

Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencias de la Tierra Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático

Evaluación de Inventarios de CO_2 en la Ciudad de México

$T \to S \to S$

que para optar por el grado de

Maestra en Ciencias de la Tierra

PRESENTA: Sandra Porras Reza

Director de Tesis: Dr. Michel Grutter de la Mora Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático

Ciudad Universitaria, CDMX (Octubre, 2023)



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.

Agradecimientos

"El conocimiento es la luz que disipa las sombras del sinsentido"

Agradezco a todas las personas que me han acompañado en este camino, en especial al Dr. Michel Grutter que me ha brindado enseñanzas y oportunidades invaluables durante todo el proceso de mi formación. A mi familia y amigos que han sido un refugio de calma y claridad. Agradezco especialmente a María Eugenia González, Omar López, Alejandro Bezanilla y Thania Arredondo que participaron en la puesta en marcha de la red de sensores de CO_2 en la Ciudad de México, así como a los Drs. Michel Ramonet y Olivier Laurant del LSCE en Francia. También agradezco al Dr. Agustín García Reynoso por haber participado en mi comité tutoral y aportado con las simulaciones y a todo el personal de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) por mantener en funcionamiento los instrumentos de referencia en las estaciones UNAM y Altzomoni. Este trabajo fue posible gracias a una beca de posgrado del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) y del financiamiento a través de dos proyectos de investigación: Conacyt-ANR No. 290589 y SECTEI No 190/2021.

Índice general

1.	Introducción		
	1.1.	Planteamiento del problema	3
	1.2.	Justificación	4
	1.3.	Objetivos	4
2.	Mai	rco teórico	5
	2.1.	Balance radiativo	5
	2.2.	Cambio climático	6
	2.3.	Calentamiento global	8
		2.3.1. Efectos del cambio climático antropogénico	9
	2.4.	Contexto urbano del CO_2	10
	2.5.	El CO ₂ en la Ciudad de México	11
3.	Mee	lición directa de CO ₂	14
3.	Meo 3.1.	lición directa de CO_2 Base teórica	14 14
3.	Me 3.1. 3.2.	dición directa de CO ₂ Base teórica Técnica NDIR	14 14 16
3. 4 .	Med 3.1. 3.2. Met	dición directa de CO ₂ Base teórica Técnica NDIR	 14 14 16 18
3. 4 .	Med 3.1. 3.2. Met 4.1.	dición directa de CO ₂ Base teórica Técnica NDIR Codología Estructura y funcionamiento del prototipo	 14 14 16 18 19
3.	Med 3.1. 3.2. Met 4.1. 4.2.	dición directa de CO2 Base teórica Técnica NDIR Sodología Estructura y funcionamiento del prototipo Flujo de datos	 14 14 16 18 19 25
3.	Med 3.1. 3.2. Met 4.1. 4.2. 4.3.	dición directa de CO2 Base teórica Técnica NDIR Codología Estructura y funcionamiento del prototipo Flujo de datos Desempeño general de los prototipos	 14 14 16 18 19 25 25
3.	Med 3.1. 3.2. Met 4.1. 4.2. 4.3.	dición directa de CO2 Base teórica Técnica NDIR Codología Estructura y funcionamiento del prototipo Flujo de datos Desempeño general de los prototipos 4.3.1. Alimentación eléctrica	 14 14 16 18 19 25 25 26
3.	Med 3.1. 3.2. Met 4.1. 4.2. 4.3.	dición directa de CO2 Base teórica Técnica NDIR Codología Estructura y funcionamiento del prototipo Flujo de datos Desempeño general de los prototipos 4.3.1. Alimentación eléctrica 4.3.2. Sistema neumático	 14 14 16 18 19 25 25 26 26
3.	Med 3.1. 3.2. Met 4.1. 4.2. 4.3.	dición directa de CO ₂ Base teórica	 14 14 16 18 19 25 25 26 26 29

		4.3.5. Temperatura		30
		4.3.6. Línea base del CO_2		31
	4.4.	4. Control de calidad		33
	4.5.	5. Calibración de los prototipos		33
		4.5.1. Tiempo		34
		4.5.2. Error		34
		4.5.3. Modelos de regresión lineal		35
		4.5.4. Deriva instrumental		36
	4.6.	6. Modelo WRF-chem		37
5. Implementación de la red de monitoreo				38
	5.1.	1. Área de estudio		38
		5.1.1. Descripción de los sitios de monitoreo		38
6.	\mathbf{Res}	esultados		42
	6.1.	1. Calibración de sensores		42
		6.1.1. Merci07-FAC		42
		6.1.2. Merci12-NEZ		47
		6.1.3. Merci13-LLA		52
		6.1.4. Merci14-TECA		57
		6.1.5. Merci15-MPA		62
	6.2.	2. Tendencia y estacionalidad		68
	6.3.	3. WRF-Chem vs. mediciones in situ		68
		6.3.1. Altzomoni		68
		6.3.2. UNAM		69
		6.3.3. FAC		72
		6.3.4. NEZ		73
		6.3.5. LAA		74
		6.3.6. TECA		74
		6.3.7. MPA		77
7.	Con	onclusiones y recomendaciones		80

Referencias

82

A. Modelo

A.1. Facultad de Estudios Superiores Acatlán (FAC)	86
A.2. ICAyCC (UNAM)	87
A.3. Nezahualcóyotl (NEZ)	88
A.4. Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA)	89
A.5. Tecámac (TECA)	90
A.6. Milpa Alta (MPA)	91

86

Resumen

En este proyecto se realizó una evaluación del inventario de emisiones de CO_2 para la Ciudad de México a través de la comparación entre valores observados y las concentraciones que resultan de una simulación con las emisiones establecidas en del inventario. Las observaciones se obtuvieron al implementar una red de monitoreo con cinco sistemas de microsensores de CO₂, que funcionan mediante la técnica de Infrarrojo No Dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés), instalados en puntos estratégicos de la zona metropolitana. Se aprovechó la infraestructura de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del Gobierno de la Ciudad de México, específicamente de las siguientes estaciones: Milpa Alta (MPA), Nezahualcóyotl (NEZ), Vallejo (LAA), Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM (CCA), Facultad de Estudios Superiores Acatlán (FAC) y además se estableció un sitio alterno de mediciones en Tecámac (TECA) al norte de la Ciudad. Los instrumentos instalados fueron ensamblados en el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAyCC) de la UNAM y calibrados utilizando como instrumento de referencia un Espectrómetro de Extinción Anular en Cavidad (CRDS, por sus siglas en inglés) de la marca Picarro, modelo G2401. Los instrumentos se calibraron entre el 2021 y 2022; las mediciones en campo analizadas en este trabajo de investigación corresponden a tres meses del año 2022: mayo, julio y noviembre.

De este trabajo se obtuvieron dos resultados importantes. Primero, se concluye que es posible establecer una red de monitoreo de CO_2 , utilizando la tecnología de microsensores de costo intermedio, en un entorno urbano como es la Ciudad de México. Esto se logró a través de la implementación de un tanque de seguimiento y una rigurosa caracterización de los equipos basada en regresiones lineales múltiples con datos de temperatura del aire, humedad relativa y presión. El desempeño de los prototipos analizados se evaluó a través de la raíz del error cuadrático medio (RMSE) como medida de la incertidumbre de las mediciones, el cual se mantuvo por debajo de los 5 ppm. Este valor es mucho menor a la oscilación diurna y estacional inclusive para las estaciones con una menor influencia de las actividades humanas (p.ej. MPA).

El segundo resultado importante se obtuvo al comparar los datos obtenidos en las estaciones

de la red con las simulaciones de un modelo de transporte en 3D (WRF-Chem) con una resolución de 3 km, prescrito con mapas de emisiones de CO_2 y obtenidas del inventario de gases de efecto invernadero de la Ciudad de México y zona metropolitana del año 2016. Al obtener promedios de los perfiles diurnos de CO_2 ya corregidos para calcular su variabilidad y amplitud en el día, se observó que el modelo, que utiliza los datos del inventario de emisiones, reproduce adecuadamente las concentraciones en las estaciones localizadas en la parte más central de la zona urbana, pero no la variación diurna en estaciones cercanas a las laderas que rodean la Ciudad de México. Por otra parte, se identificó que en la estación TECA, cercana al nuevo aeropuerto Felipe Ángeles, el modelo subestima las emisiones por al menos 40 ppm, esta subestimación sugiere que las emisiones no están bien caracterizadas en regiones periurbanas de rápido crecimiento y refuerza el potencial que ofrece esta red de microsensores para evaluar la distribución espacial de fuentes y sumideros, particularmente en condiciones de cambios acelerados en los procesos de urbanización, y representa una valiosa herramienta para mejorar el inventario.

Capítulo 1

Introducción

Las ciudades son consideradas como factores clave ante el cambio climático, tanto por la población y el poder político que concentran, como por los patrones de consumo que las caracterizan. En el reporte más reciente (AR6) del Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) se identifica a los asentamientos urbanos y su expansión como factores centrales tanto de las tendencias de incremento de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) como de su mitigación a escala global (Lwasa et al., 2022). Se estima que la porción de GEI de origen urbano ha pasado de constituir un 62% de las emisiones globales en 2015 a un 67-72% en 2020; en la región de Latinoamérica y el Caribe, el incremento estimado va del 55% al 66% en el mismo periodo (Lwasa et al., 2022).

Como consecuencia de lo anterior, las ciudades representan áreas de enfoque en los esfuerzos de reducción de emisiones y la gestión del carbono para la verificación y cumplimiento de políticas nacionales e internacionales relacionadas a estas problemáticas (Baker et al., 2006; Rosenzweig et al., 2010). A pesar de que, por lo general, son las autoridades correspondientes quienes se encargan de garantizar la calidad del aire que se respira en la ciudades (Pareja et al., 2012), los ciudadanos también tenemos una responsabilidad de buscar reducir las emisiones de compuestos contaminantes a través de hábitos que favorezcan la conservación de los recursos y del medio ambiente.

En este contexto, la cuantificación oportuna y exhaustiva de las emisiones de GEI en las ciudades adquiere una gran importancia. Las políticas públicas de mitigación de los efectos del cambio climático serán más efectivas en la medida en la que la representación de las fuentes y sumideros de GEI en la ciudad sea más certera espacialmente, y su dinámica sea mejor entendida.

Particularmente, en la Ciudad de México que concentra el 19 % de la población del país, se genera una gran cantidad de contaminantes y gases de efecto invernadero, asociados a las

actividades industriales y la alta demanda de transporte, siendo el bióxido de carbono uno de los más importantes por su contribución al calentamiento global. Así, la medición directa de CO_2 y la caracterización de las emisiones urbanas y de fuentes puntuales son importantes para la validación de estimaciones en los inventarios, así como, para esquemas y propuestas de reducción de emisiones (Sparks y Toumi, 2010).

Los inventarios de emisiones —y los modelos en los que se emplean— siguen siendo la herramienta principal de cuantificación y análisis de emisiones de GEI para gobiernos, organizaciones y empresas. Los inventarios se basan en catálogos detallados de datos de actividad y factores de emisión en los diferentes sectores responsables de las emisiones y consumos de GEI, directos e indirectos, que son después agrupados por sector y aún por jurisdicción política, y a los cuales se asocia un nivel de incertidumbre (SEDEMA, 2021; Gobierno de México, 2022). La elaboración de un inventario exhaustivo es una labor compleja y lenta, que 1) generalmente carece de una validación independiente, y 2) por su naturaleza es incapaz de reflejar la dinámica en la distribución de las fuentes y sumideros en una ciudad en un momento dado, particularmente cuando los procesos de expansión urbana son acelerados. Por estas razones, ha surgido interés en los últimos años en un monitoreo directo de la atmósfera urbana, que capture los cambios en los gradientes de concentración de GEI en la superficie y que sirva como un instrumento de validación externa de los inventarios de emisiones.

Diversos estudios previos dan cuenta de la factibilidad del desarrollo, instalación y operación de sistemas de microsensores $(S\mu S)$ de costo bajo a moderado aplicados al monitoreo de CO_2 atmosférico, con resultados variados pero alentadores: En la ciudad de Oakland, California, el proyecto BEACO2N (Berkeley Environmental Air-quality & CO₂ Network) comprende una red densa de 50 nodos (26 iniciales) de medición de CO_2 , además de otros parámetros de calidad del aire a nivel de superficie (Shusterman et al., 2016; Kim et al., 2018). Los nodos se encuentran separados entre sí por distancias máximas de 2 km. La red BEACO2N es capaz de mostrar diferencias significativas en el ciclo diurno de la concentración de CO_2 de nodo a nodo, que no son capturadas de manera adecuada por los modelos de transporte atmosférico (Shusterman et al., 2016). A pesar del uso de sensores comerciales de costo relativamente bajo, la red consigue una reducción considerable del error estimado de las mediciones. En conjunto, la incertidumbre del promedio semanal de la concentración de CO_2 de los sensores BEACO2N para el área urbana es $<\!2\,\%,$ una mejora sustancial comparada con el 10- $25\,\%$ de incertidumbre estimada en otras ciudades para redes de 10 sensores de alta calidad, pero cuya mayor separación espacial resulta en un mayor error asociado al modelo de transporte atmosférico entre sensores (Shusterman et al., 2016).

En Suiza, la red Carbosense consiste en una combinación de siete instrumentos de referencia, 20 dispositivos de costo intermedio (similares a los descritos en este documento) y 300 microsensores de bajo costo distribuidos en todo el país, con énfasis especial en las ciudades de Zurich y Ticino (Müller et al., 2020). El estudio encuentra que los sensores de menor costo son inestables, requieren calibraciones frecuentes contra los analizadores comerciales de referencia y correcciones de la deriva instrumental. No obstante, son capaces de capturar las variaciones locales de la concentración de CO_2 en una amplia variedad de condiciones ambientales, si bien no resultan útiles en la detección de tendencias de largo plazo y otras variaciones de menor escala (Müller et al., 2020).

Arzoumanian et al. (2019) caracterizaron el desempeño de sensores de idéntico fabricante y modelo a los reportados aquí, con un objetivo de repetibilidad de las mediciones a largo plazo de 1 ppm, en el área de París, Francia. Considerando este objetivo de estabilidad estricto, los resultados indican que estos sensores deben ser calibrados a intervalos regulares (6 semanas) usando gases de calibración para contrarrestar la deriva instrumental, o bien co-localizarse con el instrumento de referencia durante una semana aproximadamente, cada 45 días, sin necesidad de gases. Empleando esta estrategia, los errores residuales no rebasan el objetivo establecido, demostrando la factibilidad de estos sensores en la construcción de redes urbanas de monitoreo de CO_2 .

En el presente trabajo se reporta la construcción, instalación y funcionamiento de un conjunto de S μ S empleados en el monitoreo de la fracción molar (término que de aquí en adelante será simplificado a concentración) de CO₂ en la atmósfera superficial de la Ciudad de México; así como los resultados de la comparación entre estas mediciones y las simulaciones del modelo de transporte WRF-chem, prescrito con datos provenientes del inventario de emisiones de 2016 (García-Reynoso et al., 2018).

1.1. Planteamiento del problema

Las fuentes de datos más comunes para la gestión de emisiones a escala urbana son los inventarios de emisiones, sin embargo, tienen un alto nivel de incertidumbre pues son actualizados con poca frecuencia y pueden construirse con metodologías que varían en el tiempo. Así mismo, para su realización sólo se consideran las fuentes y sumideros locales sin tener en cuenta la heterogeneidad de las superficies urbanas y la distribución espacial de las fuentes de GEI. Aunado a esto, la distribución temporal de los GEI es muy variable debido a que la atmósfera de una ciudad también puede estar influenciada por fuentes foráneas que afectan su calidad del aire y que no son consideradas en un inventario ya que se originan fuera de los límites de la ciudad. Lo anterior resalta la importancia de la medición directa y la caracterización de las emisiones urbanas de GEI para la validación de las estimaciones en los inventarios. Dichas mediciones se pueden obtener con una red de instrumentos *in situ* que midan el CO_2 atmosférico, cuyo nivel de detalle estará limitado por la cobertura espacial de las observaciones. Puesto que el alto costo de los instrumentos de mayor precisión vuelve imposible la instalación de una red de monitoreo suficientemente densa, se ha hecho necesario el desarrollo de SµS que hagan costeable la implementación de un sistema de monitoreo a la densidad requerida.

1.2. Justificación

Para la Ciudad de México específicamente, no existe hasta ahora una verificación independiente de las emisiones que se establecen en su inventario, es decir, no se ha evaluado que la distribución de fuentes y sumideros declaradas en el inventario tengan como resultado las cantidades de CO_2 medibles en la atmósfera, ni sus variaciones. Esta evaluación requiere un enfoque más integral basada en observaciones reales que sean comparadas con las concentraciones que resultan de modelar las emisiones en la atmósfera. Este trabajo sentará las bases para una mejor atribución de las emisiones de CO_2 a sectores clave como son el transporte, la industria y las emisiones de origen residencial. Se prevé que a través de los resultados obtenidos, se tenga un conocimiento más amplio sobre la confiabilidad de los inventarios de emisiones y así poder contribuir al diseño y evaluación de acciones para reducir el CO_2 de manera más efectiva.

1.3. Objetivos

- Caracterizar los gradientes de concentración de CO₂ atmosférico en la Ciudad de México mediante la medición directa de la fracción molar de CO₂ utilizando una red de sensores de costo intermedio.
- Comparar las mediciones realizadas con las concentraciones producidas por un modelo tridimensional de alta resolución, alimentado con las emisiones de CO₂ del inventario de gases de efecto invernadero de la ciudad.

