



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EFECTO CLIMATICO DEL AEROSOL DE SULFATO FORMADO  
A PARTIR DE EMISIONES DE BIOXIDO DE AZUFRE  
ANTROPOGENICAS Y NATURALES".

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**I N G E N I E R O Q U I M I C O**

P R E S E N T A :

**CRISTIAN MARTINEZ MENDOZA**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2005



m 344471



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.

Jurado asignado:

Presidente: **MERCEDES LLANO LOMAS**

Vocal: **RODOLFO TORRES BARRERA**

Secretario: **ARMANDO BAEZ PEDRAJO**

1er. Suplente: **ALFONSO DURAN MORENO**

2º. Suplente: **JUAN MANUEL GERMAN ACACIO**

Sitio en donde se desarrolló el tema: **U.N.A.M. Centro de Ciencias de la  
Atmósfera**

Asesor:

  
\_\_\_\_\_  
**ARMANDO BAEZ PEDRAJO**

Sustentante:

  
\_\_\_\_\_  
**CRISTIAN MARTÍNEZ MENDOZA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Cristian Martínez  
Mendoza  
FECHA: 25 Mayo 05  
FIRMA: [Handwritten Signature]

## AGRADEZCO:

A Dios por su infinito amor y por darme todo lo que tengo y soy en esta vida.

A mis Padres, por su apoyo incondicional tanto en lo moral como en lo económico.

A la UNAM, por haberme brindado la oportunidad de estudiar una carrera universitaria.

A la Facultad de Química, por haberme brindado todos los elementos para mi formación profesional.

A todos los Profesores por compartir sus conocimientos.

A todos mis Amigos con los cuáles compartí momentos felices y momentos tristes.

Al Dr. Armando Báez por su apoyo y asesoría en este trabajo.

A todo mi Jurado por sus oportunas correcciones y asesoría.

# DEDICATORIA

A tí Mamá:

Por darme todo tu amor y enseñarme a seguir adelante y ser fuerte.

A tí Papá:

Por todo tú esfuerzo y tú esmero, para que no me faltase nada y por enseñarme a valorar.

Y a todos los que forman parte de mí verdadera Familia,

Por que permanezcamos unidos para siempre y nos apoyemos en todo momento.

Los quiero mucho,

CRISTIAN

Te vengo  
Observando con  
Cariño desde  
Que naciste.  
He seguido tus  
Buenos y tus malos  
Momentos, tus éxitos  
Y tus fracasos,  
Tus ratos de alegría  
Y tus horas de pesar.  
Todos estos años  
Te he conocido  
Íntimamente,  
Te amo como  
Sí no hubiera nadie  
Más que tú.

Tu amigo: JESÚS.

Me buscarán y  
Me encontrarán,  
Cuando  
Me busquen  
De todo  
Corazón.

Jeremías 29:13

## ÍNDICE

	Página
<b>Objetivo</b>	1
<b>Planteamiento del Problema</b>	2
<b>Hipótesis</b>	3
<b>Capítulo I Introducción</b>	4
1.1 Panorama global de las emisiones del bióxido de azufre	4
<b>Capítulo II Fuentes de Emisiones de SO<sub>2</sub></b>	8
2.1 Fuentes antropogénicas	8
2.2 Fuentes naturales	11
<b>Capítulo III La Química del Azufre en la Atmósfera</b>	16
3.1 Propiedades químicas del azufre y del bióxido de azufre	16
3.2 Reacciones atmosféricas del bióxido de azufre	17
3.2.1 Reacciones homogéneas en fase gaseosa	18
3.2.2 Reacciones homogéneas en fase acuosa	21
3.3 Ciclo global del azufre en la atmósfera	23
<b>Capítulo IV Comportamiento de los Aerosoles en la Atmósfera</b>	27
4.1 ¿Qué es un aerosol?	27
4.2 Las nubes y la atmósfera	34
4.3 Aerosoles y Nubes: su importancia en el sistema del clima	37
<b>Capítulo V Cambio Climático</b>	40
5.1 Situación actual del clima mundial	40
5.2 Radiación en la atmósfera	42
5.2.1 Radiación Solar	42
5.2.2 Radiación Terrestre	44
5.3 Forzamiento radiativo	48
5.4 Agentes de forzamiento radiativo	49
5.5 Efectos del forzamiento radiativo provocado por el aerosol de sulfato en la atmósfera	53
5.5.1 Efecto directo (Efecto Whitehouse)	53
5.5.2 Efecto indirecto (Núcleos de Condensación de las Nubes)	58
5.5.2.1 Cambio en la reflectividad de las Nubes	58

5.5.2.2 Cambio en la precipitación pluvial	60
5.6 Anomalías en la temperatura global	62
5.7 Potenciales de calentamiento global	67
<b>Capítulo VI Estimación del Forzamiento Radiativo</b>	<b>71</b>
6.1 Estimación del forzamiento radiativo debido a los aerosoles (Algunos modelos)	71
6.2 Estimación del forzamiento radiativo provocado por el aerosol de sulfato (Modelo de Schwartz)	73
6.3 Procesos y características que gobiernan al forzamiento	76
6.3.1 Química Atmosférica	76
6.3.2 Propiedades Radiativas de los Aerosoles de Sulfato	79
6.4 Estimaciones Futuras	84
6.4 Discusión	85
<b>Capítulo VII Conclusiones</b>	<b>86</b>
7.1 Conclusiones	86
<b>RELACIÓN DE CITAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>88</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>V</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1 Estimaciones mundiales históricas de las emisiones de bióxido de azufre.	5
1.2 Emisiones totales de bióxido de azufre de 1990 mostradas en una red global.	7
2.1 Ciclo del Dimetilsulfuro ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) en la superficie del océano.	15
3.1 Importancia del radical hidroxilo en la atmósfera.	17
3.2 Ciclo global moderno del azufre que muestra la incertidumbre en los flujos de azufre; a) biogénico-antropogénico, b) azufre de origen marino.	23
3.3 Esquema del ciclo atmosférico del azufre, junto con los valores de los flujos anuales de emisión y depositación.	25
4.1 Distribución global de los aerosoles a) finos, b) gruesos.	29
4.2 Modelo de formación de gotas de nube.	32
4.3 Tasas de producción mundiales de sulfato a) Antropogénico y b) Natural.	33
4.4 Tipos de Nubes en la Atmósfera.	35
4.5 Nubes <i>cirrus</i> ( <i>albedo débil</i> ).	35
4.6 Nubes <i>cumulonimbus</i> ( <i>albedo fuerte</i> ).	36
4.7 Aerosol de polvo desértico.	37
4.8 Algunas especies de aerosoles y sus respectivos valores de forzamiento radiativo en el periodo de 1750 al 2000.	38
5.1 El espectro electromagnético y la radiación solar.	42
5.2 Espectro de la radiación solar.	43
5.3 Posiciones espectrales de los principales gases de invernadero con características de absorción en la ventana atmosférica.	44
5.4 Ejemplo del espectro de la radiación terrestre obtenido por el instrumento <i>Nimbus 3 IRIS</i> , para condiciones de cielo despejado.	45

<b>5.5</b>	<b>Diagrama esquemático del balance de la energía global.</b>	<b>46</b>
<b>5.6</b>	<b>Forzamiento radiativo provocado por algunos gases de invernadero (GEI).</b>	<b>49</b>
<b>5.7</b>	<b>Concentración de sulfatos en muestras de hielo en Groenlandia.</b>	<b>50</b>
<b>5.8</b>	<b>Forzamiento radiativo provocado por el aerosol de sulfato en función de la Humedad Relativa (HR).</b>	<b>51</b>
<b>5.9</b>	<b>Forzamiento radiativo resultado de cambios en las concentraciones de los gases de invernadero y de los aerosoles entre el período pre-industrial y 1992.</b>	<b>52</b>
<b>5.10</b>	<b>Fotografía aérea que ejemplifica el Efecto “Whitehouse”.</b>	<b>56</b>
<b>5.11</b>	<b>Representación gráfica del efecto directo del aerosol de sulfato junto con el de los gases de invernadero.</b>	<b>57</b>
<b>5.12</b>	<b>Efecto indirecto (Cambio en las propiedades microfísicas de las nubes)</b>	<b>59</b>
<b>5.13</b>	<b>Procesos que ocurren en la nube o cerca de la nube por la interacción con los aerosoles de sulfato.</b>	<b>60</b>
<b>5.14</b>	<b>Variaciones mundiales de la temperatura en la superficie de la Tierra y en el Hemisferio Norte.</b>	<b>62</b>
<b>5.15</b>	<b>Temperaturas medias mundiales anuales simuladas.</b>	<b>64</b>
<b>5.16</b>	<b>Comparación entre el efecto invernadero natural y el calentamiento global.</b>	<b>66</b>
<b>6.1</b>	<b>Dependencia de la eficiencia de dispersión del aerosol del radio de la partícula.</b>	<b>80</b>
<b>6.2</b>	<b>Curvas teóricas y experimentales del aerosol que muestran la dependencia con la Humedad Relativa.</b>	<b>81</b>
<b>6.3</b>	<b>Diagramas polares de funciones de fase de la dispersión en función del radio de la partícula.</b>	<b>82</b>
<b>6.4</b>	<b>Proyecciones hacia el año 2100 del cambio en la temperatura promedio global y del forzamiento radiativo debido al aerosol de sulfato.</b>	<b>84</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
1.1 Emisiones de bióxido de azufre para los países industrializados seleccionados.	6
2.1 Emisiones antropogénicas estimadas de 1980 a 1995 de bióxido de azufre en Tg de S por año, junto con una extrapolación hacia el año 2000.	9
2.2 Fuentes de emisiones antropogénicas de bióxido de azufre por región.	10
2.3 Medidas realizadas del DMS por diferentes autores en la capa límite marítima.	13
3.1 Diferentes estados de oxidación del azufre y sus correspondientes especies.	26
4.1 Factores que contribuyen a una estimación del forzamiento directo por los aerosoles de sulfato antropogénicos y sus rangos estimados de incertidumbre.	39
5.1 Potenciales de Calentamiento Global (PCG)	69
5.2 Características de los períodos apropiados de integración para las diferentes interacciones en el cambio climático.	70
6.1 Evaluación del promedio global directo del forzamiento radiativo debido al aerosol de sulfato antropogénico.	74

## **OBJETIVO GLOBAL**

- Realizar un estudio teórico del efecto que ocasionan los aerosoles atmosféricos del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sobre el clima de la Tierra, originados por las emisiones a nivel mundial de bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) antropogénicas y naturales.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- A partir de las investigaciones efectuadas por otros autores sobre este tema y sus respectivos modelos de estudio, comprender mejor la ciencia que gobierna a estos aerosoles.
- En base a la investigación realizada en esta Tesis, analizar la posibilidad y la viabilidad de hacer una estimación del forzamiento radiativo debido a los aerosoles de sulfato en el valle de México.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La fuerza que regula el sistema del clima de la tierra, es la absorción de la radiación solar por la superficie y, a un grado menor, por la atmósfera. Las nubes, el vapor de agua, y otros gases absorbentes de la radiación infrarroja en la atmósfera como el bióxido de carbono, absorben y emiten la radiación de onda larga. La presencia de estos compuestos en la atmósfera conduce a la captura de la radiación entre la superficie de la tierra y la atmósfera. La absorción de la radiación solar da lugar al calentamiento del sistema de la Tierra. El incremento de la temperatura del sistema, hace que este emita grandes cantidades de radiación infrarroja térmica. Para una buena aproximación, la absorción de la radiación solar (de onda corta) por el sistema de la Tierra-atmósfera es balanceada por la emisión de la radiación infrarroja térmica (de onda larga), de esta manera la tierra puede considerarse en promedio que está en equilibrio radiativo.

Cabe destacar que las emisiones de azufre han crecido rápidamente en las últimas décadas como consecuencia del aumento en las actividades antropogénicas y una investigación extensa ha documentado una variedad de efectos sobre el ambiente, así las cantidades de aerosoles troposféricos formados a partir de estas emisiones, han aumentado substancialmente sobre los últimos 150 años. Estos aerosoles aumentan la reflexión de la radiación solar por el sistema de la Tierra-atmósfera, directamente por la dispersión de la luz en un cielo despejado e indirectamente por el aumento de la reflectividad de las nubes, sin embargo este fenómeno ha recibido mucho menos atención que el correspondiente al del aumento en el efecto invernadero, en parte a causa del conocimiento muy reciente del fenómeno y en parte porque el fenómeno es mucho más complejo que el del efecto invernadero y no está suficientemente comprendido para ser descrito con confianza.

La magnitud de la disminución resultante de la absorción de la radiación solar se estima que es comparable en promedio global, al aumento en el efecto de invernadero en la tropopausa debido a los incrementos en las concentraciones del  $\text{CO}_2$  y otros gases de invernadero sobre el mismo período de tiempo. No obstante el grado de incertidumbre para el efecto debido a los aerosoles es aún mayor que en el caso del provocado por los gases de

invernadero, las principales fuentes de la incertidumbre de este fenómeno radican en: a) la carga atmosférica de los aerosoles antropogénicos, que es altamente variable espacialmente y temporalmente debido a los tiempos de residencia relativamente cortos de estos aerosoles (casi una semana) comparados con los gases responsables del efecto invernadero (que van de décadas a siglos), b) su remoción por la precipitación, y c) la dependencia de la dispersión de la luz sobre el tamaño de partícula, que puede ser afectada por la humedad relativa. De todos estos factores la incertidumbre del forzamiento del aerosol es la fuente más grande de incertidumbre en este fenómeno que tiene sobre el clima y que se intensificó a partir del período industrial.

El forzamiento radiativo causado por los aerosoles de sulfato tiene signo opuesto al causado por los gases de invernadero, es decir tiene un efecto de enfriamiento sobre el clima, pero esto no quiere decir que compense en parte al aumento del efecto invernadero, sino que más bien origina perturbaciones aún mayores en el sistema del clima por lo cuál es incierta la respuesta que tendrá ante tales perturbaciones.

## **HIPÓTESIS**

El forzamiento radiativo negativo debido a los aerosoles de sulfato no afecta al sistema del clima de la Tierra.

## 1.1 PANORAMA GLOBAL DE LAS EMISIONES DEL BIÓXIDO DE AZUFRE

La agricultura, la urbanización y la depositación de varias sustancias químicas en el suelo, en el agua y las emisiones al aire de diversos contaminantes han alterado nuestro ambiente a escalas locales, regionales y globales. En particular, las emisiones de azufre han crecido rápidamente y una investigación extensa ha documentado una variedad de efectos sobre el ambiente.

El bióxido de azufre es la principal causa de la precipitación ácida, que afecta a los sistemas naturales, a la agricultura y a las construcciones. Las partículas del aerosol de sulfato formadas como consecuencia de estas emisiones, deterioran la visibilidad y afectan la salud humana.

La preocupación por los impactos de las emisiones de bióxido de azufre, particularmente la acidificación, tiene que guiar a la imposición de controles de emisiones en la mayoría de los países industrializados. Una vez en la atmósfera, los compuestos de azufre pueden viajar miles de kilómetros hasta ser removidos de la atmósfera por la depositación húmeda o seca. Esto significa que la depositación ácida se debe tratar como un problema regional. En Norteamérica, Estados Unidos y Canadá han acordado en común reducir emisiones con el Acuerdo de la Calidad del Aire de Estados Unidos y Canadá, mientras que los países europeos han convenido las limitaciones de emisiones bajo ciertos protocolos de emisiones de azufre (Smith et al., 2001).

Los modelos globales y regionales son herramientas importantes para entender los impactos de las emisiones del bióxido de azufre. Los modelos del ciclo del azufre ahora se están integrando con los modelos atmosféricos del clima para realizar cálculos auto-consistentes de la carga de sulfato, de la depositación y de la energía de radiación. Mientras que en la década reciente se ha observado un aumento substancial en la calidad y la disponibilidad de datos de observación global y regional, el modelar las consecuencias de

las emisiones de azufre, así como la validación de estos modelos, también requiere de inventarios actualizados de las emisiones. Dados los cambios en los patrones de emisión sobre las últimas dos décadas, un inventario auto-consistente es necesario que abarque este periodo.

Las emisiones globales de bióxido de azufre aumentaron dramáticamente en el siglo XX, paralelamente al uso creciente de los combustibles fósiles (Fig.1.1). Las fuentes de las emisiones han cambiado considerablemente con el tiempo, geográficamente y por sector. La mayoría de las emisiones se originan en países industrializados (tabla 1.1), sin embargo, han disminuido sobre la última década (1999-2000), debido a la puesta en práctica de controles de emisiones de azufre y de un cambio para reducir el contenido de azufre en los combustibles. El derrumbamiento económico de la ex-uni6n sovi6tica (Ex-URSS) y de Europa del este (EE) ha contribuido a bajar las emisiones de azufre en esos lugares. Las emisiones en los Estados Unidos han disminuido a una cantidad de 14 Tg S a mediados de los a6os setenta y a 8 Tg S en 1995 (USEPA, 1996a).

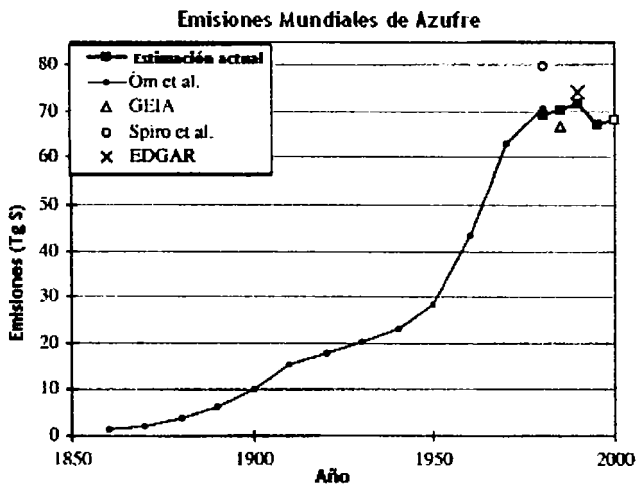


Fig.1.1 Estimaciones mundiales hist6ricas de las emisiones de bi6xido de azufre en teragramos de azufre (Tg S) provenientes de fuentes antropog6nicas que abarcan el periodo de 1860 a 1980 (periodo a partir del cu6l empiezan aumentar desmesuradamente las emisiones de azufre) combinados con las estimaciones para 1980-1995. El 6ltimo punto (cuadro abierto) es una extrapolaci6n al a6o 2000, tambi6n demostrado por las estimaciones de EDGAR (Olivier et al., 1996; Spiro et al., 1992). Modificada de Smith et al., (2001).



**Tabla 1.1** Emisiones de bióxido de azufre para los países industrializados seleccionados.

Ciudad	Emisiones de SO <sub>2</sub> en teragramos de Azufre (Tg S)		
	1970	1980	1990
Canadá	3.3	2.3	1.7
Checoslovaquia	1.3	1.6	1.2
Alemania	1.9	1.6	0.5
Francia	1.7	1.7	0.6
Italia	2.0	1.9	1.1
Japón	2.7	0.7	0.5
Polonia	1.4	2.1	1.6
Reino Unido	2.9	2.4	1.9
Estados Unidos	14	12	10

Fuentes: Akimoto y Narita (1994), Central Intelligence Agency (CIA)(1996), Environment Canada (1996,1998), Fujita (1993), Mylona (1996), y USEPA (1996). Modificada de Smith et al., (2001).

En contraste con esta tendencia de reducción, las emisiones de azufre en los países industrializados (Figura 1.2) se han elevado por el incremento en el uso de combustibles fósiles, sin un aumento paralelo en el control de emisiones. Sobre los últimos años, las tendencias de competencia entre países industrializados y en vías de industrialización han tenido como resultado una reducción leve en las emisiones globales de bióxido de azufre, según estas estimaciones (Smith et al., 2001).

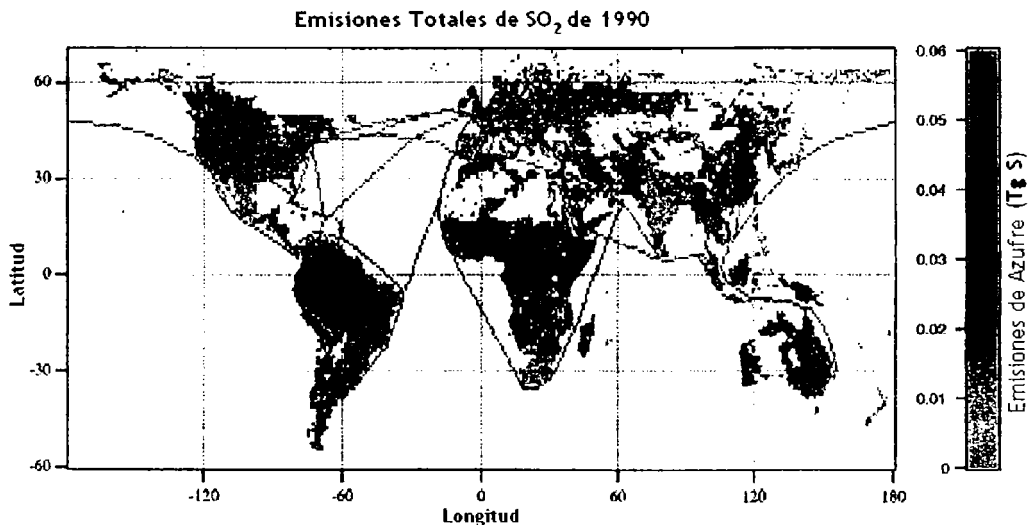


Fig. 1.2. Emisiones totales de bióxido de azufre de 1990 mostradas en una red global.

Las fuentes más significativas de las emisiones en la mayoría de las regiones provienen de la combustión del carbón y del petróleo. Cuando se queman los combustibles fósiles, la mayoría del azufre contenido en ellos es oxidado para formar el gas del bióxido de azufre.

## 2.1 FUENTES ANTROPOGÉNICAS

Las fuentes antropogénicas más importantes de las emisiones de bióxido de azufre provienen de: la combustión del petróleo y del carbón mineral (coke), fundición metálica, fabricación de ácido sulfúrico, conversión de la pulpa de madera a papel, incineración de la basura y producción de azufre elemental.

La combustión del carbón mineral es tan solo la fuente antropogénica más grande generadora del bióxido de azufre, se le asocian cerca del 50% de las emisiones globales anuales, junto con la combustión del petróleo que se le asocian cerca del 25 al 30 por ciento de las emisiones. En la atmósfera, al oxidarse el bióxido de azufre se mezcla con el vapor de agua produciendo el ácido sulfúrico en un proceso bastante complejo. El problema de la contaminación del SO<sub>2</sub> se debe a que puede transportarse por el viento sobre muchos miles de kilómetros, y depositarse en forma de lluvia ácida aún en regiones libres de contaminación atmosférica.

Según un nuevo inventario de emisiones globales de bióxido de azufre de las actividades antropogénicas de los años 1980-2002, las emisiones fueron estimadas en 11 regiones del mundo usando inventarios de emisiones de país-nivel y la información regional del contenido de azufre de combustibles fósiles. Las emisiones globales estimadas en 1990 son 72 Tg S con una incertidumbre estimada del 8% debido a los errores aleatorios con algunos errores sistemáticos adicionales que sugieren que las emisiones verdaderas puedan ser más altas a este valor central. Se estima que el 56% de las emisiones de 1990 en el mundo son de carbón mineral, 24% del petróleo, 15% de procesos industriales y 3% de biomasa quemada (Smith et al., 2001). Cuando estos resultados se comparan con otros estudios, resultaron similares en promedio-global, pero muestran diferencias marcadas a escala regional. Globalmente, las emisiones han sido aproximadamente constantes a partir

de 1980 a la fecha. Sin embargo, un cambio significativo ha ocurrido en la distribución espacial de las emisiones. Mientras que el 60% de las emisiones globales en 1980 eran provenientes de la cuenca del Atlántico Norte, esta región contribuyó menos del 40% del total global antes de 1995 y contribuirá incluso menos en el futuro. Actualmente, basado en estas estimaciones, la región de Asia central (CPA), dominada por China, es el contribuidor más grande a las emisiones globales del bióxido de azufre (Ver tabla 2.1).

**Tabla 2.1 Emisiones antropogénicas estimadas de 1980 a 1995 de bióxido de azufre en Tg de S por año, junto con una extrapolación hacia el año 2000.**

Región	Emisiones antropogénicas totales de bióxido de Azufre				
	1980	1985	1990	1995	2000
USA	12	11	10	8.6	8.1
Canadá	2.3	1.6	1.7	1.3	1.4
Europa Occidental	14	11	9.1	6.3	5.1
Japón	0.7	0.6	0.5	0.4	0.4
Australia y Nueva Zelanda	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0
Europa del Este/EX-URSS	17	19	17	11	10
China/Región de Asia Central	7.8	10	13	16	18
Medio Oriente	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
África	2.5	2.9	3.0	3.2	3.4
Latino América	4.9	5.0	5.5	5.9	6.7
Sur y Este de Asia	4.0	4.9	6.4	8.5	9.4
Bunker	2.9	2.5	3.0	3.2	3.2
<b>Totales</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>72</b>	<b>67</b>	<b>68</b>

Modificada de Smith et al., (2001).

Las regiones con las mayores emisiones de 1990 son China y la Ex Unión Soviética junto con Europa del Este. Las emisiones de la región (Ex-URSS/EE) disminuyeron perceptiblemente después de 1990 debido al derrumbamiento económico en esta región, quedando China como el emisor más grande del mundo de bióxido de azufre actualmente y en el futuro próximo (Smith et al., 2001).

Tabla 2.2 Fuentes de emisiones antropogénicas de bióxido de azufre por región:

Región	Emisiones de bióxido de azufre por región y tipo de combustible (%)				
	Carbón mineral	Petróleo	Procesos Industriales	Combustión de Biomasa	Otros
USA	75	13	8	1	2
Canadá	23	13	55	1	8
Europa Occidental	82	12	4	1	1
Japón	15	71	12	1	1
Australia y Nueva Zelanda	26	10	61	1	3
Europa del Este y EX URSS	60	16	21	1	2
China / CPA	85	3	9	1	1
Medio Oriente	4	91	1	2	3
África	25	19	25	29	3
Latino América	7	55	32	6	1
Sur y Este de Asia	33	45	10	4	8
Global	56	24	15	3	2

Modificada de Smith et al., (2001).

Globalmente, la contribución de la combustión de biomasa a la carga de azufre es pequeña. Sin embargo, las distinciones antedichas podrían ser importantes en África, donde están las emisiones más significativas de azufre de combustión de biomasa en comparación con otras emisiones. En este inventario, el 30% de las emisiones totales de azufre en África son debido a la quema de biomasa (ver tabla 2.2). Esta fracción es incierta, pero debe disminuir en el futuro mientras que las emisiones de los combustibles fósiles aumentan (Smith et al., 2001).

Para el resto de Asia, América latina, África, y del Medio Oriente, las emisiones se calcularon combinando consumos regionales de combustible con datos de características del tipo de combustible. Estas estimaciones se construyen usando datos regionales de: uso de energía por tipo de combustible y sector de consumo; uso de energía y contenido de azufre en combustibles fósiles; características de retención de la ceniza del carbón; y el

nivel de los controles de emisiones en cada sector. Para cada región, la ecuación siguiente es sumada sobre el consumo y el tipo de combustible (Smith et al., 2001):

$$\text{Emisiones de SO}_2 \text{ de combustibles fósiles} = \Sigma[\text{Uso de energía por tipo de combustible} \times \text{contenido de azufre} \times (1 - f_{\text{cenizas}}) \times (1 - f_{\text{control}})] \quad (2.1)$$

Donde  $f_{\text{cenizas}}$  es la fracción del azufre retenida en la ceniza y  $f_{\text{control}}$  es la fracción que es removida por los controles de emisiones. La ecuación (2.1) se suma sobre 11 regiones del mundo y cuatro sectores de consumo: generación, industria, edificios y transporte eléctricos. Los cálculos fueron realizados incluso en regiones con inventarios exactos para obtener los valores para las cantidades no disponibles de los inventarios publicados tales como emisiones por el tipo de combustible. Cabe mencionar que los productos de petróleo usados para propósitos no-energéticos (asfalto, materias de base, etc.) se excluyen de los valores usados en la ecuación (2.1) de Smith et al., (2001).

