



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DETERMINACIÓN DE LA COLUMNA DE METANO EN LA ZONA METROPOLITANA  
DEL VALLE DE MÉXICO UTILIZANDO  
ESPECTROSCOPÍA EN EL INFRARROJO POR TRANSFORMADAS DE FOURIER

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:  
ALEJANDRO BEZANILLA MORLOT

TUTOR  
MICHEL GRUTTER DE LA MORA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA TIERRA

MÉXICO, D. F. JUNIO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	4
<b>1.1. Motivación.</b>	5
<b>1.2. Hipótesis.</b>	6
<b>1.3. Objetivos.</b>	6
<b>1.4. Metas específicas</b>	6
<b>2. METANO EN LA ATMÓSFERA.</b>	7
<b>2.1. Importancia.</b>	7
<b>2.2. Fuentes y sumideros.</b>	8
<b>2.2.1. Fuentes naturales.</b>	8
<b>2.2.2. Fuentes antropogénicas.</b>	10
<b>2.2.3. Sumideros.</b>	12
<b>2.3. Detección en la atmósfera desde satélite</b>	13
<b>3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.</b>	15
<b>3.1. Historia de la técnica.</b>	16
<b>3.2. Espectrómetros Dispersivos.</b>	17
<b>3.2.1. Fuentes de radiación.</b>	18
<b>3.2.2. Detectores utilizados en el infrarrojo.</b>	18
<b>3.3. Espectrómetros FTIR.</b>	19
<b>3.3.1. Interferómetro de Michelson.</b>	20
<b>3.3.2. Ventajas de los espectrómetros FT-IR sobre los dispersivos.</b>	21
<b>4. DISEÑO EXPERIMENTAL.</b>	24
<b>4.1. Espectrómetro VERTEX 80.</b>	25
<b>4.2. Domo.</b>	26
<b>4.3. Rastreador solar.</b>	26
<b>4.4. Automatización y operación.</b>	28
<b>4.5. Control de calidad.</b>	30
<b>5. ANÁLISIS DE DATOS.</b>	32
<b>5.1. Redes internacionales de espectroscopía FT-IR de superficie.</b>	32
<b>5.1.1. TCCON.</b>	32
<b>5.1.2. NDACC-IRWG.</b>	33
<b>5.2. Teoría de inversión aplicada al caso de estudio.</b>	36
<b>5.3. Códigos de recuperación más utilizados.</b>	45
<b>5.3.1. GFIT.</b>	45
<b>5.3.2. PROFFIT.</b>	46
<b>5.3.3. SFIT2.</b>	47

<b>5.4. Mediciones y procesamiento.</b>	.....	47
<b>5.4.1. Mediciones.</b>	.....	48
<b>5.4.2. Esquemas de recuperación</b>	.....	49
<b>5.4.3. Procesamiento.</b>	.....	50
<b>6. RESULTADOS.</b>	.....	51
<b>7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</b>	.....	57
<b>8. REFERENCIAS.</b>	.....	59

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los problemas más debatidos tanto en el ambiente científico como político es el cambio climático. Se han realizado un gran número de estudios para corroborar la magnitud de este cambio y para conocer cuánto y cómo nos afectarán estos impactos a corto y a largo plazo. También se ha hecho un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica para poner los resultados obtenidos al alcance de todos y en especial de los tomadores de decisiones a nivel gubernamental, porque son éstos quienes deben trazar políticas para disminuir el cambio climático y de ser posible mitigar los efectos que ya comienzan a verse como consecuencia del mismo.

Un lugar muy importante en este fenómeno lo ocupan las emisiones de los gases de efecto invernadero, que son en gran medida responsables del calentamiento global. Al observar las concentraciones presentes hoy en la atmósfera de algunos de estos gases se pone en evidencia dicho cambio. Entre los gases de efecto invernadero, uno de los más importantes es el metano ( $\text{CH}_4$ ). Este gas ha aumentado considerablemente su concentración en la atmósfera desde el período previo a la revolución industrial. El metano es emitido a la atmósfera por fuentes naturales y también por actividades realizadas por el hombre.

Otro motivo por el cual este gas ha sido objeto de interés, recientemente, es debido a que posee un tiempo de vida medio en la atmósfera relativamente pequeño, comparado con otros gases de efecto invernadero. Esto quiere decir, que si se redujera la emisión del mismo, el efecto provocado por dicha reducción se observaría en menos tiempo que si se redujeran las emisiones de un gas con un tiempo de vida mayor.

En este trabajo de investigación, se desarrolló una metodología para medir los cambios en la concentración atmosférica del metano con un espectrómetro infrarrojo, usando la luz solar como fuente de radiación. El método empleado nos brinda la posibilidad de determinar el valor de la columna total de este gas, esto es, desde la superficie hasta el tope de la atmósfera. Esta técnica de percepción remota se diferencia de otros métodos empleados, como son las mediciones realizadas por instrumentos en superficie y muestras de aire tomadas en algunos sitios de interés, que son llevadas luego a laboratorios para su posterior análisis, que aunque brindan valores exactos, contienen información que se limita al área o lugar de muestreo sin brindar información sobre las capas de la atmósfera que están por encima de los lugares donde se tomaron las mediciones.

La determinación de columnas totales de gases obtenidas a partir de la espectroscopía infrarroja de absorción solar es una técnica que a pesar de que lleva algún tiempo en uso, ha continuado su desarrollo en los últimos años. Esta técnica hoy en día, es utilizada por redes globales de monitoreo que cuentan con equipos de alta resolución que además de brindar valiosos datos sobre la composición actual de la atmósfera, son utilizados para validar las mediciones realizadas por espectrómetros que se encuentran a bordo de plataformas satelitales. Las mediciones desde el espacio, a su vez, son de gran importancia ya que brindan información global del planeta. De no contar con estas poderosas plataformas de medición, solo sería posible conocer la composición de los sitios en los cuales se

encuentran instalados estos instrumentos en superficie, dejando sin información una gran parte del planeta.

Los equipos fueron instalados en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, que se encuentra en el Campus de la Universidad Autónoma Nacional de México (CCA – UNAM, 19.3262 ° N, 99.1761 ° O y 2260 m. a. n. m.). Las observaciones y los datos utilizados para este trabajo abarcan desde Junio de 2010 hasta diciembre de 2013.

En el capítulo 2 se presentan algunos datos sobre el metano. Se dan algunos valores que evidencian que el aumento de la concentración de este gas atmosférico se debe a un desbalance entre las fuentes y los sumideros; además analizando las cifras de emisión se pone de manifiesto que gran parte de este desbalance se debe al aumento de las emisiones antropogénicas.

En el capítulo 3 se brinda una breve introducción a la espectroscopía infrarroja, sus inicios y los tipos de instrumentos que se emplean y sus componentes. En el capítulo 4 se describe el diseño experimental, el proceso de instalación y puesta en funcionamiento del instrumento. También se explican los procesos de automatización de las mediciones que se realizaron.

En el capítulo 5 se da una breve descripción sobre dos importantes redes de monitoreo a nivel global que utilizan mediciones de absorción solar. Se describe brevemente el método de inversión aplicado a la recuperación de perfiles atmosféricos y se mencionan los códigos de recuperación más utilizados con este fin. Al final de este capítulo se describe el proceso seguido para la recuperación de las columnas de metano. En el capítulo 6 se discuten los resultados obtenidos.

### **1.1. Motivación**

El metano tiene una amplia variedad de fuentes que contribuyen a su alta variabilidad en la atmósfera. Este gas desempeña un importante papel en el calentamiento global y la química atmosférica, por lo que es importante estudiarlo. En una zona urbana como la Ciudad de México, existe escasez de información sobre la variabilidad de los gases de efecto invernadero y la magnitud de sus fuentes. Como primer paso para proveer datos sobre la concentración en la columna vertical del metano, nos propusimos la tarea de utilizar esta técnica para analizarlo. Que el sitio donde se realizarán estas mediciones se encuentre dentro de una megaciudad en la cual existen numerosas fuentes de emisión de este gas y donde no se han realizado mediciones continuas, resulta de gran beneficio para conocer su abundancia y variabilidad.

La recuperación de columnas totales y perfiles atmosféricos a partir de mediciones de absorción solar desde la superficie utilizando espectrómetros en el infrarrojo por transformadas de Fourier (o FTIR, por sus siglas en inglés), es una técnica que se ha aplicado con mucho éxito en el estudio de gases traza. Esta metodología nos permite tener conocimientos de todas las capas de la atmósfera y tiene la ventaja de que con las mismas mediciones realizadas se pueden analizar todos los gases que absorben en el infrarrojo, entre los que se encuentran los gases de efecto invernadero.

## **1.2. Hipótesis**

En los inventarios de gases de efecto invernadero disponibles para la zona metropolitana del Valle de México (ZMVM), se le atribuye un porcentaje muy alto en la emisión de metano a los rellenos sanitarios, específicamente, más de un 97% en el caso del inventario para el año 2006 y un 92% para el del 2012. Consideramos que existen varias fuentes no cuantizadas y el porcentaje atribuido a los rellenos sanitarios está por lo tanto demasiado alto. Esto se debe en parte a la falta de estudios y mediciones. Creemos que es necesario realizar estudios e incluir otras fuentes en las emisiones, como por ejemplo, las emisiones por área en las aguas residuales (aguas negras) y el transporte y distribución de gas natural para uso doméstico e industrial.

Se plantea la hipótesis de que la técnica de medición propuesta en este estudio detectará con éxito la variabilidad del metano en la columna vertical y brindará información que podrá ayudar a identificar eventos extremos y posibles fuentes de emisión.

## **1.3. Objetivos**

- Determinar el valor de la columna de metano utilizando espectroscopía por transformadas de Fourier a partir de las mediciones de absorción solar en el infrarrojo realizadas con un nuevo instrumento.
- Observar como varía el valor de la columna a lo largo del año, para ver si es posible apreciar algún comportamiento cíclico en la concentración de este gas utilizando las mediciones realizadas, teniendo en cuenta que el sitio de medición se encuentra dentro de una megaciudad.

## **1.4. Metas específicas**

- Instalación y puesta en funcionamiento de un nuevo espectrómetro en el infrarrojo, para lo cual es necesario:
  - Adquisición e instalación de un domo
  - Construcción de un rastreador solar
  - Construcción de un sistema para dispensar nitrógeno líquido
- Adaptación del código SFIT2 v4.003 para la recuperación de las columnas de metano a partir de las mediciones de absorción solar realizadas por el nuevo instrumento.
- Implementación de un proceso de control de calidad para eliminar los espectros tomados con nubes, ya que éstos no pueden utilizarse en la recuperación.
- Obtención de los valores de columna total de metano y observar si es apreciable algún ciclo anual partiendo de las observaciones realizadas.

## 2. METANO EN LA ATMÓSFERA

### 2.1. Importancia

El metano (CH<sub>4</sub>) es el alcano de cadena más sencilla. A presión y temperaturas atmosféricas es un gas incoloro, inodoro e insípido y poco soluble en agua, su temperatura de fusión es – 183° C y la de ebullición es de – 161.5° C. Su origen es natural así como también es generado debido a la acción del hombre. Es un gas de efecto invernadero (GEI) de gran importancia, solo superado por el CO<sub>2</sub> por su aumento y contribución al cambio climático. Esto se debe a que posee un potencial de calentamiento global 28 veces mayor que el del CO<sub>2</sub> (considerando un período de 100 años). El forzamiento radiativo directo de este gas es de 0.53W/m<sup>2</sup>, representando el 20% del total de los GEI con origen antropogénico.

**Tabla 1.** Características de algunos de los gases de efecto invernadero (IPCC 2013)

Variable	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	HFC-23	CF <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>
Concentración en 1750	278ppm	722 ppb	270 ppb	0	34.7 ppt	0
Concentración en 2011	391ppm	1803 ppb	324 ppb	24.0 ppt	79.0 ppt	7.29 ppt
Incremento porcentual	40 %	150 %	20 %	-	127 %	-
Tiempo de vida en la atmósfera (años)	5-200	12.4	121	222	50000	10000
Forzamiento radiativo (W/m <sup>2</sup> )	1.82	0.53	0.15	0.002	0.003	0.002
Potencial de calentamiento Global(100 años)	1	28	265	12400	6630	23500

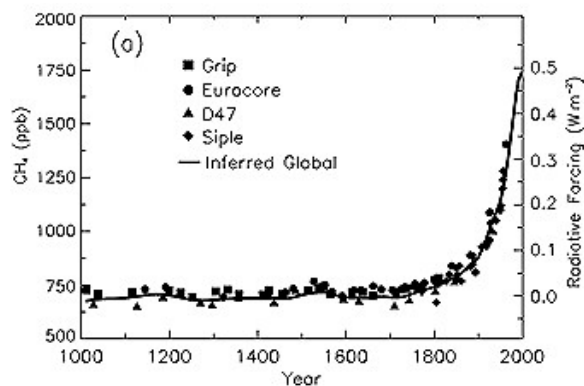
Las fuentes del metano son diversas y pueden ser tanto de origen natural como de origen antropogénico. El mayor problema es que ni las fuentes, ni sus aportes individuales, están bien determinadas lo cual resulta en incertidumbres grandes en las emisiones globales.

De acuerdo a estudios y mediciones realizados, la concentración del CH<sub>4</sub> en los dos últimos siglos se ha incrementado notablemente. La concentración media actual (2014) es de 1803 ppb (IPCC 2013). Si comparamos esta cifra con la media de 722 ppb registrada en 1750 (fecha que se ha tomado como referencia para el comienzo del proceso de industrialización), vemos que el incremento alcanzado es de un 150 %.

En los últimos años las concentraciones de metano han presentado varias fluctuaciones (Simpson et al, 2002). Luego de casi una década en la cual se mantuvieron prácticamente sin aumentar, desde los últimos años de la década de los 90's (la concentración de CH<sub>4</sub> se mantuvo casi constante desde 1999 hasta 2006); las mediciones muestran un renovado incremento de las concentraciones de metano desde el 2007, mostrando un aumento promedio de 6 ppb/año entre el 2007 y el 2011 (IPCC 2013). Un gran número de estudios han evidenciado que el gran incremento en la concentración de CH<sub>4</sub> en la atmósfera



es causado por las emisiones antropogénicas y que hay un desequilibrio entre las fuentes y los sumideros. Se calcula que se emiten globalmente 598 Mt (millones de toneladas) de metano al año y se remueven de la atmósfera 576 Mt, debido al desequilibrio entre las fuentes y los sumideros quedan en la atmósfera alrededor de 22 Mt cada año (Christian et al, 2005).



**Figura 1.** Cambio en la cantidad de CH<sub>4</sub> (fracción molar en ppb = 10<sup>-9</sup>) determinada a partir de muestras de núcleos de hielo y de aire de los últimos 1 000 años. La fuerza radiante, aproximada por una escala lineal desde la era preindustrial, está representada en el eje de la derecha (IPCC TAR WG1 2001).

## 2.2. Fuentes y sumideros

Como se mencionó anteriormente, las fuentes de metano son tanto naturales como antropogénicas por lo que para su análisis es preferible separarlas en esas dos clasificaciones. Según estudios realizados (Freibauer, 2002), aproximadamente el 70 % de las emisiones corresponden a las emisiones antropogénicas y el 30 % restante proviene de fuentes naturales. Algunos autores dividen la emisión de metano entre fuentes naturales y antropogénicas en un 40 y 60 %, respectivamente.

### 2.2.1. Fuentes naturales

Las principales fuentes naturales de metano son los humedales, las termitas y los océanos. Los humedales constituyen la fuente más importante, aportando alrededor del 76% de las emisiones de origen natural de este gas (Lelieveld et al., 1998). En los humedales, el metano es producido por las poblaciones de bacterias metanogénicas, a través del proceso de descomposición de la materia orgánica cubierta por el agua en un ambiente con poco oxígeno. Dado que el proceso involucra la acción de bacterias, la tasa de producción de metano tiene una fuerte dependencia con la temperatura, alcanzándose su máxima producción entre los 37 y 45 °C. Por este motivo, es muy probable que el

calentamiento global aumente la tasa de producción de metano de los humedales, incrementando la concentración de este gas en la atmósfera.

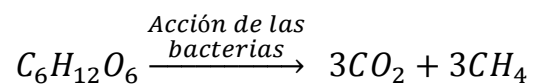
El metano también es producido por el proceso digestivo de las termitas, las cuales generan alrededor del 13% de las emisiones naturales. Es muy probable, que este valor no varíe, pues pese a la gran cantidad de biomasa que produce la deforestación, las poblaciones de termitas no tienden a expandirse. La emisión de metano de las termitas debe tratarse como una fuente significativa, pero dado su probable valor constante, deben ser consideradas más bien como una fuente de fondo.

