1000-1070\text{ cm}^{-1}$ y $1044-1070\text{ cm}^{-1}$ son notables. El uso de esta segunda región mejora claramente los resultados de las concentraciones medidas durante la primera parte del día, corrigiendo la diferencia observada al usar la primera región espectral (discrepancias del orden de 15 ppbV). El análisis teórico de la sección 7.4.2 explicaría

diferencias entre los ajustes realizados con las dos regiones del orden de 1 ppbV, pero no explica la magnitud de las diferencias observadas entre las figuras 7.14 y 7.16, que están en torno a 10 ppbV.

La figura 7.17 muestra un ejemplo de un ajuste de SFIT correspondiente a un espectro tomado a las 09:34 h del día 11/09/99. Los residuos del ajuste se han incluido en la figura. Como puede apreciarse, los residuos en la región 1000-1070 cm^{-1} son mayores que los correspondientes a la segunda región y, lo que es más importante, presentan un patrón de oscilación similar a la forma de la banda de absorción del O_3 en 1020 cm^{-1} . Este hecho revela que SFIT no ha ajustado apropiadamente el espectro en la primera región de ajuste seleccionada. Parece ser que SFIT tiende a ajustar bien la región completa en detrimento de un buen ajuste de la forma de la banda, y de ahí de la concentración de O_3 . Las concentraciones de O_3 obtenidas de esta región estarían afectadas por un 'offset' relacionado con este ajuste deficiente. Por otro lado, los residuos correspondientes a la segunda región no presentan este rasgo, revelando un mejor ajuste.

Otra característica interesante hay que destacar en la figura 7.17. En los residuos de ambas regiones aparecen unos picos acusados en los mismos números de onda. Estos rasgos indican un desplazamiento del número de onda, aunque también podrían estar relacionados con la apodización efectiva de la función del instrumento. Estos efectos serán discutidos en el próximo apartado 7.4.3.

Efecto de la apodización efectiva y del desplazamiento espectral Si estos dos efectos son considerados en el proceso de ajuste, pueden modificar los valores de la concentración de ozono. Para medir la apodización efectiva del instrumento empleado, así como en el desplazamiento espectral, se ha utilizado la línea de absorción del vapor de agua centrada en 1014.2 cm^{-1} , según recomendaciones de la EPA [Russwurm, 1996].

Todos los espectros del día 11/09/99 fueron analizados con SFIT en la región espectral 1013 - 1016 cm^{-1} . En esta ocasión, considerando que el objetivo era determinar la apodización efectiva y el desplazamiento del número de onda, además de la concentración, se ajustaron estos otros dos parámetros. Del ajuste de todos los espectros se obtuvo una apodización efectiva media (0.95 ± 0.02) y un desplazamiento espectral medio ($-0.030 \pm 0.0002 \text{cm}^{-1}$). Estos parámetros han sido incluidos en el programa SFIT como entradas para ajustar de nuevo los espectros del día 11/09/99 en las regiones espectrales seleccionadas y obtener así nuevos valores de las concentraciones. Las concentraciones obtenidas, considerando como entradas los valores medios de la apodización efectiva y el desplazamiento espectral, se comparan con las concentraciones referencia de Horiba en la figura 7.18

Como puede observarse en la figura 7.18, para la región espectral 1044-1070 cm^{-1} , los valores procedentes del análisis de SFIT considerando la apodización