## 2.2 FUENTES NATURALES

Las fuentes naturales de bióxido de azufre incluyen la emisión de los volcanes, de los océanos, de la degradación biológica y de los incendios forestales. Se ha reconocido que los suelos son sumideros del bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), y que al saturarse también pueden ser fuentes de emisión de este gas. Usando compartimientos estáticos y técnicas micrometeorológicas, se han podido medir las emisiones de  $\text{SO}_2$  de suelos costeros de tierras bajas que contenían sulfuros (sobre todo pirita), designados comúnmente suelos de ácido sulfúrico en Australia (Bennett et al., 2004). El proceso de emisión del  $\text{SO}_2$  se realiza a la par con la evaporación del agua del suelo que contiene el sulfito. Las emisiones globales de azufre de suelos ácidos de sulfato se estiman en cerca de 3 Tg/año, que es del mismo orden que las emisiones de fuentes biogénicas terrestres y quema de biomasa y están cerca del 3% de las emisiones antropogénicas conocidas de azufre.

La fuente natural más grande de las emisiones de azufre que ocurre está en la forma de dimetilsulfuro (DMS), que es generado por la acción microbiana y emitido desde la

superficie del océano (Andreae et al., 1993). La magnitud de emisiones del DMS del océano es incierta, extendiéndose a partir de 15 a 39 Tg S, aunque el total podría ser incluso más alto. Una estimación reciente de los niveles promedio del estado estacionario medio, debido a la ventilación directa de la exhalación aérea de azufre de los volcanes en la atmósfera es de 10 Tg S. (Andres y Kasgnoc, 1998). La mejor estimación reciente de emisiones antropogénicas es cerca de 70 Tg S (Smith et al., 2001).

Si se toma una fuente media de DMS de 27 Tg S, junto con una de 10 Tg S de los volcanes, la fuente antropogénica actual es aproximadamente dos veces la fuente natural, aunque la incertidumbre en emisiones naturales es considerablemente más alta que para las fuentes antropogénicas (Smith et al., 2001). Las fuentes naturales son, sin embargo, importantes porque ocurren en regiones absolutamente distintas que las emisiones antropogénicas. Las emisiones del DMS sobre el océano y muchas de las emisiones volcánicas ocurren en regiones relativamente alejadas. Las emisiones naturales pueden, por lo tanto, pueden tener un efecto desproporcionado en el sistema del clima mayor que la adición de emisiones antropogénicas en áreas actualmente contaminadas (Kloster et al., 2003).

Uno de los productos de la oxidación del DMS es el  $\text{SO}_2$ , reconocido como una importante fuente para la formación de los aerosoles de sulfato y de CCN's (Núcleos de Condensación de las Nubes). El aerosol de sulfato derivado de la oxidación del DMS tiene el potencial para influenciar el balance de la radiación de la tierra. Esto sugiere que ambos valores exactos del flujo del DMS y de la eficiencia de la conversión a  $\text{SO}_2$  y a sulfato representen entradas críticas para los modelos climáticos.

Varios investigadores han estimado que la eficiencia de conversión del DMS a  $\text{SO}_2$  es baja (Bandy et al., 1996). En este caso la eficiencia de la conversión en un estudio a nivel del suelo cerca del ecuador reportó una fuerte correlación negativa entre el DMS y el  $\text{SO}_2$ , de  $0.62 \% \pm 0.15$  obtenido de los datos recolectados del muestreo en una plataforma suspendida en la isla de Navidad. Davis et al, (1999) estimaron una eficiencia de conversión de  $0.72 \% \pm 0.15$  mayor que la reportada por Bandy et al, (1996). Promedios diarios (en Amsterdam) y semanales (en Cape Green) de DMS y de  $\text{SO}_2$  dieron una correlación positiva.

Tabla 2.3 Medidas del DMS realizadas por diferentes autores  
en la capa límite marítima.

Zona y Localización	Concentración ( $10^{-9}$ g m <sup>-3</sup> )	Flujo derivado (Tg año <sup>-1</sup> )	
<b>Zonas de Alta Producción</b>	<b>Mínimo</b>	<b>5.0 ± 1.1</b>	<b>Referencias</b>
Pacífico Ecuatorial	156 ± 36	2.9 ± 0.7	Andreae y Raemdonck (1983).
Pacífico Ecuatorial	301 ± 78	6.5 ± 1.8	Andreae et al. (1985).
Antártica	806 ± 300	5.8 ± 2.2	Wylie et al. (1992).
Océano Ártico	830 ± 800	5.9 ± 5.8	Hobbs et al. (1992).
Pacífico Ecuatorial	108 ± 10	1.7 ± 0.2	Bandy et al. (1993a, b).
Atlántico Ecuatorial	213 ± 43	6.9 ± 1.6	Gregory et al. (1986).
<b>Zonas Temporales</b>	<b>Mínimo</b>	<b>1.9 ± 0.7</b>	
Pacífico Sur	335 ± 99	7.2 ± 2.3	Andreae et al. (1985).
Pacífico Sur	41 ± 9	0.1 ± 0.02	Harvey et al. (1992).
Atlántico Norte	122 ± 122	1.9 ± 1.9	Johnson y Bates (1993).
Atlántico Norte	152 ± 81	3.2 ± 1.7	Andreae et al. (1985).
Atlántico Norte	112 ± 20	2.3 ± 0.5	Herwitt y Davison (1992).
<b>Zonas de baja producción</b>	<b>Mínimo</b>	<b>7.5 ± 2.1</b>	
Atlántico Tropical	125 ± 56	3.5 ± 1.6	Johnson y Bates (1993).
Atlántico Tropical	177 ± 50	6.6 ± 2.0	Andreae et al. (1985).
Atlántico Tropical	213 ± 43	6.9 ± 1.6	Gregory et al. (1986).
Atlántico Tropical	248 ± 120	9.2 ± 4.5	Putard et al. (1992).
Pacífico Tropical	248 ± 136	9.2 ± 5.1	Nguyen et al. (1984).
Atlántico	422 ± 329	15.6 ± 12.3	Andreae et al. (1985).
Pacífico Norte	47 ± 25	1.7 ± 0.9	Andreae et al. (1988).
<b>Zonas Costeras</b>	<b>Mínimo</b>	<b>6.3 ± 4.6</b>	
Brittany, Francia	41 ± 40	0.5 ± 0.5	Nguyen et al. (1983).
Brittany, Francia	868 ± 372	10.6 ± 4.6	Luce et al. (1992).
Brittany, Francia	1581 ± 1556	31.5 ± 31.2	Putard et al. (1999).
Brittany, Francia	1085 ± 620	21.6 ± 12.5	Putard et al. (1999).
Noroeste de USA	207 ± 194	1.6 ± 1.5	Berresheim et al. (1993).
Noroeste de USA	69 ± 19	1.4 ± 0.4	Berresheim et al. (1993).
Noroeste de USA	136 ± 37	1.7 ± 0.5	Andreae et al. (1988).
<b>Total</b>	<b>Mínimo</b>	<b>20.7 ± 5.2</b>	

Modificada de Watts (2000).



Las estimaciones del tamaño de las emisiones globales totales del DMS van desde 15 a 109 Tg por año (Andreae, 1990; Bates et al., 1992; Erickson et al., 1990; Kelly y Smith, 1990; Schlesinger, 1996). La razón principal de que este intervalo sea tan grande se debe a las diferentes formas de calcular las emisiones de la porción marina. Una de ellas es el uso de concentraciones medidas en el agua de mar y de un coeficiente de transferencia de masa (Liss y Slaterr, 1974), otra se basa en la estimación del flujo de concentraciones y tiempo de residencia atmosféricos. Este último método ha sido preferido por la mayoría de los investigadores.

La recomendación para el flujo anual del DMS de los océanos es de  $20.7 \pm 5.2$  Tg por año [Ver la tabla anterior 2.3 modificada de Watts, (2000)]. Se piensa que es principalmente en los sumideros del DMS donde se da la reacción con el  $\bullet\text{OH}$  durante el día, y con el  $\bullet\text{NO}_3$  durante la noche (Wilson e Hirst, 1996.). Las constantes de rapidez para estos procesos son tales que un tiempo de residencia medio entre 24 y 28 horas es apropiado (Barnes et al., 1988).

El DMS formado a partir de procesos bioquímicos ha sido estudiado intensivamente. Lovelock et al., (1974) sugirieron que el DMS es el principal responsable del transporte atmosférico del azufre de los océanos a la tierra. Shaw (1983), atribuyó una característica importante adicional al DMS: el potencial de afectar a la temperatura global. Se ha pensado que el DMS y sus productos atmosféricos de oxidación afectan el equilibrio de la radiación de la tierra por la formación de las partículas de los aerosoles de sulfato y de los núcleos de condensación de las nubes (CCN), un modelo postulado por Charlson et al., (1987) propone un mecanismo de reacción biológico del clima, en el que existe un mecanismo de retroalimentación opuesto al efecto de los gases de invernadero, a través de incrementar la velocidad de emisión del DMS. Algunos Investigadores han confirmado los efectos del DMS en el clima y de sus productos de oxidación.

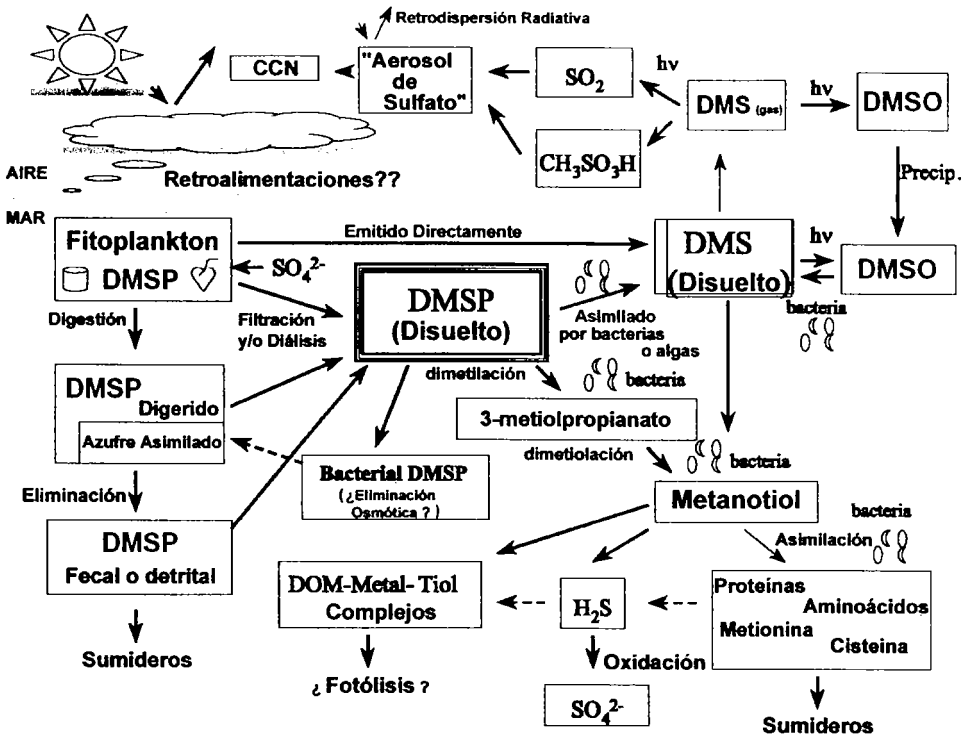


Figura 2.1 Ciclo del DMS (Dimetilsulfuro) en la superficie del océano, junto con sus más importantes precursores: el DMSP (Dimetilsulfoniopropionato) y el DMSO (Dimetilsulfóxido) Modificado de Gabric et al, (2001).

En la figura 2.1 se muestra el ciclo del CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> (DMS) en la superficie del océano, transitando por sus diferentes etapas de transformación en el interior del mismo hasta convertirse en ácido metilsulfónico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) y bióxido de azufre, para posteriormente formar el aerosol de sulfato en la atmósfera; es importante observar que bacterias y algas como el fitoplancton son de vital importancia en la transformación del DMSP (dimetilsulfoniopropionato) un precursor del DMSO y este a su vez precursor del DMS.

### 3.1 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL AZUFRE Y DEL BIÓXIDO DE AZUFRE

El azufre es el elemento químico, (S), de número atómico 16, y cuya masa atómica es 32.064 g/mol. Es un elemento activo que se combina directamente con la mayor parte de los elementos conocidos. Puede existir tanto en estados de oxidación positivos como negativos, y puede formar compuestos iónicos así como covalentes y covalentes coordinados. Sus empleos se limitan principalmente a la producción de compuestos de azufre. Sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental se utilizan en la vulcanización del caucho, en atomizadores con azufre para combatir parásitos de las plantas, en la manufactura de fertilizantes artificiales y en ciertos tipos de cementos y aislantes eléctricos, en algunos ungüentos y medicinas y en la manufactura de pólvora y fósforos. Los compuestos de azufre se emplean en la manufactura de productos químicos, textiles, jabones, fertilizantes, pieles, plásticos, refrigerantes, agentes blanqueadores, drogas, tintes, pinturas, papel y otros productos (Dickson, 2000).

Los óxidos de azufre que han sido caracterizados tienen las fórmulas SO, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y SO<sub>4</sub>. El bióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, y el trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>, son de mayor importancia que los otros. Noventa y cinco por ciento de las emisiones relacionadas con la contaminación de los óxidos de azufre corresponden al SO<sub>2</sub>. El bióxido de azufre es un gas pesado, incoloro con un olor a fósforo encendido, puede actuar como agente oxidante y como agente reductor. Este gas se combina fácilmente con el vapor de agua, formando los aerosoles del ácido sulfuroso H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (iones bisulfito HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> y sulfito SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) un líquido incoloro, suavemente corrosivo. Este líquido puede entonces combinarse con el oxígeno en el aire, formando el ácido sulfúrico aún más irritante y corrosivo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Dickson, 2000). El bióxido se emplea como gas refrigerante, como desinfectante y conservador, así como agente blanqueador, y en el refinado de productos de petróleo. Sin embargo, su uso principal está en la manufactura de trióxido de azufre y ácido sulfúrico. El trióxido de azufre se utiliza principalmente en la preparación del ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos.



gotitas de agua donde este puede reaccionar con el oxígeno y pasar a la forma  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , (Finlayson-Pitts, 1986) en los siguientes apartados se discutirán ambos tipos de reacciones.

### 3.2.1 Reacciones Homogéneas en Fase Gaseosa.

Hay un número de reacciones candidatas para la oxidación del  $\text{SO}_2$  en la atmósfera, por ejemplo, con especies lábiles tales como los radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{HO}_2$ ,  $\bullet\text{CH}_3\text{O}_2$  y  $\bullet\text{NO}_3$ , el biradical Criegee  $\bullet\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$  y con átomos de Oxígeno. Sin embargo, toda la evidencia disponible sugiere que el único proceso en fase gaseosa que es rápido y bastante eficiente para explicar la mayoría del aerosol del ácido sulfúrico formado por procesos en fase gaseosa, es la reacción del  $\text{SO}_2$  con el radical  $\bullet\text{OH}$ .



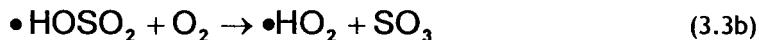
A presión atmosférica, la reacción (3.1) está en el pequeño intervalo entre tercero y segundo orden. La constante bimolecular eficaz de rapidez recomendada para 1 atmósfera y 25 °C es  $k_1^{\text{bi}} = 9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson y Lloyd, 1984), con una incertidumbre de aproximadamente  $\pm 50 \%$ . Para una concentración media del  $\bullet\text{OH}$  de  $1 \times 10^6$  radicales  $\text{cm}^{-3}$ , el tiempo natural de vida del  $\text{SO}_2$  con respecto a este proceso de fase gas será de  $\sim 13$  días.

Mientras que la cinética de la reacción elemental (3.1) está razonablemente bien definida, y se sabe que una fracción significativa de los radicales  $\bullet\text{HOSO}_2$  formados con los vientos ascendentes como aerosol del ácido sulfúrico, la rapidez y los productos de las reacciones del  $\bullet\text{HOSO}_2$  en atmósferas contaminadas no están bien comprendidos.

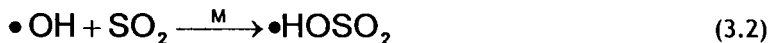
Parte del problema es la complejidad introducida por el número y la variedad de compuestos asociados posibles a la reacción para el radical libre  $\bullet\text{HOSO}_2$ . Éstos incluyen el  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , los radicales peróxido tales como  $\bullet\text{HO}_2$  y  $\bullet\text{RO}_2$ , y el vapor de agua. La importancia de entender estas reacciones no es simplemente académica. Así a menudo, con



Posteriormente, Stockwell y Calvert (1983) propusieron una ruta alterna para la reacción (3.3a).



Presentando la evidencia experimental para su existencia. Esto los condujo a concluir que la propagación en cadena de los radicales  $\bullet\text{OH}$  debe ocurrir con la secuencia:



En ayuda directa a la propuesta de Stockwell y Calvert (1983), Margitan (1984) reportó esta constante de rapidez para la reacción (3.3b) a 298 °K ser de  $(4 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; esperando así que el tiempo de vida de la aducción del  $\bullet\text{HOSO}_2$  sea solamente de 0.5  $\mu\text{s}$  en la superficie de la tierra.

El trióxido de azufre formado en la reacción (3.3b) reaccionaría rápidamente con vapor de agua para formar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

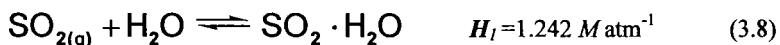


De tal modo que la reacción general queda así:



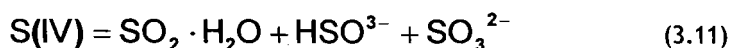
### 3.2.2 Reacciones Homogéneas en Fase Acuosa

La presencia de gotitas de agua en la formación de aerosoles, nubes, nieblas, y lluvia en la tropósfera (Pruppacher y Klett, 1978) ofrece otra fase en la cual la oxidación del SO<sub>2</sub> puede ocurrir. Así el gas de bióxido de azufre se disuelve en agua para establecer equilibrios similares a los que presenta el gas de CO<sub>2</sub>:



La constante de la ley de Henry  $H_1$  y las constantes de equilibrio  $K_2$  y  $K_3$  son propuestas por Maahs (1982). Consecuentemente, el SO<sub>2</sub> disuelto genera realmente tres especies químicas: el SO<sub>2</sub> hidratado (SO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O), el ion bisulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>), y el ion sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). La forma predominante depende de la acidez de la solución en la cual se disuelve.

Debido a las diferentes formas en las cuales se disuelve el SO<sub>2</sub> existente en solución, el estado de oxidación (es decir, +4) se utiliza a menudo para denotar todas estas formas del SO<sub>2</sub> tomadas en conjunto, es decir,



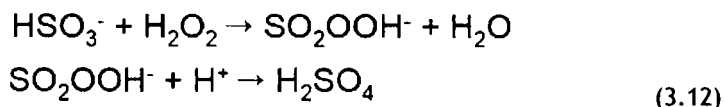
La forma oxidada del azufre (es decir, como ácido sulfúrico y sulfato) esta en el estado de oxidación +6 y por lo tanto se refiere comúnmente como S(VI). [Mientras que las reacciones (3.8) - (3.10) se toman comúnmente para representar los equilibrios de S(IV) en sistemas acuosos, debe ser observado que particularmente a concentraciones altas de S(IV), los equilibrios pueden ser algo más complejos, implicando por ejemplo, la formación de los dímeros del ion bisulfito (Rhee y Dasgupta, 1985)].

Una vez en solución, hay varias rutas para efectuarse la oxidación:

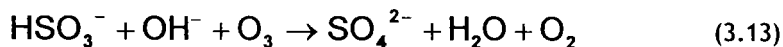
Por ejemplo, por peróxido de hidrógeno u ozono disueltos.



Con peróxido procede así:



La reacción con ozono probablemente procede vía mecanismo iónico que puede ser expresada de la siguiente manera:



La constante de rapidez para esta reacción aumenta con el incremento del pH, al igual que la solubilidad de los reactivos del S(IV), de modo que la oxidación por ozono es probablemente importante solamente para un pH > 4.5. Por otra parte, la oxidación del S(IV) por el peróxido de hidrógeno, tiene un coeficiente de rapidez que disminuye con el incremento del pH, que se compensa con el incremento de la solubilidad del S(IV), haciendo que la producción del S(VI) dependa levemente del pH. Esto significa que la gran solubilidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en gotitas de agua promueve que las concentraciones en el equilibrio del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución, sean cerca de seis órdenes de magnitud mayores que las de O<sub>3</sub> esperado para condiciones atmosféricas, así el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un importante oxidante eficaz para la producción del S(IV) en solución.

El oxígeno molecular desempeña un papel más ambiguo, puesto que no está claro si la oxidación puede ocurrir del todo en ausencia de catalizadores; varios metales han sin embargo, demostrado que promueven la reacción (por ejemplo el hierro y el manganeso).



### 3.3 CICLO GLOBAL DEL AZUFRE EN LA ATMÓSFERA

El ciclo global moderno del azufre se diferencia dramáticamente del ciclo "pre-industrial" del azufre, debido a que una gran cantidad de azufre antropogénico es emitida a la atmósfera cada año. Las figuras 3.2a y 3.2b muestran los componentes principales del ciclo moderno del azufre.

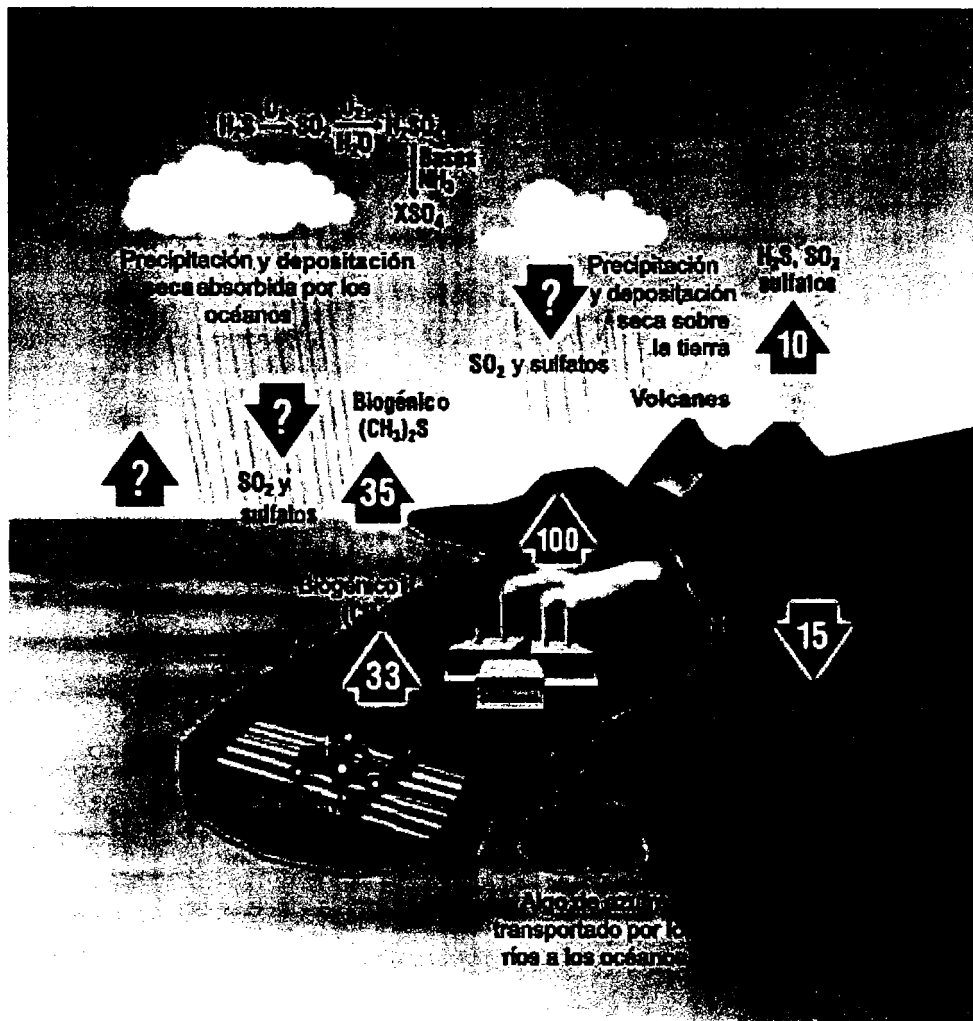


Figura 3.2a Ciclo global moderno del azufre que muestra la incertidumbre en los flujos de azufre. Las unidades en esta figura se expresan como teragramos de S. (Tomado de Andreae, M. O. y Jaeschke, 1992).

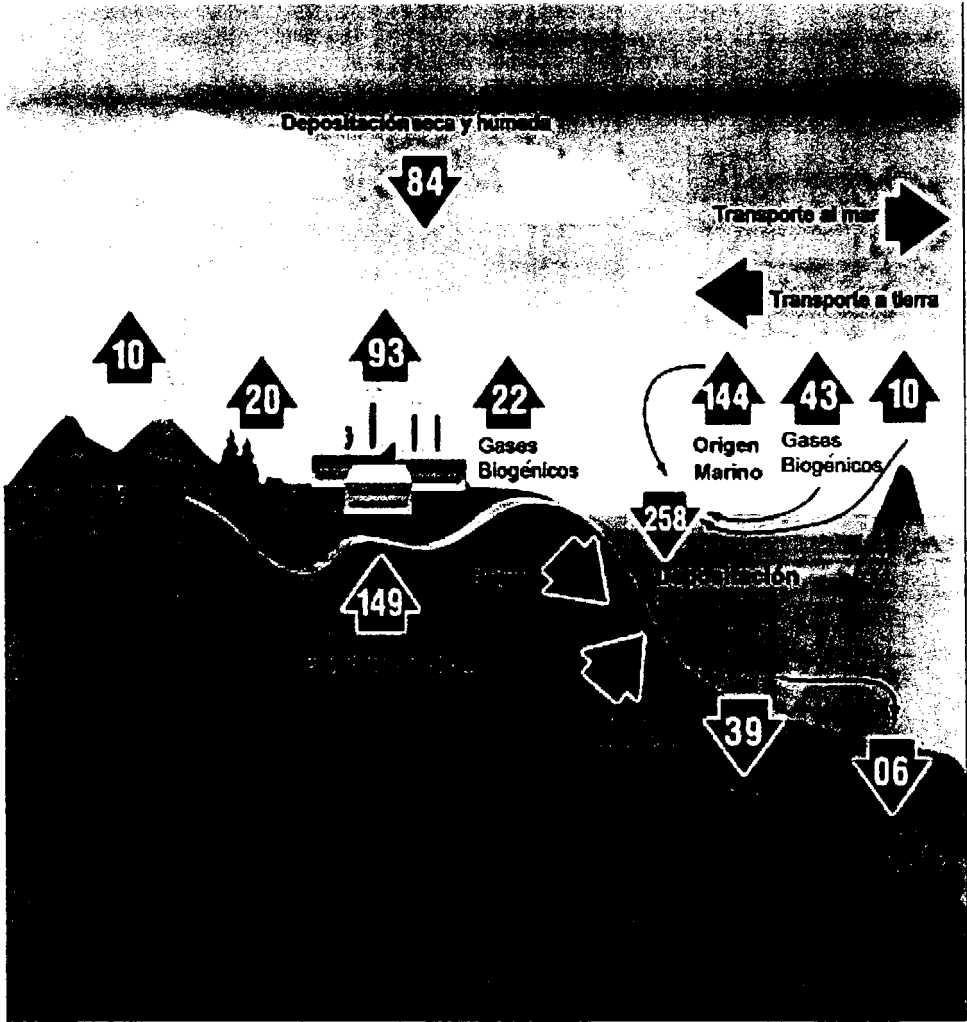


Figura 3.2b Ciclo global moderno del azufre mostrando el azufre de origen marino (Andreae, M.O. y Jaeschke, 1992).

Un diagrama del balance total atmosférico del azufre global se muestra en la figura 3.3. El grosor de las flechas representa el índice de los flujos respectivos. Se puede observar en este gráfico que la emisión y la deposición del sulfato de origen marino es un ciclo independiente cerrado. Por lo tanto, el sulfato de origen marino puede ser ignorado al analizar el resto del ciclo biogeoquímico global del azufre. Una comparación del flujo global de la deposición de los compuestos de azufre de  $186 \pm 41 \text{ Tg (S) año}^{-1}$  ( $5.9 \pm 1.3$

Tmol año<sup>-1</sup>) con los índices de las emisiones globales de azufre de  $158 \pm 30 \text{ Tg (S) año}^{-1}$  ( $4.8 \pm 0.94 \text{ Tmol año}^{-1}$ ), demuestran que ignorando el flujo de emisión y depositación del sulfato de origen marino, el balance global de los flujos de emisión y depositación está equilibrado dentro de la exactitud de estas estimaciones.