Capítulo 2

Marco teórico

El sistema climático es un sistema global extremadamente complejo debido a la interacción no lineal de sus componentes: atmósfera, hidrósfera, criósfera, biósfera y litósfera; vinculados por flujos de masa, energía y momento. La atmósfera representa el componente central del sistema climático y puede ser caracterizada por su composición, estado termodinámico y mecánico. En su capa más baja, la troposfera, se llevan a cabo los principales fenómenos meteorológicos que modulan el clima a nivel local, regional o global (Peixoto y Oort, 1992). De acuerdo con la OMM (2011), el clima se define como "las condiciones meteorológicas normales correspondientes a un lugar y periodo de tiempo determinados"; es una descripción estadística del tiempo atmosférico en un periodo habitual de 30 años, en función de las mediciones superficiales de los elementos climáticos de mayor interés: temperatura y precipitación, sin embargo, esta descripción puede incluir otros elementos como el viento, presión, nubosidad y humedad (IPCC, 2013).

Además de las interacciones que se producen entre los componentes del sistema climático, el clima es modulado por factores externos e internos que determinan su evolución con el tiempo. Los primeros incluyen: a) radiación solar, esfericidad, rotación y características orbitales del planeta, b) existencia de continentes y océanos, c) topografía, d) uso de suelo y e) proximidad a cuerpos de agua. Los segundos corresponden a las propiedades intrínsecas de la atmósfera tales como su composición, inestabilidades y circulación general (Peixoto y Oort, 1992; Wallace y Hobbs, 2006).

2.1. Balance radiativo

La radiación solar que llega al planeta provee casi toda la energía que dirige al sistema climático. Se le conoce como radiación de onda corta, pues comprende las longitudes de onda

entre 0.15 y 3 micrómetros (μ m) (Whiteman, 2000). Esta radiación interactúa con toda la materia que encuentra a su paso siendo reflejada al espacio, absorbida para incrementar la energía de la materia o transmitida hacia abajo a otros objetos (Wallace y Hobbs, 2006).

Aproximadamente, el 30 % de la energía que llega al planeta es reflejada a causa de moléculas, aerosol, nubes, y la superficie terrestre. La fracción de energía reflejada de onda corta se denomina albedo. El resto de ella es absorbida por la atmósfera (20 %) y la superficie del planeta (50 %), provocando que la superficie se caliente y emita radiación térmica hacia la atmósfera (Caballero et al., 2007), conocida como radiación de onda larga (3-100 μ m). De esta manera, se logra un balance entre energía recibida y emitida; cuando sus magnitudes son iguales, se dice que, existe un equilibrio radiativo y la temperatura del planeta es estable (Liou y Yung, 2003).

El segundo factor clave en la modulación del clima es la composición atmosférica, ya que existe una conexión entre ella y la temperatura del planeta. El aire seco está compuesto principalmente de nitrógeno molecular (78%), oxígeno molecular (21%) y argón (0.9%). El 0.1% de la masa de la atmósfera incluye: vapor de agua, bióxido de carbono, ozono y una amplia variedad de compuestos a nivel traza (CH₄, N₂O, CO, clorofluorocarbonos, etc.) (Hartmann, 2015). Algunos de estos gases son conocidos como Gases de Efecto Invernadero, pues participan de manera importantes en la absorción y emisión de energía en la atmósfera.

La atmósfera es relativamente transparente a la radiación de onda corta entrante y opaca a la radiación de onda larga saliente, emitida por la superficie terrestre. Este bloqueo de la radiación saliente es conocido como efecto invernadero, el cual mantiene la superficie de la Tierra más cálida de lo que sería en ausencia de la atmósfera (Wallace y Hobbs, 2006).

2.2. Cambio climático

La evolución del sistema climático también es regida por "forzamientos climáticos", que son perturbaciones impuestas en el equilibrio energético de la Tierra alterando su balance ya sea por cambios en la radiación recibida, reflejada, emitida o por cambios en la composición de la atmósfera (Magaña, 2004; National Research Council, 2001). Estos forzamientos pueden ser ocasionados por erupciones volcánicas, variaciones solares, cambios en el uso de suelo (*i.e.* deforestación) o emisiones antropogénicas (IPCC, 2013). La respuesta del sistema climático a un forzamiento es un proceso de retroalimentación, en el que una perturbación de un elemento climático causa un cambio en un segundo elemento que, a su vez conduce nuevamente un cambio en el primer elemento. La retroalimentación es positiva/negativa si el proceso aumenta/disminuye la magnitud de la respuesta entre ambos elementos (Hartmann, 2015). Las alteraciones a largo plazo en los factores que modulan el clima producen cambios en el estado medio y variabilidad del sistema climático lo cual, a su vez implica un cambio en el clima (Rosenlof et al., 2013).

De acuerdo a la OMM (2011), se entiende por cambio climático a una variación estadística en el estado habitual del clima o en su variabilidad, que persiste durante un extenso período de tiempo, desde decenios hasta períodos más largos. La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), define el cambio climático como "cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera global y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables (CMNUCC, 1992). Esto significa que el cambio climático está integrado por las oscilaciones naturales del clima entre periodos extremadamente fríos (periodos glaciales) y periodos relativamente calurosos (periodos interglaciales), superpuesto a los efectos antropogénicos relacionados a la quema de combustibles fósiles como el carbón, petróleo y tala de bosques (Caballero et al., 2007).

Colectivamente, los GEI y los aerosoles pueden considerarse agentes de forzamiento radiativo, que conducen a un aumento (forzamiento positivo) o disminución (forzamiento negativo) de la temperatura media global (Solomon et al., 2013). En la figura 2.1 se muestran las estimaciones del forzamiento radiativo en 2019 respecto a condiciones pre-industriales (<1750).



Figura 2.1: Cambio en el forzamiento radiativo producido por los principales agentes forzantes del cambio climático. Recuperada de: IPCC, 2023.

En general, el total del forzamiento radiativo antropógeno es positivo (2.72 W/m^2) y ha aumentado más rápido desde 1970, en comparación con decenios anteriores. Las emisiones

antropogénicas de gases de efecto invernadero y sus precursores contribuyen con un forzamiento de 3.84 W m–2. La mayor parte de este forzamiento (3.32 W/m^2) proviene de los gases de efecto invernadero bien mezclados que corresponden a 2.16 W/m² por dióxido de carbono, 0.54 W/m² por metano, 0.41 W/m² por especies halogenadas, y 0.21 W/m² por óxido nitroso; el forzamiento debido al ozono es 0.47 W/m². Los aerosoles contribuyen con un forzamiento negativo de -1.3 W/m^2 aunque esta estimación muestra el mayor nivel de incertidumbre (IPCC, 2023).

2.3. Calentamiento global

Pese a que los GEI son los responsables de mantener una temperatura adecuada en el planeta, la amplia disponibilidad de registros observacionales y la compresión teórica de la termodinámica atmosférica han permitido decir que es extremadamente probable que las actividades humanas hayan causado más de la mitad del incremento en la temperatura media global entre 1951 y 2010 (IPCC, 2023). De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU, 2019) las ciudades producen el 70 % de los GEI emitidos a nivel mundial. En 2021, el promedio mundial de la fracción molar del CO_2 fue de 415.7 ppm; en el caso del CH_4 , fue de 1 908 ppb; y para el N₂O, fue de 334.5. Como consecuencia la temperatura media mundial de 2021 incrementó alrededor de 1.3 °C respecto de los niveles de 1750 (Fig. 2.2), utilizada como estimación de los niveles pre-industriales (WMO, 2022).



Figura 2.2: Anomalía de temperatura respecto a 1750.

El bióxido de carbono (CO_2) es el principal gas de efecto invernadero, debido a su abundancia y largo tiempo de residencia en la atmósfera, pudiendo así modificar el equilibrio radiativo

del planeta de manera significativa (Fig. 2.1). El CO_2 es emitido a la atmósfera por procesos naturales y antropogénicos, estos últimos se han producido principalmente desde el inicio de la primera Revolución Industrial (1750). Inicialmente el aumento en la concentración se debió a la deforestación y actividades vinculadas con el cambio de uso de suelo; no obstante, a partir de 1950 los subproductos de la quema de combustibles fósiles como el petróleo, se convirtieron en la fuente dominante de estas emisiones (IPCC, 2013; Friedlingstein et al., 2019). Se estima que en 1750 la concentración promedio de CO_2 en la atmósfera era de 277 ppm. En 2022, esta concentración alcanzó los 418 ppm, lo que representa un aumento del 50%. Las emisiones antropogénicas son parte del ciclo de carbono que se desarrolla entre los depósitos de la atmósfera, el océano y la biosfera terrestre en escalas temporales de días a milenios; los intercambios de carbono en depósitos geológicos ocurren en escalas temporales más largas (Friedlingstein et al., 2019). Actualmente, la concentración de CO_2 en la atmósfera es más alta que en los últimos 800 000 años, en los que no se sobrepasaron las 300 ppm (Lindsey, 2020). Las altas emisiones de CO_2 afectan el intercambio natural de carbono en sus reservorios, dificultando su remoción de la atmósfera y debido a la complejidad del sistema terrestre queda por explorar la resiliencia del planeta ante el actual incremento de CO_2 .

La evidencia del incremento en las concentraciones de CO_2 atmosférico estuvo disponible en la década de 1960, gracias a su registro continuo iniciado en 1958 por Charles D. Keeling del Instituto de Oceanografía en el Observatorio Mauna Loa, Hawaii (Bony et al., 2013; Lindblom, 2015). Las mediciones obtenidas por Keeling permitieron obtener información sobre las tendencias del carbono naturales y antropogénicas en el hemisferio norte; en este sentido, mostraron la aparición de oscilaciones temporales de CO_2 con picos en mayo y valles en septiembre-octubre, reflejando el impacto de la vegetación en el ciclo de carbono. Además, se observó que los promedios de CO_2 en la atmósfera cada año eran más altos que el anterior, estos datos permitieron la construcción de la curva de Keeling (Fig. 2.3), una de las evidencias más importantes del vínculo entre la quema de combustibles fósiles y el cambio climático, asociado al incremento del CO_2 como gas de efecto invernadero (Lindblom, 2015).

2.3.1. Efectos del cambio climático antropogénico

El incremento en la temperatura global implica un desequilibrio en el sistema climático con cambios asociados a diferentes aspectos del clima, como la precipitación y el aumento del nivel del mar. Esto plantea riesgos para la sociedad, por sus repercusiones en la salud, seguridad alimentaria e hídrica, así como, en la seguridad humana, medios de subsistencia, economía, infraestructura y biodiversidad. El cambio climático también conlleva graves consecuencias para los servicios ecosistémicos; puede afectar la utilización de recursos naturales, así como,



Figura 2.3: Curva de Keeling. Realizada con datos de: ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/CO2/CO2_mm_mlo.txt

la distribución de recursos entre regiones y dentro de los países (OMM, 2019). Estos efectos sobre el sistema climático se consideran irreversibles en escalas de tiempo de por lo menos 1000 años (Solomon et al., 2013). En particular, México es altamente vulnerable a estos efectos, ya que se estima que el 15% del territorio nacional, 68.2% de la población y 71% del PIB están expuestos al riesgo de impactos directos adversos asociados al cambio climático (Delgado Ramos et al., 2015).

2.4. Contexto urbano del CO_2

En las ciudades los principales factores que conducen a mayores emisiones de CO_2 , en comparación con las áreas rurales, se asocian principalmente a alta densidad poblacional que implica mayor demanda en servicios de transporte, industria, calefacción doméstica y generación de energía, así como, la reducción de áreas verdes; la respiración humana juega un papel menor en estas emisiones y aunque la vegetación ayuda a mitigar los flujos de CO_2 , generalmente, no puede compensar las fuentes antropogénicas. Esto afecta las condiciones ambientales, climáticas y de infraestructura dentro de las ciudades (Lietzke y Vogt, 2013; Christen, 2014), causando que la población urbana sea altamente vulnerable a eventos extremos asociados al cambio climático e intensificados por los efectos de la isla de calor (Ali et al., 2019).

Por otra parte, según estimaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS), en el mundo se producen alrededor de 3.1 millones de muertes prematuras al año por efecto de la contaminación del aire urbano, de modo que, el crecimiento poblacional acelerado y el parque vehicular, aunado a un control deficiente de las emisiones contaminantes, genera una

situación en la que la calidad del aire y de vida se reducen de manera significativa (Pareja et al., 2012).

Debido a que las superficies urbanas son muy heterogéneas y, la distribución espacial y temporal de las fuentes de GEI es muy variable (Lietzke y Vogt, 2013), las estimaciones de emisiones de CO_2 en áreas urbanas se pueden obtener con una red de instrumentos in situ que midan el CO_2 atmosférico, cuyo nivel de detalle espacial estará limitado por la cobertura espacial de las observaciones (Rayner y O'Brien, 2001). Los gradientes de CO_2 atmosférico deben medirse por numerosos instrumentos ubicados en múltiples sitios alrededor y dentro de estas zonas urbanas, es decir, una red de estaciones más densa ayudaría a obtener más información sobre los detalles espaciales de las emisiones de CO_2 .

2.5. El CO₂ en la Ciudad de México

Por lo general, los estudios sobre la Ciudad de México se realizan considerándola como parte de un sistema urbano complejo, pues sus interacciones con municipios conurbados han rebasado los límites políticos y administrativos, dando como resultado una integración de delegaciones y municipios en una continuidad física y con una funcionalidad espacial y socioeconómica. Este sistema urbano, es mejor conocido como la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), que está conformada por las 16 alcaldías de la Ciudad, 59 municipios conurbados del Estado de México y uno del Estado de Hidalgo. Por lo tanto, la ZMVM es el producto de un proceso de urbanización de la Ciudad de México sobre su periferia. El acelerado crecimiento poblacional durante los últimos años y la industrialización ubicada principalmente en la zona norte de la Ciudad de México, han impactado notablemente la calidad de vida de la ZMVM. Así mismo, los procesos industriales y de transporte presentes en esta zona son los principales responsables de la alta emisión de gases contaminantes y de efecto invernadero hacia la atmósfera.

Bajo este contexto, se recurre a los inventarios de emisiones como estrategias de control para mejorar la calidad del aire y coadyuvar en los esfuerzos de mitigación del cambio climático. De acuerdo con la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA), el Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México es un instrumento de gestión que tiene como finalidad identificar y caracterizar las principales fuentes de contaminantes que afectan la calidad del aire en la región (SEDEMA, 2021).

En particular, para el inventario de GEI, se estiman las emisiones de: bióxido de carbono (CO_2) , metano (CH_4) , óxido nitroso (N_2O) e hidrofluorocarbonos (HFC), cuyas emisiones se reportan en conjunto como dióxido de carbono equivalente (CO_2eq) ; también se estiman las emisiones de carbono negro (CN). Las emisiones de estos gases se agrupan en cuatro

tipos de fuentes y 94 categorías de emisión, con el fin de cuantificar y cualificar el tipo de contaminantes emitidos. Cada GEI tiene un impacto distinto, en función de su tiempo de permanencia en la atmósfera y de su capacidad para absorber la radiación. El potencial de calentamiento global (PCG) es un factor que describe el impacto en el forzamiento radiativo por cada unidad de masa de un GEI específico, en relación con una unidad de CO_2 , cuyo PCG es igual a uno. Aunque el inventario realizado por la SEDEMA cuantifica las toneladas de CO_2 equivalente, multiplicando las emisiones de cada GEI por el valor respectivo de su PCG, también se presentan las emisiones desglosadas para cada gas.

La SEDEMA menciona que las actualizaciones en la metodología para la estimación de gases de efecto invernadero han permitido que la Ciudad de México se considere líder en términos de la calidad de sus reportes de emisiones, tanto a nivel nacional como internacional. Ésto se hace evidente de la notable disminución en la incertidumbre reportada, en específico para el CO_2 , que en 2014 se estimaba de 17.1 % y en 2018 de 2.02 %. Las últimas mejoras implementadas en el inventario de emisiones de 2018 son: a) desagregación de la estimación de emisiones de solventes en el sector industrial de acuerdo a su uso (mantenimiento o proceso), b) revisión y reubicación de fuentes fijas, c) uso de factores de emisión de CO_2 locales para vehículos a gas natural y gas L.P. y d) inclusión de vehículos foráneos y vehículos federales en la integración de la flota vehicular de la ZMVM.

En la ZMVM, el transporte es el sector que genera las mayores emisiones de CO_2 , dado que representa el mayor consumo energético. También hay un aporte importante de emisiones provenientes de fuentes fijas por la industria del papel y la generación de electricidad. Por otro lado, dentro de las fuentes de área, el principal emisor son los rellenos sanitarios, en conjunto con procesos de combustión en viviendas e industrias no reguladas. Cuando se analizan las emisiones de cada GEI de forma individual, se observa que, de manera general, el uso de combustibles fósiles en el transporte, las viviendas e industrias es la principal fuente de CO_2 SEDEMA (2021). El CO₂ biogénico no se contabiliza, pues se considera que sus emisiones se incorporan al ciclo del carbono, sin embargo, estas emisiones ascienden a 711 847 t/año.

En la figura 2.4, se presenta el mapa de la distribución espacial de las emisiones de CO_2 . Se observa que la principal cantidad de emisiones se concentra en zonas con densidad de población alta, así como con tránsito vehicular intenso y zonas industriales.



Figura 2.4: Mapa de la distribución espacial de las emisiones de $\rm CO_2$ para el año 2018. Recuperado de SEDEMA (2021).

Capítulo 3

Medición directa de CO_2

La medición directa de GEI y otros contaminantes atmosféricos se ha llevado a cabo tradicionalmente con equipos de alto costo de adquisición, instalación y mantenimiento, lo que hace incosteable la densificación de las redes de medición. Como resultado, aún en las urbes donde se lleva a cabo el monitoreo de superficie, éste carece de la resolución espacial necesaria para capturar la escala a la que ocurren cambios acelerados en la estructura y funcionamiento de la ciudad (p.ej. la urbanización de ciertas regiones se intensifica, o los patrones de tráfico vehicular se modifican). En los últimos años, el desarrollo de sensores de contaminantes de bajo costo y la miniaturización de los componentes necesarios en un sistema de medición, han generado un gran interés por construir e instalar pequeños dispositivos de monitoreo de gases y material particulado, que pueden ser desplegados para formar redes densas de medición en las ciudades, a una fracción del costo de los equipos tradicionales de gama alta.