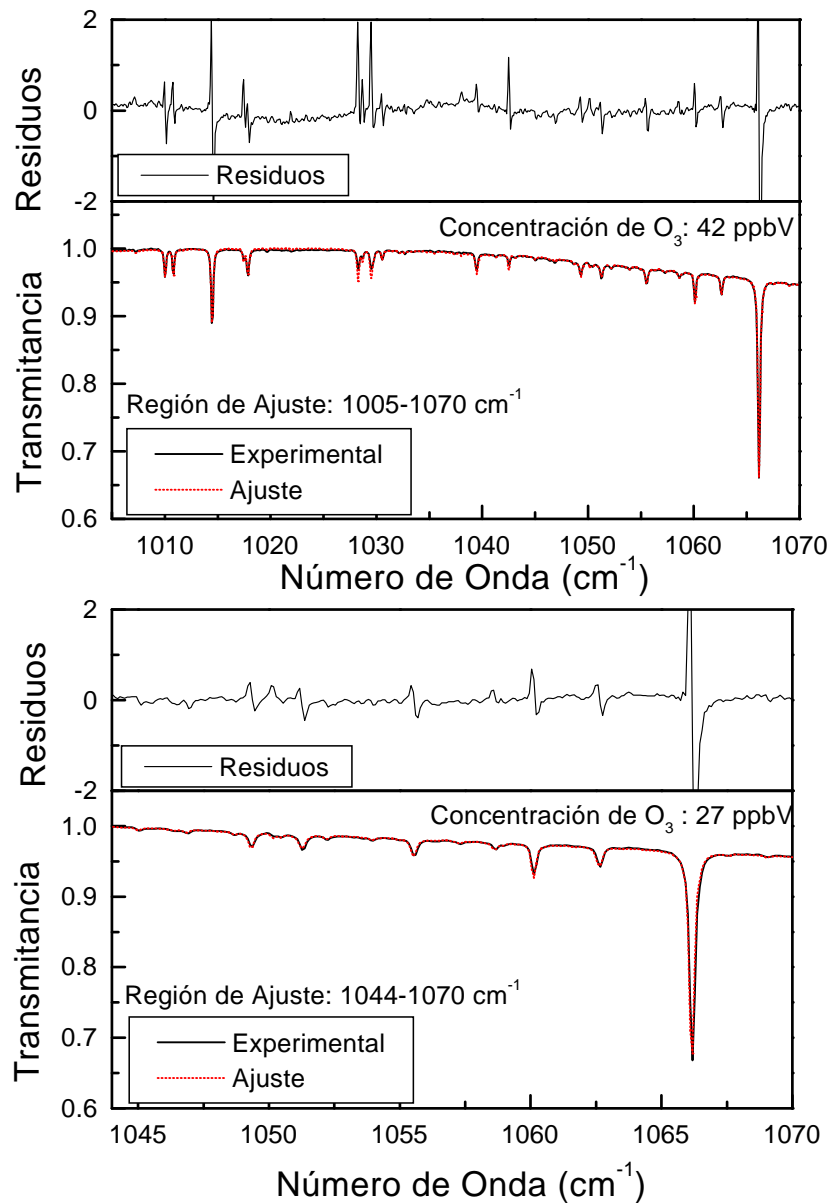


Figura 7.17: Ajustes y residuos correspondientes al análisis de SFIT en las dos regiones espectrales seleccionadas

efectiva y el desplazamiento espectral, concuerdan muy bien con los valores referencia de Horiba. Este hecho pone de relieve la importancia de estos dos parámetros durante el ajuste que se lleva a cabo en el análisis de las medidas espectrales de FTIR.

En cualquier caso, las concentraciones obtenidas mediante el programa SFIT concuerdan muy bien con las proporcionadas por el equipo HORIBA y superan ampliamente a los resultados proporcionados por EVAL.

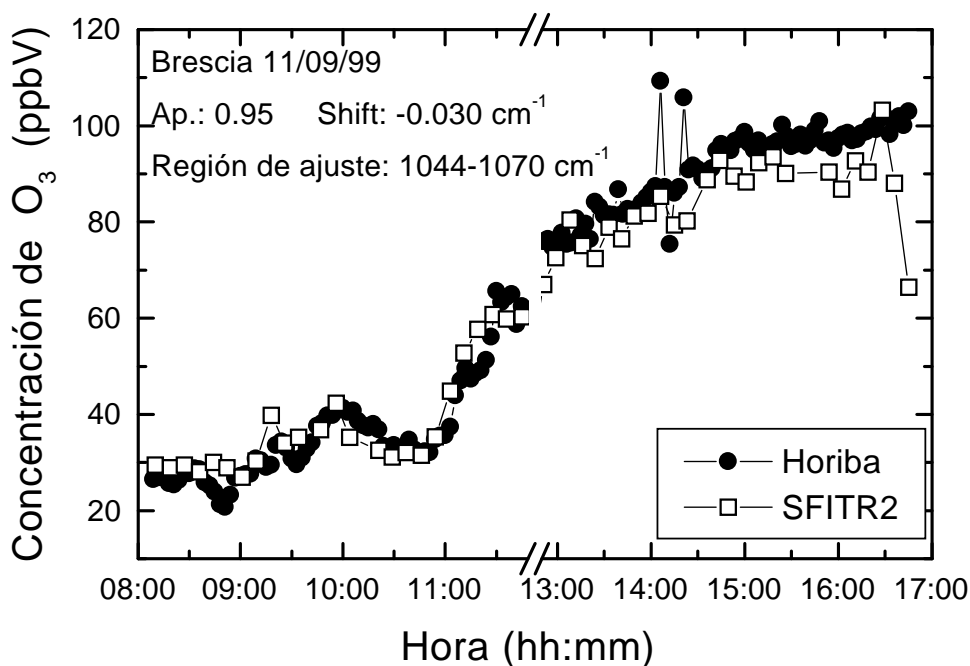


Figura 7.18: Concentraciones obtenidas con SFIT considerando el valor medio de la apodización efectiva y el desplazamiento espectral.

Comprobación de los resultados obtenidos

Para comprobar que los resultados obtenidos para el día 11/09/99 son extensibles a otras situaciones, se han analizado los espectros medidos el día 15/09/99. Los resultados dados en tiempo real por HORIBA y el FTIR (programa EVAL) se muestran en la figura 7.19. Los resultados obtenidos con ambos instrumentos se aproximan mucho más que los correspondientes al día 11/09/99. Esto indica que el programa de análisis EVAL, aunque en determinadas circunstancias pueda suministrar resultados erróneos, en condiciones normales proporciona buenos resultados.

El procedimiento seguido para el análisis de este día es el mismo seguido para el primero. Se calculó el valor medio de la apodización efectiva y el desplazamiento espectral ajustando todos los espectros del día entre 1013 y 1016 cm^{-1} . A continuación, estos valores ($-0.032 \pm 0.001\text{ cm}^{-1}$ para el desplazamiento y 0.97 ± 0.03 para la apodización) fueron utilizados para ajustar los espectros en las dos regiones espectrales mediante el programa SFIT. Los resultados se muestran en la figura 7.20

Los resultados del día 15/09/99 tienen las mismas características que los del día 11/09/99. En ambos, se pueden observar diferencias similares entre las dos regiones de ajuste. Los residuos del ajuste en la región $1000\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ presentan de nuevo la ondulación similar a la banda de absorción del O_3 . Sin embargo, en esta ocasión tampoco aparece en la región $1044\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$.