Los océanos contribuyen con el 6% de las emisiones globales de metano de origen natural. Tal producción tiene una dependencia espacial, ya que gran parte de la producción proviene de sedimentos marinos que son particularmente ricos en nutrientes como los estuarios. En la emisión del gas metano de los océanos, existe una componente antropogénica, relacionado con el aumento de la población de bacterias, este incremento es consecuencia de los altos niveles de nutrientes que son arrastrados desde tierras de cultivos agrícolas en las que se utilizan fertilizantes y de afluentes en los cuales se vierten residuos de tratamiento de desperdicios.

Recientemente se ha descubierto que también las hojas vivas de los árboles y de las plantas emiten metano. El porcentaje de este tipo de emisión con respecto a las emisiones totales de metano puede ser importante: entre un 10% y un 30% de lo que se emite globalmente. Las regiones de bosques tropicales realizan la mayor contribución, aportando entre 40 y 160 millones de toneladas (Keppler, 2006). Otros cálculos rebajan mucho estas cifras y las estiman entre 10 y 60 millones de toneladas. El debate está aún abierto, y se complica por el hecho de que algunas plantas parecen emitir hasta 4.000 veces más que otras (Schiermeier, 2006).

#### **Acción de las bacterias**

Hay dos clases de bacterias que participan en el ciclo del metano, las bacterias metanogénicas y las bacterias metanotróficas. Las bacterias metanogénicas generan metano descomponiendo la materia orgánica en ausencia de oxígeno (ambientes con poco  $O_2$ ) liberando  $CO_2$  y  $CH_4$  en el proceso, el cual transcurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



Las bacterias metanotróficas oxidan el metano a dióxido de carbono. Existen dos tipos de bacterias metanotróficas, las bacterias de oxidación de baja afinidad, que oxidan el metano que se encuentra en altas concentraciones. Estas usualmente se encuentran próximas a una población de bacterias metanogénicas. El segundo tipo de bacterias metanotróficas, se denominan de oxidación de alta

afinidad, las cuales pueden oxidar el metano que se encuentra en bajas concentraciones, similares a las concentraciones atmosféricas.

### **Hidratos de metano**

Una gran cantidad de metano se encuentra almacenada en los hidratos de metano (mezclas de hielo y metano) que son estables a altas presiones y bajas temperaturas. Estos se encuentran en los suelos de los océanos o en las capas más profundas de los suelos permafrost. Las estimaciones de estos recursos están en torno a 10 000 PgC (1Petagramo C = PgC =  $1 \times 10^{15}$  g = bio toneladas), que es aproximadamente el doble de la cantidad de combustible fósil ordinario (petróleo, gas, carbón) que hay en la Tierra. Durante los últimos 400 000 años (según los datos de los núcleos de hielo de Vostok) no ha habido indicios de grandes liberaciones de estos recursos. Sin embargo, no se puede asegurar que durante los próximos siglos el aumento de la temperatura de la superficie no produzca la descomposición de los hidratos de metano contribuyendo así al efecto invernadero. Los hidratos de metano son estables a una temperatura alrededor de 0 °C, pero a grandes presiones pueden ser estable incluso a 18 °C. Un litro de hidrato de metano en estado sólido contiene como promedio 168 litros de metano gaseoso.

#### **2.2.2. Fuentes antropogénicas**

Alrededor del 70% de las emisiones de este gas están relacionadas a actividades humanas. Entre estas actividades se encuentran la quema y explotación de los combustibles fósiles, la agricultura, los rellenos sanitarios y la quema de biomasa, entre otros. Las emisiones de metano generadas por la industria de los combustibles fósiles (extracción, transportación y procesos de refinación), son la mayor fuente antropogénica y se estiman entre 80 y 100 Mt por año, constituyendo alrededor del 20% de las emisiones globales. La mayor fuente de metano relacionada a los combustibles fósiles, es la liberación del gas natural de las minas de carbón y las fugas de las líneas de distribución para el procesamiento (Kort et al. 2014). Bolsas de gas natural que se encuentran atrapadas entre capas de carbón durante la formación de estos yacimientos, y metano que se encuentra dentro del mismo carbón son liberados cuando el carbón es extraído. El gas natural es en realidad una mezcla de gases que son hidrocarburos de cadena corta, el 80% de esta mezcla le corresponde al metano.

El sector agrícola también genera emisiones importantes de este gas. De este sector las mayores emisiones se generan en la cría de ganado y en el cultivo del arroz (Nayak et al, 2006). Los arrozales son básicamente humedales hechos por el hombre, se caracterizan por un alto contenido de humedad, poco oxígeno y por altos sustratos orgánicos y contenidos de nutrientes, por lo tanto constituyen condiciones ideales para las bacterias metanogénicas, generando importantes emisiones de metano, las cuales han sido estimadas en 40 Mt por año. Alrededor del 90% de la emisión generada por estas bacterias es absorbida por poblaciones de bacterias metanotróficas, las cuales lo convierten en CO<sub>2</sub>, el 10 % restante escapa a la atmósfera. Según algunas estimaciones, a la producción de 1 Kg de arroz le correspondería 100 g de emisión de metano.

El metano también es producido como parte del proceso digestivo de los rumiantes, como el ganado, las

ovejas y las cabras (Flessa et al, 2002). Bacterias en el interior del estómago de los rumiantes, participan en la descomposición de los alimentos del proceso digestivo, ya que las enzimas del estómago de estos animales son insuficientes para descomponer las plantas. La labor realizada por estas bacterias genera metano y dióxido de carbono entre otros productos gaseosos. El incremento global de la población, unido a los altos estándares de vida ha provocado un incremento en el número de cabezas de ganado, y consecuentemente de las emisiones de metano. Las emisiones de este gas relacionado con este sector, se estiman entre las 50 y 100 Mt por año, lo cual representa el 16 % de las emisiones globales.

Los vertederos o rellenos sanitarios también crean un ambiente en el cual las bacterias metanogénicas pueden descomponer los desperdicios orgánicos. Aproximadamente del 40 al 60 % del gas generado en los vertederos es metano, el resto es principalmente CO<sub>2</sub> y otros gases trazas. La cantidad de metano liberado a la atmósfera en los vertederos depende de las características y diseño de los mismos, por ejemplo, los vertederos modernos utilizan revestimientos impermeables y capas de nivelación que controlan el movimiento de los gases, y de esta manera son colectados. Cabe destacar, que actualmente los mejores recubiertos solo logran una efectividad de colección del 85 %, el 15 % restante escapa a la atmósfera.

Otra fuente que debe tenerse en cuenta son los desechos líquidos generados por las ciudades: las aguas albañales o aguas negras. En algunas ciudades estas aguas son procesadas en plantas de tratamiento, pero en otras sencillamente se incorporan al sistema de drenaje de la ciudad. Estudios recientes, realizados en un gran centro urbano de los USA (Wunch, 2009) han arrojado que es posible que las fuentes urbanas de emisión de CH<sub>4</sub> sean sustancialmente mayores de lo que se había estimado.

Por quema de biomasa se liberan a la atmósfera alrededor de 40 Mt de metano por año, lo cual representa alrededor del 10 % de las emisiones globales. La quema de biomasa tiene como producto principal el CO<sub>2</sub>, pero si la combustión no es completa, se liberan metano y otros compuestos orgánicos volátiles. La cantidad de metano que se libere dependerá de lo incompleta que sea la combustión y del contenido de carbón del combustible.

**Tabla 2.** Fuentes de metano (emisiones globales por año) según otras dos fuentes (IPCC Third Assesment Report)

Fuentes	Emisiones [Tg CH <sub>4</sub> / año] (Hein et al., 1997)	Emisiones [Tg CH <sub>4</sub> / año] (Lelieveld et al., 1998)
Tierras húmedas y arrozales	325 *	225
Sector de la energía	97	110
Rumiantes	90 **	115
Vertederos	35	40
Combustión de biomasa	40	40
Otras	-	70
Total	587	600

\* humedales + cultivo de arroz ( 237 + 88 )

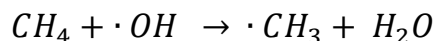
\*\* incluye tratamiento de desperdicios

### 2.2.3. Sumideros

El metano es removido en diferentes regiones de la atmósfera, por varios procesos, los cuales lo transforman en gases menos dañinos. Los procesos más importantes son la oxidación troposférica, la oxidación estratosférica y la absorción de los suelos. Debido a que la atmósfera disminuye su densidad con la altura, alrededor del 75 % de la atmósfera está contenido en la tropósfera y por lo tanto en esta capa se encuentra el mayor por ciento del metano.

#### Oxidación troposférica

La oxidación del CH<sub>4</sub> en la tropósfera es el mayor sumidero de este gas, removiendo 506 Mt por año aproximadamente, de acuerdo al presupuesto global. El mecanismo de oxidación del metano que predomina es la oxidación por el radical OH.



Este radical es el responsable de la remoción de varios gases trazas, por este motivo es conocido como el “limpiador” de la atmósfera. La reacción entre el metano y el radical OH inicia una posible serie de reacciones en cadena, que producen otras especies como CO, NO<sub>2</sub> e hidropéroxido entre otras, las cuales a su vez son removidas de la atmósfera a través de otras reacciones. La tasa total de remoción de metano depende de la velocidad de la reacción inicial entre el CH<sub>4</sub> y el radical OH, lo cual a su vez depende de las concentraciones de estos en la atmósfera. Este hecho tiene dos consecuencias importantes. La primera es que la reacción entre estas dos especies tiene como resultado la remoción de ambas de la atmósfera y en la medida que la concentración del radical OH disminuya, disminuirá la razón a la que se reduce la concentración del metano. Luego el incremento de la concentración de metano provoca que la remoción del radical OH de la atmósfera sea más efectiva por lo que disminuye la velocidad de su propia remoción. La segunda consecuencia es que debido a que el OH es capaz de reaccionar con un gran número de especies en la atmósfera, el metano no es el único que provoca una reducción en su concentración. Aunque las fuentes de OH (principalmente el O<sub>3</sub>), son bastante constantes, el radical OH puede ser removido de la atmósfera a través de sus reacciones químicas con el CO, con el NO<sub>2</sub> con el HO<sub>2</sub> (hidropéroxido) y otros compuestos orgánicos volátiles. En particular la reacción entre el OH y el CO se produce muy rápido, por lo tanto ésta es una importante fuente de remoción del radical OH de la atmósfera. El incremento de las emisiones antropogénicas de CO (al igual que otros gases), unido al CO producido de la oxidación del metano puede originar una considerable reducción en la concentración del radical OH y por consiguiente disminuir la razón a la que es removido el metano de la atmósfera. En la medida en que la razón de remoción del metano de la atmósfera disminuya, el tiempo de vida del metano en la atmósfera aumentará y por consiguiente lo hará también su potencial de calentamiento global (GWP), provocando que el metano se vuelva un gas de efecto invernadero más potente.

### **Oxidación estratosférica**

Un por ciento del metano presente en la tropósfera pasa a la estratosfera, en esta capa de la atmósfera se oxidan 40 Mt de metano por año, lo que representa el 7 % del metano que se remueve globalmente. La química del metano en la estratosfera baja es similar a la que sucede en la tropósfera, el radical OH oxida el metano. En la estratosfera alta la descomposición del metano puede iniciarse por otras dos vías, por la reacción con los radicales cloros o con los átomos de oxígeno. Los átomos de cloro son producidos por la descomposición de los CFCs y los compuestos relacionados con estos debido a la alta intensidad de la radiación UV que llega a esta capa de la atmósfera. De igual manera los átomos de oxígeno son producidos por la descomposición del O<sub>3</sub> en presencia de los altos niveles de radiación UV. Cuando los átomos de cloro y oxígeno reaccionan con el CH<sub>4</sub>, inician la misma serie de reacciones en cadena que ocurre en la tropósfera, resultando en la oxidación del metano y su remoción de la atmósfera.

### **Absorción por los suelos**

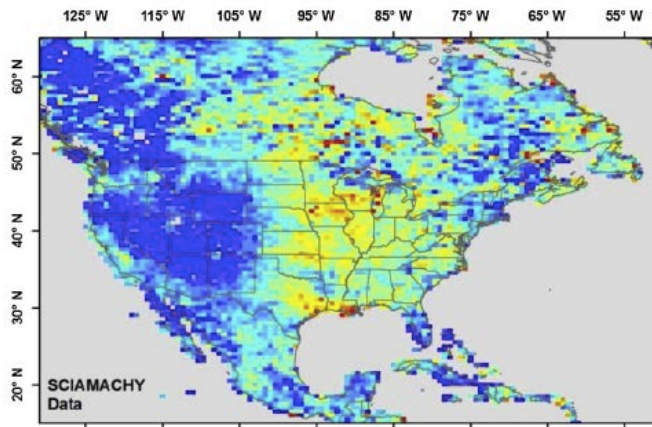
Aproximadamente 30 Mt de metano son removidos de la atmósfera debido a la absorción de los suelos. Los suelos contienen poblaciones de bacterias metanotróficas que pueden oxidar el metano por un proceso llamado "oxidación de alta afinidad". Estas bacterias consumen el metano que se encuentra en bajas concentraciones, concentraciones similares a las que presenta el metano en la atmósfera. Estas bacterias tienen preferencias por los suelos ubicados en las tierras altas, en particular por los suelos de los bosques. Las bacterias responsables de estos procesos no han sido identificadas, pero sí se conoce que la exposición de los suelos a altos niveles de concentración de amonio, conlleva a una disminución de la población de las bacterias metanotróficas, y por consiguiente a una reducción de la oxidación de metano por este mecanismo. Por lo tanto el uso de fertilizantes que contengan amonio es perjudicial para la eliminación de metano por esta vía.

Es necesario señalar que gracias a las bacterias metanotróficas que se encuentran presentes en ambientes de alta concentración de CH<sub>4</sub>, como los humedales y los campos de cultivos de arroz, no se presentan emisiones mayores de este gas en estos lugares. Algo similar ocurre en los vertederos, estas bacterias consumen hasta el 90 % del metano que generan las poblaciones de bacterias metanogénicas, reduciendo considerablemente las emisiones de estos sistemas. Debe señalarse que este 90 % que consumen las bacterias metanotróficas de estos ambientes, no está incluido en el contenido que se retira de la atmósfera debido a la absorción de los suelos.

### **2.3. Detección en la atmósfera desde satélite**

Las observaciones satelitales ofrecen una posibilidad única de restringir las emisiones de CH<sub>4</sub> a través de modelación inversa, debido a la capacidad de medir la distribución espacial a nivel global. El metano puede ser determinado a través de la medición de la radiación solar de onda corta retro-dispersada por la superficie terrestre así como de la emisión térmica de onda larga. Existen algunas misiones espaciales con la capacidad de hacer este tipo de mediciones, como por ejemplo del instrumento SCIAMACHY, el cual midió radiación retro-dispersada durante el 2003-2012 y de las cuales se determinó la columna

integrada de CH<sub>4</sub> (Frankenberg et al., 2005, 2011). La Figura 3 muestra un ejemplo de la distribución promedio de CH<sub>4</sub> en Norteamérica durante el verano del 2014.



**Figura 3.** Distribución espacial de metano en el continente Norteamericano a través de mediciones del instrumento satelital SCIAMACHY durante junio a agosto del 2004 (Streets et al 2013)

Determinaciones de CH<sub>4</sub> a través de mediciones espectrales de emisión térmica están disponibles actualmente de instrumentos como el AIRS desde el 2002 (Xiong et al., 2009, 2010), TES desde 2004 (Worden et al., 2012b), y el IASI desde el 2007 (Crevoisier et al., 2009; Razaviet al., 2009). Estos tienen sensibilidad limitada en la tropósfera baja pero son capaces de medir también durante la noche.

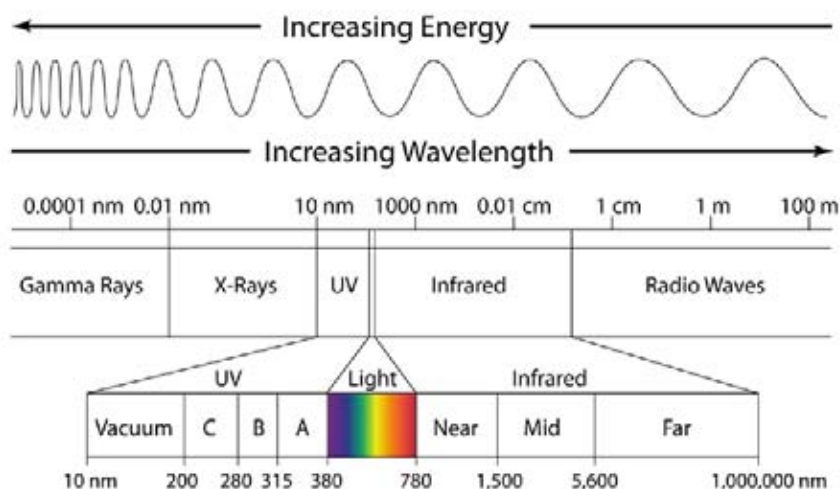
Otras misiones más recientes se han diseñado específicamente para mejorar la determinación de los gases de efecto invernadero más relevantes (CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), proveyendo mejores resultados tanto en sensibilidad como en resolución espacial. Tal es el caso del GOSAT, una misión coordinada por la agencia espacial japonesa que fue lanzada en 2009 y el OCO-2, que después de un primer lanzamiento fallido en 2012, este instrumento se encuentra orbitando y operando exitosamente desde el verano del 2014.