En particular, para la medición directa de CO_2 , se ha encontrado que los sensores que utilizan la técnica de sensores en infrarrojo no dispersivo (Non-Dispersive Infrared, NDIR por sus siglas en inglés), son de los más económicos, durables, estables, así como robustos ante interferencia de otros componentes del aire (Yasuda et al., 2012). La técnica NDIR basa su funcionamiento en la en la detección de la absorción directa dentro de una cavidad óptica simple de acuerdo a las bandas de absorción de CO_2 y la Ley de Beer-Lambert.

3.1. Base teórica

La absorción y emisión de radiación electromagnética por los gases ocurre a longitudes de onda específicas de acuerdo con su estructura atómica y molecular; esta interacción sólo puede tener lugar a frecuencias bien definidas que sean características de cada átomo o molécula. Considerando a los gases de la atmósfera como átomos y moléculas aisladas, el espectro de absorción atmosférico consiste en varias líneas que corresponden a las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales de energía características de cada especie (Peixoto y Oort, 1992). Los principales gases en la atmósfera que están activos en el rango de onda larga del espectro son H₂O, CO₂ y O₃. Como se puede observar en la figura 3.1, el vapor de agua tiene una banda de absorción que inicia en 14 µm y está centrada en 6.5 µm, además tiene varias bandas en la región de 1 a 8 µm. El CO₂ causa una fuerte absorción en el infrarrojo en tres bandas principales: 2.7, 4.3 y 15 µm, que corresponden a los modos normales de vibración de la molécula (Liou y Yung, 2003). En 2.7 µm se superponen las bandas de absorción de CO₂ y de H₂O, este solapamiento produce la interferencia del vapor de agua en las mediciones de CO₂ (Arzoumanian et al., 2019).



Figura 3.1: Radiación transmitida por la atmósfera. Recuperada de: Rohde, RA. (2007).

Ley de Beer-Lambert

La relación que define la cantidad de luz absorbida por un medio en función de la distancia recorrida, la taza con la que cada absorbedor la extingue y la densidad de absorbedores se le conoce como la Ley de Beer-Lambert. Cuando un haz de luz atraviesa un medio, este será absorbido en función de su longitud de onda si esta coincide con el espectro de absorción. La Ley de Beer-Lambert (eq. 3.1) especifica que la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración del gas que atraviesa (c), de la longitud recorrida por el haz de luz (l) y de la capacidad del medio de absorber (ε) (Keimel, 2019).

$$A = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) = \varepsilon cl \tag{3.1}$$

Donde:

A = absorbancia

- $I_o = \text{intensidad entrante } (W/m^2)$
- I =intensidad saliente (W/m^2)
- $\varepsilon = \text{coeficiente} \text{ de extinción } (mol^{-1}m^{-1})$
- c = concentración del medio absorbente (mol)
- l =longitud atravesada por la luz (m)

3.2. Técnica NDIR

Un sensor NDIR, como lo demuestra el esquema de la Fig. 3.2, está compuesto por una fuente de luz infrarroja de banda ancha e intensidad conocida, una celda donde se mantiene el gas a analizar, filtros de luz selectivos y un detector. El gas a analizar se puede muestrear de forma activa mediante una bomba para reciclar la muestra dentro de la celda o de forma pasiva (Keimel, 2019; Berden y Engeln, 2009). La fuente de luz emite un haz que es absorbido y atenuado por el gas de interés en la celda de medición, y alcanza el detector con una intensidad menor a la emitida por la fuente. La diferencia entre la intensidad emitida y la detectada es proporcional a la concentración del gas absorbente en la celda de medición (Szczurek, 2011). En el caso del CO₂, los sensores NDIR utilizan las bandas de absorción en el infrarrojo (4.3, 2.7 y 15 μ). La luz que atraviesa llega a un filtro de interferencia que permite el paso de luz en una banda de longitud de onda centrada en 4.3 μ . Un detector detrás de este filtro determina la cantidad de luz que no fue absorbida por las moléculas de CO₂ o por el filtro y lo compara con la intensidad de la fuente de luz inicial, *Io*. Esta



Figura 3.2: Esquema de un sensor de infrarrojo no dispersivo NDIR.

relación, proporciona una indicación de la concentración de CO_2 presente (Keimel, 2019). Los sensores NDIR son sensibles a la absorción de luz IR por las moléculas de CO_2 en el aire contenido en su celda óptica, pero la recuperación de la fracción molar de aire seco de CO_2 se dificulta por las sensibilidades a la temperatura, presión y humedad.

Capítulo 4

Metodología

Para realizar este estudio, se estableció una red de monitoreo de CO_2 en la Ciudad de México y sus alrededores con prototipos de SµS con un diseño básico similar al descrito por Arzoumanian et al. (2019) como parte del el proyecto MERCI-CO₂ (Mexico City's Regional Carbon Impacts) con apoyo de Conacyt (290589) y la Agencia de Investigación Francesa (ANR). Se trató de una colaboración entre la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y el Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnment (LSCE) en Francia. LSCE es la sede del Centro Temático de la Atmósfera de la red europea ICOS (Integrated Carbon Observation System), un programa internacional de medición y análisis de los flujos y concentraciones de GEI en la atmósfera global, a nivel ecosistémico. Para realizar la calibración de los SµS, éstos fueron co-localizados con un monitor de referencia Picarro G2401 (Picarro Inc., Santa Clara, CA, EUA), un Espectrómetro de Extinción Anular en Cavidad. Este equipo opera como parte de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA, www.ruoa.unam.mx) en la plataforma instrumental del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, en la Ciudad Universitaria de la UNAM. El monitor se encuentra equipado con un sistema de calibración mensual que emplea tres estándares gaseosos de concentración de CO₂ conocida, proporcionados por el Laboratorio de Monitoreo Global (GML por sus siglas en inglés) de la agencia norteamericana NOAA, trazables a la escala WMO CO_2 X2007 (González del Castillo et al., 2022). Posteriormente los SµS fueron instalados en las casetas de 5 estaciones pertenecientes a la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). Adicionalmente se contó con datos de la estación de fondo de Altzomoni, un observatorio de altura de la RUOA ubicado a 3985 m snm en Paso de Cortés, entre los volcanes Popocatépetl e Iztaccíhuatl. Las concentraciones medidas en este sitio están consideradas como 'de fondo' es decir, no perturbadas por fuentes de emisión antropogénica cercana, al menos durante periodos específicos del día. La fracción molar de CO_2 en Altzomoni fue medida igualmente por un Picarro G2401, calibrado con tres estándares de referencia proporcionados por la agencia norteamericana NOAA. Se eligieron tres periodos de anális: mayo, julio y noviembre. Estos datos se compararon con simulaciones del modelo WRF-chem realizadas con datos del inventario de CO_2 del 2016 en la Ciudad de México. A continuación se detallan todos estos procedimientos.

4.1. Estructura y funcionamiento del prototipo

Los sistemas de microsensores (S μ S), elaborados a través del proyecto MERCI-CO₂, son prototipos designados como 'Mercis' e identificados individualmente con un número (p.ej. Merci01, Merci07, etc.), que pueden ser controlados de manera remota, vía internet. Cada uno de los prototipos está contenido en un gabinete o contenedor de plástico, y cada uno se comprende de cuatro módulos o subsistemas (Fig. 4.1, Tabla. 4.1):

- el neumático o de gestión de la muestra de aire;
- los sensores de CO₂, presión, temperatura y humedad relativa del aire;
- la unidad de adquisición, procesamiento, almacenamiento de datos, control electrónico y de comunicaciones;
- la alimentación eléctrica.

En la siguiente descripción, los números entre corchetes corresponden a los elementos mostrados en la figura 4.1 y cuyos fabricantes, modelos y características generales se detallan en la Tabla 4.1.

El subsistema neumático tiene por función llevar la muestra de aire hasta los sensores. Los componentes principales son una electroválvula solenoide, una bomba miniatura de succión/presión y un medidor de flujo, así como las mangueras y tubos que los conectan entre sí. La muestra de aire que llega al Merci puede provenir de la atmósfera o de un tanque presurizado [1] que contiene una concentración conocida de CO_2 para propósitos de calibración o seguimiento, y que está equipado con un regulador de flujo bajo de dos etapas [2]. En el exterior del Merci el aire es conducido a través de tubo semirrígido Synflex(\mathbb{R} [3], hecho de aluminio recubierto de polietileno de alta densidad, y en el interior a través de mangueras flexibles de Tygon(\mathbb{R}). Cuando la muestra proviene de la atmósfera, el extremo del tubo abierto a la misma se encuentra protegido de la lluvia y los insectos por una guarda fabricada con tubo de PVC y malla mosquitero [4]. En la entrada de la muestra de aire al gabinete se encuentra un filtro en línea de acero inoxidable [5], cuyo poro nominal puede ir de 0.5 a 2 µm. Una vez en el interior del gabinete, la bomba [7] aspira la muestra de aire, conduciéndola hasta la electroválvula solenoide de tres vías [6], que controla la fuente de la



Figura 4.1: Componentes de los SµS "Merci"para el monitoreo de CO_2 . En azul se ilustra el subsistema neumático, en verde los sensores, en naranja el subsistema de adquisición, procesamiento y almacenamiento de datos, y en negro la alimentación eléctrica. La descripción correspondiente a los números se detalla en la sección *Estructura y funcionamiento del prototipo*

cual proviene la muestra (i.e. aire atmosférico o el tanque de mezcla). Pasando a través de la bomba, el aire es empujado a través del flujómetro [8] y de ahí sucesivamente a los sensores de temperatura/humedad relativa, y de CO_2 . El flujómetro tiene por función reportar a la unidad de control el volumen de aire circulante. Finalmente, la muestra sale del sensor de CO_2 por difusión; un ventilador [9] situado frente a la zona de expulsión del aire contribuye a renovar el aire al interior del gabinete y a regular la temperatura del sistema.

El segundo subsistema comprende los **sensores que caracterizan la muestra**. El sensor de temperatura es del tipo brecha de banda (*band gap*) y el sensor de humedad relativa es de tipo capacitivo. El conjunto se encuentra miniaturizado en un chip que fue colocado en el brazo inferior de una 'T' de acero inoxidable [10], de modo que la corriente de aire pasa por encima del chip sin ser interferida por el mismo. Finalmente, el aire llega al sensor NDIR de CO_2 [11]. El sensor de CO_2 incluye un sensor de presión. En ausencia de un tubo de expulsión, el aire escapa del sensor de CO_2 de manera difusa. El subsistema de adquisición, procesamiento y almacenamiento de datos consta de una placa de interfaz desarrollada por EOLab Technology [12] para la red ICOS. La placa EOLab controla el funcionamiento y adquisición de datos por parte de los componentes de los subsistemas neumático y de sensores. Cuenta con puertos de conexión para la electroválvula, la bomba, los sensores de temperatura/humedad relativa y CO_2 , a través de los cuales entrega corriente a estos dispositivos y recibe datos de los mismos. La placa EOLab se conecta a una microcomputadora de placa única Raspberry Pi4 (RPi4) [13] a través de un chip UART USB a TTL [14]. La RPi4 B está equipada con un puerto micro-HDMI que permite conectar un monitor o pantalla, un puerto Ethernet, y cuatro puertos USB para otros periféricos, uno de los cuales está conectado al sensor de CO_2 para recepción de datos. En conjunto, estos puertos constituyen la interfaz de comunicación del sistema. También cuenta con una memoria micro-SD [15] para el almacenamiento de datos. El sistema operativo de la RPi4 es Raspbian; el acceso a la interfaz del usuario ocurre a través de una aplicación comercial de escritorio remoto. El software de control y el de visualización, escritos en lenguaje Python 2.7 y alojados en la RPi4, permiten desplegar en tiempo real el registro de datos, acceder a los parámetros del sistema y verificar su correcto funcionamiento. Los datos se almacenan localmente en la tarjeta micro-SD y adicionalmente son enviados diariamente a servidores en línea para su almacenamiento permanente.

El sistema se alimenta por una sola **fuente de energía** [16] que convierte la corriente alterna en corriente directa de 12 V, y que la entrega a un regulador de subida [17], cuya función es elevar el voltaje para permitir la carga del banco de seis baterías ion-Li (12 V, 550 mAh) [18]. La carga de las baterías es controlada por un microcontrolador de corriente (14.8 V, 30 A) [19]; tanto las baterías como su microcontrolador se encuentran alojados en un gabinete plástico más pequeño adosado al principal. La corriente entregada por las baterías (12 V) pasa por tres reguladores de bajada. El primero [20] alimenta directamente al sensor de CO_2 con un voltaje de 12 V, y paralelamente al ventilador; un segundo regulador de bajada, idéntico al primero y conectado a éste [21], alimenta con 12 V a la placa EOLab, y ésta a la electroválvula, la bomba y el flujómetro con igual voltaje. Del primer regulador de voltaje de bajada se alimenta un tercer regulador [22] que entrega 5 V a la placa EOLab, la cual alimenta con igual tensión tanto al sensor de temperatura/humedad relativa como a la microcomputadora RPi4 a través de los pines de entrada/salida de propósito general (GPIO) de ésta. En caso de interrupción de la corriente alterna, el banco de baterías proporciona respaldo hasta por 6 horas de operación continua.

El gabinete plástico que sirve de contenedor al Merci proporciona protección contra polvo y agua, al tiempo que contribuye a amortiguar los cambios de temperatura en el prototipo. Los componentes fueron organizados en el interior del gabinete en dos pisos, separados entre sí por una lámina de acrílico transparente. La lámina, a la cual están adosados los componentes del piso superior, se encuentra fijada al gabinete por medio de bisagras en uno de sus costados, de modo que es posible acceder a los componentes de la porción inferior girando el conjunto superior alrededor de estas bisagras. El gabinete cuenta con puertos para el ingreso de la muestra proveniente del tanque de seguimiento y de la atmósfera, éste último protegido por el filtro en línea. Además, el contenedor fue equipado con un interruptor exterior, una conexión para cable de corriente alterna, una rejilla de ventilación anexa al ventilador situado frente al sensor de CO_2 , y conectores exteriores para cable Ethernet, cable HDMI y cables USB. En las figuras 4.3 y 4.2 puede apreciarse el arreglo de los componentes en el interior del gabinete y el mecanismo de separación de los pisos.



Figura 4.2: Vista superior del Merci abierto, mostrando la ditribución de los componentes del piso superior, fijos a la placa acrílica. La microcomputadora RPi4 se encuentra debajo de la placa EOLab; pueden apreciarse los puertos de su interfaz de comunicación en el recuadro amarillo.



Figura 4.3: Vista superior del Merci abierto, mostrando la ditribución de los componentes del piso inferior, con la placa de acrílico girada sobre su costado.

ND = No disponible
CO ₂ .
de
monitoreo
\mathbf{el}
"Merci"para
ЧS
$^{\rm s}{ m S}$
e lo
s de
Componente
÷
Tabla 4

Subsistema	Componente	Fabricante	Modelo(s)	Características
	Bomba miniatura de	Thomas	$1410 \mathrm{VD}/1.5 \mathrm{/E/DC}$	12 V, 3.2 l/min flujo máx., motor de
	succión/presión		(1410-0304)	escobillas
	Electroválvula solenoide	SMC Pneumatics	VDW250-6G-1-M5	12 V, latón, válvula NC
	Flujómetro	SMC Pneumatics	PFMV530-1	12 V, rango $0 l/min - 3 l/min$
Neumático	Tubería externa	Eaton	Synflex 1300	1/4 in OD
	Tubería interna	Saint Gobain	Tygon	$4 \text{ mm ID} \times 6 \text{ mm OD}$
	Tanque de seguimiento	Luxfer	29 I, 40 I	Aluminio aleación 6061, válvula Ceo-
				deux de latón, conexión CGA 590
	Regulador de presión	Scott (Air Liquide)	Y12114B590	2 etapas, conexión CGA 590, presión
				máxima de entrega 1 bar
	Filtro de ingreso	Swagelok	SS-4F-2, SS-4FWS-05	Acero inoxidable, conexiones de com-
				presión, $1/4$ in OD
	Ventilador	(genérico)	612 NGMI	12 V
	Temperatura y humedad	Sensirion	SHT75, SHT85	2.15 V - 5.5 V voltaje mín/máx, proto-
Sensores	IEIdulva	5	000 000	
	"I" para sensor de tempe-	Swagelok	SS-400-3	Acero inoxidable, conexiones de com-
	ratura/hum relativa			presión, $1/4$ in OD
	CO_2	SenseAir AB	HPP3	NDIR, 12 V, rango de medición $0 - 1000$
				ppm, camino optico 0.90 m
	Sensor de presión integra- do a sensor de CO ₂	ST Microelectronics	LPS331AP	Rango de medición 263 hPa – 1277 hPa
Adquisición,	Placa de interfaz	EOLab Technology	CO ₂ -BOX Fille R1	
procesamiento y	Dispositivo UART	(genérico)	CP2102	USB 2.0 tipo A a TTL, 3.3 V máx
almacenamiento de	Microcomputadora	Raspberry Pi foundation	Raspberry Pi4 B 4G	SO Raspbian, 4 GB Memoria RAM
datos	- Tarjeta microSD	SanDisk	SanDisk Extreme	32 GB, Clase 10, HC
	Fuente de poder	Eagle	(ND)	CA – CD, connutada, 12 V 30 A
	Baterías ion-Li	Samsung	18650	3.7 V, 550 mAh
Alimentación eléctrica	Controlador de carga de haterías	(genérico)	CF-4S30A-A	14.8 V, 30 A, 4 celdas
erecutica	Davellas	Tourston Dobot		CD CD 10 A 950 W
	regulador de aumento de	LEIISUAT KODOU		UD = UD, 10 A, 20 W
	voltaje			Vm = 8.5 V - 48 V Vout = 10 V - 50 V
	Regulador de reducción de	(genérico)	XL 4016	CD - CD, 9 A, 300 W
	voltaje			${ m Vin}=5~{ m V}-40~{ m V}$
				$\mathrm{Vout} = 1.2 \; \mathrm{V} - 35 \; \mathrm{V}$
	Regulador de reducción de	(genérico)	XL 4015	CD - CD, 5 A, 50 W
	voltaje			${ m Vin}=5~{ m V}-32~{ m V}$
				Vout = 0.8 V - 30 V
	Gabinete principal	(genérico)	(ND)	Plástico, $30 \text{ cm} \times 22 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$
	Gabinete de baterías	(genérico)	(ND)	Plástico, 12 cm \times 8 cm \times 5 cm

4.2. Flujo de datos

Las mediciones obtenidas por los prototipos son escritas en archivos de texto .dat que se actualizan conforme se registra cada dato. En promedio se escribe una línea por segundo en donde se incluyen las variables: temperatura y humedad relativa del sensor SHT; presión, temperatura de la muestra y temperatura de la celda de medición, así como CO₂ del HPP; flujo, potencia de la bomba y otras variables sobre el estado de todos los componentes del prototipo. A las 00 UTC se envía el archivo de texto con todos los datos recabados durante un día a un servidor FTP. En el servidor FTP se guardan los archivos en carpetas de acuerdo a su ubicación y al SµS al que pertenecen. En el servidor FTP se realiza el análisis de calidad de los datos que comienza promediando los datos por minuto, registrando los datos nulos de las variables: temperatura, presión y $CO_{2_{raw}}$ y finaliza al generarse un archivo etiquetado como L0 con los datos agrupados mensualmente. Los análisis más refinados sobre los datos y las calibraciones se realizan con los datos de L0. Se evalúa el desempeño general de los prototipos a través de las series de tiempo de los datos. Posteriormente se aplican las calibraciones correspondientes para cada SµS (ver sección 4.5).