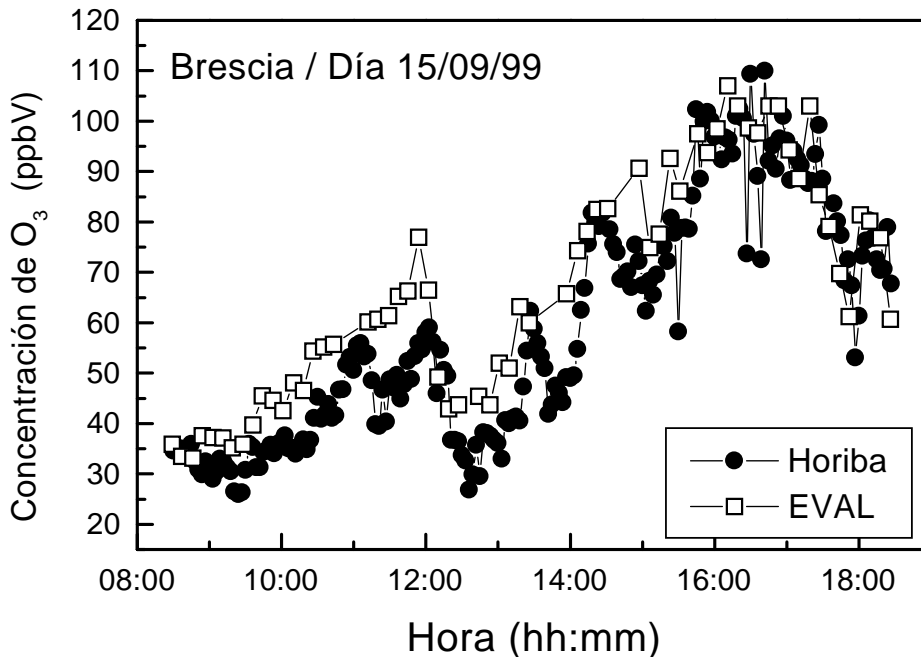


Figura 7.19: Concentraciones de ozono según Horiba y el análisis de EVAL

Durante la primera parte del día (concentraciones bajas de O₃), los resultados del ajuste de la región 1044-1070 cm⁻¹, concuerdan muy bien con los valores de Horiba. Sin embargo, desde las 15:30 (concentraciones altas de O₃) aparecen algunas discrepancias entre los valores las concentraciones de SFIT y Horiba. Si estos resultados se comparan con las concentraciones de O₃ calculadas por EVAL, se ve claramente que no es un efecto introducido por el análisis de SFIT, ya que el de EVAL presenta la misma característica: las diferencias con las concentraciones de Horiba no son constantes a lo largo del día (o con el aumento de concentración). Sin embargo, las diferencias entre las concentraciones calculadas con SFIT en las regiones de ajuste seleccionadas y las calculadas con EVAL, sí sugieren un offset.

La conclusión que se desprende del análisis de los espectros de este segundo día es que, efectivamente, SFIT da mejores resultados que EVAL, especialmente cuando se utiliza para el ajuste la región espectral 1044-1070 cm⁻¹ y se introducen los valores de la apodización y desplazamiento espectral promedio. Estos valores de apodización y desplazamiento espectral, calculados experimentalmente de los espectros medidos, no varían significativamente en el intervalo de varios días. Sin embargo, para fijar su valor definitivamente, debería hacerse un estudio más amplio a lo largo de toda la campaña de medidas e incluso investigar las variaciones que puedan tener lugar de una campaña a otra.

