



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

MEDICIONES DE LA COLUMNA DE SO<sub>2</sub> CON ESPECTROSCOPÍA  
FTIR EN LA CIUDAD DE MÉXICO

# TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

**ARACELI ALDANA VÁZQUEZ**

JURADO EXAMINADOR

- 1) DR. WOLFGANG STREMME (DIRECTOR DE TESIS)
- 2) DR. DARREL BAUMGARDNER (PRESIDENTE)
- 3) DR. ERNESTO CAETANO NETO (VOCAL)
- 4) DR. MICHEL GRUTTER DE LA MORA (SUPLENTE)
- 5) DR. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO (SUPLENTE)



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

# RESUMEN

Existen fuentes de emisión de bióxido de azufre  $\text{SO}_2$  que debido a procesos meteorológicos se dispersan hacia y dentro de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). Las fuentes se pueden dividir en tres categorías principales por su ubicación e impacto en la calidad del aire de la ZMVM: El volcán Popocatepetl ubicado a 70 km hacia el sureste del centro de la ZMVM, la zona industrial ubicada al norte de la ZMVM y finalmente las fuentes locales ubicadas dentro de la ZMVM.

Se realizaron mediciones de espectroscopía de absorción solar en el infrarrojo por encima del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (2260 m snm, 19.33 N, 99.18 O) a lo largo del 2008. La columna vertical de  $\text{SO}_2$  es recuperada a partir de los espectros con el fin de detectar masas de aire que contengan este contaminante.

Se determina el origen de las plumas medidas y su transporte mediante la comparación de la columna de  $\text{SO}_2$  con la medición en superficie proporcionada por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), la altitud de la capa límite y los datos meteorológicos.

El análisis sugiere que hay eventos extraordinarios de las fuentes mencionadas para el año de estudio y que el transporte de las plumas se localiza a diferentes altitudes. Se caracterizan los eventos debidos al volcán Popocatepetl en casos cuando la pluma se transportó a una altura aproximada de 5000 m snm y eventos provenientes de la zona industrial al noroeste de la ZMVM transportándose por alturas más bajas dentro de la capa de mezcla.

# Índice

<b>1. RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. OBJETIVO Y METAS</b>	<b>4</b>
<b>2. El papel del bióxido de azufre en la atmósfera</b>	<b>5</b>
2.1. Aspectos generales del bióxido de azufre . . . . .	5
2.2. El bióxido de azufre a escala global . . . . .	9
2.3. El bióxido de azufre en la ZMVM . . . . .	12
<b>3. Radiación en la Atmósfera</b>	<b>21</b>
3.1. La radiación solar . . . . .	21
3.2. Interacción de la radiación con los constituyentes atmosféricos .	23
3.3. Espectroscopía molecular . . . . .	25
3.4. La absorción del SO <sub>2</sub> en el infrarrojo . . . . .	29
<b>4. Percepción remota en la atmósfera</b>	<b>34</b>
4.1. Bases de la espectroscopía FTIR . . . . .	35
4.2. Métodos de inversión en percepción remota . . . . .	38
4.3. El método de recuperación . . . . .	40
<b>5. Desarrollo experimental</b>	<b>44</b>
5.1. La estación de Medición FTIR . . . . .	44
5.2. Instrumentación . . . . .	47
5.3. Espectrómetro OPAG 22 . . . . .	47
5.4. El sistema SIGIS . . . . .	48
<b>6. Análisis</b>	<b>51</b>
6.1. Recuperación mediante el código SFIT2 . . . . .	52

6.2. Control de calidad . . . . .	53
6.3. Recuperación de la columna total . . . . .	55
6.4. Análisis con RAMA . . . . .	57
<b>7. Resultados</b>	<b>62</b>
7.1. Eventos de Popocatépetl . . . . .	63
7.2. Eventos industriales del Norte . . . . .	69
7.3. Eventos de la Ciudad de México . . . . .	71
<b>8. DISCUSIÓN</b>	<b>73</b>
<b>9. CONCLUSIONES</b>	<b>75</b>
<b>A. Apéndice</b>	<b>77</b>
A.1. Medición de espectros . . . . .	80

# 1

## INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es la tercer urbe más poblada del mundo que fue creciendo al incorporar numerosas localidades de sus cercanías hasta comprender el territorio actual compuesto por el Distrito Federal y 59 municipios del Estado de México. En los resultados del último conteo poblacional, la ZMVM tiene 20.1 millones de habitantes (INEGI, 2010).

Esta megaciudad ha conjugado una serie de actividades antropogénicas como son el transporte, la industria y los servicios para satisfacer las necesidades de la población que al ir creciendo, ha ocasionado un aumento en la quema de combustibles y como consecuencia, ha incrementado las emisiones contaminantes. Factores como la orografía de la ZMVM, cuya forma de cuenca hace difícil la dispersión de los vientos, la latitud y el clima se conjuntan con fuentes externas a la ciudad tanto naturales como industriales que transportan los contaminantes hacia esta zona (Whiteman et al., 2000), generando un peculiar conjunto de condiciones dignas de estudio.

El SIMAT<sup>1</sup> (Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México) mide los contaminantes del aire y los clasifica en: gases de efecto invernadero (metano, óxido nitroso y dióxido de carbono), gases tóxicos (tolueno, hidrocarburos aromáticos y metanol) y finalmente los contaminantes criterio (hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas

---

<sup>1</sup><http://www.sma.df.gob.mx/simat2/>

suspendidas PM10, PM2.5 y el ozono) (Informe de la calidad del aire en la ZMVM: 1990 - 2007. Estado y tendencias, 2008).

Para cada contaminante criterio se han desarrollado guías y normas. Las guías son recomendaciones que establecen los niveles de exposición a contaminantes atmosféricos, a fin de reducir los riesgos o proteger de los efectos nocivos. Las normas establecen las concentraciones máximas de los contaminantes atmosféricos que se permiten durante un período definido. Estos valores límite son diseñados con un margen de protección ante los riesgos y tienen la finalidad de proteger la salud humana y el medioambiente.

Los daños que causan estas sustancias dependen de parámetros como el tiempo de exposición, intensidad y nivel de salud de la población<sup>2</sup> sometida a estos contaminantes. El ozono, los óxidos de nitrógeno y de azufre, así como las partículas, producen irritación de ojos, dolor de cabeza y deficiencias en el sistema respiratorio tales como el asma, daños pulmonares, bronquitis y tos (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008). En particular el bióxido de azufre (fórmula química  $\text{SO}_2$ ), cambia la función pulmonar en pacientes asmáticos en tiempos de 10 minutos de exposición. Es por eso que la Organización Mundial de la Salud recomienda no sobrepasar la dosis de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 24 horas y  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 10 minutos. No obstante, debido a que la exposición al  $\text{SO}_2$  depende mucho de la naturaleza de las fuentes emisoras y las condiciones meteorológicas prevalecientes, es necesario un análisis más amplio en periodos más largos de tiempo para detallar los daños ocasionados a una población determinada (OMS, 2005).

En la presente tesis se analiza el papel del bióxido de azufre midiendo la columna total, haciendo un estudio sobre el origen del contaminante y la altura en que se encuentra espacial y temporalmente en la atmósfera de la ZMVM. Para este fin, se hace referencia a resultados antecedentes donde el bióxido de azufre es emitido por fuentes divididas en tres categorías: La zona industrial ubicada 70 km al noroeste del centro de la ZMVM, el volcán Popocatepetl ubicado aproximadamente a 70 km al sureste del centro de la ZMVM y finalmente las fuentes locales generadas dentro de la ciudad por actividades urbanas (de Foy et al., 2009). Los contaminantes son dispersados por los vientos cuyas plumas fluyen con diferentes trayectorias y alturas.

Los cambios en la concentración de contaminantes atmosféricos afectan principalmente la tropósfera y son monitoreados rutinariamente desde la superficie de la ZMVM. Este tipo de mediciones son influenciadas por eventos meteorológicos y emisiones locales y no presentan información acerca de las

---

<sup>2</sup><http://www.ine.gob.mx/calair-indicadores/523-calair-cont-criterio>

capas superiores de la atmósfera.

Contrariamente, el presente estudio analizó la trayectoria de  $\text{SO}_2$  que siguen las diferentes fuentes de emisión sobre la zona de estudio (ZMVM) con una técnica de percepción remota que detecta también  $\text{SO}_2$  en capas superiores. Estas técnicas aplicadas a la atmósfera tienen la capacidad de medir la columna total de gases atmosféricos obteniendo información desde distancias relativamente grandes y sin estar en contacto físico con la muestra. Una gran ventaja es que la medición espectroscópica, al interpretar un conjunto de espectros encuentra información sobre las moléculas que son activas en la región de absorción y puede garantizar coincidencia entre distintas metodologías.

Para identificar plumas de gases en movimiento, se utilizó en particular la espectroscopía FTIR de absorción solar, basada en la interacción entre la radiación solar en la región del infrarrojo con los constituyentes atmosféricos (incluidos los contaminantes). Con esta técnica se pueden generar espectros de absorción y así, determinar la columna total del contaminante utilizando métodos de inversión para su recuperación.

En el presente estudio se realizaron mediciones de espectroscopía de absorción solar en el infrarrojo con un instrumento FTIR por encima del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (2260 m snm, 19.33° N, 99.18° O), durante la temporada 2008. Para determinar el origen de las plumas medidas y su transporte, se compararon las columnas de  $\text{SO}_2$  con la medición en superficie proporcionada por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), la altitud de la capa de mezcla y los datos meteorológicos para el año de estudio.

El análisis sugiere la existencia de eventos extraordinarios de las fuentes mencionadas durante el año y que el transporte de plumas se localiza a diferentes altitudes. Se caracterizan los eventos debidos al volcán Popocatepetl incluidos aquellos cuya pluma se transporta a una altura aproximada de 5000 m snm y eventos provenientes de la zona industrial al noroeste de la ZMVM transportados a alturas más bajas dentro de la capa de mezcla.

Finalmente, el incorporar una nueva técnica de medición con FTIR de absorción solar puede enriquecer el conocimiento que se tiene actualmente de los eventos extraordinarios de emisión de bióxido de azufre que afectan la calidad del aire dentro de la ZMVM.

## OBJETIVO Y METAS

Demostrar la eficacia de la técnica FTIR de absorción solar para detectar las fuentes de SO<sub>2</sub> estudiadas y que son producidas a más de 50 km de distancia del sitio de medición ubicado en Ciudad Universitaria al sur de la ZMVM.

1. Realizar mediciones de espectroscopía de absorción solar FTIR con la mayor frecuencia posible en las mediciones.
2. Recuperar las columnas de SO<sub>2</sub> mediante el código SFIT2 y filtrar las columnas obtenidas para el control de calidad.
3. Evaluar las columnas obtenidas y sus respectivas series de tiempo aplicando una corrección de Bias para mejorarlas.
4. Analizar la temporada 2008 buscando datos con una detección significativa en las columnas de SO<sub>2</sub>.
5. Clasificar diferentes tipos de eventos debidos a las principales fuentes de emisión.

# 2

## El papel del bióxido de azufre en la atmósfera

En este capítulo se describen los aspectos generales del bióxido de azufre asociado a la atmósfera a nivel mundial, su impacto al ambiente y la salud humana, así como sus principales fuentes de emisión y sumideros. Después se describe el problema de polución debida a este contaminante en la Zona Metropolitana del Valle de México, especificando los antecedentes necesarios para el análisis sugerido en la presente tesis.

### 2.1. Aspectos generales del bióxido de azufre

La molécula de bióxido de azufre, cuya fórmula  $\text{SO}_2$  está constituida por un átomo de azufre y dos átomos de oxígeno, (figura 2.1) es hidrosoluble y al hidrolizarse da lugar a ácidos que le confieren sus características potencialmente agresoras.

El bióxido de azufre cuando es emitido a la atmósfera es un gas incoloro y de olor irritante que se forma tanto de fuentes naturales como de la combustión de compuestos ricos en azufre. Debido a que afecta la calidad del aire, es considerado un contaminante criterio y ha sido objeto de evaluaciones publicadas en documentos de calidad del aire en todo el mundo, con el objetivo de establecer

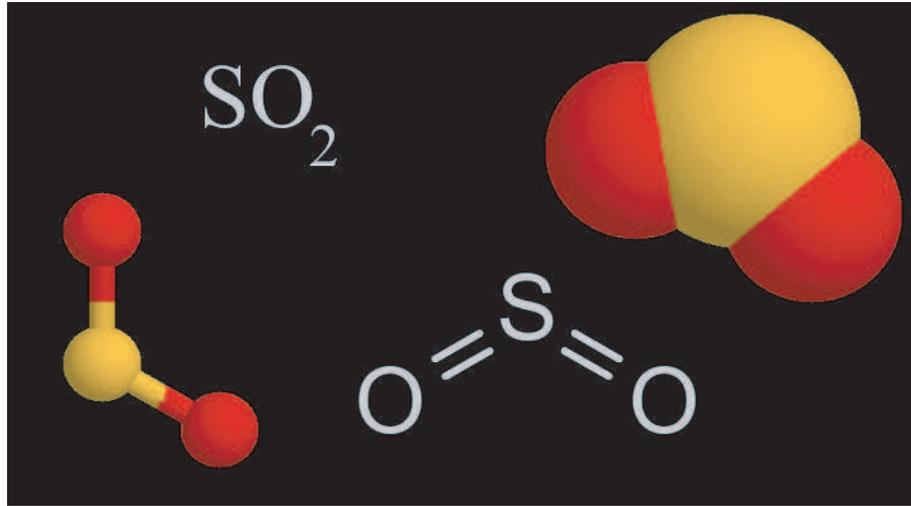


Figura 2.1: Componentes de la molécula de SO<sub>2</sub> por Randy Rusell.

niveles permisibles que protejan la salud, el medio ambiente y el bienestar de la población<sup>1</sup>. Actualmente el término contaminantes criterio ha sido adoptado en muchos países, desarrollando guías y normas para cada compuesto integrante como es el caso de los hidrocarburos, el monóxido de carbono, los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno y las partículas suspendidas (PM10 y PM2.5) (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008).

Pese a que el bióxido de azufre tiene un periodo de residencia de tan solo 3 ó 4 días en la atmósfera, representa el mayor contaminante atmosférico debido al proceso de evolución en el que participa dentro de las nubes (Pachauri, 2007) y la lluvia acida.

### **Sulfato de amonio (Aerosol)**

El SO<sub>2</sub> en su forma gaseosa tiende a reaccionar en la troposfera para producir ácido sulfúrico y cuando se encuentra un sistema compuesto por ácido sulfúrico, amoniaco y agua, éste sistema interactúa con la temperatura y la humedad relativa, generando las condiciones para que en la reacción el amoniaco neutralice al ácido sulfurico y se forme el aerosol sulfato de amonio [(Salcedo et al., 2006); (Seinfeld and Pandis, 2006)]. Esta partícula producto de la evolución del SO<sub>2</sub> es un aerosol secundario que interacciona en la atmósfera por coalescencia o colisión, provocada por fuerzas típicas de un sistema co-

---

<sup>1</sup><http://www.ine.gob.mx/calair-indicadores/523-calair-cont-criterio>

mo éste (Van del Waals, movimiento Browniano, flujo laminar, Coulombiano y gravitacional) (Kvetoslav, 2000). Estas fuerzas se suman para participar en el cambio de concentración de las partículas que interactúan en función del tiempo provocado por el fenómeno de coalescencia en donde las fuentes constituidas por la nucleación heteroénea se ven disminuidas por los sumideros en la sedimentación seca y húmeda provocando un cambio en la tasa de colisiones.

Cuando la nube experimenta la acumulación de ácido sulfúrico, éste se mezcla con el vapor de agua y al condensarse por nucleación en la formación de cúmulos, causa reacciones químicas en el proceso provocando hidrosopicidad en el crecimiento de la gota y por consecuencia obteniendo un incremento considerable en la dispersión de la luz y la capacidad de condensación en la gota de agua. De esta forma los sulfatos actúan dispersando una mayor cantidad de luz del sol, haciendo posible crear escenarios de nucleación en la tropopausa para explicar la formación de nubes afectadas por la presencia de aerosol sulfato neutralizado y el material organico (Jensen et al., 2010).

Cuando el  $\text{SO}_2$  es convertido en ácido sulfurico dentro de la nube y finalmente se precipita, conforma el fenómeno de lluvia ácida que contamina el suelo. Aunado al problema, la acidificación en la nube impide el proceso natural de formación de aerosol, nubes y el balance radiativo<sup>2</sup> del planeta y finalmente en el clima.

### **Daños provocados a la salud humana y al ambiente**

Los daños provocados a la salud humana varían con la intensidad de la exposición, la duración de ésta y con el nivel de salud de la población. El azufre, así como las partículas derivadas de éste, producen inicialmente irritación de ojos, dolor de cabeza, además de ocasionar serias deficiencias en el sistema respiratorio [(Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008); (Molina and Molina, 2002)].

En altas concentraciones, el bióxido de azufre puede ocasionar dificultad para respirar, humedad excesiva en las mucosas de las conjuntivas, irritación severa en las vías respiratorias e incluso en el interior de los pulmones. Así entonces, la exposición excesiva causa enfermedades respiratorias como broncoconstricción, bronquítis, traqueatítis y en casos severos, la muerte (Molina and

---

<sup>2</sup>El forzamiento radiativo es la medida de la influencia que un factor ejerce en el cambio del balance de la energía entrante y saliente en el sistema atmosférico terrestre y es un índice de la importancia del factor como mecanismo potencial del cambio climático (Pachauri, 2007). El forzamiento positivo tiende a calentar la superficie, mientras que el negativo tiende a enfriarla. Se expresan en watts por metro cuadrado ( $W/m_2$ ).

Molina, 2002). Dichos efectos dependen de la sensibilidad del individuo; los niños y ancianos, los asmáticos y aquellos con enfermedades pulmonares suelen ser más vulnerables.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) sostiene que asmáticos controlados experimentan cambios en la función pulmonar y síntomas respiratorios tras periodos de exposición al  $\text{SO}_2$  de tan sólo 10 minutos. En base a esta evidencia, se recomienda no superar una concentración de  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en períodos promedio de 10 minutos y como límite para preservar la salud pública una concentración promedio de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 24 horas (OMS, 2005). Dado que la exposición al  $\text{SO}_2$  en periodos cortos depende en gran medida de la naturaleza de las fuentes locales, no es posible aplicar este valor para referenciar periodos de tiempo más largos que 1 hora. Para ello se utilizan estudios epidemiológicos en donde la gente está expuesta a una mezcla de contaminantes que hacen complicado determinar los efectos del  $\text{SO}_2$ . No obstante, en estudios llevados a cabo en Hong Kong se encontró que si se reduce el contenido de azufre en las gasolinas se disminuyen sustancialmente los efectos en enfermedades respiratorias infantiles incluso la mortalidad en todas las edades (Hedley et al., 2002).

Entre los daños secundarios se encuentran el deterioro, corrosión y desgaste de las construcciones y monumentos, debido a complejos procesos físicos, químicos y biológicos. La roca urbana es dañada principalmente por el proceso de sulfatación cuando el aire interactúa con la roca húmeda, principalmente la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) formando un yeso ( $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ). La mezcla resultante de calcita y cristales de yeso, lentamente consumen la roca, aunado a diferentes tipos de microorganismos y bacterias que se encuentran sobre y debajo de una corteza en donde habitan. De esta forma las capas promueven la absorción y adsorción de diferentes gases atmosféricos y contaminantes como el ( $\text{NH}_3$ ) y las sales de amonio ( $\text{NH}_4$ ) $\text{SO}_4$ . También se ha demostrado que las partículas suspendidas depositadas en superficies contaminadas aceleran la oxidación del  $\text{SO}_2$  en presencia de humedad (Kvetoslav, 2000).

### Fuentes principales de emisión

Las principales fuentes emisoras de  $\text{SO}_2$  a nivel mundial, se dividen en las dos siguientes:

1) *Naturales*. Son producidas por sistemas geológicos y biológicos que incluyen a) la emisión volcánica. Las fuentes biogénicas que incluyen a su vez, b) la oxidación del dimetil sulfato en el océano y c) la quema de biomasa.

2) *Antropogénicas*. Incluyen emisiones de origen industrial y de actividad

humana en las ciudades que incluyen la quema de combustibles fósiles por vehículos a diesel, sustancias químicas, productos minerales no metálicos, etc.

La emisión volcánica de gases y partículas contribuye significativamente en la química de la atmósfera, además tiene gran influencia en el forzamiento radiativo a escala regional y global. Se inyectan a la atmósfera entre 15-21 Tg/año de  $\text{SO}_2$  tan sólo por la emisión pasiva de volcanes, que corresponde al 5-20% de la emisión total de  $\text{SO}_2$  producido anualmente (Halmer, 2002), no obstante, contribuyen en 7.5%-10.5% al total global cuyo mayor aporte se debe a la quema de combustibles fósiles, la oxidación de dimetil sulfato en el océano y la quema de biomasa (Grutter et al., 2008).

## 2.2. El bióxido de azufre a escala global

A nivel mundial se ha observado que la radiación solar que llega a la superficie del planeta ha disminuido durante los últimos 50 años, siendo más acentuado cerca de áreas industrializadas (Liepert, 2002) o un volcán activo. Y en todas esas áreas en que disminuye la radiación se encuentra que existe aerosol atmosférico causando dos tipos de efectos: El efecto directo que actúa dispersando y absorbiendo la radiación solar y el efecto indirecto que actúa afectando el tiempo de vida de las nubes y su reflectividad (Benkovitz et al., 2006). El forzamiento radiativo por aerosol es mayor en áreas industrializadas, por ende, se encuentra en su mayoría distribuido en el Norte de America, Europa y Asia (Ramaswamy et al., 2001). El aerosol más abundante en dichas áreas es el sulfato, debido a la oxidación del  $\text{SO}_2$  emitido antropogénicamente (U.S. Environmental Protection Agency, 2001). Cabe mencionar que el transporte de este aerosol ha demostrado ser de largo alcance [(Perry et al., 1999); (Piketh et al., 2002)], por lo que es necesario cuantificar su influencia a partir de la estimación de la concentración de  $\text{SO}_2$  y la extensión que pueden alcanzar las fuentes de emisión.

Existen una variedad de modelos a escala global que han sido usados para alcanzar ese fin, clasificando las fuentes por su poder de emisión y tipo mediante la carga de especies traza en la atmósfera. Estos se basan a su vez en modelos Eulerianos que representan los ciclos del bióxido de azufre, exhibiendo una rica estructura espacial y temporal relativa a patrones meteorológicos para cada estación del año (Benkovitz et al., 2006). Los resultados del modelo de Global Chemistry Model (GChM-O) manejado por Observation Driven Meteorological Data (ODMD), presentan una distribución geográfica de las emisiones de bióxido de azufre de acuerdo a la figura 2.2.

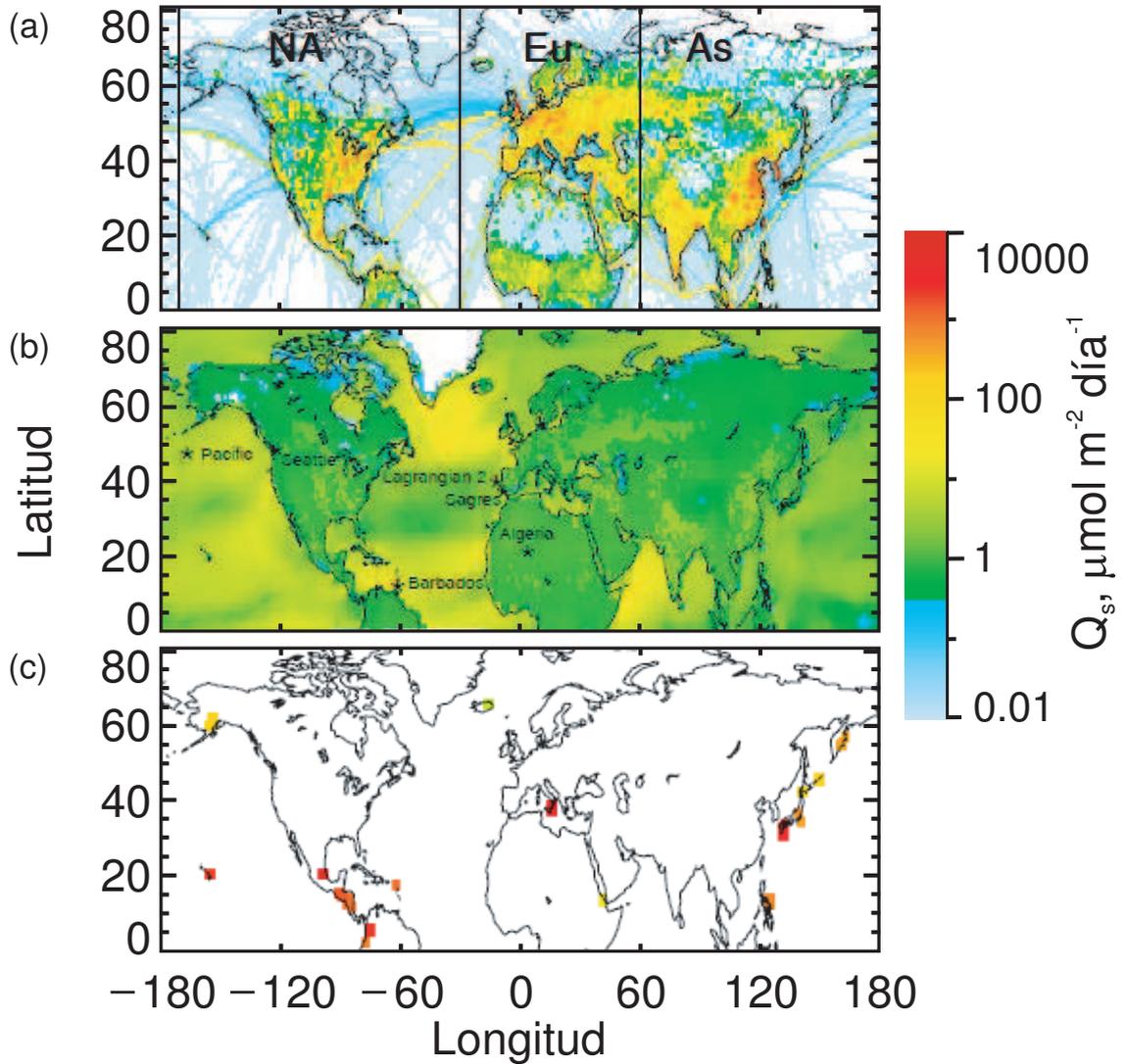


Figura 2.2: Emisión de bióxido de azufre en un periodo de simulación: (a) fuentes antropogénicas, (b) promedio de fuentes biogénicas, (c) promedio de fuentes volcánicas. Todos los recuadros usan la escala mostrada, donde cada volcán se muestra en un recuadro para mostrar su localización. Las líneas norte-sur en (a) delimitan las regiones de fuentes antropogénicas distinguidas en el modelo, Norteamérica (NA), Europa (Eu) y Asia (As). Las localidades de (b) son por sulfatos y  $\text{SO}_2$ : Seattle, WA, USA  $122.20^\circ\text{W}$ ,  $47.36^\circ\text{N}$ , altitud de 0.1 km, Sagres, Portugal  $8.95^\circ\text{W}$ ,  $36.98^\circ\text{N}$ , altitud menor a 0.01 km, y Barbados  $59.43^\circ\text{W}$ ,  $13.17^\circ\text{N}$ , altitud menor que 0.01 km (Benkovitz et al., 2006).