### 3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

La espectroscopía es la ciencia que se encarga de estudiar la interacción entre la materia y la radiación electromagnética (EM), y con la espectroscopía infrarroja se estudian las interacciones de la radiación infrarroja (IR) con las moléculas que se manifiestan como cambios en su energía vibracional y rotacional.

La radiación EM es producto de la variación periódica de los campos eléctricos y magnéticos, la onda de energía que es generada por estas variaciones se desplaza por el espacio a la velocidad de la luz, transportando energía sin necesidad de medio alguno para propagarse. La radiación EM se divide en varios tipos de radiación, atendiendo al valor de los parámetros que toman las ondas EM, como son: la frecuencia ( $f$ ), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el número de onda ( $\nu$ ) entre otros.

El espectro EM es el conjunto de valores de  $f$  o  $\lambda$  que puede tomar la radiación en un rango muy amplio. Este se divide en varias regiones en dependencia del efecto que provoca la misma en la materia. Como ejemplo de estos efectos se puede mencionar la radiación de microondas, que cambia la energía rotacional de las moléculas, efecto que es utilizado para calentar los alimentos o para transmitir información a largas distancias. La región IR se encuentra entre la región visible y la región de las microondas. Fig. 4



**Figura 4.** El espectro electromagnético  
([http://armstrongeconomics.com/armstrong\\_economics\\_blog/page/3](http://armstrongeconomics.com/armstrong_economics_blog/page/3))



A su vez la región IR que abarca desde  $14\ 000\ \text{cm}^{-1}$  ( $0.7\ \mu\text{m}$ ) hasta los  $20\ \text{cm}^{-1}$  ( $500\ \mu\text{m}$ ) se subdivide en tres regiones debido a sus aplicaciones y razones de instrumentación; infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La región del infrarrojo cercano abarca desde la región visible a  $14\ 000\ \text{cm}^{-1}$  hasta la región del infrarrojo medio a  $4000\ \text{cm}^{-1}$ , debido a que muchas especies orgánicas absorben en el infrarrojo cercano y producen muchas bandas de solapamiento, la espectroscopía de bandas individuales es casi imposible en esta región, pero si es útil para el trabajo cuantitativo, incluyendo el monitoreo de reacciones en trabajo de campo.

La región del infrarrojo medio es la región de mayor utilidad para análisis químico, cubre el rango de frecuencia que va desde  $4000\ \text{cm}^{-1}$  hasta  $500\ \text{cm}^{-1}$ . Esta región se puede subdividir en la región del grupo de frecuencias,  $4000 - 1300\ \text{cm}^{-1}$  ( $2.5 - 8.0\ \mu\text{m}$ ) y la región de las huellas espectrales  $1300 - 500\ \text{cm}^{-1}$  ( $8.0 - 20\ \mu\text{m}$ ). En la región del grupo de frecuencias las principales bandas de absorción se pueden asignar a modos vibracionales correspondientes a grupos funcionales individuales. Tanto la presencia como la ausencia de estas bandas del grupo de frecuencias son muy útiles en la caracterización de estructuras moleculares. Las bandas de absorción en la región de las huellas dactilares son el resultado de enlaces simples así como de las vibraciones del esqueleto molecular de sistemas poliatómicos. Absorciones múltiples en esta región hacen difícil la asignación de bandas individuales, pero el conjunto combinado de estas bandas es muy característico, reproducible y muy útil en la identificación de materiales cuando se comparan con espectros de referencia.

La región del infrarrojo lejano abarca desde los  $500 - 20\ \text{cm}^{-1}$ . Esta región es útil para la identificación y diferenciación de muchos minerales y colorantes.

### **3.1. Historia de la técnica**

El descubrimiento y caracterización de la radiación IR se llevó a cabo por Sir William Hersche alrededor de 1800, sin embargo, el estudio de la radiación electromagnética en la región infrarroja y su interacción con varios materiales, no se pudo desarrollar en esa época debido a la dificultad en la construcción de sistemas de detección adecuados para medir esta radiación. Hacia 1903 fue cuando se llevaron a cabo los primeros experimentos, en los cuales se realizó la medición de espectros infrarrojos. Estos fueron llevados a cabo por William W. Coblentz, quien midió con cierta exactitud espectros infrarrojos para cientos de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El potencial e interés de la espectroscopía IR para la química analítica aumentó conforme se construyeron los primeros prototipos de espectrómetros IR en el 1930. Posteriormente se registró un rápido desarrollo comercial de estos equipos impulsado por la necesidad de rápidos métodos analíticos en la industria de la goma sintética. Este desarrollo motivó una investigación más a fondo sobre las posibilidades de este campo. Luego, gracias a los avances en la electrónica que tuvieron lugar durante y después de la segunda guerra mundial y los cuales proporcionaron la tecnología de detección de termopares, se hizo posible el desarrollo de espectrofotómetros de doble haz. Para los años 50's, la espectroscopía IR se había establecido como el método analítico principal en los laboratorios académicos e industriales.

La mayoría de los instrumentos utilizados hasta 1970 estaban basados en monocromadores de prismas o de rejilla. Un gran avance en la espectroscopía IR fue la introducción de los espectrómetros infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).

A finales de 1800, Albert Michelson desarrolló un interferómetro para estudiar la velocidad de la luz. Dos años después del desarrollo de este interferómetro, Lord Rayleigh se percató de que la salida de este interferómetro se podría convertir en un espectro utilizando un procedimiento matemático que había sido desarrollado 70 años antes por un matemático francés, cuyo nombre era Jean-Baptiste J. Fourier.

Debido a lo complejo del procedimiento matemático, no fue hasta 1949 que Peter Fellegett calculó un espectro partiendo de un interferograma. Este astrónomo utilizó la espectroscopía por transformada de Fourier para aislar las débiles señales provenientes de las estrellas distantes del ruido de fondo ambiental, y al hacer esto descubrió una de las ventajas de esta técnica, más tarde referida en su honor como "multiplexado".

La aceptación de la espectroscopía FTIR fue demorada por la complejidad de los cálculos requeridos para transformar un interferograma en un espectro. En 1964, el descubrimiento del algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT) por James Cooley y John Tukey redujo el tiempo de cálculo que empleaban las primeras computadoras de varias horas a solo segundos. A pesar de esto el proceso consumía demasiado tiempo debido a que era necesario grabar el interferograma en un papel o en una tarjeta perforada y esperar a que se realizara el cálculo del espectro.

El siguiente gran avance llegó en el año 1969, cuando se desarrolló por Digilab el primer espectrómetro FTIR comercial con una minicomputadora. Por primera vez los espectroscopistas fueron capaces de ver un espectro un breve tiempo luego que fuera colectado el interferograma, de este modo tomaba menos tiempo obtener un espectro utilizando un espectrómetro FTIR que utilizando un instrumento dispersivo.

A partir de este momento y gracias al desarrollo en la ciencia de la computación y al abaratamiento de los precios, aumentó el número de espectrómetros FTIR en el mercado y se han encontrado un gran número de aplicaciones para estos equipos en todas las ramas de la ciencia y la tecnología. Además, pasaron a ser más utilizados que los equipos de dispersión, debido a las múltiples ventajas que presentan sobre estos. Los espectrómetros IR se clasifican, de acuerdo con la técnica de medición utilizada en: dispersivos y por transformada de Fourier (FTIR).

### 3.2. Espectrómetros Dispersivos

Los espectrómetros dispersivos fueron introducidos a mediados de los años 40's y han sido ampliamente utilizados desde entonces. Hasta que fueron superados en uso por los espectrómetros FT-IR. Estos equipos constan de tres componentes fundamentales: una **fuentes de radiación**, un **monocromador** y un **detector**.

El **monocromador** es un dispositivo utilizado para dispersar un amplio espectro de radiación y proveer unas series de bandas continuas y calibradas de radiación electromagnética de una determinada

longitud de onda o rango de frecuencia. Prismas o rejillas son los componentes dispersivos utilizados en conjunto con mecanismos de ranuras variables, espejos y filtros.

### 3.2.1. Fuentes de radiación

Las fuentes de radiación y los detectores que se utilizan en ambos tipos de espectrómetros son comunes, a continuación se describen algunas de las más utilizadas. Las más comunes son sólidos inertes que se calientan eléctricamente entre 1000 y 1800 °C. Entre estas se encuentran:

**Nernstglower:** está constituido de óxidos de tierras raras con forma cilíndrica de 1 a 2 mm de diámetro y unos 20 mm de largo.

**Globar:** es una varilla de carburo de Silicio de unos 50 mm de longitud y 5 mm de diámetro que se calienta a temperaturas entre 1300 y 1500, los contactos eléctricos se deben enfriar con agua para evitar la formación de un arco eléctrico.

**Bobina de Nicrom:** Es una fuente de intensidad algo menor que las dos anteriores, pero con una vida útil más larga. Es un alambre de níquel-cromo que se calienta por el paso de una corriente eléctrica. Existen alambres de rodio en el interior de cilindros de cerámica que producen emisiones similares.

El **arco de mercurio:** Se utiliza un arco de mercurio para la región espectral del FIR ( $\lambda > 50 \mu\text{m}$ ) ya que las fuentes descritas no proporcionan la energía suficiente en este rango del espectro. Consiste en vapor de Hg en un tubo de cuarzo a presiones superiores a 1 atm que al hacerle pasar una corriente eléctrica se origina una fuente de plasma que emite radiación en el IR lejano.

**Lámpara de tungsteno:** Una lámpara con filamento de tungsteno ordinaria es una fuente adecuada para la región del IR cercano de 4000 a 12800  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 a 0,78  $\mu\text{m}$ ).

### 3.2.2. Detectores utilizados en el infrarrojo

Hay tres tipos de detectores utilizados en el infrarrojo que son los más comúnmente utilizados de IR:

- 1- Detectores térmicos
- 2- Detectores piroeléctricos
- 3- Detectores fotoconductores

**Detectores térmicos:** Estos detectores tienen una respuesta que depende del efecto calorífico de la radiación y se emplean para medir todas las longitudes de onda, exceptuando las más cortas. En general hay que aislarlos de los efectos térmicos del medio circundante. Entre estos detectores los más conocidos son:

**Termopares:** Un termopar consiste en la unión de dos metales distintos como el bismuto y el antimonio. Entre las dos uniones se genera una diferencia de potencial que cambia en función

de su diferencia de temperatura. Un buen termopar es capaz de detectar diferencias de temperatura del orden de  $10^{-6}$  K.

**Bolómetros:** Un bolómetro es un tipo de termómetro de resistencia construido con bandas de metales como Pt y Ni o de un semiconductor (termistor). Estos detectores presentan un cambio de resistencia con la temperatura. Se usan menos que otros detectores para el IR medio.

**Detectores piroeléctricos:** Estos detectores se construyen con láminas cristalinas de materiales piroeléctricos que son aislantes con propiedades térmicas y eléctricas especiales. En IR el material piroeléctrico más usado es el sulfato de Triglicina (normalmente deuterado o con parte de la glicina sustituida por la alanina).

En las sustancias piroeléctricas cuando se le aplica un campo eléctrico, ocurre una polarización eléctrica cuya magnitud es función de la constante dieléctrica del material y que se mantiene, aún después de eliminar el campo. Con otros materiales al eliminar el campo, la polarización inducida baja a cero. Así, al colocar un cristal piroeléctrico entre dos electrodos se produce una capacitancia que depende de la temperatura. La radiación IR incide sobre el detector y cambia la temperatura lo que altera la distribución de carga en el cristal y se detecta como una corriente en un circuito eléctrico externo conectado a las dos caras del condensador. La magnitud de esta corriente es proporcional al área de la superficie del cristal y a la velocidad del cambio de polarización con la temperatura.

Los detectores piroeléctricos tienen una respuesta lo suficientemente rápida como para seguir las variaciones en un interferómetro FTIR.

**Detectores fotoconductores:** Para este tipo de detectores uno de los materiales más utilizados es telurio de cadmio y mercurio (MCT), generalmente se sellan en una cámara al vacío para protegerlo de la atmósfera. En estos materiales la absorción de radiación disminuye su resistencia eléctrica. En general se coloca en serie un fotoconductor, una fuente de voltaje y una resistencia y la caída de voltaje a través de la resistencia es una medida de la potencia del haz de radiación.

Los detectores de sulfuro de Pb son muy usados en la región espectral del IR cercano de  $10.000$  a  $333$   $\text{cm}^{-1}$ . Pueden funcionar a temperatura ambiente. Los de telurio de cadmio y mercurio se usan para el IR medio y lejano y se deben enfriar con nitrógeno líquido ( $77$  K). Este último detector ofrece una respuesta superior a los piroeléctricos y se usan en los equipos FTIR.

### 3.3. Espectrómetros FTIR

Los espectrómetros FTIR han sustituido a los equipos dispersivos para casi todas las aplicaciones debido a su velocidad y sensibilidad superiores, entre otras ventajas. Estos han ampliado grandemente las capacidades de la espectroscopía infrarroja y han sido aplicados a un gran número de áreas que son muy difíciles o imposibles de analizar con instrumentos dispersivos. En lugar de ver cada componente de frecuencia secuencialmente como se haría en un equipo dispersivo, se analizan todas las frecuencias simultáneamente.

Hay tres componentes básicos en un equipo FTIR: la **fente de radiación**, el **interferómetro** y el **detector**. Los mismos tipos de fuentes de radiación son utilizados en los dos tipos de instrumentos, sin embargo, las fuentes de radiación en los instrumentos FTIR a menudo están enfriadas por agua o nitrógeno líquido para proporcionar mejor estabilidad y sensibilidad. En los equipos FTIR se utiliza un enfoque totalmente diferente para determinar y medir la absorción. El monocromador es sustituido por un interferómetro el cual divide el haz de radiación generando una diferencia de camino entre los dos rayos resultantes, recombinándolos luego para producir patrones de interferencia, los cuales contienen información del espectro infrarrojo luego de haber pasado por la muestra.

### 3.3.1. Interferómetro de Michelson

El interferómetro de más común uso es el interferómetro de Michelson, el cual consiste en tres componentes activos; un espejo móvil, un espejo fijo y un divisor de haz. Los dos espejos están perpendiculares uno respecto al otro. El divisor de haz es un dispositivo semi-reflejante que es comúnmente construido depositando una delgada película de Germanio sobre un sustrato plano de KBr, aunque pueden utilizarse otros materiales para su construcción. La radiación de la fuente IR es colimada y dirigida al divisor de haz, en éste la mitad es dirigida hacia el espejo fijo y la otra mitad es dirigida hacia el espejo móvil. Luego los haces divididos son reflejados de regreso hacia el divisor de haz y se recombinan. Debido a la diferencia de recorrido de los dos haces provocada por las distintas posiciones del espejo móvil se genera un patrón de interferencia.

El interferograma generado contiene información de todo el espectro IR para el cual el detector posee sensibilidad. La operación matemática conocida como transformada de Fourier convierte el interferograma, que muestra la intensidad de radiación registrada por el detector en función del tiempo de escaneo del espejo, a un espectro IR propiamente dicho, el cual muestra de la intensidad en función de la frecuencia. Debido a este procedimiento es que toma el nombre este tipo de espectrómetros.

La señal del detector se muestrea en intervalos pequeños y precisos durante el tiempo de escaneo del espejo. La frecuencia de escaneo es controlada por una referencia interna independiente, un haz monocromático proveniente de un láser He-Ne enfocado en un detector separado.

Algunos de los detectores más utilizados para los espectrómetros FT-IR son los DTGS (DeuteradoTri-Glicina Sulfato) y los MCT (Mercurio Cadmio Telurio). Los detectores de DTGS pertenecen al grupo de sensores piroeléctricos que brindan respuestas muy rápidas debido a que miden los cambios en la temperatura en lugar del valor de la temperatura como tal. Los MCT pertenecen al grupo de sensores fotoconductores que también brindan tiempos de respuestas muy pequeños. Mientras que los detectores DTGS pueden operar a temperatura ambiente, los detectores MTC deben mantenerse a temperaturas del nitrógeno líquido (77 °K) para operar efectivamente. En general los detectores de MTC son más rápidos y más sensibles que los detectores DTGS.

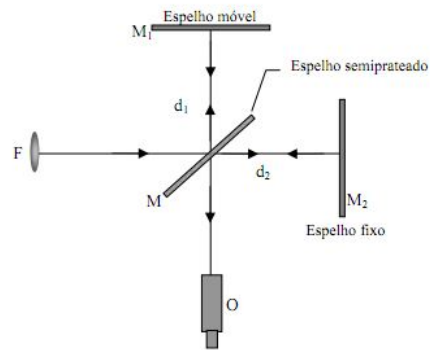


Figura 5. Esquema de un interferómetro de Michelson (fuente).