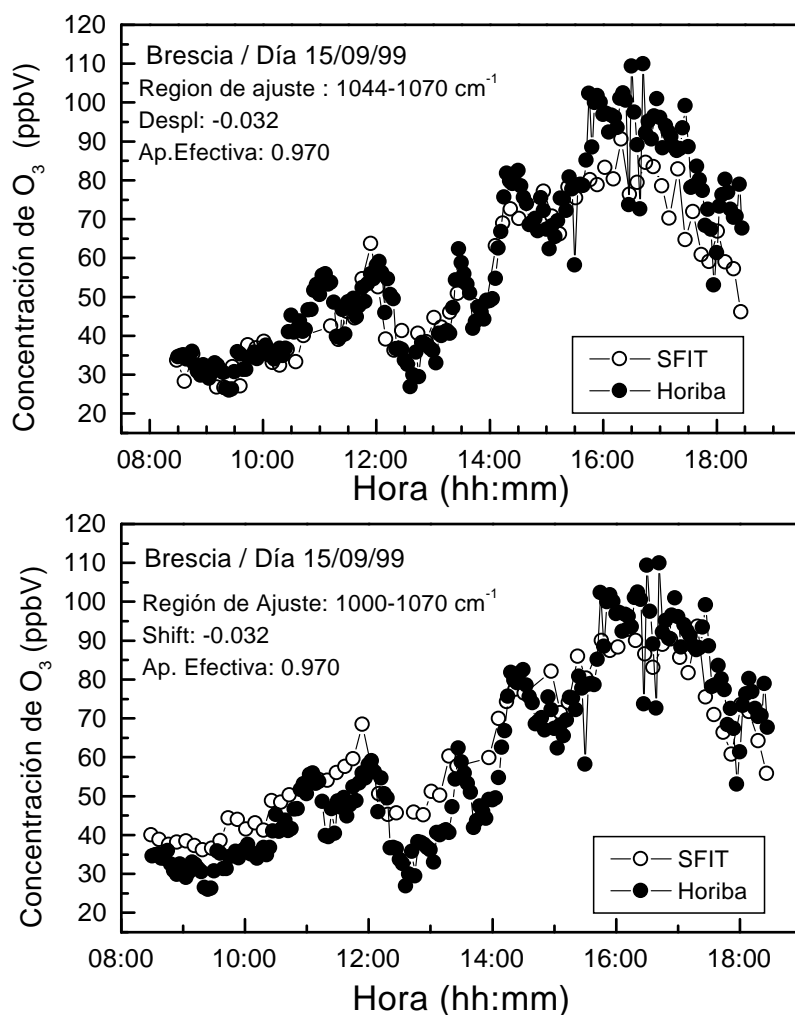


Figura 7.20: Concentraciones de ozono según Horiba y el análisis de SFIT en las dos regiones de ajuste

7.4.4 Conclusiones

Para analizar las prestaciones de la técnica FTIR en la detección remota de O₃, se ha aplicado esta técnica a espectros experimentales y comparado con un método de medida *in situ* ya homologado. Para el análisis de los espectros experimentales se han utilizado dos métodos distintos: el método estándar CLS en que está basado el programa EVAL, y el método línea a línea empleado por SFIT, utilizado habitualmente en el análisis de espectros de absorción solar, y que en este trabajo se propone como método alternativo para el análisis de espectros de *open path*.

Previamente, se ha evaluado la adaptabilidad del método línea a línea al análisis de una banda de absorción mediante la aplicación del programa a espectros

teóricos de absorción de O_3 de concentración conocida. Las conclusiones de este estudio teórico pueden resumirse en:

- Las variaciones de H_2O y CO_2 en la atmósfera deben ser consideradas debido a la interferencia de las líneas de absorción de estos gases con las del O_3 .
- Uno de los parámetros de ajuste de SFIT más relevantes es la región espectral utilizada.
- Las regiones espectrales que mejores resultados proporcionan son: $1000-1070\text{ cm}^{-1}$ y $1044-1070\text{ cm}^{-1}$.
- Se ha demostrado que las variaciones de presión y temperatura pueden conducir a errores apreciables si no se tienen en cuenta en el ajuste.
- El uso de una resolución más alta de 0.5 cm^{-1} (0.2 cm^{-1}) no mejora significativamente los resultados de las concentraciones de ozono obtenidas. Este hecho lleva implícito que los requerimientos de los equipos IR a utilizar no necesitan ser tan restrictivos, en lo que a resolución espectral se refiere.

De la comparación de los dos métodos de análisis, SFIT y EVAL, y de la validación con el sistema de HORIBA puede concluirse que:

- El programa EVAL muestra en algunas ocasiones fuertes discrepancias con las concentraciones del equipo HORIBA.
- Se ha demostrado que estas diferencias no son debidas a un mal funcionamiento del instrumento FTIR, sino a un error en el análisis.
- Este error ha sido interpretado como una consecuencia de la no simultaneidad de los espectros de medida y de referencia.
- El método seguido por SFIT proporciona muy buenos resultados. Las concentraciones obtenidas son muy semejantes a las de HORIBA. Entre las ventajas que aporta pueden citarse:
 - El código SFIT evita errores ocasionados por el espectro de referencia porque calcula una línea base para cada espectro.
 - Posibilidad de estudiar experimentalmente la mejor región espectral de ajuste, que para el caso del ozono ha sido $1044-1070\text{ cm}^{-1}$.
 - Posibilidad de considerar las variaciones de temperatura y presión.

- SFIT puede tener en cuenta variaciones en la función de apodización y desplazamiento espectral. Esto constituye otro factor positivo ya que, como se ha comprobado, estos valores pueden cambiar de un día a otro (de 0.95 a 0.97 para la apodización y de -0.030 cm^{-1} a $-.032$ para el desplazamiento) y afectar al valor de la concentración.
- Una desventaja a tener en cuenta en el uso de SFIT, es una mayor lentitud y complejidad en el análisis, lo que lleva implícito la imposibilidad del análisis en tiempo real. Aún así, es un buen complemento para los métodos CLS *on line* como EVAL.

Como conclusión final puede decirse que la técnica FTIR, junto con los métodos de análisis espectral línea a línea, constituye una herramienta muy útil y prometedora para el estudio de contaminantes atmosféricos en inmición. Para el caso de la detección remota de ozono, se ha demostrado que los resultados que proporciona son comparables a los de técnicas ya homologadas. La homologación de la técnica FTIR aportaría además todas las ventajas de la teledetección IR ya comentadas en los capítulos 1 y 2. Sin embargo sería deseable un esfuerzo en la automatización de los métodos de análisis espectral línea a línea.