4.3. Desempeño general de los prototipos

A continuación, se describen con detalle los aspectos más relevantes del desempeño de los prototipos, considerando las siguientes variables de control: autonomía de la alimentación eléctrica, potencia de la bomba, flujo y estabilidad de la línea base. El primer problema que se observó sobre la consistencia de los datos fue que cuando la memoria de los instrumentos comenzaba a saturarse, la escritura de los archivos de texto quedaba incompleta. Esto se solucionó con una reconfiguración de la memoria disponible en el prototipo por medio del software (Fig. 4.4).



Figura 4.4: Serie de tiempo que muestra la inconsistencia en la escritura de los datos.

Al instalar los prototipos en la caseta de la UNAM, se identificó que los filtros ponían una restricción importante en el flujo que llegaba a los instrumentos. La cantidad de aire ambiente que llegaba al sensor de CO_2 era insuficiente así que las mediciones obtenidas correspondían al aire dentro de la caseta de medición. Además, los HPP no tienen un sistema de salida de la muestra más que por difusión, por lo tanto existe un problema de contraflujo cuando el volumen y la presión del aire que circula por el prototipo no es suficiente, esto se identificó con un comportamiento aserrado en las series de tiempo cuyo comportamiento estaba vinculado a la temperatura dentro de la caseta (Fig. 4.5). Este problema se solucionó colocando un extractor de aire adicional para asegurar que el flujo de aire que llega hasta el sensor HPP fuese suficiente para que se expulse del sensor y no retorne.



Figura 4.5: Serie de tiempo donde se muestra el patrón aserrado de las mediciones cuando la muestra analizada correspondía al aire dentro de la caseta.

4.3.1. Alimentación eléctrica

La autonomía de la alimentación eléctrica estaba respaldada por un banco de baterías, lo cual permitía el funcionamiento de los S μ S sin necesidad de estar conectados directamente a la corriente eléctrica durante aproximadamente seis horas. Durante el uso de los S μ S, no se experimentó ningún problema relacionado con el banco de baterías. Sin embargo, se determinó que la fuente de energía del sistema eléctrico de los prototipos tiene una vida útil mínima de 2 años.

4.3.2. Sistema neumático

Durante la construcción de los Mercis en la CDMX se realizaron numerosos cambios y mejoras al sistema de alimentación eléctrica de los $S\mu S$ descritos por Arzoumanian et al. (2019), sin embargo, el subsistema neumático no fue alterado. La selección inicial y las primeras pruebas de desempeño de los componentes fueron realizadas por personal del LSCE e ICOS, a la altitud y de París, Francia (28 – 131 m snm), prácticamente a nivel de mar, en contraste con la altitud de la CDMX ($\sim 2,280$ m snm); entre ambos existe una diferencia de presión atmosférica de ~ 200 hPa. La construcción y operación de los Mercis a una presión considerablemente menor tuvo la siguiente consecuencia:

 La bomba miniatura de succión/presión debe ejercer mayor trabajo contra una atmósfera a menor presión para suministrar un flujo de aire adecuado (1 lpm) a los sensores, particularmente al sensor de CO₂, cuya celda de medición opera en modo presurizado para evitar el impacto de un contraflujo de aire del interior del gabinete en la operación.

Las primeras pruebas con nueve Mercis armados en la CDMX indicaron que en cinco de ellos las bombas trabajan permanente a su mayor velocidad (Fig. 4.6), lo que reduce su vida útil. Dos Mercis más mostraron periodos en que la bomba trabaja por debajo de su límite por algunos días y dos sistemas más permanecieron a un nivel de trabajo aceptable de manera indefinida, indicando que la capacidad de las bombas individuales es también variable. La menor capacidad de las bombas debida a la altitud se ve agravada por taponamiento de los filtros de entrada y otros pequeños situados en las aperturas del flujómetro, debido a la gran cantidad de material particulado en la atmósfera de la CDMX, que puede acumularse rápidamente en los filtros.



Figura 4.6: Serie de tiempo de la potencia de trabajo realizada por la bomba de los S μ S's.

Por otro lado, a pesar de que las bombas operaban al 100% de su capacidad, los datos registrados por los flujómetros mostraban valores bajos, inferiores a 0.8 lpm (Fig. 4.7). Se observó una discrepancia entre estas mediciones y las obtenidas mediante el uso simultáneo de un rotámetro manual. Además, se identificó que cada componente del sistema de adquisición de la muestra causaba una restricción en el flujo que llegaba a la celda de medición. En la Tabla 4.2 se presentan los valores de flujo registrados por el flujómetro y el rotámetro, junto con la potencia de la bomba en algunos de los prototipos.

Prototipo	Flujometro (lpm)	Rotametro (lpm)	Bomba ($\%$)
Merci07	0.92	3.20	100
Merci12	0.73	3.00	100
Merci13	1.00	3.00	79
Merci14	1.00	2.40	67
Merci15	0.45	3.00	100

Tabla 4.2: Valores de flujo y bomba

Adicionalmente, se identificó que una ventaja de monitorear el valor registrado por los flujómetros digitales es que se puede detectar la suciedad en los filtros de los prototipos, lo que indica la necesidad de reemplazarlos para garantizar una cantidad suficiente de aire de muestra. En la figura 4.8 se muestra la línea de tiempo del flujo registrado por el Merci15 desde junio hasta septiembre de 2022. Se puede observar una disminución gradual del flujo a partir de junio hasta julio, después de reemplazar el filtro en septiembre, el flujo inicial se recuperó.



Figura 4.7: Serie de tiempo del flujo de aire de los SµS's.



Figura 4.8: Serie de tiempo de las variaciones de flujo de aire en el Merci15 debido a la suciedad del filtro.
4.3.3. Presión

Las mediciones realizadas por el sensor de presión incorporado en el S μ S demostraron un comportamiento lineal en comparación con los datos obtenidos de la RUOA. Por lo tanto, en caso de ser necesario y tras una pequeña corrección, los datos de presión del lugar de medición pueden utilizarse como respaldo (Fig. 4.9).



Figura 4.9: Relación entre la presión de un sensor HPP y datos de la RUOA.

4.3.4. Humedad

Se observó que la serie de tiempo de la humedad permite observar cuando la muestra de aire proviene del interior de la caseta. En la figura 4.10 se muestra un periodo de fuga en el que el sensor tomó aire de la caseta y la señal de humedad aparecía con un comportamiento aserrado con líneas compactas, el comportamiento aserrado corresponde a la relación que existe entre la temperatura y la humedad del aire, dado que la caseta de medición tiene un sistema de aire acondicionado que se enciende y apaga periódicamente. Después de solucionar la fuga, este comportamiento anómalo desapareció.



Figura 4.10: Serie de tiempo de humedad relativa.

4.3.5. Temperatura

El prototipo cuenta con el sensor SHT, que mide la temperatura y humedad relativa, así como otros termopares adicionales. El termopar etiquetado como NTC registra la temperatura dentro de la cavidad de medición, mientras que el termopar etiquetado como HPP registra la temperatura de la muestra de aire que ingresa al analizador. Se observó que las mediciones del termopar NTC son útiles para detectar cambios bruscos en la línea base de la señal de CO_2 , y no necesariamente tienen un comportamiento lineal en comparación con el termopar HPP o el sensor SHT. En este sentido, se pudo clasificar el comportamiento de la temperatura medida por el sensor SHT y el NTC en dos casos distintos:

- 1. La temperatura del NTC permanece cercana a su valor límite de $\sim 60^{\circ}$ C e independientemente de la temperatura del ambiente (Fig. 4.11).
- 2. La temperatura del NTC y del SHT presentan el mismo comportamiento, pero con un desplazamiento de la línea base (Fig. 4.12).



Figura 4.11: Serie de tiempo de las temperaturas reportadas por el S μ S donde se observa un comportamiento diferente entre las mediciones de termopar NTC y el sensor SHT de temperatura.



Figura 4.12: Serie de tiempo de las temperaturas reportadas por el S μ S donde se observa la relación entre las mediciones de: NTC y SHT con un desplazamiento de las líneas base.

En algunos prototipos, los cambios bruscos en la temperatura pueden afectar la señal de CO_2 detectada por los SµS (ver siguiente sección). Por lo tanto, la temperatura se convierte en un indicador clave para evaluar la calidad de los datos, y se recomienda descartar aquellos datos adquiridos durante períodos en los que esta variable haya experimentado variaciones significativas en comparación con su comportamiento anterior.

4.3.6. Línea base del CO_2

El sensor de CO₂ muestra una marcada dependencia de la presión atmosférica a la que opera. Los sensores NDIR operan bajo el principio teórico de la relación entre la transmisión de la luz a cierta longitud de onda y el número de moléculas de gas capaces de absorber en dicha longitud de onda. Este número de moléculas en el volumen muestral depende directamente de la presión del mismo, de modo que aún pequeñas variaciones de presión ambiental en el volumen de muestra pueden tener un impacto importante en la medición de la concentración del gas. A pesar de que en el sensor de CO₂ se integra un sensor de presión y un algoritmo de compensación que en teoría abarcan ampliamente la presión atmosférica típica de la CDMX (Arzoumanian et al., 2019; Gaynullin et al., 2016), los valores crudos de concentración reportados por los sensores de CO₂ muestran un offset considerable y variable con respecto de los valores registrados por el instrumento de referencia. Esta diferencia es específica de cada sensor y salvo en los casos en que ocurre una deriva instrumental significativa, es relativamente constante en el tiempo. Las pruebas iniciales con sensores idénticos realizadas en París, arrojaron también un offset significativo, si bien de mucha menor magnitud, atribuible a diferencias en la presión ambiental (Oliver Laurent, comunicación personal; Arzoumanian et al. 2019). El offset encontrado en la línea base es corregible con una calibración adecuada (ver sección 4.4), aunque su magnitud amerita una exploración más profunda de las causas, que pudiese redundar incluso en un perfeccionamiento del algoritmo de compensación integrado al software del fabricante, especialmente para condiciones de operación similares a las de la CDMX.

Además del efecto de la presión atmosférica sobre la línea base de los sensores, se observó para algunos prototipos que cuando los valores de la temperatura del termopar NTC incrementan demasiado existe un cambio en la señal de CO_2 . Este efecto se utilizó como parámetro para la calidad de los datos, para filtrar datos no válidos o para utilizar una calibración diferente a la establecida por defecto. En la figura 4.13 se presenta la serie de tiempo de los datos crudos de CO_2 y de la temperatura NTC así como la del sensor SHT. Cuando la temperatura NTC es mayor a 60 °C la línea base del CO_2 está alrededor de las 280 ppm y cuando la temperatura del termopar disminuye, la línea base del CO_2 también lo hace hasta las 80 ppm. Un problema más, encontrado solamente en uno de los prototipos (Mercio7), fue un comportamiento de



Figura 4.13: Serie de tiempo donde se aprecia el cambio en la magnitud de la linea base del CO_2 para diferentes temperaturas del termopar NTC (azul).

deriva instrumental bastante marcado. Este sensor inició con valores de la línea base de 300 ppm y llegó hasta un valor fijo de 1200 ppm (Fig. 4.14). Otros sensores también presentan una ligera deriva en la línea base, pero no tan pronunciada como el Merci07, para resolver este problema se implementó el sistema de calibración con un tanque de seguimiento (ver sección 4.4.4) que consiste en pasar una muestra de aire seco con una concentración conocida de CO_2 una vez al día.



Figura 4.14: Serie de tiempo de la deriva en la medición presentada por el Merci07.

4.4. Control de calidad

Con base en análisis del desempeño general de los prototipos se lograron encontrar los factores que influyen sobre la calidad de los datos, esto con el objetivo de garantizar la fiabilidad, precisión y consistencia de las mediciones utilizadas para la calibración de los S μ S. A continuación se enlistan los aspectos a tomar en cuenta en el control de calidad de datos con el objetivo de tener una guía útil para la calibración de S μ S similares.

- 1. Consistencia en el almacenamiento de los datos
- 2. Estabilidad en la línea base del flujo
- 3. Cambios de la temperatura del termopar NTC
- 4. Identificación de la humedad dentro y fuera de la caseta de medición
- 5. Comportamiento de los sensores del SµS para diferentes intervalos de temperatura
- 6. Estabilidad de la línea base del CO_2
- 7. Periodos de mantenimiento

4.5. Calibración de los prototipos

Se presentan los resultados de dos procedimientos de calibración de los prototipos Merci: 1) una regresión simple de los valores de concentración de CO_2 contra los reportados por el analizador de referencia Picarro G2401, y 2) una regresión multivariada que incorpora el efecto de la presión atmosférica, la temperatura y la humedad relativa de la muestra de aire. Antes de su paso por el analizador Picarro, el aire atmosférico atraviesa un secador de Nafion (R) que extrae el vapor de agua presente en la muestra, de modo que los valores reportados por el Picarro corresponden a la fracción molar seca de CO_2 en aire. Los prototipos Merci no están equipados con un secador, por lo que se aplica una corrección a los valores de concentración en aire húmedo o 'crudos' ($CO_{2_{raw}}$). El modelo de corrección (Eq. 4.1) estima la fracción molar seca ($CO_{2_{dry}}$) a partir del cociente de mezcla de vapor de agua (H_2Oppm) obtenido de los valores de humedad relativa del aire reportados por el sensor SHT. De aquí en adelante, 'concentración de CO_2 ' se refiere a la fracción molar seca de este gas en la muestra de aire y H_2O se refiere al porcentaje de agua presente en la muestra.

$$CO_{2_{dry}} = \frac{CO_{2_{raw}}}{1 - H_2 O_{ppm} * 10^{-6}}$$
(4.1)

4.5.1. Tiempo

Una ventaja de los prototipos evaluados es que, al estar conectados a la red de Internet, registran la hora exacta en la que se recopilan los datos, mientras que el instrumento Picarro almacena los datos utilizando la hora proporcionada por su computadora, la cual tiende a retrasarse hasta 5 minutos. Este desajuste temporal genera una discrepancia entre ambos instrumentos, que se abordó mediante un proceso de correlación cruzada para identificar los minutos de desfase entre ambas series de tiempo. Se buscó el coeficiente de determinación R^2 máximo para cada día. La figura 4.15 muestra el gráfico de los coeficientes de correlación calculados a través de la correlación cruzada, y se observa que el valor más alto se alcanza a los 5 minutos de desfase.



Figura 4.15: Gráfica de los valores de \mathbb{R}^2 calculados a través de una correlación cruzada para encontrar el desfase entre los relojes del Merci 12 y el instrumento Picarro.

4.5.2. Error

El cálculo del error de los datos se realizó mediante la diferencia entre la concentración de CO_2 reportada por los Mercis y la reportada por el sensor de referencia, como se muestra en la ecuación 4.2. El error medio se informó como el promedio de todos los errores, junto con su correspondiente desviación estándar. Con el fin de comparar los errores de los datos sin procesar con aquellos asociados a los datos ya calibrados, se aplicó un proceso de estandarización. Adicionalmente, se estimó la línea base de las mediciones de cada prototipo, tomando el valor mínimo de la serie de tiempo analizada. La desviación estándar de los errores nos

indica qué tan dispersos son estos, idealmente se esperaría que sean más cercanas a cero y en ese caso la diferencia de las mediciones sería atribuida en mayor parte al desfase de la línea base y no tanto a la amplitud de la señal.

$$Error = CO_{2_{dry}} - CO_{2_{Picarro}} \tag{4.2}$$

La estandarización aplicada a los datos se realizó con la ecuación 4.3, donde x es cada valor de CO_2 , μ es el promedio del conjunto total de datos y σ su desviación estándar.

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \tag{4.3}$$

4.5.3. Modelos de regresión lineal

La metodología implementada para el análisis comparativo entre los SµS y el analizador Picarro se basó en el cálculo de promedios por minuto utilizando los datos crudos. Dado que la prueba de normalidad Shapiro-Wilk fue rechazada para todas las variables, se utilizó el coeficiente de correlación de Spearman (ρ) para explorar la forma general de la correlación entre las fracciones molares secas provenientes de los Mercis ($CO_{2_{dry}}$) y el valor reportado por el Picarro ($CO_{2_{ref}}$).