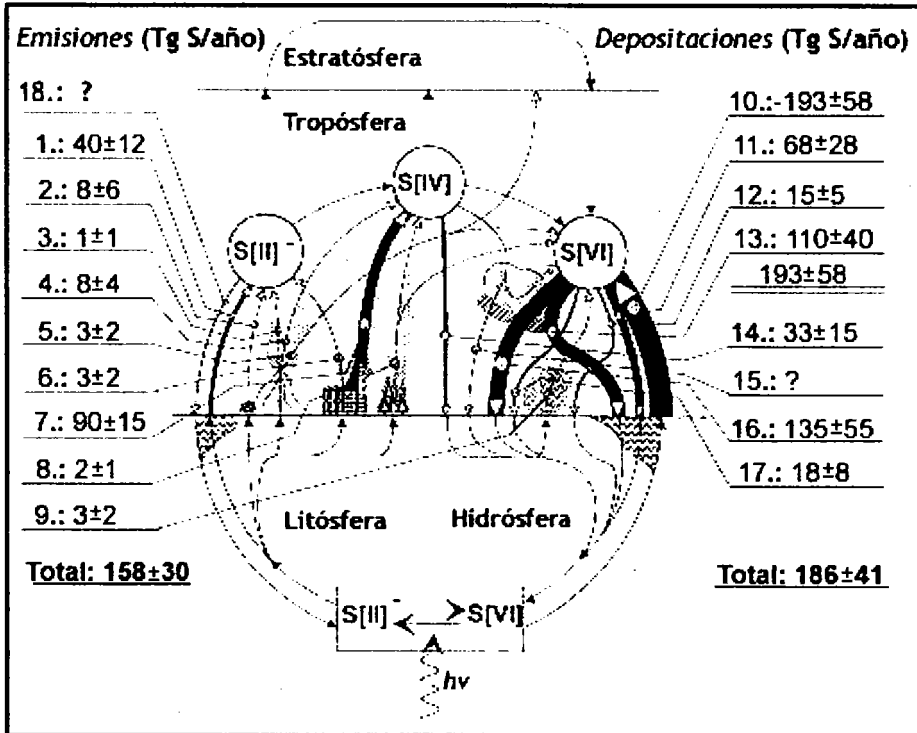


Figura 3.3 Esquema del ciclo atmosférico del azufre, junto con los valores de los flujos correspondientes anuales de emisión y depositación: Emisiones: 1.  $S[II]$  océanos; 2.  $S[II]$  Suelos y Tierras húmedas; 3.  $S[II]$  Volcanes; 4.  $S[IV]$  Volcanes; 5.  $S[VI]$  Volcanes; 6.  $S[II]$  Antropogénico; 7.  $S[IV]$  Antropogénico; 8.  $S[IV]$  Combustión de Biomasa ; 9  $S[VI]$  Polvo; 10.  $S[VI]$  Sulfato de origen marino; Deposiciones: 11.  $S[VI]$  Seca sobre los océanos del sulfato de origen marino; 12.  $S[VI]$  Seca y húmeda del sulfato de origen marino sobre los continentes; 13.  $S[VI]$  Húmeda del sulfato de origen marino sobre los océanos; 14.  $S[IV]$  Seca; 15.  $S[IV]$  Húmeda; 16.  $S[VI]$  Exceso de sulfato (húmeda); 17.  $S[VI]$  Exceso de sulfato (seca); 18.  $S[II]$  seca y húmeda. El balance de los flujos esta aproximadamente en equilibrio cuando el ciclo del sulfato de origen marino es ignorado (10, 11, 12 y 13 respectivamente). (Andreae, M. O. y Jaeschke, 1992).

Para considerar un balance atmosférico global de azufre, las emisiones de los compuestos de azufre se pueden comparar con los flujos globales de la depositación del azufre estimados por varios autores. Puesto que la principal parte de los gases de azufre emitidos, experimentan la oxidación atmosférica antes de depositarse en la superficie, los productos depositados del  $\text{SO}_2$  y del sulfato que experimentan la oxidación, son por lo tanto los que se toman en cuenta para la estimación del balance.

En la siguiente tabla se muestran las principales especies de azufre en la atmósfera en sus diferentes estados de oxidación incluyendo a la que pertenece el aerosol de sulfato el S(VI).

**Tabla 3.1.** Diferentes estados de oxidación del azufre y sus correspondientes especies en la atmósfera.

Estado de oxidación	Especie
+6	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{XSO}_4$
+4	$\text{SO}_2$
+2	$\text{SO}$
+1	•HSO
0	S
-1	•SH
-2	$\text{H}_2\text{S}$ , COS, $\text{CS}_2$

#### 4.1 ¿QUÉ ES UN AEROSOL?

La atmósfera no es simplemente una mezcla de gases. Cada centímetro cúbico de aire contiene hasta millares de partículas suspendidas; la mayoría de éstas son solamente una fracción de micrómetro en diámetro. A un sistema disperso gas-sólido o gas-líquido se le denomina aerosol, siendo el medio de dispersión el gas y la fase dispersa el líquido o el sólido en cuestión. En un principio, si las partículas son líquidas nos referimos al aerosol como una neblina o niebla, mientras que si son sólidas; el aerosol es un humo o polvo. El uso de las palabras es, sin embargo, algo inexacto, el término se aplica correctamente a la mezcla heterogénea de partículas sólidas o líquidas dispersadas en un gas. Por su origen, los aerosoles atmosféricos se clasifican en naturales, compuestos principalmente por cenizas volcánicas, esporas, polen, sal marina producto de la evaporación del agua de los océanos, incendios forestales, restos de meteoritos, polvo natural, etc, y los antropogénicos, son derivados de la actividad humana, tales como humo de chimeneas, partículas minerales surgidas de procesos industriales y las partículas producidas fotoquímicamente a partir de contaminantes gaseosos también entran en este apartado (Wayne, 2003).

Su concentración a nivel del suelo es variable, y va desde unos pocos  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en un aire limpio hasta los  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  que pueden alcanzarse en una atmósfera muy contaminada (Vergaz, 2001). Su presencia se debe a diversas causas: combustiones por procesos industriales, calefacciones, a movimientos de masas de aire que arrastran consigo partículas marinas o polvo desértico y por productos generados en la misma atmósfera por reacciones químicas entre sustancias como sulfatos, nitratos, productos gaseosos, etc.

Las partículas así generadas son eliminadas de la atmósfera mediante acción gravitatoria que se conoce como depositación, coagulación, condensación y su posterior remoción por la precipitación húmeda (lluvia, nieve, etc.). Todo ello implica un tiempo de

vida de estas partículas en la atmósfera que puede variar de minutos a semanas en la tropósfera, y llegar a los años si tales partículas alcanzan la estratósfera (común tras las erupciones volcánicas, por ejemplo), ya que en esta región los procesos de eliminación tales como condensación y/o precipitación, no se producen (Wayne, 2003).

Se puede distinguir a las partículas del aerosol por su tamaño, en tres modos de distribución (Vergaz, 2001), atendiendo a la densidad de partículas (su número en un volumen determinado) y a su diámetro:

- El denominado modo condensación o núcleos *Aitken*, cuyas dimensiones oscilan desde unos nanómetros hasta 0.1  $\mu\text{m}$ . Su contribución a la masa total del aerosol es despreciable debido a su pequeño tamaño, siendo su eliminación de la atmósfera muy poco eficiente.
- El modo acumulación, oscila entre 0.1 y 1-2  $\mu\text{m}$ , son partículas que forman una parte sustancial de la carga del aerosol y son eliminadas de la atmósfera menos eficazmente. Son las que más influyen en la interacción de la radiación.
- Las partículas gruesas (o coarse), van de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , y son formadas por procesos mecánicos, cuyo origen es tanto natural (polvo arrastrado por el viento, emisiones volcánicas etc.) como antropogénico. Estas son las partículas que más contribuyen a la carga total del aerosol y las que tienen mayor velocidad de sedimentación (Vergaz, 2001).

Si se hace una clasificación atendiendo a la masa de las partículas, todo esto se reduce a dos modos de distribución: partículas finas, si se contabilizan los dos primeros conjuntamente y partículas gruesas.

En la figura (4.1 a y b) se muestra la distribución global del grosor óptico (GOA) de los aerosoles finos y gruesos, a partir de medidas realizadas con la nave espacial MODIS de la NASA en septiembre del 2000. El GOA es una medida de la concentración de la columna del aerosol y es representado por la escala de color, en una longitud de onda de 0.55  $\mu\text{m}$ .

Las regiones negras tienen características superficiales inadecuadas para ser detectadas por la nave espacial MODIS. Las regiones delimitadas por cuadros blancos indican altas concentraciones del aerosol. Para la figura 4.1a) la distribución del GOA fino es: en las regiones (a) y (c), la imagen muestra partículas finas provenientes de la contaminación de Norteamérica y Europa, en las regiones (b) y (d) quema de biomasa proveniente de América del sur y África meridional y en la región (e) contaminación en el sur y en el este de Asia. Para la figura 4.1b) la distribución del GOA grueso es: polvo grueso proveniente de África (región a), partículas de sal transportadas por el viento hacia el hemisferio sur (región b) y por último polvo desértico (región c) (Yoram et al., 2002).

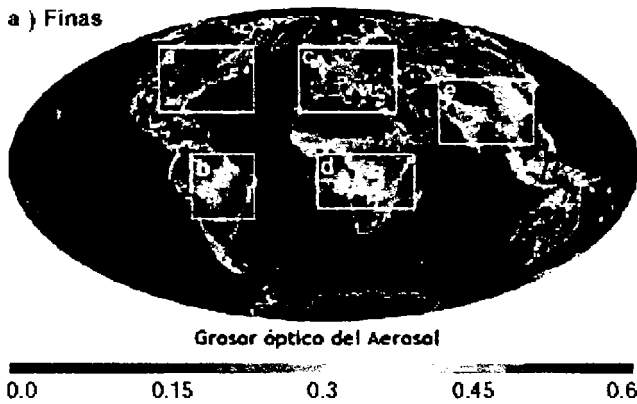


Figura 4.1a Distribución global de las partículas finas de los aerosoles.

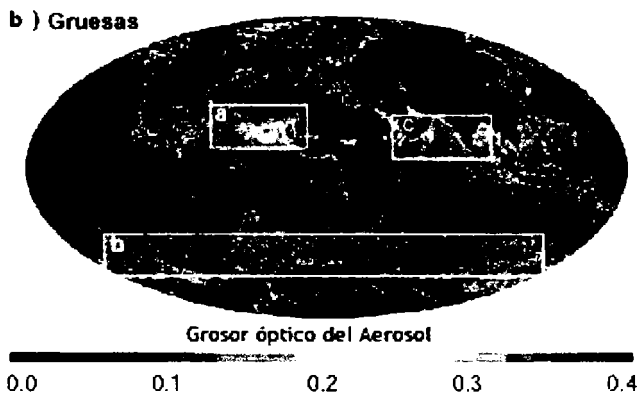


Figura 4.1b Distribución global de las partículas gruesas de los aerosoles.  
Modificada de Yoram et al., (2002).



Los aerosoles atmosféricos quedan completamente descritos si se considera de ellos en cada punto de la atmósfera, o en capas homogéneas:

1. su distribución de tamaños,
2. su composición química,
3. su forma (aunque se estudian considerando que su efecto es equivalente al de partículas esféricas, desde el punto de vista óptico) (Vergaz, 2001).

Los dos primeros parámetros se discutirán más adelante. En cuanto a la forma, como hemos descrito, las partículas líquidas son aproximadamente esféricas, pero las sólidas son muy irregulares y altamente variables, de modo que los modelos actuales de aerosoles asumen que las partículas estudiadas son esféricas, fundamentándose en que una gran cantidad de partículas de forma irregular se comportan en promedio como lo harían aproximadamente unas esféricas.

El tamaño de una partícula se caracteriza por consiguiente, por su radio,  $r$ , y la distribución de tamaños por una función,  $n(r)$ , definida como:

$$n(r) = \frac{dN}{dr} \quad (4.1)$$

Que representa el número de partículas por unidad de volumen cuyos radios están comprendidos entre  $r$  y  $r + dr$ .

También puede definirse en forma logarítmica como:

$$n(r) = \frac{dN}{d \ln r} \quad (4.2)$$

Representando al número de partículas cuyos radios estén comprendidos entre  $r$  y  $r + d \ln r$ .

De la definición anterior podemos observar:

$$\int_0^{\infty} n(r) dr = N \quad (4.3)$$

Donde  $N$  es el número total de partículas. La cantidad de aerosoles (o carga) puede ser expresada también por medio del volumen de aerosoles por unidad de volumen de aire o por la masa de aerosoles (multiplicando por la densidad):

$$V = N \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} r^3 n(r) dr \quad (4.4)$$

La composición química es muy variable, siendo muchas partículas complejas y heterogéneas. Esta composición debe ser estudiada para comprender mejor los procesos de formación y eliminación de los aerosoles en la atmósfera. En los dos modos antes mencionados (finas y gruesas) se pone claramente de manifiesto la tendencia general de que la mayor parte de las partículas finas se componen de nitratos, sulfatos, amonio, plomo, carbono formando parte de moléculas orgánicas e inorgánicas, y las gruesas por hierro, calcio y silicio, cuyas fuentes fundamentales se originan de la erosión del suelo (polvo de origen cristal), partículas de origen marino y las provenientes de erupciones volcánicas.

Referente a su eliminación de la atmósfera, los núcleos *Aitken* se condensan en partículas de mayor tamaño para posteriormente sufrir una coalescencia en cadenas de agregados, siendo finalmente eliminados por precipitación en el agua de lluvia. De hecho, funcionan como núcleos de condensación, constituyendo un mecanismo muy importante en la formación de nubosidad. Las partículas del modo de acumulación forman gotas que se eliminan de modo parecido al de condensación aunque menos eficazmente (ver fig.4.2). Las partículas gruesas se eliminan debido a su masa, al actuar la gravedad, esto es, por sedimentación (Wayne, 2001).

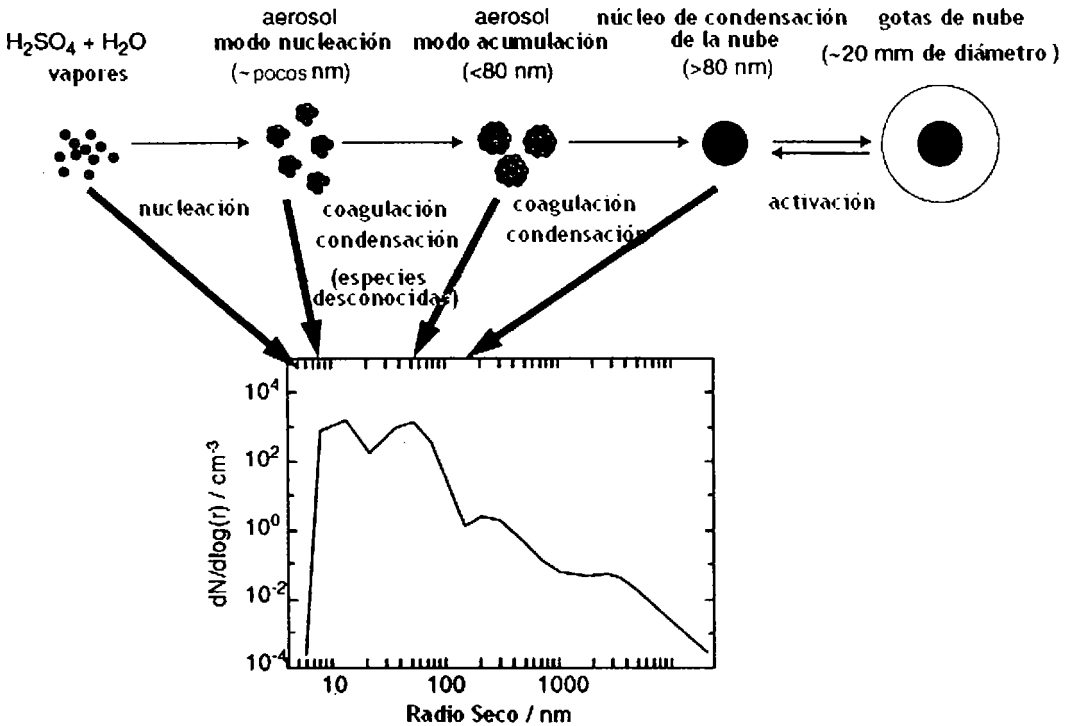


Figura 4.2 Modelo de formación de gotas de nube a partir del modo acumulación y condensación del aerosol de sulfato.

Incluso a una gota típica de nube de diámetro de  $10 \mu\text{m}$  le llevaría un día caer a través de una nube de 1 kilómetro de espesor y para propósitos prácticos, está suspendida permanentemente. Por otra parte, una gota típica de lluvia cae a través de la nube en menos de tres minutos, y no está en suspensión. ¿Qué es lo que distingue a una "partícula" de una molécula en fase gas o de un agregado de moléculas? La distinción se hace convencionalmente en base a las propiedades de dispersión de la Luz en un cuerpo. Si una partícula tiene un tamaño comparable con, o mayor que, la longitud de onda de la luz, entonces la dispersión puede ocurrir de diversas partes de la misma partícula. Los efectos de interferencia consiguientes conducen a una distribución angular de la intensidad de la dispersión marcada diferente de la obtenida con la dispersión de un punto.

Los cambios en el comportamiento de la dispersión se pueden detectar para los tamaños de partícula de cerca de un orden de magnitud más pequeña que la longitud de onda de la luz, de modo que, para la radiación visible ( $\lambda \approx 500 \text{ nm} \equiv 0.5 \mu\text{m}$ ) el tamaño de partícula perceptible corresponde a  $\approx 0.05 \mu\text{m}$ . Se debe acentuar que las propiedades "como partícula" por lo que se refiere a la dispersión, obviamente dependen de la longitud de onda de la radiación usada (Wayne, 2003).

Las figuras 4.3a y 4.3b nos muestran las tasas de producción de los aerosoles de sulfato antropogénicos y naturales a nivel global (IPCC, 2001).

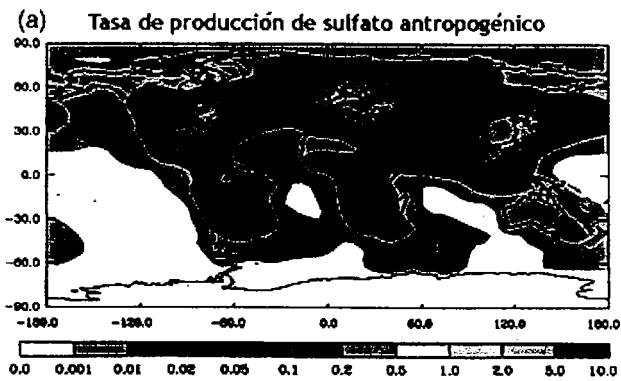


Figura 4.3 a) Tasa de producción anual a nivel mundial del sulfato antropogénico.

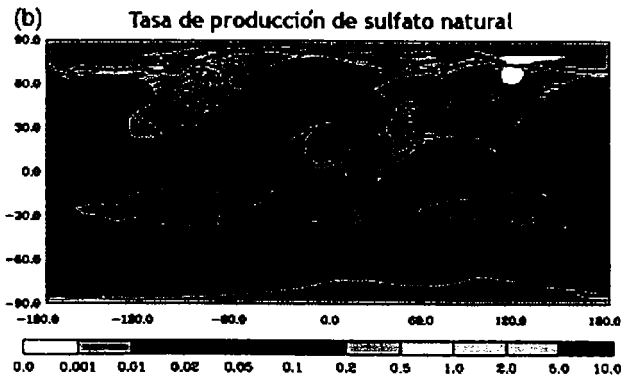


Figura 4.3 b) Tasa de producción anual a nivel mundial del sulfato Natural.

No hay duda que las actividades humanas aumentan grandemente las concentraciones de partículas sólidas de aerosoles, especialmente las más pequeñas (radios menores a  $0.5 \mu\text{m}$ , núcleos *Aitken*). Como es de notarse en la figura 4.3a) las regiones industrializadas tienen la mayor carga del aerosol. Las concentraciones apreciables de estas partículas en aire continental y marino indican la existencia de fuentes naturales (fig. 4.3b). En cuanto a lo que se refiere a las fuentes globales de todas las partículas sólidas, el hombre contribuye actualmente alrededor de un 20 % probablemente.

La presencia de un determinado tipo de aerosol en la atmósfera puede ser descubierta por varios medios. El más directo es obtener muestras suficientes a lo largo de toda la columna atmosférica, recogerlas y analizarlas. La complejidad material de este tipo de medidas (realizadas a bordo de aviones, por ejemplo), nos hace enfocar nuestro estudio sobre un punto más asequible pero igualmente atractivo y complejo: determinar qué propiedades podemos extraer del efecto que la presencia del aerosol está provocando en la radiación solar que llega hasta nosotros.

## 4.2 LAS NUBES Y LA ATMÓSFERA

Las nubes pueden calentar o enfriar la superficie dependiendo de algunos factores como: la altura de la nube, su tamaño y la naturaleza de las partículas que contienen. En las capas inferiores de la atmósfera, las capas de nubes reflejan la radiación solar hacia el espacio exterior, enfriando la Tierra. En lo alto, las nubes transmiten esta radiación al mismo tiempo que atrapan parte de la radiación infrarroja que emite la Tierra, regresándola continuamente sobre su superficie, provocando calentamiento.

En general, la Tierra mantiene un balance entre la energía que recibe del Sol y la que refleja y emite al espacio. A grandes rasgos podemos decir que la radiación que recibe en su mayoría, de onda corta (entre la que se encuentra la luz visible). La luz que refleja -casi del 30% del total que recibe- se conoce como albedo. Diferentes lugares del mundo presentan estados distintos de albedo; en los bosques y el océano éste es muy reducido, en cambio, en el desierto y en las zonas nubladas, el albedo es muy intenso.

Una parte importante de la energía recibida calienta el planeta; de ésta, una porción es absorbida mientras que otra, regresa como radiación de onda larga invisible para el ojo humano. Cuando las nubes reciben esta radiación, parte la absorben y parte la regresan de nuevo a la superficie terrestre, contribuyendo de esta manera al efecto invernadero. La relación entre el albedo y el regreso de radiación a la Tierra determinan en gran medida la temperatura y el clima (Gil y Olcina, 1997).

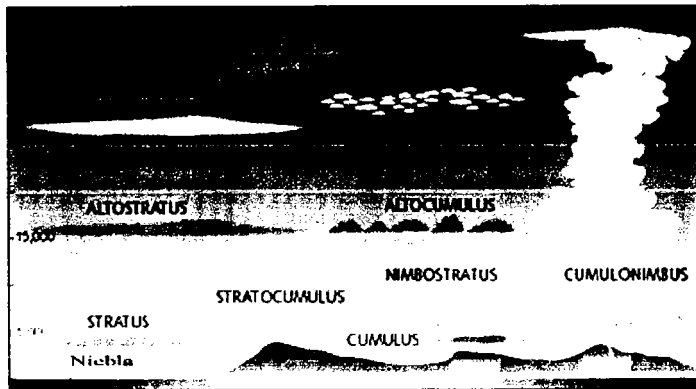


Fig. 4.4 Tipos de Nubes en la Atmósfera

Las nubes altas, *cirrus*, tienen el mismo efecto que el aire limpio, es decir, son muy transparentes y dejan pasar la radiación de onda corta. Su albedo es débil pero absorben mucha radiación de onda larga emitida por la Tierra, por ello contribuyen en gran medida al efecto invernadero (Figura 4.5).

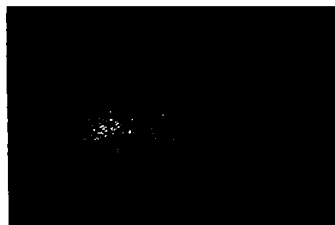


Fig. 4.5 Nubes *cirrus* (albedo débil)

Por el contrario, los *estratocúmulos* son nubes bajas que enfrían el sistema terrestre. No son transparentes y no dejan pasar suficiente radiación a la superficie terrestre,

reflejando esta energía al espacio (tienen un fuerte albedo) y así su intervención en el efecto invernadero es mínima.

Las nubes de convección o *cumulonimbus*, pueden tener un espesor de varios kilómetros y extenderse a unos cuantos metros de la superficie y llegar a alturas de más de 10 km. Son nubes altas y frías, con gran influencia en el efecto invernadero, al mismo tiempo que tienen un albedo fuerte, por lo que su efecto se neutraliza en la atmósfera.



**Fig. 4.6** Nubes *cumulonimbus* (albedo fuerte)

Podría decirse que las nubes son la clave del cambio climático, al mismo tiempo que tienen un papel importante en la contaminación atmosférica; pueden transportar lluvia ácida, pueden regular el grado de insolación que provoca la formación de smog fotoquímico que genera la formación de ozono en la atmósfera baja.

### 4.3 AEROSOL Y NUBES: SU IMPORTANCIA EN EL SISTEMA DEL CLIMA

En la figura 4.7 se muestra una fotografía aérea de los aerosoles. Un observador, por ejemplo, no podría ver desde el avión la superficie de la Tierra debido a la presencia del Aerosol de polvo desértico.



**Figura 4.7** Aerosol de polvo desértico.

Las nubes y los aerosoles no son entidades separadas, puesto que las nubes dependen en gran parte de la existencia de los aerosoles para su formación, y las nubes pueden re- evaporarse, dejando atrás un núcleo de aerosol (Iorga et al., 2003). Las nubes y los aerosoles pueden modificar grandemente el equilibrio atmosférico de la radiación entrante y saliente; las temperaturas atmosféricas y superficiales pueden ser alteradas (Liao y Seinfeld, 1997). La reflectividad y la absorbancia de la atmósfera están implicadas. Se ha pensado que las erupciones volcánicas masivas a lo largo del tiempo tienen una influencia potencial en el clima. Las espectaculares puestas del sol sobre la tierra entera que siguen después de una gran erupción, son por supuesto, un resultado de la dispersión creciente de la luz del sol por las partículas suspendidas. Las grandes erupciones volcánicas han tenido como consecuencia un enfriamiento en las zonas afectadas por el cinturón de aerosoles que



se formó, proporcionando un efecto interesante de los efectos climáticos, por ejemplo en la erupción del Monte Pinatubo en Filipinas en junio de 1991, que es la más grande registrada del siglo de 20 seguida por la del volcán El Chichón en la zona de Chiapas, México en 1982 (Wayne, 2003).

Los aerosoles de sulfato reflejan la luz del sol al espacio exterior y también actúan como núcleos de condensación, que tienden a hacer que las nubes reflejen más y cambien sus tiempos de vida. Las magnitudes de estos efectos siguen siendo muy inciertas, la mejor estimación que se tiene en el cambio climático es el forzamiento radiativo negativo (Iorga et al., 2003). Este forzamiento radiativo es muy importante ya que se opone al forzamiento radiativo positivo del dióxido de carbono que se conoce ocupa el primer lugar en los efectos de Invernadero (En el capítulo 5 se discute ampliamente el término forzamiento radiativo).

En la figura 4.8 se observa la forma en que algunos de los aerosoles fueron incrementando su forzamiento radiativo negativo y como la figura indica, este parece haberse iniciado partir del año 1850, cuando realmente se inició la revolución industrial.

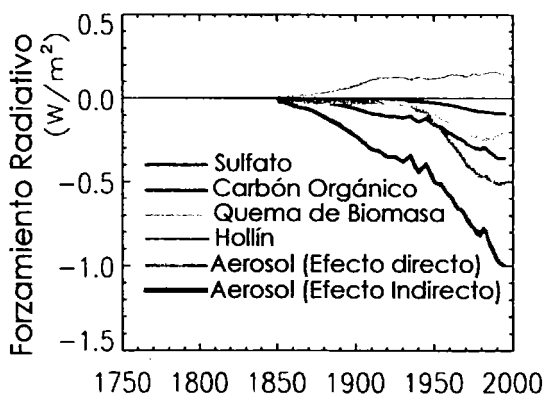


Figura 4.8 Algunas especies de aerosoles y sus respectivos valores de forzamiento radiativo en el periodo de 1750 a 2000. Modificada de Myhre et al., (2001).