Bibliografía

- [Benner, 1995] D.C. Benner, C.P. Rinsland, V.M. Devi, M.A.H. Smith and D. Atkins 'A multispectrum nonlinear least squares fitting technique', *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer***53**, 705-721, 1995
- [Bishop, 1990] G.A. Bishop and D.H. Stedman 'On-road carbon monoxide emission measurement comparisons for the 1988-1989 Colorado oxy-fuels Program', *Environ. Sci. Technol.***24**, 843-847, 1990
- [Bishop, 1995] G.A. Bishop and D.H. Stedman 'Automobile emissions-control', *Encyclopaedia of energy technology and the environment*, A. Bisio and S. Boots eds. John Wiley & Sons, N. York 1995 **4**, 359-369.
- [Bittner, 1991] H. Bittner, M. Erhard, I. Neureither, H. Mosebach, H. Rippel, 'The K300 Fourier transform spectrometer. Environmental applications of the double pendulum interferometer', *8th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*, Septiembre 1991.
- [de Castro, 1999] A.J. de Castro; J. Meneses; S. Briz; F. López, 'Non dispersive infrared monitoring for NO emissions in exhaust gases of vehicles', *8th International Rev. Sci. Instrum*, **70**, 3156-3159, July 1999.
- [Haaland, 1988a] D.M. Haaland and E.V. Thomas, 'Partial least-squares methods for spectral analysis. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information', *Anal. Chem.*, **60**, 1193-1202, 1988.
- [Haaland, 1988b] D.M. Haaland and E.V. Thomas, 'Partial least-squares methods for spectral analysis. 2. Application to simulated and glass spectral data', *Anal. Chem.*, **60**, 1202-1208, 1988.
- [Kastner, 1997] J.F. Kastner, K. Sassenscheid, B. Halford, A. Lambrecht and M. Tacke 'Roadside automobile emission monitoring with Peltier cooled diode laser Spectrometer', *Spie Proceedings***3106**, 103-109, 1997
- [Meléndez, 1994] J. Meléndez '*Medida de Gases Contaminantes de la Atmósfera*', Curso de Contaminación Atmosférica. Universidad Carlos III de Madrid 1994.

- [Meneses, 1999] J. Meneses 'Optimización de los procesos de selección espectral en el infrarrojo y su aplicación a los sensores de gases', Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Departamento de óptica. 1999.
- [Meneses, 2000] J. Meneses, V. Díaz, S. Briz, A.J. de Castro, J.L. Pérez 'Teledetección de contaminantes emitidos por vehículos en marcha mediante técnicas infrarrojas de absorción', *Spie Proceedings***3106**, 103-109, 1997
- [Nelson, 1996] D.D. Nelson, M.S. Zahniser, J.B. MacManus, J.H. Shorter, J.C. Wormhoudt and C.E. Kolb 'Recent improvements in atmospheric trace gas monitoring using mid-infrared tunable diode lasers', *Spie Proceedings***2384**, 148-157, 1996
- [Niple, 1980] E. Niple 'Nonlinear least squares analysis of atmospheric absorption spectra', *Applied Optics***19**, 3481-3490, 1980
- [Ontar Corp., 1996] Ontar Corporation, *Autoquant. Software for gas phase infrared spectral analysis*. Ontar Corporation, Andover, MA USA,(1996).
- [Pérez-Díaz, 1998] J. Pérez-Díaz; V. Díaz-López; F. López; A.J.de Castro; S.Briz;J. Meléndez 'Infrared absorption device for analysis of exhaust gases from moving vehicles', *Spectroscopic Atmospheric Environmental Monitoring Techniques K. Schäfer Editor. Spie Proceedings***3493**, 178. 1998.
- [Russwurm, 1996] G.M. Russwurm, J. W. Childers, *FTIR Open-Path monitoring guidance document*. United States Environmental Protection Agency, Research and Development **EPA/600/R-96/040**, 1996.
- [Sigrist, 1994] M.W. Sigrist, *Air monitoring by spectroscopic techniques*. Chemical Analysis. J.D.Winefordner, Ed. John Wiley & Sons, Research and Development **127**,337, 1994.
- [Website, 1] Website: <http://www.aeat.co.uk/netcen/corinair/94/summesp.html>.
- [Website, 2] Website: <http://mara.jrc.it/publications.html>.

Parte IV

CONCLUSIONES

Capítulo 8

Conclusiones y cuestiones abiertas

La conclusión general de este trabajo de tesis doctoral se resume en lo siguiente: *Cualquier problema de teledetección de gases en infrarrojo puede resolverse mediante una caracterización espectrorradiométrica de alta resolución, específica para ese problema*, entendiendo por caracterización del problema a la del gas en relación al escenario radiativo en que está inmerso.

Para llegar a esta conclusión se ha empleado una metodología de caracterización IR basada en la técnica de 'espectroscopía IR por transformada de Fourier (FTIRS)', que proporciona la información espectral y radiométrica necesaria para la resolución de cada problema.

Se ha demostrado la necesidad de estudiar el gas objeto en relación con el escenario que lo circunda en cada problema concreto. En efecto, se ha comprobado cómo la detectabilidad de un gas cambia drásticamente en función del escenario en que se encuentra. Incluso que el entorno que rodea al gas determina en mayor medida que el gas mismo la técnica de teledetección apropiada para la caracterización y resolución del problema (teledetección activa o pasiva). Sin embargo, la metodología de caracterización IR empleada es capaz de proporcionar la información espectrorradiométrica necesaria para determinar los parámetros de medida óptimos que conducen a la resolución del problema.