Inicialmente, se llevó a cabo un análisis de regresión lineal simple entre los datos crudos de los dispositivos Mercis y los datos proporcionados por el instrumento de referencia Picarro para examinar el comportamiento de los datos adquiridos con los S μ S. Los resultados de la pendiente, la ordenada al origen, la raíz del error cuadrático medio (RMSE) y R² sirvieron como una primera aproximación para la calibración de los sensores. La ecuación representa el modelo de calibración lineal simple (CS).

$$CO_{2_{corr}} = mCO_{2_{dry}} + b \tag{4.4}$$

Donde *b* representa el desplazamiento de la línea de base, y *m* la pendiente de la recta que indica la proporción del incremento de CO_2 corregido por cada unidad de CO_2 reportada por los Merci. Posteriormente, se analizó la influencia de las variables como la temperatura de la muestra, presión y humedad, para obtener un modelo de regresión lineal múltiple. Este análisis se realizó utilizando el método Stepwise para identificar la ecuación que proporcionara el valor más bajo de RMSE. Además, se examinaron las Tablas MANOVA de las regresiones, se realizaron análisis de gráficos de residuos y se utilizaron estadísticas como el criterio de Akaike y el coeficiente de correlación ajustado. La ecuación representa el modelo de calibración lineal múltiple (CM).

$$CO2_{corr} = a_1 CO_{2_{dry}} + a_2 T + a_3 P + a_4 H_2 O + b \tag{4.5}$$

Donde a_i es el coeficiente para cada predictor y b es la ordenada al origen o desplazamiento de la línea base. Para obtener los coeficientes de los modelos de calibración se utilizaron datos de al menos 5 días continuos. Se tomó una muestra aleatoria del 70 % de los datos y con ellos se calcularon los coeficientes de las regresiones, el 30 % restante se utilizó para realizar una validación cruzada. El proceso se realizó de manera iterativa 500 veces, la media de los coeficientes fue el resultado que se utilizó para la calibración de los datos.

4.5.4. Deriva instrumental

Algunos de los dispositivos Merci muestran un cambio gradual en la línea base de concentración de CO_2 reportado que no se corresponde con una variación estacional o de largo plazo, es decir, una deriva instrumental. Para contrarrestar el problema de deriva detectable en algunos de los Mercis, se estableció el uso de un tanque de seguimiento (llamado 'target' en los documentos de la red ICOS) de concentración conocida de CO_2 . La mezcla se hace pasar por el Merci cada día durante 3 minutos, a la misma hora, y la diferencia entre la concentración conocida y la registrada por el Merci es utilizada para corregir el resto de los datos. Los valores intermedios entre dos mediciones consecutivas del tanque de seguimiento se corrigen por medio de una interpolación. Las gráficas de la figura 4.16 ilustran dos criterios necesarios para seleccionar los valores de concentración de CO₂ del tanque de seguimiento que posteriormente se promediarán y se emplearán en la corrección de la deriva: 1) se utilizan sólo los valores correspondientes a la porción central de la meseta del periodo de medición, es decir, el periodo en que el aire del tanque ha sustituido por completo el aire atmosférico remanente en la línea, y 2) la muestra de aire es completamente seca. Los valores de concentración de CO_2 del tanque de seguimiento deben corregirse con las mismas ecuaciones de calibración encontradas para cada dispositivo Merci antes de ser utilizadas en la corrección de la deriva.



Figura 4.16: Concentración de CO_2 del tanque de seguimiento durante días consecutivos de medición en el Merci13 (izq.) y porcentaje de vapor de agua en la misma muestra de aire.

4.6. Modelo WRF-chem

El modelo de investigación y predicción del tiempo (WRF, por sus siglas en inglés) es un sistema numérico de predicción del tiempo diseñado tanto para aplicaciones operativas como de investigación de la atmósfera. El WRF es un modelo euleriano, no hidrostático, completamente compresible, que calcula variables como viento (u, v y w), perturbaciones de la temperatura potencial, perturbaciones geopotenciales y perturbaciones de la presión superficial de aire seco, entre otras opciones de acuerdo a las necesidades del usuario. La física del modelo incluye esquemas de masas, física de fase mixta para la resolución en modelo térmico simple hasta modelos completos de vegetación y humedad del suelo, que pueden incluir cobertura de nieve y hielo marino. Además, el modelo puede realizar predicciones de energía cinética turbulenta o utilizar esquemas para el cálculo de la capa límite planetaria (Tie et al., 2007).

Además de la capacidad del WRF para de resolver una amplia gama de procesos atmosféricos en diferentes escalas espaciales y temporales, también se tiene la opción de incluir la química de la atmósfera. El WRF tiene acoplado un modelo químico (WRF-chem) que simula gases traza y partículas de manera interactiva con los campos meteorológicos utilizando varios tratamientos para fotoquímica y aerosoles (Grell et al., 2011).

Para realizar la comparación entre las concentraciones de CO_2 medidas por los Mercis en cada sitio contra los datos de inventario de la CDMX se utilizaron las concentraciones de CO_2 producidas por el modelo de mesoescala de García-Reynoso et al. (2018). El modelo incorpora los resultados del inventario de emisiones de 2016 para la ZMVM (Gobierno de México, SEMARNAT e INECC, 2022).

Las emisiones de este inventario están dadas por tres tipos de fuentes: fijas, móviles y de área. Para ubicar las emisiones en el área de estudio, el modelo utiliza datos vectoriales de uso de suelo, población, vialidades y carreteras. Las emisiones de área provenientes de fuentes antropogénicas se distribuyen proporcionalmente conforme a la población. Las emisiones relacionadas con las actividades agropecuarias emplean el tipo de uso de suelo agrícola y las emisiones por incendios forestales se distribuyen de acuerdo con el tipo de vegetación. En el caso de las emisiones de fuentes móviles, se emplearon las carreteras y vialidades urbanas. Para cada una de las categorías de emisión se determinó el perfil temporal considerando variaciones que dependen del mes, día de la semana y hora del día (García-Reynoso et al., 2018). El resultado del modelo corresponde a archivos diarios con las emisiones de México CO_2 en los puntos de muestreo.

Capítulo 5

Implementación de la red de monitoreo

5.1. Área de estudio

La Ciudad de México tiene una extensión de 1485 km² y es la más poblada del país, dentro de ella convergen importantes actividades económicas e industriales. El norte de la ciudad se encuentra más urbanizado y colinda con algunos municipios conurbados del Estado de México donde el flujo vehicular suele ser muy alto. Al sur persisten algunas zonas semiurbanas donde se llevan a cabo algunas actividades agrícolas. Esta situación aunada a los regímenes de vientos que dominan el Valle de México son un factor determinante en la diferencia de distribución de gases de efecto invernadero y contaminantes en la ciudad.

Tras un periodo prolongado de calibración contra el analizador Picarro, entre mayo y noviembre de 2022 se instalaron cinco unidades Merci en distintos puntos de la ZMVM (Fig. 5.1). Cada dispositivo fue ubicado en una caseta de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) de la CDMX, equipado con un tanque de seguimiento cuya concentración fue previamente caracterizada utilizando el analizador Picarro. En total se tuvieron 7 sitios de medición, en cinco se instaló un instrumento Merci, en uno de ellos se utilizaron datos del analizador Picarro y el séptimo fue utilizado para caracterizar las concentraciones de fondo.

5.1.1. Descripción de los sitios de monitoreo

Facultad de Estudios Superiores Acatlán - FAC

La estación FAC se ubica en el techo del edificio de veterinaria de la Facultad de Estudios Superiores Acatlán, en el municipio de Naucalpan de Juárez, Estado de México. Sus coordenadas son 19.4824, -99.2435, a una altitud de 2299 metros sobre el nivel del mar. Limita al oeste con el Parque Ecológico Cerro Moctezuma, al sur con el Bosque Nacional de los Remedios y al noreste con el Parque Naucalli. Las principales vías de acceso son el viaducto Bicentenario (Periférico), ubicado a unos 900 metros, y la vía Adolfo López Mateos, a 750 metros de distancia. El Periférico es una importante ruta vehicular, ya que es uno de los principales accesos por el norte a la Ciudad de México. El SµS Merci07 fue instalado en esta ubicación el 26 de octubre de 2022.



Figura 5.1: Sitios de monitoreo que conforman la red de CO₂ de la Ciudad de México.

Laboratorio de Análisis Ambiental - LAA

La estación Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) se ubica sobre Av. Sur de los Cien Metros en la colonia Nueva Vallejo, de la alcaldía Gustavo A. Madero, CDMX. En las coordenadas 19.4837, -99.1473 a 2255 msnm. Esta estación se encuentra a 500 metros del eje central Lázaro Cárdenas, a 250 de calzada Vallejo y a 1 km de la Central del Norte. La zona se caracteriza por una intensa actividad vehicular y la falta de áreas verdes; el parque más cercano se encuentra a aproximadamente 4 km en el Cerro del Tepeyac. El Merci13 fue instalado en esta estación el 11 de marzo de 2022.

Milpa Alta - MPA

La estación Milpa Alta se encuentra ubicada en las coordenadas 19.1769, -98.9901, a una altitud de 2594 msnm. Se ubica al suroeste de la Ciudad de México sobre la azotea de la Escuela Secundaria Diurna N^o 330 "Altepecalli". La vialidad más importante que existe cerca de esta estación es la nueva carretera a Oaxtepec, que es una salida hacia el estado de Morelos. Dos puntos característicos de esta estación son: 1) se encuentra sobre una zona rural, rodeada por suelo de conservación y con predominante actividad agrícola y 2) se ubica sobre una zona montañosa y por lo tanto a una mayor altitud que el resto de las estaciones, aproximadamente a 500 m. El Merci15 fue instalado en esta estación el 09 de mayo de 2022.

Nezahualcóyotl - NEZ

Se ubica al Noroeste de la CDMX en el municipio Nezahualcóyotl del Estado de México en las coordenadas 19.3937, -99.0282 a 2235 msnm. Se encuentra a 1.2 km de la autopista México-Puebla y a 5.5 km del Aeropuerto Internacional de la Ciudad de Mexico. El Merci12 se instaló en la estación NEZA el 28 de marzo de 2022.

Tecámac - TECA

Este punto de monitoreo se encuentra en una ubicación que no pertenece a una estación de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), pero es el punto más al norte y alejado de la Ciudad de México. La zona donde se encuentra esta estación es considerada semiurbana. Está situada a 2 km del nuevo aeropuerto Felipe Ángeles y a 1 km de la autopista México-Pachuca en las coordenadas 19.7415, -98.9599. El Merci14 se instaló en la estación TECA el 8 de abril de 2022.

ICAyCC - UNAM

El observatorio atmosférico de la UNAM, ubicado en las coordenadas 19.3262, -99.1761, a una altitud de 2280 msnm, está situado en el techo del ICAyCC, extremo oriental del campus principal de la UNAM. Al norte y al oeste de la estación se encuentran algunos edificios de poca altura intercalados con césped y parches de arbustos nativos. Al este, hay un importante centro de transporte público CETRAM-CU (Centro de transferencia modal, también conocido como paradero), punto donde convergen varias lineas de transporte público de la ciudad; también en dicha dirección se encuentra la zona altamente poblada de Santo Domingo. La reserva natural urbana con una superficie de 237 ha, denominada Reserva Ecológica del Pedregal de San Ángel (REPSA), se extiende al sur y suroeste de la estación y cubre un tercio del área del campus (González del Castillo et al., 2022). Para esta estación se utilizó un analizador Picarro G2401.

Altzomoni - ALTZ

El observatorio atmosférico Altzomoni (ALTZ) ubica en las coordenadas 19.1187, -98.6552 a una altitud de 3985 msnm. Está situado a 60 km de la estación UNAM y a 48 km de la ciudad de Puebla. El observatorio se encuentra en una montaña entre el volcán activo Popocatépetl, al sur, y el volcán inactivo Iztaccíhuatl, al norte, dentro del Parque Nacional Izta-Popo-Zoquiapan, que también es una Reserva de la Biosfera. Esta ubicación alejada de fuentes inmediatas de emisiones antropogénicas garantiza la calidad del aire en sus cercanías. Para esta estación se utilizó un analizador Picarro G2401.

Capítulo 6

Resultados

En el presente capítulo se describen los resultados de los modelos de calibración con su incertidumbre asociada, así como las series de tiempo de los datos obtenidos en cada estación y su comparación con las salidas del modelo WRF-Chem.

6.1. Calibración de sensores

6.1.1. Merci07-FAC

El Merci07 se calibró con datos del 18 de agosto al 17 de septiembre de 2022, debido a que en tales fechas el ventilador del Picarro estuvo descompuesto, se contó con datos menos regulares para el análisis. Aunque el instrumento tienden a subestimar las mediciones reportadas por el Picarro, por lo general representan de manera adecuada la variación diurna de CO₂. En la figura 6.1 se muestra la serie de tiempo de los datos utilizados. Se comprobó la relación lineal entre el microsensor de CO_2 y el Picarro a través de coeficiente de correlación de Spearman cuyo valor fue de 0.92. El instrumento tuvo una línea base alrededor de los 300 ppm, es decir, comparado con el Picarro el error medio fue de -110.18 ± 5.42 ppm. Estos errores no mostraron una distribución normal y se distribuyeron principalmente por debajo de la media. Por otro lado, se identificó que los errores seguían un patrón diurno asociado principalmente a la temperatura del aire. En la gráfica de dispersión con el conjunto total de datos reportados por el instrumento Picarro como variable dependiente y los reportados por el Merci07 como variable independiente (Fig. 6.1a) se pudo observar que un modelo de regresión lineal es adecuado para describir la variación de CO₂. Sin embargo, también se observa la poca disponibilidad de datos en especial para concentraciones de CO_2 por encima de 480 ppm.





(a) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 sin corregir reportada por el Merci07, y la registrada por el analizador de referencia Picarro.

(b) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 corregida y la registrada por el analizador de referencia Picarro.



(c) Series de tiempo de: datos crudos reportados por el Merci07, datos corregidos mediante los modelos de calibración y datos registrados por el analizador de referencia Picarro.

Figura 6.1: Diagramas de dispersión y series de tiempo de los datos crudos, calibrados y reportados por el sensor de referencia en el periodo de co-localización en la plataforma instrumental del ICAyCC.

La primera calibración realizada a los datos se hizo a través del modelo de regresión simple descrito por la Eq. 4.4. La pendiente del ajuste global (0.89) indica que existe una sobreestimación de la tasa de cambio en los datos del Picarro en un 10 % con un desplazamiento de la línea asociado de alrededor de 143.4 ppm. El coeficiente de determinación \mathbb{R}^2 del modelo fue de 0.92, lo que implica que el 92 % de los datos puede ser calibrado únicamente con un modelo de regresión simple. El error estándar de la estimación fue de 4.69 ppm, lo cual nos indica que, en promedio, los valores predichos por el modelo difieren en 4.69 unidades de los valores reportados por el instrumento Picarro.

Posteriormente, se comprobó la relación lineal entre el CO_2 con: temperatura (0.43) y presión (0.51); la linealidad se rechazó para el H₂O (-0.005). En la Tabla 6.1 se resumen los coeficientes, prueba de linealidad y significancia estadística de los datos.

Linealidad			
Variable	\mathbb{R}^2	P-value	
CO ₂ ref	0.924	**	
Temperatura	0.438	**	
Presión	0.515	**	
H_2O	-0.005	0.891	
Coeficientes C. Simple			
Variable	Valor del coeficiente	P-value	
$CO_{2_{dry}}$	0.897	**	
Intercepto	143.417	**	
RMSE	4.692	-	
\mathbb{R}^2	0.92	**	
Coeficientes C. Múltiple			
Variable	Valor del coeficiente	P-value	
$CO_{2_{dry}}$	0.967	**	
Temperatura	-30.108	**	
Presión	-3.415	*	
H_2O	-0.267	**	
Intercepto	442.038	**	
RMSE	3.706	-	
\mathbb{R}^2	0.95	**	

Tabla 6.1: Resumen de los valores del coeficiente de correlación de Pearson y de los coeficientes de los modelos para las calibraciones para el Merci
07 con su RMSE y R² asociado (* =P<0.05; ** = P<0.01).

Con el modelo de regresión múltiple descrito por la Eq. 4.5 se obtuvo que todos los coeficientes fueron altamente significativos (P<0.01). Sin embargo, para este caso en particular se exploró un modelo adicional integrando un coeficiente que describiera la interacción de las variables: presión temperatura y H₂O el cual sí cumplía con el criterio de linealidad (0.16) no obstante, con este modelo el coeficiente de la presión perdía significancia (P = 0.03 comparado con un $\alpha = 0.01$). Al explorar la relación entre H₂O y el factor de interacción, se comprobó que estos dos mostraban una relación lineal (R² = 0.9) por lo que se optó por utilizar el primer modelo (Eq. 4.5) para calibrar al Merci07 y para estandarizar con mayor facilidad el procesamiento de datos en el servidor. En la figura 6.1b se muestra el diagrama de dispersión de los datos ajustados a través de los dos modelos descritos anteriormente. Se observa un mejor ajuste de los datos modelados con la CM sobre la línea 1:1.

En las figuras 6.2b y 6.2c se presentan los QQplot de los residuos de la calibración simple y múltiple, respectivamente. Si bien los residuos de los QQplot no se distribuyen de manera perfecta sobre la línea 1:1, se observa que la CM la línea es más recta y que en ambos casos al menos el 90% de los datos entran dentro de esta línea. Para la CS la media de los residuos es de 0.013 ppm con una desviación estándar de 4.65 ppm. Mientras que para la CM los residuos tuvieron una media de -0.011 ppm y desviación estándar de 3.70 ppm, esto indica que la mayoría de los residuos sí se distribuyeron alrededor del cero y que la dispersión de los residuos de la CM tiene menor dispersión.