Es posible distinguir en la figura 2.2a) un claro dominio de las fuentes de bióxido de azufre en el hemisferio norte, esto porque fueron incluidas en el modelo las fuentes antropogénicas de las que se tiene registro y se toma en cuenta la química atmosférica de la zona; que varía según el tipo de fuente y de región. Además es notoria la presencia a las fuentes en color amarillo o rojo y (azul de menor concentración) que no sólo se encuentran dentro de los continentes sino que también en el océano por medio de líneas que representan las mayores rutas marítimas. El modelo utilizó la base de datos EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Re-search) Versión 3.2 (Jos G. Olivier et al., 2002).

La figura 2.2b) presenta las fuentes biogénicas de GEIA (Global Emissions Inventory Activity) Version 1B inventory (Benkovitz et al., 2006) en la que se exhiben las emisiones de sulfato como aerosol primario. Las fuentes industriales representan el 1 % del total y el océano el 2 % debido a que en su superficie se emite H<sub>2</sub>S.

En la figura 1.2c) se muestran las fuentes volcánicas por medio de recuadros con la posición del volcán, y donde el color rojo representa la más alta concentración y disminuye hasta el amarillo y verde. La información acerca de los volcanes no presenta mucha variación en el periodo del modelo y los datos provienen del Global Volcanism Program of the Smithsonian Institution<sup>3</sup>.

### Modelos de transporte de SO<sub>2</sub> y sulfatos

Cuando existe alguna fuente importante de bióxido de azufre, ésta tiende a elevarse a la media o alta tropósfera formando gotas de agua y nubes, donde se dificulta la remoción debido a que afecta el aumento en la velocidad del viento. En la tropósfera alta el SO<sub>2</sub> puede viajar miles de kilómetros, especialmente en capas laminares que se extienden cerca de 12 km de atmósfera desde el nivel del mar (Newell et al., 1999).

El SO<sub>2</sub> puede, por lo tanto, viajar muy lejos desde las fuentes y provocar efectos diversos. El más importante mecanismo de levantamiento de la pluma puede provocar una *profunda convección*, un *frente* y un forzamiento debido a la orografía del lugar. Esto depende de la escala de tiempo que va desde horas (*profunda convección*), extendiéndose hasta días (*frente*), dependiendo de los vientos en la época del año. Por ejemplo, en Asia el flujo de polución viaja hacia el Pacífico en primavera debido a la actividad ciclónica y está asociada a una banda de transporte.

Se tiene un sumidero cuando una pluma de SO<sub>2</sub> atraviesa la capa de mezcla

---

<sup>3</sup>Sitio web <http://www.volcano.si.edu/reports/bulletin/index.cfm> accesado en 1999

se topa con nubes que tienden a remover  $\text{SO}_2$ , las gotas lo toman y químicamente lo convierten en aerosol sulfato. Esta conversión depende del contenido de agua de la nube, la velocidad de la corriente ascendente de la pluma de  $\text{SO}_2$ , el pH de las gotas, la disposición de las gotas a la oxidación por disolución en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ó  $\text{O}_3$  y catálisis (Seinfeld and Pandis, 2006).

Contrario al  $\text{SO}_2$ , el ácido sulfúrico en el estado gaseoso y los sulfatos son altamente solubles, por eso son fácilmente removidos de la nube por precipitación, como consecuencia, en un sistema ciclónico se mide muy poco la pluma de  $\text{SO}_2$ . Un ejemplo de este comportamiento son las medidas tomadas por medio de un avión en el noreste de China, donde sólo se detectaron 14.6 nmol/mol de  $\text{SO}_2$  en una zona de flujo ciclónico (Fiedler et al., 2009).

Durante un transporte largo y prolongado en la media y alta tropósfera, el  $\text{SO}_2$  se somete a la interacción con el OH en fase gaseosa y se convierte a la fase gaseosa del ácido sulfúrico (GSA). El aire húmedo se diluye en alta y media tropósfera y como no hay nubes frecuentes, el  $\text{SO}_2$  es removido éste método más efectivo reaccionando con el OH en presencia de la radiación UV solar, proceso que tarda de 10-20 días (Finlayson-Pitts, 2000).

### 2.3. El bióxido de azufre en la ZMVM

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), establecida como la zona de estudio en este trabajo tiene un gran problema de polución que la ubica en noveno lugar a nivel mundial (INEGI, 2010). Ésta comprende al Distrito Federal (16 delegaciones) y a 59 municipios del Estado de México, abarcando una superficie de 7,732 km<sup>2</sup>, de la cual el 19% lo cubre el Distrito Federal y el 81% restante, el Estado de México (Gaceta Oficial del Distrito Federal, Diciembre de 2006). La ZMVM se ubica en la parte Este de la región conocida como Sistema Neovolcánico Transversal, formando parte de un ecosistema de Bosque Templado. Se sitúa entre los 19°03 – 19°54 de latitud Norte y 98°38 – 99°31 de longitud Oeste, con una altitud promedio de 2,240 metros sobre el nivel medio del mar (m snm) (Informe de la calidad del aire en la ZMVM: 1990 - 2007. Estado y tendencias, 2008), ver figura 5.1.

Los problemas asociados a la posición geográfica que incrementan el problema de polución son los siguientes (Molina and Molina, 2002):

- 1) La altitud, los procesos de combustión no son tan eficientes pues existe 23% de oxígeno menos que a nivel del mar.

- 2) Su posición latitudinal, ocasiona que reciba una radiación solar intensa que acelera la formación fotoquímica de contaminantes atmosféricos como el

ozono y las partículas secundarias.

3) La cadena montañosa que la rodea, habiendo espacio abierto unicamente en la zona norte y una banda abierta en el sureste, propiciando un comportamiento único para el estudio de contaminantes atmosféricos.

4) Su ubicación en el centro del país permite que a lo largo del año la zona de estudio resulte afectada por sistemas anticiclónicos, los cuales mantienen el cielo despejado, que además de aumentar la capacidad fotoquímica de la atmósfera provocan disminución de la velocidad del viento cerca de la superficie, situación que inhibe el movimiento vertical y horizontal del aire, dificultando la dispersión de los contaminantes (Inventario de Emisiones Gases de Efecto Invernadero, 2006).

La ZMVM ha sido objeto de diversos estudios de la calidad del aire, en campañas como The Mexico City Air Quality Research Initiative (MARI), en la que se obtuvieron mediciones en superficie y perfiles verticales de meteorología y contaminación durante 1990-1994 [(Nickerson et al., 1992); (Edgerton et al., 1999); (Alamos National Laboratory, 1997)]. IMADA-AVER (Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico, Aerosol and Visibility Evaluation Research) fue una campaña en febrero-marzo de 1997, en la que se obtuvieron medidas meteorológicas y de composición de partículas. En 2003 la campaña MCMA (Mexico City Metropolitan Area) surgió con el propósito de entender la físico-química de las emisiones de la megaciudad.

En marzo de 2006, hubo otra campaña denominada MILAGRO con mediciones utilizando un amplio rango de instrumentos en superficie y en aeronaves. Fueron complementadas las observaciones con simulaciones numéricas, datos de satélite y la red de monitoreo en superficie para enriquecer la información sobre fuentes de emisión así como su dispersión. MILAGRO estuvo organizado por cuatro componentes (MCMA-2006, MAX-MEX, MIRAGE-Mex and INTEX-B) participando simultáneamente con la colaboración de 30 diferentes instituciones (Molina et al., 2010).

### Fuentes de SO<sub>2</sub> para el estudio de la ZMVM

Algunos eventos de bióxido de azufre fueron medidos en la ZMVM durante la campaña MILAGRO donde se identificaron las fuentes y los procesos que afectan su dispersión en la cuenca montañosa. Mediciones de concentración en superficie fueron combinadas con perfiles verticales de los vectores de viento horizontal obtenidos por medio de (*Radar wind profiler*) RWP y radiosondeos en la región para identificar el transporte del contaminante (de Foy et al., 2009) ayudandose de datos del satélite OMI (Ozone Monitoring Instrument)

se reveló que provienen en su mayoría del complejo industrial en Tula y del volcán Popocatepetl.

Debido a la posición geográfica de la Ciudad de México, durante la campaña MILAGRO se estudiaron las fuentes que contribuyen al transporte y la transformación del  $\text{SO}_2$  en la atmósfera. Como se describe a continuación, estas fuentes son clasificadas en tres categorías descritas a continuación y que además pueden verse en la figura 5.1.

### **Zona industrial al norte de la ZMVM**

La ZMVM ha experimentado un proceso de descentralización de la actividad industrial de transformación a partir de los últimos años de la década de 1980. Este proceso fue estimulado por los gobiernos, en virtud de los peligrosos niveles de contaminación que se alcanzaron en esos años, así como a los problemas urbanos derivados de la alta concentración demográfica (Inventario de Emisiones Gases de Efecto Invernadero, 2006). Sin embargo, de las mediciones de aerosol durante la campaña IMADA comparada en sitios urbanos con sus fronteras, sugirieron que el transporte del bióxido de azufre proviene del norte y sur. Dos terceras partes del sulfato en la ZMVM (Chow and Watson, 2002), podría ser originada en el complejo industrial de Tula. También en la campaña MILAGRO 2003 (Molina et al., 2010), partículas de aerosol y una alta concentración de bióxido de azufre se asociaron con el transporte del norte (Salcedo et al., 2006). Un análisis de la concentración de series de tiempo del  $\text{SO}_2$  durante la campaña (de Foy et al., 2007) sugieren también al complejo industrial de Tula como precursor de altos episodios del contaminante detectados en la ciudad.

### **Fuentes locales**

De los resultados de  $\text{SO}_2$  en el inventario de emisiones 2008 se obtuvo que las zonas industriales en Tlalnepantla y Ecatepec son las causantes del aporte de este contaminante, en particular la industria de productos minerales no metálicos y la de sustancias químicas. En el municipio de Ixtapaluca, el  $\text{SO}_2$  es producido por la industria del papel y madera. Para el caso de Naucálpan, las emisiones se atribuyen al giro de productos metálicos. En el Distrito Federal, la delegación Gustavo A. Madero presenta concentraciones de este contaminante debido a la industria del hierro y acero. En las áreas donde se presenta mayor afluencia vehicular, las emisiones siguen una distribución conforme a las vialidades principales, pues en dichas zonas, las emisiones son generadas en su

mayoría por las fuentes móviles (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008).

Cabe destacar que las fuentes comprenden más de 40 000 industrias y 4 millones de vehículos que consumen más de 40 millones de litros al día de combustible a base de petróleo que produce cientos de toneladas del contaminante (Molina et al., 2010). Durante la década pasada, el gobierno mexicano hizo un progreso significativo en mejorar la calidad del aire, con una clara disminución de los contaminantes criterio ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $Pb$ , TSP) siendo esto más notorio para el  $CO$  y el  $SO_2$ . No obstante, a pesar de estos logros importantes, residentes de la ZMVM siguen expuestos a concentraciones de contaminantes, sobrepasando las normas de calidad del aire de los afectando a la salud pública (Molina and Molina, 2002).

### **El volcán Popocatepetl**

El volcán Popocatepetl ( $19.02^\circ N$ ,  $98.62^\circ W$ , 5465 m snm) se encuentra ubicado a 70 km al sureste del centro de la ZMVM y forma parte del eje volcánico transversal. Dicho volcán se encuentra activo y en proceso de degasificación emitiendo plumas de gases de manera continua con algunos periodos de máxima emisión (Delgado et al., 2001).

Éste volcán tuvo un periodo de 70 años con actividad nula que cambió abruptamente al lanzar una significativa fumarola acompañada de actividad sísmica y una moderada erupción ocurrida en diciembre de 1994. Las cenizas cubrieron la superficie de la ZMVM llegando hasta la frontera con el estado de Hidalgo. Un nuevo episodio de actividad ocurrió en marzo de 1996 acompañada de flujo piroplástico y en junio de 1997, hubo fuertes explosiones con una fumarola que alcanzó los 15 km de altitud. En diciembre de 2001, otra fuerte erupción fue producida y de esta manera, tras varios años de actividad, se ha estudiado el impacto en la contaminación de las ciudades aledañas (Siebe et al., 1996).

Durante la campaña MILAGRO, se estimó la emisión de  $SO_2$  del volcán utilizando un instrumento de escaneo DOAS localizado en el flanco norte de dicho volcán (Grutter et al., 2008).

Con los vientos predominantes hacia el Este durante la estación seca, es más probable que la pluma del Popocatepetl sea transportada hacia Puebla, como se demostró durante la campaña de abril y mayo de 1999 (Jimenez et al., 2009). Las mediciones de ozono y monóxido de carbono se utilizaron para distinguir entre masas de aire urbano y volcánica, mostrando el aumento de los aerosoles sulfato debido al volcán, e impactos en la calidad del aire de la ciudad de Puebla durante una intensa actividad volcánica entre diciembre de

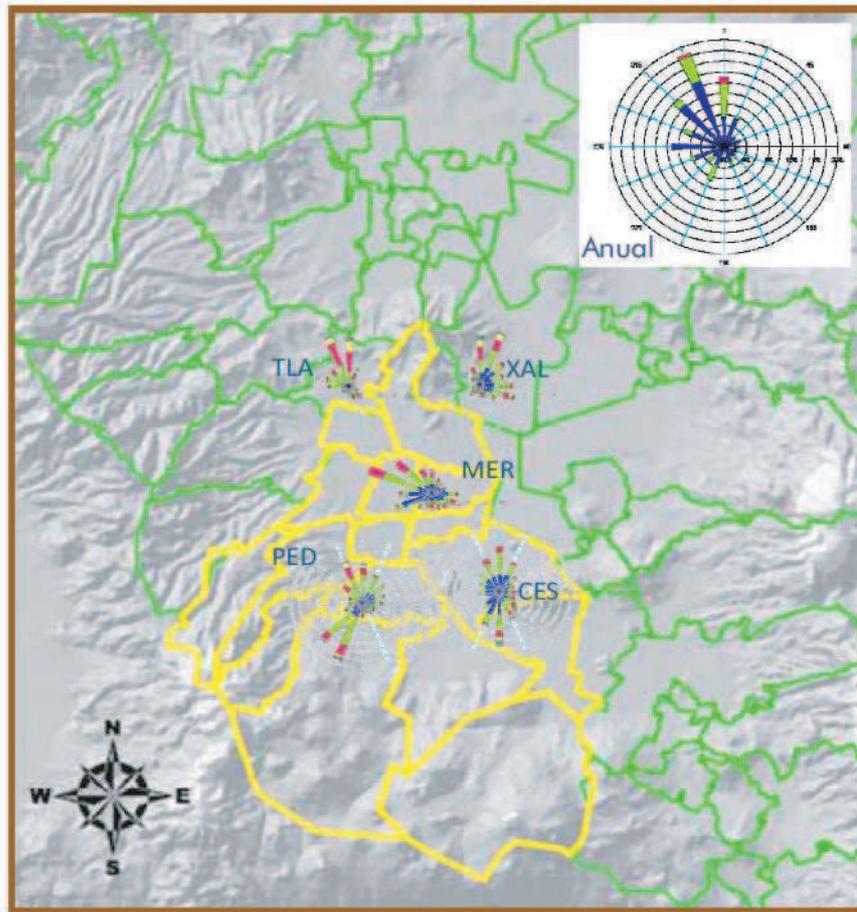
2000 y enero de 2001. En mediciones durante febrero de 2001 realizadas en el Pico de Orizaba del Parque Nacional, se determinó el impacto en la calidad del aire de las ciudades vecinas (de Foy et al., 2009).

Así mismo, el aerosol sulfato generado por el volcán Popocatépetl tienen mayor impacto en las zonas urbanas aledañas y debido al transporte de los vientos a la altura del volcán hacia el Oeste, el Popocatépetl debe influir significativamente en la calidad del aire en la ZMVM (Raga et al., 1999). Además, la gran variabilidad de las emisiones abren la posibilidad de generar impactos muy grandes en la ZMVM particularmente durante los episodios de mayor emisión (Molina et al., 2010).

### Vientos en la ZMVM

El viento es de gran importancia para el estudio del movimiento de los contaminantes pues a partir de su dinámica se identifican los sistemas meteorológicos que afectan a un lugar dadas también sus condiciones geográficas. Con las características peculiares que tiene la ZMVM, se utilizan la dirección y la velocidad del viento medidos por el SIMAT, cuya magnitud de esta última es una de las variables que determina si los contaminantes se encuentran en capas cercanas a la superficie, si se acumulan o se dispersan. Cabe mencionar que la dispersión vertical de los gases contaminantes en la atmósfera dependen en gran manera de la estabilidad y turbulencia, así como del calor y la fricción producida por los vientos y la superficie del suelo. En el Valle de México, la entrada principal del viento se ubica en la zona Norte, región donde el terreno es más plano. Dependiendo de la época del año, la influencia de los sistemas meteorológicos hacen que exista una segunda entrada de viento por la región noreste del Valle, incluso puede darse que el flujo del viento sea de Sur a Norte; cuando el viento en capas medias de la tropósfera es suficientemente intenso como para que, a pesar de la barrera montañosa, se imponga esa dirección (principalmente en meses invernales) (INEGI, 2010). Adicionalmente y en conjunto con los rasgos orográficos del Valle, se forman remolinos, líneas de confluencia y zonas de convergencia del viento, mismos que tienden en ocasiones a incrementar la acumulación de los contaminantes. La figura 2.3 muestra los vientos medidos en el año 2008 en el centro de la ZMVM (Tlalnepantla-TLA, Xalostoc-XAL, Merced-MER). Se observa una dirección de viento variable, sin embargo, la componente principal es del Noreste, con velocidades que llegaron a alcanzar los 6 m/s.

En las estaciones del sur (Cerro de la Estrella-CES y Pedregal-PED), los vientos dominantes provinieron del sur y suroeste. La velocidad del viento de



Fuente: Elaboración propia con datos de la RAMA, 2008

Figura 2.1.3 Rosas de viento promedio por estación y anual ZMVM, 2008

Figura 2.3: Rosa de vientos promedio para 5 de las estaciones metereológicas de REDMET durante el año 2008

dichas estaciones se mantuvo en el rango de 1-4 m/s (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008).

En la presente tesis se utilizan también los datos de NARR (North American Regional Reanalysis) para los meses de noviembre de 2007 a febrero de 2008.

Los vientos medidos por SIMAT en superficie, radiosondas y de radar de viento fueron analizados por (de Foy et al., 2008), para identificar los patrones del viento dominante en las cercanías de la ciudad de México. Seis tipos de días se identifican de acuerdo a las circulaciones a escala de cuenca, proporcionando una manera viable para el estudio de efectos meteorológicos sobre los cambios observados en gases traza y partículas durante la campaña 2006, complementando los tres tipos de episodios de la ZMCM presentados en 2003 (de Foy et al., 2005).

Flujos bien definidos en la cuenca se pueden observar todas las mañanas y se asociaron a menudo con la fuerte dirección vertical del viento de corte. Por el contrario, la persistencia de vientos del sur a todas altitudes contribuyeron probablemente a las bajas concentraciones de contaminación en la cuenca.

### Capa de mezcla para el año 2008 y atmósfera alta

La capa de mezcla es la región vertical de la atmósfera en la cual hay una dispersión significativa de contaminantes. Su altura varía constantemente dependiendo de las condiciones del ciclo diurno y de la velocidad del viento, por lo tanto, está en función de la estabilidad de la atmósfera.

El valor de este parámetro permite obtener una idea del volumen de aire en el que se está llevando a cabo la mezcla de contaminantes, a causa de la turbulencia atmosférica en las capas bajas. La gráfica 2.4 muestra la altura promedio mensual de la capa de mezclado para el año 2008. Es posible observar de febrero a mayo que se alcanzaron los valores más elevados, presentando un máximo en el mes de abril. A partir de junio comienza a disminuir y cabe mencionar que el valor mínimo se presentó en el mes de septiembre (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008). La altura de la capa límite puede ser detectada con radiosondeos, el perfil de vientos de (*Radar wind profiler*) RWP y técnica LIDAR (Shaw et al., 2007). Con espectroscopía FTIR-solar junto con las mediciones *in situ*, se puede reconstruir la capa de mezcla a partir del comportamiento de la columna y concentración de CO [(Ortega, 2009), (Stremme et al., 2009)].

Un factor clave que afecta a la determinación de la altura de la capa de mezcla es que cerca de la superficie existen cambios en la concentración y transformación química de gases traza y de aerosoles, además que varía la

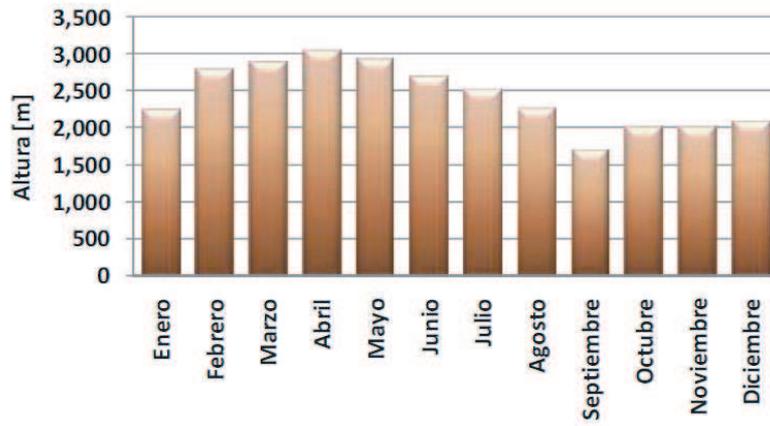


Figura 2.4: Altura promedio de la capa de mezcla para el año 2008 (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008).

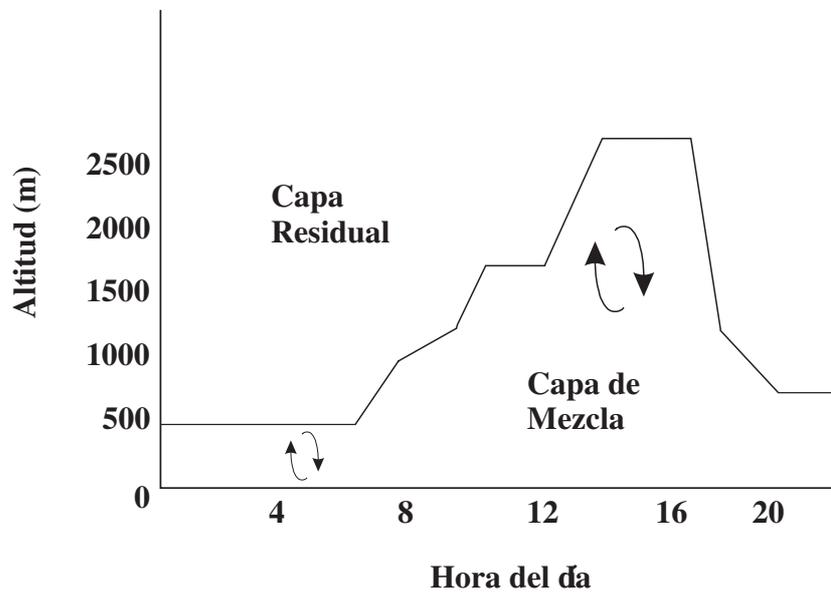


Figura 2.5: Altura promedio de la capa de mezcla en función de la hora del día.(Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008).

altura respecto al ciclo diurno (figura 2.5) debido a los cambios de temperatura (Molina and Molina, 2002).