Con formato: Color de fuente: Rojo

El diseño básico de un interferómetro de Michelson se muestra en la figura a continuación (Fig. 5). La radiación proveniente de la fuente IR es dirigida al interferómetro, donde es dividida por el divisor de haz, los haces resultantes viajan diferentes recorridos ópticos y luego de ser reflejados por los espejos fijo y móvil son recombinados para generar interferencias constructivas y destructivas. Luego el haz resultante pasa a través de la muestra y llega al detector.

### 3.3.2. Ventajas de los espectrómetros FT-IR sobre los dispersivos

#### Ventaja de multiplex (ventaja de Fellgett)

En un espectrómetro FT-IR no se separan individualmente las frecuencias para realizar las mediciones de los espectros, cada uno de los puntos del interferograma contiene información sobre cada una de las longitudes de onda del haz de radiación que se está midiendo. Además se pueden acumular (promediar) escaneos para obtener una mejor información sobre la fracción de radiación que absorbió la muestra. En cambio en un espectrómetro dispersivo cada longitud de onda de todo el espectro debe ser medida individualmente, por lo tanto el proceso es lento y por lo general solo se realiza una medición de cada muestra. Esta ventaja de los espectrómetros FT-IR hace posible que se puedan completar muchos escaneos y combinarlos en mucho menos tiempo del que toma un espectrómetro dispersivo en completar un espectro.

#### Ventaja de rendimiento (ventaja de Jacquinot)

En un espectrómetro FT-IR no hay ranuras para limitar el haz de radiación que llega a la muestra y al detector a una sola frecuencia, como sucede en los equipos dispersivos. También hay menos espejos y superficies en un instrumento FT-IR por lo cual hay menos reflexiones y menos pérdidas. En general llega más energía a la muestra y al detector en los equipos FT-IR, esto se traduce en que la razón señal-

ruido en un espectro medido con un espectrómetro FT-IR es mayor, lo cual trae como consecuencia que los picos de absorción más débiles se verán más grandes y con más claridad que en un espectro grabado con un equipo FT-IR que en uno dispersivo.

#### **Ventaja de precisión (ventaja de Connes)**

Los espectrómetros FT-IR utilizan un láser para controlar la velocidad del espejo móvil y el tiempo de colección de los datos (puntos de datos) a lo largo del desplazamiento del espejo en cada escaneo. Este laser también se utiliza como una calibración de la longitud de onda dentro del propio instrumento, la longitud de onda del láser es un valor constante y para los puntos de datos del eje x del espectro se utiliza este valor conocido como referencia interna para mantener con exactitud y precisión las posiciones de las longitudes de onda. Los espectros grabados con espectrómetros FT-IR pueden compararse con confianza aunque hayan sido tomados con mucho tiempo de diferencia entre ellos. En los equipos dispersivos es necesario realizar calibraciones externas para controlar la exactitud de los instrumentos, por tanto los espectros tomados por estos equipos son menos confiables para realizar comparaciones.

#### **No hay radiación parásita**

No hay radiación parásita que llegue al detector, debido a que el interferómetro modula la señal que llega al mismo. En los equipos dispersivos es posible que lleguen al detector radiaciones parásitas y radiación re-emitida de la muestra.

#### **Resolución constante**

La resolución es constante para todas las longitudes de onda en el rango espectral que se analice pero la razón señal-ruido no lo es, esta varía a lo largo de todo el espectro. Los instrumentos FT-IR no utilizan ranuras para definir la resolución como hacen los instrumentos dispersivos, en lugar de esto, la resolución está definida por el tamaño de la apertura (Jacquinot stop), la cual no cambia durante la adquisición de datos

No hay discontinuidades porque no se necesitan cambios de filtros ni de redes de difracción como sucede en los equipos dispersivos.

#### **Simplicidad mecánica**

El FTIR es más sencillo mecánicamente, ya que solo tiene una parte móvil, el espejo móvil.

La espectroscopía FT-IR es una poderosa herramienta para monitorear el cambio de la composición atmosférica ya que puede medir muchos gases diferentes simultáneamente. El hecho de realizar las mediciones en el infrarrojo es una ventaja ya que los constituyentes atmosféricos más abundantes no poseen momento dipolar y por lo tanto no son activos en este rango del espectro.

La radiación solar que llega al tope de la atmosfera es en esencia la de un cuerpo negro a una temperatura de 5800 K, con líneas de absorción y emisión de algunos gases en la atmosfera solar. Las líneas de absorción que se observan debido a constituyentes atmosféricos que absorben en el infrarrojo poseen información sobre estos, la posición de estas líneas nos brinda información sobre cuáles son los compuestos presentes en la atmósfera, la profundidad de las líneas (o picos de absorción) y el área que se observa bajo estas nos brinda información sobre la cantidad de cada compuesto en la atmósfera y la forma de la línea nos da alguna información sobre la distribución vertical de cada gas.

Las líneas de absorción son causadas por moléculas que absorben en el IR a frecuencias que corresponden a transiciones permitidas entre diferentes estados de rotación y vibración. Las frecuencias para las cuales ocurren estas absorciones están determinadas por las transiciones permitidas entre los niveles energéticos de la molécula. Por este motivo es que se pueden utilizar las transiciones para identificar las moléculas presentes en la atmósfera, siempre que estas absorban en el infrarrojo.

En la actualidad hay muchos grupos de investigación que están realizando espectroscopía de absorción solar en el infrarrojo, algunos de estos están asociados a redes internacionales de monitoreo. Generalmente las estaciones están ubicadas lejos de las grandes ciudades y en sitios de altura.



#### 4. DISEÑO EXPERIMENTAL

El observatorio atmosférico en el cual está instalado el espectrómetro FTIR utilizado en este estudio, se encuentra ubicado en la azotea del Centro de Ciencias Atmosféricas (CCA-UNAM), en el campus de Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional Autónoma de México, al sur de la Ciudad de México, (19.326° N, 99.176° W, 2290 m.s.n.m.). Debido a que la estación está dentro de una megaciudad, esto brinda una excelente oportunidad para estudiar los gases que se emiten y generan en el entorno.

El grupo de Espectroscopía y Percepción Remota del CCA-UNAM, realiza mediciones espectroscópicas de absorción solar en el infrarrojo (SAIRS) desde el 2007 en esta localidad. Las mediciones se comenzaron a realizar con un espectrómetro modelo OPAG22 de la marca Bruker, el cual tiene una diferencia de paso óptico (OPD) máximo de 1.8 cm, resultando en una resolución espectral de 0.5 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.** Lista con las diferentes configuraciones utilizadas por el grupo para realizar las mediciones con SAIRS.

FECHA	INSTRUMENTO	RESOLUCIÓN	CONFIGURACIÓN
2007- Nov 2009	OPAG22	0.5 cm <sup>-1</sup>	SIGIS
Dic 2009 - Feb 2010	OPAG22	0.5 cm <sup>-1</sup>	Domo + tracker
Mar 2010 - May 2010	VERTEX	0.1 cm <sup>-1</sup>	Domo + tracker
May 2010 - Ago 2010	OPAG22 y VERTEX	0.5 cm <sup>-1</sup> y 0.1 cm <sup>-1</sup>	Domo + tracker
AGo 2010 - Mar 2011	VERTEX	0.1 cm <sup>-1</sup>	domo + tracker
Mar 2011 - May 2013	VERTEX	0.1 cm <sup>-1</sup>	tracker
Sep 2013 - fecha actual	VERTEX	0.1 cm <sup>-1</sup>	domo + tracker

El rastreador SIGIS (Scanning Imaging Gas Identification System) que se utilizaba en un principio con el OPAG22 para realizar las mediciones desde la azotea del CCA-UNAM, era muy limitado para este tipo de aplicación por lo que el equipo debía reorientarse aproximadamente cada dos o tres horas para que así el rastreador solar pudiera seguir adecuadamente la trayectoria del sol. Cabe mencionar que este rastreador fue diseñado originalmente no para rastrear el sol, sino para generar imágenes de espectros térmicos sobre un campo de vista determinado. El instrumento también se guardaba en la azotea en una caseta de plástico junto con la PC que lo operaba.



**Figura 6.** Primera configuración utilizada para medir espectros de absorción solar en el CCA-UNAM

#### **4.1. Espectrómetro VERTEX 80**

A finales del 2009, el grupo adquirió un espectrómetro modelo VERTEX 80 con un OPD máxima de 15 cm (resolución espectral de  $0.06 \text{ cm}^{-1}$ ) también de la empresa Bruker. El equipo está equipado con un divisor de haz de bromuro de potasio (KBr) y ventanas de este mismo material, el cual tiene un rango de transmisión que va desde los 400 hasta los  $43,478 \text{ cm}^{-1}$ . El VERTEX tiene dos detectores, uno es de mercurio cadmio telurio (MCT) con un rango espectral de  $400 - 12,500 \text{ cm}^{-1}$  que trabaja a temperatura de 77 K, por lo que contiene un dewar que tiene que ser llenado con nitrógeno líquido. El otro detector es de indio galio arsénico (InGaAs) con un rango de operación entre  $3,800$  y  $14,300 \text{ cm}^{-1}$ , este opera a temperatura ambiente.

El espectrómetro tiene una rueda giratoria en la cual se pueden alojar un conjunto de 6 filtros ópticos de banda estrecha que son utilizados para realizar mediciones en determinados rangos de frecuencias y en un determinado orden. También posee una rueda giratoria que permite cambiar el tamaño de la apertura con la que se va a realizar cada medición, lo cual permite variar la cantidad de radiación que entra y es enfocada al detector.

Debido a las diferencias entre ambos equipos (OPAG y VERTEX), para comenzar a realizar mediciones con el nuevo espectrómetro era necesario realizar algunas modificaciones en las instalaciones:

1. construcción de un nuevo rastreador solar que se instalaría en la azotea del CCA-UNAM.
2. adquisición e instalación de un domo (originalmente diseñado para observaciones astronómicas) en la azotea, para brindarle protección al rastreador solar.
3. instalación del espectrómetro en el laboratorio.

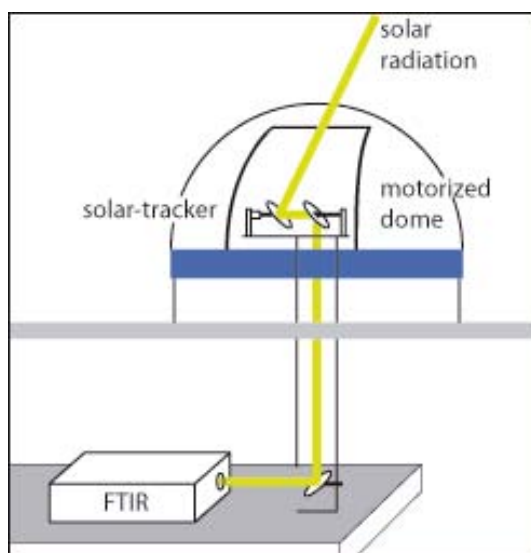


Figura 7. Esquema del experimento.

#### 4.2. Domo

Se adquirió un domo de fibra de vidrio (de la marca Technical Innovation, modelo HS-6), de 1.8 metros de diámetro, con dos motores acoplados, uno de los cuales permite que el domo gire 360 grados sobre su eje central y el otro se encarga de abrir y cerrar la puerta o (shutter). Esto permite que el domo pueda ser operado de manera remota desde una PC o de modo manual mediante un dispositivo de control que se conecta al domo a través de un cable. Se instaló este domo en el techo del CCA, directamente encima del laboratorio del grupo, se perforó el techo y se colocó un tubo PVC de 8 '' en el centro del domo, el cual serviría de base al rastreador solar. A través de este tubo se haría llegar la radiación solar al espectrómetro en el interior del laboratorio.

Junto con el domo nos fue proporcionado por el fabricante un programa (Digital Dome Works) para controlar el mismo desde una PC, pero este programa no cubría las necesidades operativas que necesitaba el grupo para utilizarlo de forma automática, por lo tanto fue necesario elaborar un programa para el manejo del domo. El nuevo programa permitía que el domo girase automáticamente siguiendo el sol, haciendo que la radiación directa incidiera de manera perpendicular a la puerta del domo.

#### 4.3. Rastreador solar

Se construyó un rastreador solar para hacer llegar la radiación solar directa al espectrómetro. El rastreador está compuesto por dos espejos elípticos planos. El primero de ellos (espejo #1) tiene la capacidad de moverse en dos direcciones, ya que se encuentra fijado a una montura que está acoplada

a dos motores de paso (Oriental Motor Co., modelo PK266-02A). Uno de estos motores establece la posición cenital del espejo y el otro la posición azimutal, dirigiendo la luz del sol hacia el segundo espejo, el cual se encuentra fijo a una base giratoria (que gira junto con el domo), mirando hacia abajo con un ángulo de 45 grados. El segundo espejo se encuentra centrado sobre una apertura de 8 '' en la base giratoria que se encuentra exactamente sobre el tubo que se instaló a través del techo del laboratorio, que sirve como soporte del rastreador. Un tercer espejo fijo en el banco óptico del laboratorio recibe la luz proveniente del segundo espejo y la dirige hacia la entrada del espectrómetro. En la trayectoria que sigue el haz de radiación entre el tercer espejo y la entrada del espectrómetro, un espejo redondo de 1 '' (espejo #4) desvía parte de este haz hacia una pantalla blanca. Una cámara enfocada hacia esta pantalla monitorea el círculo formado por el haz desviado por el espejo #4, y sirve como re-alimentación para realizar pequeñas correcciones a los motores que mueven el primer espejo y garantizar así que el haz de radiación esté centrado en la entrada del espectrómetro. Un filtro oscuro situado delante de la cámara permite que esta solamente pueda observar el círculo brillante que se forma en la pantalla debido al haz reflejado en la misma por el espejo #4.

El programa que controla el rastreador solar fue desarrollado utilizando el programa (paquete) Lazarus, el cual contiene muchas herramientas para aplicaciones basadas en el lenguaje de programación PASCAL (<http://www.lazarus.freepascal.org/>).

A través de la interfaz gráfica del programa que controla el rastreador solar, se mueven los motores del primer espejo hasta que la mancha de sol proyectada por el espejo #4 se localiza en la pantalla blanca, luego de que esto ocurre ya el programa se hace cargo del seguimiento automático del sol, lo cual es logrado gracias a que el programa hace coincidir el centro del círculo proyectado con un punto específico de la pantalla (punto calibrado). Cuando el centro del círculo coincide con este punto específico de la pantalla, la radiación que incide sobre el detector del espectrómetro es máxima. Cuando está en modo automático, el programa hace pequeñas correcciones a la posición de los motores garantizando que el primer espejo este en una posición óptima para que llegue el máximo de radiación posible al detector. Cada cierto tiempo se verifica que el "punto calibrado" de la pantalla corresponda con la posición del espejo en que llega el máximo de radiación al detector, cuando deja de cumplirse esta condición se realiza una calibración y se establece un nuevo "punto calibrado" para el cual se cumple que la radiación que incide en el detector es máxima.

La instalación del nuevo espectrómetro y la construcción de la infraestructura necesaria para su funcionamiento concluyeron a finales de mayo del 2010 y el equipo comenzó a realizar mediciones en junio.

Los espectros son grabados utilizando el programa OPUS v6.5 de la firma BRUKER. Este programa permite realizar mediciones en una secuencia determinada, las cuales pueden tener parámetros diferentes, como por ejemplo: diferentes filtros, diferentes aperturas, cantidad de escaneos promediados entre otros. Este programa guarda los espectros en un formato que puede ser leído por este programa pero que requiere de algún procesamiento para poder ser leído por otras aplicaciones, incluidos los programas que se utilizan para procesarlos.

Los espectros de absorción solar utilizados para realizar este trabajo fueron grabados entre junio de 2010 y diciembre de 2013, con una resolución de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  en el rango correspondiente entre 400 y  $8000 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando una apertura de 1 mm, con el detector MCT y sin utilizar ningún filtro, ya que al comienzo de este periodo de mediciones no se contaban con estos filtros. En dependencia de la época del año y de las condiciones del cielo, las mediciones se comienzan a las 8 AM tiempo local estándar (TLS = UT - 6 horas), que es cuando los rayos del sol llegan al domo y se concluyen alrededor de las 18 horas TLS, hora a la cual el sol se oculta detrás de una línea de árboles que se encuentra al Oeste del edificio donde está el observatorio.



Figura 8. Vista actual del observatorio en la azotea del CCA-UNAM equipado con el espectrómetro VERTEX 80 y el domo con el rastreador solar. El observatorio atmosférico de la UNAM también aloja otros equipos de percepción remota como un LIDAR y un MAX-DOAS.