Para la verificación experimental de la metodología de caracterización propuesta se han resuelto varios problemas de teledetección de gases en ambientes y condiciones muy distintos. Estos problemas están relacionados con la teledetección de gases atmosféricos, de gases contaminantes en inmisión y de los emitidos en procesos de combustión. En concreto han sido estudiados los siguientes:

- Perfiles verticales de O_3
- Concentraciones de O_3 en superficie
- Gases de escape de vehículos

- Caracterización de gases de combustión: llamas e incendios

La caracterización IR de la banda de emisión del O_3 de $9.6 \mu m$ para el estudio de perfiles verticales de ozono es un ejemplo de utilización de la metodología propuesta para la resolución de un problema de teledetección IR de un gas atmosférico. El fondo frío de las capas externas de la atmósfera permite el contraste con las capas más bajas y cálidas, haciendo posible la utilización de la teledetección activa y por consiguiente la detección del gas por sus bandas de emisión. Este hecho aporta la ventaja de no tener que emplear otra fuente IR distinta del propio gas, lo que permite las medidas nocturnas frente a las técnicas habituales de teledetección de perfiles de O_3 que necesitan luz solar. De igual forma pudo aplicarse la teledetección pasiva al estudio de llamas e incendios, debido a que las bandas de emisión de los gases calientes procedentes de la combustión muestran un alto contraste frente al fondo de la atmósfera a temperatura ambiente.

Frente al ejemplo de la determinación de perfiles de ozono, hay que destacar el ejemplo de la determinación de ozono en superficie. Pese a ser el mismo gas, la técnica empleada en la caracterización IR del problema fue en este último caso teledetección activa, ya que el contraste radiativo entre el gas objeto de estudio y el escenario que lo rodea es nulo, gas y atmósfera están ambos a temperatura ambiente. Lo mismo ocurre con los gases de escape de vehículos, que a pesar de ser también gases procedentes de combustión, no presentan el suficiente contraste con el ambiente circundante (atmósfera) para poder ser detectados con facilidad por teledetección activa.

Las conclusiones parciales a las que se ha llegado en la aplicación de la metodología de caracterización IR a los ejemplos mencionados pueden resumirse en los siguientes puntos.

Análisis de la banda de emisión del O_3 de $9.6 \mu m$ El objetivo de este estudio era determinar si, a partir de una caracterización espectrorradiométrica IR, se podían obtener los niveles de O_3 a distintas alturas a partir de la radiancia emitida por la atmósfera en esta región espectral y recibida en superficie. De la caracterización de la radiancia se seleccionaron los números de onda y los ángulos de observación de la atmósfera apropiados para obtener información de ozono a varias alturas y de otros parámetros que influyen en la radiancia recibida en esa banda espectral. Se concluyó que, efectivamente, esta forma de observación permitía la teledetección de ozono a distintas alturas.

Una de las principales aportaciones de este capítulo ha sido la propuesta de un nuevo método para medir perfiles verticales de ozono a partir de la energía emitida por la atmósfera en varios números de onda y medida en varios ángulos de observación desde la superficie. Hasta ahora estas observaciones se habían realizado

mediante globos sonda, desde satélite haciendo observaciones a varios ángulos, o bien desde la superficie analizando líneas de absorción solar a muy alta resolución.

Otra aportación importante ha sido el método propuesto para la obtención de perfiles a partir de datos de radiancia. Hasta ahora los métodos de inversión habían sido la herramienta utilizada para resolver el problema. En este trabajo se ha aplicado un método basado en las redes neuronales para la obtención de perfiles a partir de la radiancia en los números de onda y ángulos de observación seleccionados previamente. Los resultados obtenidos, pese a ser preliminares, son muy prometedores.

Las implicaciones de estas conclusiones también son de gran interés. La caracterización IR que ha llevado a estos resultados ha sido realizada a resolución moderada 4 cm^{-1} . Se ha demostrado que sólo hace falta medir unos pocos números de onda para la obtención de perfiles de ozono. Esto implica que, a partir de la información obtenida en esta caracterización, se podría diseñar un sensor basado en filtros de ancho de banda en torno a 4 cm^{-1} que midieran a los números de onda y ángulos seleccionados y proporcionase perfiles de O_3 . Este sistema, que podría ser construido con tecnología nacional sin un coste excesivo, podría proporcionar perfiles verticales de ozono de moderada resolución espacial vertical de forma automática para observar de forma continua grandes espacios. Este instrumento (o una red de ellos) proporcionaría una gran cantidad de datos que podrían ser aprovechados como entradas o datos de validación para modelos numéricos de dispersión.

Existen otras muchas posibilidades que podrían ser estudiadas en un futuro: trabajar con menos resolución y más números de onda, trabajar con mayor resolución, etc. Las líneas de investigación abiertas en este capítulo del trabajo de tesis doctoral son muy numerosas.

Una de las líneas de trabajo futuras será la aplicación de metodología de caracterización IR al estudio del problema de la obtención de perfiles verticales de vapor de agua y temperatura y la restitución de estos perfiles atmosféricos a partir de datos de radiancia medidos experimentalmente.

Caracterización y medida de gases de combustión La aplicación de la caracterización IR de alta resolución al estudio de gases de combustión (llamas), ha demostrado su utilidad para la identificación de los gases y su variación con las distintas condiciones de combustión. La observación de la evolución de las especies gaseosas procedentes de la combustión es una información importante porque es indicadora no sólo de los contaminantes emitidos, sino de la eficacia de la combustión y del aprovechamiento energético.