Las diferentes técnicas de medición son utilizadas también para validar la altura de la capa de mezcla que se reporta en los inventarios de emisiones para la ZMVM.

# 3

## Radiación en la Atmósfera

### 3.1. La radiación solar

El Sol es la mayor fuente que provee de energía al planeta con 174 petawatts de radiación solar entrante de insolación desde la capa más alta de la atmósfera. Esto representa mucho más que las plantas hidroeléctricas y la energía derivada de combustibles fósiles que existen gracias a la fotosíntesis, proceso donde las plantas convierten energía solar en energía química.

Un entendimiento completo de la tecnología solar sólo es posible a través del análisis de la radiación solar. El Sol es una estrella, sustenta la vida en el planeta y provee la fuerza gravitacional necesaria para conservar una órbita elíptica a la Tierra. El interior del Sol es inaccesible para la experimentación directa, al menos para el ser humano. No obstante, basados en la observación de la superficie y consideraciones teóricas, se deduce que su interior tiene una temperatura de 15 millones en escala Kelvin, y en 96% está compuesto de H y He. Sus capas principales son el núcleo, la zona convectiva, la cromósfera y fotosfera. La *cromósfera* es la atmósfera solar que por ser relativamente transparente, se ignoran sus efectos de emisión (figura 3.1a).

La *fotosfera* se define como la transición en la cual la densidad decrece rápidamente, es como pasar de un medio opaco a otro relativamente transparente,

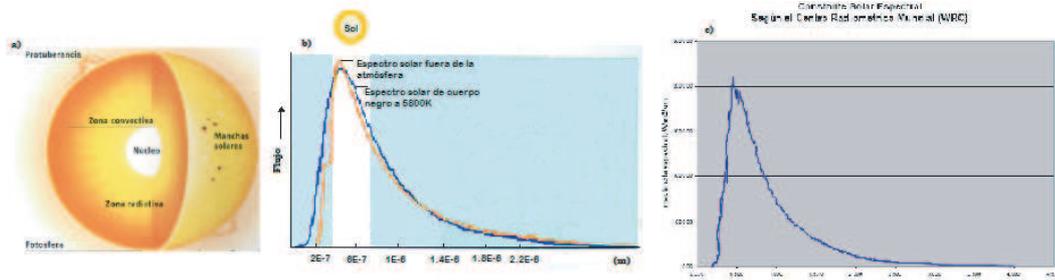


Figura 3.1: a) Componentes del Sol, b) Espectro de Planck para la radiación solar. c) Medición de la constante solar por el Centro Radiométrico Internacional (WRC) (Mulhia).

su temperatura es 6000 K. La mayor parte de la radiación que nos alcanza proviene de la fotosfera, siendo así como el espectro solar es determinado por las propiedades ópticas y térmicas de la superficie solar. Los modelos utilizan la teoría del cuerpo negro asumiendo una temperatura constante aproximada a 6000 K debido a que al núcleo como fuente de energía se le toma en cuenta el brillo, temperatura y radiación emitida en todas direcciones hacia el espacio.

El flujo espectral del sol  $B_\lambda(T)$  es estudiado con la teoría de emisión de cuerpo negro con la función de Planck que depende de la longitud de onda ( $\lambda$ ), la temperatura (T):

$$B_\lambda(T) = \frac{a}{\lambda^5 (e^{b/\lambda T} - 1)}, \quad (3.1)$$

donde las constantes son  $a = 3.7405 \times 10^{-16} \text{ Wm}^2$  y  $b = 1.4388 \times 10^{-2} \text{ mK}$ . Para que la temperatura solar tenga el comportamiento de la figura 3.1b), si integramos la función de Plank encontramos del área bajo la curva la densidad de flujo emitido por el cuerpo negro.

$$\sigma T^4 = \int_0^\infty B_\lambda(T) d\lambda. \quad (3.2)$$

donde la constante de Stefan-Boltzmann es  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$ . La luminosidad P del sol dado su radio R es

$$P = \sigma T^4 (4\pi R^2) \quad (3.3)$$

Esa luminosidad varía con la distancia a la tierra  $r$  permitiendo de esta forma

conocer el flujo:

$$F = \frac{P}{4\pi r^2} = 1382 \text{ W/m}^2, \quad (3.4)$$

que es el valor de la constante solar que llega al tope de la atmósfera (Figura 3.1c). Existen mediciones de la constante solar que se realizan en el interior de la atmósfera, sin embargo, el valor de de  $1367 \text{ W/m}^2$  (con una desviación estándar de  $1.6 \text{ W/m}^2$ ) es adoptado desde 1981 por la Comisión de Instrumentos y Métodos de Observación (CIMO) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) (Iqbal, 1983).

### 3.2. Interacción de la radiación con los constituyentes atmosféricos

Cuando la radiación electromagnética llega al tope de la atmósfera ésta posee el valor teórico de la constante solar, sin embargo, al interactuar con los distintos componentes atmosféricos sufre atenuación principalmente debido a dos procesos: dispersión y absorción (Salby, 1996).

La *dispersión* es la extracción y a la posterior reemisión de la energía por la materia y es la suma de la refracción, difracción y reflexión del haz de radiación que interactúa con cada partícula y gas en su trayecto hacia la superficie. La *absorción* producida por los gases en la atmósfera es estudiada a nivel cuántico por la vibración y rotación molecular (Goody, 1989).

Un haz de radiación electromagnética que atraviesa cierta distancia de la atmósfera de espesor  $ds$  (figura 3.2), es atenuado en proporción a la densidad y las características de absorción del medio a través del cual pasa.

En conjunto, la dispersión y la absorción constituyen una extinción neta del haz, y por el contrario, cuando la energía es emitida o dispersada dentro de dicho haz a otras direcciones se intensifica el flujo de energía. En ausencia de dispersión, la absorción de energía desde un haz de radiación es expresado por la ley de Lambert.

#### Ley de Lambert

La fracción de energía absorbidos por un haz de radiación es proporcional a la masa atravesada por este haz. Para un incremento de distancia  $ds$  se escribe

$$-\rho\sigma_{a\lambda}ds = \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} \quad (3.5)$$

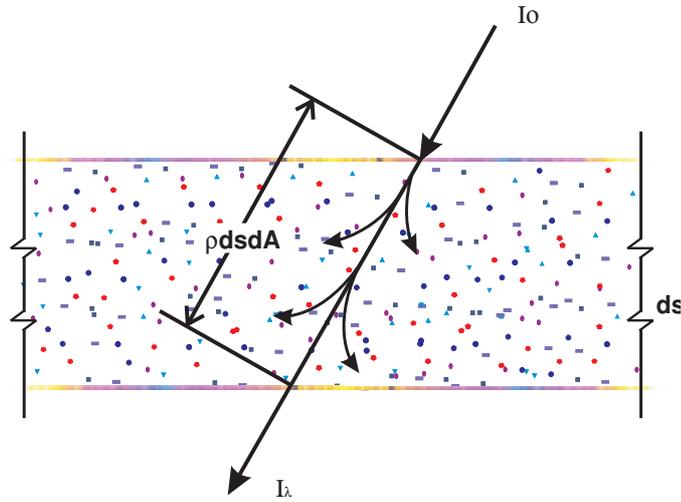


Figura 3.2: Proceso de atenuación de un haz de radiación que penetra la atmósfera.

donde  $\rho$  es la densidad del medio y la constante de proporcionalidad  $\sigma_{a\lambda}$  es la sección transversal de absorción también llamada coeficiente másico de absorción, el cual tiene unidades de área/masa. Esta sección transversal simboliza el área del haz que se pierde al pasar a través de un incremento de masa  $\rho dA ds$  o de manera equivalente, la absorción efectiva por área, para cada longitud de onda  $\lambda$ . Este principio puede ser expresado en términos de la densidad del número de partículas de moléculas o aerosol  $n$ , a través de las cuales cruza la radiación.

$$-n\hat{\sigma}_{a\lambda}ds = \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} \quad (3.6)$$

donde la sección transversal de absorción  $\hat{\sigma}_{a\lambda}$  hace referencia a una partícula individual. Por lo tanto,  $\hat{\sigma}_{a\lambda}$  simboliza el área de absorción efectiva de una partícula en la trayectoria de la radiación. La ley de Lambert para la atenuación está en función de la intensidad  $I_\lambda$ . El coeficiente de absorción es

$$\beta_{a\lambda} = \rho\sigma_{a\lambda} = n\hat{\sigma}_{a\lambda} \quad (3.7)$$

y tiene dimensiones de longitud inversa y mide la distancia característica sobre la cual la energía es atenuada. La densidad es una mezcla de los diversos gases atmosféricos. Colectando las contribuciones de los diferentes constituyentes tenemos

$$\beta_{a\lambda} = \sum_i r_i \rho \sigma_{a\lambda} = \sum_i r_i n \hat{\sigma}_{a\lambda}, \quad (3.8)$$

donde  $\beta_{a\lambda}$  denota la razón de mezcla másico de las *iesimas* o distintas especies de absorción. Por integración de la ley de Lambert para todo el paso de la radiación electromagnética, se obtiene

$$I_\lambda(s) = I_\lambda(0)e^{-\int_0^s \rho\sigma_{a\lambda} ds'}. \quad (3.9)$$

En la ausencia de dispersión y emisión, la intensidad del haz de radiación que penetra decrece exponencialmente con la longitud del paso óptico

$$u(s) = \int_0^s \rho\sigma_{a\lambda} ds' = \int_0^s \beta_{a\lambda} ds'. \quad (3.10)$$

Para mantener el equilibrio térmico en la atmósfera, dado que una sustancia que absorbe energía radiante también deberá emitirla, la emisión térmica debe ser estudiada igualmente con la teoría de radiación de cuerpo negro, sin embargo, su contribución es pequeña en comparación con la radiación solar directa.

### 3.3. Espectroscopía molecular

En la presente sección estudiamos el efecto del movimiento de los núcleos de una molécula con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La función de onda  $\Psi(r, R)$  se refiere a las distancias de los núcleos en la molécula (De la Peña, 1986)

$$[\hat{T}_r + \hat{T}_R + V(r, R)]\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (3.11)$$

$\hat{T}_r$  es la energía cinética total de los electrones,  $\hat{T}_R$  la de los núcleos y  $V(r, R)$  es la energía potencial total, que incluye las repulsiones entre los núcleos, las atracciones entre éstos y los electrones, y las repulsiones entre estos últimos; se desprecia todo otro efecto en este análisis. Para hacer un tratamiento perturbativo del problema, consideramos fijos a los núcleos (toda  $R$  es constante), por lo que la ecuación independiente del tiempo de Schrödinger se reduce a:

$$[\hat{T}_r + V(r, R)]\Psi_n = \varepsilon_n(R)\Psi_n. \quad (3.12)$$

Y tomando en cuenta el método de aproximación que busca encontrar soluciones a la ecuación 3.11 para desarrollar la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear con

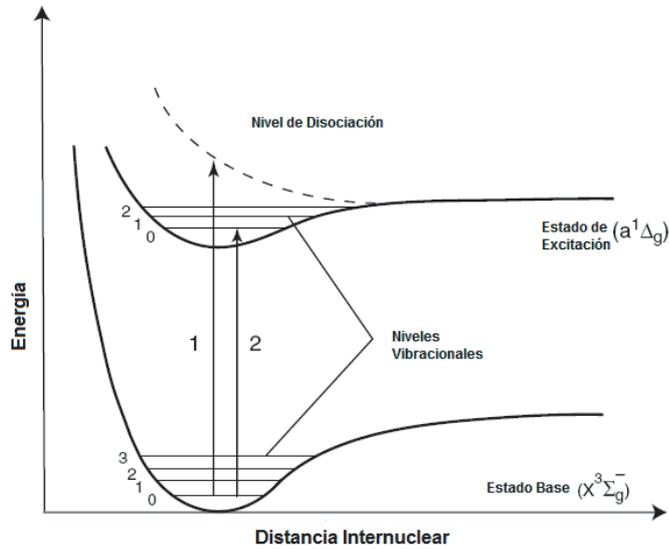


Figura 3.3: Curvas de energía potencial para dos estados electrónicos de una molécula diatómica. Las líneas horizontales representan los niveles de energía vibracionales (De la Peña, 1986).

$$\hat{T}_R \Psi_n + \varepsilon_n(R) \Psi_n = E \Psi_n, \quad (3.13)$$

la ecuación anterior muestra que la energía electrónica  $\varepsilon_n(R)$  del estado en consideración es el potencial que determina el movimiento nuclear, (figura 3.3) y su dependencia de  $R$  está aproximada por el potencial de Morse

$$\varepsilon(R) = -D + D[e^{-(R-R_0)/a} - 1]^2 \quad (3.14)$$

donde  $D$  representa la energía de disociación, es decir, el trabajo necesario para separar la molécula de sus átomos constituyentes y  $R_0$  es la distancia de equilibrio. Si  $R$  es muy grande en el sistema se usa el término de Van Der Waals  $R^{-6}$ . En la molécula diatómica el movimiento relativo de los núcleos se da alrededor de la distancia de equilibrio  $R_0$ . Mientras sea pequeña la amplitud, el potencial puede describirse por una serie de Taylor alrededor de la distancia de equilibrio, para la cual cuando es mínimo, de la ecuación 3.14 con  $\varepsilon(R_0) = 0$  tenemos que

$$\varepsilon(R) = -D + \frac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2, \quad (3.15)$$

en donde  $M$  es la masa nuclear reducida (la mitad de la masa de cada núcleo, para una molécula nuclear). Utilizando:

$$D = \varepsilon_n(R_0) \quad (3.16)$$

$$M\omega_0^2 = \left(\frac{\delta^2\varepsilon_n}{\delta R^2}\right)_{R=R_0} \quad (3.17)$$

y aproximando hasta términos de segundo orden tenemos que el sistema puede realizar dos movimientos independientes: una rotación como cuerpo rígido y vibraciones alrededor de la distancia de equilibrio  $R_0$  de frecuencia característica  $\omega_0$  determinada por la energía electrónica según la ecuación 3.17. Como el potencial es central analizando la ecuación radial que satisface la función

$$u(R) = R \cdot \varphi(R) \quad (3.18)$$

que toma en cuenta el momento angular de rotación rígida de la molécula  $L$ , se reduce a la ecuación de un oscilador armónico:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2M}{\hbar^2} \left[ E + D - \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2MR_0^2} - \frac{1}{2}M\omega_0^2 r^2 \right] u = 0 \quad (3.19)$$

Donde  $\hbar$  es la constante emireducida de Plank para la cuantización de la energía. Cuando se realizan tanto el movimiento rotacional como el vibratorio de la molécula la solución de la energía está expresado por

$$E = -D + \hbar\omega_0 \left( K + \frac{1}{2} \right) + B\hbar L(L+1), \quad (K = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.20)$$

en donde  $K$  es el número cuántico vibracional y el parámetro  $B$  que depende del momento de inercia  $I$  de la molécula, está dado por

$$B = \frac{\hbar}{2MR_0^2} = \frac{\hbar}{2l} \quad (3.21)$$

La molécula se disocia cuando  $E > 0$ ; esto significa que cada molécula posee un solo número finito de niveles discretos de energía, que satisfacen la siguiente desigualdad:

$$\hbar\omega_0(K + \frac{1}{2}) + B\hbar L(L + 1) \leq D \quad (3.22)$$

Físicamente, esta condición viene del hecho de que si la molécula gira con movimiento angular muy alto, la fuerza centrífuga supera a las fuerzas de amarre y la molécula se rompe; o bien, si la vibración es demasiado grande ( $K \gg 1$ ) los átomos se separan demasiado, desligándose. De la ecuación 3.20 vemos que la energía de la molécula se puede expresar como la suma de una contribución electrónica, vibracional y rotacional.

$$E = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3.23)$$

de donde

$$E_{rot} \lll E_{vib} \lll |E_{elec}| = D \quad (3.24)$$

La capacidad de absorción de un medio se incrementa con la longitud del camino óptico independientemente de la longitud de onda incidente. Además, a lo largo de la atmósfera, la absorción puede variar de acuerdo con las propiedades ópticas del medio. Para un gas, el espectro de absorción  $a\lambda$  se compone de un complejo arreglo de líneas que corresponden a transiciones discretas electrónicas, rotacionales y vibracionales entre en los niveles de energía de los átomos y las moléculas.

Mientras las transiciones electrónicas son estimuladas por la radiación con longitud de onda en la región del ultravioleta UV y el visible, las transiciones rotacional y vibracional ocurren en longitudes de onda del microondas e infrarrojo, respectivamente.

En la figura 3.4 se observa el espectro de absorción en el infrarrojo para los gases que son ópticamente activos y corresponden a un camino vertical a través de la atmósfera, se puede observar la absorción de las especies que se encuentran en bajas concentraciones en el aire.

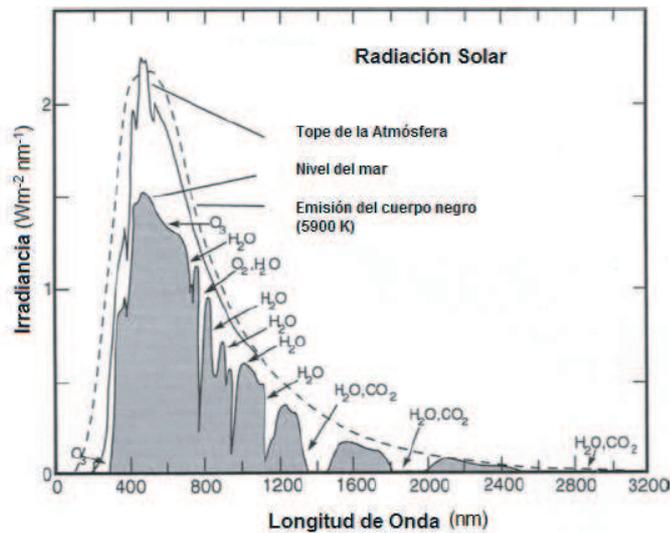


Figura 3.4: Espectro de absorción solar en función de la longitud de onda (Salby, 1996).

Las bandas en el espectro poseen tres diferentes tipos de excitaciones: excitaciones electrónicas, caracterizadas por la frecuencia electrónica ( $\omega_e$ ), excitaciones de vibración caracterizadas por la frecuencia ( $\omega_v$ ) y las excitaciones rotacionales caracterizadas por la frecuencia ( $\omega_r$ ). Si se simplifica la situación al límite, es posible imaginar que tenemos tres sistemas de energías correspondientes a tres tipos de excitaciones diferentes. La energía de un estado estacionario de una molécula es la suma de los tres términos: un término electrónico, un término de vibración y un término rotacional (Ecuación 3.23).

### 3.4. La absorción del $\text{SO}_2$ en el infrarrojo

El bióxido de azufre además de contar con absorciones importantes en el UV debido a sus transiciones electrónicas, es activo en la región del infrarrojo con transiciones de tipo rotación-vibración características de una molécula poliatómica compuesta por tres movimientos (Figura 3.5) donde las flechas indican la dirección del movimiento del núcleo. Cada uno de los movimientos posee una frecuencia característica  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  del  $\text{SO}_2$ , la cual es una molécula triatómica simétrica.

En el cuadro 3.1 se muestran aquellos modos de vibración que modifican el

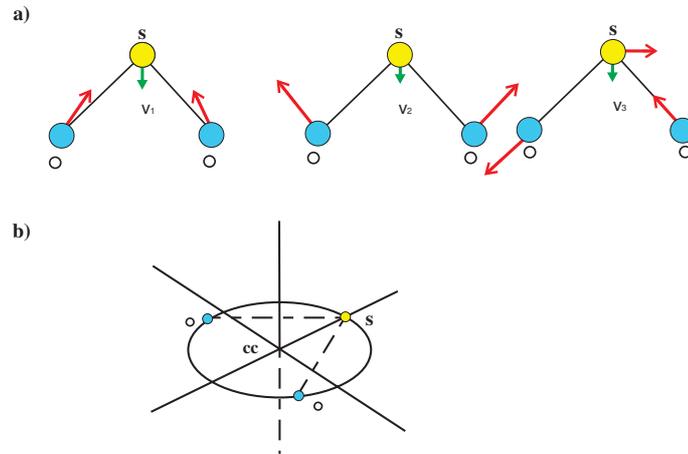


Figura 3.5: El diagrama a) muestra los modos de vibración para la molécula  $\text{SO}_2$  con amplitud entre los núcleos y  $\nu$  no normalizado, b) La rotación de una molécula triatómica (Herzberg, 1991).

momento dipolar de la molécula durante el movimiento de oscilación vibracional (Laidlaw, 1970), por lo que son activos en el espectro infrarrojo.

Cuadro 3.1: Modos vibracionales para la oscilación del bióxido de azufre (Laidlaw, 1970).

Modos de vibración del $\text{SO}_2$
$\nu_1 = 1151 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_2 = 518 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_3 = 1362 \text{ cm}^{-1}$

Cabe señalar que los niveles de energía vibracional llegan a ser más cercanos con el incremento del número cuántico cuando la molécula se somete a mayores niveles de vibración. Las reglas de selección requieren que haya un cambio de momento dipolar durante la vibración. Se puede calcular la energía considerando las constantes en el cuadro 3.2.

La ecuación de la energía vibracional depende de la geometría, masas nucleares y de las constantes de fuerza anarmónicas de la molécula, donde  $\omega_i$  son las constantes espectroscópicas anarmónicas y  $x_{ij}$  son las constantes espectroscópicas de armonicidad usadas ambas para calcular las constantes de fuerza internas de la molécula que especifican la energía potencial de la misma (Requena, 2004).

Cuadro 3.2: Constantes necesarias para el cálculo de la energía vibracional del SO<sub>2</sub> (Requena, 2004).

Constantes para la molécula SO <sub>2</sub> en cm <sup>-1</sup>	
$\omega_1 = 1167.6 \text{ cm}^{-1}$	$\omega_2 = 526.3 \text{ cm}^{-1}, \omega_3 = 1380.9 \text{ cm}^{-1}$
$x_{11} = -4.0, x_{12} = -2.1, x_{13} = -13.7,$	$x_{22} = -3.0, x_{23} = -3.9, x_{33} = -5.2$

Al experimentar transiciones entre los niveles de energía posibles, la molécula emite o absorbe fotones. En una transición electrónica el estado o configuración electrónica de la molécula cambia y en general, al mismo tiempo cambia también su estado de vibración y de rotación. El número de frecuencias de transición posibles, por lo tanto, es muy grande y el espectro representa un conjunto de bandas extremadamente juntas.

Los espectros de SO<sub>2</sub> utilizados en el presente trabajo son obtenidos experimentalmente con espectroscopía en el infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Se elige de un amplio rango espectral, la microventana que haga mínimo el error completo durante la recuperación de la columna total del gas en la atmósfera, figura 3.6. Esta recuperación de la columna dependerá de factores como son la resolución del instrumento utilizado y las interferencias presentes en el rango espectral elegido. En la figura 3.6 se muestran cuatro transiciones vibracionales y se aprecia que aquella correspondiente a la transición de combinación  $\nu_1 + \nu_3$ , es menos intensa que las fundamentales  $\nu_1, \nu_3$  y  $\nu_2$ .

El rango seleccionado de 2480-2520 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la región ( $\nu_1 + \nu_3$ ) vibracional (Mori et al., 2002) para el análisis del SO<sub>2</sub> en este estudio (figura 3.6d) es la región menos afectada por la emisión térmica. Dicha emisión afecta la región de 1000 cm<sup>-1</sup> cercana a la temperatura ambiental. El espectro de absorción obtenido contiene la región del 800-6000 cm<sup>-1</sup> y en la figura 3.7 se muestra la porción estudiada para el SO<sub>2</sub>.