Las partículas atmosféricas son importantes por varias razones. Primero, sirven para transportar el material no volátil de un lugar a otro. Un ejemplo importante de esto es el transporte de minerales crustales tales como el hierro, a los océanos del mundo, en donde pueden servir como fuentes de alimentos a los mamíferos marinos. En segundo lugar,

afectan las características ópticas de la atmósfera de la tierra. Esto no sólo genera posibles puestas de sol espectaculares, sino también afecta el clima de la tierra alterando la cantidad de luz del sol que penetra a la atmósfera. Tercero, las partículas del aerosol actúan como núcleos de condensación en los cuales se forman las gotas de nube o niebla. Finalmente, las partículas del aerosol tienen un efecto significativo en las reacciones químicas que ocurren en la atmósfera (Wayne, 2003).

La comprensión del papel de las mezclas de aerosoles en el pasado y en la actualidad, y las predicciones sobre el cambio climático, es obstaculizada por las grandes incertidumbres en muchas cantidades clave necesarias para tales estimaciones. Una cuantificación importante de incertidumbres y una estrategia propuesta para reducirlas al mínimo es presentada y revisada por Penner et al. (1993) en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Factores que contribuyen a una estimación del forzamiento directo de los aerosoles de sulfato antropogénicos y sus rangos estimados de incertidumbre.

<i>Factor</i>	<i>Valor Central</i>	<i>Rango estimado</i>	<i>Factor de Incertidumbre</i>
Eficiencia total de la dispersión del aerosol ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	5	3.6-7	1.40
Tiempo de vida medio del $\text{SO}_4^{2-}$ atmosférico (años)	0.016	0.012-0.022	1.38
Fracción de retrodispersión hemisférica del aerosol	0.15	0.12-0.19	1.27
Fracción de $\text{SO}_2$ oxidada a aerosol de $\text{SO}_4^{2-}$	0.5	0.4-0.6	1.20
Coefficiente de proporcionalidad ( $\text{W m}^{-2}$ )	489	406-589	1.20
Incremento fraccionario en la eficiencia de dispersión del aerosol debido al crecimiento higroscópico	1.7	1.4-2.0	1.20
Fuerza de la fuente antropogénica de S ( $\text{Tg año}^{-1}$ )	71	62-81	1.14
Fracción de la tierra no cubierta por nubes	0.39	0.35-0.44	1.13
Cuadrado de la superficie co-albedo	0.72	0.65-0.80	1.11

**Factor de incertidumbre total** =  $e^{[\text{suma Log del cuadrado del factor de incertidumbre}]^{1/2}} = 1.89$

**Resultado:** Si el valor central es  $0.6 \text{ W m}^{-2}$ , el rango es de  $0.3$  a  $1.1 \text{ W m}^{-2}$ . Tomado de Penner et al., (1993).

---

## 5.1 SITUACIÓN ACTUAL DEL CLIMA MUNDIAL

A través de la historia de la tierra, el clima (definido como el comportamiento estadístico a largo plazo de la atmósfera) ha sido caracterizado por numerosos ciclos, con fluctuaciones sucesivas entre períodos muy fríos y muy calientes. Aunque la temperatura promedio de la tierra de los últimos períodos geológicos transcurridos probablemente no ha variado más que en algunos grados centígrados, los cambios en el clima han producido variaciones dramáticas por ejemplo: en el nivel de agua de los océanos, en la extensión geográfica de las capas de hielo, en el abastecimiento de agua, y en la distribución de ecosistemas continentales. Durante los últimos siglos, las perturbaciones asociadas al desarrollo económico ocasionado por el crecimiento demográfico, y específicamente a prácticas agrícolas y actividades industriales, han alterado nuestro ambiente química y físicamente con efectos potenciales sobre el sistema del clima (Brasseur et al., 1999).

El término “Sistema de la Tierra” se refiere a la interacción de procesos físicos, químicos y biológicos (ciclos) que transforman y transportan la materia y la energía, proporcionando así las condiciones necesarias para la vida en el planeta. El “sistema del clima” se refiere al conjunto de todos los componentes del estado del tiempo, por ejemplo: precipitación, temperatura, nubosidad, pero el clima incluye procesos que involucran al hielo del océano, al mar y a la tierra además de la atmósfera (Steffen et al., 2004).

El Sistema de la Tierra abarca el sistema del clima, y muchos cambios en el Sistema de la Tierra implican directamente cambios en el clima. Sin embargo, el Sistema de la Tierra incluye otros componentes y procesos, biofísicos y humanos, importantes para su funcionamiento. Algunos cambios en el sistema de la Tierra, naturales o antropogénicos, pueden tener consecuencias significativas sin implicar cambio en el clima. Así el Cambio Global (C.G.) no debe ser confundido con el Cambio Climático (C.C.), éste es más significativo (Steffen et al., 2004).

Un primer ejemplo es proporcionado por el incremento en las emisiones a la atmósfera del bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como resultado del consumo de combustibles fósiles y de la quema de biomasa. Como se sabe, los aumentos en la concentración de este gas tienden a incrementar la absorción de la radiación infrarroja terrestre proveniente de la superficie por la atmósfera, y al mismo tiempo no permiten el paso de la radiación de onda corta proveniente del exterior (radiación solar). El efecto neto, a menudo llamado el “efecto de invernadero” es el forzamiento radiativo positivo, que tiende a calentar la atmósfera más baja y la superficie. Otros gases activamente radiativos, como el metano ( $\text{CH}_4$ ), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), los clorofluorocarbonos (CFC's), y el ozono ( $\text{O}_3$ ), atrapan energía radiativa adicional en el sistema de la Tierra-atmósfera a causa de la abundancia atmosférica de los mismos, originada por el incremento en las actividades antropogénicas.

El segundo ejemplo es proporcionado por los aerosoles antropogénicos presentes en la tropósfera. Estas pequeñas partículas aerotransportadas reflejan y absorben la radiación solar (como se explicó en el capítulo anterior). A través de sus efectos sobre las características de las nubes, pueden también alterar las propiedades microfísicas de las nubes, incluyendo su reflectividad. En la mayoría de los casos el efecto neto es el forzamiento negativo, que tiende a enfriar el clima de la tierra.

La respuesta del sistema de la Tierra a estos cambios en el equilibrio de la radiación es difícil de estimar. Se espera que las temperaturas atmosféricas y oceánicas así como los patrones asociados con el estado del tiempo sean alterados. También se espera que cambios en el ciclo hidrológico, y específicamente modificaciones en los regímenes de precipitación pluvial y de evaporación (ocasionando frecuentes sequías e inundaciones), así como cambios en la nubosidad resultantes de estas modificaciones en el forzamiento radiativo.

Los efectos inducidos por los humanos sobre el clima están y estarán sobrepuestos a la variabilidad natural del clima. Es por lo tanto difícil establecer con suficiente grado de confianza que la tendencia observada en el promedio de la temperatura global de la tierra (0.7 K desde el año 1850) sea el resultado de la actividad antropogénica. Sin embargo, en base a patrones geográficos y temporales de los cambios de temperatura observados, están

aumentando las evidencias de la influencia humana en la evolución del clima global y regional (Brasseur et al., 1999).

## 5.2 RADIACIÓN EN LA ATMÓSFERA

La radiación en la atmósfera de la Tierra, es la proveniente del espacio exterior, específicamente del sol, y la emitida por la superficie terrestre a causa de la absorción y reflexión de la radiación del sol, modificada por las nubes, los gases de invernadero y los aerosoles; todos en conjunto juegan un papel muy importante en el equilibrio radiativo de la Tierra.

### 5.2.1 Radiación Solar

La radiación solar es la fuente primaria de energía para la tierra. Esta energía se proporciona principalmente en forma de radiación ultravioleta, visible, y cercana al infrarrojo (longitud de onda entre 0.2 y 4  $\mu\text{m}$ ) fig. 5.1.

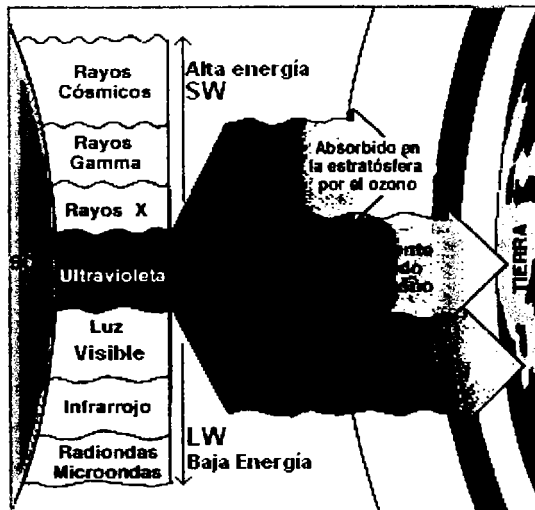
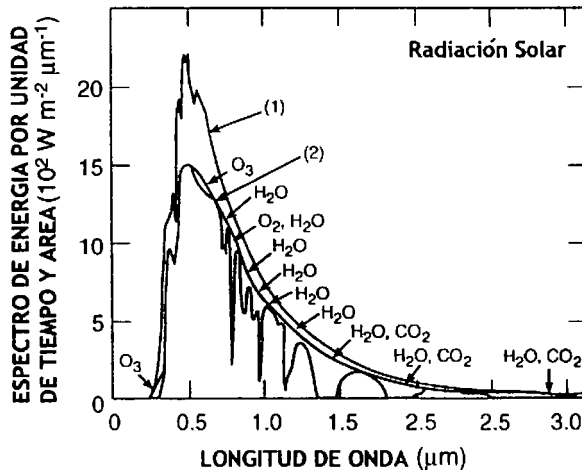


Figura 5.1 El espectro electromagn3tico y la radiaci3n solar. [Alta energa - longitud de onda corta (SW), Baja energa - longitud de onda larga (LW)], (Environment Canada, 2001).

En lo m3s alto de la atm3sfera, el flujo de energa de onda corta interceptado por una superficie normal a la direcci3n del sol es aproximadamente igual a  $1370 \text{ Wm}^{-2}$ , y es

llamada la constante solar. La energía correspondiente capturada por el sistema de la tierra es de  $342 \text{ Wm}^{-2}$  en promedio. Esta energía es absorbida principalmente en la atmósfera por el oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), el ozono ( $\text{O}_3$ ), y el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La absorción de la radiación solar por el ozono proporciona la energía que calienta la estratósfera y la mesósfera. La porción de la radiación solar que no se absorbe en la atmósfera ni se dispersa de regreso al espacio, llega hasta la superficie de la tierra. La figura 5.2 presenta el espectro de radiación solar fuera de la atmósfera de la tierra y a nivel del mar para condiciones de cielo despejado. La tropósfera y la superficie de la Tierra están unidas por intercambios convectivos, esta energía calienta casi simultáneamente el suelo, la vegetación, y los océanos así como la tropósfera entera, excepto en casos de inversiones de la temperatura cerca de la superficie (temperatura que aumenta con la altura).

La intensidad de la radiación emitida por el sol no es enteramente constante en función del tiempo. Por ejemplo, las variaciones en la “constante solar” de aproximadamente una décima de por ciento se observan y se ligan al ciclo solar de 11-años. Se han hecho varias tentativas de correlacionar la última evolución del clima con actividad solar, pero el tema permanece en controversia, puesto que no hay medidas confiables de cambios constantes solares antes de mediados de los años setenta, y muy pequeños cambios han ocurrido desde entonces.



**Figura 5.2** Espectro de radiación solar (1) fuera de la atmósfera de la tierra y (2) a nivel del mar en condiciones de cielo despejado (Gast, 1961). El área sombreada representa la energía absorbida por diferentes gases en una atmósfera despejada.

### 5.2.2 Radiación Terrestre

La energía proporcionada por el sol y absorbida por la tierra es irradiada como radiación infrarroja. Esta energía es absorbida por las nubes así como por las moléculas presentes en la atmósfera, los captadores principales son vapor de agua y bióxido de carbono; estos dos gases son suficientemente abundantes para atrapar una fracción grande de la energía (sobre todo en la región espectral de 12 a 20  $\mu\text{m}$ ) en las capas más bajas de la atmósfera. En la región de 8 a 12  $\mu\text{m}$ , llamada la ventana atmosférica, la radiación terrestre se propaga en el espacio debido a la absorción relativamente débil en esta región del espectro. Por lo tanto, se espera que cualquier gas con características fuertes de absorción en esta región espectral sea relativamente eficiente para retener la radiación terrestre (Brasseur et al., 1999). Las posiciones espectrales de los principales gases de invernadero con características de absorción en la ventana atmosférica se muestran en la figura 5.3.

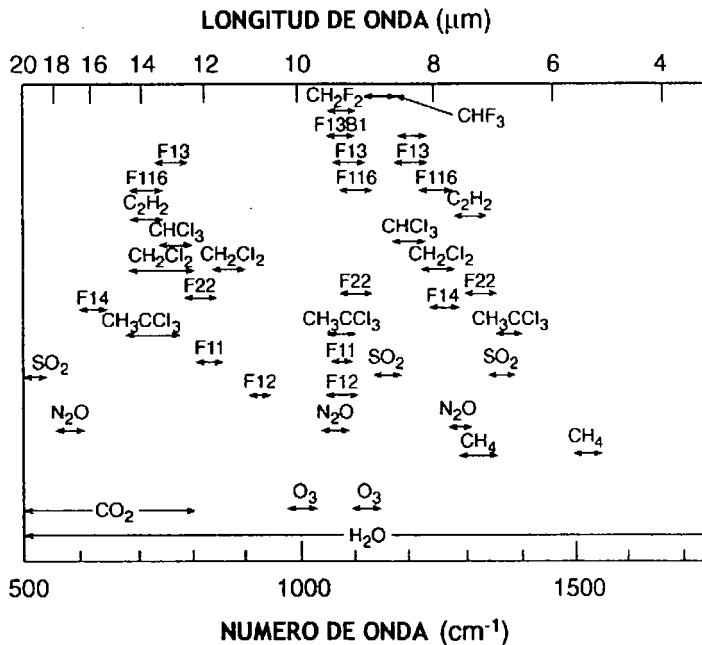


Figura 5.3 Posiciones espectrales de los principales gases de invernadero con características de absorción en la ventana atmosférica.

Estos gases activamente radiativos, también llamados gases de invernadero (GEI), absorben solamente una fracción pequeña de la energía solar, pero son muy eficaces en absorber así como para emitir la radiación de onda larga. Su efecto neto es reducir la cantidad de energía irradiada emitida al espacio y aumentar la energía irradiada proporcionada al sistema de la superficie-tropósfera. La razón fundamental de la existencia del "efecto del invernadero" es que la temperatura disminuye con la altitud en la tropósfera. Los gases activamente radiativos así como las nubes absorben la radiación emitida por la superficie más caliente, mientras que la emisión de la radiación al espacio ocurre a temperaturas atmosféricas más frías. La radiación atrapada por las moléculas activamente radiativas produce un aumento en la temperatura superficial de alrededor de 33 °C (no asumiendo cambio del albedo en la atmósfera). Sin el "efecto invernadero" la temperatura media en la superficie sería solamente de -18°C y la vida no sería posible en la tierra. En altitudes más altas, la emisión de energía que irradia al espacio el CO<sub>2</sub> en la banda de 15 μm contribuye a enfriar la estratósfera y la mesósfera (Brasseur et al., 1999).

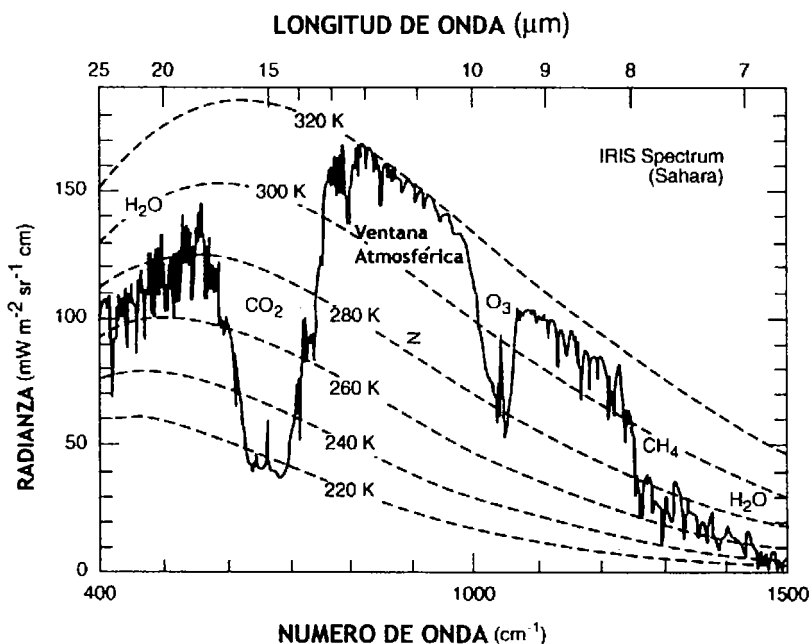


Figura 5.4 Ejemplo del espectro de la radiación terrestre obtenido por el instrumento *Nimbus 3 IRIS*, para condiciones de cielo despejado.



Otro ejemplo del espectro de radiación terrestre medido en el tope de la atmósfera (TOA) por el instrumento *Nimbus-3 IRIS* se muestra en la figura anterior 5.4. Las bandas absorbentes tales como la de  $9.6 \mu\text{m}$  correspondiente al  $\text{O}_3$  y la banda del  $\text{CO}_2$  de  $15 \mu\text{m}$ , así como la ventana atmosférica y otras bandas características ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ), son perceptibles (Brasseur et al., 1999).

El clima de la superficie de la Tierra es influenciado directamente por el equilibrio de la radiación, entre la radiación solar entrante y la radiación saliente (solar reflejada + infrarrojo). En la figura 5.5 un balance global de energía del sistema de la tierra puede ser descrito aproximadamente como sigue (Brasseur et al., 1999):

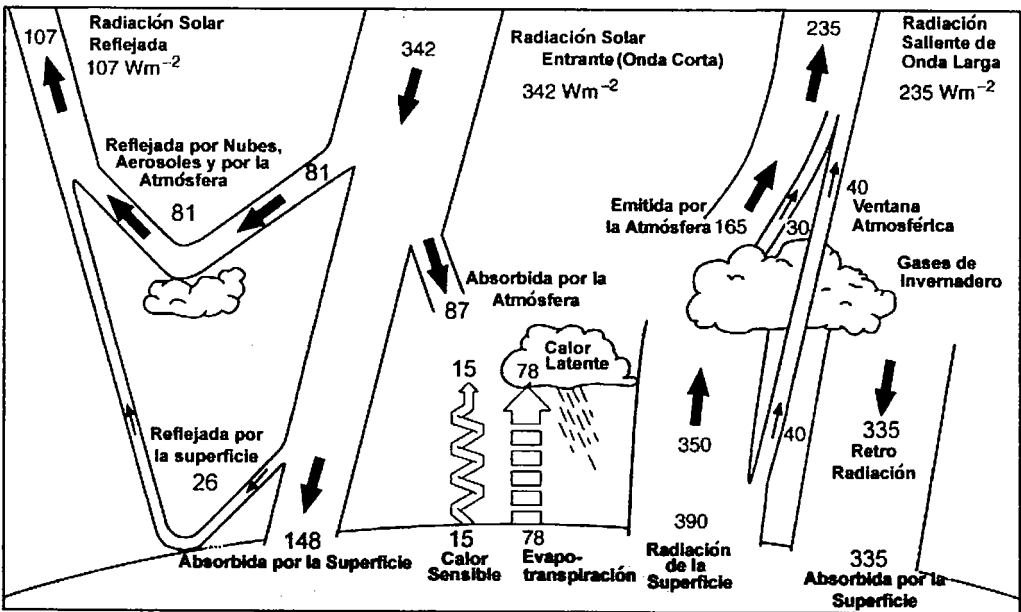


Figura 5.5 Diagrama esquemático del balance de la energía global. Los valores se expresan en  $\text{W m}^{-2}$  (IPCC, 1996).

La energía solar que penetra al sistema de la tierra representa  $342 \text{ W m}^{-2}$  de la cual  $31\%$  ( $107 \text{ W m}^{-2}$ ) se retorna al espacio,  $24\%$  ( $81 \text{ W m}^{-2}$ ) debido a la retrodispersión por las nubes, a las moléculas y a las partículas, y  $7\%$  ( $26 \text{ W m}^{-2}$ ) debido a la reflexión de la superficie terrestre, el  $25\%$  ( $87 \text{ W m}^{-2}$ ) es absorbida dentro de la atmósfera, por el ozono en la estratósfera y por las nubes y el agua en la tropósfera. El  $43\%$  remanente ( $148 \text{ W m}^{-2}$ ) es

absorbido por la superficie. De la energía terrestre emitida por la superficie ( $390 \text{ Wm}^{-2}$  o 114%), solamente  $40 \text{ Wm}^{-2}$  (12% de la radiación entrante), escapa directamente al espacio a través de la ventana atmosférica. El 90 % remanente ( $350 \text{ Wm}^{-2}$ ) es absorbido dentro de la tropósfera por el vapor de agua,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$  y otros gases de invernadero así como por las nubes y los aerosoles. Finalmente una energía de cerca de  $335 \text{ Wm}^{-2}$  (98 % de la radiación entrante) es emitida de regreso a la superficie de la tierra, mientras  $195 \text{ Wm}^{-2}$  o el 57 % es emitido al espacio. El exceso de energía recibida por la superficie es compensado por los procesos no-radiativos tales como la evaporación, (flujo de calor latente de  $78 \text{ W m}^{-2}$ , (23 %)) y turbulencia (flujo de calor sensible de  $15 \text{ Wm}^{-2}$ , (4%)).

Es de notar que la diferencia entre la emisión radiativa en la superficie de la tierra  $390 \text{ Wm}^{-2}$  y la emisión total infrarroja emitida al espacio ( $40 + 195 = 235 \text{ Wm}^{-2}$ ), es la energía atrapada en la atmósfera que representa el “efecto invernadero” ( $155 \text{ Wm}^{-2}$ ) (Brasseur et al., 1999).

### 5.3 FORZAMIENTO RADIATIVO

Se denomina forzamiento radiativo al cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la Tierra medido en el borde superior de la tropósfera (a unos 12,000 m sobre el nivel del mar) como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera y cambios en el aporte externo de la energía solar (Wayne, 2003).

El forzamiento radiativo se define como la perturbación al balance energético del sistema Tierra-atmósfera, y se mide en unidades de energía por unidad de área (Watts por metro cuadrado:  $W/m^2$ ); es a menudo utilizado en discusiones sobre el incremento o disminución de la radiación atrapada en la atmósfera (invernadero) proporcionando una medida cuantitativa simple de un mecanismo potencial para el cambio climático. Un forzamiento radiativo positivo contribuye a calentar la superficie de la Tierra, mientras que uno negativo favorece su enfriamiento.

Los valores para el forzamiento radiativo se pueden comparar con la cantidad total de radiación que llega y calienta a la tierra, que a groso modo es de  $342 W/m^2$ . Tomando como ejemplo, solamente los gases de invernadero, deberían irradiar actualmente al espacio algo como  $3.5 W/m^2$  menos energía que antes de la revolución industrial, suponiendo que la temperatura de la superficie de la Tierra ha permanecido constante y que la radiación que llega y se retorna al espacio está en equilibrio, lo que se concluye es que la temperatura en realidad debe aumentar si hay un forzamiento radiativo neto (Wayne, 2003).

Hay diferencias substanciales en la distribución geográfica del forzamiento debido a la mezcla de los gases invernadero y ozono y del debido a los aerosoles. Consecuentemente, podría haber diferencias en respuestas globales y regionales a los dos grupos de especies, así que el forzamiento negativo de los aerosoles no se puede mirar necesariamente como una compensación contra el forzamiento positivo del  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ , y los halocarburos.

## 5.4 AGENTES DE FORZAMIENTO RADIATIVO

Además de las variaciones y cambios ocurridos en el pasado sobre el clima de la Tierra, las observaciones también han documentado los cambios producidos en los agentes que pueden provocar el cambio climático. Los más notables han sido los aumentos en las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero (GEI) y de los aerosoles, además de las variaciones en la actividad solar. Estos registros de observaciones de los agentes de forzamiento del clima forman parte de la información necesaria para comprender los cambios climáticos en el pasado y para predecir, lo cual es muy importante, qué cambios climáticos podríamos tener por delante.

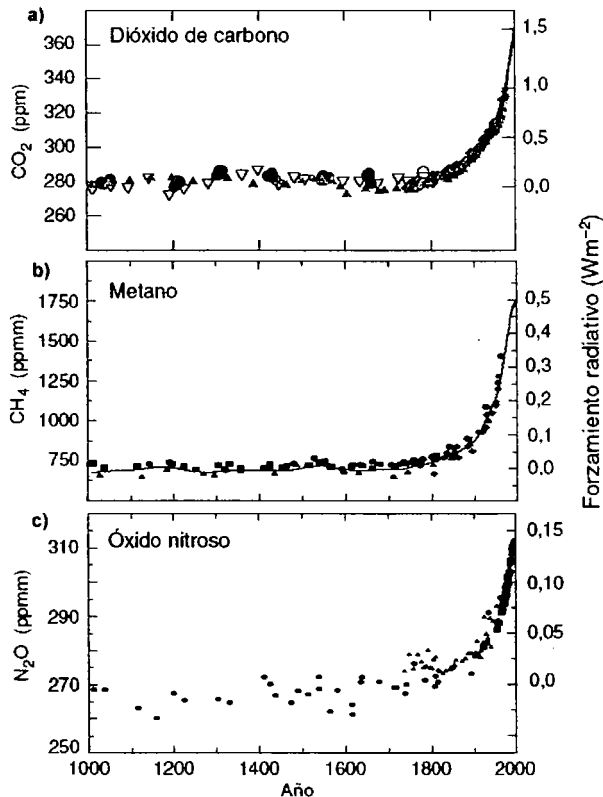


Figura 5.6 Forzamiento radiativo provocado por algunos gases de invernadero (GEI). Fuente: IPCC, 2001.

Los registros de cambios ocurridos en la composición atmosférica durante el último milenio indican un rápido aumento de gases de efecto invernadero (GEI) y de aerosoles de sulfato, que se puede atribuir principalmente al crecimiento industrial desde 1750. En la figura anterior 5.6 se muestran las crecientes concentraciones atmosféricas de: a) bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), b) metano ( $\text{CH}_4$ ), y c) óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) durante los últimos 1,000 años. Los primeros datos esporádicos tomados del aire atrapado en el hielo (puntos y triángulos) coinciden con las observaciones atmosféricas continuas en los últimos decenios (líneas continuas). Estos gases se encuentran bien mezclados en la atmósfera, y sus concentraciones reflejan las fuentes de las emisiones en todo el planeta. La estimación del forzamiento radiativo positivo de estos gases se indica en la escala situada en la parte derecha de la figura 5.6.

En la figura 5.7 se observa, la concentración de sulfatos en testigos de hielo tomados en Groenlandia (que se muestran con líneas correspondientes a tres testigos diferentes) de los que se han suprimido los efectos eventuales de las erupciones volcánicas. Específicamente, el aumento del sulfato depositado en Groenlandia se atribuye a las emisiones de  $\text{SO}_2$  de Estados Unidos y Europa (mostradas con cruces), y ambos muestran un descenso en los últimos decenios. Los aerosoles de sulfato provenientes de las emisiones de  $\text{SO}_2$  no se encuentran bien mezclados en la atmósfera, además de que estos aerosoles de sulfato provocan un forzamiento radiativo negativo (véase la Fig. 5.8).