La eficacia de una combustión se determina generalmente a partir de la relación CO resolución permite determinar esta relación, sin embargo carece de la resolución espacial necesaria para localizar los puntos de la caldera o de la cámara

de combustión donde se producen las deficiencias. Los sistemas de imagen IR parecen ser un método de observación muy ventajoso para la determinación de este parámetro ya que podría localizar de forma instantánea estos puntos singulares. No obstante, los sistemas actuales IR no proporcionan los resultados esperados. Sin embargo la espectrorradiometría IR sí resulta un técnica de gran utilidad para la caracterización de estos procesos y ha aclarado las causas de las deficiencias de los sistemas de medida IR comerciales. El resultado de la caracterización también ha dado lugar al diseño de filtros interferenciales de estado sólido específicos para la teledetección de CO. La implementación de estos filtros en los sistemas de imagen IR actuales permitiría su mejora y adecuación para la determinación de eficiencias de combustión.

La caracterización IR de llamas mediante espectrorradiometría FTIR que se ha llevado a cabo es una línea en fase inicial. En el futuro se espera seguir desarrollando el trabajo ya iniciado para la obtención de temperatura y concentración de gases en llamas, con el objetivo de proporcionar estos parámetros de la llama en tiempo real y con métodos no intrusivos. También se trabajará en la caracterización IR necesaria para el diseño de nuevos instrumentos de monitorización de llamas.

Caracterización y medida de gases generados en incendios La aportación más importante de la aplicación de esta metodología de caracterización IR a la emisión de incendios ha permitido la definición de un índice de fuego basado en la combinación de las medidas radiométricas en dos regiones espectrales diferentes. Este índice permite la identificación de la emisión de fuego frente a la de otras fuentes de emisión que originan falsas alarmas en los sistemas de vigilancia IR actuales. La selección de las bandas espectrales apropiadas se ha obtenido a partir de la caracterización IR realizada. La aplicación del índice de fuego a espectros experimentales ha demostrado su capacidad para distinguir la emisión del fuego de la emisión del terreno caliente, reflejos solares y otros emisores espúreos.

La aplicación de este índice de fuego a las imágenes de sistemas IR tales como satélites o cámaras, permitiría una localización precisa del frente de llama e incluso de las zonas donde se produce un reavivamiento de la combustión. Esta información es de vital importancia para la organización y distribución de las labores y equipos de extinción de incendios.

A la vista de las importantes repercusiones medioambientales de los incendios forestales, especialmente en nuestro país y en general en el área mediterránea, nos proponemos seguir investigando en su caracterización espectrorradiométrica para seguir contribuyendo a la adaptación y mejora de los sistemas existentes.

Caracterización y medida de gases de escape de vehículos En esta línea, dos han sido las contribuciones principales de este trabajo.

Por un lado, la comparación de las medidas realizadas mediante teledetección por espectrorradiometría FTIR con medidas extractivas homologadas, han demostrado que, aunque las medidas extractivas gozan de reconocimiento y homologación interfieren con la muestra y dependen fuertemente del punto de inserción de la sonda en el tubo de escape. Se ha demostrado que, tras una caracterización IR, las medidas de teledetección pasiva pueden ser comparadas con las homologadas. Sin embargo, las ventajas aportadas por el método permitirían el desarrollo de equipos de detección a distancia de los vehículos denominados 'grandes contaminadores'.

En segundo lugar, la caracterización IR de alta resolución de la absorción del NO ha permitido diseñar unos filtros interferenciales específicos para la teledetección de este gas en ambientes donde está presente el vapor de agua. La implementación de este filtro en los sistemas de imagen IR permitiría la teledetección IR del NO de forma fiable y superar así las deficiencias de los sistemas actuales.

La investigación enfocada a la homologación del uso de las técnicas de teledetección IR, es una línea de trabajo que está todavía en fase de desarrollo a nivel mundial, pero que está experimentando rápidos avances. Por esta razón, está previsto que en un futuro continúen las investigaciones en esta dirección.

Caracterización y medida de ozono en superficie La caracterización IR de la banda de O₃ de 9.6 μm para su medida en superficie ha puesto de relieve que, la limitación de uso de algunos sistemas de teledetección IR es debida, en parte, a la falta de adecuación de los programas de análisis para las medidas de campo. La aplicación de la metodología propuesta para este problema ha permitido la adaptación de un programa de análisis espectral específico para las medidas de absorción solar a las medidas de superficie. Se ha demostrado que la caracterización basada en espectros experimentales mejora apreciablemente la basada en espectros teóricos que no tienen en cuenta factores tales como la función de forma del instrumento y las condiciones de campo. Los resultados obtenidos con la readaptación del programa inicialmente diseñado para absorción solar, concuerdan perfectamente con medidas extractivas homologadas. Por tanto el trabajo desarrollado en esta línea ha servido para dar un paso adelante en el proceso de homologación de la técnica de teledetección por espectrorradiometría FTIR. La homologación de estas técnicas permitirá aprovechar toda la potencia de la teledetección IR a la medida de gases.

La línea futura de investigación, en lo que se refiere a la aplicación de la técnica FTIR a la medida de gases en superficie, será la aplicación de la metodología de caracterización IR a otros gases de interés medioambiental. Una vez validada la técnica con métodos homologados, se pretende utilizarla de forma sistemática en la medida de gases en superficie (gases en inmisión)

En resumen, la metodología de la caracterización IR de alta resolución ha puesto de manifiesto las grandes posibilidades de las técnicas de teledetección infrarroja para la medida de gases. Se ha demostrado que, para un buen aprovechamiento de estas técnicas, sólo es necesaria una caracterización del gas el escenario en que se encuentra.