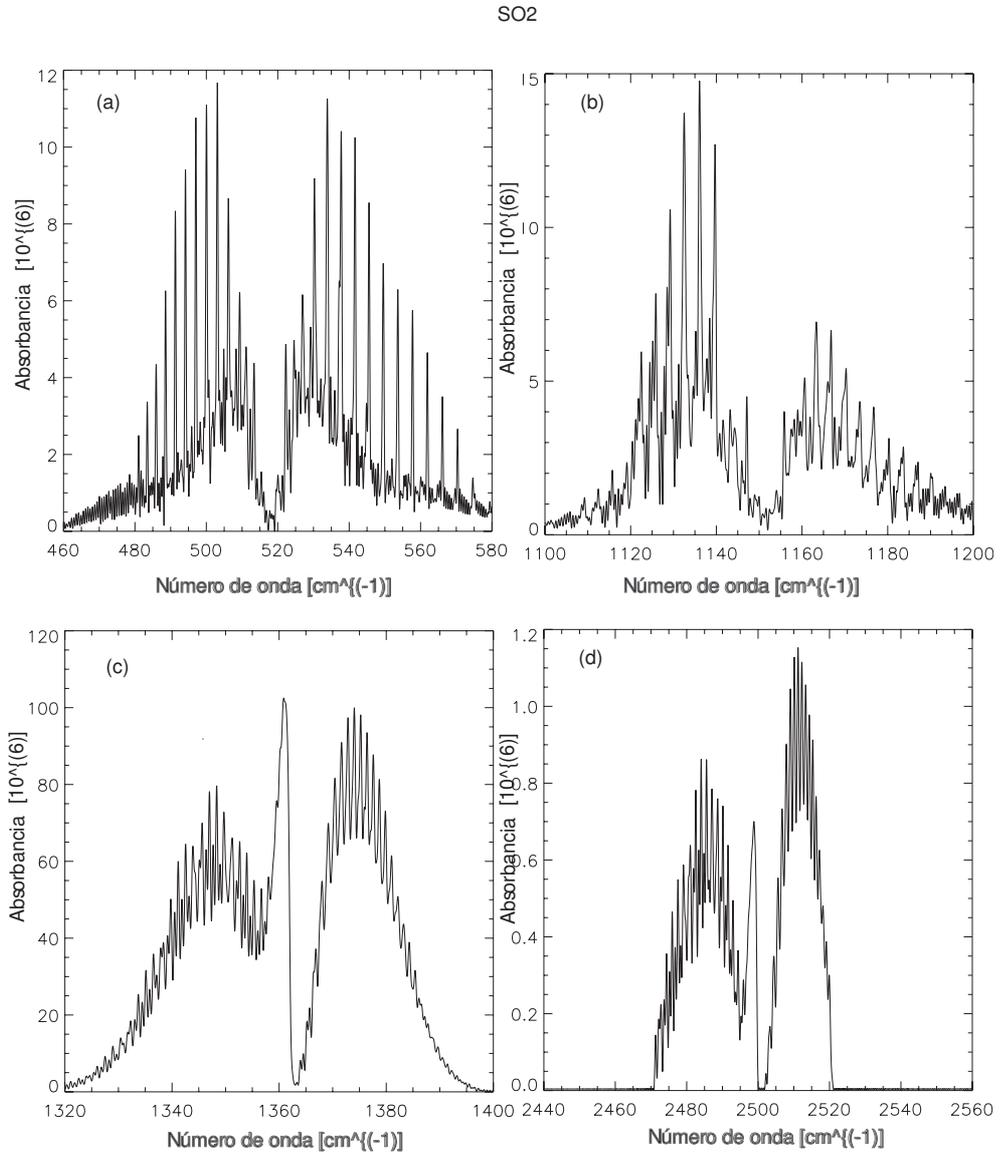


Figura 3.6: Absorbancia para el SO<sub>2</sub> correspondiente a la columna con 10<sup>18</sup> moléculas/cm<sup>2</sup>, para las bandas de (a)  $\nu_2$  (526.3 cm<sup>-1</sup>), (b)  $\nu_1$  (1151 cm<sup>-1</sup>), (c)  $\nu_3$  (1362 cm<sup>-1</sup>) y (d)  $\nu_1 + \nu_3$  (2500 cm<sup>-1</sup>).

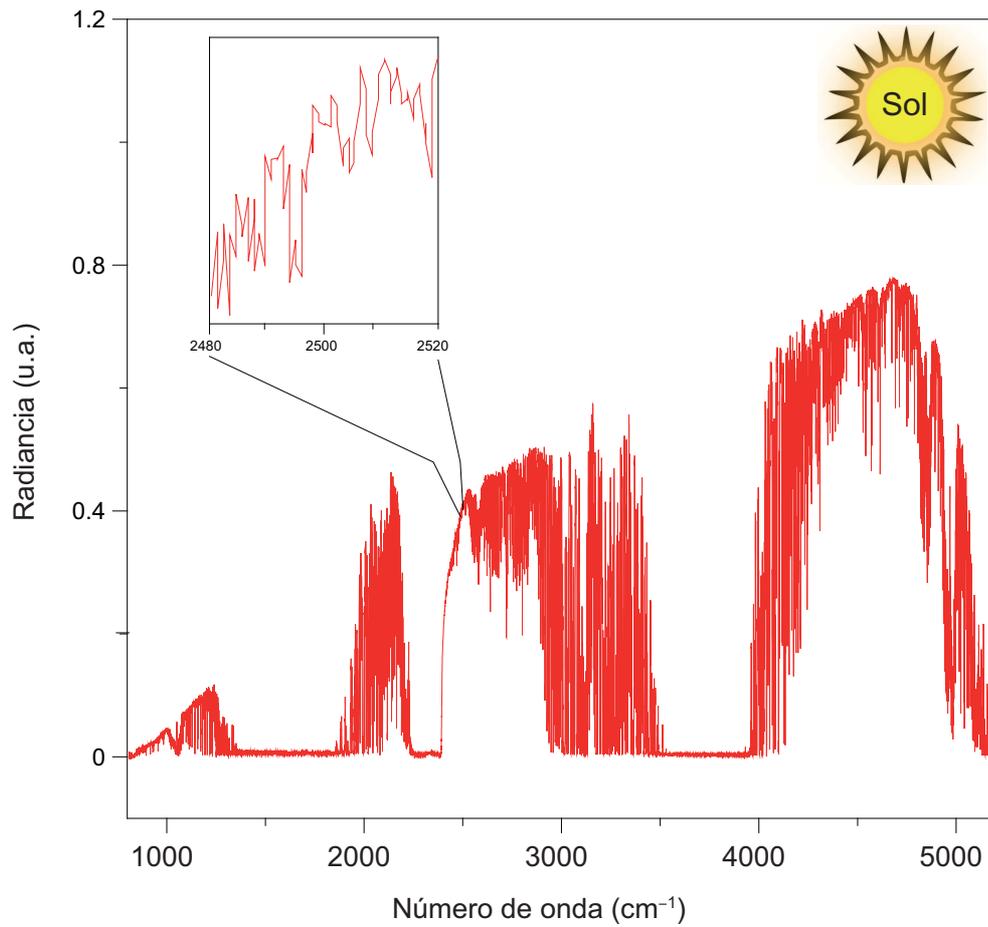


Figura 3.7: Espectro de absorción solar obtenido mediante la técnica FTIR, que muestra la región del bióxido de azufre utilizada en el presente trabajo.

# 4

## Percepción remota en la atmósfera

Las técnicas de percepción remota aplicadas a la atmósfera son aquellas que aprovechan la interacción entre la radiación electromagética y los constituyentes atmosféricos (gases, aerosoles, nubes, etc) para obtener información desde distancias relativamente grandes y sin estar en contacto físico con la muestra. Existen mediciones remotas que tienen la capacidad de medir perfiles verticales o columna total de gases atmosféricos obteniendo información acerca de las capas superiores de la atmósfera.

En el presente capítulo se describe el proceso de recuperación a partir de los espectros de medición que se realiza con la técnica FTIR de percepción remota. Este tema es fundamental para interpretar los resultados, desarrollar el control de calidad y cuantificar los errores en la medición que finalmente juegan un papel preponderante en la precisión y exactitud.

Los errores experimentales se dividen en aleatorios y sistemáticos, pero en la teoría de métodos de inversión para la percepción remota es posible describir tres tipos: el error de suavización, el error del modelo teórico detrás de la medición (*forward model*) y finalmente los errores generados por el ruido en la medición, (Rodgers, 2000).

Existen dos tipos básicos de percepción remota: El método activo y el método pasivo. En el método activo es necesario que el instrumento de medición cuente con una fuente y un receptor que reciba la radiación que incide en los

gases y partículas atmosféricas, permitiendo conocer su estructura. Por otro lado, el método pasivo requiere únicamente de un receptor que reciba la radiación proveniente de una fuente natural externa para grabarla en una base de datos y posteriormente analizarla.

La luz infrarroja proveniente del sol atraviesa un medio compuesto por nubes, aerosoles y gases contaminantes. Esta luz infrarroja se modifica al llegar a la superficie y contiene información del medio con el que interactuó. Mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier es posible analizar esta luz desde la superficie para obtener información del camino óptico mediante la recuperación de espectros utilizando métodos de inversión.

Además, la técnica FTIR de percepción remota puede ser utilizada para monitorear espacial y temporalmente los cambios de concentración de bióxido de azufre en la atmósfera alta, en combinación con técnicas *in situ* que son basadas en la recolección en superficie como parte de sistemas de monitoreo que incluyen el muestreo local en diferentes estaciones.

## 4.1. Bases de la espectroscopía FTIR

La Espectroscopía en el Infrarrojo por Transformada de Fourier es una técnica que conjuga la capacidad de medir un espectro en una región lo más amplia del espectro, con la resolución más alta posible. Para entender como funciona el principio de medición en el que está basado se debe considerar un interferómetro de Michelson que busca capturar una señal llamada interferograma por transformada de Fourier para obtener un espectro.

El interferómetro de Michelson cuya versión más sencilla surgió en 1880 para determinar la velocidad de la luz en un medio diferente al vacío, alcanzó una gran utilidad en la espectroscopía cuando en 1949 el astrofísico Peter Fellgett aplicó el interferómetro para medir la luz de cuerpos celestes e hizo el cálculo para obtener el espectro por medio de una transformada de Fourier.

El interferómetro de Michelson consta básicamente de un espejo fijo y otro móvil, un divisor de haz y un detector, ver figura 4.1. Contiene un puerto que envía la luz hacia un divisor de haz que también puede verse en el diagrama de la misma.

El haz infrarrojo de intensidad  $I_0$  que en nuestro caso proviene del sol, penetra y es colimado hacia un divisor de haz que lo divide en dos partes mutuamente perpendiculares. La primera intensidad  $I_0$ , la primera viaja una distancia  $l$  hacia el espejo  $M_1$  y se refleja recorriendo la distancia total  $2l$ , lo mismo pasa con la segunda parte del haz que se refleja por el espejo  $M_2$ , sólo que

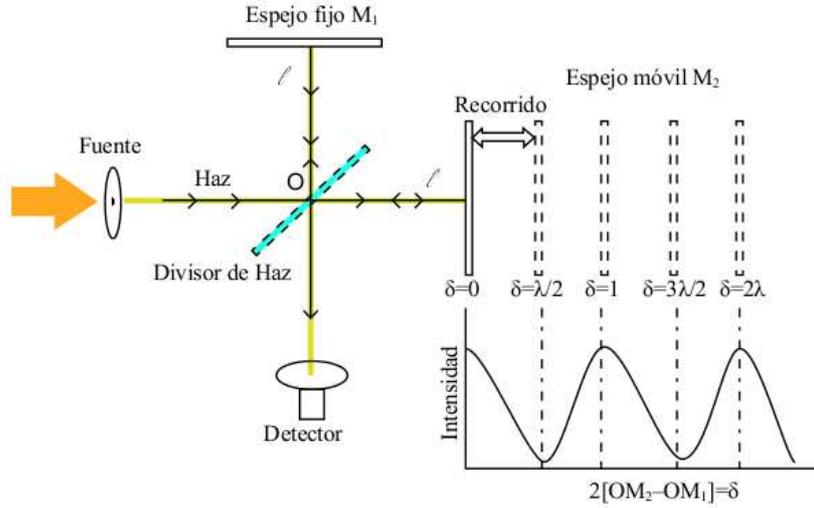


Figura 4.1: Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson (Ortega, 2009).

como este espejo es móvil, la distancia recorrida de  $2(l + d)$  es variable. Como resultado las dos mitades del rayo poseen una diferencia de camino óptico de  $2d = x$  cuando reincidentes en el divisor de haz. La señal de salida registrada en el detector es llamada interferograma y nos dice la intensidad  $I(x)$  en función de la distancia  $x$ , de la radiación contra el desplazamiento del espejo  $M_2$  de la posición  $l$ .

Cuando los espejos están a la misma distancia  $2l$  se dice que existe interferencia constructiva porque la diferencia en el paso óptico de los dos haces es igual a cero en cuanto llegan al detector, por consiguiente, la amplitud resultante es igual a la suma vectorial de ambas ondas de luz y se obtiene un máximo en la señal.

A medida que el espejo  $M_2$  se desplaza se genera un retardo o desfase  $\delta = \frac{2\phi}{\lambda}x$ . Si se toma un rayo propagado en la misma dirección que el eje óptico, es decir, a un ángulo cero y un índice de refracción igual a la unidad para un haz monocromático, la intensidad  $I$  de la señal de salida es

$$\tilde{I}(x) = 2I_0[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)], \quad (4.1)$$

Donde  $\tilde{\nu}$  es el número de onda, la gráfica de la ecuación anterior se muestra en

la figura 4.1 donde se observa que los máximos se obtienen en un intervalo de  $\frac{\lambda}{2}$  es decir, en intervalos de  $\lambda$  de la diferencia de camino óptico  $x$ .

Físicamente sabemos que no tenemos como señal de salida un haz monocromático, lejos de ello, sabemos que una señal está compuesta por un ancho de banda para el infrarrojo en el espectro electromagnético, por lo tanto para toda la banda utilizada se obtiene

$$\tilde{I}(x) = 2 \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}. \quad (4.2)$$

La diferencia de intensidad máxima y la mitad del promedio nos genera la ecuación de un interferograma definido como una función par y simétrica respecto al eje de las ordenadas y que posee su máximo para  $x = 0$ . Simplificando el cálculo para  $I(-\tilde{\nu}) = I(\tilde{\nu})$  obtenemos un par de integrales que pueden ser resueltas por transformadas de Fourier

$$\tilde{I}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) e^{i2\pi\tilde{\nu}x} d\tilde{\nu} = TF(\tilde{\nu}) \quad (4.3)$$

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{I}(x) e^{i2\pi\tilde{\nu}x} d\tilde{\nu} = TF^{-1}(\tilde{I}(x)) \quad (4.4)$$

La intensidad de la señal de salida puede ser obtenida por la transformada inversa de Fourier del espectro. En espectroscopía por transformada de Fourier la señal se encuentra en el dominio de la distancia pero la información más interesante se obtiene desde el dominio de las frecuencias del espectro, el cual es calculado mediante la señal inversa de la transformada de Fourier  $TF^{-1}$ .

Para obtener la resolución del espectro, suele describir con el FWHM (Full Width at Half Maximum), el cual representa la capacidad para distinguir picos próximos entre sí y experimentalmente es  $\frac{1}{\Delta_m}$  como el máximo posible en la función de retardo.

La convolución es utilizada para obtener una función promedio debido a que un espectrómetro real tiene una resolución finita, por eso es muy útil también el FWHM. En resumen, la resolución es inversamente proporcional a la longitud del camino óptico máximo en el espectrómetro.

Cuando se calcula la transformada de Fourier para la función boxcar  $B(x) = 1$  para la diferencia de camino óptico máxima, se obtiene la función seno cardinal (*sinc*) que corresponde a la transformada de Fourier de un pulso rectangular.

$$\text{sinc} = \frac{\text{sen}(x)}{x} \quad (4.5)$$

La apodización matemática es el proceso para remover oscilaciones en el interferograma las cuales pueden introducir algún error. Para ello, se puede aplicar una función triangular al interferograma sin modificar de esta forma el FWHM. La apodización física ocurre si la intensidad que llega al detector varía como función del paso óptico  $X_i$ . Esto es descrito en la función de línea  $ILS(\tilde{\nu})$  (Hase et al., 1999). El espectro medido en la convolución es  $ILS(\tilde{\nu})$  y  $I(\tilde{\nu})$ .

De esta forma, el experimento contiene dos fases importantes para la recuperación de una medición:

1) El *forward model* describe la física del proceso de medición descrito en el capítulo anterior que trata de la ecuación de transferencia de radiación.

2) El método de inversión corresponde al análisis matemático realizado para obtener el parámetro requerido a través de la medición mediante la teoría de la recuperación. En este caso vamos a realizar un análisis de los espectros obtenidos para convertir a datos de columna total en unidades de (moléculas/cm<sup>2</sup>).

## 4.2. Métodos de inversión en percepción remota

Sabemos que con las técnicas de percepción remota se puede obtener información específica de un medio sin realizar medidas directas sobre él y dado que la única información con la que se cuenta es la radiación recibida en un detector, el estudio involucra un análisis detallado del espectro, con la finalidad de encontrar los parámetros y el estudio físico de la atmósfera necesarios para producir un espectro.

En particular, la atmósfera es un medio ópticamente activo para la radiación solar. Actualmente se conocen teóricamente las propiedades físicas de la interacción de la radiación con la materia y este conocimiento puede ser utilizado para realizar un modelo computacional denominado modelo directo (*Forward Model*), que puede realizar el modelo de un espectro de absorción solar introduciendo datos en el código fuente. Estos datos están principalmente constituidos por el estado de la atmósfera conjugados con el estado del instrumento, es decir, especificaciones del equipo de medición. Esto es útil para

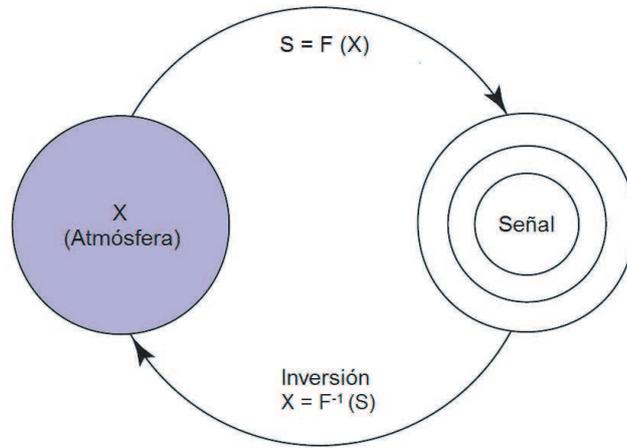


Figura 4.2: a) Principio de la percepción remota. El símbolo  $X$  y  $S$  denotan el Medio de incidencia y la Señal, respectivamente.  $F$  representa una señal no lineal dada por las ecuaciones analíticas de transferencia de radiación y  $F^{-1}$  es una ecuación de la inversión más complicada. b) Principio de percepción remota aplicado a la atmósfera.

cuando en la recuperación de una señal medida el *Forward Model* busca el estado de la atmósfera por medio de una simulación que explique la señal que es detectada experimentalmente. Pues para la recuperación se busca el estado en que la simulación del *Forward Model* explica la señal medida. Este modelo normalmente no hace esta búsqueda de manera lineal, sino realizando iteraciones, no obstante por la dependencia de muchos parámetros el problema se hace complejo y es necesaria una teoría de inversión para resolverlo.

A través de la figura 4.2 se muestra básicamente que a partir de una señal registrada después de interactuar con un medio que contiene moléculas, partículas, se tiene información de la atmósfera. Sean  $X$  y  $S$  el medio y la señal del detector respectivamente, entonces podemos escribir

$$S = F(X) \tag{4.6}$$

donde  $F$  representa una función que gobierna el proceso de transferencia de radiación en el medio, no necesariamente lineal. Cuando invertimos la ecuación, es posible conocer el medio a analizar dada la señal:

$$X = F^{-1}(S) \tag{4.7}$$

De esta forma es posible encontrar la función  $F$  o su inversa, para eso podemos probar varios estados  $X$  y elegir cuál resulta en una señal más parecida

al estado de la atmósfera. En general  $F$  es una función dada por la teoría de transferencia de radiación mientras que  $F^{-1}$  es encontrada con ayuda de métodos de recuperación (Rodgers, 1976).

### 4.3. El método de recuperación

De acuerdo con (Rodgers, 2000) la función directa (*forward function*) es la que a cada vector del estado  $x$  le corresponde una medición ideal representada por  $y$ :

$$y = f(x, b) \quad (4.8)$$

Siendo  $f(x, b)$  el modelo directo (*forward model*), donde  $b$  son todos los parámetros físicos que afectan la medición como la función de línea, la geometría de la medición y la presencia de diferentes gases o aerosoles. Puede escribirse de manera más general al sumar el error que se debe principalmente al ruido resultado de la medición:

$$Y = F(x, b) + \varepsilon \quad (4.9)$$

Si utilizamos algún método de recuperación para el estado  $x$ , podemos encontrar la mejor representación del verdadero estado de la atmósfera denotado por  $\hat{x}$

$$\hat{x} = R(y, \hat{b}, x_a, c) \quad (4.10)$$

donde  $\hat{b}$  es la mejor estimación de los parámetros del *forward model*,  $x_a$  es la mejor información *a priori* conocida antes de la recuperación y  $c$  contiene parámetros de esta naturaleza que cumplan criterios de convergencia en la recuperación.

Relacionando 4.8 y 4.10, tenemos la recuperación del verdadero estado de la atmósfera, que resulte en una mejor estimación (se distingue:  $\hat{x}$  mejor estimación,  $x_a$  *a priori*,  $x_t$  estado verdadero).

$$\hat{x} = R(f(x, b) + \varepsilon, \hat{b}, x_a, c) \quad (4.11)$$

Ésta es la ecuación de transferencia del método de recuperación (ETMR) la cual describe totalmente el sistema de operación, incluyendo el instrumento de medición y el método de recuperación.

### Linealización de la ETMR

La ecuación de transferencia de radiación es compleja y por tanto el *forward model*  $F$  contiene incertidumbres asociadas a la medición

$$F(x, b) \simeq f(x, b, b') \quad (4.12)$$

donde  $b$  ha sido separado en  $b$  y en los parámetros que han sido ignorados en la construcción del *forward model* ( $b'$ ). Hacemos lineal varios parámetros de éste pero antes remplazamos la ecuación 4.12 en la función de transferencia 4.11 de la siguiente manera

$$\hat{x} = R(F(x, b) + \Delta f(x, b, b') + \varepsilon, \hat{b}, x_a, c) \quad (4.13)$$

donde  $\Delta f$  es el error en el *forward model*

$$\Delta f = f(x, b, b') - F(x, b). \quad (4.14)$$

Haciendo lineal el *forward model* en  $x = x_a$  y en  $b = \hat{b}$ , nos da:

$$\hat{x} = R(F(x_a, \hat{b}) + K_x(x - x_a) + K_b(b - b') + \Delta f(x, b, b') + \varepsilon, \hat{b}, x_a, c) \quad (4.15)$$

donde la matriz  $K_x$  es la matriz de  $m \times n$  y representa la sensibilidad del modelo a seguir  $\delta F/\delta x$  y  $K_b$  es la sensibilidad de los parámetros al *forward model*  $\delta F/\delta b$ . Haciendo lineal el método de inversión con respecto al primer argumento  $y$

$$\hat{x} = R[F(x_a, \hat{b}), b', x_a] + G[K_x(x - x_a) + K_b(b - b') + \Delta f(x, b, b') + \varepsilon] \quad (4.16)$$

donde  $G = \delta R/\delta y$  es la sensibilidad de la recuperación a la medición. Sustrayendo el *a priori*  $x_a$  en ambos lados de la ecuación 4.16 se obtiene la ecuación del error total en el proceso de recuperación, compuesta por tres términos, error de suavización (*smoothing*), *bias*, y error de recuperación respectivamente:

$$\hat{x} - \hat{x}_a = A(x - x_a) + R[F(x_a, \hat{b}), b', x_a] - x_a + G\varepsilon_y. \quad (4.17)$$

El primer término de la suma describe la relación entre la cantidad recuperada y el verdadero estado de la atmósfera a través de la matriz  $A$ , considerando lo que el instrumento no es capaz de medir. El segundo término describe el margen de error debido a los parámetros del *forward model* y del perfil *a priori* considerado. El último término de la suma tiene una relación con las fuentes de error por las mismas mediciones como son el ruido. Además se tiene la relación entre la mejor estimación  $\hat{x}$  y el verdadero estado de la atmósfera  $x_t$  esta dada por

$$A = GK_x = \frac{\delta \hat{x}}{\delta x_t} \quad (4.18)$$

donde  $A$  es el *Averaging Kernel* proporcional a la sensibilidad de la recuperación y el *Forward Model*, además se tiene a  $\varepsilon_y$  como el error debido al ruido en la medición.

$$\varepsilon_y = K_b(b - \hat{b}) + \Delta f(x, b, b') + \varepsilon \quad (4.19)$$

Para una recuperación de la columna total, el *a priori columnna* ( $col_a$ ) desde la capa  $i$  hasta la  $n$  es:

$$col_a = \sum_{i=1}^n (x_a)_i \quad (4.20)$$

## Descripción de los errores asociados con el método de recuperación

Los errores en la medición juegan un papel predominante en la precisión y la exactitud (*accuracy*) de la recuperación.

En cuanto a los errores que existen para el proceso experimental, estos se dividen en aleatorios y sistemáticos. Vamos a describir tres tipos principales: el error de suavización, el error del modelo teórico detrás de la medición (*forward model*) y finalmente los errores generados por el ruido en la medición.

Cabe señalar que los errores pueden variar en el tiempo y un error aleatorio puede ser sistemático en otra escala. Por lo tanto, el ruido en la medición es aleatorio y algunos parámetros como los datos espectroscópicos pueden ser sistemáticos debido a que no cambian con el tiempo, y otro tipo de parámetros como los de calibración pueden variar a diario con el sistema de toma de datos de medición (Rodgers, 2000).