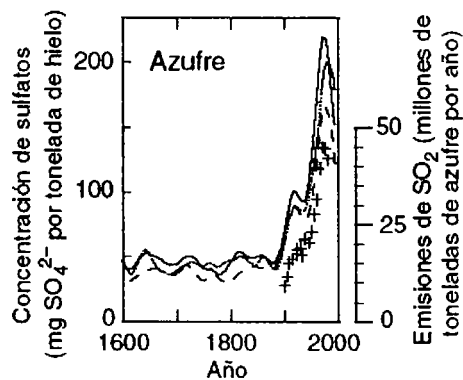
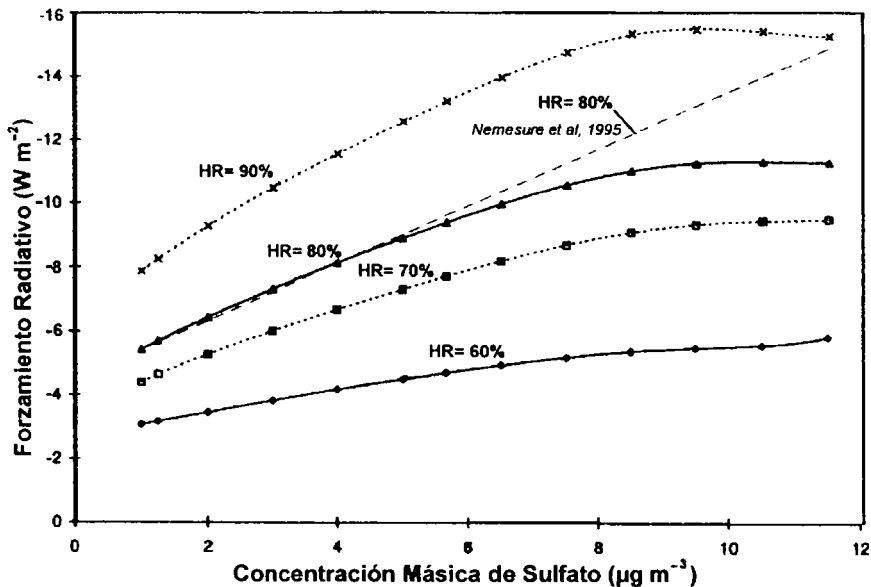


Fig. 5.7 Concentración de sulfatos en muestras de hielo en Groenlandia.  
Fuente: IPCC, 2001.



**Figura 5.8** Forzamiento radiativo del aerosol de sulfato en función de la Humedad Relativa (HR) y de su concentración másica. Los valores aquí mostrados fueron estimados a nivel regional bajo ciertas condiciones particulares y no deben ser comparados directamente con las estimaciones del forzamiento radiativo a nivel global (West *et al.* 1998).

La figura que a continuación se muestra (Fig. 5.9) no incluye el forzamiento asociado al aerosol de erupciones volcánicas, ya que en el período presentado, la actividad volcánica ha sido altamente variable. Las erupciones frecuentes ocurrieron entre 1850 y 1920, y una vez más en 1960. La erupción volcánica del Monte Pinatubo en 1990 inició a escala global el forzamiento radiativo negativo que alcanzó su máximo en  $-3$  a  $-4 \text{ W m}^{-2}$  a principios de 1992. Este forzamiento es tan grande como cualquiera de los demostrados en la fig. 5.9. Sin embargo, el forzamiento por actividad volcánica es transitorio, y esto se debe a que los efectos de las emisiones de la erupción del volcán Pinatubo ya habían desaparecido para 1995. No obstante, haciendo un promedio de los forzamientos radiativos de la década que resultan del aerosol volcánico, pudieron haber variado por lo mucho como  $1.5 \text{ Wm}^{-2}$  desde 1850, que es alto comparado con cualquier otro forzamiento conocido, sobre el mismo intervalo de tiempo. Por lo tanto parece absolutamente probable que la actividad volcánica juegue una parte significativa en explicar fluctuaciones en la temperatura de la superficie terrestre de década a década, y puede también tener cierta importancia en la manera en la

cual los gases tales como el CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>O han exhibido anomalías en sus índices de crecimiento desde la erupción del volcán Pinatubo.

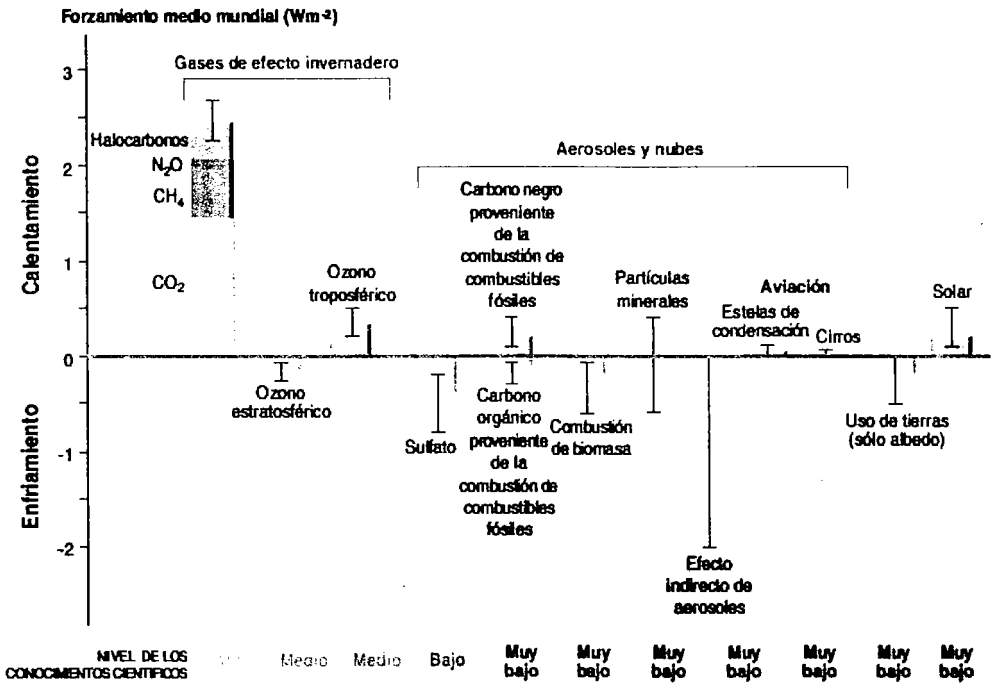


Figura 5.9 Forzamiento radiativo resultado de cambios en las concentraciones de los gases de invernadero y de los aerosoles entre el periodo pre-industrial y 1996. Estas estimaciones son promedios globales y anuales. Se incluye en el diagrama el forzamiento resultado de cambios naturales en la salida de radiación solar desde 1850. Houghton J.T. et al. (1996), Cambio Climático 1995, Universidad de Cambridge.

Las barras rectangulares representan las estimaciones de las contribuciones de estos forzamientos, algunos de los cuales producen calentamiento y otros, enfriamiento. El efecto indirecto de los aerosoles que se indica en la figura es el efecto sobre el tamaño y el número de pequeñas gotitas en las nubes. No se muestra el segundo efecto indirecto de los aerosoles sobre las nubes, concretamente, su efecto sobre el tiempo de vida de la nube, el que también produciría un forzamiento negativo. Los efectos de la aviación sobre los gases de efecto invernadero se incluyen en cada una de las barras. La línea vertical que cruza las barras rectangulares indica un rango sugerido de incertidumbre, que se guía por la gama de

valores publicados de los forzamientos y por conocimientos actuales de los aspectos físicos del fenómeno. Una línea vertical sin una barra rectangular denota un forzamiento para el que no se puede dar una mejor estimación debido al gran número de incertidumbres. Tal como se ha indicado, el nivel general de conocimientos científicos sobre cada uno de los forzamientos varía considerablemente.

El estudio de los forzamientos radiativos continúa siendo una herramienta muy útil para estimar, los impactos relativos sobre el clima, como la respuesta de la temperatura media relativa en la superficie de la Tierra debida a perturbaciones inducidas radiativamente, pero estas estimaciones de forzamientos medios relativos no son necesariamente indicadores de aspectos detallados de posibles respuestas climáticas (por ejemplo, los cambios climáticos a nivel regional).

## **5.5 EFECTOS DEL FORZAMIENTO RADIATIVO PROVOCADO POR EL AEROSOL DE SULFATO**

Actualmente son conocidos dos importantes efectos del forzamiento radiativo debido a los aerosoles de sulfato, el primero es denominado el efecto directo o efecto “Whitehouse” que es el cambio en la dispersión de la radiación solar y el segundo se conoce como efecto indirecto, ya que altera las propiedades microfísicas de las nubes, cambiando así las propiedades radiativas de las mismas: a continuación se presenta una breve descripción de estos efectos.

### **5.5.1 Efecto directo (“Efecto Whitehouse”)**

Por analogía al término “efecto invernadero” (greenhouse effect), el término “efecto whitehouse” es introducido para referirse al aumento en la reflectividad de la radiación de onda corta provocado por los aerosoles antropogénicos. El forzamiento debido a los aerosoles antropogénicos tiene dirección opuesta al debido al incremento en las concentraciones de los gases de invernadero, es decir ejercen una influencia de enfriamiento. Hoy en día la magnitud de estos forzamientos sigue siendo absolutamente incierta, pero las estimaciones del IPCC en 1995 han demostrado que la incertidumbre en el forzamiento del efecto “whitehouse” es comparable a la del forzamiento del efecto



invernadero en promedio global. Esto significaría que el forzamiento “whitehouse” excede substancialmente al del invernadero en las regiones próximas a las fuentes de las emisiones industriales.

La influencia radiativa de onda corta debida a los aerosoles antropogénicos se puede considerar en cierto modo como una compensación, quizás de un gran tamaño, de la influencia radiativa de onda larga de los gases antropogénicos de invernadero. Sin embargo, el efecto “whitehouse” ha recibido mucho menos atención por la comunidad investigadora del clima que el incremento en el efecto de invernadero.

Las especies de aerosol que se piensa que contribuyen substancialmente al efecto “whitehouse” incluyen a los sulfatos, provenientes de las emisiones de  $\text{SO}_2$  asociadas principalmente a la combustión de combustibles fósiles, y los aerosoles orgánicos que provienen de la combustión de la biomasa (Charlson et al, 1991, 1992; Penner et al; 1992, 1994; Jonas et al., 1995). Los nitratos y los aerosoles orgánicos asociados a las emisiones industriales pueden también ser importantes, pero el forzamiento del clima debido a estas especies de aerosol ha recibido relativamente poca atención.

De hecho el efecto directo es debido en gran parte a los mismos procesos físicos que son responsables de la reducción de la visibilidad debido a los aerosoles antropogénicos, es decir la dispersión de la radiación de onda corta. La dispersión de la luz a la que da lugar el efecto “whitehouse” es a menudo fácilmente visible por el avión comercial como una evidente iluminación o blanqueado de la superficie debido a la dispersión difusa de la radiación solar en la tropósfera más baja. De vez en cuando esta radiación dispersada hacia arriba, puede ser tan brillante que hace difícil de ver o de discernir las características de la superficie terrestre, incluso en ausencia de cualquier nube.

Un modelo interesante de estudio del forzamiento directo de los aerosoles de sulfato y su comparación con el forzamiento debido a los gases de invernadero es presentado por Kiehl y Briegleb (1993). Las mejores estimaciones de observaciones y de modelos de estudio de las cantidades y distribuciones del aerosol de sulfato fueron combinadas con distribuciones Log-normal del aerosol y propiedades ópticas. Se estimó que las variaciones de tamaño o la composición química podrían alterar el forzamiento estimado por  $\pm 10\%$  (-0.3

$W m^{-2}$ , en promedio anual). La distribución espacial de las propiedades del aerosol puede tener un efecto mayor. Esto es porque el forzamiento de los gases invernadero ocurre en diferentes regiones del planeta, mientras que el forzamiento debido al aerosol de sulfato antropogénico, es más fuerte en las latitudes medias del hemisferio norte, donde se localizan la mayoría de las fuentes. En contraste, los gases de invernadero, a excepción del ozono, generalmente están bien mezclados en la tropósfera; sus efectos radiativos son más fuertes en la región que comprende la latitud entre  $-30^{\circ}$  y  $+30^{\circ}$ . Los efectos combinados de los aerosoles y de los gases de invernadero "no se anulan entre sí," sino que pueden generar gradientes de temperatura globales.

Se sabe que la materia orgánica puede generar una fracción significativa de aerosol troposférico, y por lo tanto debe también tener un papel importante en los efectos postulados sobre el clima. El hollín ha sido detectado en todas las regiones del planeta, incluso en áreas "muy remotas". Sus fuertes características de absorción de la radiación solar sugieren que el forzamiento del clima debido al hollín suspendido en aerosol tenga signo contrario al de sulfato. El forzamiento radiativo neto de la mezcla de sulfato y de hollín podría por lo tanto ser substancialmente más pequeño que el forzamiento calculado para el sulfato solamente.

Las extensas plumas de polvo son a menudo detectadas con imágenes satelitales, y puede ser que el polvo contribuya al forzamiento radiativo del aerosol. El aerosol de polvo mineral puede dispersar y absorber la radiación solar, dependiendo de su composición y de la longitud de onda de la luz considerada. Sokolik et al. (1993) compararon varias mediciones del índice de refracción para los aerosoles atmosféricos de polvo y demostraron que la gran gama de valores para la parte imaginaria del índice de refracción conduce a las diferencias significativas en las estimaciones del forzamiento radiativo. La incertidumbre es mayor cuando uno considera los efectos de la presencia de otro material suspendido (por ejemplo, el hollín). Mejor dicho el polvo induce un efecto significativo sobre el clima, los principales impactos pueden seguir en la dirección opuesta a la del aerosol de sulfato; es decir, el cambio climático puede verse afectado considerablemente por la producción y el transporte del polvo. Los cambios en las zonas áridas de África del norte y los cambios a gran escala en los patrones de circulación atmosférica de las masas de aire asociados al

cambio climático, pueden alterar la magnitud y el patrón del transporte de polvo del Sahara al Atlántico Norte (Arimoto et al., 1992).

Las grandes erupciones volcánicas, tales como la del Chichón (1982) y la del Monte Pinatubo (1991), han aumentado substancialmente la carga del aerosol de sulfato a la atmósfera por algunos años, dando como resultado, un apreciable enfriamiento de la superficie terrestre. Un año después de la erupción del Monte Pinatubo el forzamiento radiativo fue estimado en  $-4 \text{ W m}^{-2}$  mientras que una anomalía de  $-0.3$  a  $-0.4^\circ\text{C}$  en la temperatura global fue reportada por Dutton y Christy, (1992); IPCC, (1995). Tales perturbaciones volcánicas son sin embargo transitorias, con una constante típica de tiempo de 1 a 2 años.

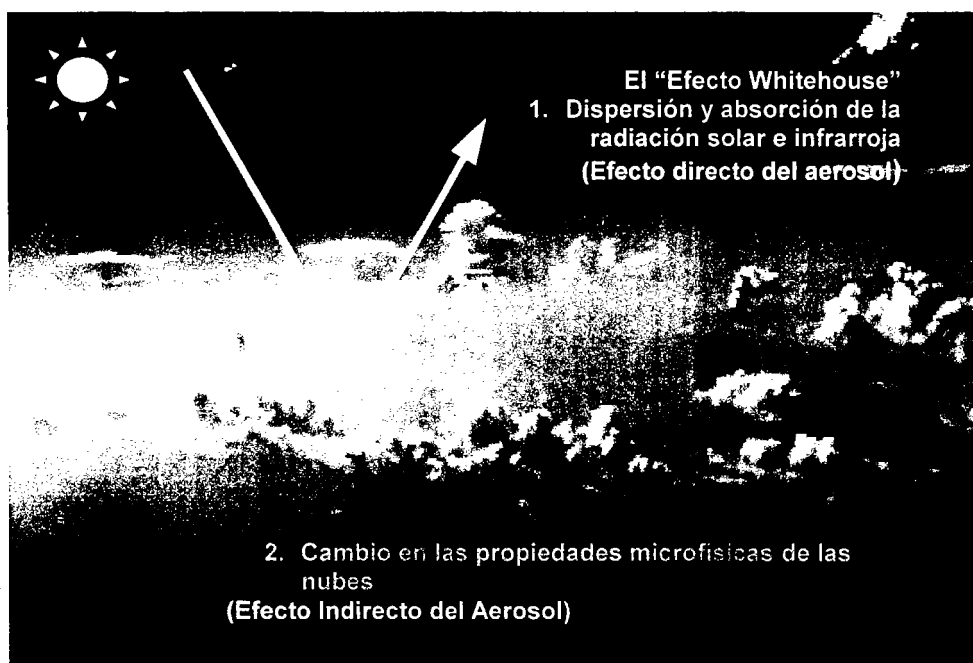


Figura 5.10. Fotografía aérea que ejemplifica al efecto "Whitehouse".

El forzamiento radiativo en la atmósfera provocado por el aumento en la carga del aerosol del sulfato proveniente de fuentes antropogénicas, desde los períodos preindustriales se estima (a nivel global) aproximadamente en  $-0.6 \pm 0.3 \text{ Wm}^{-2}$  (IPCC, 1995).

Debido a su relativamente corto tiempo de vida (algunos días), los aerosoles antropogénicos se concentran principalmente en las regiones industrializadas (el oriente de Estados Unidos, Europa del este y Asia del este), donde su impacto radiativo se cree que puede ser significativo. Aunque a nivel global su impacto radiativo es considerablemente más pequeño que el forzamiento provocado por los gases de invernadero antropogénicos (aproximadamente  $2.5 \text{ W m}^{-2}$ ), en áreas industrializadas el enfriamiento causado por los aerosoles excede al calentamiento producido por el incremento de  $\text{CO}_2$  y otros gases activamente radiativos.

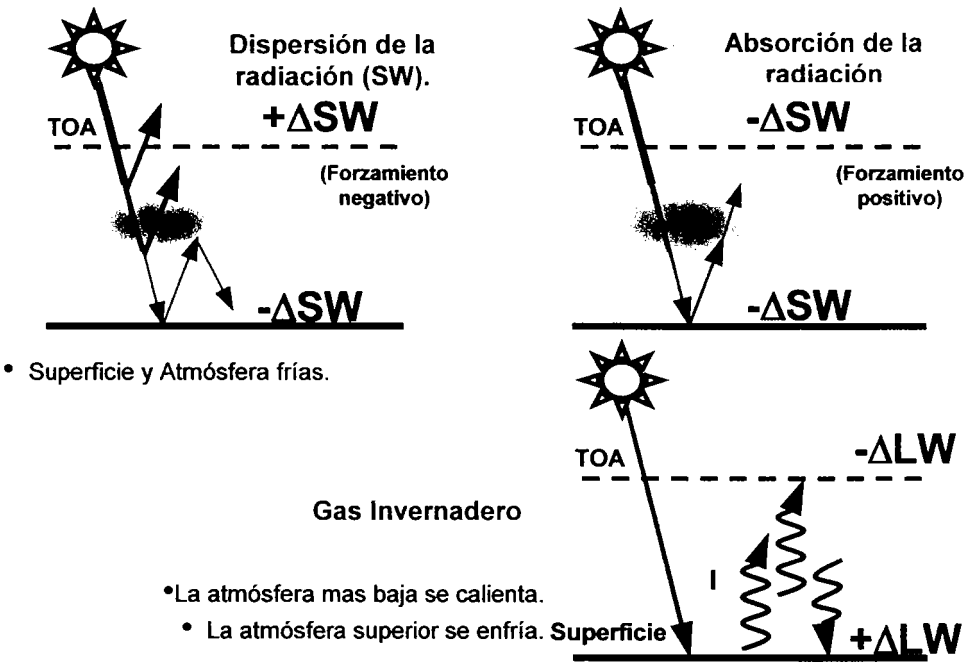


Figura. 5.11. Representación gráfica del efecto directo provocado por el aerosol de sulfato [forzamiento de onda corta ( $\Delta\text{SW}$ )] comparado con el de los gases de invernadero [forzamiento de onda larga ( $\Delta\text{LW}$ )]; (TOA = Tope de la Atmósfera).

Las partículas de aerosol también absorben y emiten la radiación (infrarroja) de onda larga, y puede pensarse que una alta concentración de partículas de aerosol conduce a una influencia de invernadero que compensaría algo del forzamiento de onda corta de los mismos aerosoles. Se piensa que este efecto es pequeño, pero a causa de que la intensidad

óptica de los aerosoles disminuye a longitudes de onda más largas y debido a que los aerosoles están presentes principalmente en la tropósfera más baja, donde la temperatura atmosférica que gobierna la emisión está cerca de la superficie, la magnitud de este efecto es incierta (Coakley et al, 1983).

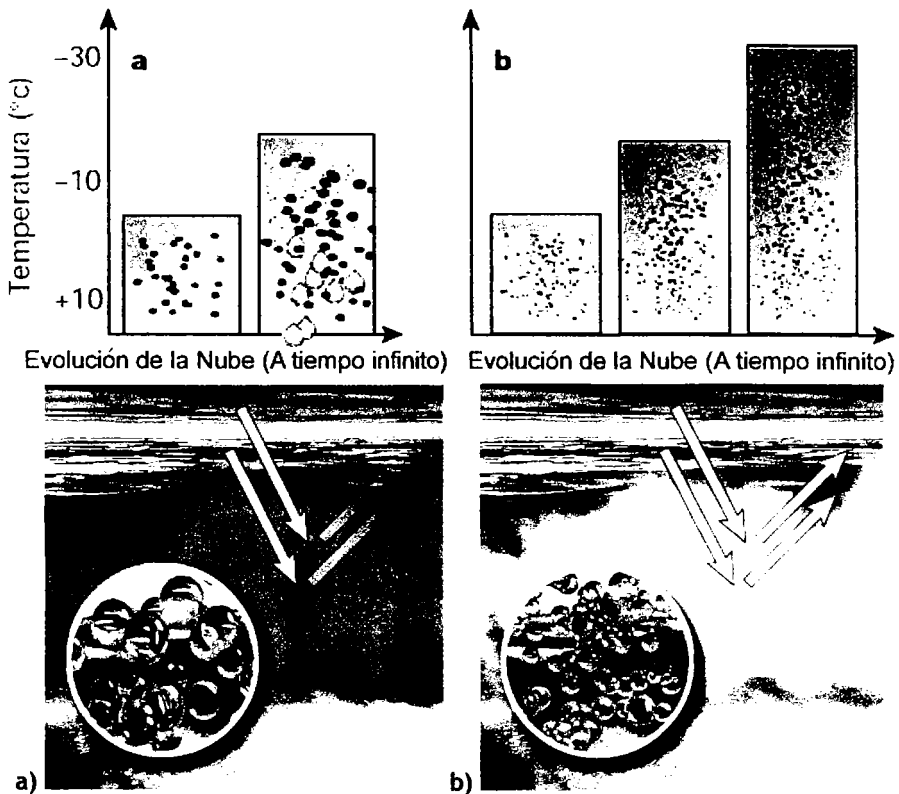
### **5.5.2 Efecto Indirecto (Núcleos de Condensación de las Nubes)**

Los aerosoles del sulfato sirven como núcleos de condensación de las nubes (CCN) y por lo tanto afectan la formación y las propiedades radiativas de las nubes así como los ciclos de vida de las mismas cambiando sus regímenes de precipitación pluvial. Este impacto indirecto de las emisiones antropogénicas de azufre en el clima, podría ser tan grande o aún mayor que el forzamiento directo causado por los aerosoles.

#### ***5.5.2.1 Cambio en la reflectividad de las nubes.***

El subconjunto de aerosoles activos como núcleos de condensación de nubes (CCN) en la atmósfera, puede tener un "efecto indirecto" en el clima alterando el albedo de las nubes. Los cambios en la disponibilidad del CCN pueden modificar la concentración de núcleos con el número de gotitas. Mientras que las concentraciones del número de gotitas aumentan por el contenido de agua líquida, el tamaño medio de la gotita disminuye y la reflectividad de la nube aumenta, ocasionando un cambio en el balance energético global. Los estudios de los efectos potenciales "indirectos" del aerosol se han enfocado sobre el papel de las nubes marinas del estrato, en parte debido a su localización (ya que cubren cerca del 25% de la superficie de la tierra) y porque el potencial de las perturbaciones a estas nubes, es alto. Las nubes marinas tienen generalmente concentraciones bajas de gotitas (un orden de  $100 \text{ cm}^{-3}$ ), creyendo ser limitadas por la disponibilidad del proceso del CCN. Hay entonces, procesos, que alteran las cantidades relativas del CCN en regiones marinas pudiendo afectar el albedo de estas nubes. En contraste, las nubes excesivas formadas en las regiones continentales, se cree que tienen un exceso del CCN disponible, y el número activado se relaciona muy probablemente con otros factores tales como la sobresaturación. Sin embargo, hay evidencia proveniente de observaciones de una dependencia de la concentración de la gota de la nube continental con la carga del aerosol en la atmósfera (Leaitch et al., 1992). Han et al. (1994), encontraron radios efectivos de la

gota de la nube de datos basados en estudios vía satélite y reportaron diferencias sistemáticas del tamaño de la gota entre las nubes de agua, continentales y marinas y entre las nubes marinas de los hemisferios norte y sur. Radios más pequeños de la gota fueron encontrados en esas regiones más afectadas por la contaminación antropogénica, con la ayuda de la hipótesis del “efecto indirecto”.



**Figura 5.12 a).** Las nubes con concentración baja del aerosol y con gotitas grandes no dispersan bien la luz solar (flechas tenues), y permiten que mucha de la luz pase a través de ellas y alcance la superficie terrestre; la gráfica (a) corresponde a una atmósfera limpia. **b)** Las altas concentraciones del aerosol en las nubes proporcionan los puntos de nucleación necesarios para la formación de muchas gotitas líquidas pequeñas de agua. Hasta un 90% de la radiación visible (luz) es reflejada de nuevo al espacio por tales nubes (flechas definidas) sin que esta alcance la superficie de la tierra; La gráfica (b) corresponde a una atmósfera contaminada por el aerosol y su impacto en la gota de nube.

### 5.5.2.2 Cambio en la precipitación pluvial

La importancia del aerosol de sulfato y de las concentraciones de los CCN's condujo a la hipótesis interesante de Charlson et al. (1987) de un circuito de retroalimentación del clima que involucra a: el phytoplankton marino, las emisiones del DMS, las concentraciones de los CCN's y el forzamiento radiativo de las nubes. Este trabajo estimuló mucho la investigación y las discusiones subsecuentes con respecto a los efectos indirectos en el clima derivados de los aerosoles. Algunas estimaciones sugieren que un cambio del 30% en el CCN disponible en el estrato marino conduce a un forzamiento global en promedio de  $1 \text{ Wm}^{-2}$ . Sin embargo, los cambios en las concentraciones de CCN's pueden tener otros efectos que también influyen en el clima. Por ejemplo, el incremento en las concentraciones de gotitas puede reducir la probabilidad de precipitación de las nubes, alterando el tiempo de vida y la superficie de las nubes (Radke et al., 1989). La respuesta del contenido de agua líquida de la nube a los cambios en el CCN y el clima no está bien comprendida. Los cambios en la precipitación también cambiarían la concentración atmosférica del gas de invernadero más importante: el vapor de agua.

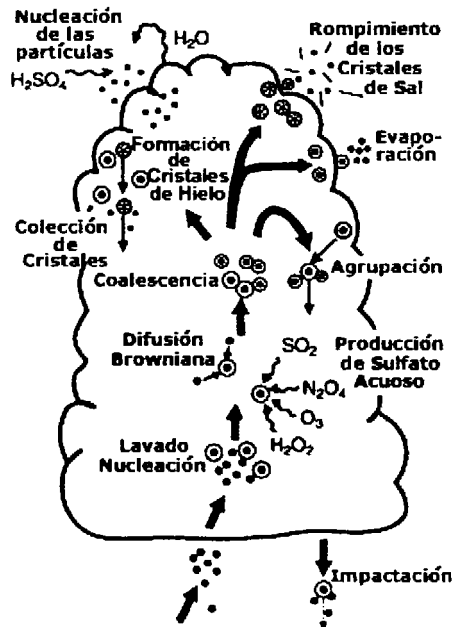


Figura 5.13. Procesos que ocurren en la nube o cerca de la nube por la interacción con los aerosoles de sulfato.

Los efectos de los aerosoles de sulfato sobre el clima también se postulan para las regiones polares. El clima de las regiones polares es de gran interés en estudios de calentamiento global. Pues las temperaturas aumentan la cantidad de nieve y reducen la cantidad de hielo, disminuyendo el albedo superficial y promoviendo el incremento de la cantidad de luz del sol absorbida por el sistema atmósfera-tierra. Inversamente, una disminución de la temperatura aumentará el albedo superficial y reforzará así el enfriamiento (e.g., Curry et al, 1993). Este mecanismo de retroalimentación se lleva a cabo en el ártico y tiene un impacto en el clima global así como el clima local, puesto que el mecanismo de retroalimentación de hielo-albedo puede dar lugar a la modificación substancial de la energía neta retenida por el sistema atmósfera-Tierra.