Se ha demostrado que la información espectrorradiométrica obtenida es esencial para el diseño de nuevos equipos de detección de gases y permitiría la adaptación y mejora de algunos de los instrumentos ya existentes tales como las cámaras de imagen IR.

La utilización conjunta de la espectrorradiometría FTIR y los sistemas de imagen, realizada por el Laboratorio de Sensores IR en que se ha desarrollado este trabajo, es un método muy novedoso. Los resultados obtenidos serán de gran utilidad para el desarrollo de sistemas de monitorización de gases. Sirva como ejemplo el estudio de los procesos de combustión. Mediante la combinación de la resolución espectral y espacial proporcionadas por ambos sistemas, se generaría en tiempo real la información necesaria (distribución espacial de concentración y temperatura) que permitiría el control de la eficiencia de estos procesos, repercutiendo en un mejor aprovechamiento energético y en una disminución de la contaminación generada en la combustión.

Parte V

PUBLICACIONES

Capítulo 9

Publicaciones

Bibliografía

9.1 Capítulo 4

- [1] J.M. Aranda; S.Briz; A.J. de Castro; J. Meléndez; J. Meneses and F. López. "Teledetección de Gases en el Infrarrojo". Proceedings of International Conference on Small Satellites, Missions and Technology. Madrid, 1996
- [2] S.Briz; A.J. de Castro; J. Meléndez; J.Meneses; J.M.Aranda and F. López. "Ground-based FTIR Remote Sensing of Ozone". Proceedings of Europto: *Spectroscopic Atmospheric Monitoring Techniques*. SPIE Series Vol. 3106, 159-170 June, 1997.
- [3] S.Briz; A.J. de Castro; J. Meléndez; J.Meneses; J.M.Aranda and F. López. "Teledetección de Ozono por Espectrorradiometría FTIR". I Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica. Aguadulce, Almería. Febrero 1998
- [4] S.Briz; A.J. de Castro; J. Meléndez and F. López. "Moderate resolution study of the ground-based passive emission of ozone". *Applied Optics*, **39**, 1980-1988, 2000.

9.2 Capítulo 5

- [5] J. Meneses; S.Briz; A.J. de Castro; J. Meléndez and F. López. "A New Method for Imaging of Carbon Monoxide in Combustion Environments". *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2568-2573, 1997.
- [6] J. Meneses; S.Briz; A.J. de Castro; J. Meléndez and F. López. "New Spectral Selection System for Imaging of Carbon Monoxide in Combustion Environments". *Combustion diagnosis*. M. Tacke Editor. SPIE Proc. **3106**, 105, 1997.

- [7] J.M. Aranda; F.López; J.G. Cacenave; S.Briz; A.J. de Castro and J. Meneses. "Determinación de Alta Precisión de Temperaturas Reales de Escena por Procesamiento Digital". Proceedings del Foro Iberoamericano Tratamiento Digital de Imágenes. Valencia, 1996.
- [8] J.M. Aranda, S. Briz, J. Meléndez, A.J. de Castro and F. López. "Flame analysis by IR thermography and IR hyperspectral imaging". *Quantitative Infrared Thermography* Reims, Francia, 18-21 julio 2000.

9.3 Capítulo 6

- [9] A.J. de Castro; J.M. Aranda; S.Briz; J. Meléndez; F. López; C. Hernando; M. Guijarro y C. Díaz "Ground-Based infrared remote sensing of forest fires". Proceedings of Europto98. Spectroscopic Atmospheric Environmental Monitoring Techniques, Barcelona, Sep-24 1998.
- [10] A.J. de Castro; J.M. Aranda; S.Briz and F. López. "Ground-Based infrared characterization of fires in the 3-5 mm spectral window"Remote Sensing in the 21st Century: Economic and Environmental Applications.Valladolid, 31 May-2 June 1999.
- [11] J.M.Aranda; A.J.de Castro; S.Briz; y F. López. "New array configuration for infrared remote sensing of forest fires". Actas de la 2ª Conferencia de Dispositivos Electrónicos, CDE-99 F. Javier Gutiérrez Eds. 293-296 Grupo Español de Sensores, CSIC1999.
- [12] MF Ugarte; A.J. de Castro; S.Briz; J.M. Aranda and F. López. "Optimized geometry in infrared arrays for remote sensing of forest fires". *Infrared Physics & Technology* , 1998.
- [13] MF Ugarte; A.J. de Castro; S.Briz; J.M. Aranda and F. López. "Automatic and autonomous infrared system for remote sensing of forest fires". *Rev. Sci. Instrum.*, Aceptado (Ref.: A00148).

9.4 Capítulo 7

- [14] J.Pérez-Díaz; V.Díaz-López; F. López; A. De Castro; S. Briz y J.Meléndez. "Infrared absorption device for analysis of exhaust gases from moving vehicles"Proceedings of Europto98. Spectroscopic Atmospheric Environmental Monitoring Techniques, Barcelona, Sep-24 1998.

- [15] A.J. de Castro; J. Meneses; S.Briz; F. López. "Nondispersive infrared monitoring of NO emissions in exhaust gases of vehicles" *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3156-3159, Julio, 1999.
- [16] J. Meneses, V. Díaz, S. Briz, A.J. de Castro, J.L. Pérez "Teledetección de contaminantes emitidos por vehículos en marcha mediante técnicas infrarrojas de absorción", *Spie Proceedings***3106**, 103-109, 1997