#### 4.4. Automatización y operación

Con el objetivo de poder realizar mediciones sin tener que estar en el observatorio, se decidió automatizar algunos de los procesos de medición de modo que se pudieran realizar remotamente. Para poder hacer esto, se debían automatizar varias tareas del proceso de medición.

1. enfriamiento del detector con nitrógeno líquido.
2. orientación del domo a la posición correcta.
3. iniciar el rastreador solar y colocar los espejos en la posición de rastreo automático.
4. comenzar las mediciones.

#### Sistema para dispensar el Nitrógeno líquido

Se le acopló a la salida de un dewar de 35 L, una válvula piezo-eléctrica que se mantiene cerrada hasta que se le aplica una diferencia de potencial para que se abra. Esto permite que el flujo de nitrógeno líquido se pueda controlar remotamente. Luego se conectó la salida de esta válvula a un separador de

fase, el cual vierte el nitrógeno líquido en un embudo que llena al dewar del detector. La entrega de diferencia de potencial a la válvula es controlada por la PC utilizando un programa, escrito en lenguaje Python, que aplica esta diferencia de potencial por un intervalo de tiempo que se ajusta en el programa. El tiempo necesario para llenar el dewar del detector depende de cuan lleno esté el dewar de 35 L, ya que al disminuir la cantidad de nitrógeno líquido que contiene éste, disminuye la presión que hay en el interior del tanque y por lo tanto disminuye la rapidez con la que sale el nitrógeno. Por este motivo, el tiempo que permanece la válvula abierta para dispensar el nitrógeno es controlado por el programa que se utiliza para operarla.

#### **Funcionamiento del domo**

El programa con el cual se opera el domo controla el funcionamiento de los motores que se encargan de la rotación del domo y de la apertura y el cierre de la puerta del mismo. El programa utiliza la posición cenital y azimutal del Sol, que a su vez, es calculada por el programa "Sunang" que está escrito en C++. Este programa realiza cálculos astronómicos basándose en la ubicación geográfica del observatorio, la fecha y la hora. Utilizando estos datos el programa que controla el domo orienta el mismo de modo que los rayos del sol incidan de forma perpendicular a la puerta del domo. Logrando que los rayos del sol penetren en el domo e incidan sobre el espejo #1 del rastreador solar. Al finalizar las mediciones se lleva el domo a la posición de HOME, que está orientada al Este y se cierra la puerta del mismo.

#### **Funcionamiento del rastreador solar**

A cada posición del espejo #1 del rastreador solar le corresponden una posición del motor que controla el ángulo cenital y otra del motor que controla la posición azimutal. El programa guarda un registro de las posiciones tomadas por los dos motores en un archivo con fecha y hora. Utilizando este registro como una guía, el programa calcula una posición aproximada de los motores para las cuales el reflejo proyectado por el espejo #4 caerá sobre la pantalla.

Al iniciar el programa que opera el rastreador solar, se le entrega corriente a los motores del espejo #1 y este va a la posición inicial. Al darle el comando para buscar el sol, el mismo accede al registro donde se encuentran almacenadas las posiciones de los motores y mueve el espejo a una posición para la cual el círculo reflejado por el espejo #4 cae sobre la pantalla blanca. Luego de lo cual ya se puede poner el programa en modo automático y comenzara a rastrear el sol. En caso de que la posición del círculo en la pantalla blanca se encuentre lejos de la posición de calibración es posible que se demore un poco en llegar a esta posición. Por este motivo, se puede también dirigir el círculo reflejado a la posición de calibración de modo manual y luego activar el modo automático.

#### **Proceso de medición y adquisición de datos.**

Para comenzar un proceso de medición, primero el operador revisa las condiciones del tiempo, si el cielo está despejado se pueden hacer mediciones.

1 - Se llena el dewar del detector con nitrógeno líquido utilizando el programa que se confeccionó para este propósito. Se realiza este paso primero porque es necesario esperar un tiempo para que se enfríe bien el detector antes de comenzar las mediciones

2 - Se enciende el espectrómetro; es necesario que se estabilicen algunos componentes del equipo antes de comenzar las mediciones. El encendido del espectrómetro al igual que el de todos los componentes que integran el sistema de medición se puede realizar desde la PC que controla todos los programas.

3 -Se procede a encender el programa que controla el domo y se pone en modo automático, lo cual basta para que se oriente en la dirección adecuada.

4- Se inicializa el rastreador solar (se le da corriente a los motores, los cuales se mueven a la posición de HOME). Luego en el programa del rastreador, se le da la instrucción de buscar el sol. Una vez que el círculo reflejado por el espejo #4 se vea en la pantalla se puede poner el rastreador en modo automático. En caso de que luego de ordenarle al programa que busque el sol, el círculo reflejado por el espejo #4 no caiga sobre la pantalla blanca se procede a entrar posiciones de los motores cercanas a las que utilizó el día anterior, del registro de posiciones que guarda el programa. Luego de esto el reflejo del sol proyectado por el espejo #4 debería aparecer en la pantalla, luego se pone el rastreador en modo automática.

5.- Una vez que ya se está rastreando el sol se abre el programa con el que se van a adquirir los espectros, que es el OPUS 6.5, una vez que se comprueba que los parámetros del espectrómetro están estables. Se pueden comenzar las mediciones. Para esto se tienen varios macros dentro del OPUS que realizan las mediciones en una secuencia previamente establecida.

Cuando se completan cierto número de mediciones, se realiza una comprobación de la intensidad de la radiación que está incidiendo en el detector, para asegurarse de que el rastreador está orientado en la posición correcta.

Al concluir las mediciones se apaga el espectrómetro, el rastreador solar y el domo es llevado a la posición inicial o HOME, para cerrar la puerta del mismo.

#### **4.5. Control de calidad**

Para determinar si los espectros cumplen con los parámetros óptimos para poder sacar información útil de los mismos se lleva a cabo un primer proceso de control de calidad. Lo que se garantiza con este proceso es descartar los espectros que se tomaron cuando no habían condiciones óptimas, como poca intensidad de la radiación solar directa y presencia de nubes durante la grabación de los espectros.

Para esta tarea se desarrolló un programa que incorpora varias subrutinas. Los espectros que son generados por el programa OPUS, que es el que se emplea para guardar las mediciones, tienen un formato que se puede “abrir” con pocas aplicaciones. Estos ficheros tienen dos partes: el encabezado

(header) y el cuerpo del fichero. En la primera parte del fichero que es el encabezado, se almacena información sobre los parámetros que se utilizaron al guardar ese espectro: la hora, el tipo de filtro que se utilizó, el tiempo que duro la medición, el tipo de apodización que se utilizó, la intensidad, entre otros; en la segunda parte del fichero, el cuerpo, se guarda la información del espectro propiamente.

Primero es necesario pasar los espectros guardados a un formato "ASCII", para esto se utiliza un macro del OPUS que pasa los espectros a este formato. Pero este programa solo es capaz de convertir el cuerpo del fichero a un fichero que almacena los datos del espectro. Para sacar información de los parámetros del encabezado es necesario utilizar otro programa que accede al espectro guardado y extrae la información necesaria para el procesamiento del espectro.

Se escribió un programa en lenguaje (IDL) que se encarga de realizar estas funciones. Primero se utiliza el macro del OPUS que convierte el cuerpo de los espectros en formato ASCII, luego el programa genera un listado con los espectros guardados separados por día. Una vez hecho el listado de un día, el programa accede cada uno de los ficheros ASCII correspondientes a cada espectro y realiza una comparación en dos zonas del espectro. Una zona donde se recibe radiación directa del sol y una zona donde la radiación que se recibe se debe fundamentalmente a la emisión térmica, ya sea de la atmósfera o de los espejos que componen el rastreador solar. El valor promedio de la intensidad recibida en el rango correspondiente a la radiación directa es mayor que el valor promedio de la región correspondiente a emisión térmica, para un espectro tomado en condiciones óptimas. Por lo tanto al realizar la comparación si se obtiene que el mayor valor corresponde al promedio de la zona de emisión térmica se determina que el espectro fue tomado en condiciones no óptimas y no se tomará en cuenta para el proceso de recuperación. En cambio si el mayor valor de los promedios corresponde a la región de radiación directa, se determina que el espectro es bueno y se incluye en el proceso de recuperación. Si el espectro fue seleccionado como bueno entonces el programa llama al programa que extrae la información del encabezado de los espectros. Una vez que se extrajo dicha información, se procede a crear un fichero que contiene toda la información sobre el espectro medido, los valores numéricos del espectro y la información sobre cuando fue tomado el mismo; particularmente esta última información es utilizada para nombrar el nuevo fichero. Este nuevo fichero se guardará en formato IDL que es el formato utilizado por el programa que se encarga de la recuperación.

Gracias a este primer paso del control de calidad se eliminan del proceso de recuperación espectros que no son útiles y que además de aumentar el tiempo de cálculo que se emplearía en procesarlos, generarían resultados con valores fuera de rango que dañarían el valor final de columna reportado del gas deseado.



## 5. ANÁLISIS DE DATOS

### 5.1. Redes internacionales de espectroscopía FT-IR de superficie.

A pesar de que las observaciones realizadas desde la superficie carecen de la cobertura espacial que presentan las observaciones satelitales, estas presentan algunas ventajas.

- El uso de la luz directa del sol, en lugar de la reflejada como es el caso de las utilizadas por satélites como GOSAT y OCO, incrementa el número de fotones incidentes y mejora la relación señal-ruido.
- La utilización de la luz directa del sol también minimiza la influencia de los aerosoles, mejorando la precisión de las mediciones y minimizando la oportunidad de obtener una desviación o tendencia en las magnitudes recuperadas

Las estaciones de superficie son utilizadas para validar las observaciones satelitales. Además las series de tiempo generadas por las mediciones de las estaciones superficiales son diferentes a las satelitales, ya que brindan una cobertura temporal casi continua, permitiendo observar variaciones diurnas y a escalas sinópticas.

#### 5.1.1. TCCON

Total Carbón Column Observing Network (TCCON), establecida en 2004, es una red global de espectrómetros infrarrojos por transformadas de Fourier operados desde la superficie, que realizan mediciones de espectros en la región del infrarrojo cercano utilizando la luz solar directa. De estos espectros se obtienen valores de columna promediados, con una gran precisión, de muchos constituyentes atmosféricos entre los que se destacan CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HF, CO, H<sub>2</sub>O y HDO.

Esta red contribuye a mejorar nuestra comprensión y monitoreo del ciclo global del carbono y la emisión de gases de efecto invernadero, de forma directa mediante la comparación de los valores de columna obtenidos de las mediciones realizadas con los espectrómetros por transformadas de Fourier (FTIR) con valores de mediciones in situ realizados en un gran número de estaciones distribuidas por todo el planeta.

También contribuyen de forma indirecta al brindar la posibilidad de validación para los datos de XCO<sub>2</sub> y XCH<sub>4</sub> obtenidos por instrumentos a bordo de plataformas satelitales, como el Orbiting Carbon Observatory (OCO), el SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY (SCHIAMACHY) y el Greenhouse Gases Observing Satellite (GOSAT). Las mediciones realizadas en los sitios de TCCON que se encuentran en el hemisferio sur juegan un papel fundamental en esta validación ya que en este hemisferio hay pocas estaciones de la red y hay un menor número de estaciones que realizan mediciones in situ.

TCCON exige un alto grado de exactitud (series de datos sin tendencia) y precisión (valores repetibles) en las mediciones de columna total realizadas en las estaciones que forman parte de su red, que no

tiene precedentes en observaciones de percepción remota (una precisión mayor de un 0.25 %). Para lograr esto las mediciones realizadas en las estaciones de la red son calibradas a los estándares de la Organización Meteorológica Mundial (WMO por sus siglas en inglés) mediante vuelos de aviones equipados con analizadores que realizan vuelos sobre las estaciones. La uniformidad de las mediciones obtenidas por la red permite el uso de los datos generados por la misma para realizar análisis conjuntos de contenidos atmosféricos en estos gases a escalas hemisféricas.

Las mediciones de la RED comenzaron en mayo de 2004 con la instalación del primer instrumento en Parks Falls, Wisconsin, USA; y el segundo en Junio de ese mismo año en Lauder, Nueva Zelanda. En septiembre del siguiente año, 2005, fue instalado el tercer instrumento en Darwin, Australia. Desde este momento la red ha crecido con rapidez. En el 2009 la red constaba ya con 14 sitios operacionales en 10 países, para el 2013 el número de estaciones operacionales ascendía a 20 en doce países.

Desde que entró en operación en 2004 equipos miembros de esta red han identificado y corregido tendencias sistemáticas significativas en las mediciones realizadas con espectrómetros FT-IR



Figura 8. Estaciones pertenecientes a la red TCCON y algunas que pretenden incorporarse.

Los instrumentos utilizados por las estaciones pertenecientes a esta red son espectrómetros Bruker IFS 125HR equipados con detectores de Indium Gallium Arsenide (InGaAs) y Silicon (Si). Con estos detectores queda cubierta la región espectral desde los 3900 a los 15500  $\text{cm}^{-1}$  simultáneamente con una resolución espectral de 0.02  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.1.2. NDACC-IRWG

La red NDACC (Network for detection of Atmospheric Composition Change) está formada por un grupo de estaciones de investigación globalmente distribuidas, equipadas con un conjunto específico de

instrumentos de percepción remota, que realizan mediciones consistentes y estandarizadas, de gases trazas, partículas, radiación UV que llega a la superficie de la tierra y otros parámetros físicos.

Su creación se debió principalmente a la necesidad urgente de documentar y entender las perturbaciones estratosféricas a nivel global, resultantes del incremento de emisiones antropogénicas de gases halogenados de larga duración en la atmósfera con gran potencial de destrucción del ozono y de calentamiento global. Su creación se formalizó en los últimos años de la década de los 80 y comenzó oficialmente en 1991.

El objetivo inicial de la red Network for Detection of Stratospheric Change (NDSC), que fue el nombre que tuvo en su comienzo y que mantuvo por varios años, era monitorear, de polo a polo, la evolución temporal de la estratósfera y la capa de ozono, así como entender las causas y los impactos que provocarían los cambios observados en la tropósfera y la superficie de la tierra.

A pesar de que la red mantuvo su empeño en el monitoreo de cambios en la estratósfera, con un especial énfasis en lo referente a la capa de ozono (disminución - recuperación) sus prioridades y capacidades se ampliaron considerablemente. Para reflejar que se ampliaban las líneas de investigación se decidió cambiar el nombre de la red a su nombre actual, NDACC, que refleja mejor el amplio campo de estudio que abarca esta red internacional.

En la actualidad esta red la conforman más de 70 sitios de investigación que poseen instrumentos de percepción remota, entre otros. Que tiene como objetivos:

- Observar y comprender el estado físico y químico de la estratósfera y la tropósfera superior.
- Evaluar el impacto de los cambios estratosféricos en la tropósfera y el clima global.
- Documentar y comprender los cambios naturales e inducidos por el hombre en la estratósfera y de la tropósfera superior.
- Fomentar nuestra capacidad para pronosticar el estado futuro de la atmósfera.

**Prioridades:**

- Estudiar la variabilidad espacial y temporal de la estructura y composición de la atmósfera.
- Detectar cambio y tendencias en la composición atmosférica y comprender los impactos de estos cambios en la estratósfera y tropósfera.
- Establecer vínculos y relaciones entre cambio climático y la composición atmosférica.
- Calibración y validación de las mediciones atmosféricas realizadas a bordo de plataformas satelitales.
- Probar y mejorar modelos teóricos de la atmósfera.
- Apoyar campañas de mediciones enfocadas a investigación.

El Infrared Working Group (IRWG) de la NDACC está compuesto por aproximadamente 20 grupos de trabajo alrededor del planeta, que a su vez pertenecen a la NDACC, que trabajan en conjunto para realizar mediciones de alta precisión consistentes en todo el planeta de muchos gases trazas. El principal objetivo es mejorar las mediciones, a través del mejoramiento de los instrumentos; del proceso de

recuperación, aumentando el contenido de información; la uniformidad de los productos obtenidos de los distintos sitios de mediciones realizadas a través de las estaciones pertenecientes a la red y en aumentar la relevancia de las mediciones realizadas a través del incremento de los productos generados y extendiendo la red.

En un inicio el criterio instrumental de la red fue la habilidad de tomar un espectro de absorción solar con una OPD igual a 250 cm en menos de un minuto en un rango espectral que no fuera mayor de 800  $\text{cm}^{-1}$ . Los productos iniciales de esta red fueron columnas totales de  $\text{O}_3$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{ClONO}_2$  y HF. En los primeros años de la década de los 90's la preocupación fundamental era con respecto a la química estratosférica, como cambiaba y la respuesta del ozono a los compuestos clorofluorocarbonos producidos por el hombre.