Se han postulado varios tipos de efectos polares del aerosol. Los aerosoles de hollín pueden alterar el albedo de la nieve y del hielo depositándose en su superficie (“un efecto directo”). Un “efecto indirecto” para las nubes polares de fase-hielo (presente incluso en la tropósfera más baja durante los meses más fríos del año) puede también ocurrir vía el siguiente mecanismo. El aire contaminado ha demostrado ser típicamente deficiente en núcleos de formación de hielo. Se cree que esta relación se presenta por un cargamento creciente de la masa del sulfato en el aire contaminado; las partículas de sulfato son pobres en núcleos de formación de hielo, coagulan con potencial eficacia los núcleos de formación de hielo y los desactivan (Borys, 1989). Si esta hipótesis está correcta, la nucleación del hielo en el ártico se puede incrementar relativamente durante el invierno, si hay una disminución de la oxidación del  $\text{SO}_2$  en ausencia relativa de la luz del sol y de agua líquida, que podría dar lugar a una cantidad decreciente de partículas de sulfato. Inversamente, la nucleación del hielo durante los eventos de “neblina ártica” en la primavera sería eliminada. Así, el aerosol de sulfato tiene el potencial de afectar la cantidad de agua condensada y el balance total de agua en el ártico, modificando la nucleación del hielo y la fase de condensación del agua.



## 5.6 ANOMALÍAS EN LA TEMPERATURA GLOBAL

La temperatura media mundial en la superficie de la Tierra ha aumentado  $0.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$  desde fines del siglo XIX (IPCC, 1996). Es muy probable que los años noventa hayan sido el decenio más cálido y 1998 el año más cálido, según los registros instrumentales, desde 1861 al año 2001. (Véase la figura 5.14).

Variaciones de la temperatura de la superficie de la Tierra durante...

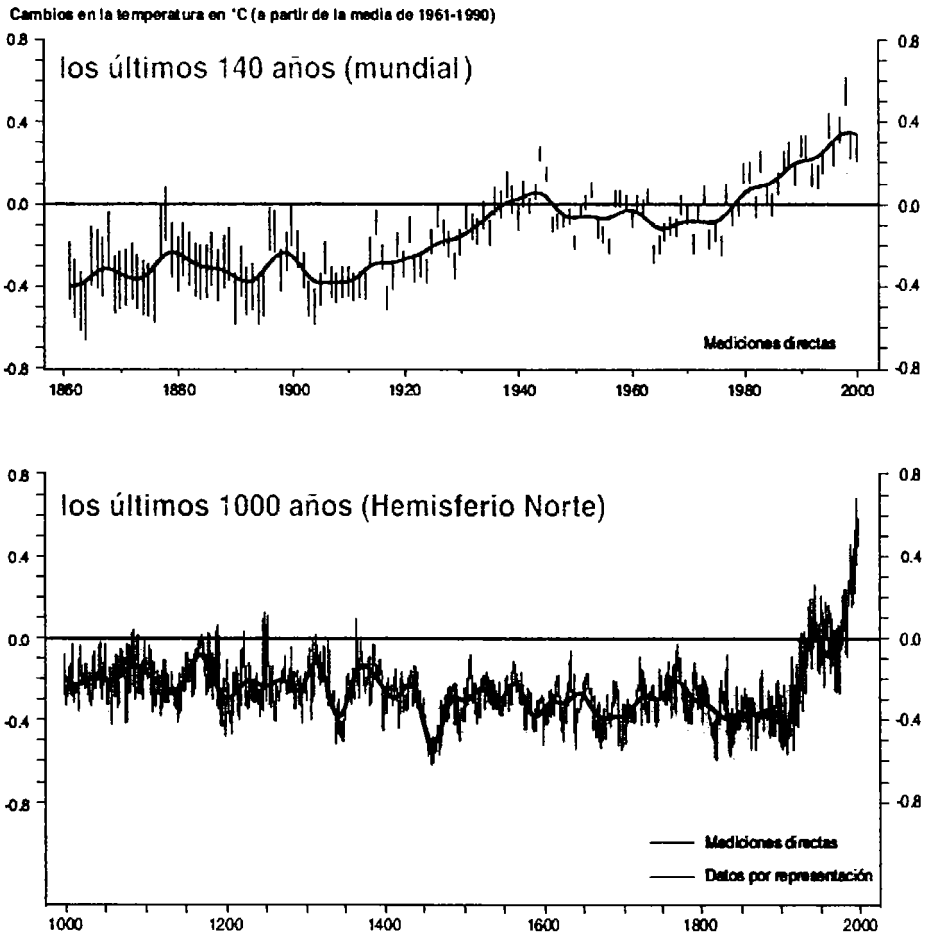


Figura 5.14 Variaciones en la Temperatura media de la superficie a) Mundial y b) del Hemisferio Norte. IPCC, 2001.

En la figura superior 5.14 a) se muestra la temperatura media de la superficie de la Tierra para cada año (las barras rojas, y las gamas de mucha probabilidad se muestran como líneas muy finas en negro) y aproximadamente decenio por decenio (en líneas rojas continuas). Los análisis tienen en cuenta las incertidumbres de los datos, errores instrumentales y aleatorios, incertidumbres en correcciones por márgenes de error en los datos sobre la temperatura de la superficie de los océanos, y también en los ajustes para el desarrollo urbano. La figura inferior 5.14 b) combina los datos por representación (la línea azul muestra datos año por año, las gamas de mucha probabilidad, con una banda gris, y la media para cada 50 años, con una línea violeta) y las medidas directas de temperaturas (línea roja) para el Hemisferio Norte. Los datos por representación consisten en anillos de árboles, corales, placas grandes de hielo y registros históricos que han sido calibrados con los datos obtenidos con termómetros. No se cuenta con datos suficientes para evaluar dichos cambios en el Hemisferio Sur.

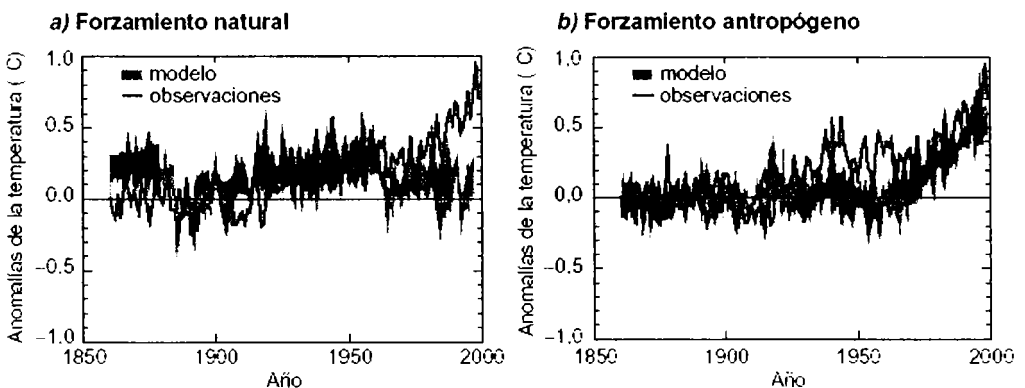
El actual margen de incertidumbre, levemente superior a  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ , (con un intervalo de confianza del 95%) también tiene fundamentos más objetivos. Además, la base científica para confiar en los cálculos del aumento de la temperatura mundial desde fines del siglo XIX se ha visto fortalecida. Esto se debe a las mejoras derivadas de varios nuevos estudios. Como se indica en la Figura 5.14, el aumento de la temperatura mundial desde fines del siglo XIX se ha producido en dos períodos distintos: 1910 a 1945 y a partir de 1976. El incremento de la temperatura para ambos períodos es de unos  $0.15^{\circ}\text{C}$  por decenio. El reciente calentamiento ha sido mayor en tierra que en los océanos; el aumento de la temperatura en la superficie del mar durante el período 1950-1993 es aproximadamente la mitad del experimentado por la temperatura media del aire en la superficie del suelo. La elevada temperatura mundial asociada con el fenómeno de El Niño de 1997 a 1998 se destaca como un fenómeno extremo, aun tomando en cuenta el ritmo reciente de calentamiento.

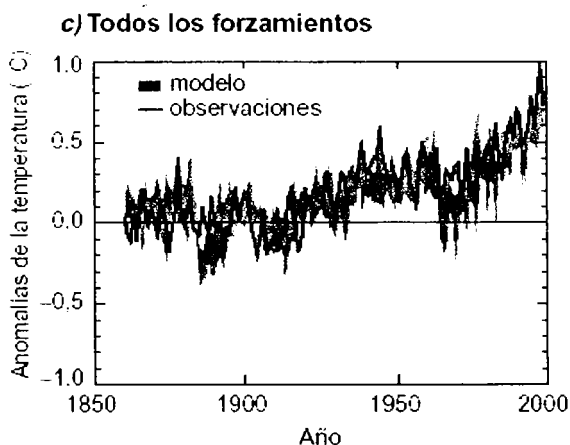
El calentamiento en los últimos 50 años debido a los gases antropogénicos de efecto invernadero puede identificarse a pesar de las incertidumbres en el forzamiento debido a los sulfatos antropogénicos en aerosol y a factores naturales (volcanes e irradiancia solar). El forzamiento de los sulfatos antropogénicos en aerosol, aunque incierto, es negativo en

este período y, por consiguiente, no puede explicar el calentamiento. Se ha calculado también que los cambios en el forzamiento natural durante la mayor parte de este período son negativos y es improbable que puedan explicar el calentamiento.

Un modelo climático puede utilizarse para simular los cambios de temperatura que se producen por causas naturales y antropogénicas (IPCC, 2001). Las simulaciones que representa la banda de la figura 5.15 en a) se hicieron sólo con forzamientos naturales (variación solar y actividad volcánica). Las simulaciones de la banda en b) se hicieron con forzamientos antropogénicos (gases de efecto invernadero (GEI) y una estimación de los aerosoles de sulfatos) y las simulaciones que recoge la banda en c) se efectuaron con forzamientos naturales y antropogénicos. En b) puede verse que la inclusión de forzamientos antropogénicos proporciona una explicación verosímil de una parte importante de los cambios de temperatura observados en el último siglo, pero la mejor correspondencia con las observaciones se logra en c), al incluir tanto los factores naturales como los antropogénicos. Estos resultados muestran que los forzamientos incluidos son suficientes para explicar los cambios observados, pero no excluyen la posibilidad de que hayan intervenido también otros forzamientos. Las bandas de los resultados de los modelos que se presentan aquí corresponden a cuatro ejecuciones del mismo modelo. En otros modelos con forzamiento antropogénico se logran resultados similares a los de b).

### Temperaturas medias mundiales anuales simuladas





**Figura 5.15 a,b y c.** La simulación de las variaciones de la temperatura de la Tierra y la comparación de los resultados con los cambios medidos puede facilitar una mejor idea de las causas subyacentes de cambios importantes.

Los aumentos en las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) reducirán la eficiencia con la cual la superficie de la Tierra irradia energía al espacio. La atmósfera absorbe más radiación terrestre que se desprende de la superficie y vuelve a emitirla en altitudes superiores y temperaturas más bajas. Así se produce un forzamiento radiativo positivo que tiende a calentar la atmósfera inferior y la superficie. Como se desprende menos calor hacia el espacio, se refuerza el efecto invernadero, es decir que se intensifica un efecto que ha ocurrido en la atmósfera de la Tierra (Figura 5.16) durante miles de millones de años, debido a la presencia de GEI que se producen naturalmente: vapor de agua, bióxido de carbono, ozono, metano y óxido nitroso.

En la figura 5.16 se ilustra una comparación entre el “Efecto Invernadero Natural” con el calentamiento global provocado por el aumento en las concentraciones de los gases de invernadero, nótese que en el lado derecho de la figura es mayor la energía que se queda atrapada en la atmósfera de la Tierra (calentamiento global) debido a las altas concentraciones de GEI’s, desestabilizando así el equilibrio natural radiativo del Sistema de la Tierra, provocando una perturbación que tiene como respuesta un calentamiento Global de todo el sistema.

## Un fenómeno que amenaza a la Tierra

### UN PROCESO NATURAL: EL EFECTO INVERNADERO

Es el calentamiento natural de la Tierra. Los gases de efecto invernadero, presentes en la atmósfera, retienen parte del calor del Sol y mantienen una temperatura apta para la vida.

1

La energía solar atraviesa la atmósfera. Parte de ella es absorbida por la superficie y otra parte es reflejada.

2

Una parte de la radiación reflejada es retenida por los gases de efecto invernadero...

3

... otra parte vuelve al espacio

### El ozono

Es uno de los gases de efecto invernadero y por lo tanto, en condiciones normales, retiene parte de la radiación reflejada.

Fuente: IPCC. PANEL INTERGUBERNAMENTAL SOBRE CAMBIO CLIMÁTICO.

### UN EFECTO DE LA ACCIÓN HUMANA: EL CALENTAMIENTO GLOBAL

Es el incremento a largo plazo en la temperatura promedio de la atmósfera. Se debe a la emisión de gases de efecto invernadero que se desprenden por actividades del hombre.

1

La quema de combustibles, la deforestación, la ganadería, etc., incrementan la cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

2

La atmósfera modificada retiene más calor. Así, se daña el equilibrio natural y aumenta la temperatura de la Tierra.

### El ozono

El debilitamiento de su capa, en este caso, es positivo; si tuviera un espesor normal la temperatura de la Tierra sería entre un 10% y un 15% mayor. Lo malo es que permite la llegada de más radiaciones ultravioleta.

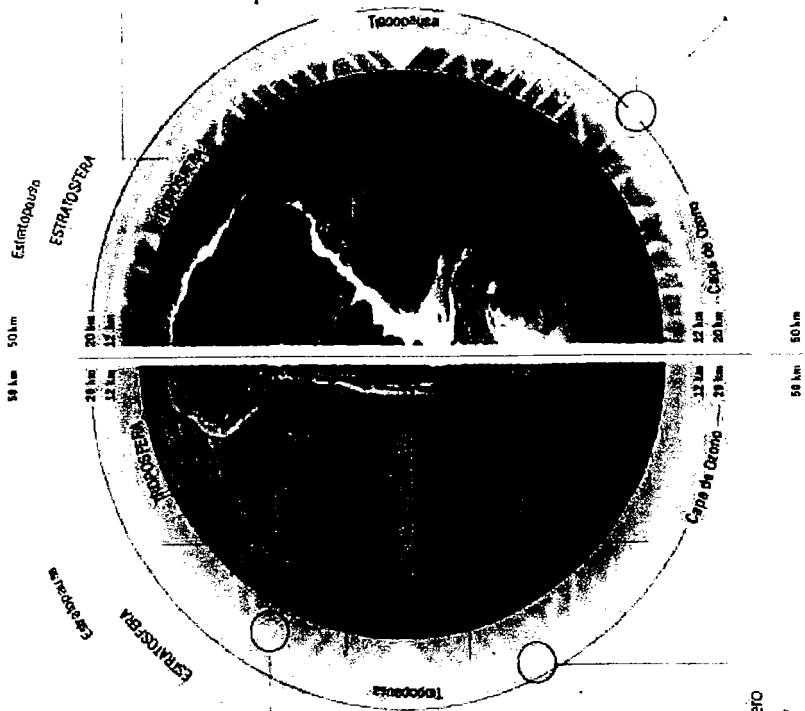


Figura 5.16. El efecto invernadero natural y el calentamiento global

La cantidad de forzamiento radiativo depende de: 1) la magnitud del incremento de la concentración de cada GEI, 2) de sus propiedades radiativas y 3) de las concentraciones de otros GEI ya presentes en la atmósfera. Además, muchos de los GEI permanecen en la atmósfera durante siglos después de haber sido emitidos, introduciendo así una consecuencia a largo plazo del forzamiento radiativo positivo.

## 5.7 POTENCIALES DE CALENTAMIENTO GLOBAL

El forzamiento radiativo proporciona una estimación del cambio en el flujo de la radiación en la tropopausa en respuesta a los cambios en la concentración de los gases de invernadero. Para considerar el curso de vida de los gases en la atmósfera, y por lo tanto el período de tiempo sobre el que se espera que el efecto climático de una perturbación en su concentración sea significativo, fue definido un índice llamado el potencial de calentamiento global (PCG) o (GWP) por sus siglas en inglés Global Warming Potential. Este concepto fue creado para permitir a la gente que toma las decisiones evaluar opciones para regular las emisiones futuras de los diferentes gases de invernadero sin tener que realizar cálculos de modelos complejos.

Los PCG son un índice para calcular la contribución al calentamiento mundial relativo debido a la emisión en la atmósfera de un kg de un gas determinado de efecto invernadero, comparado con la emisión de un kg de bióxido de carbono. El PCG de un gas perfectamente mezclado se define como la integración del cambio del forzamiento radiativo en el tiempo debido a la emisión instantánea de 1 kilogramo de la traza de gas expresada relativamente a la emisión de 1 kilogramo de CO<sub>2</sub> (IPCC, 1990).

$$\text{PCG} = \frac{\int_0^T \Delta F_{R,i}(t) dt}{\int_0^T \Delta F_{R,\text{CO}_2}(t) dt} \quad (5.1)$$

Si  $\Delta F_R$  representa el cambio del forzamiento en la tropopausa y  $T$  es el tiempo sobre el que la integración se realiza (intervalo de tiempo). Usando una aproximación lineal,

$$\text{PCG} = \frac{\int_0^T a_i n_i(t) dt}{\int_0^T a_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2}(t) dt} \quad (5.2)$$

Donde  $a_i$  (expresada en  $\text{W m}^{-2} \text{kg}^{-1}$ ) es el forzamiento radiactivo instantáneo debido a el incremento en la concentración de la traza de gas  $i$  y  $n_i$  es la concentración del gas  $i$  remanente al tiempo  $t$  después de ser emitido (IPCC, 1990).  $a_{\text{CO}_2}$  y  $n_{\text{CO}_2}$  son las variables correspondientes aplicadas para el  $\text{CO}_2$ , que es considerado como el gas de referencia. Si  $\tau_i$  es el tiempo de vida de la molécula  $i$  y  $\tau$  un tiempo de residencia efectivo para el  $\text{CO}_2$ , el PCG del gas  $i$  puede ser aproximado por

$$\text{PCG} = \frac{a_i \int_0^T e^{-t/\tau_i} dt}{a_{\text{CO}_2} \int_0^T e^{-t/\tau_{\text{CO}_2}} dt} = \frac{a_i \tau_i}{a_{\text{CO}_2} \tau_{\text{CO}_2}} \frac{1 - e^{-T/\tau_i}}{1 - e^{-T/\tau_{\text{CO}_2}}} \quad (5.3)$$

Según lo indicado en la expresión de arriba, la estimación del PCG para una traza de gas requiere: estimación del cambio en el forzamiento radiactivo para la traza de gas  $i$  y para el gas de referencia  $\text{CO}_2$  por unidad de masa, los tiempos de vida de las especies  $i$  y del  $\text{CO}_2$  y la definición del intervalo de tiempo  $T$  sobre el que se realizará la integración. Los efectos químicos indirectos resultados del aumento en la concentración de las especies  $i$  también necesitan ser evaluados.

Tabla 5.1. Potenciales de Calentamiento Global (PCG) directos en relación con el bióxido de carbono (para gases cuyos períodos de vida han sido suficientemente caracterizados). Los PCG calculados para diferentes horizontes temporales muestran los efectos de los períodos de vida en la atmósfera de los diferentes gases presentados (IPCC 2001).

Especies	Período de vida		Potencial de calentamiento Global		
	Fórmula	(años)	(Horizonte temporal en años)		
Gas			20 años	100 años	500 años
Bióxido de carbono	CO <sub>2</sub>		1	1	1
Metano	CH <sub>4</sub>	12-18	62	23	7
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	114-121	275	296	156
Tetracloruro de Carbono	CCL <sub>4</sub>	42	2000	1400	500
Metilcloroformo	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	5.4	360	110	35
HCFC-22	CF <sub>2</sub> HCl	13.3	4300	1700	520
HCFC-142b	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	19.5	4200	2000	630
CFC-11	CFCl <sub>3</sub>	50	5000	4000	1400
CFC-12	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	102	7900	8500	4200
CFC-113	CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>	85	5000	5000	2300
<b>Hidrofluorocarbonos</b>					
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	260	9400	12000	10000
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5.0	1800	550	170
HFC-41	CH <sub>3</sub> F	2.6	330	97	30
HFC-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	29	5900	3400	1100
HFC-134	CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	9.6	3200	1100	330
HFC-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	13.8	3300	1300	400
HFC-143	CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	3.4	1100	330	100
HFC-143a	CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	52	5500	4300	1600
HFC-152	CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> F	0.5	140	43	13
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	1.4	410	120	37
HFC-161	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	0.3	40	12	4
<b>Compuestos totalmente fluorados</b>					
SF <sub>6</sub>		3.2	15100	22200	32400
CF <sub>4</sub>		50.0	3900	5700	8900
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		10.0	8000	11900	18000
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>		2.6	5900	8600	12400
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>		2.6	5900	8600	12400
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>		3.2	6800	10000	14500
C <sub>5</sub> F <sub>12</sub>		4.1	6000	8900	13200
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>		3.2	6100	9000	13200
<b>Éteres y éteres halogenados</b>					
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		0.015	1	1	<<1
HFE-125	CF <sub>3</sub> OCHF <sub>2</sub>	150	12900	14900	9200
HFE-134	CHF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub>	26.2	10500	6100	2000
HFE-143a	CH <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub>	4.4	2500	750	230
HFE-7100	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	5.0	1300	390	120
HFE-7200	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.77	190	55	17
H-Galden 1040x	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCHF <sub>2</sub>	6.3	5900	1800	560
HG-10	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub>	12.1	7500	2700	850
HG-01	CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub>	6.2	4700	1500	450



La elección del intervalo de tiempo T depende del tipo de impacto climático bajo consideración. Como cada respuesta tiene su propio tiempo característico, no hay un valor universal aceptado del intervalo de tiempo T que pueda ser adoptado. La tabla 5.1 ilustra los períodos de integración que son apropiados para diversas respuestas climáticas.

**Tabla 5.2** Características de los períodos apropiados de integración para las diferentes interacciones en el cambio climático.

<b>Indicador de cambio climático</b>	<b>Intervalo de tiempo de integración</b>
Cambio máximo en la temperatura	~ 100 años
Rapidez del cambio de temperatura	~ 20 a 50 años
Cambio máximo en el nivel del mar	> 100 años
Rapidez del cambio en el nivel del mar	> 50 años

### 6.1 ESTIMACIÓN DEL FORZAMIENTO RADIATIVO DEBIDO A LOS AEROSOLES (ALGUNOS MODELOS)

Un gran número de investigadores ha conducido una serie de estudios en estos últimos años para estimar el forzamiento radiativo de los aerosoles, como se ha dicho los aerosoles pueden enfriar o calentar la atmósfera directamente por: absorción, dispersión y reemisión de la radiación solar y terrestre, e indirectamente por: cambio en el albedo y por la modificación de las propiedades microfísicas de las nubes, ya que actúan como (CCN) Núcleos de Condensación de las Nubes, incrementando así el efecto de reemisión de la radiación hacia el espacio.

Estimaciones que se están llevando a cabo sugieren que los aerosoles antropogénicos y la quema de biomasa tienen un forzamiento climático suficientemente alto para sobrepasar el calentamiento causado por el efecto de invernadero tal como el del CO<sub>2</sub>, por ejemplo el forzamiento radiativo promedio global en el presente, debido a los aerosoles antropogénicos se estima ser entre -0.3 y -3.5 W/m<sup>2</sup>, que es comparable a los valores del forzamiento de los gases de invernadero y que se encuentra entre 2.0 y 2.8 W/m<sup>2</sup>, para entender el forzamiento de aerosoles antropogénicos se necesita conocer la distribución espacial de estos contaminantes. Para llevar a cabo tales estimaciones varios investigadores han hecho uso de varios modelos para un periodo de tiempo dado, por ejemplo: el modelo aéreo de la química de la fase gaseosa del Instituto Tecnológico de California (Chang et al., 2004), denominado modelo meteorológico MM5 y el modelo de la comunidad del Clima denominado CCM3 (Yu et al., 2001). Para tal fin es importante conocer la conservación de la masa del aerosol que se calcula de la ecuación general dinámica (ecuación 6.0).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - \nabla \bullet (u C_i) = \nabla \cdot (K \nabla C_i) - \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\text{con/evap}} - \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\text{reac}} - \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\text{coag}} - \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\text{fuente}} \quad (6.0)$$

Donde  $C_i$  es la concentración másica de las partículas o especies  $i$ ,  $K$  es la difusividad y  $(\partial C_i/\partial t)_{\text{condensación/evaporación}}$ ,  $(\partial C_i/\partial t)_{\text{reacción}}$ ,  $(\partial C_i/\partial t)_{\text{coagulación}}$  y  $(\partial C_i/\partial t)_{\text{fuentes y/o sumideros}}$ , SON respectivamente los cambios en la composición del aerosol debido a: el primero se refiere a la condensación/evaporación, el segundo a las reacciones heterogéneas en la superficie del aerosol, el tercero a la coagulación y el cuarto a las fuentes y/o sumideros.

El modelo del Instituto Tecnológico de California (Chang et al., 2004) se usa para simular la concentración de las especies gaseosas, en particular para calcular la reacción del bióxido de azufre  $\text{SO}_2$ , por otra parte el modelo CCM3 (Yu et al., 2001) se usa para estimar y medir las propiedades radiativas de la columna de aerosol atmosférico en el tope de la atmósfera y en la superficie, así como sus propiedades ópticas para estimar por medio de simulaciones en computadora el forzamiento radiativo del aerosol; es importante mencionar que estos modelos parten de conocer la concentración del ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ , además se requiere conocer la del ion nitrato, la del ion amonio, y la del agua, que se conocen como componentes inorgánicos, jugando un papel muy importante en estos forzamientos el Carbón negro (BC), el Carbón Orgánico (OC) y la sal de mar formada por Sodio, Cloro y Agua. En la química de todos estos compuestos existe una serie de procesos del aerosol como son la nucleación, la condensación/evaporación, la coagulación, la depositación seca y húmeda y el crecimiento higroscópico.

Hay autores [Boucher y Anderson (1995), Charlson et al. (1991), Haywood y Ramaswamy (1998), Kiehl y Briegleb (1993), Kiehl y Rodhe (1995), Langner y Rodhe (1991), Saxena y Yu (1998), Schult et al. (1997),] que han estimado valores regionales del forzamiento radiativo directo de los aerosoles en la superficie y en el tope de la atmósfera, de la que se ha tomado en cuenta el agua de nube en función del tamaño de gota y estos estudios se aplicaron en: una atmósfera altamente contaminada, una atmósfera marina y una continental; como conclusión han sacado valores muy parecidos a los de otros autores [Taylor and Penner (1994), Russell et al. (1997), IPCC (1995), Bergstrom y Russell (1999)] que han medido globalmente el forzamiento promedio directo que ha resultado del sulfato antropogénico y que tienen un rango de valores que van de  $-0.25$  a  $-0.9 \text{ W/m}^2$ ; aplicando los modelos para al sulfato antes mencionados, el valor dado para el forzamiento es de  $-3$

$W/m^2$  medido en los Estados Unidos, siendo este dato más alto que los reportados anteriormente.

## 6.2 ESTIMACIÓN DEL FORZAMIENTO RADIATIVO PROVOCADO POR EL AEROSOL DE SULFATO (MODELO DE SCHWARTZ)

Un acercamiento inicial para estimar la magnitud del forzamiento directo debido a los aerosoles antropogénicos, es descrito por el modelo de cajas del fenómeno (Charlson et al, 1992; Penner et al, 1994; Schwartz, 1996). Aunque tal modelo es incapaz de describir la distribución geográfica del forzamiento y de establecer las correlaciones entre las variables que lo controlan, sin embargo es una primera aproximación útil, especialmente considerando que el forzamiento es lineal en una carga de aerosoles para un aerosol ópticamente fino en el cual solo la dispersión domina, y por lo tanto es independiente de los detalles de la distribución atmosférica del material.