En la siguiente expresión:

$$\hat{x} - x = (A - I)(x - x_a) + GK_b(b - \hat{b}) + G\Delta f(x, b, b') + G\sigma \quad (4.21)$$

sirve para analizar los tres tipos de errores:

(1) Error de suavización; es necesario conocer la covarianza del error de suavización alrededor de

$$S_s = (A - I)S_y(A - I)^T \quad (4.22)$$

donde  $I$  es la matriz de identidad y  $S_y$  es la covarianza del conjunto de estados alrededor del promedio de estado.

(2) Errores de los parámetros usados en el *Forward Model*; este error dado por  $GK_b(b - \hat{b})$  es fácil evaluarlo controlando los parámetros como la función de línea del instrumento, los coeficientes de absorción y el perfil vertical de temperatura. Cuando se realizan los métodos de recuperación

$$S_f = GK_bS_bK_b^T G^T \quad (4.23)$$

donde  $S_b = (b - \hat{b})(b - \hat{b})^T$  es la matriz de covarianza de  $b$ , que contiene errores aleatorios y sistemáticos y es posible evaluarlos separadamente.

(3) Error por ruido; descrito por la covarianza del ruido:

$$S_m = GS_yG^T \quad (4.24)$$

# 5

## Desarrollo experimental

En este capítulo se describen las actividades realizadas durante la maestría dentro del grupo de espectroscopía y percepción remota del Centro de Ciencias de la Atmósfera como parte del trabajo experimental de esta tesis.

### 5.1. La estación de Medición FTIR

La estación principal de medición se establece en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México campus Ciudad Universitaria, (19.33°N, 99.18°O, 2260 m snm). La UNAM es un sitio ubicado en el sur de la ciudad (figura 5.1), rodeado por varias estaciones de medición de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en superficie, pertenecientes al Gobierno del Distrito Federal. Este sitio tiene la ventaja geográfica de que sus características topográficas permiten tener grandes episodios de contaminación debido a la dinámica de flujos de contaminantes en la cuenca de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

Por lo anterior, el sitio resulta muy interesante para medir la columna de gases debido a la enorme probabilidad de encontrar episodios de contaminantes en movimiento llamados plumas, que pudieran contener bióxido del azufre debido a tres factores de gran importancia:

1) La Ciudad de México es conocida por su gran problema de polución a nivel mundial influenciada por su creciente población que demanda un gran consumo de energía. En el caso de la emisión de  $\text{SO}_2$  se han reportado 3.2 kT/año correspondientes a 0.18 a 0.10 kg/s (Inventario de Emisiones Gases de Efecto Invernadero, 2006), originadas por la quema de combustibles que contienen azufre (diesel y combustóleo) y por la fundición de materiales ricos en sulfatos dentro de la ZMVM.

2) El volcán activo Popocatepetl ( $19.02^\circ\text{N}$ ,  $98.62^\circ\text{E}$ , 5465 m snm) ubicado a 70 km al sureste del centro de la ZMVM, conforma una fuente puntual externa que emite continuamente  $\text{SO}_2$  aún en la ausencia de erupciones visibles [(de Foy et al., 2009); (Delgado et al., 2001)]. Diariamente en promedio aporta de 0.6 a 4.4 Gg/día, correspondiente a 7 a 50 kT/año y cuando se encuentra en explosión efusiva ha llegado a emitir de 9 a 13 Gg/día en el periodo de marzo de 1996 a enero de 1998 (Delgado et al., 2001). Un valor de  $2.45 \pm 1.39$  Gg/día de  $\text{SO}_2$  es reportado como promedio diario obtenido durante el mes de marzo de 2006, con una variación en máximo y mínimo promedio diario con 5.97 y 0.56 Gg/día, respectivamente (Grutter et al., 2008).

3) La zona industrial localizada 70 km al noroeste del centro de la ZMVM conformada por una termoeléctrica, una refinería y conjunto de industrias ha llegado a emitir un total de 323 kT/año que corresponden a 10 kg/s (Inventario de Emisiones Gases de Efecto Invernadero, 2006; Rivera et al., 2009).

Como podemos notar, las emisiones provocadas dentro de la ZMVM son mucho menores que las emitidas por las fuentes externas a ésta, es por eso que existe la gran posibilidad de que debido a la mezcla con los vientos se pueda detectar las plumas por el transporte de este contaminante (de Foy et al., 2009) y afecte profundamente a la ZMVM sin ser ésta misma la principal causante.

Adicionalmente a las mediciones realizadas de manera continua desde la UNAM, cada año se han realizado por lo menos dos campañas en Altzomoni ( $19.12^\circ\text{N}$ ,  $98.65^\circ\text{O}$ , 4010 m snm), un sitio ubicado sobre las faldas del volcán Iztaccíhuatl 60 km al sureste de la Ciudad, regularmente fuera de la capa de mezcla. Además se obtienen mediciones especiales dirigidas al cráter con su fumarola permitiendo de esta forma profundizar en la investigación de los gases de emisión del volcán y medir la radiación térmica de fondo, basada en la teoría de cuerpo negro.

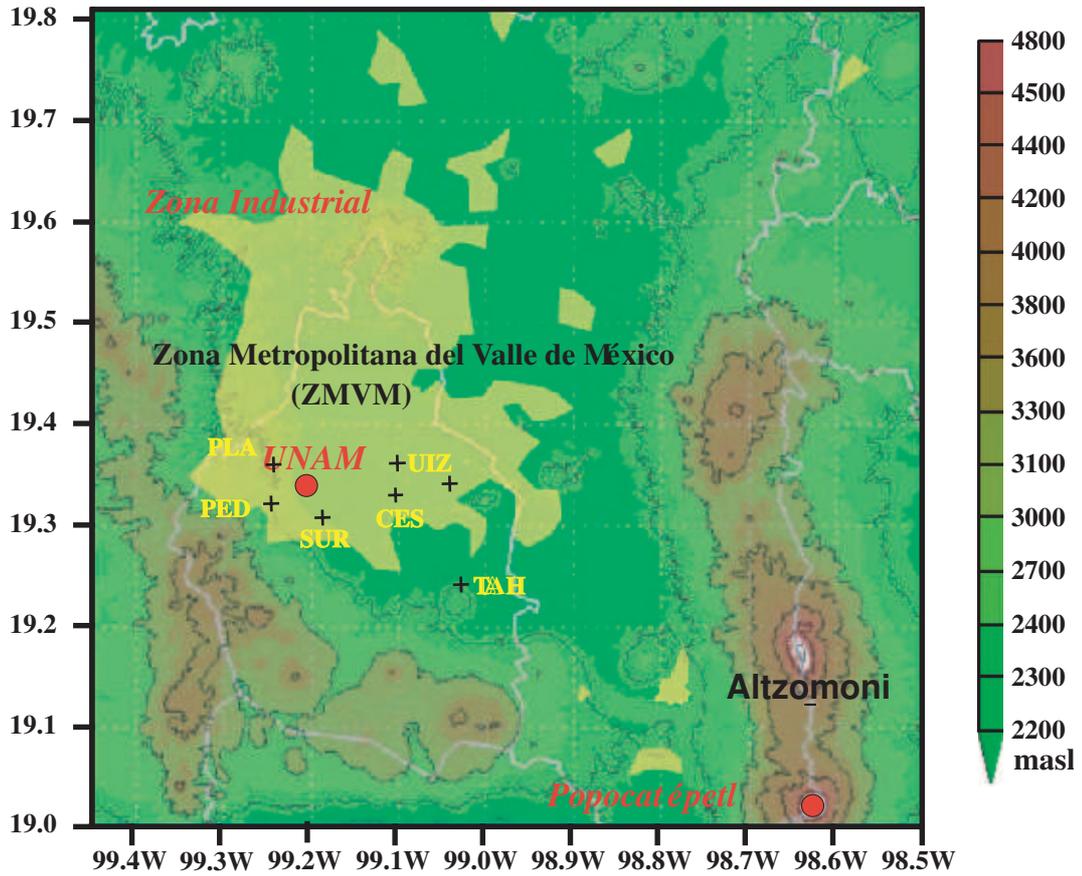


Figura 5.1: Ubicación de las fuentes principales de emisión de  $\text{SO}_2$ : La ZMVM (área amarilla), la zona industrial en Tula y el volcán Popocatepetl. Se muestran los sitios de medición de espectroscopía FTIR en la UNAM, rodeada de 7 estaciones de monitoreo en superficie de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) y Altzomoni, ubicada entre los volcanes Iztaccíhuatl y Popocatepetl

## 5.2. Instrumentación

Las mediciones realizadas con espectroscopía FTIR comenzaron a partir de 2001 (Grutter et al., 2003), con un espectrómetro en trayectoria abierta, el cual consiste en pasar un haz infrarrojo paralelo a la superficie modulado por un interferómetro a través de la atmósfera. Después de sufrir absorciones debido a las moléculas de los gases activos en ésta región, el haz es colectado por un telescopio receptor que al incidir en el detector, transforma la radiación en señal eléctrica produciendo un interferograma. Una terminal de cómputo realiza la adquisición y el procesamiento de la señal basado en el análisis de Fourier y una regresión clásica de mínimos cuadrados para la obtención de las concentraciones.

En el año 2007 se comenzó a utilizar un espectrómetro FTIR con la finalidad de obtener la columna total de gases atmosféricos en la vertical y de manera pasiva con el sol como fuente de radiación. Este procedimiento consiste en un sistema capaz de dirigir radiación infrarroja que posee información de las moléculas que absorben al interior del espectrómetro. De esta manera el haz colectado tras un tratamiento óptico, es capaz de registrar el espectro de absorción de la atmósfera a intervalos de 2 minutos aproximadamente con debida promediación.

La medición de espectros de absorción en el infrarrojo se realiza durante el día aprovechando la radiación solar directa. Para algunas mediciones se usó la luna en la región del infrarrojo de  $750\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  durante la noche en el periodo que rodea la fase de luna llena que es de 8 días, debido a que esta última por tratarse de un cuerpo gris emite radiación infrarroja a menos intensidad a una temperatura por tener una temperatura de 380 K (Notholt, 1994).

## 5.3. Espectrómetro OPAG 22

El espectrómetro FTIR de la compañía Bruker modelo OPAG 22 (Open Path Gas Analyzer) es un instrumento de trayectoria abierta controlado por una PC, acoplado a un sistema de visualización de gases en el infrarrojo (SIGIS por sus siglas en inglés) como se describirá más adelante. Obtiene espectros con una resolución máxima de  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . Las aplicaciones iniciales de este instrumento fueron la determinación de gases tóxicos y ha sido aplicado también para la detección de emisiones de plantas industriales, emisiones de aviones [(Flores, 2003) y volcanes (Grutter et al., 2008); (Ortega, 2009)].

Cuando el espectrómetro opera de modo pasivo, recibe luz por un puerto

de entrada y por dentro conduce el haz al interferómetro de Michelson que esta modificado en su geometría del modelo clásico descrito en el capítulo 3.2.

La transformación matemática de este interferograma llamada transformada de Fourier, es llevada a cabo en la computadora por el programa *OPUS*. Este procedimiento provee del espectro de muestra de un solo rayo, el cual ya eliminó la respuesta del instrumento, la radiación de cuerpo negro y los cambios de base. El espectrómetro OPAG 22 cuenta con un divisor de haz de bromuro de potasio (KBr) y un detector de alta sensibilidad (Mercurio-Cadmio-Telurio, MCT) en un rango de operación de 680 - 6000  $cm^{-1}$  y con un paso óptico máximo del interferómetro de 1.8 cm. El campo de visión del espectrómetro es de 35 mrad.

## 5.4. El sistema SIGIS

Como se mencionó con anterioridad, el espectrómetro FTIR fue acoplado a un *Scanning Infrared Gas Imaging System* (SIGIS) desarrollado por la Universidad Técnica de Hamburgo (Harig et al., 2002) con el objetivo de poder rastrear el movimiento del sol de manera automatizada. El modo de operación del sistema SIGIS consiste de los siguientes pasos: Mediante una cámara de video se captura la imagen del sol (ver figura 5.2), la radiación IR incide en un espejo de escaneo automático controlado por dos motores para el movimiento bidimensional; uno azimutal y otro cenital que sirve para reflejar la radiación solar hacia el telescopio cuyo rayo en su salida es dirigido al espectrómetro, cuyo haz una vez que penetra va a a reflejarse con la óptica del interferómetro y luego al detectar una señal digital se genera mediante un procesador. La información de espectros junto con la señal de video llegan finalmente a la PC que tiene la capacidad de controlar el encendido, apagado y manejo del sistema SIGIS, así como del sistema de escaneo automático que se utiliza de la siguiente manera: Se elige una región espectral para que el programa Gedetekt realiza un barrido de las zonas con mayor temperatura que son más brillantes en la pantalla. Se realiza el escaneo con baja resolución (20  $cm^{-1}$ ) del sol en aproximadamente 5 segundos y en el punto más caliente del escaneo se toma un espectro con más alta resolución (0.5  $cm^{-1}$ ) . Este proceso tarda 2 minutos aproximadamente para capturar y promediar espectros de absorción solar.

Se guardan los espectros en una carpeta por día y se almacenan los datos para su respaldo.

El observatorio solar instalado en la azotea del edificio del Centro de Ciencias de la Atmósfera comenzó a medir a partir de 2007 y así se recolectaron

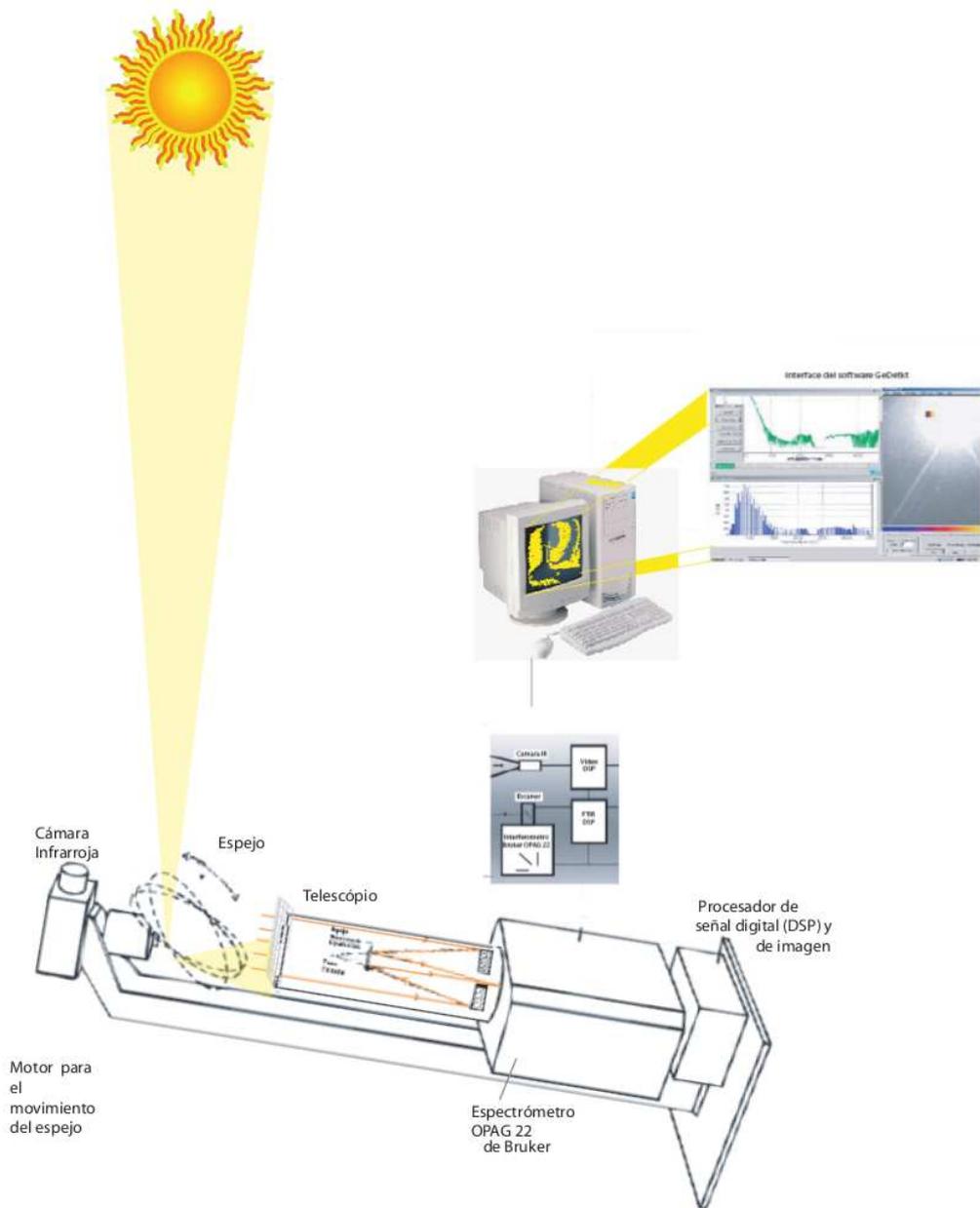


Figura 5.2: Sistema SIGIS aplicado para absorción solar.

datos de espectros hasta el mes de noviembre de 2009. El laboratorio de espectroscopía adquirió después otro espectrómetro de mayor resolución  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ , modelo Vertex de la compañía Bruker, cuyo objetivo es poder detectar con mayor precisión la columna de gases atmosféricos. El proceso de creación del nuevo observatorio solar se describe en el Apéndice A.

# 6

## Análisis

En el presente capítulo se muestra la recuperación de los espectros obtenidos mediante la técnica de absorción solar FTIR, utilizando para ello el código SFIT2. En los últimos 30 años se ha mejorado el conocimiento y la base de datos de las líneas de absorción, como se encuentra en HITRAN. A partir de estos datos, un código que realiza el cálculo y las estimaciones de la composición de la atmósfera puede simular un espectro. Esta parte de la recuperación es el *Forward Model* (Ref: 4.3). Varios códigos como SFIT2, PROFFIT y GGG-Fit son usados para esta aplicación.

El proceso de recuperación de espectros bajo éste código se fundamenta en dos partes: El primero es el *Forward Model* (la función de transferencia de radiación), es decir, la parte que calcula la radiación infrarroja en su paso por la atmósfera, que emplea los perfiles atmosféricos como parámetros y hace obtener un espectro de absorción con características determinadas. Y el segundo para el *Retrieval Method* (El método de recuperación) basado en la teoría de estimación óptima, muestra la parte de introducir perfiles atmosféricos que permitan minimizar estadísticamente el ruido de una función mediante el proceso de iteraciones.

Después de la recuperación de la columna se filtran los datos. Éste es un control de calidad necesario para que los espectros que son afectados por nubes, aves u otros factores como la vibración en el edificio o interrupción del equipo

sean eliminados. Posteriormente se realiza la elaboración del análisis comparativo con los datos de concentración en superficie. Para ello se utilizaron los perfiles de vientos para las fechas candidatas a eventos con transporte de bióxido de azufre para diferentes alturas. El análisis y visualización se realizó mediante programas en ambiente IDL.

## 6.1. Recuperación mediante el código SFIT2

La base de datos utilizada en este trabajo abarca el periodo de octubre de 2007 a enero de 2009. El número de espectros medidos fueron 25,238 distribuidos en 134 días de mediciones. Cabe destacar que el número de espectros recolectados es variable a lo largo del día debido a que el espectrómetro FTIR no operó de manera continua, ya sea por el paso de nubes, desajuste de espejos u otras variables que interrumpieron las mediciones. En general se midió y promedió para obtener un espectro en cada 2 minutos aproximadamente.

Estos espectros fueron analizados mediante el código SFIT2, algoritmo de transferencia de radiación y recuperación de gases que ha sido desarrollado conjuntamente entre la NASA, NCAR (National Center for Atmospheric Research), Langley Research Center y el NIWA (National Institute of Water and Atmosphere Research) en Luder, Nueva Zelanda (Rinsland, 1998). Fue desarrollado para el análisis de espectros de absorción en estaciones de la NDACC con una alta resolución espectral, sin embargo, funciona adecuadamente para una mediana resolución, que es como fué utilizado en el presente análisis.

Es importante señalar que se consigue la simulación de un espectro producida en el código SFIT2 y la obtención de perfiles de acuerdo con el *Forward model* y el *Retrieval Method*, descritos de manera más precisa en los capítulos 2 y 3 respectivamente.

### Estrategia de recuperación de SFIT2

La recuperación de la columna de SO<sub>2</sub> del perfil vertical a partir de los espectros obtenidos experimentalmente, se basa en algoritmos que contemplan los efectos ópticos atmosféricos con modelos de transferencia de radiación. SFIT2 debe contener todos los componentes necesarios, por ello se armó una carpeta que los contenga, reconociendo los obtenidos anteriormente para la recuperación del CO (Ortega, 2009).

Todos los parámetros que afectan los resultados se encuentran en diferentes subarchivos siendo la mayor *binput*, donde se define la región del espectro y el

ángulo de zenith y los parámetros del *Forward model* como son la resolución, el modelo de transferencia de radiación y apodización, los perfiles de temperatura y la función de línea.

La recuperación determinada como método de inversión, permite varias opciones como *simple scaling*, *optimal estimation* y la *regulación de Tikhonov*.

Para analizar grandes cantidades de espectros se utilizan más procesadores con varios programas pequeños de Idl (cortalista.pro) y scripts en shell (psfit.sh) que son necesarios para distribuir los espectros en estos procesadores y juntar posteriormente los resultados.

Mediante el modelo llamado *RAYTRACE* se pueden considerar los factores ópticos de la atmósfera. Para ello se calcula el factor de masa del aire a partir de la temperatura y presión de cada una de las 29 capas, partiendo de la superficie (que para la Ciudad de México es una altura de 2,260 m) y hasta los 100,000 m.

Es necesario contar con el perfil vertical de temperatura y presión que se obtuvieron de los radiosondeos que realiza el Servicio Meteorológico Nacional dos veces al día (00 y 12 h). Estos van de la superficie de la Ciudad de México 2,260 m hasta 30,000 m de altitud aproximadamente.

Para completar los 100,000 m requeridos por el código SFIT2, se utilizaron datos de la atmósfera estándar con características de una atmósfera limpia.

En la base de datos de HITRAN 2004 *versión rdrv394* (se puede bajar junto con el código de la página web NDACC-IWRG-FTIR) se encuentran todos los parámetros estudiados en la teoría que fundamenta el modelo *RAYTRACE*.

El modelo de inversión utilizado por SFIT2 asume la teoría de estimación óptima presentada en el capítulo 3. Para ello es necesario describir los siguientes factores:

- 1) El vector *a priori*  $x_a$  contiene la razón de mezcla para cada una de las 29 capas utilizadas en el modelo atmosférico.
- 2) La covarianza de  $S_a$  depende de la climatología del lugar.

Una vez recopilados los parámetros de entrada, la recuperación se realiza en un servidor Dell 2900 Poweredge con el sistema Linux-Debian y el código fue compilado con el compilador INTEL-Fortran.

## 6.2. Control de calidad

En este trabajo para la recuperación de  $\text{SO}_2$ , se cambió la versión de SFIT2 de *rdrv393* a *rdrv394*. La versión *rdrv393* compilada en Linux mostró diferentes resultados en el mismo código compilado en Windows, pero el ajuste en el

residuo fue mayor (figura 6.1). Éste fenómeno no ocurrió antes en la recuperación de CO, donde la versión *rdrv393* no mostró éste error, posiblemente por el uso de una región espectral más grande. Sin embargo, los resultados obtenidos en la plataforma *rdrv394* en linux son muy semejantes a los obtenidos en la plataforma *rdrv393* para windows.

Los resultados de la columna de SO<sub>2</sub> dependen de la función de línea, que está descrita aquí por una apodización Boxcar, y con el parametro FOV (Field Of View) que describe la divergencia del haz en el espectro. Especialmente por la resolución y la ventana espectral elegida, el FOV afecta más que cualquier otro parámetro a los resultados de columna de SO<sub>2</sub>. Su comportamiento es similar que en mediciones con paso abierto (Horrocks et al., 2001).

El modo de rastrear el sol resulta en un FOV efectivo, determinado previamente al optimizar el residuo en la recuperación del CO y que tiene un valor de 41°. Este fue adoptado para el análisis de SO<sub>2</sub> con la esperanza de que sea válido en general, pues la señal de SO<sub>2</sub> es mucho más baja y por eso no se puede optimizar la señal del residuo de la misma manera que para el CO.

Para disminuir los errores en la recuperación de la columna, suele utilizarse un análisis de la región del espectro residual (figura 6.1), donde se observa la región de absorción de 2480-2520 cm<sup>-1</sup> simulando un espectro de absorción de todos los gases activos en la región como son el NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, etc. que se muestra en la línea roja. Luego se realiza una simulación en la misma región pero sin SO<sub>2</sub> que se muestra por la línea verde. Es posible observar las regiones en donde el SO<sub>2</sub> absorbe y realizando la resta de ambas curvas, observamos una señal que se muestra de color azul y contiene información del SO<sub>2</sub>, estando por encima del nivel del ruido. Los puntos máximos de la línea azul muestran las regiones más activas del SO<sub>2</sub>.