Un aspecto muy importante y al cual se le presta una atención continua es a la calidad de los espectros registrados y a la función de respuesta de los instrumentos. Se realizaron estudios para medir y caracterizar dicha función de respuesta, para luego aplicarlo a toda la red. Se fabricaron y distribuyeron celdas de 2 cm que contienen HBr a baja presión. Al realizar el análisis de los espectros tomados de la celda, de la cual se conoce el contenido, se puede obtener la modulación y la fase de la función de respuesta del instrumento. Esta función de respuesta del instrumento (Instrumental Line Shape por sus siglas en inglés) (Hase et al, 1999) se introduce en los cálculos que realiza el modelo directo del espectro modelado. Cada estación debe realizar mediciones con la celda de manera regular para asegurarse de que la ILS que están utilizando sea la mejor.

Uno de los mayores logros de este grupo ha sido el desarrollo y mejoras de los códigos de recuperación para producir perfiles de constituyentes atmosféricos. Gracias a estas mejoras se ha creado un nuevo tipo de producto: VMR con baja o moderada resolución vertical.

El mayor requerimiento de la red es proveer a la comunidad una base de datos de múltiples estaciones, tan homogénea como sea posible. Por ejemplo es importante que la red pueda suministrar series temporales de  $\text{O}_3$  estratosférico de cada uno de los sitios con la mayor precisión y exactitud que sea posible y que se pueda comparar entre los sitios.

Actualmente el IRWG requiere que se reporten datos de 10 especies atmosféricas, las cinco originales más  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , HCN,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$ . Esto refleja el creciente interés en la calidad del aire y en los gases de efecto invernadero, ambos temas dirigidos a problemas importantes que involucran la tropósfera. Cada grupo tiene la libertad de entregar columnas totales o perfiles de cualquier otro gas, además de los que son requeridos, algunos grupos entregan hasta 20 especies. Debido a que los espectros se guardan desde que cada estación comenzó las observaciones, las series de tiempo para estos gases puede obtenerse, con solo realizar la recuperación de los gases deseados, sin necesidad de realizar las mediciones.

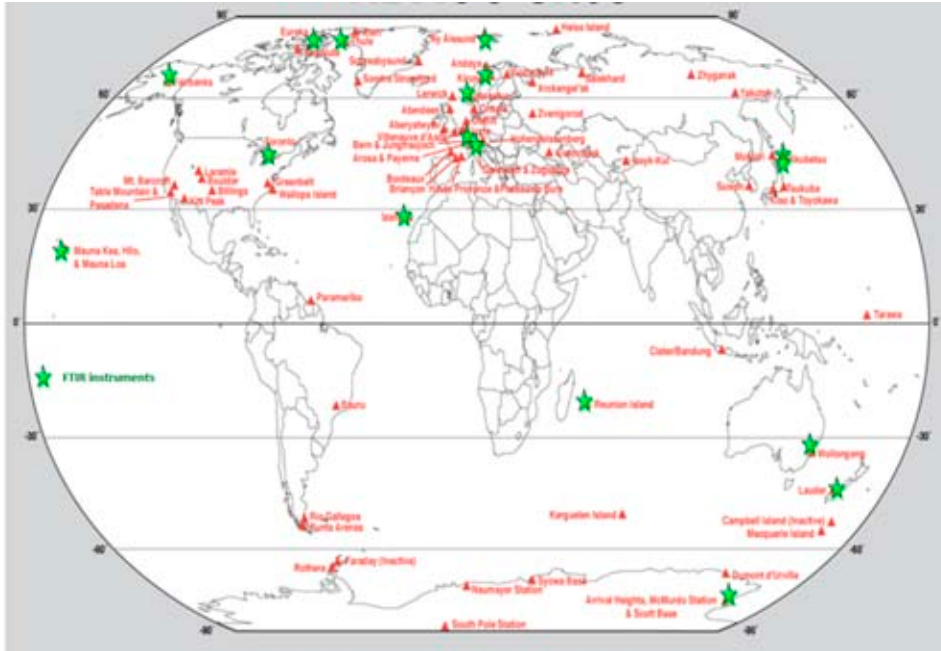


Figura 9. Estaciones pertenecientes a la red al NDACC-IRWG (<http://www.acd.ucar.edu/irwg/>)

Una vez que se realizan las mediciones y se almacenan los espectros es necesario utilizar un código para obtener las concentraciones o perfiles verticales de los constituyentes atmosféricos de interés. Para esto ya existen códigos especializados que se utilizan para realizar la recuperación de estas magnitudes.

### 5.2. Teoría de inversión aplicada al caso de estudio

La teoría de la inversión es un conjunto organizado de técnicas matemáticas que se utilizan para obtener de los datos información útil sobre el mundo físico sobre la base de inferencias a partir de observaciones o mediciones de alguna característica física. Cualquier investigador que se desempeñe en el campo de las ciencias aplicadas que haya analizado datos, ha utilizado la teoría de inversión (o teoría inversa) aunque no esté consciente de ello. El simple ajuste lineal de unos datos es una aplicación simple de esta teoría. La tomografía axial computarizada por ejemplo, utiliza este principio pero a un nivel más sofisticado. Esta teoría está involucrada en la solución de muchos problemas y aplicaciones, entre estos se encuentran: mejoramiento de imágenes, ajuste de curvas, localización del epicentro de terremotos, análisis factorial, determinación de la estructura y composición de sólidos, navegación satelital y mucho más.

Vemos un grupo de definiciones que pueden ayudar a entender esta teoría.

**Problema directo (forward theory):** es el proceso (matemático) de predecir los datos basándose en algún principio físico o modelo matemático con un conjunto determinado de parámetros del modelo y quizás alguna otra información, como la geometría del problema.

parámetros del modelo → modelo → predicción de datos

**Problema inverso (inverse theory):** es el proceso matemático de predecir o estimar los valores numéricos (y la estadística asociada) de un conjunto de parámetros de un modelo determinado basándose en un conjunto de observaciones (datos).

datos → modelo → estimación de los parámetros del modelo

**Modelo:** es la relación matemática entre los parámetros del modelo (y cualquier otra información auxiliar de la cual se disponga) y los datos. Esta relación puede ser lineal o no lineal.

**Parámetros del modelo:** los parámetros del modelo son las incógnitas que se quieren determinar. La elección de los parámetros del modelo generalmente depende del problema en cuestión y es bastante arbitraria, aunque cabe señalar que la elección de los parámetros puede repercutir en que el problema a resolver sea más fácil o más difícil.

**Datos:** los datos son sencillamente las observaciones o mediciones realizadas de alguna magnitud física que se relaciona con el problema en cuestión.

Una comparación entre los problemas directo e inverso puede ser ilustrada por el fenómeno de la variación de la temperatura en función de la profundidad bajo la superficie de la tierra. Asumamos que la temperatura ( $T$ ) incrementa linealmente con la profundidad ( $z$ ). La temperatura y la profundidad se relacionan a través de la expresión  $T(z) = az + b$ , donde  $a$  y  $b$  son constantes numéricas. Si sabemos que  $a = 0.1$  y  $b = 0.25$  entonces el problema directo queda resuelto, solo es necesario evaluar la expresión de  $T(z)$  para cualquier profundidad deseada. El problema inverso sería determinar  $a$  y  $b$  partiendo de un grupo de mediciones de la temperatura realizadas a diferentes profundidades. Este sería el problema de ajustar una línea recta a un grupo de datos el cual es más complicado que el problema directo.

Las propiedades físicas se pueden agrupar en dos categorías. Aquellas que pueden ser descritas por parámetros discretos (la masa de la tierra o la posición de los átomos en una molécula de proteínas) y aquellas que deben ser descritas por funciones continuas (la temperatura bajo la superficie de la tierra). La teoría inversa emplea diferentes técnicas matemáticas para estas categorías. La teoría de ecuaciones de matrices para los parámetros discretos y la teoría de ecuaciones integrales para las funciones continuas. En algunos casos las funciones continuas se pueden representar adecuadamente por un número finito de parámetros discretos, por ejemplo la temperatura se puede representar por sus valores en un número finito de puntos suficientemente cercanos unos de otros. Esta aproximación limita el rigor con el que se pueden estudiar las funciones continuas. Las parametrizaciones de las funciones continuas son siempre aproximaciones e introducen imprecisiones en la teoría en mayor o menor grado según sea la parametrización. Aun así la teoría de inversión discreta es una buena herramienta para el

estudio de problemas de inversión en general, ya que involucra herramientas matemáticas mucho más sencillas.

El método de inversión se comenzó a utilizar para abordar problemas vinculados a la atmósfera en el 1920, cuando se realizaron por primera vez mediciones de ozono estratosférico usando un espectrómetro UV. Ya en 1961 se desarrolló un método de inversión para recuperar el perfil vertical de la temperatura a partir de los datos de satélites (Wark [1961] y Yamamoto [1961]). Veamos una forma en que puede describirse el uso de esta teoría.

### Formulación del problema inverso.

El comienzo de gran parte de los problemas de inversión es la descripción de los datos, los cuales en la mayoría de los casos son una tabla de valores numéricos. Un vector es una adecuada forma de representarlo. Si se realizan  $M$  mediciones de un experimento determinado, se pueden considerar los valores como los elementos de un vector  $y$  de longitud  $M$ . De igual manera se puede representar los parámetros del modelo como los elementos de un vector  $x$  de longitud  $N$ .

$$\text{Datos: } y = [y_1, y_2, y_3, \dots, y_M]^T$$

$$\text{Parámetros del modelo: } x = [x_1, x_2, x_3, \dots, x_N]^T$$

Donde la  $T$  representa la operación de transponer.

Los parámetros del modelo y los datos están relacionados a través de alguna relación, esta relación es el modelo. Generalmente el modelo toma la forma de una o más fórmula, que deben cumplir los datos y los parámetros del modelo.

En el caso más sencillo en que la relación es explícita y lineal la ecuación toma la forma

$$y = Kx$$

Donde  $y$  es el vector de datos de dimensión  $M$ ,  $x$  es el vector de los parámetros del modelo de dimensión  $N$  y  $K$  es una matriz de dimensión  $M \times N$  que está formada por coeficientes constantes. La matriz  $K$  es llamada kernel, kernel de datos o Jacobiano. Veamos el desarrollo para este caso.

### Desarrollo del método.

El vector de error de los datos juega un papel importante en el desarrollo del método de inversión. El vector de error de los datos está dado por:

$$\text{Vector de error de datos: } e = d^{\text{obs}} - d^{\text{esp}}$$

La norma de un vector es una medida de su tamaño o longitud, hay muchas definiciones de normas, con la que estamos más familiarizados es con la cartesiana,  $L_2$ . Los métodos de inversión basados en normas diferentes dan resultados diferentes, la razón de esto es que las diferentes normas pesan los puntos más

alejados de diferentes formas. Por ejemplo la norma  $L_\infty$  da todo el peso al valor más alejado. En cambio normas de bajo orden dan un peso más similar a los errores de diferentes tamaños.

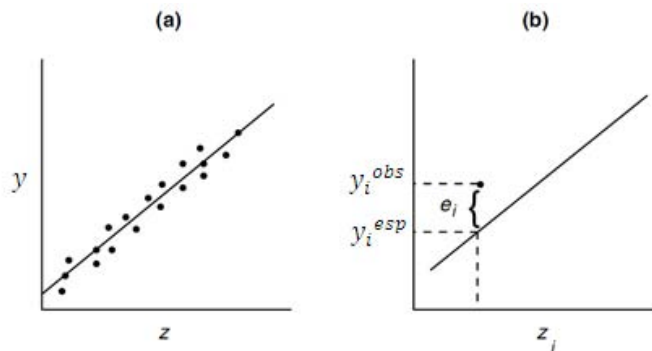
La norma  $L_2$  es la longitud de un vector en el sentido cartesiano. El error total  $E$  es la suma de las diferencias entre los valores observados y los estimados; el cual tendrá unidades de longitud al cuadrado y puede ser calculado como el cuadrado de la norma  $L_2$  del vector  $\mathbf{e}$  y también es equivalente al producto interno del vector por sí mismo, expresado por:

$$E = \mathbf{e}^T \mathbf{e} = [e_1 \quad e_2 \quad \dots \quad e_N] \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_N \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^N e_i^2$$

Como un modo de cuantificar la diferencia entre los datos observados y los predichos, se puede definir un procedimiento para estimar los valores de los elementos del vector  $\mathbf{x}$ . El procedimiento consiste en tomar las derivadas parciales de  $E$  con respecto a cada elemento de  $\mathbf{x}$  e igualar las ecuaciones resultantes a cero. Esto producirá un sistema de  $N$  ecuaciones que en general conducen a una solución para los  $N$  elementos del vector  $\mathbf{x}$ .

Veamos el problema de minimizar la diferencia entre los valores observados y los esperados, que sería lo que conocemos como **método de mínimos cuadrados** para el caso de una línea recta.

**Método de mínimos cuadrados.**



**Figura 10.** (a) ajuste por mínimos cuadrados a una línea recta para los pares de puntos  $(z,y)$ . (b) error  $e_i$  para cada observación es la diferencia entre el dato observado y el esperado.

El valor del esperado para la  $i$  observación vendría dado por:

$$y_i^{esp} = x_1 + x_2 z_i \quad (\text{vii})$$



Donde  $x_1$  y  $x_2$  son el intercepto y la pendiente respectivamente y  $z_i$  es el valor a lo largo del eje donde se realizó la observación  $i$ . Para  $M$  puntos tendremos un sistema de  $M$  ecuaciones que se puede escribir en forma de matrices:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & z_1 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & z_i \\ \vdots & \vdots \\ 1 & z_M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \quad (\text{viii})$$

O en notación matricial como:

$$\mathbf{y} = \mathbf{K} \mathbf{x} \quad (\text{ix})$$

El error total  $E$  está dado por la expresión:

$$E = e^T e = \sum_i^M [y_i^{obs} - y_i^{esp}]^2 = \sum_i^M [(y_i^{obs} - (x_1 + x_2 z_i))]^2 (\mathbf{x})$$

Luego, efectuando el cuadrado y tomando derivadas parciales de  $E$  con respecto a  $x_1$  y  $x_2$  e igualando las ecuaciones resultantes a cero se obtiene

$$\frac{\partial E}{\partial x_1} = 2Mx_1 - 2 \sum_{i=0}^M y_i + 2x_2 \sum_{i=1}^M z_i = 0 \quad (\text{xi})$$

$$\frac{\partial E}{\partial x_2} = -2 \sum_{i=0}^M y_i z_i + 2x_1 \sum_{i=0}^M z_i + 2x_2 \sum_{i=1}^M z_i^2 = 0$$

Reacomodando las ecuaciones se obtienen las ecuaciones:

$$Mx_1 + x_2 \sum_i z_i = \sum_i y_i \quad (\text{xii})$$

$$x_1 \sum_i z_i + x_2 \sum_i z_i^2 = \sum_i y_i z_i$$

Combinando estas dos ecuaciones y utilizando notación matricial se obtiene una ecuación de la forma  $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ .

$$\begin{bmatrix} M & \sum z_i \\ \sum z_i & \sum z_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum y_i z_i \end{bmatrix} (\text{xiii})$$

O simplemente

$$\begin{matrix} A & \mathbf{x}=\mathbf{b} \\ (2 \times 2) & (2 \times 1) & (2 \times 1) \end{matrix}$$

A través de este procedimiento hemos reducido el problema de  $M$  ecuaciones con dos incógnitas ( $\mathbf{x}_1$  y  $\mathbf{x}_2$ ) en la forma  $\mathbf{y} = \mathbf{Kx}$  a un problema de dos ecuaciones en las mismas dos incógnitas en la forma  $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ .

Esta última ecuación ( $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ ) puede ser escrita en términos de  $\mathbf{y}$  y  $\mathbf{K}$ , ya que la matriz  $\mathbf{A}$  se puede factorizar de la siguiente forma

$$\begin{bmatrix} M & \sum z_i \\ \sum z_i & \sum z_i^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ z_1 & z_2 & \dots & z_M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & z_1 \\ 1 & z_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & z_M \end{bmatrix} = \mathbf{K}^T \mathbf{K}$$

Y la  $\mathbf{b}$  se puede escribir de forma similar

$$\begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum y_i z_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ z_1 & z_2 & \dots & z_M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_M \end{bmatrix}$$

Sustituyendo estas dos ecuaciones en la ecuación (xiii) se llega a la llamada ecuación normal para el problema de mínimos cuadrados.

$$\mathbf{K}^T \mathbf{Kx} = \mathbf{K}^T \mathbf{y} \quad (\text{xiv})$$

Luego la solución se encuentra a través de:

$$\mathbf{x}_{LS} = [\mathbf{K}^T \mathbf{K}]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{y} \quad (\text{xv})$$

Asumiendo que  $[\mathbf{K}^T \mathbf{K}]^{-1}$  exista.