Para ilustrar este acercamiento se evalúa el forzamiento de onda corta provocado por el aerosol antropogénico de sulfato. Este modelo da un promedio de área del forzamiento de onda corta  $\Delta F_R$  como resultado de un incremento en la concentración del aerosol del sulfato:

$$\overline{\Delta F_R} = -\frac{1}{2}F_T(1 - A_c)T^2(1 - R_s)^2\beta\alpha_{SO_4^{2-}}^{RH}f(RH)\overline{B_{SO_4^{2-}}}. \quad (6.1)$$

Los signos negativos denotan que el forzamiento representa una tendencia a enfriar; el factor de  $\frac{1}{2}$  es debido a que solamente la mitad del planeta es iluminada en un tiempo dado. Los símbolos en la ecuación se definen como sigue:

$F_T$ : es la constante solar, es decir el flujo radiativo solar promedio de la distancia de la tierra al sol;

$A_c$ : es la fracción cubierta por nubes de la zona a tratar; el factor  $(1-A_c)$  es introducido porque el incremento en el albedo es solamente aplicable para regiones libres de nubes;

$T$ : es la fracción de la radiación incidente o dispersada transmitida a través de la capa de aerosol sobre la atmósfera;

$R_s$ : es el albedo de la superficie subyacente; el factor  $(1-R_s)$  toma en cuenta la múltiple reflexión que existe entre la superficie y la capa de aerosol;

$\bar{\beta}$ : es la fracción de la radiación dispersada hacia arriba por el aerosol, promediada sobre la dirección hemisférica iluminada por el sol;

$\alpha_{SO_4}^{RH}$ : es la eficiencia de luz dispersada por masa de aerosol de sulfato, es decir el coeficiente de dispersión por masa de sulfato, referida a una humedad relativa baja ( $RH_r=30\%$ );

$f(RH)$ : es el incremento relativo en la sección eficaz de dispersión a una humedad relativa ambiente  $RH$ ;

$B_{SO_4}$ : es la columna promedio de carga de sulfato como resultado de las emisiones antropogénicas.

**Tabla 6.1.** Evaluación del promedio global directo del forzamiento radiativo debido al aerosol de sulfato antropogénico. Modificada de Schwartz (1996).

Factor	Valor	Unidades	Factor de incertidumbre
$F_T$	1370	$W m^{-2}$	
$1 - A_c$	0.4		1.1
$T$	0.76	—	1.15
$1 - R_s$	0.85		1.1
$\bar{\beta}_{RH}$	0.29		1.3
$\alpha_{SO_4}^{RH}$	5	$m^2 (g SO_4^{2-})^{-1}$	1.5
$f(RH)$	1.7		1.2
$Q_{SO_2}$	80	$TgS a\tilde{n}o^{-1}$	1.15
$Y_{SO_4}$	0.40		1.5
$\tau_{SO_4}$	0.020	$a\tilde{n}o$	1.5
$A$	$5 \times 10^{14}$	$m^2$	
$\Delta F_R$	-1.1	$W m^{-2}$	2.4

La Ecuación (6.1) indica el tratamiento del forzamiento radiativo. La columna de la carga del sulfato en principio puede ser obtenida por una medición directa, pero en vista de la variabilidad de esta cantidad como se discutirá abajo se puede obtener solamente por el modelado de la química atmosférica. Otra vez son consideraciones que restringen a un modelo de caja. Para obtener la carga promedio de la columna se tiene:

$$B_{SO_4^{2-}} = Q_{SO_2} Y_{SO_4^{2-}} / A, \quad (6.2)$$

Donde:

$Q_{SO_2}$ : es la fuerza de la fuente del  $SO_2$  antropogénico;

$Y_{(SO_4)^{2-}}$ : Es el rendimiento fraccional del  $SO_2$  emitido que reacciona para producir el aerosol de sulfato; ya que la ecuación (6.1) se basa en la masa del Ion sulfato, un factor posterior de 3 debe ser incluido para tomar en cuenta la razón del peso molecular del sulfato a la del azufre ( $96/32 = 3$ ),

$\tau_{(SO_4)^{2-}}$ : es el tiempo de residencia media del aerosol de sulfato en la atmósfera;

$A$ : Es el área de la región geográfica a la cual el cálculo se aplica, por ejemplo la tierra entera o el hemisferio Norte.

Las Ecuaciones (6.1) y (6.2) pueden combinarse para dar:

$$\Delta F_R = -\frac{1}{2} F_T (1 - A_c) T^2 (1 - R_s)^2 \beta^{\text{RH}} \alpha_{SO_4^{2-}}^{\text{RH}} f(\text{RH}) Q_{SO_2} Y_{SO_4^{2-}} \tau_{SO_4^{2-}} / A. \quad (6.3)$$

La ecuación (6.3) tiene la ventaja de delinear explícitamente la dependencia de  $\Delta F_R$  en todas las variables de las cuales depende, permitiendo así, la identificación de incertidumbres clave. La estimación de los valores de los diferentes parámetros de la ecuación (6.3) se encuentran en la Tabla 6.1 la cual se basa en los datos de Charlson et al, (1992). La magnitud global promedio del forzamiento radiativo directo del aerosol de sulfato cuando se evalúa por esta ecuación empleando los parámetros dados en la Tabla 6.1

se encuentra que es cerca de  $-1 \text{ W m}^{-2}$ . Este valor es similar a los promedios globales que resultan de los cálculos que se basan en la distribución geográfica de los aerosoles calculados con modelos químicos de transporte, que explícitamente muestran la distribución de este forzamiento en una distribución geográfica, concentrados en las cercanías de regiones industriales del hemisferio Norte (Charlson et al., 1991; Kiehl and Briegleb, 1993).

También se dan en la tabla 6.1 las estimaciones algo subjetivas de las incertidumbres asociadas a los distintos factores de la ecuación (6.3). La incertidumbre multiplicativa total dada en la tabla 6.1 se evalúa como  $f_i = \exp[\Sigma(\log f_i)^2]^{1/2}$ , donde la  $f_i$  es la incertidumbre multiplicativa estimada para los factores individuales en la ecuación (6.3). Las fuentes clave de las incertidumbres son factores microfísicos (eficiencia de la dispersión, la fracción de dispersión hacia arriba y la dependencia de estas cantidades al tamaño de partícula y a la humedad relativa, RH) y factores de la química atmosférica (rendimiento y tiempo de residencia). La propagación de las distintas incertidumbres bajo suposición que no están correlacionadas, conduce a una incertidumbre estimada en el forzamiento de un factor de cerca de 2.4; es decir un factor de casi 6 entre los extremos. Sin embargo se ha observado la posibilidad de la correlación de las propiedades pertinentes del aerosol, es decir la eficiencia de dispersión de la masa, la fracción de la dispersión hacia arriba, y la dependencia de la humedad relativa, que conduciría a una reducción en la incertidumbre total (Boucher y Anderson, 1995).

## **6.3 PROCESOS Y CARACTERÍSTICAS QUE GOBIERNAN AL FORZAMIENTO**

Esta discusión se centra convenientemente en los procesos de la química atmosférica que controlan a la carga del aerosol, ecuación (6.2), y en los procesos radiativos que controlan al forzamiento para una carga dada de aerosol, ecuación (6.1).

### **6.3.1 Química Atmosférica**

En un principio si la carga o la columna de carga media del sulfato antropogénico fueran conocidas empíricamente, como es el caso para el incremento antropogénico en las concentraciones de los gases de invernadero, los valores conocidos se podrían utilizar en

lugar de las cantidades calculadas según lo indicado en la ecuación (6.3). Sin embargo, en contraste con la situación para los gases de invernadero, el aerosol del sulfato no está distribuido uniformemente en el espacio y tiempo, como consecuencia del tiempo de residencia atmosférica relativamente corto de esta especie. Está claro que la variabilidad así como es, imposibilita determinar virtualmente la carga atmosférica simplemente midiendo concentraciones.

Una atractiva propuesta para el monitoreo de la distribución del cargamento del aerosol sería por medio de instrumentos transportados por los satélites. Sin embargo, hasta la fecha solamente algunos satélites han llevado los instrumentos diseñados específicamente para las medidas del aerosol (McCormick et al., 1979). En ausencia de los instrumentos diseñados para las medidas del aerosol, la confiabilidad se ha logrado alternativamente, principalmente por las medidas obtenidas por el empleo del AVHRR (radiómetro de muy alta resolución avanzado) o los satélites NOAA de órbita polar (Rao et al., 1988). Sin embargo, esta aproximación se limita a mediciones hechas sobre los océanos, debido a la radiación superficial alta y variable en los distintos escenarios sobre la superficie terrestre. Los instrumentos futuros que pueden mejorar la capacidad de monitorear las distribuciones del aerosol han sido descritos brevemente por Penner et al. (1994) y Hansen et al. (1990) y más detalladamente por Hansen et al. (1993).

Dado que tal aproximación no está todavía disponible, uno debe recurrir a los modelos de la química atmosférica que gobiernan al aerosol de sulfato para deducir el cargamento atmosférico de este. La mayoría del sulfato en la atmósfera es formado por la oxidación atmosférica del  $\text{SO}_2$  y, así las cantidades dominantes requeridas para describir la fuerza de la fuente de sulfato son la fuerza de la emisión del  $\text{SO}_2$  antropogénico ( $Q_{\text{SO}_2}$ ) y la fracción del  $\text{SO}_2$  emitida que se transforma a aerosol de sulfato (rendimiento,  $Y(\text{SO}_4)^{2-}$ ). La fracción de conversión del  $\text{SO}_2$  al sulfato contra la remoción como  $\text{SO}_2$  (principalmente por la deposición seca) es mucho más incierta. La oxidación atmosférica del  $\text{SO}_2$  ocurre por la reacción en fase gaseosa (con el radical OH) y por la reacción en fase acuosa en las nubes (principalmente con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ ). Una importante pregunta sin resolver es el avance de la reacción en la nube. La reacción en la nube del  $\text{SO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es rápida y se ha pensado que procede esencialmente hasta completarse, según lo limitado por la cantidad del reactivo en



una concentración más baja (Daum et al., 1984; Daum, 1988; Mohnen y Kadlec, 1989; Burkhard et al., 1994). Así a la primera aproximación el avance de la reacción es limitado por la cantidad del  $\text{SO}_2$  que sea procesada por las nubes, pero no excediendo la cantidad presente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Una cuestión relacionada es la cantidad de sulfato que es retornada a la atmósfera como aerosol contra su remoción por la precipitación en el mismo evento en el cual fue producida.

La remoción del sulfato de la atmósfera se caracteriza por un tiempo de residencia media ( $\tau_{\text{SO}_4^{2-}}$ ). La remoción ocurre sobre todo por el lavado en la nucleación de las partículas del aerosol durante la formación de la nube, seguido por la depositación del material disuelto en la precipitación; el tiempo ( $1/e$ ) para la remoción de las partículas del modo acumulación por la depositación seca, es de varias decenas de días (Stinn, 1983). Inferencias del ( $\tau_{\text{SO}_4^{2-}}$ ) se basan en concentraciones del sulfato en el aire o en la precipitación necesariamente ambiguas debido a las fuentes continuas y distribuidas y debido a la formación del sulfato por la oxidación atmosférica del  $\text{SO}_2$  (Schwartz, 1989). De la disminución en la concentración del sulfato en la precipitación con la distancia sobre el Atlántico Norte, Whelpdale et al, (1988), dedujeron la distancia del decaimiento del ( $1/e$ ) de 2400 kilómetros. Para una velocidad media de transporte de 300 a 500 kilómetros por día (Summers y Young, 1987), el correspondiente tiempo de residencia medio es de 5 a 8 días.

Una estimación independiente del tiempo de residencia media de los aerosoles troposféricos del modo-acumulación puede ser obtenida de un estudio del decaimiento de  $^{137}\text{Cs}$  atmosférico en las semanas que siguieron al accidente en la estación de generación nuclear de Chernobyl en Ucrania, en 1984. El cargamento atmosférico de este radionuclido durante este período derivó casi enteramente de ese accidente. Los iones emitidos se unieron rápidamente a las partículas del aerosol del modo acumulación. Por lo tanto el decaimiento de este material en la atmósfera se puede considerar un sustituto para el índice de remoción del aerosol del modo acumulación por procesos atmosféricos de la depositación. Las concentraciones medidas en varias estaciones de la latitud media en Europa y Asia fueron divulgadas por Cambray et al. (1987). El tiempo de residencia medio

derivado de este análisis es ciertamente constante (cerca de 6 a 8 días) con otras estimaciones destacadas arriba.

A pesar de la importancia de la química atmosférica de los sulfatos en relación con la depositación ácida y de otras formas de contaminación atmosférica y a pesar de la considerable investigación en esta área, las estimaciones de los diferentes parámetros necesarios para describir los cargamentos atmosféricos siguen siendo algo inciertas.

### 6.3.2 Propiedades Radiativas de los Aerosoles de Sulfato

Una segunda contribución a la incertidumbre en el forzamiento directo por los aerosoles de sulfato se asocia a las cantidades indicadas en la ecuación (6.2), estas incluyen a la eficiencia de la dispersión del material,  $\alpha_{SO_4}^{RH}$ , a la dependencia de esta eficiencia de dispersión de la humedad relativa  $f(RH)$ , y a la fracción de la radiación dispersada, que es dispersada hacia arriba en el Hemisferio  $\beta$ . La influencia del tamaño de partícula, composición, y humedad relativa en el forzamiento radiativo de onda corta por los aerosoles ha sido examinada recientemente por Pilinis et al, (1995).

*Eficiencia de dispersión.* La cantidad  $\alpha_{SO_4}^{RH}$  y el valor para esta cantidad son dados por Charlson et al. (1992),  $5 \text{ m}^2 (\text{g SO}_4^{2-})^{-1}$ , representa la eficiencia de dispersión de la luz por el incremento en el aerosol de sulfato incluyendo sus cationes asociados, referida a una humedad relativa baja (típicamente 30%) o más formalmente, la derivada del coeficiente de dispersión de luz con respecto a la concentración de la masa del sulfato. La base para la selección de este valor es dada por Charlson et al, (1992) y elaborada más a fondo por Anderson et al, (1994).

La dependencia de la eficiencia de dispersión de la masa de sulfato y del diámetro de la partícula se muestra en la fig. 6.1 para un aerosol seco de sulfato de amonio.

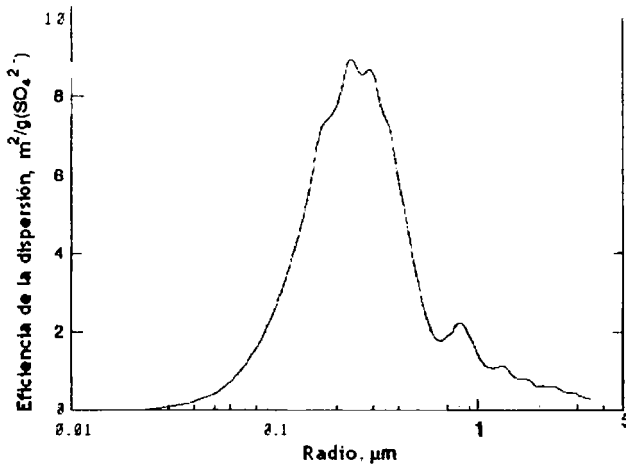


Figura 6.1. Dependencia de la eficiencia de dispersión del aerosol del radio de la partícula. Longitud de onda,  $0.53 \mu\text{m}$ ; índice de refracción 1.53. La eficiencia de dispersión de Luz es expresada en unidades de  $\text{m}^2 (\text{g SO}_4^{2-})^{-1}$ . Modificada de Ouimette y Flagan (1982). Aquí la cantidad trazada es la eficiencia de dispersión de la luz por la masa de sulfato de amonio, de acuerdo con la notación usada en la ecuación (6.1).

Como puede verse en la fig. 6.1, la eficiencia de dispersión de la masa del aerosol exhibe una amplia gama de valores en el rango de tamaños que abarcan los aerosoles del modo acumulación. El tamaño de partícula es así una clave dominante de la eficiencia de la dispersión de luz. El valor máximo,  $9 \text{ m}^2 (\text{g SO}_4^{2-})^{-1}$ , que ocurre a diámetro de partícula aproximadamente igual a la longitud de onda, es algo mayor que el valor empleado en la tabla 6.1, de  $5 \text{ m}^2 (\text{g SO}_4^{2-})^{-1}$ ; el valor promedio para un aerosol en ambiente real dependería de la distribución del tamaño del aerosol. La eficiencia media de dispersión para varias distribuciones, se evaluó con la eficiencia de dispersión de la masa del sulfato de amonio dada en la fig. 6.1 dando un rango de valores que van de  $4.9$  a  $6.0 \text{ m}^2 (\text{gSO}_4^{2-})^{-1}$ , consistentes con el valor de  $5 \text{ m}^2 (\text{g SO}_4^{2-})^{-1}$  dado en la Tabla 6.1.

*Dependencia de la eficiencia de dispersión de la luz de la Humedad Relativa (HR).* La segunda influencia principal en la magnitud de la dispersión directa de la luz por los aerosoles es la dependencia de su tamaño, y por lo tanto la eficiencia de dispersión relativa a la masa seca del aerosol, con la humedad relativa surgida del aumento del agua por los componentes delicuescentes. La dependencia de la eficiencia de dispersión con la HR se indica en la ecuación 6.1 por el factor  $f(\text{RH})$ . Para examinar esta dependencia nos

centramos otra vez en el sulfato como ejemplo. La figura 6.2 demuestra esta dependencia para varias especies de sulfato.

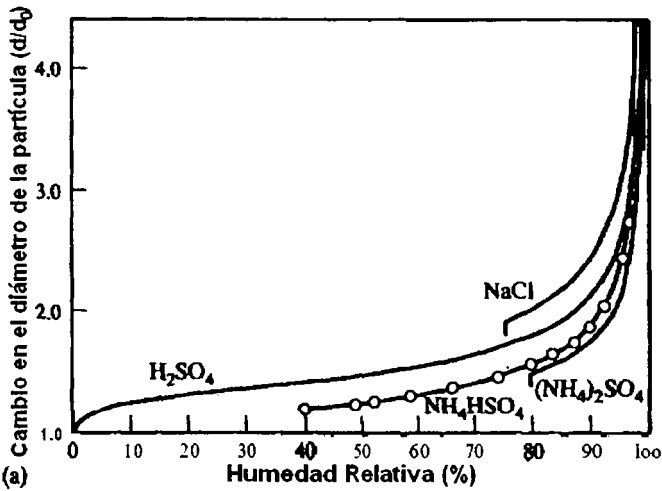


Figura 6.2 (a) Curvas teóricas que muestran los puntos de deliquescencia de varias sales.

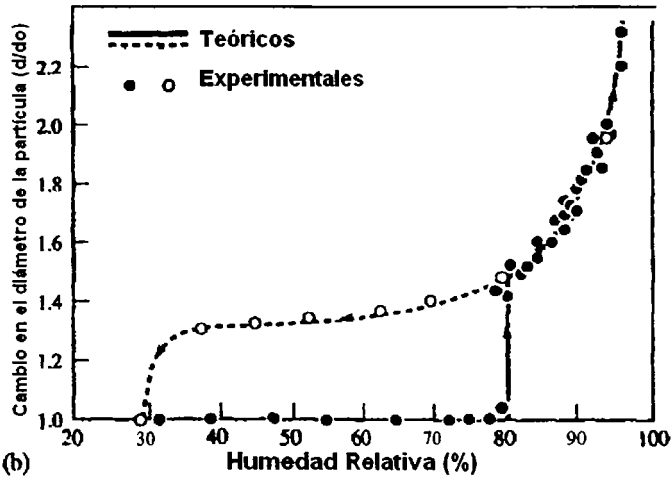


Figura 6.2 (b) Curvas teóricas y experimentales del sulfato de amonio, que muestran el régimen exhibido de sobresaturación con la disminución de la HR, por debajo del punto de deliquescencia.

La figura 6.2(a), demuestra la dependencia exhibida con el aumento de la Humedad Relativa (HR), muestra el crecimiento brusco asociado a la deliquescencia, ocurriendo a una HR que corresponde a la presión de vapor del agua sobre una solución saturada. Según lo

indicado en la fig. 6.2(b), a medida que la HR disminuye, la partícula de aerosol puede permanecer como solución sobresaturada a humedades relativas muy por debajo del punto de deliquesencia. Tal comportamiento se observa comúnmente en los aerosoles troposféricos (Rood et al., 1989; Koloutsou-Vakakis y Rood, 1994). La dependencia de la HR del tamaño de partícula puede ser calculada por composiciones conocidas usando expresiones basadas directamente en medidas (e.g. Tang y Munkelwitz, 1991, 1994) o con equilibrios termodinámicos multicomponentes (e.g. Kim et al, 1993a, b).

*Fracción de la dispersión de la radiación hacia arriba.* La microfísica del aerosol también influye al forzamiento radiativo a través de la fracción de dispersión hacia arriba ( $\beta$ ).

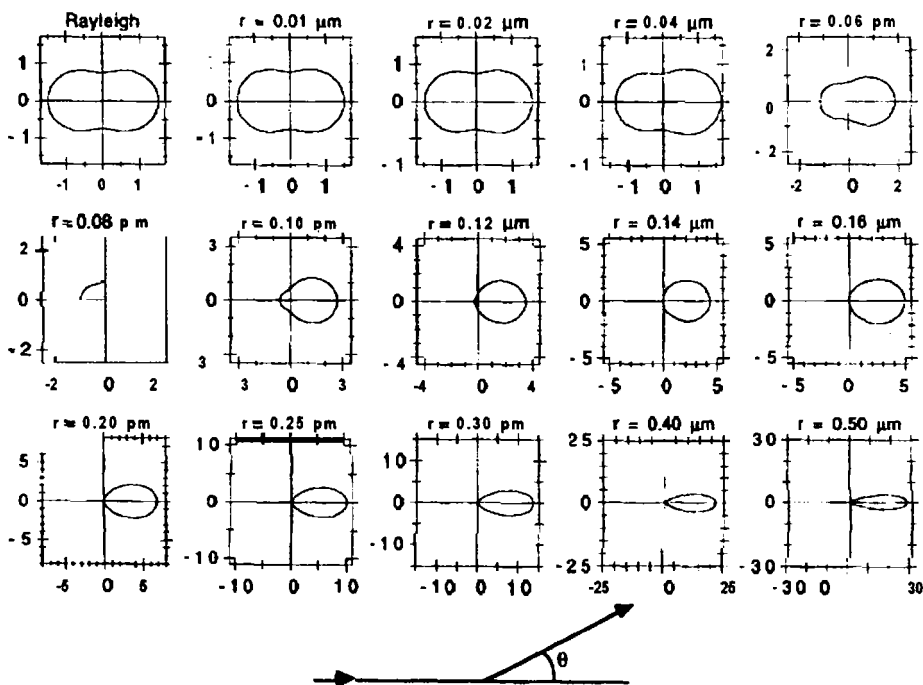


Figura 6.3. Diagramas polares de funciones de fase de la dispersión  $P(\theta)$  como una función del radio de la partícula, ilustrando la transición con el incremento en el radio de la partícula, con la misma dispersión en las direcciones hacia delante y hacia atrás con un máximo de dispersión en la dirección delantera. La longitud de onda de la radiación incidente fue de  $0.55 \mu\text{m}$ , y el índice de refracción de  $1.52 - 0.008i$ . Obsérvese que los diagramas están en una escala lineal más que en una escala logarítmica acostumbrada. Las expresiones para la evaluación de  $\beta$  con el radio de la partícula y el ángulo solar cenital fueron dadas por Wiscombe y Grams (1976).

La fracción de dispersión ( $\beta$ ) exhibe una dependencia del tamaño de partícula ya que esta depende de la función de la fase, es decir de la distribución angular de la radiación dispersada. Estas funciones de fase se ilustran en la fig. 6.3 para varios tamaños de partícula. A radios pequeños la función de la fase es simétrica en las direcciones delanteras y traseras, pero con el aumento del radio de la partícula, la luz se dispersa cada vez más en la dirección delantera. Puesto que la radiación incidente viene de la dirección vertical, un movimiento hacia adelante disminuye la fracción de la dispersión hacia arriba.

Finalmente se debe observar que las distintas figuras ilustradas en esta sección mostrando las características ópticas y radiativas del aerosol en función del radio, ilustran la dependencia del radio de estas cantidades, y no implican que las características de un aerosol dado se puedan representar por las características que corresponden a un solo valor dado de radio. Para determinar el valor de una característica óptica o radiativa dada para un aerosol en particular, es necesario involucrar la dependencia del radio de la característica del aerosol con la distribución de tamaños.

## 6.4 ESTIMACIONES FUTURAS

De acuerdo a varios investigadores (Webster et al., 2002) han estimado que dentro de cien años el calentamiento global aumentará como consecuencia del incremento en el forzamiento radiativo positivo de los gases de invernadero, ya que estos gases tienen tiempos de residencia muy largos (de décadas a siglos) y sus efectos no se ven a corto plazo, siendo así, el calentamiento global de la Tierra probablemente procede de emisiones de estos gases de décadas atrás y aunque hoy en día hay un mejor control de estas, así como acuerdos internacionales para reducirlas, los efectos de las actuales emisiones de los gases de invernadero se sentirán en un futuro próximo.

Al igual el forzamiento radiativo negativo de los aerosoles de sulfato aumentará dentro de los siguientes 100 años y aunque estos no tienen tiempos de residencia largos como los GEI, los flujos en las emisiones de estos son más inciertos y su química atmosférica más compleja, así que los investigadores han modelado estas estimaciones futuras de acuerdo a los modelos actuales existentes para estos aerosoles.

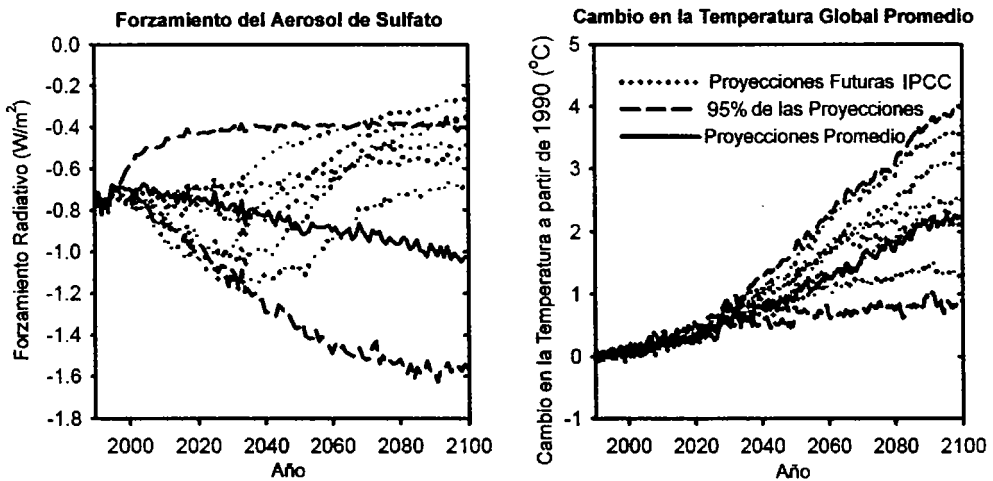


Figura 6.4 Proyecciones hacia el año 2100 del cambio en la temperatura promedio global y del forzamiento radiativo del aerosol de sulfato. (Webster et al. 2002)

## 6.5 DISCUSIÓN

Como se ha dicho en esta Tesis, se han mencionado 3 modelos del forzamiento radiativo debido a los aerosoles atmosféricos (MM5, CCM3 y Modelo de Schwartz). De estos tres modelos el que puede ser aplicado con más facilidad para estimar el forzamiento radiativo del aerosol de sulfato es el que se describió mas detalladamente (Modelo de Schwartz), sin embargo todos estos modelos tienen una serie de incertidumbres claves que se sustituyen empleando resultados empíricos y unas cuantas observaciones debido a que a nivel global no se conoce con certeza cuál es la carga y la distribución en la atmósfera de estos aerosoles incluyendo el de sulfato. Algunos de estos modelos se han aplicado en regiones puntuales, sobre todo en zonas industriales del hemisferio Norte y en algunos casos empleando mallas de hasta 100 x 100 Km, esta evaluación produce para la carga de la columna promedio global de sulfato antropogénico ser estimada en  $3.8 \mu\text{g m}^{-2}$ . Usando una escala de 2 kilómetros de altura, esta carga se traduce a una concentración de  $1.9 \mu\text{g m}^{-3}$  o cociente de mezclado de  $0.49 \text{ nmol mol}^{-1}$  de aire. Para el 90% de las emisiones antropogénicas en el hemisferio norte (NH), estas cantidades son  $6.9 \text{ mg m}^{-2}$ ,  $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ , y  $0.88 \text{ nmol mol}^{-1}$  de aire, respectivamente.

En resumen, la descripción de la carga del sulfato atmosférico, incluyendo su dependencia del tiempo y del espacio es una fuente importante de la incertidumbre para estimar el forzamiento radiativo debido a las fuentes antropogénicas de este material. Obviamente cualquier incertidumbre en esta cantidad se transfiere directamente dentro de la incertidumbre en el forzamiento de onda corta por esta especie de aerosol, ya que la salida de información de estos modelos se puede utilizar como entrada de información para las evaluaciones del forzamiento radiativo (Charlson et al., 1991; Kiehl y Briegleb, 1993; Taylor y Penner, 1994; Mitchell et al, 1995; Boucher y Anderson, 1995; Cox et al, 1995). De cualquier manera, es necesario evaluar con exactitud las concentraciones modeladas con la comparación de las observadas.