## Sensibilidad

La sensibilidad en la recuperación del perfil vertical o de la columna total de gases atmosféricos en función de la altura depende de los parámetros de entrada y de los objetivos particulares del estudio. La matriz de sensibilidad o *Averaging Kernel* es la relación entre la cantidad recuperada y la verdadera cantidad que se encuentra en la atmósfera en función de la altura. El objetivo del presente trabajo es poder detectar una traza de SO<sub>2</sub> en movimiento dentro de la columna total de gases en la atmósfera. Utilizando el modelo de 29 capas para la altura y el control de calidad con parámetros como el valor de la columna de referencia y de la columna *a priori*. Se sustituyen en la ecuación 4.18, obteniendo la sensibilidad en función de la altura en los primeros kilómetros,

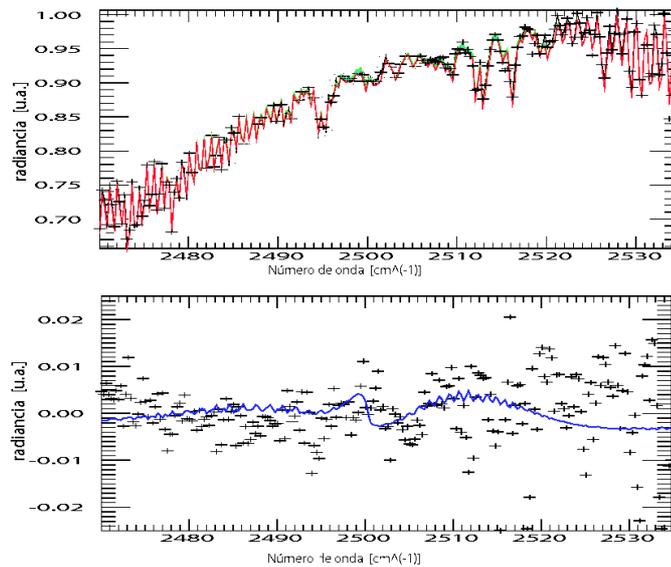


Figura 6.1: (a) Simulación de la región de absorción cercana al  $\text{SO}_2$  (línea roja), simulación de la misma región pero sin  $\text{SO}_2$  (línea verde). (b) Región donde absorbe el  $\text{SO}_2$  obtenida por la resta de la curva roja y verde.

ver la figura 6.2. Se tiene un mejor valor en la sensibilidad en la medida que ésta se aproxima al valor de la unidad en función de la altura. En la zona sombreada tenemos el rango en el que varía la capa de mezcla de la Ciudad de México.

### 6.3. Recuperación de la columna total

Una vez recuperados los perfiles del año, se obtuvieron 62 días que pasaron los filtros de datos de control de calidad y 18,052 espectros de los que se obtuvieron datos de columna que se reportan en  $\text{moléculas}/\text{cm}^2$ . Los filtros son criterios de calidad, el más importante para este trabajo es la desviación estándar (*residual*) del ajuste de los espectros que están por debajo del 0.9% y que son los que pasan el filtro. El tiempo para el análisis se llevó aproximadamente un mes en el servidor pues cada espectro recuperado se llevo un tiempo de 5 minutos. Se realizan gráficas de la columna durante el día de medición en hora local (figura 7.1a), en donde vemos que existe un comportamiento general.

El análisis para poder conocer la altura a la que se encuentra el  $\text{SO}_2$  detectado mediante su columna y poder deducir de donde proviene, implicó el

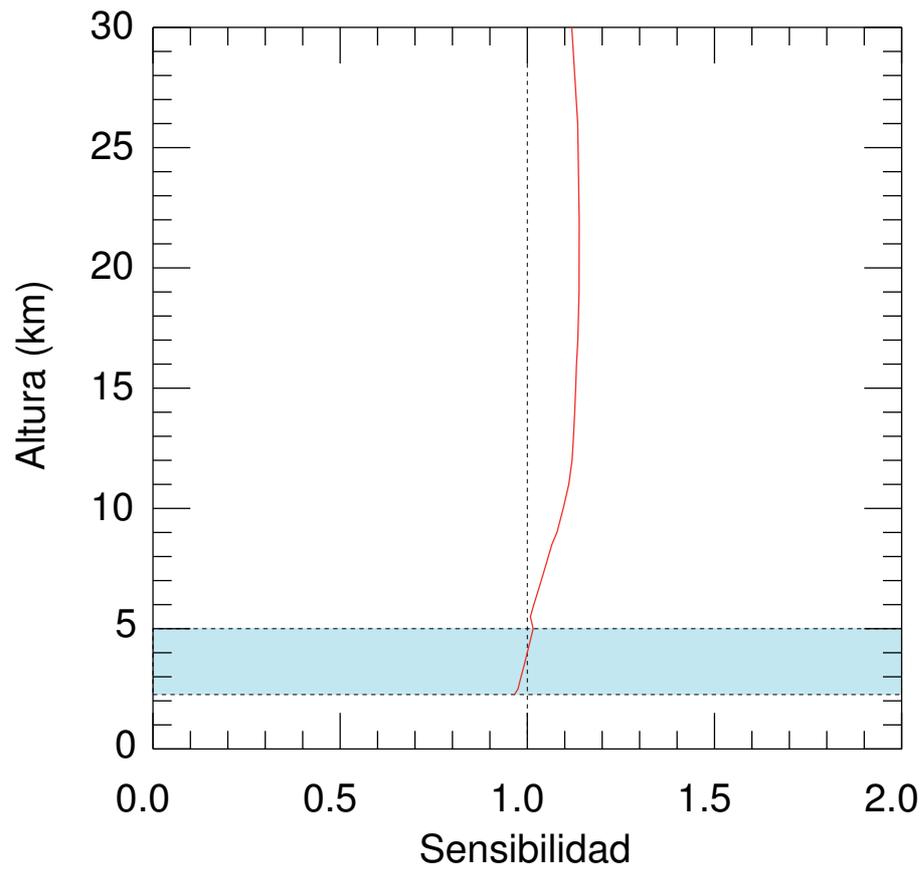


Figura 6.2: Averaging kernel obtenido con la optimización de los parámetros de entrada que resultan del *a priori* y del ruido de la medición, respectivamente. La zona en azul es la altura a la que se encuentra la capa de mezcla en la Ciudad de México.

estudio de los datos de la RAMA y los perfiles de vientos.

## 6.4. Análisis con RAMA

La Red Automática de Monitoreo Atmosférico es un subsistema del SIMAT que realiza mediciones continuas y permanentes de contaminantes atmosféricos. A partir de julio de 2011, cuenta 24 estaciones de monitoreo<sup>1</sup> colocadas en puntos estratégicos de la ZMVM y permite conocer parámetros de concentración de bióxido de azufre, entre otros gases. Los equipos de medición con los que cuenta para medir SO<sub>2</sub> es la fluorescencia pulsante, medición *in Situ* que contiene una celda con el gas que al ser irradiado con luz ultravioleta, aprovecha la propiedad fotoluminiscente del SO<sub>2</sub>. Su luz emitida se absorbe en un tubo fotomultiplicador que reporta una señal y se analiza para obtener la concentración en unidades de ppm.

Se realizó un promedio de las mediciones anuales reportadas por las 7 estaciones al sur de la ciudad que rodean nuestra estación de medición en Ciudad Universitaria, marcadas en el mapa de la figura 5.1

Se graficó para cada día del año 2008 el promedio de la concentración en superficie con respecto a la hora local para identificar un día con evento de máxima concentración de SO<sub>2</sub> (figura 7.1c).

### Estimación de la columna de SO<sub>2</sub> en la capa de mezcla

En este apartado se muestra como a partir de la concentración de SO<sub>2</sub> en superficie y la altura de la capa de mezcla obtenida en estudios anteriores de CO mediante espectroscopía FTIR<sup>2</sup>, es posible encontrar el valor estimado de la columna de SO<sub>2</sub> en la capa de mezcla y esto es posible debido a que el SO<sub>2</sub> se encuentra bien mezclado en capas inferiores y en pequeñas cantidades en la troposfera libre.

Así, la columna de SO<sub>2</sub> se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$col_{SO_2}^{ML} = \int_0^{MLH} VMR_{SO_2} \cdot \rho_{aire}(z) dz \quad (6.1)$$

<sup>1</sup><http://www.calidadaire.df.gob.mx> Hubo un cambio en el número de estaciones activas en la RAMA, tras un incremento en el número de parámetros que se miden en cada una de ellas.

<sup>2</sup>Bajo la suposición de convección en la capa de mezcla bien definida, es decir, homogénea y bien mezclada

donde MLH es la altura de la capa de mezcla,  $VMR_{SO_2}$  (Volume Mixing Ratio) es la razón de mezcla por volumen o concentración de  $SO_2$  en superficie en ppm, representada por el promedio de las 7 estaciones de la RAMA y  $\rho_{air}(z)$  representa la densidad del aire a la altitud  $z$  calculada a partir de los radiosondeos diarios reportados por el Servicio Meteorológico Nacional. De esta forma se puede obtener la representación utilizada en la gráfica 7.1b) como correlación de la columna estimada con RAMA en función de la columna obtenida mediante FTIR.

Donde se realizaron interpolaciones en los tiempos de medición con FTIR, para comparar el comportamiento de la columna estimada a partir de los datos de superficie y los resultados de columna determinados por espectroscopía FTIR.

### Corrección de Bias

Con la finalidad de realizar un análisis comparativo de la columna de  $SO_2$  en la capa de mezcla  $COL_{SO_2}^{ML}$  de la ecuación 6.1 y la columna total  $COL_{FTIR}$  desde la superficie hasta el tope de la atmósfera, medida con la técnica FTIR cuya sensibilidad es de 0 - 30 km. se realizó la correlación de ambas (figura 6.3). Si los datos de ambas columnas fueran iguales obtendríamos en la gráfica una función de identidad, pero si esta correlación se desplaza hacia el crecimiento de los datos de manera irregular, puede deberse entonces a factores dignos de ser analizados. Es claro que una recuperación de la columna con la técnica FTIR conlleva el manejo de una gran cantidad de datos que contienen incertidumbres en la medición, pero también son datos que pueden manejar una tendencia propiciada por la existencia del bióxido de azufre a capas más altas no tomadas en cuenta por la estimación a partir de los datos de superficie. En la gráfica 6.3 se muestra la correlación entre la columna calculada en la capa de mezcla mediante RAMA en función de la columna medida con la técnica FTIR. Esta gráfica nos muestra una dispersión importante de los datos, donde principalmente la mayor parte se concentra en valores entre (1E17-2E17) moléculas/cm<sup>2</sup> de columna FTIR para valores entre (0-1E17) moléculas/cm<sup>2</sup> de la columna calculada en la capa de mezcla. Esto muestra que los datos de columna total son mayores que los de columna en capa de mezcla, lo cual va de acuerdo a la hipótesis de que en capas más altas se encuentran moléculas de  $SO_2$  que viajan en la atmósfera por efecto de transporte.

Ahora bien, si se grafica la columna medida con la técnica FTIR en función de la columna calculada en la capa de mezcla mediante datos de la RAMA (figura 6.4), se espera un comportamiento donde los datos se concentren en

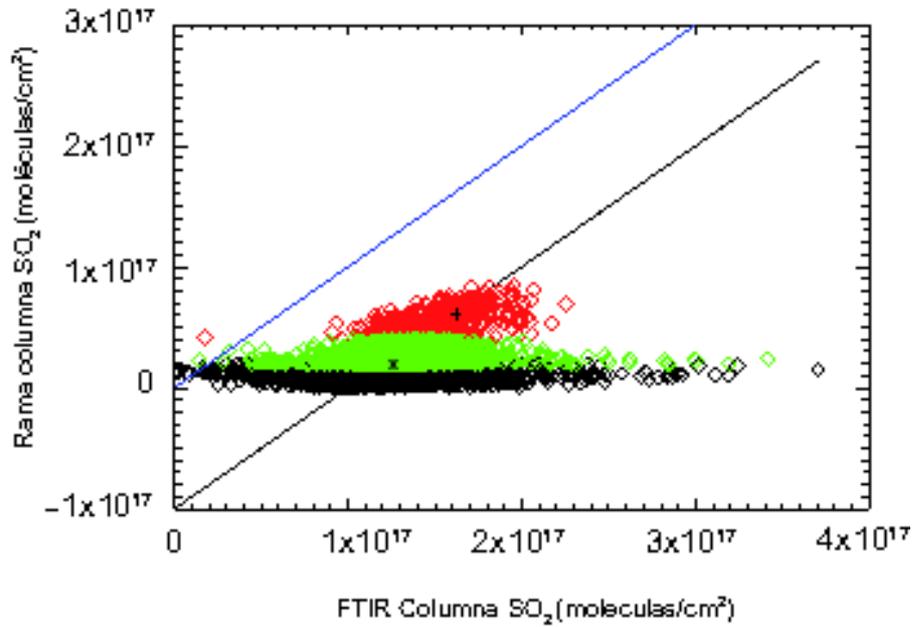


Figura 6.3: El resultado de la correlación estadística de los datos en donde se observa la dispersión respecto a la recta azul cuya pendiente es igual a la unidad, los colores (negro, verde, rojo) marcan grupos de datos con mayor a menor columna de  $\text{SO}_2$  medido por RAMA. La línea negra parece tocar el centro de los grupos de datos y muestra el bias (error sistemático) en la medición con FTIR.

valores con mayor dispersión en el eje de las ordenadas de manera que se mantienen dentro del rango  $(1\text{E}17\text{-}2\text{E}17)$  moléculas/ $\text{cm}^2$ , mientras que el eje de las abscisas varía de  $(0\text{-}2.5\text{E}16)$  moléculas/ $\text{cm}^2$ . Se muestra que la variación es mayor para la columna medida con FTIR, no sin olvidar que existe dispersión grande debido al proceso de medición y recuperación porque la razón de señal a ruido es muy baja (figura 6.1).

En la figura 6.4 se muestra una relación de las columnas FTIR y RAMA, de  $Col_{FTIR} = Col_{RAMA} + 1\text{E}17$  moléculas/ $\text{cm}^2$  porque es muy probable que para la mayoría de las mediciones la mayor parte del  $\text{SO}_2$  se incrementa en la capa de mezcla y usamos esta gráfica para hacer una corrección de bias, con la esperanza que  $Col_{RAMA}$  refleje en promedio la columna de  $\text{SO}_2$  verdadera. La columna  $\tilde{C}ol_{FTIR} = Col_{RAMA} + 1\text{E}17$  moléculas/ $\text{cm}^2$  no afecta el comportamiento relativo de un día.

También se realizó la correlación de la columna diaria para poder observar su comportamiento en los eventos individuales, para poder identificar cuando

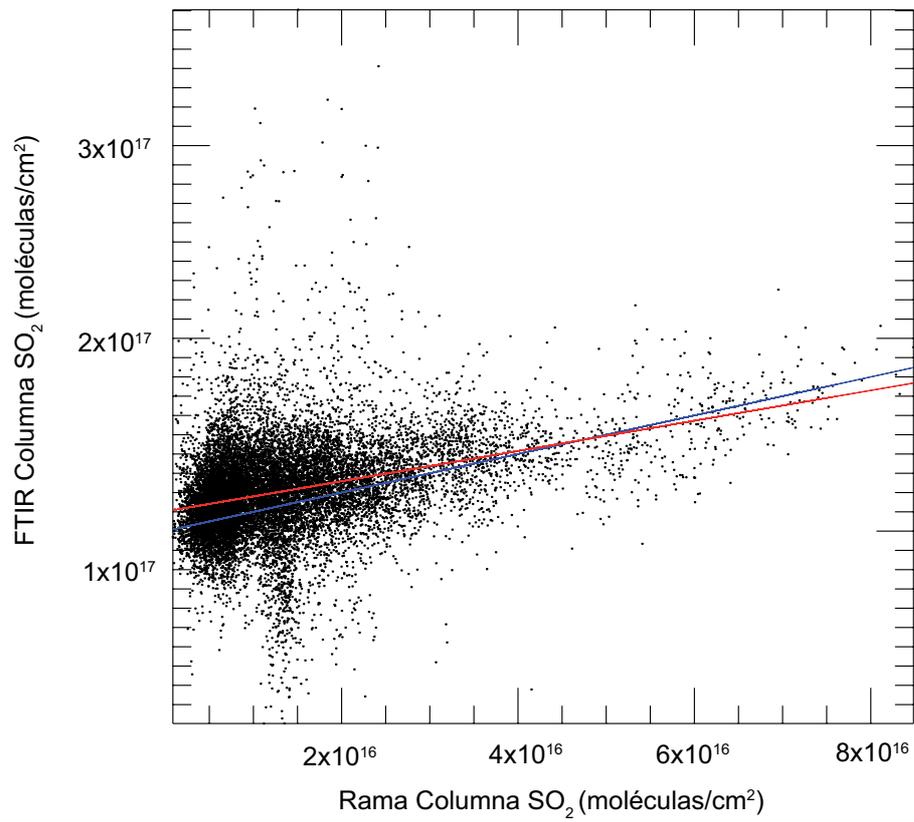


Figura 6.4: Ajuste de una recta (línea roja) y recta que describe la corrección de Bias usada (línea azul).

los datos se desplazan hacia la derecha.

# 7

## Resultados

El presente trabajo se enfoca en dos grandes actividades, a) la parte experimental descrita en el capítulo 5 incluye la realización de mediciones, mejoramiento y automatización de la medición, la contribución en la instalación de un domo nuevo, de un espectrómetro nuevo y desarrollando nuevos esquemas de medición (ver Apéndice A). La segunda actividad es, b) el análisis de espectros de la temporada 2008, cuyo objetivo fué evaluar y de ser posible extraer información sobre eventos de SO<sub>2</sub> sobre la Ciudad de México.

Los resultados del último punto es el tema fundamental de este capítulo. En el inicio no fue claro si el análisis del SO<sub>2</sub> con FTIR de absorción solar usando la resolución 0.5 cm<sup>-1</sup> iba a ser exitosa a una distancia de más de 50 km de las fuentes en estudio, al Norte y al Sur. Sin embargo, la comparación de medición con percepción remota e *in situ* resultó útil para identificar contribuciones de diferentes fuentes así como la frecuencia con que contribuye cada una de ellas en la calidad del aire de la ZMVM haciendo un estudio estadístico de las mediciones.

Las columnas recuperadas de SO<sub>2</sub> presentan una corrección de bias, pero esperamos que el nuevo espectrómetro Vertex de alta resolución (hasta 0.07 cm<sup>-1</sup>), con el observatorio nuevo y con un mejor rastreo solar (ver apéndice A), se va a reducir o eliminar completamente este error en el futuro.

Los resultados de diferentes días que se muestran en la presente sección

son clasificados a partir del análisis realizado en el capítulo anterior, con la finalidad de encontrar eventos de importancia para el transporte de  $\text{SO}_2$ .

En consecuencia, se genera una discusión sobre los argumentos que fundamentan el origen del evento medido desde el sitio de medición en la Ciudad de México. Para ello se usó como herramienta:

- i)* El comportamiento de la columna total medida con FTIR ( $COL_{FTIR}$ ).
- ii)* La columna calculada para la capa de mezcla utilizando los datos de la RAMA ( $COL_{SO_2}^{ML}$ ).
- iii)* El análisis de la dirección y la velocidad en los vientos.

En la sección 7.1 se presentan eventos atribuidos al Popocatépetl, cuyas emisiones pueden ser variables dependiendo de la actividad volcánica para el día analizado. En la sección 7.2 se presentan eventos atribuidos a la actividad industrial generada en el norte de la ZMVM, la concentración en superficie juega un papel muy importante debido a que los eventos son identificados en la capa de mezcla. En la sección 7.3 se presenta un día típico atribuido a fuentes locales en cuyo caso no muestra el comportamiento de un evento máximo en la curva del comportamiento general en la columna de  $\text{SO}_2$  a lo largo del día, además la concentración en superficie no presenta eventos muy superiores al promedio, por consiguiente no existe comportamiento interesante para este estudio.

Enfocado en el flujo de dióxido de azufre, típicamente se utilizó el comportamiento diurno en series de tiempo cortas de (FTIR, RAMA, REDMET) para asociar los eventos con las fuentes.

Como resultado del análisis de la temporada 2008, se obtuvieron 62 días y de ellos se eligieron para eventos atribuidos al volcán Popocatépetl a 13 días. Para eventos atribuidos a la zona industrial de la ZMVM se escogieron a 23 días y para eventos generados dentro de la ZMVM de emisiones locales a 4 días. Finalmente, 22 días no fueron especificados, de los cuales 19 no mostraron claramente de donde provienen, 3 días mostraron pocos datos de medición FTIR y fueron descartados. En el cuadro 7.1 se muestran los resultados obtenidos.

## 7.1. Eventos de Popocatépetl

Con la finalidad de identificar los eventos atribuidos a emisiones del volcán Popocatépetl se comienza por buscar un aumento en la columna total de  $\text{SO}_2$  medida con FTIR, mostrada en cualquier hora del día. Si se observa un aumento, mientras que la columna de  $\text{SO}_2$  en capa de mezcla y que es

Cuadro 7.1: Número de días analizados que muestran comportamiento atribuible a las fuentes de emisión estudiadas para el año 2008.

Eventos	Días analizados
Popocatépetl	13
Zona industrial	23
Emisión local	4
No especificados	22
Total	62

calculada por medio de RAMA, permanece constante y en valores menores a lo largo del día, se asume que el  $\text{SO}_2$  se encuentra arriba de la capa de mezcla.

En la figura 7.1 se muestra el estudio comparativo de un posible evento de emisión del volcán Popocatépetl para el 24 de enero de 2008. Todas las gráficas se muestran en el mismo horario local.

En 7.1a) puede observarse un aumento en la columna de  $\text{SO}_2$  entre las 12 y 14 horas en la línea roja que representa la suavización de la columna total para un promedio de datos FTIR realizado cada 30 minutos; mientras que la línea azul de la columna de  $\text{SO}_2$  en capa de mezcla permanece por debajo de la línea roja, mostrando que hay  $\text{SO}_2$  por encima de la capa de mezcla.

En la figura 7.1b) se observa la correlación entre el cálculo de la columna estimada con RAMA en función de la columna medida con espectroscopía FTIR. La línea roja es una función identidad que representa la correlación igual a 1, indicador de que los datos de la correlación son iguales. Los puntos en verde muestran la suavización de los datos de la correlación. Puede observarse en ésta figura 7.1b) un claro desplazamiento de los puntos en verde hacia la derecha, es decir, hacia valores altos de columna FTIR, lo cual se interpreta como moléculas/cm<sup>2</sup> que se encuentran en capas más altas, fuera de la capa de mezcla.

En la figura 7.1c) se observa el comportamiento de la concentración en superficie de  $\text{SO}_2$  para el mismo horario local. En las gráficas en donde las medidas tienden a disminuir indican que la capa de mezcla crece y la concentración de los gases se diluye en un mayor volúmen, debido al aumento de volumen por la temperatura en la capa de mezcla. En contraste, los datos de columna total con FTIR muestra un comportamiento contrario, aumentandose en moléculas por cm<sup>2</sup> a esa misma hora del evento analizado.

Finalmente, existe un argumento más que es digno de estudio y es la hipótesis que tiene que ver con los vientos registrados para cada ciclo diurno. En la

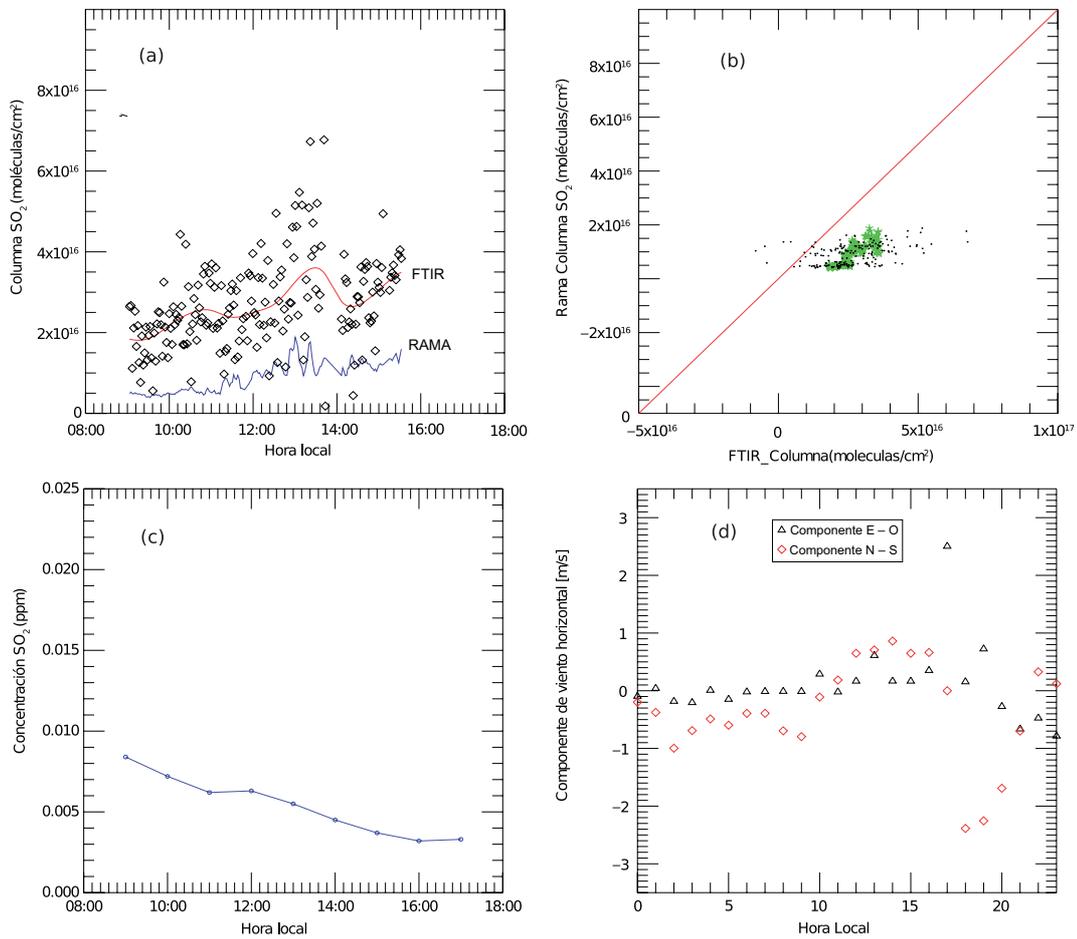


Figura 7.1: Evento en la Ciudad de México atribuido a la pluma del volcán Popocatepetl para el día 24 de enero de 2008. Todas las gráficas contienen el mismo horario local. En a) Comportamiento general de la columna de  $\text{SO}_2$  en función de la hora del día. La línea roja es la función suavizada representativo de la tendencia general con FTIR. La línea azul es la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla. b) Correlación estadística entre la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla contra columna total de  $\text{SO}_2$  medida con espectroscopía FTIR. c) Datos de concentración en superficie reportados por la RAMA. d) Análisis de velocidad y dirección de los vientos locales.

figura 7.1d) se muestra que la dirección y la velocidad de los vientos en superficie que a la hora del evento analizado que tienden a viajar hacia el Norte de la ciudad. Esto indica que los vientos vienen arrastrando gases contaminantes desde el Sur y en este caso puede llegar a ser por el volcán Popocatepetl. Se ha estudiado que el volcán conforma una importante fuente de gases críticos. contaminantes (de Foy et al., 2009).