En resumen se utiliza el problema directo para tener una relación explícita entre los parámetros del modelo y una medida de la diferencia entre los datos observados y los estimados ( $E$ ). Luego se minimiza  $E$  tomando las derivadas parciales respecto a los parámetros del modelo e igualando las ecuaciones resultantes a cero. Luego se resuelve el sistema de ecuaciones para hallar los parámetros del modelo.

#### Solución general del método de mínimos cuadrados.

El resultado obtenido para el caso anterior se puede generalizar utilizando el mismo procedimiento. Este resultado se puede obtener a través de una formulación alternativa pero equivalente. Teniendo en cuenta  $e = d^{\text{obs}} - d^{\text{esp}}$ , partiendo de la ecuación  $E = e^T e$  se puede escribir de la siguiente forma.

$$\begin{aligned} E &= [\mathbf{y} - \mathbf{Kx}]^T [\mathbf{y} - \mathbf{Kx}] \\ &= [\mathbf{y}^T - \mathbf{x}^T \mathbf{K}^T] [\mathbf{y} - \mathbf{Kx}] \\ &= \mathbf{y}^T \mathbf{y} - \mathbf{y}^T \mathbf{Kx} - \mathbf{x}^T \mathbf{K}^T \mathbf{y} + \mathbf{x}^T \mathbf{K}^T \mathbf{Kx} \end{aligned} \quad (\text{xvi})$$

Entonces tomando la derivada parcial de  $E$  respecto a  $\mathbf{x}^T$  e igualando a cero queda

$$\partial E / \partial x^T = -K^T y + K^T K x = 0$$

Lo cual lleva a

$$K^T K x = K^T y$$

Y de aquí se obtiene

$$x_{LS} = [K^T K]^{-1} K^T y \quad (\text{xvii})$$

Es la solución general para el problema de mínimos cuadrados y el operador de mínimos cuadrados es  $G_{LS}^{-1}$  y está dado por:

$$K_{LS}^{-1} = [K^T K]^{-1} K^T \quad (\text{xviii})$$

### Determinación de los problemas de mínimos cuadrados.

La solución de mínimos cuadrados para la ecuación  $y = Kx$  viene dada por la expresión

$$x_{LS} = [K^T K]^{-1} K^T y$$

No hay garantías de que solución exista. La no existencia de la solución ocurre cuando la matriz  $G^T G$  no tiene inverso matemático. Sabemos que la matriz  $K^T K$  es una matriz cuadrada de dimensión  $(N \times N)$  independientemente del número de observaciones, debido a esto es matemáticamente posible que se pueda invertir. Y su inversa será única si el rango de  $K^T K$  es  $N$ , lo cual significa que contiene suficiente información para determinar  $N$  incógnitas, que en este caso serían los  $N$  parámetros del modelo.

$K^T K$  tendrá rango  $< N$  si el número de observaciones  $M$  es menor que el número de parámetros del modelo ( $N$ ). Matemáticamente  $K^T K$  tendrá rango menor que  $N$  si su determinante,  $|K^T K|$  es igual a cero.

### Problemas determinados: $M = N$

Los problemas determinados poseen la información necesaria para determinar los parámetros del modelo. Solo hay una solución y esta tiene cero error de predicción.

### Problemas sobre determinados: generalmente $M > N$

En estos problemas hay mucha información contenida en la ecuación  $y = Kx$ , más observaciones que parámetros del modelo y por lo tanto no posee una solución exacta. En estos casos podemos emplear la solución de mínimos cuadrados para seleccionar una "mejor" solución aproximada.

### Problemas indeterminados.

Cuando la ecuación  $y = Kx$  no brinda suficiente información para determinar de manera única los parámetros del modelo, se dice que el problema está indeterminado. Esto puede suceder si hay más de una solución que tiene cero predicción de error. Del algebra lineal conocemos que los problemas indeterminados son aquellos en los que se tienen más incógnitas que ecuaciones, o sea  $M < N$ . En ocasiones sucede que los datos solo determinan de forma única algunos de los parámetros del modelo pero otros no quedan determinados. En casos como estos aunque  $M > N$  el problema es indeterminado debido a que el kernel de los datos presenta una estructura pobre.

Para obtener una solución  $x^{est}$  al problema inverso debemos buscar un método para escoger una de las infinitas soluciones con cero predicción de error. Para hacer esto debemos adicionarle al problema alguna información que no esté contenida en la ecuación  $y = Kx$ .

### Información a priori y limitantes.

Esta información extra se llama información a priori. La información a priori puede tomar muchas formas, pero en cada caso cuantifica alguna expectativa acerca del carácter de la solución que no está basada en los datos.

Un ejemplo de información a priori puede ser la expectativa de que los parámetros del modelo posean un signo determinado o que se encuentren en algún rango, un caso particular puede ser que los parámetros del modelo representen la densidad en diferentes puntos de la tierra, incluso sin realizar ninguna medición, podemos asegurar que la densidad será positiva en todos los puntos ya que esta es una magnitud positiva, además el interior de la Tierra se puede considerar que está formado por rocas, la densidad debería tomar valores que estarán en cierto rango, digamos entre  $1 \text{ g/cm}^3$  y  $100 \text{ g/cm}^3$ . Si utilizamos esta información a la hora de resolver el problema inverso, podría reducir ampliamente el rango de posibles soluciones, y en algunos casos hasta conllevar a que la solución sea única.

### Particularización para el caso de recuperación de perfiles atmosféricos.

En el caso de los problemas de percepción remota aplicados a la atmósfera se realizan mediciones que involucran varias características físicas de la atmósfera tridimensional como el perfil vertical de la temperatura, velocidad del viento, razones de mezcla de gases, aerosoles entre otras. Por lo tanto la recuperación en estos casos es más complicada que la recuperación de una cantidad. Por este motivo el proceso de recuperación se toma un gran tiempo, tanto en tiempo de procesamiento de los datos y también de análisis de los resultados ya que se trabaja con un gran volumen de datos.

En nuestro caso en particular de la recuperación de perfiles atmosféricos las cantidades que se desean recuperar que serían las concentraciones de diferentes gases en las distintas capas de la atmósfera, se representa por un vector  $x$  de  $N$  componentes que se conoce como el vector de estado de la atmósfera.

$$x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$$

Las cantidades que se miden para recuperar las concentraciones, que en nuestro caso en particular serían los espectros de absorción, se representan por un vector  $y$  de  $M$  componentes, conocido como el vector de medición.

$$y = (y_1, y_2, y_3, \dots, y_M)$$

En el vector de medición se incluyen todas las cantidades medidas que sean función del vector de estado  $x$ .

Al realizar las mediciones se presentan errores aleatorios y también ruido en las mediciones, este error se representa por el vector  $\epsilon$ .

Para cada vector de estado  $x$  hay un vector ideal de medición determinado por la física de medición.

$$y = f(x)$$

En la práctica debido a la presencia de los errores hay que aproximar la física de la medición por un modelo directo.

$$y = F(x) + \epsilon$$

Para plantear un adecuado modelo directo es necesario conocer cómo funciona el instrumento de medición y entender cómo se relaciona la cantidad que se mide con la que se quiere recuperar. En el caso más común esta relación no es lineal pero se puede linealizar utilizando un desarrollo en series de Taylor alrededor de un punto característico  $x_0$

$$y - F(x_0) = \frac{\partial F(x)}{\partial x} (x - x_0) + \epsilon = K(x - x_0) + \epsilon$$

donde K es una matriz de M x N conocida como Jacobiano y cuyos componentes tienen la forma:

$$K_{ij} = \frac{\partial F_i(x)}{\partial x_j}$$

En el caso de que  $M = N$  el problema estaría determinado y tendría una solución, en caso de que  $M < N$  el problema sería indeterminado ya que habrían más incógnitas que ecuaciones. Y si  $M > N$  el problema estaría sobre determinado y se utilizaría el método de mínimos cuadrados. En el que se buscaría minimizar una función de la forma:

$$C(x) = (y - Kx)^T (y - Kx)$$

Esta que no es otra que el error total, conocida como función penalti. En nuestro caso se utiliza una combinación de una solución que contiene toda la información de la medición (modelo directo) y una información a priori  $x_a$  (la cual contiene información del estado de la atmósfera antes de la medición). Luego la función penalti que se debe minimizar queda de la siguiente forma, teniendo en cuenta que el problema se puede linealizar:

$$C(x) = (x - x_a)^T S_a^{-1} (x - x_a) + \epsilon^T S_\epsilon^{-1} \epsilon$$

Con  $\epsilon = y - Kx$ . Donde  $S_a$  es la matriz de covarianza asociada a  $x_a$  que es la información a priori y  $S_\epsilon$  es la matriz de covarianza del error de las mediciones. Derivando esta función con respecto a  $x$  y resolviendo queda

$$x - x_a = G[K(x - x_a) + \epsilon]$$

donde G es la matriz de ganancia (gain matrix en inglés)

$$G = (K^T S_\epsilon^{-1} + S_a^{-1})^{-1} K^T S_\epsilon^{-1} = S_a K^T (K S_a K^T + S_\epsilon)^{-1}$$

### 5.3. Códigos de recuperación más utilizados.

En la actualidad hay tres códigos de recuperación que son ampliamente utilizados para analizar las mediciones de absorción solar en el infrarrojo realizadas con espectrómetros FT-IR.

#### 5.3.1. GFIT

**GFIT** es el código oficial para analizar los datos de las estaciones que son parte de la red TCCON y es atendido por G. Toon en el Instituto de Tecnología de California. En el marco de la red TCCON es utilizado como parte del paquete GGG, el cual también se encarga del pre-procesamiento de los interferogramas y el post-procesamiento de los XCO<sub>2</sub> resultantes. Para más detalles consultar (Wunch et al., 2011).

El GFIT realiza un ajuste de mínimos cuadrados no lineal, diseñado para el análisis de espectros de absorción. El mismo consiste en un "modelo directo", que calcula un espectro atmosférico de transmitancia para un conjunto de condiciones atmosféricas y un "módulo de inversión", que compara cada espectro medido con el espectro calculado por el modelo directo y ajusta los parámetros de recuperación para obtener el mejor ajuste posible entre los dos espectros. Los parámetros de ajuste pueden ser seleccionados por el usuario y entre estos se encuentran: desplazamiento de frecuencia, corrimiento del nivel cero y los factores para escalar la razón de mezcla por volumen (VMR) para los gases ajustados y los isótopos de estos.

Para los productos estándares que ofrece la red TCCON estos parámetros de ajuste se fijan para asegurar la consistencia entre los diferentes sitios.

En los cálculos que se realizan línea por línea GFIT asume una forma de línea Voigt. Formas de líneas más complejas tales como las que se resultan de la mezcla de varias líneas o de la dependencia con la velocidad se están investigando para ser utilizadas en el modelo directo. La emisión térmica es despreciable en el NIR. La dispersión (scattering) es despreciable si se utiliza una geometría en la cual se mira al sol directamente. Para incrementar la velocidad de las recuperaciones se utiliza un único grupo de coeficientes de absorción para todos los espectros adquiridos en un mismo día, calculados para la presión y la temperatura exactas utilizadas para el modelado de la atmósfera de ese día en particular. Para las bandas de absorción, que no son dependientes de la temperatura, utilizadas por TCCON, el error producido por despreciar las variaciones en la temperatura que tienen lugar durante el día es generalmente pequeño (menos del 1 %).

Las mediciones de presión en superficie son utilizadas para obtener la relación presión-altura para cada espectro. En general este valor es diferente del verdadero valor geométrico de altura hasta por 0.1 km, principalmente debido a errores en el modelo de presión-temperatura. Debido a este error se tienen dos opciones, la primera es tener el valor de altitud correcto, pero el valor de presión superficial incorrecto; la segunda opción es tener el valor de la presión superficial correcto, pero incorrecto el valor

de la altura. Empíricamente se ha encontrado que la segunda opción produce mejores resultados para gases cuyo perfil de VMR es bastante constante en la tropósfera (gases como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HF).

GFIT no realiza recuperación de perfiles “propriadamente dicho” (el VMR a diferentes alturas no es escalado independientemente para obtener el mejor ajuste entre los espectros). En lugar de esto, el programa asume que la forma de los perfiles de los gases es conocida y simplemente escala los perfiles a-priori. Esto es más rápido y mucho más simple que recuperar completamente el perfil de los gases. También es menos sensible a ciertos tipos de errores sistemáticos en las formas de las líneas espectrales calculadas (ILS, ancho de líneas espectroscópicas, corrimiento del nivel base, estrechamiento por colisiones, mezcla de líneas). Debido a que los gases más importantes para la red TCCON (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) son altamente predecibles, se pierde muy poco utilizando el enfoque de escalado de perfiles, y debido a que algunos de los sitios de la red han adquirido más de 300 000 espectros, es esencial que se utilice un análisis que sea rápido.

### 5.3.2. PROFFIT

El código PROFFIT es ampliamente utilizado por NDACC y es mantenido por Frank Hase del Karlsruhe Institute for Technology (KIT), en Alemania. Ha sido validado en varios estudios realizados, (Schneider et al. (2008), Schneider et al. (2010) and Sepúlveda et al. (2012))

El código está disponible en forma de un ejecutable del sistema operativo Windows. En el mismo se utiliza la teoría de estimación óptima, el código es capaz de manejar matrices de covarianza generales. Se utiliza el formalismo de Tikhonov (1963) y Phillips (1962) para la construcción sencilla y eficiente de covarianzas empíricas, lo cual permite al usuario aplicar restricciones que dependen de la altura, a la variabilidad de los perfiles y a la primera derivada de los perfiles, respecto a la altura en cada capa. El código también permite la aplicación de una restricción positiva en un perfil seleccionado del vector de recuperación, esto se logra realizando la inversión sobre los logaritmos de los VMR. Esta opción conlleva a reducir el espacio de las soluciones a valores positivos de VMRs que tienen un sentido físico significativo.

Las características de absorción que se generan debido a interferencias menores de otras especies pueden ser “descartadas” ajustadas escalando los perfiles de VMRs. El software también permite el escalamiento de solo ciertos intervalos de altitud de un perfil, minimizando de este modo, desviaciones o tendencias de columnas parciales para especies que presentan débil absorción con variabilidad dominante en algunos rangos de altura, (como por ejemplo, ClO). PROFFIT no emplea un valor de señal-ruido fijo a priori del espectro observado, esta información se toma de los residuos del ajuste, realizando una compensación automática de la variación de la calidad de los espectros medidos.

El código de transferencia radiativa incorporado al PROFFIT es KOPRA; el cual fue desarrollado para el análisis de los espectros tomados por el instrumento "MIPAS-Envisat" y ha sido comparado extensivamente con otros códigos de referencia. PROFFIT utiliza el algoritmo de trazado de rayos de KOPRA para el cálculo de la longitud de las trayectorias y el número de moléculas en cada capa.

### 5.3.3. SFIT2

**SFIT2** es también ampliamente utilizado en la red NDACC y mantenido por J. Hannigan en el Centro Nacional para las Investigaciones Atmosféricas (NCAR) en Boulder, USA; N. Jones en la Universidad de Wollongong, Australia y por M. Palm en la Universidad de Bremen en Alemania. En este trabajo se ha utilizado el **SFIT2** para el análisis de todos los datos.

El código tiene como origen el SFIT1 que fue desarrollado para recuperaciones del contenido total de la columna de gases para mediciones realizadas desde superficie. El SFIT1 recupera el contenido total de columna de hasta 5 especies utilizando un ajuste de mínimos cuadrados no lineal en una microwindow (micro-ventana) escalando los perfiles *a priori* de los gases utilizando un único factor multiplicativo para todas las capas. Se pueden introducir parámetros para modelar la respuesta instrumental. Para el cálculo de coeficientes de absorción y funciones de partición emplea el algoritmo descrito por Norton and Risland (1991). Se utiliza el programa FSCATM para el trazado de rayos.

El programa fue modificado para permitir el ajuste de varios intervalos espectrales simultáneamente. Este desarrollo fue en gran parte motivado por el trabajo de Carlotti (1988), el cual demostró que se mejoraba el contenido de información cuando se ajustan múltiples intervalos espectrales simultáneamente.