(a) Serie de tiempo de los residuos de las calibraciones y del error estandarizado.



(b) QQplot del modelo de calibración simple. (c) QQplot del modelo de calibración múltiple.

Figura 6.2: Serie de tiempo y QQplot de los residuos correspondientes a los modelos de calibración.

Así mismo, en la figura 6.3 se presenta el comportamiento de los residuos respecto a las variables utilizadas para la calibración. Se observa que para valores altos de la presión, los

residuos tienen mayor dispersión al igual que para temperaturas mayores a 32 °C. Finalmente en la figura 6.2a se observa que los residuos aún mantienen una tendencia diurna.



Figura 6.3: Diagramas de dispersión de los residuos de los modelos de calibración vs. variables predictoras.

Finalmente, el desempeño en sitio se evaluó a través del tanque de seguimiento (Fig. 6.4). Idealmente, los puntos de cada medición se encontrarían cercanos a las 430 ppm del tanque de seguimiento, sin embargo, se observa que en ninguno de los casos se cumple esta condición. Con la regresión simple las mediciones del tanque de seguimiento quedan por arriba de 430 ppm ($\mu = 439.91$ ppm, $\sigma = 2.40$ ppm) y en la corrección múltiple quedan por debajo de dicho valor ($\mu = 417.01$ ppm, $\sigma = 1.56$ ppm). La desviación estándar de las mediciones del tanque de seguimiento calibradas con el modelo CM nos indica que hay menos variación de las mediciones. Este comportamiento se asoció a que este instrumento se colocó en una estación meteorológica cuya temperatura es menor que la temperatura dentro de la estación UNAM donde el instrumento fue calibrado y por lo tanto, está fuera de los límites de calibración utilizados originalmente. No obstante, este problema es corregido a través de la interpolación de los datos entre dos puntos del tanque de seguimiento.



Figura 6.4: Concentración de CO_2 del tanque de seguimiento reportada y calibrada por Merci07.

6.1.2. Merci12-NEZ

El Merci12 se calibró con datos del 12 al 17 de marzo de 2022. Este instrumento también tiende a subestimar las mediciones reportadas por el Picarro pero representó de manera adecuada la variación diurna de CO₂. En la figura 6.5 se muestra la serie de tiempo de los datos utilizados. Se comprobó la relación lineal entre el microsensor de CO₂ y el Picarro a través de coeficiente de correlación de Pearson cuyo valor fue de 0.99. El instrumento tuvo una línea base alrededor de los 290 ppm, es decir, comparado con el Picarro el error medio fue de -132.48 \pm 4.54 ppm. La distribución de estos errores presentó un sesgo negativo marcado. Esto significa que la mayoría de ellos se presentaron a concentraciones bajas de CO₂ pero

los errores más extremos se encontraron a concentraciones altas. Por otro lado, también se identificó que los errores seguían un patrón asociado principalmente a la temperatura del aire. En la figura 6.5a) se puede observar que existe poca dispersión de los datos e incluso alrededor de los 460 ppm (reportados por el Picarro) se observa un estrechamiento de los puntos.



(a) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 sin corregir reportada por el Merci12, y la registrada por el analizador de referencia Picarro.



(b) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de $\rm CO_2$ corregida y la registrada por el analizador de referencia Picarro.



(c) Series de tiempo de: datos crudos reportados por el Merci12, datos corregidos mediante los modelos de calibración y datos registrados por el analizador de referencia Picarro.

Figura 6.5: Diagramas de dispersión y series de tiempo de los datos crudos, calibrados y reportados por el sensor de referencia en el periodo de co-localización en la plataforma instrumental del ICAyCC.

Con la calibración realizada a los datos a través del modelo de regresión simple se obtuvo una pendiente de 1.508 que sugiere la existencia de una subestimación en la tasa de cambio en un 50 % y con un desplazamiento de la línea base de alrededor de -25.70 ppm. El coeficiente de determinación \mathbb{R}^2 del modelo fue de 0.99, lo que implica que el 99 % de los datos puede ser calibrado únicamente con un modelo de regresión simple. El error estándar de la estimación fue de 1.49 ppm. Se comprobó la relación lineal entre el \mathbb{CO}_2 con las variables predictoras. En el caso de la temperatura se obtuvo una asociación moderada y negativa; para la presión la asociación fue 0.36, similar a la de el $\mathbb{H}_2\mathbb{O}$ -0.35. En la Tabla 6.2 se resumen los coeficientes, prueba de linealidad y significancia estadística de los datos.

T • 1 • 1 1			
Linealidad			
Variable	\mathbb{R}^2	P-value	
CO ₂ ref	0.993	**	
Temperatura	-0.614	**	
Presión	0.364	**	
H_2O	0.355	**	
Coeficientes C. Simple			
Variable	Valor del coeficiente	P-value	
$CO_{2_{dry}}$	1.508	**	
Intercepto	-25.704	**	
RMSE	1.498	-	
Coeficientes C. Múltiple			
Variable	Valor del coeficiente	P-value	
$CO_{2_{dry}}$	1.508	**	
Temperatura	22.811	**	
Presión	-1.722	**	
H_2O	-0.940	**	
Intercepto	762.604	**	
RMSE	0.586	-	
\mathbb{R}^2	0.998	**	

Tabla 6.2: Resumen de los valores del coeficiente de correlación de Pearson y de los coeficientes de los modelos para las calibraciones para el Merci 12 con su RMSE y R² asociado (* =P<0.05; ** = P<0.01).

Nuevamente la calibración múltiple se realizó con el modelo descrito por la Eq. 4.5. Siendo significativos todos los coeficientes. La \mathbb{R}^2 ajustada se mantuvo en 99 % y el RMSE disminuyó hasta 0.58 ppm.

En las figuras 6.6b y 6.6c se presentan los QQplot de los residuos de la CS y CM respectivamente. Los residuos de los QQplot no se distribuyen de manera normal e incluso se observa que la CM tiene una fuerte influencia de los residuos en la parte inferior de la recta. En la CS la media de los residuos es de -0.15 ppm con una desviación estándar de 1.60 ppm. Mientras que la CM tiene media de -0.04 ppm y desviación estándar de 0.71 ppm, esto indica que la mayoría de los residuos si se encuentran cerca del cero y que presentan menos dispersión en la CM.



(a) Serie de tiempo de los residuos de las calibraciones y del error estandarizado.



(b) deplot de modelo de cambración simple.

Figura 6.6: Serie de tiempo y QQplot de los residuos correspondientes a los modelos de calibración.

Así mismo, en la figura 6.7 se presenta el comportamiento de los residuos respecto a las variables utilizadas para la calibración. Se observa que con el modelo de CM se pudo disminuir su dispersión, mostrándose con una distribución más uniforme alrededor del 0. En la figura 6.6a se observa que los residuos mantienen una tendencia diurna y que en el caso de la regresión múltiple, al menos hasta el 15 de mayo, esta tendencia se ve reforzada.



Figura 6.7: Diagramas de dispersión de los residuos de los modelos de calibración vs. variables predictoras.

El desempeño en sitio evaluada a través del tanque de seguimiento (Fig. 6.8) muestra tres puntos importantes: a) que la corrección múltiple se encuentra más cercana a la línea de 430 ppm; b) los datos alrededor del 22 de mayo corresponden a un periodo en el que el aire acondicionado dentro de la caseta de medición no estuvo en funcionamiento, y c) existe una deriva instrumental de este sensor particular.



Figura 6.8: Concentración de CO_2 del tanque de seguimiento reportada y calibrada por Merci12.

6.1.3. Merci13-LLA

El Merci13 se calibró con datos del 1 al 9 de marzo de 2022, comprobándose la relación lineal entre el microsensor de CO_2 y el Picarro con una R^2 de 0.99. Presentando una línea base de alrededor de 270 ppm, es decir, un error medio de -146.36 ± 4.94 ppm. En la figura 6.5 se muestra la serie de tiempo de los datos utilizados. Así mismo se comprobó que la distribución de los errores presentó un sesgo negativo marcado. Teniendo los valores más extremos cuando las concentraciones de CO_2 fueron altas. Por otras parte, se identificó que los errores tenían una tendencia diurna. En la figura 6.9a se puede observar que existe poca dispersión de los datos e incluso que la distribución de ellos sobre la línea de tendencia tiene una distribución homogénea a excepción de valores altos por la poca densidad de valores por arriba de las 500 ppm.





(a) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 sin corregir reportada por el Merci13, y la registrada por el analizador de referencia Picarro.

(b) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 corregida y la registrada por el analizador de referencia Picarro.



(c) Series de tiempo de: datos crudos reportados por el Merci13, datos corregidos mediante los modelos de calibración y datos registrados por el analizador de referencia Picarro.

Figura 6.9: Diagramas de dispersión y series de tiempo de los datos crudos, calibrados y reportados por el sensor de referencia en el periodo de co-localización en la plataforma instrumental del ICAyCC.

Con la calibración realizada a los datos a través de la CS se obtuvo una pendiente de 1.436 que indica que existe una subestimación de la tasa de cambio en un 43 % y con un desplazamiento de la línea base de alrededor de 16.59 ppm. El coeficiente de determinación \mathbb{R}^2 del modelo fue de 0.99, lo que implica que el 99 % de los datos puede ser calibrado únicamente con un modelo de regresión simple. El error estándar de la estimación fue de 1.430 ppm.

Para el Merci13 también se comprobó la relación lineal entre el CO_2 con las variables predictoras. En el caso de la temperatura se obtuvo una asociación moderada y negativa (-0.40); para la presión la asociación fue alta y positiva 0.70 mientras que la relación entre el H₂O fue débil 0.15. En la Tabla 6.3 se resumen los coeficientes, prueba de linealidad y significancia estadística de los datos. En el modelo se CM se obtuvo que todos los coeficientes fueron

Linealidad Variable \mathbb{R}^2 P-value ** CO_2ref 0.995 ** Temperatura -0.406** Presión 0.709 ** H_2O 0.154Coeficientes C. Simple Variable Valor del coeficiente P-value ** 1.436 $CO_{2_{dry}}$ ** 16.598Intercepto RMSE 1.436_ Coeficientes C. Múltiple Variable Valor del coeficiente P-value ** $CO_{2_{dry}}$ 1.551** Temperatura 7.134 ** Presión 0.808 ** H_2O -0.823** Intercepto 597.594 RMSE 0.504 \mathbf{R}^2 ** 0.998

Tabla 6.3: Resumen de los valores del coeficiente de correlación de Pearson y de los coeficientes de los modelos para las calibraciones para el Merci 13 con su RMSE y R² asociado (* = P<0.05; ** = P<0.01).

significativos. La \mathbb{R}^2 ajustada se mantuvo en porcentaje y el RMSE disminuyó hasta 0.50 ppm. En la figura 6.9b se muestra el diagrama de dispersión de los datos ajustados a través de los dos modelos. Se observa un mejor ajuste de los datos calibrados con el modelo de CM sobre la línea 1:1.

En las figuras 6.10b y 6.10c se presentan los QQplot de los residuos de los modelos de CS y CM respectivamente. Los residuos de los QQlot no se distribuyen de manera lineal sobre la línea 1:1 e incluso el valor de la R² de los datos sobre la línea de tendencia es mayor para la CS, esto se debe a que en la CM la mayoría de los errores se presentan alrededor del 0 y el gráfico QQplot maximiza la influencia de los errores en valores extremos.



(a) Serie de tiempo de los residuos de las calibraciones y del error estandarizado.



(b) QQplot del modelo de calibración simple. (c) QQplot del modelo de calibración múltiple.

Figura 6.10: Serie de tiempo y QQplot de los residuos correspondientes a los modelos de calibración.

En la CS la media de los residuos es de -0.33 ppm y desviación estándar de 1.33 ppm, mientras que los de la CM tienen media de -0.03 ppm y σ de 0.5 ppm. Así mismo, en la figura 6.11 se presenta el comportamiento de los residuos respecto a las variables utilizadas para la calibración. Se observa que en el modelo de CM se pudo disminuir la influencia de las variables predictoras sobre el comportamiento de los residuos, mostrándose con una distribución más uniforme alrededor del 0. En particular para este sensor se observó que uno de los puntos que más se aleja de las tendencias generales está asociada a una variable interna del instrumento: el ErroStatus que, por lo general, se mantiene en cero pero en este caso registró un valor de 23, en la figura 6.11 este punto se ubica en 8 ppm en el eje de los residuos.



Figura 6.11: Diagramas de dispersión de los residuos de los modelos de calibración vs. variables predictoras.

El desempeño evaluado mediante el tanque de seguimiento (Fig. 6.12) nos mostró la importancia del tanque de seguimiento para ajustar la deriva en las mediciones, para este sensor se estima que la deriva corresponde a una taza de cambio de 0.60 ppm por día. Un inconveniente en este sitio fue la condensación de agua dentro de la línea de aire por lo que al no obtener datos de Temperatura y H₂O no se puede calcular la fracción molar de CO_2 , la calibración con la CM no se puede calcular.



Figura 6.12: Concentración de CO_2 del tanque de seguimiento reportada y calibrada por Merci13.

6.1.4. Merci14-TECA

El Merci14 se calibró con datos del 1 al 8 de marzo de 2022, comprobándose la relación lineal entre el microsensor de CO_2 y el Picarro primero a través del diagrama de dispersión, donde se observa que existen dos nubes de datos que pueden ser descritas mediante dos líneas de tendencia distintas, que se separan entre sí de acuerdo a la temperatura a la que fueron realizadas (Fig. 6.13a). En este caso se trabajó con el conjunto total de datos sin hacer una distinción entre distintos intervalos de temperatura y se obtuvo una \mathbb{R}^2 de 0.92. Este instrumento presentó una línea base de alrededor de 90 ppm, es decir, un error medio de -338.25 ppm. En la figura 6.13 se muestra la serie de tiempo de los datos utilizados. Para este instrumento también se comprobó que los errores se distribuyen con un sesgo negativo y con dependencia del ciclo diurno.

Con la calibración realizada a los datos a través del modelo de regresión simple se obtuvo una pendiente de 2.02 que indica que existe una subestimación considerable en de la tasa de cambio con un desplazamiento de la línea base de 233.16 ppm. El coeficiente de determinación \mathbb{R}^2 del modelo fue de 0.87, lo que implica que el 13 % de los datos no puede ser calibrado únicamente con un modelo de regresión simple. En la gráfica de dispersión de la figura 6.9b se observa como persisten las dos líneas de tendencia sobre los datos. El error estándar de la estimación fue de 5.07 ppm.



(a) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 sin corregir reportada por el Merci14, y la registrada por el analizador de referencia Picarro.

(b) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 corregida y la registrada por el analizador de referencia Picarro.



⁽c) Series de tiempo de: datos crudos reportados por el Merci14, datos corregidos mediante los modelos de calibración y datos registrados por el analizador de referencia Picarro.

Figura 6.13: Diagramas de dispersión y series de tiempo de los datos crudos, calibrados y reportados por el sensor de referencia en el periodo de co-localización en la plataforma instrumental del ICAyCC.

Se comprobó la relación lineal entre el CO_2 con las variables predictoras. En el caso de la temperatura se obtuvo una asociación débil y positiva; para la presión la asociación fue alta

y positiva 0.70 mientras que la relación entre el H_2O fue débil -0.19. En la Tabla 6.4 se resumen los coeficientes, prueba de linealidad y significancia estadística de los datos.

Tabla 6.4: Resumen de los valores del coeficiente de correlación de Pearson y de los coeficientes de los modelos para las calibraciones para el Merci 14 con su RMSE y R² asociado (* = P<0.05; ** = P<0.01).

Linealidad			
Variable	\mathbb{R}^2	P-value	
CO ₂ ref	0.922	**	
Temperatura	0.232	**	
Presión	0.701	**	
H_2O	-0.198	**	
Coeficientes C. Simple			
Variable	Valor del coeficiente	P-value	
$CO_{2_{dry}}$	2.024	**	
Intercepto	233.163	**	
RMSE	5.079	-	
\mathbb{R}^2	0.875	**	
Coeficientes C. Múltiple			
Variable	Valor del coeficiente	P-value	
$CO_{2_{dry}}$	2.337	**	
Temperatura	-5.847	**	
Presión	1.305	**	
H ₂ O	854.303	**	
Intercepto	844.331	**	
RMSE	0.679	-	
\mathbb{R}^2	0.997	**	

En el modelo de CM, se comprobó que todos los coeficientes fueron significativos y la R² fue de 0.99, el RMSE disminuyó hasta 0.67 ppm. Este modelo pudo capturar muy bien la influencia de la temperatura sobre las mediciones de CO₂. En la figura 6.13b se muestra el diagrama de dispersión de los datos y se observa un mejor ajuste de aquellos calibrados con la CM, prácticamente todos los puntos se distribuyen sobre la línea 1:1 y no muestran las dos líneas de tendencia asociadas a la temperatura como en la CS. Una vez más se observa en los QQplot de los residuos que estos no se distribuyen de manera normal, no obstante en la CM los puntos se muestran mas cercanos sobre la línea 1:1. En la CS la media de los residuos fue de 0.01 ppm y $\sigma = 5.07$ ppm, mientras que en la CM se obtuvo una media de $6.84x10^{-5}$ y $\sigma = 0.78$ ppm.

En la figura 6.15 se presenta el comportamiento de los residuos respecto a las variables utilizadas para la calibración. En particular se observa que el modelo de CM pudo disminuir el efecto de todos los predictores sobre los residuos, mostrándose con una distribución más uniforme alrededor del 0. Para el CO_2 se observa que existe mayor dispersión hacia los residuos positivos a valores altos de CO_2 . También se observa una pequeña línea de residuos correlacionados con la temperatura. Finalmente en la serie de tiempo de la figura 6.14a se



observa su que tendencia diurna es mucho menos marcada.





(b) QQplot del modelo de calibración simple. (c) QQplot del modelo de calibración múltiple.