Investigando sobre estos argumentos, dos días después durante el 26 de enero de 2008, hubo un evento semejante a éste que muestra el comportamiento descrito en la figura 7.2.

En 7.2a) tenemos un aumento significativo de la columna de SO<sub>2</sub> total con FTIR mientras los valores de la columna de SO<sub>2</sub> en la capa de mezcla permanecen en cantidades menores. A pesar de que no medimos en todo el día de forma continua, el comportamiento de las 10 a 12 h de tiempo local llama la atención a un posible evento. En 7.2b) la dispersión de la correlación muestra un claro desplazamiento hacia valores elevados de columna medida con FTIR (4E16 - 7E16) moléculas/cm<sup>2</sup>, de la suavización mostrada en verde), mientras que los valores de la columna calculada con RAMA se queda entre valores de (0 - 1E16) moléculas/cm<sup>2</sup> de la suavización. Esto puede inferir que el contaminante se encuentra en capas más altas, incluso más intenso que en el día 24 de enero. Además en la figura 7.2c) se observa que hubo un descenso de los valores de concentración en superficie durante el día, y en 7.2d) la dirección de los vientos es hacia el Norte.

Como este día 26 de enero es un fuerte candidato a transportar una pluma de bióxido de azufre en capas más altas que la capa de mezcla, es necesario estudiarlo más a fondo. Para ello, de acuerdo con (Raga et al., 1999) el efecto de transporte de un contaminante se puede observar mediante una gráfica polar del contaminante en función del ángulo del cual proviene el viento. Se grafica la rosa de vientos en función de (la razón de la columna medida FTIR entre la columna calculada con RAMA):

$$r = \frac{Col_{FTIR}}{Col_{RAMA}} \quad (7.1)$$

Matemáticamente si  $r$  es mayor que 1, quiere decir que los valores de columna medida FTIR son mayores que la columna calculada con RAMA, demostrando que el contaminante se encuentra en capas mayores que la capa de mezcla. Por el contrario sucede que para valores de  $r$  cercanos a 1 representa casos en los que el SO<sub>2</sub> medido en la columna está contenido prácticamente en su totalidad en la capa inferior de la atmósfera. La figura 7.3 muestra a  $r$

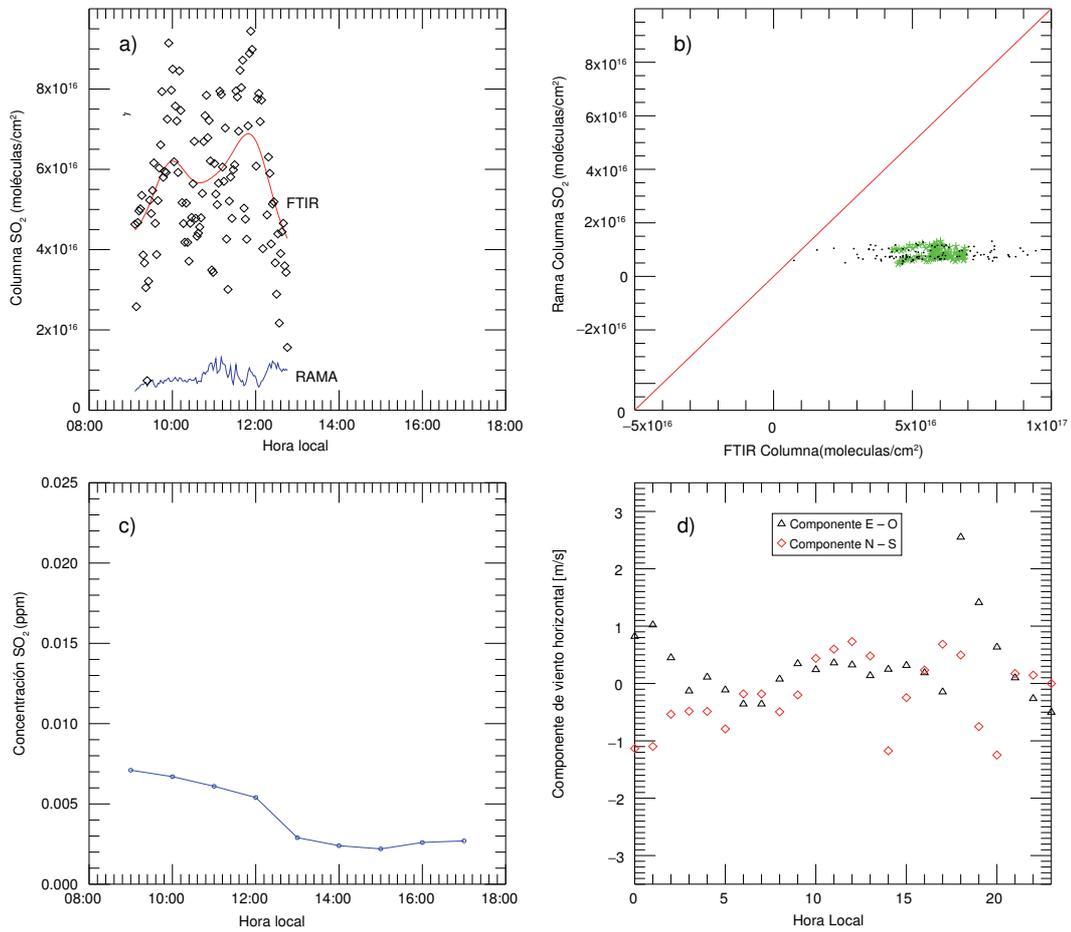


Figura 7.2: Evento en la Ciudad de México atribuido al volcán Popocatepetl. (a) Comportamiento general de la columna de SO<sub>2</sub> en función de la hora del día 26 de enero de 2008. La línea roja es la función suavizada representativo de la tendencia general FTIR. La línea azul es la columna de SO<sub>2</sub> en la capa de mezcla. b) Correlación estadística entre la columna de SO<sub>2</sub> en la capa de mezcla contra columna total de SO<sub>2</sub> medida con espectroscopía FTIR. c) Datos de concentración en superficie reportados por la RAMA. d) Análisis de velocidad y dirección de los vientos locales.

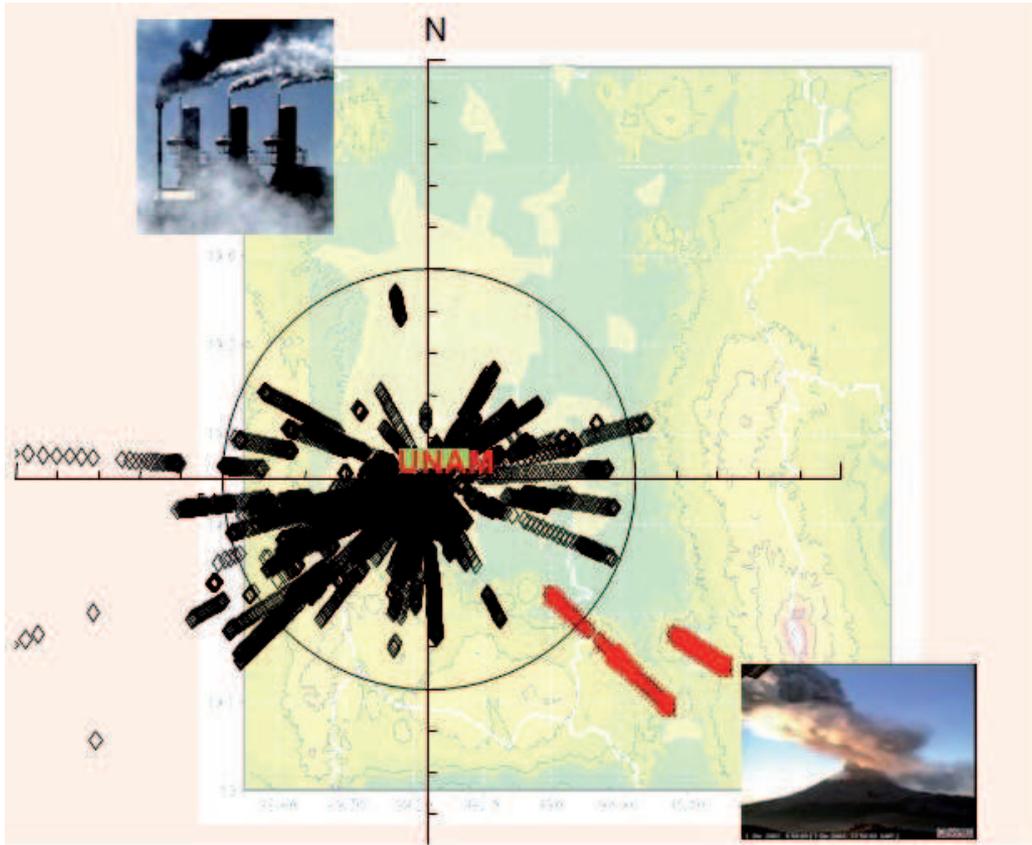


Figura 7.3: Gráfica polar de  $r = \frac{Col_{FTIB}}{Col_{RAMA}}$  en función de la dirección del viento en grados en una rosa de cuatro vientos, los puntos rojos son para el día 26 de enero de 2008, a una altitud de 5000 m snm.

con datos en un intervalo de 4 meses (noviembre de 2007 a febrero de 2008), y tenemos que los puntos más cercanos al origen van a ser eventos locales que se generan en la capa de mezcla. Sin embargo, los puntos de mayor concentración en capas altas se encuentran más alejados de dicho origen, aunado a que la magnitud y dirección de los vientos se muestra en cada cuadrante como rosa de vientos. Los puntos en rojo son los que corresponden al día 26 de febrero de 2008, atribuible a que la pluma del Popocatépetl se transportó hacia la Ciudad de México a una altitud de aprox. 5 km s.n.m.

## 7.2. Eventos industriales del Norte

La serie de tiempo y análisis de la columna de  $\text{SO}_2$  que se presenta en la figura 7.4 para el día 16 de mayo de 2008 es un evento importante candidato a ser originado en el Norte de la ZMVM.

Se observa en 7.4a) un aumento en ambas columnas de  $\text{SO}_2$  entre las 12 y 14 horas indicativo de un probable evento. La línea roja que representa la suavización de la columna total de FTIR muestra claramente un aumento así como también la línea azul del valor de la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla, presenta un máximo para la misma hora del día.

En la figura 7.4b) se observa la correlación entre la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla en función de la columna total medida con espectroscopía FTIR en la cual se muestra un equilibrio en la dispersión de los valores cercanos al 1 lo cual es indicativo de que existen más moléculas/ $\text{cm}^2$  que se encuentran en la capa de mezcla.

Otro indicativo lo tenemos en la figura 7.4c), en la cual también muestra un evento de máxima concentración en superficie para la misma hora que la figura 7.4a) reiterando que la capa de mezcla existe un aumento de  $\text{SO}_2$  para la misma hora del evento analizado. Esto en conjunto, fortalece la hipótesis que se trata de un fenómeno de transporte de gases contaminantes provenientes de la zona norte de la ZMVM.

Finalmente, en la figura 7.4d) se muestra que la dirección y la velocidad de los vientos en superficie a la hora del evento analizado tienden a ir hacia el Sur de la ciudad, lo cual es indicativo de que vienen arrastrando gases contaminantes desde el Norte provenientes de la zona industrial. Esto coincide con estudios anteriores (de Foy et al., 2009) en los que se relacionan este tipo de eventos con actividades industriales en el norte que involucran la quema de combustibles con alto contenido de azufre.

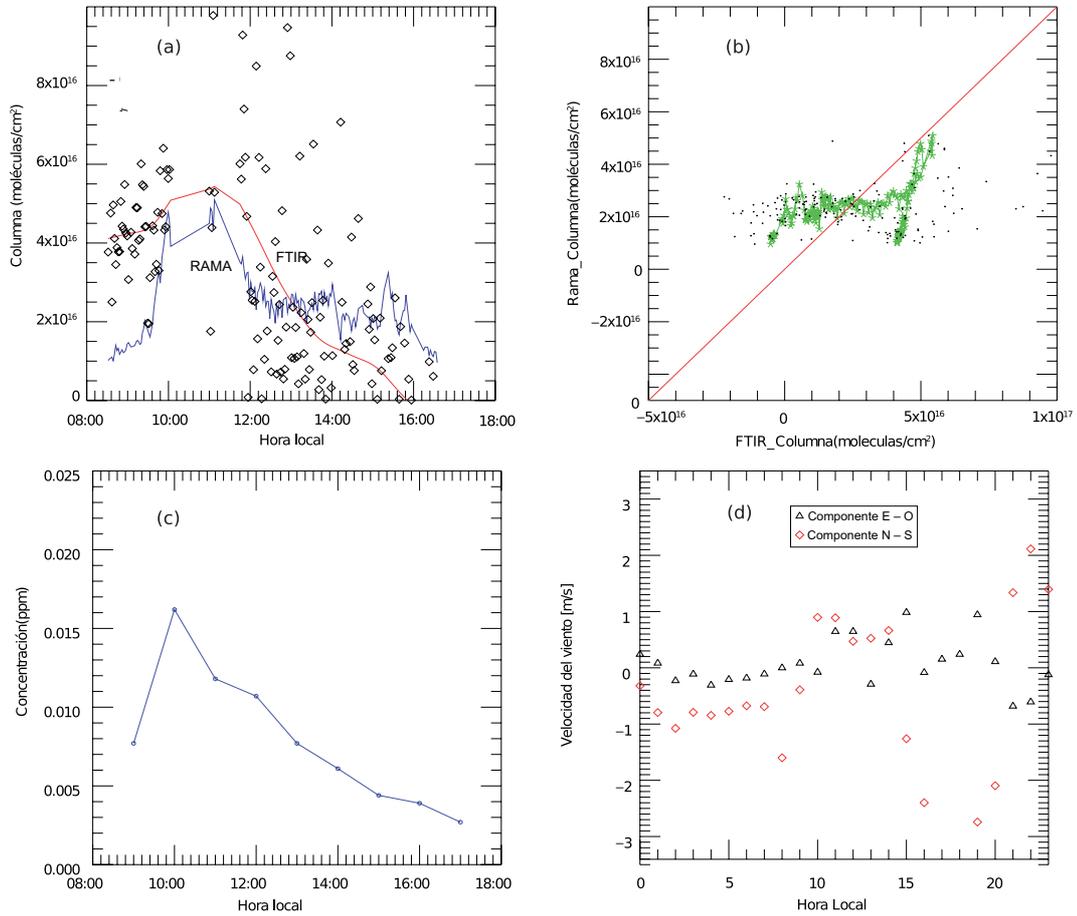


Figura 7.4: Evento en la Ciudad de México atribuido a la zona industrial del Norte de la ZMVM. a) Columna total de  $\text{SO}_2$  en función de la hora del día 16 de mayo 2008. La línea roja es la función suavizada representativo de la tendencia general FTIR. La línea azul es la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla. b) Correlación estadística entre la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla contra columna total de  $\text{SO}_2$  medida con espectroscopía FTIR. c) Datos de concentración en superficie reportados por la RAMA. d) Análisis de velocidad y dirección de los vientos locales.

### 7.3. Eventos de la Ciudad de México

En el caso de los eventos atribuidos a emisiones originadas por fuentes locales, se espera un comportamiento estable en la columna total de  $\text{SO}_2$ . Estos pueden ser caracterizados por tener capas homogéneamente distribuidas (capas bien mezcladas) o porque son eventos con niveles que se encuentran dentro de los parámetros permitidos en la Ciudad de México.

En la figura 7.5a el día 2 de junio de 2008 es candidato para eventos originados localmente en la Ciudad de México.

El ciclo diurno de la columna de  $\text{SO}_2$  medida con espectroscopía FTIR es representada en 7.5a) y se observa que no presenta un comportamiento de un evento de máximo valor de columna de  $\text{SO}_2$  a lo largo del día. En esa gráfica, la línea roja representa un promedio de datos realizado cada 30 minutos y la línea azul el valor de la columna  $\text{SO}_2$  en capa de mezcla. En la figura 7.5b) se observa el diagrama de correlación entre la columna de  $\text{SO}_2$  en la capa de mezcla en función de la columna total medida con espectroscopía FTIR, el cual muestra una dispersión cercana al valor de la ordenada al origen (0,0). Esto indica que no hay emisiones de  $\text{SO}_2$  fuertes que puedan ser detectadas con FTIR. Además en la figura 7.5c) se observa el comportamiento con baja concentración superficial congruente con la figura 7.5a) lo cual indica que desde la superficie y a cualquier altura tiende a comportarse de manera estable. Finalmente, los vientos registrados en superficie de la figura 7.5d) tienden a ir hacia el Norte de la ciudad, sin embargo en el presente trabajo no se estudió el efecto del viento a diferentes alturas para analizar el transporte de  $\text{SO}_2$  que se establece como producido localmente.

En general, del presente estudio tenemos más a eventos atribuidos a la zona industrial al Norte de la ZMVM y cuando se observaron emisiones del Popocatepetl, éstas llegan al sitio de medición muy por encima de la capa de mezcla, probablemente a la altura del volcán.

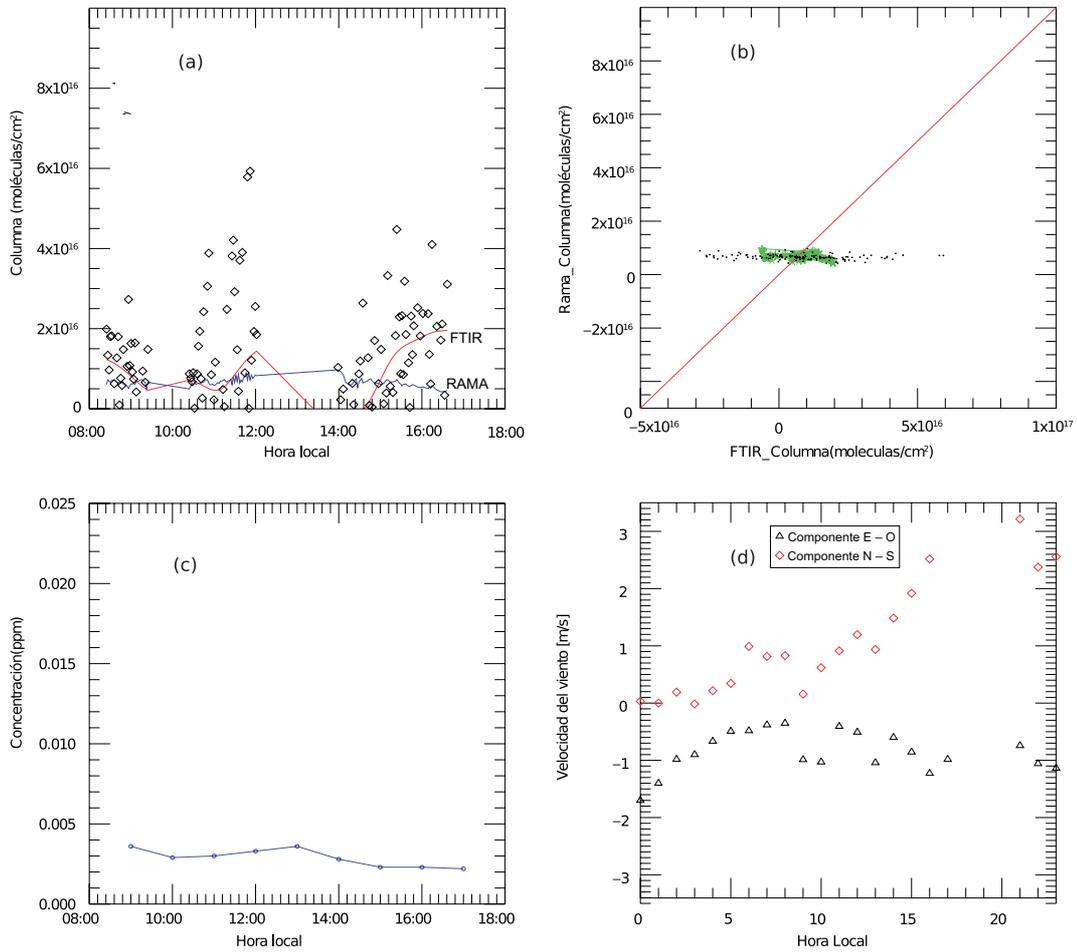


Figura 7.5: Comportamiento de las emisiones locales en la Ciudad de México. a) Columna de SO<sub>2</sub> en función de la hora del día 2 de junio de 2008. La línea roja es la función suavizada representativo de la tendencia general. La línea azul es la columna de SO<sub>2</sub> calculada mediante datos de concentración de la RAMA . b) Correlación estadística entre la columna de SO<sub>2</sub> capa de mezcla contra columna total medida con espectroscopía FTIR. c) Datos de concentración en superficie reportados por la RAMA. d) Análisis de velocidad y dirección de los vientos locales.

# 8

## DISCUSIÓN

El método de espectroscopía FTIR de absorción solar es una técnica novedosa para medir durante el día la columna de SO<sub>2</sub> sobre la Ciudad de México. En la UNAM se aplica esta técnica desde el 2007 con diversos objetivos científicos.

En la recuperación de columnas a partir de los espectros, como lo vimos en la corrección de bias, se tiene aún el cuestionamiento de que es lo que se tiene que mejorar en la simulación *Forward* para poder progresar en disminuir la dispersión de los datos.

La columna de SO<sub>2</sub> recuperada tiene un bias, el cual es corregido con la resta de una constante; y por otro lado hay una dispersión grande en la columna que limita la precisión. El origen de ambos errores de *precisión* y *random* tuvo que ser corregido para usar los resultados en este estudio. Actualmente se utiliza un espectrómetro de mayor resolución espectral y un rastreador solar mejorado, lo cual promete producir mejores resultados (ver Apéndice A).

Continuando con esta línea de investigación, las mediciones serán capaces en un futuro cercano de validar satélites así que FTIR con una moderada resolución y podrá ser una alternativa al UV-DOAS, que es más comunmente empleada.

Es posible comparar las columnas corregidas de FTIR con mediciones satelitales de OMI (Ozone Monitoring Instrument). No fué posible hacerlo para el año 2008 por falta de mediciones coincidentes con datos de OMI. Sin embargo

se pudieron comparar valores de un evento típico como  $2DU = 2 \times 2.69E16$  moléculas/cm<sup>2</sup> =  $5.0E18$  moléculas/cm<sup>2</sup> (de Foy et al., 2009). Así OMI reporta un valor de la columna vertical coincidente con los obtenidos por FTIR.

Se pudo afirmar mediante este estudio que el volcán Popocatepetl es una fuente muy importante de emisión en la región, sin embargo, se confirma que el volcán no afecta significativamente la calidad del aire en la Ciudad de México [(Grutter et al., 2008);(Rivera et al., 2009); (de Foy et al., 2009)].

Cabe destacar que existe un avance en el control de emisiones de SO<sub>2</sub>, debido a que se han tomado medidas a nivel local para reducir las fuentes y colocar la mayoría de las industrias fuera de la ZMVM. Como resultado se observa con mayor frecuencia el efecto de fuentes puntuales localizadas, donde el comportamiento en las gráficas es con forma de eventos característicos a lo largo del año.