## 7.1 CONCLUSIONES

En base a toda la investigación efectuada podemos demostrar que los aerosoles de sulfato provenientes de las emisiones de bióxido de azufre antropogénicas y naturales, si afectan potencialmente al clima mundial, como consecuencia de sus efectos radiativos ya sea directos o indirectos sobre el sistema Tierra-atmósfera, dando lugar así a un efecto neto de enfriamiento a nivel global y regional, que no compensa necesariamente al calentamiento global originado por el aumento en la concentración de los gases de invernadero, sino que genera perturbaciones aún mayores en el sistema del clima de la Tierra por ejemplo, los cambios en los regímenes de la precipitación pluvial.

Por lo anteriormente descrito en la investigación, se observa que en el contexto de esta Tesis no es posible hacer un cálculo o una estimación del forzamiento radiativo de los sulfatos en el valle de México, por las siguientes razones:

1) No se conoce cuál es el contenido de este ion en la columna atmosférica ni en el pasado ni en el presente, en el valle de México y no se puede estimar, por que no se han evaluado en una forma confiable las emisiones del  $\text{SO}_2$ , además no se cuenta con una red meteorológica bien equipada que nos diera las trayectorias.

2) No se conoce la distribución regional ni temporal, aun suponiendo una carga dada para la columna atmosférica, estará sujeta a la incertidumbre que origina la variabilidad de su concentración por las condiciones atmosféricas.

3) Los procesos de dispersión de la radiación solar por el aerosol de sulfato dependen fundamentalmente de la longitud de onda, del ángulo cenital, de la variación anual del flujo solar, de la reflectividad de las nubes y de la dispersión debida al albedo planetario,

por lo tanto tendrían que evaluarse cada una de estas variables para hacer una estimación confiable del forzamiento radiativo a nivel región.

La química que gobierna a los aerosoles de sulfato es muy compleja y amplia, ya que estos se transforman con gran rapidez en la atmósfera y además la incertidumbre relacionada con la fracción del  $\text{SO}_2$  emitido ( $Y(\text{SO}_4^{2-})$ ) que se transforma en aerosol de sulfato con cualquiera de sus cationes asociados (por ejemplo:  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), que depende en gran parte de la cantidad del reactivo limitante, que en el caso de la reacción en fase gaseosa es el radical hidroxilo y que en fase acuosa es el peróxido de hidrógeno y ozono principalmente. Debido a que no se conocen con certeza las cantidades de estos compuestos de vital importancia para la oxidación del  $\text{SO}_2$ , aumenta la incertidumbre derivada de los procesos de remoción en la atmósfera de los aerosoles por la precipitación pluvial y la depositación seca, y por que no se conocen las cantidades exactas que retornan a la superficie por medio de estos procesos.

Por consiguiente, hacer una estimación del forzamiento radiativo en el Valle de México por medio del “Modelo de Schwartz” que es el más viable por su menor complejidad, sería prácticamente inútil, por lo que solo cabe mencionar que: sea mucha o poca la contribución de México al cambio climático mundial sabemos que tendrá una consecuencia en el ambiente a corto y a largo plazo, ya que el sistema de la Tierra siempre tendrá una respuesta para tratar de compensar este cambio y no siempre esta respuesta será favorable para el ser humano.

Por última instancia podemos decir que el “Efecto Whitehouse” es tan preocupante como el “Efecto de Invernadero” y se le debe de dar real importancia y ser estudiado por la comunidad científica más afondo y con más detalle para poder comprenderlo mejor y así reducir la incertidumbre total relacionada con este fenómeno que aún es muy grande. El reconocimiento de esto conducirá a la inmediata realización de una investigación inherente de cualquier esquema y/o modelo, para tomar deliberadamente ventaja del forzamiento de onda corta del aerosol como un mecanismo de compensación del forzamiento de onda larga debido a los gases de invernadero como consecuencia del aumento en las concentraciones de estos gases por actividades antropogénicas.

## RELACIÓN DE CITAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Akimoto, H., Narita, H., (1994) *Distribution of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1 X 1° resolution*, Atmospheric Environment, 28, 212-225.
- Anderson, T. L., Charlson, R. J., White, W. H. and McMurry, P. H. (1994) Comment on "Light scattering and cloud condensation nucleus activity of sulfate aerosol measured over the Northeast Atlantic Ocean" by D. A. Hegg et al. J. geophys Res. 99, 25,947-25,949.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Bingemer, H.G., Leck, C. (1993) *H<sub>2</sub>S and DMS over the Atlantic*, Journal of Geophysical Research, 98, 2386-2396.
- Andreae, M.O., Jaeschke, W.A. (1992) *Exchange of sulfur between biosphere and atmosphere over temperate and tropical regions*. In: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B., Ivanov, M.V. (Eds.), Sulfur Cycling on the Continents, Wiley, New York.
- Andres, R.J., Kasgnoc, A.D. (1998) *A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions*. J. Geophys. Res. 103, 25251-25261.
- Arimoto, R., R. A. Duce, D. L. Savoie, and J. M. Prospero (1992) *Trace elements in aerosol particles from Bermuda and Barbados: Concentrations, sources and relationships to aerosol sulfate*, J. Atmos. Chem. 14, 439.
- Atkinson, R., Lloyd, A.C. (1984) *Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog*. Journal of Physical and Chemical, Reference Data 13, 315 - 444.
- Bandy, A. R., Thornton, D. C., Blomquist, B. W., Chen, S., Wade, T. P., Ianni, J. C., Mitchell, G. M., and Nadler, W. (1996) *Chemistry of dimethyl sulfide in the equatorial pacific atmosphere*, Geophys. Res. Lett., 23, 7441-7444.
- Bandy, A. R., Thornton, D. C. and Driedger, A.R. (1993) *Airborne measurements of sulfur dioxide, dimethyl sulfide and carbon disulfide, and carbonyl sulfide by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry*, J. Geophys. Res., 98, P. 23,423-23,434.
- Barnes, I., Bastian, V., Becker, K.H., (1988) *Kinetics and mechanism of the reaction of OH radicals with DMS*. International Journal of Chemical Kinetics 20, 415-431.
- Barth, M.C., Rasch, P.J., Kiehl, J.T., Benkovitz, C.M., Schwartz, S.E. (2000) *Sulfur chemistry in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model: description, evaluation, features and sensitivity to aqueous chemistry*. Journal of Geophysical Research, 105, 1386-1415.

Bennett, C. T. Macdonald, O. Tom Denmead, Ian White, Michael D. Melville., (2004) *Natural sulfur dioxide emissions from sulfuric soils*, Atmospheric Environment, 38 1473-1480.

Benson, S. W. (1976) *Thermochemical Kinetics*; 2<sup>nd</sup> ed.; Wiley-Interscience, New York.

Bergstrom, R.W., Russell, P.B. (1999) *Estimation of aerosol direct radiative effects over the mid-latitude North Atlantic from satellite and in situ measurements*. Geophysical Research Letters 26, 1731-1734.

Borys, R. D. (1989) *Studies of ice nucleation by arctic aerosol on AGASP-II*, J. Atmos. Chem. 9, 169.

Boucher, O. and Anderson, T. L. (1995) *GCM assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry*. J. geophys. Res. 100, 26,117-26,134.

Brasseur, G. P., Orlando, J. J., and Tyndall, G. S., (1999) *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, pp. 688.

Burkhard, E. G., Dutkiewicz, V. A. and Husain, L. (1994) *A study of SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and trace elements in clear air and clouds above the Midwestern United States*. Atmos. Envir. 28, 1521-1533.

Cambray, R. S., Cawse, P. A., Garland, J. A., Gibson, J. A. B., Johnson, P., Lewis, G. N. J., Newton, D., Salmon, L. and Wade, B. O. (1987) *Observations on radioactivity from the Chernobyl accident*. Nucl. Energy 26, 77.

Chang, L.-S., Park S.-U., (2004) *Direct radiative forcing due to anthropogenic aerosols in East Asia during April 2001*, Atmospheric Environment 38, pp. 4467-4482.

Charlson, R. J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C. B, and Warren, S. G. (1991) *Perturbation of the Northern Hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic aerosols*. Tellus 43AB, 152-163.

Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. and Warren, S. G., (1987) *Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate*. Nature 326, 655-661.

Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A. Jr., Hansen, J. E. and Hofmann, D. J. (1992) *Climate forcing by anthropogenic aerosols*. Science 255, 423-430.

Central Intelligence Agency, CIA (1996) *Handbook of International Economic Statistics*. Washington, DC.

Coakley, J. A. Jr., Cess, R. D. and Yurevich, F. B, (1983) *The effect of tropospheric aerosols on the earth's radiation budget: a parameterization for climate models*. J. Atmos. Sci. 40, 116-138.

Cox, S. J., Wang, W.-C. and Schwartz, S. E. (1995) *Climate response to radiative forcings by aerosols and greenhouse gases*. Geophys. Res. Lett. 22, 2509-2512.

Curry, J. A., E. E. Ebert, and J. L. Schramm (1993) *Impact of clouds on the surface radiation budget of the Arctic Ocean*, Meteorol. Atmos. Phys. 57, 197.

Daum, P. H. (1988) *Processes determining cloudwater composition: inferences from field measurements*. In *Acid Deposition at High Elevation Sites* (Edited by Unsworth, M. H. and Fowler, D.), pp. 139-153. Kluwer, Dordrecht.

Daum, P. H., Kelly, T. J., Schwartz, S. E. and Newman, L. (1984) *Measurements of the chemical composition of stratiform clouds*. Atmos. Envir. 18, 2671-2684.

Davis, D. D., Ravishankara, A. R. and Fischer, S. (1979) *SO<sub>2</sub> Oxidation via the Hydroxyl Radical: Atmospheric Fate of HSO<sub>x</sub> Radicals*, Geophys. Res. Lett., 6, No. 2, p. 113 [76].

Davis, D., Chen, G., Kasibhatla, P., Jeferson, A., Tanner, D., Eisele, F., Lenschow, D., Neff, W. and Berresheim, H. (1999) *DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g), MSA (g), and MSA(p)*. J. Geophys. Res. 103, 1657-1678.

Dickson, T.R., (2000) *Química: Un Enfoque Ecológico*, Limusa-Noriega Editores, México D.F.

Dutton, E. G. and I. R. Christy (1992): *Solar radiative forcing at selected locations and evidence for global lower tropospheric cooling following the eruptions of El Chichón and Pinatubo*, Geophys. Res. Lett. 19, 2313

Environment Canada, (1998) *Pollution Data Branch, Criteria Air Contaminants Division 1995 Emission summaries*. (Disponibile en: <http://www.ec.gc.ca/>)

European Environment Agency, EEA, (1996) *CORINAIR 1990 Summary Report 1*.

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N., (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley-Interscience publication, Canada.

Fujita, S. (1993) *Sanseiu kenkyu 100 nen no rekishi to sono hensen*. J. Res. Environ. 29, 82-88.

Gabric, A., Gregg, W., Najjar R., Erickson D., Matrai P., (2001) *Modeling the biogeochemical cycle of dimethylsulfide in the upper ocean: a review*. Chemosphere - Global Change Science 3, 377-392.

Gil Olcina Antonio, Olcina Cantos Jorge, (1997) *Climatología general*, Editorial Ariel Geografía, 1ª. Edición, P. 592.

Han, Q., W. B. Rossow, and A. A. Lacis (1994) *Near-global survey of effective droplet radii in liquid water clouds using ISCCP data*, J. Climate, 7, 465.

Hansen, J., Rossow, W. and Fung, I. (1990) *The missing data on global climate change.* issues Sci. Technol. 7,62-69.

Hansen, J., Rossow, W. and Fung, I. (1993) *Long-term monitoring of global climate forcings and feedbacks.* Proc. Workshop GISS, Feb. 3-4, 1992. NASA Conference Publication 3234.

Haywood, J.M., Ramaswamy, V. (1998) *Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosol.* Journal of Geophysical Research 103, 6043-6058.

Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Callander, B.A., Harris, N., Kattenberg, A., Varney, S.K. (Eds.) (1996). *Climate Change 1995: Contribution of Working Group 1 to the Second Assessment Report of the IPCC.* Cambridge University Press, Cambridge, 572 pp.

International Global Atmospheric Chemistry (IGAC), (2001) *Atmospheric chemistry, aerosols and climate*, IGAC Core Project Office, Cambridge.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (1996) *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge.

Iorga, G., Stefan, S., Olaru, A., (2003) *Influence of sulfate aerosol particles on radiative properties of clouds*, Romanian Reports in Physics, Volume 55, Number 3, P. 287-302.

Jonas, P. R., Charlson, R. J. and Rodhe, H. (1995) *Aerosols*, In *Climate Change 1994* (Edited by Houghton, J. T., Meira Filho, L. G., Bruce, J., Lee, H., Callander, B. A., Haites, E., Harris, N. and Maskell K.), pp. 127-162. Cambridge University Press, Cambridge.

Kiehl, J.T., Briegleb, B.P., (1993) *The relative role of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing*, Science 260, pp. 311-314.

Kiehl, J.T., Rodhe, H., (1995) *Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols.* In: Charlson, R.J., Heintzenberg, J. (Eds.), *Proceedings of the Dahlem Work Shop on Aerosol Forcing of Climate.* John Wileyand Sons, Chichester.

Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. and Saxena, P. (1993a) *Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model.* Aerosol Sci. Technol. 19, 157-181.

Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. and Saxena, P. (1993b) *Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods.* Aerosol Sci. Technol. 19, 182-198.

Kloster, S., Feichter, J., Maier-Reimer, E., Stier P., (2003) *Flux of dimethyl sulfide (DMS) from the oceans: a sensitivity study of DMS atmospheric concentrations to the DMS source representation*, Geophysical Research Abstracts, Vol. 5, 04057.

Koloutsou-Vakakis, S. and Rood, M. J. (1994), *The  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system: comparison of deliquescence humidities measured in the field and estimated from laboratory measurements and thermodynamic modeling.* Tellus 46B, 1-15.

Langner, J, and Rodhe, H. (1991), *A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle.* J. atmos. Chem. 13, 225-263.

Leaitch, W. R., G. A. Isaac, J. W. Strapp, C. M. Banic, and H. A. Wiebe (1992) *The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: Observations and climatic implications,* J. Geophys. Res. 97, 2463.

Liao, H. and Seinfeld, J.H., (1997) *Effect of Clouds on Direct Aerosol Radiative Forcing of Climate,* J. Aerosol Sci. Vol. 28, Suppl.1, pp. S425-S426.

Liss, P.S., Slater, P.G., (1974) *Flux of gases across the air-sea interface.* Nature 247, 181-184.

Lovelock, J.E., (1974) *CS<sub>2</sub> and the natural sulphur cycle,* Nature 248, 625-662.

Maahs, H. (1982) *Sulfur dioxide/water equilibria between 0° and 50°C. An examination of data at low concentrations.* Heterogeneous Atmospheric Chemistry, Am. Geophys. Union. PP. 187-195.

Margitan, J.J. (1984) *Mechanism of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide. Catalysis by hydroxyl radicals.* J. Phys. Chem. 88, 3314-3318.

McCormick, M. P., Hamill, P., Pepin, T. J., Chu, W. P., Swissler, T. J. and McMaster, L. R. (1979) *Satellite studies of the stratospheric aerosol.* Bull. Am. Meteorol. Soc. 60, 1038-1046.

Mitchell, J. F. B., Johns, T. C., Gregory, J. M. and Tett, S. F. B. (1995) *Climate response to increasing levels of greenhouse gases and sulphate aerosols.* Nature 376, 501-504.

Mohnen, V. A. and Kadlecek, J. A., (1989) *Cloud chemistry research at Whiteface Mountain.* Tellus 41B, 79.

Myhre, G., Myhre, A., Stordal, F., (2001) *Historical evolution of radiative forcing of climate,* Atmospheric Environment 35, pp. 2361-2373.

Mylona, S., (1996) *Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions.* Tellus 48B, 662-689.

Nemesure, S., Wagener, R. and Schwartz, S. E. (1995) *Direct shortwave forcing of climate by anthropogenic sulfate aerosol: sensitivity to particle size, composition, and relative humidity.* J. geophys. Res. 100, 26,105-26,116.

Olivier, J.G.J., Bouwman, A.F., Van der Maas, C.W.M., Berdowski, J.J.M, Veldt, C., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J., Haverlag, J.L. (1996) *Description of EDGAR Version 2.0.*, RIVM, Bilthoven, RIVM report nr. 771060 002. (TNO MEP report nr. R96/119).

Ouimette, J. R. and Flagan, R. C. (1982) *The extinction coefficient of multicomponent aerosols.* Atmos. Envir. 16, 2405-2419.

Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), (2001) *Cambio Climático 2001: Informe de Síntesis, Resumen Técnico*, Cambridge.

Penner, J. E., Charlson, R. J., Hales, J. M., Laulainen, N., Leifer, R., Novakov, T., Ogren, J., Radke, L. F., Schwartz, S. E. and Travis, L. (1994) *Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols.* Bull. Am. Meteorol. Soc. 75, 375400.

Penner, J. E., Dickinson, R. E and O'Neill, C. A. (1992) *Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget.* Science 256, 1432-1433.

Penner, J. E., Eddleman H.E., and Novakov, T., (1993) *Towards the development of a global inventory of black carbon emissions,* Atmospheric Environment, 27A, 1277-1295.

Pilinis, C., Pandis, S. N. and Seinfeld, J. H. (1995) *Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition.* J. geophys. Res. 100, 18739-18754.

Pruppacher, H.R., Klett, J.D. (1978) *Microphysics of Clouds and Precipitation.* Reidel, Dordrecht.

Radke, L.F., J.A. Coakley, and M.D. King, *Direct and remote sensing observations of the effects of ships on clouds,* Science, 246, 1146-1149, 1989.

Rao, C. R. N., Stowe, L. L., McClain, E. P. and Sapper, J. (1988) *Development and application of aerosol remote sensing with AVHRR data from the NOAA satellites.* In *Aerosols and Climate* (Edited by Hobbs, P. V. and McCormick, M. P.), pp. 69-79. Deepak Publishing, Hampton, VA.

Rhee, J.-S. and P. K. Dasgupta., (1985) *The second dissociation constant of SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.* J. Phys. Chem. 89, 1799-1804

Rood, M. J., Shaw, M. A., Larson, T. V. and Covert, D. S. (1989) *Ubiquitous nature of ambient metastable aerosol.* Nature 337, 537-539.

Russell, P. B., Livingston, J. M. and Uthe, E. E. (1979) *Aerosol-induced albedo change: measurement and modeling of an incident.* J. atmos. Sci. 36, 1587-1608.

Saxena, V.K., Yu, S., (1998) *Searching for a regional fingerprint of aerosol radiative forcing in the southeastern US.* Geophysical Research Letters 25, 2833-2836.



Koloutsou-Vakakis, S. and Rood, M. J. (1994), *The  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system: comparison of deliquescence humidities measured in the field and estimated from laboratory measurements and thermodynamic modeling.* Tellus 46B, 1-15.

Langner, J. and Rodhe, H. (1991), *A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle.* J. atmos. Chem. 13, 225-263.

Leaitch, W. R., G. A. Isaac, J. W. Strapp, C. M. Banic, and H. A. Wiebe (1992) *The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: Observations and climatic implications,* J. Geophys. Res. 97, 2463.

Liao, H. and Seinfeld, J.H., (1997) *Effect of Clouds on Direct Aerosol Radiative Forcing of Climate,* J. Aerosol Sci. Vol. 28, Suppl.1, pp. S425-S426.

Liss, P.S., Slater, P.G., (1974) *Flux of gases across the air-sea interface.* Nature 247, 181-184.

Lovelock, J.E., (1974) *CS<sub>2</sub> and the natural sulphur cycle,* Nature 248, 625-662.

Maahs, H. (1982) *Sulfur dioxide/water equilibria between 0° and 50°C. An examination of data at low concentrations.* Heterogeneous Atmospheric Chemistry, Am. Geophys. Union. PP. 187-195.

Margitan, J.J. (1984) *Mechanism of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide. Catalysis by hydroxyl radicals.* J. Phys. Chem. 88, 3314-3318.

McCormick, M. P., Hamill, P., Pepin, T. J., Chu, W. P., Swissler, T. J. and McMaster, L. R. (1979) *Satellite studies of the stratospheric aerosol.* Bull. Am. Meteorol. Soc. 60, 1038-1046.

Mitchell, J. F. B., Johns, T. C., Gregory, J. M. and Tett, S. F. B. (1995) *Climate response to increasing levels of greenhouse gases and sulphate aerosols.* Nature 376, 501-504.

Mohnen, V. A. and Kadlecek, J. A., (1989) *Cloud chemistry research at Whiteface Mountain.* Tellus 41B, 79.

Myhre, G., Myhre, A., Stordal, F., (2001) *Historical evolution of radiative forcing of climate,* Atmospheric Environment 35, pp. 2361-2373.

Mylona, S., (1996) *Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions.* Tellus 48B, 662-689.

Nemesure, S., Wagener, R. and Schwartz, S. E. (1995) *Direct shortwave forcing of climate by anthropogenic sulfate aerosol: sensitivity to particle size, composition, and relative humidity.* J. geophys. Res. 100, 26,105-26,116.

Olivier, J.G.J., Bouwman, A.F., Van der Maas, C.W.M., Berdowski, J.J.M, Veldt, C., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J., Haverlag, J.L. (1996) *Description of EDGAR Version 2.0.*, RIVM, Bilthoven, RIVM report nr. 771060 002. (TNO MEP report nr. R96/119).

Ouimette, J. R. and Flagan, R. C. (1982) *The extinction coefficient of multicomponent aerosols.* Atmos. Envir. 16, 2405-2419.

Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), (2001) *Cambio Climático 2001: Informe de Síntesis, Resumen Técnico*, Cambridge.

Penner, J. E., Charlson, R. J., Hales, J. M., Laulainen, N., Leifer, R., Novakov, T., Ogren, J., Radke, L. F., Schwartz, S. E. and Travis, L. (1994) *Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols.* Bull. Am. Meteorol. Soc. 75, 375400.

Penner, J. E., Dickinson, R. E and O'Neill, C. A. (1992) *Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget.* Science 256, 1432-1433.

Penner, J. E., Eddleman H.E., and Novakov, T., (1993) *Towards the development of a global inventory of black carbon emissions,* Atmospheric Environment, 27A, 1277-1295.

Pilinis, C., Pandis, S. N. and Seinfeld, J. H. (1995) *Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition.* J. geophys. Res. 100, 18739-18754.

Pruppacher, H.R., Klett, J.D. (1978) *Microphysics of Clouds and Precipitation.* Reidel, Dordrecht.

Radke, L.F., J.A. Coakley, and M.D. King, *Direct and remote sensing observations of the effects of ships on clouds,* Science, 246, 1146-1149, 1989.

Rao, C. R. N., Stowe, L. L., McClain, E. P. and Sapper, J. (1988) *Development and application of aerosol remote sensing with AVHRR data from the NOAA satellites.* In *Aerosols and Climate* (Edited by Hobbs, P. V. and McCormick, M. P.), pp. 69-79. Deepak Publishing, Hampton, VA.

Rhee, J.-S. and P. K. Dasgupta., (1985) *The second dissociation constant of SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.* J. Phys. Chem. 89, 1799-1804

Rood, M. J., Shaw, M. A., Larson, T. V. and Covert, D. S. (1989) *Ubiquitous nature of ambient metastable aerosol.* Nature 337, 537-539.

Russell, P. B., Livingston, J. M. and Uthe, E. E. (1979) *Aerosol-induced albedo change: measurement and modeling of an incident.* J. atmos. Sci. 36, 1587-1608.

Saxena, V.K., Yu, S., (1998) *Searching for a regional fingerprint of aerosol radiative forcing in the southeastern US.* Geophysical Research Letters 25, 2833-2836.

- Shaw, G.E., (1983) *Bio-controlled thermostasis involving the sulphur cycle*. Climatic Change 5, 297-303.
- Schult, I., Feichter, J., Cooke, W.F., (1997) *Effect of black carbon and sulfate aerosols on the global radiation budget*. Journal of Geophysical Research 102, 30107-30117.
- Schwartz, S. E. (1989) *Acid deposition: unraveling a regional phenomenon*. Science 243, 753-763.
- Schwartz, S. E., (1996) *The Whitehouse effect-shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview*, J. Aerosol Sci. Vol. 27, No. 3, pp. 359-382.
- Schwartz, S. E. and Slingo, A. (1995) *Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols*. In *Clouds, Chemistry and Climate-Proceedings of NATO Advanced Research Workshop* (Edited by Crutzen, P. and Ramanathan, V.), Springer, Heidelberg (in press).
- Smith, S. J., Pitcher, H., Wigley, T.M.L., (2001) *Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions*, Global and Planetary Change 29, 99-119.
- Sokolik, I. N., Andronova, A. V. and Johnson, T. C. (1993) *Complex refractive index of atmospheric dust aerosols*, Atmos. Environ. 27A, 2495.
- Spiro, P.A., Jacob, D.J., Logan, J.A. et al., (1992) *Global inventory of sulfur emissions with a 1x1° resolution*. Journal of Geophysical Research, 97, 6023-6036.
- Stockwell, W.R., J. Calvert. (1983) *The mechanism of NO<sub>3</sub> and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere*, J. Geophys. Res., 88, 6673-6682.
- Summers, P. W. and Young, J. W. S. (1987) *The 'airshed' or 'atmospheric region of influence' for the Great Lakes basin*. Presented at the Int. Joint Commission Symp. "Towards Integrated Monitoring-A Great Lakes Perspective", 18th November 1987, Toledo, OH.
- Tang, I. N. and Munkelwitz, H. R. (1991) *Simultaneous determination of refractive index and density of an evaporating aqueous solution droplet*. Aerosol Sci. Technol. 15, 201-207.
- Tang, I. N. and Munkelwitz, H. R. (1994) *Water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfate and nitrate droplets of atmospheric importance*. J. geophys. Res. 99, 18,801-18,808.
- Taylor, K. E. and Penner, J. E. (1994) *Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases*. Nature 369, 734-737.
- US Environmental Protection Agency, USEPA, (1996) *National Air Pollutant Emission Trends, 1900-1995*. EPA-454/R-96-007, Washington, DC.
- Vergaz, R. B., (2001) *Caracterización de los aerosoles atmosféricos*, Óptica Pura y Aplicada, vol. 34, P. 57-82.

Watts, S. F., (2000) *The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide*, Atmospheric Environment 34 761-779.

Wayne, R. P., (2003) *Chemistry of Atmospheres: An introduction to the chemistry of the atmospheres of earth, the planets, and their satellites*. Oxford University Press.

Webster, M.D., Babiker, M., (2002) Mayer, M., Reilly, J.M., Harnisch, J., Hyman, R., Sarofim, M.C., Wang, C., *Uncertainty in emissions projections for climate models*, Atmospheric Environment 36, 3659-3670.

West, J.J., Pilinis, C., Nenes, A., Pandis, S.N., (1998) *Marginal direct climate forcing by atmospheric aerosols*, Atmospheric Environment 32, 2531-2542.

Whelpdale, D. M., Eliassen, A., Galloway, J. N., Dovland, H. and Miller, J. M., (1988) *The transatlantic transport of sulfur*, Tellus 40B, 1-15.

Wilson, C., Hirst, D.M., (1996). *Kinetics of the gas phase oxidation of reduced sulfur compounds*. Progression Reaction Kinetics 21, 69-132.

Wiscombe, W. J. and Grams, G. W. (1976) *The backscattered fraction in two-stream approximations*. J. atmos. Sci. 33, 244-2451.

Yin, F., Grosjean, D., Seinfeld, J.H., (1990a) *Photo-oxidation of DMS and DMDS: I mechanism development*. Journal of Atmospheric Chemistry 11, 309-364.

Yoram, J. Kaufman, D. Tanré, O. Boucher, (2002) *A satellite view of aerosols in the climate system*, Nature 419, 215-223.

Yu, S., Zender, C. S., Saxena, V.K., (2001) *Direct radiative forcing and atmospheric absorption by boundary layer aerosols in the southeastern US: model estimates on the basis of new observations*, Atmospheric Environment 35, pp. 3967-3977.