Figura 6.14: Serie de tiempo y QQplot de los residuos correspondientes a los modelos de calibración.

En el desempeño se observa que las mediciones del tanque de seguimiento corregidas a partir del modelo de CM se mantienen más cercanas a las 430 ppm en comparación con las mediciones calibradas a través del modelo de CS. También en la CM se hace más clara la tendencia a derivar del sensor.



Figura 6.15: Diagramas de dispersión de los residuos de los modelos de calibración vs. variables predictoras.



Figura 6.16: Concentración de CO₂ del tanque de seguimiento reportada y calibrada por Merci14.

6.1.5. Merci15-MPA

El Merci15 se calibró con datos del 23 de abril al 8 de mayo de 2022. Este instrumento tuvo una línea base de 225 ppm, es decir un error de -195.49 ± 8.43 ppm. representando de manera adecuada la variación diurna de CO₂. En la figura 6.17 se muestra la serie de tiempo de los datos utilizados. En el diagrama de dispersión para comprobar la linealidad entre los datos se puede apreciar que existen tres líneas de tendencia diferentes que están asociadas a diferentes intervalos de temperatura (Fig. 6.17a).

En este caso se agruparon los datos estableciendo tres intervalos de temperatura:

- 1. Temperatura menor a 25 $^{\circ}\mathrm{C}$
- 2. Temperatura entre 30 y 35 $^{\circ}\mathrm{C}$
- 3. Temperatura mayor a 35 °C





(a) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 sin corregir reportada por el Merci15, y la registrada por el analizador de referencia Picarro.

(b) Correlación entre el promedio minutal de la concentración de CO_2 corregida y la registrada por el analizador de referencia Picarro.



(c) Series de tiempo de: datos crudos reportados por el Merci15, datos corregidos mediante los modelos de calibración y datos registrados por el analizador de referencia Picarro.

Figura 6.17: Diagramas de dispersión y series de tiempo de los datos crudos, calibrados y reportados por el sensor de referencia en el periodo de co-localización en la plataforma instrumental del ICAyCC.

Se tuvo una R² mayor para $T_{>35}(0.93)$, seguida de $T_{30-35}(0.95)$ y la menor para $T_{<25}(0.89)$. Para este sensor se identificó que la magnitud de los errores depende tanto de las concentraciones altas de CO₂, así como del ciclo diurno y de la temperatura del aire. Aquí se describen los resultados para el primer caso en el que de T <25° debido a que este fue el intervalo de temperaturas presente en la caseta de medición MPA durante todo el periodo de este estudio.



(a) Serie de tiempo de los residuos de las calibraciones y del error estandarizado.



(b) QQplot del modelo de calibración simple. ple.

Figura 6.18: Serie de tiempo y QQplot de los residuos correspondientes a los modelos de calibración.

Con la calibración realizada a los datos a través del modelo de regresión simple se obtuvo una pendiente de 1.39 que indica que existe una subestimación del 39 % en de la tasa de cambio y un desplazamiento de la línea base de 90.05 ppm. El coeficiente de determinación \mathbb{R}^2 del modelo fue de 0.908, lo que implica que el 90 % de los datos puede ser calibrado únicamente con un modelo de regresión simple. El error estándar de la estimación fue de 4.83 ppm.

Se comprobó la relación lineal entre el CO_2 con las variables predictoras. Para la temperatura, presión y H₂O se obtuvo una asociación moderada de 0.4, siendo negativa para la temperatura. En la Tabla 6.5 se resumen los coeficientes, prueba de linealidad y significancia estadística de los datos.
Tabla 6.5: Resumen de los valores del coeficiente de correlación de Pearson y de los coeficientes de los modelos para las calibraciones para el Merci 15 con su RMSE y R² asociado (* =P<0.05; ** = P<0.01).

Linealidad				
Variable	\mathbb{R}^2	P-value		
CO ₂ ref	0.894	**		
Temperatura	-0.435	**		
Presión	0.484	**		
H ₂ O	0.410	**		
	Coeficientes C. Simple			
	Temperatura ${<}25$ $^{\circ}\mathrm{C}$			
Variable	Valor del coeficiente	P-value		
$CO_{2_{dry}}$	1.390	**		
Intercepto	90.050	**		
RMSE	4.830	-		
\mathbb{R}^2	0.908	-		
	Coeficientes C. Simple			
	Temperatura >25 °C y <30 °C)		
Variable	Valor del coeficiente	P-value		
$CO_{2_{dry}}$	1.532	**		
Intercepto	60.997	**		
RMSE	3.173	-		
\mathbb{R}^2	0.962	-		
	Coeficientes C. Simple	· · ·		
	Temperatura >35 °C			
Variable	Valor del coeficiente	P-value		
$CO_{2_{dry}}$	1.396	**		
Intercepto	108.700	**		
RMSE	4.003	-		
\mathbb{R}^2	0.945	-		
	Coeficientes C. Múltiple			
	Temperatura $<\!25$ °C			
Variable	Valor del coeficiente	P-value		
$\mathrm{CO}_{2_{dry}}$	1.506	**		
Temperatura	1.446	**		
Presión	-1.172	**		
H ₂ O	-55.341	**		
Intercepto	949.146	**		
RMSE	4.662	-		
R ²	0.915	-		
Coeficientes C. Múltiple				
$\begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$				
Variable	Valor del coeficiente	P-value		
$CO_{2_{dry}}$	1.707	**		
Temperatura	7.443	**		
Presión	-0.364	**		
H ₂ O	-0.239	**		
Intercepto	101.321			
RMSE D2	0.679	-		
<u> </u>	U.980	-		
Coefficientes C. Multiple Temperature > 35 °C				
Variable	Valor del coeficiente	D roluo		
		1 - value **		
1002_{dry}	6 228	**		
Presión	-0.156	**		
HaO	-15 496	**		
Intercento	-26 550	**		
BMSE	3 543	_		
R^2	0.957	_		
	0.001			

Para el modelo de CM, se encontró que todos los coeficientes fueron significativos. La \mathbb{R}^2 ajustada incrementó ligeramentea 0.915 % y el RMSE disminuyó hasta 4.662 ppm. En la figura 6.17b se muestra el diagrama de dispersión de las calibraciones, donde se observa que persisten algunos datos fuera de la línea de tendencia.



Figura 6.19: Diagramas de dispersión de los residuos de los modelos de calibración vs. variables predictoras.

En los diagramas QQplot (Fig. 6.18b y Fig. 6.18c) se comprueba la no normalidad de los residuos. Una vez más se observa la distribución del los residuos de la CM se ajustan mejor sobre la línea 1:1. Para la CS la media de los residuos es de 7.31 ppm con $\sigma = 5.23$ ppm;

mientras los de la CM tuvieron una media de -2.01 ppm con $\sigma = 4.74$ ppm. En la figura 6.19 se presenta el comportamiento de los residuos respecto a las variables utilizadas para la calibración. Ningún modelo pudo disminuir el efecto de todas las variables sobre los residuos, para el H₂O, presión y temperatura se observa correlación de los residuos muy marcadas. En el caso del CO₂ se observa que no hay una varianza constante de los residuos, siendo mayor a valores bajos de CO₂ y menor a valores altos. En la figura 6.20 se presenta la serie de tiempo de las mediciones calibradas del tanque de seguimiento. Los datos calibrados mediante la CM se alejan en al menos 30 ppm de la concentración conocida del tanque de seguimiento. Este comportamiento es debido a que la estación MPA se encuentra a una altitud mayor respecto al sitio de calibración y como consecuencia, ambos sitios difieren en la presión atmósferica siendo aproximadamente 30 hPa menores en MPA respecto al sitio UNAM. También se observa que con la CM los puntos de calibración tienen menor dispersión y se esclarece que existe una tendencia de deriva en este instrumento.



Figura 6.20: Concentración de CO_2 del tanque de seguimiento reportada y calibrada por Merci15.

6.2. Tendencia y estacionalidad

Para realizar la comparación entre los datos obtenidos en cada una de las estaciones y los datos obtenidos por el modelo, se agregó la tendencia de CO_2 estacional y el incremento anual estimados con base en las observaciones de Altzomoni a través del ajuste descrito por Thoning (1989), que utilizando el método de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) encuentra una función con varios términos polinomiales y varios armónicos que se aproximan a la tendencia a largo plazo de los datos y al ciclo anual, respectivamente. En la figura 6.21 se observa el resultado del ajuste la línea amarilla corresponde a los armónicos del ajuste que reflejan las variaciones estacionales e interanuales, mientras que la línea roja muestra la tendencia de incremento anual por emisiones antropogénicas. Dado que el modelo nos indica



Figura 6.21: Tendencia estacional e incremento anual de CO_2 en la estación Altzomoni.

la concentración puntual de CO_2 para cada hora y no un promedio horario y debido a que los prototipos Merci's son bastante sensibles a las fuentes locales de emisión, para hacer la comparación entre las mediciones y los resultados del modelo, se trabajó con el promedio horario de las mediciones con el objetivo de tener datos con la misma frecuencia en el tiempo.

6.3. WRF-Chem vs. mediciones in situ

6.3.1. Altzomoni

El modelo no logra capturar la variabilidad diurna de CO_2 , cuya amplitud es alrededor de 5 ppm. No obstante, la linea base que podría ser considerada durante la noche, entre las 22 p.m. y las 5 a.m., es muy similar entre ambos, sobretodo en el mes de julio. Para ninguno de los meses se obtiene una R^2 mayor a 0.2; por otro lado, el RMSE es cercano a 2.2 ppm y es

más consistente para los tres meses evaluados. En mayo el modelo tiene un peor rendimiento comparado con julio y noviembre. La gráfica de dispersión de las mediciones *in situ* vs los resultados del modelo nos comprueba que existen dos conjuntos de distribuciones y que estas no son lineales (Fig. 6.22).

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	0.027	0.080	0.136
RMSE	2.243	2.303	2.554
P-value	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Diferencia promedio	2.878	1.496	3.606

Tabla 6.6: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación ALTZ y el modelo WRF-Chem.

6.3.2. UNAM

En UNAM para ninguno de los meses se obtiene una \mathbb{R}^2 mayor a 0.2; el valor más alto se obtiene en mayo (0.15) y el más bajo en noviembre (0.09). El RMSE en mayo y julio es cercano a 16 ppm e incrementa en noviembre a 22.63 ppm por lo que en este caso el modelo tiene un menor rendimiento en dicho mes. La gráfica de dispersión y las series de tiempo una vez más nos comprueban que el modelo de forma general, subestima las emisiones medidas *in* situ (Fig. 6.23). En mayo desde las 00:00 y hasta las 19:00 el modelo sobrestima ligeramente a las mediciones, el resto del día las mediciones sobrepasan las estimaciones del modelo. Durante la madrugada se observa un importante descenso en la estimación del modelo, esta característica tampoco coincide con lo observado en las mediciones. En julio el modelo sobrestima ligeramente las concentraciones de CO_2 desde las 11 de la mañana hasta las 8 de la noche, el resto del día, los datos adquiridos por el Picarro son mayores, una vez más, esta diferencia es mayor para el momento en el que el pico de emisiones ocurre aproximadamente a las 7 de la mañana, además, la duración de este pico es mayor que el del modelo, de aproximadamente tres horas. Por otro lado, en el mes de noviembre, el modelo subestima las mediciones en más de 30 ppm a las 7 de la mañana, hora en la que la diferencia entre ambos son mayores. Cerca de media noche se nota una ligera sobreestimación del modelo respecto al Picarro, que no sobrepasa las 5 ppm. En promedio la diferencia de las mediciones para este mes es de -15.59 ppm (Tabla. 6.7).

Tabla 6.7: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación UNAM y el modelo WRF-Chem.

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	0.181	0.175	0.080
RMSE	15.210	15.84	22.880
P-value	< 0.01	< 0.01	$<\!0.01$
Diferencia promedio	-6.070	-6.685	-15.594



(a) Ciclo diurno en el mes de mayo de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Picarro de medición y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en mayo.



(c) Ciclo diurno en el mes de julio de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Picarro de medición y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(e) Ciclo diurno en el mes de noviembre de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Picarro de medición y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(d) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en julio.



(f) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en noviembre.

Figura 6.22: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación ALTZ.



(a) Ciclo diurno en el mes de mayo de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en mayo.



(c) Ciclo diurno en el mes de julio de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(d) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en julio.



(e) Ciclo diurno en el mes de noviembre de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(f) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en noviembre.

71

Figura 6.23: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Picarro y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación UNAM.

6.3.3. FAC

Para la estación FAC solo se tuvo un mes de pruebas, en este se observa que el modelo logra capturar aún mejor la variabilidad diurna de CO_2 tanto en el ciclo diurno como en la amplitud de las emisiones. El perfil diurno de las mediciones obtenidas en FAC, nos indica que hay un solo pico de máxima emisión de CO_2 a las 7 de la mañana, el modelo subestima estas emisiones en al menos 5 ppm pero reproduce la temporalidad del pico máximo adecuadamente. A partir de las 8:00 y hasta las 3:00, el modelo subestima las concentraciones de CO_2 , siendo la mayor diferencia de 15 ppm , alrededor de la media noche. En esta estación se obtiene una \mathbb{R}^2 mayor a 0.4 y un RMSE de 11.38 ppm. La gráfica de dispersión muestra una mayor linealidad al comparar los datos pues la nube de puntos se distribuye alrededor de la línea 1:1, sin embargo, también se observa una mayor dispersión para valores altos de CO_2 . En la serie de tiempo se observa la buena representación del modelo en comparación con las mediciones, teniendo como resultado una diferencia promedio de 4.35 ppm.

Tabla 6.8: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación FAC y el modelo WRF-Chem

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	-	-	0.437
RMSE	-	-	11.380
P-value	-	-	< 0.01
Diferencia promedio	-	-	4.356



(a) Ciclo diurno en el mes de noviembre de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Merci07 y la reportada por el modelo WRF-Chem.

(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci07 y la reportada por el modelo WRF-Chem en noviembre.

Figura 6.24: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci07 y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación FAC.

6.3.4. NEZ

Para la estación NEZ también se tuvo sólo un mes de pruebas, para esta estación se observa que el pico de mayores concentraciones de CO_2 tiene una amplitud de dos horas: de 6:00 a 7:00 mientras que el modelo muestra un pico más pronunciado a las 6:00 y que desciende gradualmente. La amplitud entre los valores mínimo y máximo de los perfiles diurnos es mayor para las mediciones *in situ*. Además, se observa que el modelo sobrestima las emisiones de CO_2 a partir de las 10 de la mañana y hasta media noche. En esta estación se obtiene una R^2 mayor a 0.2 y un RMSE de 12.7 ppm. La gráfica de dispersión muestra una mayor linealidad al comparar los datos pues la nube de puntos se distribuye alrededor de la línea 1:1, sin embargo, también se observa una mayor dispersión para valores altos de CO_2 . En la serie de tiempo se observa la buena representación del modelo en comparación con las mediciones y en ambos casos hay momentos en que ambos se subestiman, esto da como resultado una diferencia promedio de -0. 881 ppm (Tabla. 6.9).

Tabla 6.9: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación NEZA y el modelo WRF-Chem.

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	0.215	-	-
RMSE	12.700	-	-
P-value	< 0.01	-	-
Diferencia promedio	-0.881	-	-





(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci12 y la reportada por el modelo WRF-Chem en mayo.

Figura 6.25: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci12 y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación LAA.

6.3.5. LAA

Para la estación LAA se obtuvieron dos meses de pruebas (Fig. 6.26). En mayo el modelo subestima las emisiones desde media noche hasta las 8 de la mañana, en hasta 50 ppm, a partir de las 8:00 el modelo sobre estima las emisiones en no más de 10 ppm, la diferencia promedio en todo el es fue de -5.036 ppm.

En julio también hay una subestimación por parte del modelo desde las 9 de la noche hasta las 9 de la mañana; sin embargo esta es menor, en comparación con el mes de mayo, de aproximadamente 15 ppm. El resto del día, el modelo sobrepasa las emisiones registradas por el Merci13 en un promedio de 5 ppm. En este mes también se observa que el pico de mayores concentraciones de CO_2 tiene una amplitud de dos horas: de 6 a 7 de la mañana mientras que el modelo muestra un pico mas pronunciado a las 6 am con un descenso gradual de CO_2 . La diferencia promedio entre las mediciones y estimaciones del modelo fue menor para este mes (Tabla 6.10).

Tabla 6.10: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación LAA y el modelo WRF-Chem.

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	0.520	0.479	-
RMSE	17.600	13.070	-
P-value	< 0.01	< 0.01	-
Diferencia promedio	-5.036	-2.125	-

6.3.6. TECA

En la estación de TECA, el modelo subestima las concentraciones de CO_2 para los tres meses analizados e independiente de la hora del día (Fig. 6.27, Tabla 6.11). El mes en que se presenta una mayor subestimación es julio con hasta 60 ppm de diferencia. Mayo y noviembre son similares en el R², RMSE de alrededor de 0.2 y 10 ppm respectivamente. En noviembre la subestimación media es de 17.22 ppm mientras que en mayo de 14.89.

Además se observa un descenso más marcado del CO_2 para las mediciones *in situ* por la tarde, esto asociado con el grosor de la capa limite o con la capa de mezcla inducida por el viento. La diferencia media entre el modelo y las mediciones en julio es de -26.911 ppm y alcanza su punto mas alto entre las 6 y 7 am donde esta diferencia es de hasta 60 ppm. La marcada discrepancia entre las mediciones y los valores reportados por el modelo sugiere una hipótesis por confirmar: que el rápido e intenso desarrollo urbano que se ha producido en esta zona desde la construcción de un nuevo aeropuerto no es capturada por el modelo, que utiliza datos anteriores a dicha densificación de las emisiones en la región.



(a) Ciclo diurno en el mes de mayo de la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci13 y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci13 y la reportada por el modelo WRF-Chem en mayo.