Los eventos fueron caracterizados y destaca la singularidad que la pluma del volcán Popocatepetl, el cual se encuentra a altura mayor que la capa de mezcla y las masas de SO<sub>2</sub> provenientes de la zona industrial al norte de la ZMVM se detectaron a una altura menor, dentro de la capa de mezcla.

# 9

## CONCLUSIONES

En la presente tesis se estudió el fenómeno de contaminación por  $\text{SO}_2$  en la atmósfera de la ZMVM mediante espectroscopía solar en el IR para identificar eventos de plumas contaminantes a una altura determinada por la fuente emisora, considerando para el análisis de este fenómeno tres zonas de emisión de mayor importancia (de Foy et al., 2009): El volcán Popocatepetl en el sureste, la zona industrial al noroeste de la ZMVM y las fuentes locales producidas cerca del sitio de medición. De los resultados obtenidos al filtrar los datos son recuperados 62 días para el año 2008 donde se separaron en eventos de la fuente eventos del Popocatepetl, Zona industrial y eventos locales.

Se lograron encontrar 13 probables eventos de pluma del Popocatepetl en movimiento por encima de la estación de medición, 23 eventos provenientes de Zona industrial, 4 con emisión local y 22 aún no especificados.

Para confirmar el probable evento atribuido al Popocatepetl es necesario corroborar con los datos de vientos a la altitud aproximada del volcán. Para el día 26 de enero de 2008 fué graficado con los datos de vientos proporcionados para el intervalo de noviembre de 2007 a mayo de 2008, los cuales se graficaron en la rosa de cuatro vientos. Cabe destacar que la probabilidad de encontrar un evento de pluma de Popocatepetl pasando a una altura de aproximadamente 5000 m snm es relativamente baja para una actividad común del volcán, el cual a lo largo de la historia ha mostrado eventos importantes sobre la Ciudad de

México.

Los eventos de la zona industrial en cambio suelen ser más comunes de acuerdo con otros estudios (de Foy et al., 2008), por lo que al predominar en número en este estudio, se considera coherente. La poca cantidad de eventos locales es atribuido al estudio de la columna total aunado a los resultados del inventario de emisiones que muestra al bióxido de azufre con niveles controlados (Inventario de emisiones criterio de la ZMVM, 2008).

Debido a que resultados de la presente tesis se llevaron a cabo después del control de calidad en los espectros mediante el código SFIT2 quien del estudio de sensibilidad, resultó confiable, y cuya región estudiada para el SO<sub>2</sub> fué elegida a partir de un estudio del espectro residual que la elección fué motivada en estudios previos de (Love et al., 1998), además de que esta región está fuera de la emisión térmica.

Con esto, podemos concluir que el objetivo de la presente tesis es cumplido satisfactoriamente, destacando a la técnica FTIR, como un método confiable para detectar eventos de columna total de bióxido de azufre. Resaltando la técnica experimental de medición por percepción remota puede ser confiable como método de detección local de eventos contaminantes, que pueden ayudar a los modelos matemáticos más generales y globales de análisis.

Los parámetros de control de calidad es un aporte que puede seguirse afinando en este proyecto, como es el estudio de la forma de línea del instrumento, así como el estudio de otras temporadas haciendo un estudio comparativo con otros métodos para validar los eventos encontrados.

Por otra parte, el sistema de medición SIGIS presentó notables mejoras durante la realización por parte del equipo de espectroscopía de la UNAM, la automatización de la estación de observatorio solar, quien adquiere un equipo de alta resolución 0.07 cm<sup>-1</sup> y la consolidación de una estación de medición por encima de la capa de mezcla en Alzomoni, que nos permite medir en una atmósfera limpia además de un estudio de la pluma directa al volcán Popocatepetl.

# A

## Apéndice

El proceso de creación del nuevo observatorio solar comienza con la adquisición de una cúpula de observatorio marca *Digital Dome Works*, se realizaron modificaciones a la infraestructura del edificio 1 del Centro de Ciencias de la Atmósfera como son un agujero en la azotea de 22 cm de diámetro para dirigir un tubo de PVC hacia el exterior como se muestra en la figura A.1 fotografía 1 del collage. También se construyó la base del domo de concreto fotografía 2 del collage, puede observarse el proceso de armado del Domo donde se procedió a realizar un sistema de cableado y comunicación vía internet que pasa por un tubo de 12 cm de diámetro alterno al tubo principal. Una vez que el sistema es capaz de moverse con control remoto, se diseñó en el taller un sistema de espejos capaz de reflejar la luz al interior del tubo con la finalidad que se dirija al laboratorio. Dado que el sistema de espejos y el domo deben funcionar sincronizadamente para alimentar a los equipos de manera continua, fue necesario la programación de las partes para que funcionaran en conjunto por medio de un sistema de rastreo solar. Actualmente, se continúa trabajando en la optimización de este sistema que ha conseguido enormes avances.

En la figura A.2 se observa el esquema completo del nuevo sistema de medición con la trayectoria que sigue el haz de luz solar al penetrar por el sistema hasta el interior del laboratorio donde alimenta los espectrómetros.

Para lograr que el haz esté continuamente alimentando al equipo se cuenta



Figura A.1: Collage de figuras que representan el proceso de construcción de la nueva estación de medición

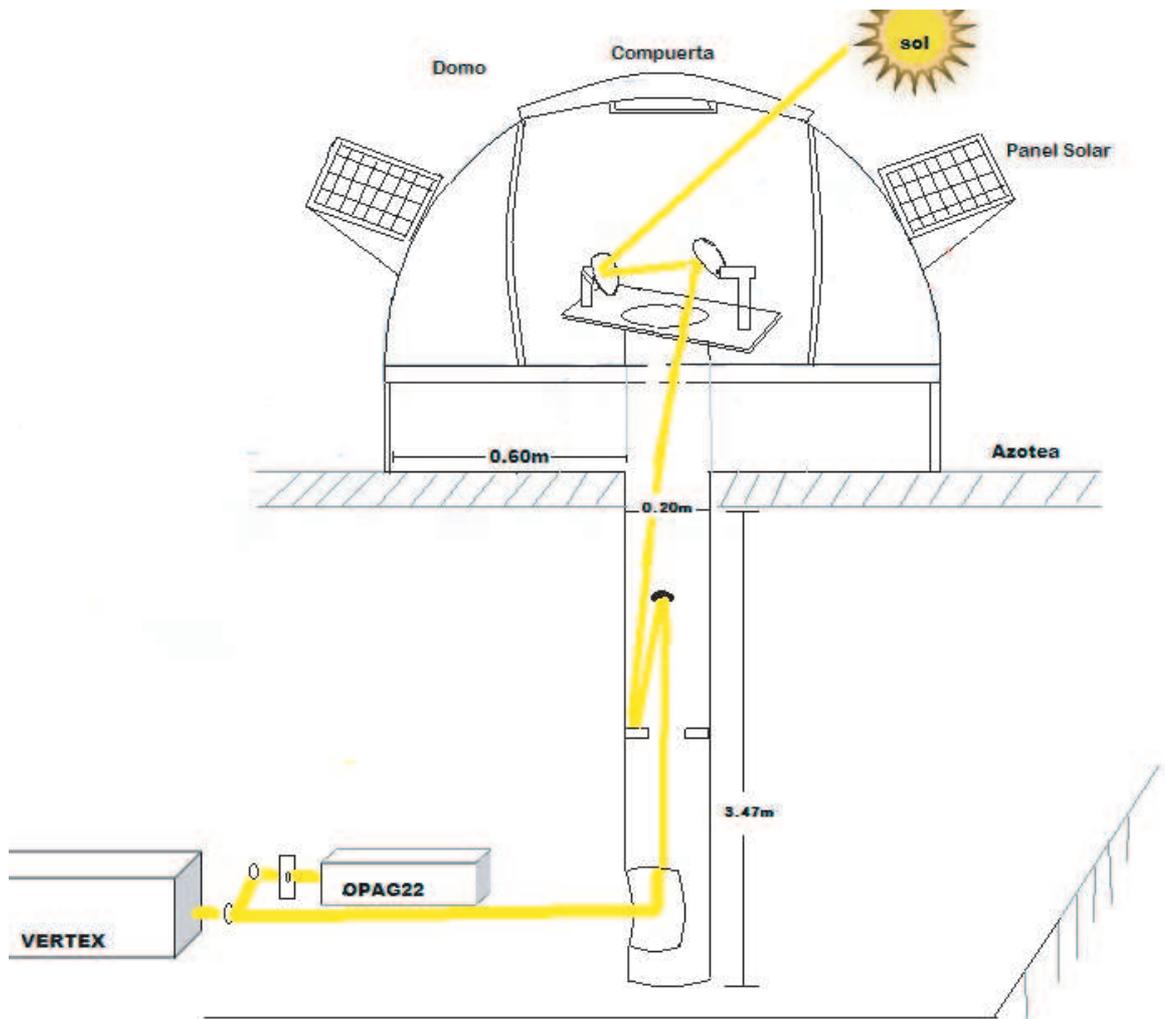


Figura A.2: Sistema de medición con Domo y seguidor solar



Figura A.3: Espectrómetro OPAG22 y VERTEX recibiendo la luz solar en el interior del laboratorio durante el proceso de medición.

con un programa de rastreador solar y otro que automatiza el movimiento del domo y funciona de la siguiente manera:

La luz solar es enfocada en un espejo, después es reflejada a otro espejo que dirige el haz hacia una cámara ubicada en la entrada del tubo, posteriormente comienza el proceso de calibración por medio de la pc, la cual captura la imagen del haz filtrado por la cámara, y procesa la señal en un software que calibra y rastrea este haz en coordinación con los espejos y se procura que mantenga relación con el programa que mueve al domo.

## A.1. Medición de espectros

Se comienzan típicamente las mediciones a las 9 de la mañana y terminan en cuanto la radiación solar se vuelve menos intensa, aproximadamente de 5 a 6 pm y donde el FOV del instrumento no puede visualizar al sol.

El observatorio solar cuyos componentes funcionan sincronizadamente por medio de programas diseñados con el propósito especial de seguir al sol durante su ciclo diurno tiene el siguiente procedimiento de medición:

Se abre el programa *Dometracker*, se conecta, entonces el domo abre una compuerta y se dirige manualmente al disco solar, momento a partir del cual el programa contiene los datos las coordenadas solares cuya función es seguirlo desde el levante hasta el poniente.

Se abre el programa *Suntracker*, se localiza el sol en la pantalla, se calibra

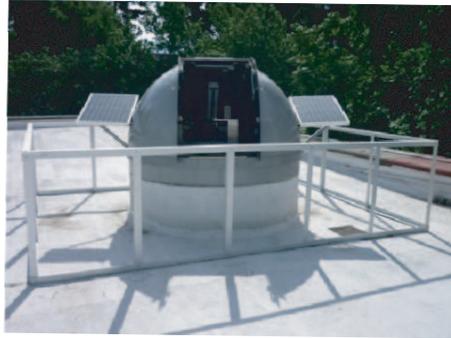


Figura A.4: Proceso de medición dirigiendo la luz solar al interior del tubo

su posición y se debe observar el sistema funcionando como en la figura A.3 y A.4.

Una vez calibrado el haz infrarrojo que penetra en el espectrómetro OPAG 22, el proceso de medición en el programa *Gedeteket* comienza a medir los espectros directamente y guardamos los espectros de ese día en tiempo universal, en una carpeta nueva con la fecha para su posterior respaldo en el servidor para su posterior análisis y recuperación.

Además diseñamos un documento que se llena diariamente y se archiva en la bitácora para futura revisión. Este documento establece una persona responsable para el día de medición que proteja al sistema en caso de lluvia y que quede cerrado y apagado durante la noche.

Desde que se utiliza la técnica FTIR se cuenta con variaciones a través del tiempo que se reportan en la siguiente tabla:

Fecha	Espectrómetro	Resolución	Infraestructura
2007-Nov.2009	Opag22	$0.5cm^{-1}$	Sigis
Dic.2009-Feb 2010	Opag22	$0.5cm^{-1}$	Dom+Track
Mar-May 2010	Vertex	$0.1cm^{-1}$	Dom+Track
May2010-Agos2010	Opag22 y Vertex	$0.5cm^{-1}$ y $0.1cm^{-1}$	Dom+Track
Agos2010-Mar2011	Vertex	$0.1cm^{-1}$	Dom+Track
Mar2011-Actual	Vertex	$0.1cm^{-1}$	Track

Cuadro A.1: Tabla que muestra el proceso de medición a partir de 2007, con la fecha, modelo de espectrómetro, resolución del espectrómetro e infraestructura utilizada durante la medición que incluye seguidor solar (*Solar Tracker*), Domo (*Dom*) y Sigis.

## Bibliografía

- Alamos National Laboratory: Mexico City Air Quality, in: Dateline los Alamos, edited by of California, U., pp. 1,3, 1997.
- Benkovitz, C., Schwartz, S., Jensen, M., and Miller, M.: Attribution of modeled atmospheric sulfate and SO<sub>2</sub> in the Northern Hemisphere for June–July 1997, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4723–4738, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/6/4723/2006/>, 2006.
- Chow, J. and Watson, J.: PM<sub>2.5</sub> carbonate concentrations at regionally representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment sites, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107, 8344, doi:10.1029/2001JD000574, 2002.
- de Foy, B., Caetano, E., Magaña, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Retama, A., Ramos, R., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2267–2288, doi:10.5194/acp-5-2267-2005, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/5/2267/2005/>, 2005.
- de Foy, B., Lei, W., Zavala, M., Volkamer, R., Samuelsson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Martínez, A. P., Grutter, M., Retama, A., and Molina, L.: Modelling constraints on the emission inventory and on vertical dispersion for CO and SO<sub>2</sub> in the Mexico City Metropolitan Area using Solar FTIR and zenith sky UV spectroscopy, *Atmospheric Chemistry & Physics*, 7, 781–801, 2007.
- de Foy, B., Fast, J. D., Paech, S. J., Phillips, D., Walters, J. T., Coulter, R. L., Martin, T. J., Pekour, M. S., Shaw, W. J., Kastendeuch, P. P., Marley, N. A., Retama, A., and Molina, L. T.: Basin-scale wind transport during the MILAGRO field campaign and comparison to climatology using cluster analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1209–1224, doi:10.5194/acp-8-1209-2008, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/8/1209/2008/>, 2008.

- de Foy, B., Krotkov, N. A., Bei, N., Herndon, S. C., Huey, L. G., Martínez, A., Ruiz-Suárez, L. G., Wood, E. C., Zavala, M., and Molina, L. T.: Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO<sub>2</sub> retrievals during the MILAGRO field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9599–9617, doi:10.5194/acp-9-9599-2009, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/9599/2009/>, 2009.
- De la Peña, L.: *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Fondo de Cultura Económica, México, 1986.
- Delgado, H., Gonzalez, L. C., and Sanchez, N. P.: Sulfur dioxide emissions from Popocatépetl volcano (Mexico): case study of a high-emission rate, passively degassing erupting volcano, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 107–120, doi:10.1016/S0377-0273(00)00280-8, 2001.
- Edgerton, S. A., Arriaga, J. L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J. E., Chow, J. C., Doran, J. C., Doskey, P. V., Elliot, S., Fast, J. D., Gaffney, J. S., Guzman, F., Hubbe, J. M., Lee, J. T., Malone, E. L., Marley, N. A., Mcnair, L. A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W. J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J. G., Whiteman, C. D., and Zhong, S.: Particulate air pollution in Mexico City: A collaborative Research Project Air, Waste Manag Assoc 49, 1999.
- Fiedler, V., Arnold, F., Schlager, H., Doernbrack, A., Pirjola, L., and Stohl, A.: East Asian SO<sub>2</sub> pollution plume over Europe; Part 2: Evolution and potential impact, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4729–4745, doi:10.5194/acp-9-4729-2009, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/4729/2009/>, 2009.
- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, 2000.
- Flores, E.: *Percepción remota de contaminantes atmosféricos mediante dos métodos espectroscópicos en la zona centro de la Ciudad de México: FTIR y DOAS*, Master's thesis, UNAM, 2003.
- Goody, R.: *Atmospheric Radiation*, Oxford University Press, 1989.
- Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R., and Ruiz-Suárez, L. G.: Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City, *Atmos. Oceanic Opt*, 2003.

- 
- Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., and Delgado-Granados, H.: SO<sub>2</sub> emissions from Popocatepetl volcano emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6655–6663, doi:10.5194/acp-8-6655-2008, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/8/6655/2008/>, 2008.
- Halmer, M.: The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 511–528, doi:10.1016/S0377-0273(01)00318-3, 2002.
- Harig, R., Matz, G., and Rusch, P.: Scanning infrared remote sensing system for identification, visualization, and quantification of airborne pollutants, Tech. rep., Society of Photo Optical Instrumentation Engineers SPIE Conference Series, 2002.
- Hase, F., T., B., and Paton Walsh, C.: Analysis of the Instrumental Line Shape of High-Resolution Fourier Transform IR Spectrometers with Gas Cell Measurements and New Retrieval Software, *Applied Optics*, 38, 3417–3422, doi:10.1364/AO.38.003417, URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-38-15-3417>, 1999.
- Hedley, A. J., Wong, C. M., Thach, T. Q., Ma, S., Lam, T., and Anderson, H. R.: Cardiorespiratory and all cause mortality after restrictions on sulphur content of fuel in Hong Kong an intervention study, *Lancet*, 360, 1646–52, 2002.
- Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. II of *II Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*, 2 edn., 1991.
- Horrocks, L. A., Oppenheimer, C., Burton, M. R., Duffell, H. J., Davies, N. M., Martin, N. A., and Bell, W.: Open-path Fourier transform infrared spectroscopy of SO<sub>2</sub>: An empirical error budget analysis, with implications for volcano monitoring, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 106, 27 647–27 660, doi:10.1029/2001JD000343, 2001.
- INEGI: Resultados 2010 de los Estados Unidos Mexicanos, Tech. rep., Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2010.
- Informe de la calidad del aire en la ZMVM: 1990 - 2007. Estado y tendencias: Tech. rep., Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Dis-

- trito Federal, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, URL <http://www.sma.df.gob.mx/>, 2008.
- Inventario de emisiones criterio de la ZMVM: Tech. rep., Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, URL <http://www.sma.df.gob.mx/>, 2008.
- Inventario de Emisiones Gases de Efecto Invernadero: Tech. rep., Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, URL <http://www.sma.df.gob.mx/>, 2006.
- Iqbal, M.: An introduction to solar radiation, Academic Press Canada, 1983.
- Jensen, E. J., Pfister, L., Bui, T., Lawson, P., and Baumgardner, D.: Ice nucleation and cloud microphysical properties in tropical tropopause layer cirrus, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1369–1384, doi:10.5194/acp-10-1369-2010, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/10/1369/2010/>, 2010.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., N. M. Donahue, A. S. H. P., Q. Zhang, J. H. K., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. D., Ulbrich, I. M., Robinson, A. P. G. A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, in: *Nature*, p. 1495 a 1512, doi:10.1126/science.1180353, 2009.
- Jos G. Olivier, J., Berdowski, J., Peters, J., Bakker, A., Visschedijk, J., and J., J.: Aplicaciones de EDGAR including a description to EDGAR 3.2 reference database with trend data for 1970 a 1995, Tech. rep., National Institute For Public Health And The Environment, 2002.
- Kvetoslav, R.: Aerosol chemical processes in the environment, CRC Press, 2000.

- Laidlaw, W. G.: Introduction to Quantum Concepts in Spectroscopy, Mc Graw Hill, 1970.
- Liepert, B. G.: Observed reductions of surface solar radiation at sites in the United States and worldwide from 1961 to 1990, Geophysical Research Letters, 29, 100 000–1, doi:10.1029/2002GL014910, 2002.
- Love, S. P., Goff, F., Counce, D., Siebe, C., and Delgado, H.: Passive infrared spectroscopy of the eruption plume at Popocatepetl volcano, México, Nature, 396, 563–567, 1998.
- Molina, L. and Molina, M.: Air Quality in the Mexico Megacity, Academic Publishers, 2002.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 8697–8760, doi:10.5194/acp-10-8697-2010, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/10/8697/2010/>, 2010.
- Mori, T., Sato, M., Simoike, Y., and Notzu, K.: High  $SiF_4/HF$  ratio detected in Satsuma-Iwojima volcanos plume by remote FT-IR observation, Earth Planets Space, 54, 249–256, doi:Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data Sistem, URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/2002EP26S...54..249M>, 2002.
- Mulhia, A.: Notas de Solarimetría, Instituto de Geofísica UNAM.
- Newell, R. E., Thouret, V., Cho, J. Y., Stoller, P., Marengo, A., and Smit, H.: Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere, Nature, 398, 316–319, doi:10.1038/18642, 1999.
- Nickerson, C.E. and Sosa, G., Hochstein, H., McCaslin, P., Luke, W., and Schanot, A.: Measurements of Mexico City air pollution by a research aircraft, Atmospheric Environment, 1992.
- Notholt, J.: FTIR measurements of HF, N<sub>2</sub>O and CFCs during the Arctic polar night with the moon as light source, subsidence during winter 1992/93, Geophysical Research Letters, 21, 2385–2388, doi:10.1029/94GL02351, 1994.

- OMS: WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Tech. rep., World Health Organization, 2005.
- Ortega, I.: Espectroscopía FTIR de absorción solar y lunar para la determinación en columna de CO en la capa de mezcla en la Ciudad de México, Master's thesis, UNAM, 2009.
- Pachauri, R. K. y Reisinger, A.: Cambio climático 2007. Informe de síntesis, Tech. rep., Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático 2008, Ginebra Suiza, URL [PCC-Sec@wmo.int](mailto:PCC-Sec@wmo.int), último acceso nov2010, 2007.
- Perry, K., Cahill, T., Schnell, R., and Harris, J.: Long-range transport of anthropogenic aerosols to the National Oceanic and Atmospheric Administration baseline station at Mauna Loa Observatory, Hawaii, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104, 18 521–18 534, doi:10.1029/1998JD100083, 1999.
- Piketh, S. J., Swap, R. J., Maenhaut, W., Annegarn, H. J., and Formenti, P.: Chemical evidence of long-range atmospheric transport over southern Africa, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107, 4817, doi:10.1029/2002JD002056, 2002.
- Raga, G. B., Baumgardner, D., Kok, G., and Rosas, I.: Some aspects of boundary layer evolution in Mexico City, *Atmospheric Environment*, 33, 5013–5021, doi:DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00191-0, 1999.
- Ramaswamy, V., Chanin, M., Angell, J., Barnett, J., Gaffen, D., Gelman, M., Keckhut, P., Koshelkov, Y., Labitzke, K., Lin, J., O'Neill, A., Nash, J., Randel, W., Rood, R., Shine, K., Shiotani, M., and Swinbank, R.: Stratospheric temperature trends Observations and model simulations, *Reviews of Geophysics*, 39, 71–122, doi:10.1029/1999RG000065, 2001.
- Requena, A. y Zuñiga, J.: Espectroscopía, Pearson Education, Madrid España, 2004.
- Rinsland, C.: Atmos/atlas 3 Infrared Profile Measurements of Trace Gases in the November 1994 Tropical and Subtropical Upper Troposphere, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 60, 891–901, doi:10.1016/S0022-4073(98)00092-2, 1998.
- Rivera, C., Sosa, G., Woehrschimmel, H., de Foy, B., Johansson, M., and Galle, B.: Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> during

- the MCMA 2006 field campaign using a Mini-DOAS system, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9, 5153–5176, 2009.
- Rodgers, C.: Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14, 609, 1976.
- Rodgers, C. D.: *Inverse Methods For Atmospheric Sounding*, Word Scientific, 2000.
- Salby, M.: *Fundamentals of Atmospheric Physics*, Academic Press, Boulder Colorado, 1996.
- Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Jayne, J. T., Mortimer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson, K. S., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Cardenas, B., Bernabé, R. M., Márquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Leshner, R., Shirley, T., and Jimenez, J. L.: Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 925–946, doi:10.5194/acp-6-925-2006, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/6/925/2006/>, 2006.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons., 2006.
- Shaw, W. J., Pekour, M. S., Coulter, R. L., Martin, T. J., and Walters, J. T.: The daytime mixing layer observed by radiosonde, profiler, and lidar during MILAGRO, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 15 025–15 065, doi:10.5194/acpd-7-15025-2007, URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/7/15025/2007/>, 2007.
- Siebe, C., Abrams, M., Macías, J. L., and Obenholzner, J.: Repeated volcanic disasters in Prehispanic time at Popocatepetl, central Mexico: Past key to the future?, *Geology*, 24, 399, doi:10.1130/0091-7613(1996)024<0399 RV-DIPT 2.3.CO2>, URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1996Geo24.399S>, provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System, 1996.
- Stremme, W., Ortega, I., and Grutter, M.: Using ground-based solar and lunar infrared spectroscopy to study the diurnal trend of car-

- bon monoxide in the Mexico City boundary layer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8061–8078, doi:10.5194/acp-9-8061-2009, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/8061/2009/>, 2009.
- Whiteman, C., Zhong, S., Bian, X., Fast, J., and Doran, J.: Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican plateau, 105, 10 081–10 102, doi:10.1029/2000JD900039, 2000.