560 540 520 480 460 440 420 450 500 550 Vallejo [ppm]

580

(c) Ciclo diurno en el mes de julio de la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci13 y la reportada por el modelo WRF-Chem.

(d) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci13 y la reportada por el modelo WRF-Chem en julio.

Figura 6.26: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci13 y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación LAA.

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	0.281	0.313	0.215
RMSE	10.110	15.3	10.980
P-value	< 0.01	< 0.01	-
Diferencia promedio	-14.892	-26.911	-17.226

Tabla 6.11: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación TECA y el modelo WRF-Chem



(a) Ciclo diurno en el mes de mayo de la medición de CO_2 registrada por el instrumento Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem en mayo.



(c) Ciclo diurno en el mes de julio de la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem.

460

450

430

420

[udd]



(d) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem en julio.



(e) Ciclo diurno en el mes de noviembre de la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem.

15

20

10

Hora

(f) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem en noviembre.

Figura 6.27: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci14 y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación TECA.

Tecámac

Modelo

6.3.7. MPA

El modelo no pudo reproducir los ciclos diurnos de la estación MPA en ninguno de los meses en los que se efectuó el análisis (Fig. 6.28). En el mes de mayo las mediciones *in situ* muestran una amplitud mayor entre el mínimo y máximo diurno, siendo los valores mayores en la madrugada y con un ligero aumento a las 7 de la mañana respecto a la tendencia de descenso que se observa desde las seis de la mañana hasta las seis de la tarde. El ciclo diurno estimado con el modelo no corresponde con lo reportado por las mediciones, se presentan las mayores concentraciones de CO_2 entre 9:00 y 10:00 así como una amplitud menor entre las concentraciones mínimas y máximas. En este mes la diferencia promedio estimada fue de 5.19 ppm.

En julio el ciclo diurno de las concentraciones de CO_2 estimadas por el modelo tampoco corresponde al ciclo representado por las mediciones *in situ*. El modelo estima un pico máximo de concentración de CO_2 alrededor del medio día, por el contrario, las mediciones muestran que las concentraciones máximas de CO_2 se presentan durante la madrugada y el mínimo se presenta entre las 15 y 16 horas. Por otra parte, el modelo subestima el CO_2 presente en la atmósfera desde las 19:00 hasta las 10:00 del siguiente día y sobrestima las mediciones durante la tarde.

En el mes de noviembre tampoco hay una representación adecuada del ciclo diurno de las concentraciones de CO_2 en la estación MPA. Nuevamente el modelo subestima el CO_2 desde las 6 de la tarde hasta las 7 de la mañana. Así mismo, la amplitud entre el valor máximo y mínimo reportados por el Merci15 es mayor que lo estimado por el modelo, aproximadamente 10 ppm.

La diferencia promedio entre lo calculado por el modelo y lo reportado por el sensor Merci15 fue positiva solo en mayo, fue negativa tanto en julio como en noviembre y menor en este último mes. El RMSE mayor se obtuvo para el mes de julio y el menor para mayo (Tabla 6.12)

	Mayo	Julio	Noviembre
\mathbb{R}^2	0.007	0.018	0.060
RMSE	4.255	8.118	6.038
P-value	0.053	0.041	< 0.01
Diferencia promedio	5.195	-3.552	-0.454

Tabla 6.12: Estadísticos de la comparación entre datos de la estación MPA y el modelo WRF-Chem



(a) Ciclo diurno en el mes de mayo de la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(b) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem en mayo.



(c) Ciclo diurno en el mes de julio de la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(d) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem en julio.



(e) Ciclo diurno en el mes de noviembre de la medición de $\rm CO_2$ registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem.



(f) Correlaciones entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem en noviembre.

Figura 6.28: Gráficas comparativas entre la medición de CO_2 registrada por el instrumento de medición Merci15 y la reportada por el modelo WRF-Chem en la estación MPA.

Adicionalmente a los análisis presentados anteriormente, en las series de tiempo del apéndice A, se observó que para algunos días la concentración de CO_2 era mayor en comparación con los días adyacentes. En específico, se observó esta tendencia para los días 18, 19 y 20 de julio en la estación LAA. A través del sistema *Fire Information for Resource Management System* (FIRMS) de la NASA, se exploraron los incendios ocurridos alrededor de LAA en dichas fechas para evaluar si las altas concentraciones de CO_2 podían ser asociadas a ellos, sin embargo, no se observaron incendios importantes tanto en magnitud como en número (Fig. 6.29). Considerando que la estación LAA es una de las mejor representadas y que los sensores son altamente sensibles a las fuentes de emisión más cercanas, esta diferencia entre la simulación del modelo y los datos medidos con el SµS nos puede sugerir que hay procesos o fuentes de emisión que no han sido capturados por el modelo.



Figura 6.29: Incendios registrados entre el 18 y 20 de julio de 2022 en Ciudad de México y alrededores.

Capítulo 7

Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se presentó la construcción, instalación y funcionamiento del conjunto de sistemas de microsensores empleados para el despliegue de la primera red de monitoreo de CO_2 en la Ciudad de México y un punto adicional (TECA) dentro de la ZMVM. Se presentó el proceso del tratamiento de datos para asegurar la calidad de estos, así como las metodologías empleadas para llevar a cabo su calibración utilizando un instrumento de referencia y las variables meteorológicas: temperatura, presión y humedad relativa. Asimismo, se presentó la comparación entre los datos recolectados y las simulaciones del modelo de transporte WRF-Chem. Derivado de lo anterior, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Es factible el uso de SµS de costo moderado para el monitoreo de la concentración de CO₂ superficial en un ambiente urbano como la Ciudad de México.
- Para el desarrollo de SµS se requiere de consideraciones cuidadosas de las condiciones ambientales de presión atmosférica, temperatura, humedad relativa y carga de contaminantes atmosféricos en que operará.
- Existe una dependencia marcada de los valores de concentración de CO₂ producidos por estos SµS y condiciones de presión ambiental y de temperatura interna de los propios sensores, por lo que tales respuestas deben ser cuidadosamente caracterizadas antes de la instalación definitiva en campo.
- La caracterización del desempeño de los SµS es específica para cada dispositivo construido, puede consumir un tiempo prolongado, y debe considerar aspectos como la carga de trabajo de la bomba de succión/presión, el flujo o caudal alcanzado y su evolución en el tiempo por obstrucción de filtros, y la durabilidad de sensores ambientales de temperatura y humedad relativa en las condiciones atmosféricas de operación. Por lo tanto, estos dispositivos requieren de un monitoreo constante sobre su desempeño.

- La deriva instrumental es un artefacto de medición esperable en estos SµS y su corrección debe ser anticipada. En este estudio se demuestra que el empleo de un tanque de seguimiento con este propósito es una alternativa viable al uso de tanques de calibración en el sitio de instalación final. Además, una deriva instrumental marcada puede limitar de forma importante la vida útil del dispositivo.
- Es importante destacar que a pesar de que el uso de SµS como los que aquí se describen representan un ahorro económico significativo en cuanto al equipo de inversión inicial, se tiene que considerar el considerable esfuerzo y tiempo dedicado de personal especializado al desarrollo, pruebas, caracterizaciones, visitas de mantenimiento, reparaciones, y análisis de los datos involucrados en este tipo de proyectos.
- Una calibración de los SµS descritos a través de una regresión lineal múltiple que incorpore los efectos de variaciones ambientales de presión, temperatura y humedad relativa del aire produce valores de concentración de CO₂ muy similares a los producidos por un analizador de referencia de alto costo, considerando que el RMSE no supera las 6 ppm y que incluso puede ser de 0.5 ppm.
- Los SµS descritos en este estudio, una vez caracterizados adecuadamente, pueden emplearse para medir el CO₂ en la atmósfera urbana con errores menores a la variabilidad diurna que puede ser al menos de hasta 10 ppm para sitios con poca urbanización como Milpa Alta.
- La información generada por la red de sensores de CO₂, muestra perfiles característicos y diferentes en cada estación, con gradientes marcados en las concentraciones y distribución espacial de este gas.
- A través del uso de simulaciones de las concentraciones de CO₂ con un modelo 3D de transporte alimentado con las emisiones del inventario, se pudo hacer una comparación directa entre las mediciones y las salidas del modelo sobre estas ubicaciones. Se encontró que las mejores coincidencias entre las observaciones y el modelo se presentan en las estaciones localizadas en las partes más centrales de la zona metropolitana, mientras que existe una discrepancia en aquellas situadas ya sea en la periferia o en la ladera de la montaña. Es sabido que modelos de este tipo no representan de manera adecuada las condiciones meteorológicas en regiones con topografía compleja, lo que pudiera explicar la falta de correlación en la estación de Milpa Alta al sur. La estación del norte en Tecámac, sin embargo, está en una zona relativamente plana y de alto y rápido desarrollo. Muy cercano a esta estación se construyó recientemente el aeropuerto de Felipe Ángeles y la subestimación del modelo la atribuimos a que en el inventario no está debidamente representado el patrón de emisiones más reciente de esta región.

Finalmente, si bien los inventarios de emisiones son la principal fuente para reportar las emisiones de CO_2 en la atmósfera, en el presente trabajo se muestra que aún existen diversas áreas de oportunidad para mejorar el reporte de la variabilidad de este gas en función de las fuentes locales, la dinámica atmosférica propia del terreno complejo en el que se ubica la Ciudad de México y del rápido desarrollo urbano; por lo tanto, una red de monitoreo como la descrita aquí puede ser de gran utilidad para la medición simultánea del CO_2 con otros compuestos contaminantes como el CO, NOx y algunos compuestos orgánicos volátiles ofreciendo así la posibilidad de estimar mejor sus emisiones.

Referencias

- Ali, R., Bakhsh, K., y Yasin, M. A. (2019). Impact of urbanization on CO₂ emissions in emerging economy: evidence from Pakistan. Sustainable Cities and Society, 48, 101553.
- Arzoumanian, E., Vogel, F. R., Bastos, A., Gaynullin, B., Laurent, O., Ramonet, M., y Ciais, P. (2019). Characterization of a commercial lower-cost medium-precision non-dispersive infrared sensor for atmospheric CO₂ monitoring in urban areas. Atmospheric Measurement Techniques(5), 2665–2677.
- Baker, D. F., Doney, S. C., y Schimel, D. S. (2006). Variational data assimilation for atmospheric CO₂. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 58(5), 359–365.
- Berden, G., y Engeln, R. (2009). Cavity ring-down spectroscopy: techniques and applications. John Wiley & Sons.
- Bony, S., Stevens, B., Held, I. H., Mitchell, J. F., Dufresne, J.-L., Emanuel, K. A., ... Senior, C. (2013). Carbon dioxide and climate: Perspectives on a scientific assessment. En *Climate science for serving society* (pp. 391–413). Springer.
- Caballero, M., Lozano, S., y Ortega, B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista digital universitaria*, 8(10), 2–12.
- Christen, A. (2014). Atmospheric measurement techniques to quantify greenhouse gas emissions from cities. Urban Climate, 10, 241–260.
- Delgado Ramos, G. C., De Luca Zuria, A., y Vázquez Zentella, V. (2015). Adaptación y mitigación urbana del Cambio Climático en México. *CEIICH, UNAM: Mexico City, Mexico*.
- Friedlingstein, P., Jones, M., O'Sullivan, M., Andrew, R., Hauck, J., Peters, G., ... others (2019). Global carbon budget 2019. *Earth System Science Data*, 11(4), 1783–1838.
- García-Reynoso, J. A., Mar-Morales, B. E., y Ruiz-Suárez, L. G. (2018). Modelo de distribución espacial, temporal y de especiación del inventario de emisiones de méxico (año base 2008) para su uso en modelización de calidad del aire (diete). Revista internacional de contaminación ambiental, 34(4), 635–649.
- Gobierno de México, S., INECC. (2022). Inventario nacional de emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero 1990-2019. México.
- González del Castillo, E., Taquet, N., Bezanilla, A., Stremme, W., Ramonet, M., Laurent, O., ... Grutter, M. (2022). Co2 variability in the mexico city region from in situ measurements at an urban and a background site. *Atmósfera*, 35(2), 377–393.

- Grell, G., Freitas, S., Stuefer, M., y Fast, J. (2011). Inclusion of biomass burning in wrf-chem: impact of wildfires on weather forecasts. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(11), 5289–5303.
- Hartmann, D. L. (2015). Global physical climatology (Vol. 103). Newnes.
- IPCC. (2013). Cambio climatico 2013, bases fisicas: Resumen para responsables de políticas. Grupo de trabajo I, Grupo intergubernamental de expertos sobre cambio climático.
- IPCC. (2023). The earth's energy budget, climate feedbacks and climate sensitivity. En *Climate change* 2021. the physical science basis: Working group i contribution to the sixth assessment report of the ipcc (p. 923–1054). Cambridge University Press. doi: 10.1017/9781009157896.009
- Keimel, A. (2019). Comparison of Low-Cost CO₂ Non-Dispersive Infrared (NDIR) Sensors for Ambient Greenhouse Gas Monitoring. UVM Honors College Senior Theses. 282. Disponible en: https://scholarworks.uvm.edu/hcoltheses/282.
- Kim, J., Shusterman, A. A., Lieschke, K. J., Newman, C., y Cohen, R. C. (2018). The berkeley atmospheric co 2 observation network: Field calibration and evaluation of low-cost air quality sensors. Atmospheric Measurement Techniques, 11(4), 1937–1946.
- Lietzke, B., y Vogt, R. (2013). Variability of CO₂ concentrations and fluxes in and above an urban street canyon. *Atmospheric environment*, 74, 60–72.
- Lindblom, Κ. (2015).The Keeling Curve. American Chemical Society: National Chemical Landmarks **Booklet** disponible Historic Program. en: https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/keeling-curve/2015-curkeeling-curve-landmark-booklet.pdf.
- Lindsey, R. (2020). Climate change: Atmospheric carbon dioxide. NOAA Climate. gov. Available online: www. climate. gov (Recuperado el 02 de febrero de 2021).
- Liou, K., y Yung, Y. (2003). An introduction to atmospheric radiation. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 129(590), 1741–1742.
- Lwasa, S., Seto, K., Bai, X., Blanco, H., Gurney, K., Kilkiş, S., ... others (2022). Urban systems and other settlements. *IPCC*.
- Magaña, V. (2004). El cambio climático global: comprender el problema. Martínez J. and Fernández BA Comp. Cambio Climático: Una Visión desde México, 17–27.
- Müller, M., Graf, P., Meyer, J., Pentina, A., Brunner, D., Perez-Cruz, F., ... Emmenegger, L. (2020). Integration and calibration of non-dispersive infrared (ndir) co 2 low-cost sensors and their operation in a sensor network covering switzerland. Atmospheric Measurement Techniques, 13(7), 3815–3834.
- National Research Council, O. (2001). Climate change science: An analysis of some key questions. National Academies Press.
- OMM. (2019). Declaración de la omm sobre el estado del clima mundial en 2019. Organización Meteorológica Mundial.

- Pareja, A., Hinojosa, M., y Luján, M. (2012). Inventario de emisiones atmosféricas contaminantes de la ciudad de Cochabamba, Bolivia, año 2008. Acta Nova, 5(3), 344–373.
- Peixoto, J., y Oort, A. (1992). Physics of climate. American Institute of Physics, 520.
- Rayner, P., y O'Brien, D. (2001). The utility of remotely sensed CO₂ concentration data in surface source inversions. *Geophysical research letters*, 28(1), 175–178.
- Rosenlof, K. H., Terray, L., Deser, C., Clement, A., Goosse, H., y Davis, S. (2013). Changes in variability associated with climate change. En *Climate science for serving society* (pp. 249–271). Springer.
- Rosenzweig, C., Solecki, W., Hammer, S. A., y Mehrotra, S. (2010). Cities lead the way in climate change action. Nature, 467(7318), 909–911.
- SEDEMA. (2021). Inventario de emisiones de la zona metropolitana del valle de méxico méxico 2018. Dirección General de Calidad del Aire. Dirección de Proyectos de Calidad del Aire. Ciudad de México, México.
- Shusterman, A. A., Teige, V. E., Turner, A. J., Newman, C., Kim, J., y Cohen, R. C. (2016). The berkeley atmospheric co 2 observation network: Initial evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(21), 13449–13463.
- Solomon, S., Pierrehumbert, R. T., Matthews, D., Daniel, J. S., y Friedlingstein, P. (2013). Atmospheric composition, irreversible climate change, and mitigation policy. En *Climate science for serving society* (pp. 415–436). Springer.
- Sparks, N., y Toumi, R. (2010). Remote sampling of a CO₂ point source in an urban setting. Atmospheric Environment, 44 (39), 5287–5294.
- Szczurek, A. (2011). Methods and measuring techniques of air pollutants. Wrocław University of Technology.
- Tie, X., Madronich, S., Li, G., Ying, Z., Zhang, R., Garcia, A. R., ... Liu, Y. (2007). Characterizations of chemical oxidants in mexico city: A regional chemical dynamical model (wrf-chem) study. Atmospheric Environment, 41(9), 1989–2008.
- Wallace, J. M., y Hobbs, P. V. (2006). Atmospheric science: an introductory survey (Vol. 92). Elsevier.
- Whiteman, C. D. (2000). Mountain meteorology: fundamentals and applications. Oxford University Press.
- Yasuda, T., Yonemura, S., y Tani, A. (2012). Comparison of the characteristics of small commercial ndir co2 sensor models and development of a portable co2 measurement device. Sensors, 12(3), 3641–3655.

Apéndice A

Modelo





Figura A.1: Serie de tiempo FAC



Figura A.2: Serie de tiempo UNAM

A.3. Nezahualcóyotl (NEZ)



Figura A.3: Serie de tiempo NEZ

A.4. Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA)



Figura A.4: Serie de tiempo LAA



A.5. Tecámac (TECA)

Figura A.5: Serie de tiempo TECA

A.6. Milpa Alta (MPA)







Figura A.6: Serie de tiempo MPA