SFIT2 es la extensión del SFIT1 para recuperar perfiles de gases trazas. Se mantuvo el modelo directo desarrollado para las recuperaciones de ATMOS, junto con el algoritmo de trazado de rayos FSCATM. Se reemplazó el algoritmo de mínimos cuadrados por el de estimación óptima, utilizado con anterioridad, principalmente para la percepción remota en rango de las microondas. Se asume el formalismo de Rodgers (1990) con modificaciones basadas en una implementación semi-empírica. Se incorpora una covarianza climatológica especificando un porcentaje de variabilidad del perfil *a priori* para cada capa y una longitud de correlación, la cual se define como una intercorrelación entre capas que decae exponencialmente. Las restricciones impuestas a las soluciones se pesan en relación a la varianza esperada del ajuste especificando un valor asumido de la relación señal ruido de la medición, la cual es una variable de entrada del código. Este algoritmo ha sido utilizado en muchos análisis de espectros de absorción de alta resolución obtenidos de mediciones realizadas en superficie y también se han realizado varias intercomparaciones entre este y los otros códigos Hase et al. (2004)

## 5.4. Mediciones y procesamiento

El código de recuperación que se utilizó para el análisis de los espectros en este trabajo fue el SFIT2v.4.003 (Palm et. al, 2011). Como se describió anteriormente este tiene incorporado un modelo directo que es utilizado para simular un espectro que es el que se va a comparar a los espectros medidos. Para esto la atmósfera es modelada como un sistema de capas homogéneas, a cada una de estas capas se le asocia un valor de presión, temperatura y concentración de los gases de interés. Los procesos de transferencia radiativa que ocurren a lo largo de la trayectoria que sigue de la radiación, desde el tope de la atmósfera hasta el sitio donde se encuentra el instrumento, se calculan con el algoritmo de trazado de rayos del modelo directo teniendo en cuenta el valor del ángulo cenital al momento de la medición y el efecto de la curvatura de la atmósfera. El esquema de capas que se utilizó



para modelar la atmósfera consta de 39 capas; el límite inferior de la primera capa se encuentra a una altura de 2.3 km y tiene una altura de 700 metros. Encima de esta se encuentran 14 capas igualmente espaciadas de 0.5 km cada una, alcanzando una altura de 10 km hasta este punto. Después hay 10 capas separadas por 1 km cada una y luego las siguientes 5 capas están separadas por 2 km. De los 30 km a los 70 están distribuidas 8 capas separadas por 5 km y finalmente encima de estas capas se encuentra una capa de 10 km de grosor.

Los valores de presión y temperatura asociados a estas capas utilizados en la recuperación fueron tomados de radiosondeos y adaptados para nuestra ubicación y el esquema de capas utilizado. Los parámetros espectroscópicos utilizados por el modelo directo para la simulación de los espectros son tomados de la versión del 2004 de la base de datos High Resolution Transmission (HITRAN) con la actualización del 2006 (Rothmann et al., 2005, 2013).

#### **5.4.1. Mediciones**

Gracias en parte a la automatización del proceso de medición llevada a cabo por el grupo es posible realizar mediciones sin tener que estar físicamente en el laboratorio, gracias a lo cual el tiempo diario de medición es mayor. Esto nos permite grabar una gran cantidad de espectros. En la tabla 4 se puede observar la cantidad de datos que se generaron durante el tiempo de estudio. Cabe señalar que en varios periodos del tiempo de estudio el grupo tuvo que interrumpir las mediciones debido a obras de construcción en el centro donde está ubicado el observatorio, 2012 y 2013. En mayo del 2012 se adquirieron un grupo de filtros que solo permiten el paso de la radiación en un pequeño rango del espectro cada uno, para realizar las mediciones. De los 5 filtros que se utilizan desde esa fecha, solo uno de ellos presenta un rango que permite el análisis de la región espectral utilizada para este estudio. Se decidió no incluir este filtro en el estudio, por lo tanto desde esta fecha se utilizan solo los espectros que se graban sin filtro, ya que se dejó un espacio en la rueda giratoria que permite colocar los filtros para poder realizar mediciones del espectro completo. Es por esto que se aprecian un menor número de espectros en el año 2013.

Debido a la cantidad de datos generados del proceso de medición fue necesario almacenarlos en un servidor con suficiente espacio de almacenamiento. Los espectros grabados para el tiempo de estudio ocupan 800 GB, pero debido a que el formato en que el son guardados los ficheros no se puede utilizar para alimentar el modelo, es necesaria su conversión. Primero se pasan a formato ASCII para poder leerlos por el programa creado para llevar a cabo el control de calidad. Una vez que son llevados este formato ocupan 933.0 GB adicionales de espacio. Una vez que estos son procesados por el programa y se seleccionan los espectros que cumplen con el criterio de haber sido tomados con calidad suficiente para que sean analizados por el modelo, se generan los ficheros correspondientes a estos espectros en formato IDL, que es el formato que asimila el modelo. Estos ficheros en formato IDL ocupan otros 671.3 GB adicionales.

Tabla 4. Cantidades de días con medición y espectros medidos.

año	días	espectros (control calidad)	filtro SO	filtro SC
2010	111	68408		
2011	163	84626		
2012	123	19453	19427	26
2013	111	4533	2345	2189
total	508	177020	21772	2215

#### 5.4.2. Esquemas de recuperación

Para la recuperación de columna y perfiles de gases atmosféricos, generalmente se seleccionan regiones o ventanas espectrales para analizar, en las cuales se encuentran líneas de absorción de los gases de interés. La selección de estas regiones depende del gas que se vaya a estudiar. En general para estudios con instrumentos de mediana o baja resolución se toman ventanas más anchas. En parte porque la resolución del instrumento no es suficiente para separar líneas que se encuentren muy cercanas o porque la relación señal-ruido no es suficientemente buena para obtener esta separación de las líneas. En nuestro caso, aunque el instrumento utilizado es de mediana resolución, probamos tomar ventanas más estrechas, como las utilizadas en experimentos con espectrómetros de alta resolución, reportadas en varios artículos. Se tomaron 5 ventanas de las más reportadas en la literatura y se procedió a ver si el código de recuperación alimentado con nuestros espectros era capaz de resolver las líneas y brindaba un ajuste que pudiera ser utilizado (tabla 5).

**Tabla 5.** Micro-ventanas más utilizadas en la recuperación de CH<sub>4</sub> (Angelbratt et al, 2011)

ventanas (MW)	intervalo (cm <sup>-1</sup> )	especies de interferencia
MW1	2613.7 - 2615.4	N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O
MW2	2650.6 - 2651.3	N <sub>2</sub> O
MW3	2835.5 - 2835.8	N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O
MW4	2903.6 - 2904.03	N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O
MW5	2921.0 - 2921.6	N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O

De estas cinco ventanas espectrales probadas cuatro mostraron un ajuste satisfactorio, la ventana 3 no fue posible ajustarla, a pesar de que se trató de variar el ancho de la misma. Se procedió a probar varios esquemas de recuperación utilizando las 4 ventanas que sí mostraron buen ajuste. Se tomaron un grupo de espectros y se corrieron 4 esquemas de recuperación y se analizaron los resultados y los errores que mostraban los ajustes obtenidos. En la tabla 6 se observan los esquemas utilizados y los errores obtenidos del análisis de los resultados. En base a estos resultados se seleccionó el esquema 3 debido a que aunque no es el que presenta menos error, incluye tres ventanas, incluyendo la ventana 1 que es la que brinda más información al tener dos líneas. De la bibliografía se conoce que es preferible utilizar un esquema que incluya el ajuste de los espectros en varias ventanas a la vez.

**Tabla 6.** Esquemas de recuperación probados

<b>esquema</b>	<b>ventanas</b>	<b>desviación estándar</b>
1	1 y 2	2.054E-03
2	2 y 4	1.937E-03
3	1, 2 y 4	2.307E-03
4	1,2,4 y 5	2.310E-03

#### **5.4.3. Procesamiento.**

Para el procesamiento de los datos (recuperación de las columnas) se utilizó un servidor de marca DELL PowerEdge 2900 con 8 procesadores a una velocidad de 1300 GHz con 12 GB de RAM. En cuanto a almacenamiento el servidor cuenta con 8 bahías para discos duros, de las cuales se utilizan 7 para almacenamiento, en total dispone de 7 TB para almacenamiento. Para analizar los espectros se separaron por años, debido al gran volumen de información. Para los dos primeros años, 2010 y 2011 se utilizaron 6 procesadores corriendo en paralelo para disminuir el tiempo de procesamiento, debido a la cantidad de espectros. El análisis de cada espectro toma entre 30 segundos y un minuto, dependiendo de cuantas iteraciones se necesite para alcanzar la convergencia del ajuste o en caso de que no se alcance dicha convergencia, el número máximo de iteraciones es de 10 para cada espectro. Para el año 2012 se utilizaron 4 procesadores en paralelo y solamente 2 para el 2013, ya que eran pocos datos. Cada espectro procesado genera una carpeta con cierto número de ficheros y dos gráficos, uno del ajuste logrado entre el espectro medido y el simulado y otro del residuo de dicho ajuste. Una vez procesados los espectros se utiliza un programa en IDL para leer todas estas carpetas generadas y reunir todos los resultados en un fichero. Luego se analiza este fichero para obtener los valores de las columnas de CH<sub>4</sub>, las columnas de las especies de interferencia, la columna de aire, entre otros parámetros.

## 6. RESULTADOS

La distribución de todas las columnas verticales de metano recuperadas durante el período del estudio, que comprendió de junio del 2010 a diciembre del 2013 se muestra en la figura en forma de un histograma. El valor medio de las columnas es de  $2.9538\text{E}19$  moléculas/cm<sup>2</sup> y el intervalo de confianza para un 95% de los valores de la columna se encuentran entre  $2.9531\text{E}19$  y  $2.9546\text{E}19$  moléculas/cm<sup>2</sup>. En general el histograma muestra que hay mucha dispersión alrededor del valor medio en los valores de las columnas recuperadas.

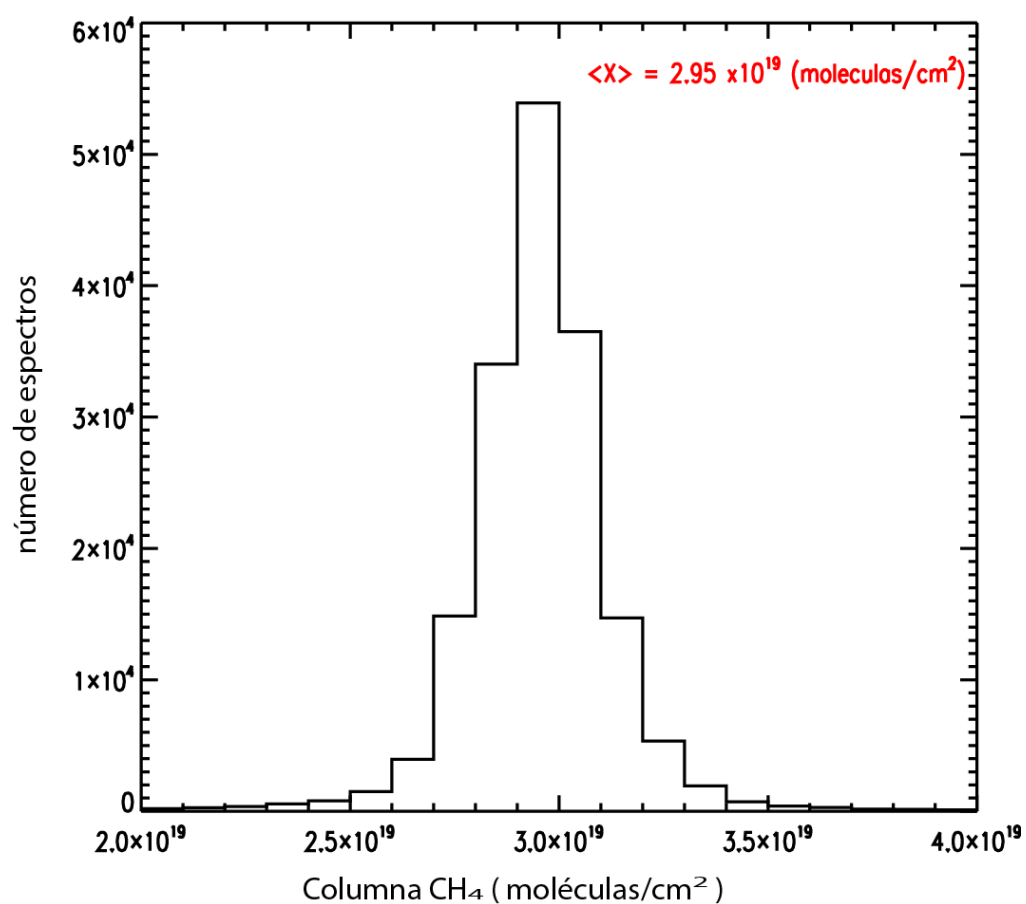
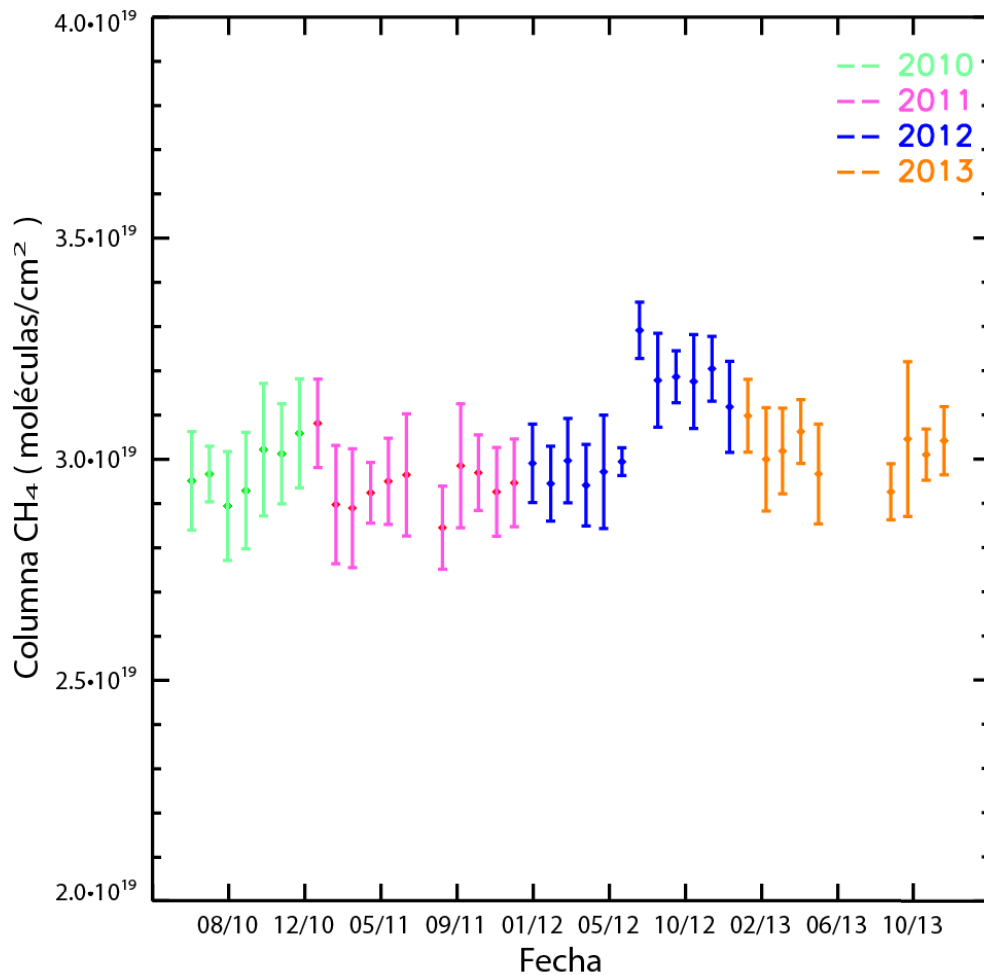


Figura 11. Histograma con la distribución de las columnas verticales de metano medidas sobre Ciudad Universitaria durante el período de junio 2010 a diciembre del 2013 con la técnica SAIRS.

Se calcularon los promedios década mes en los que hay datos para este período, para ver si es posible observar el ciclo anual con las mediciones realizadas en el observatorio. En el gráfico se muestran los promedios correspondientes a los meses del periodo de estudio. Las barras verticales representan la desviación estándar del valor de columna para cada mes.



**Figura 12.** Serie de tiempo con los promedios mensuales de todas las columnas medidas de CH<sub>4</sub> durante este estudio. Los colores definen el año de la medición y las barras verticales corresponden a la magnitud de la desviación estándar de las mediciones en cada mes.

La gráfica de arriba muestra fluctuaciones importantes de la columna mensual de CH<sub>4</sub>, sin embargo, debido a la magnitud de la desviación estándar representada por las barras verticales, una variabilidad o patrón anual que pudiera indicar un ciclo estacional no es identificable. Existen meses con una elevada

columna de metano como por ejemplo el período de julio a noviembre del 2012, pero este evento no se repite en otros años. En algunos meses son escasas o ausentes las mediciones debido a los cambios que estuvimos haciendo en las configuraciones del instrumento, o por alguna falla técnica en alguno de los componentes.

Para comprobar si podíamos detectar algún patrón estacional o ciclo en las mediciones obtenidas, ahora promedié los meses incluidos en todo el período 2010-2013. A continuación podemos ver en la Figura 13 que aún no es posible identificar un patrón. El mes de julio sistemáticamente parece presentar valores de columna mayores pero hay que hacer notar que es un mes con muy pocas observaciones debido a la temporada de lluvias.

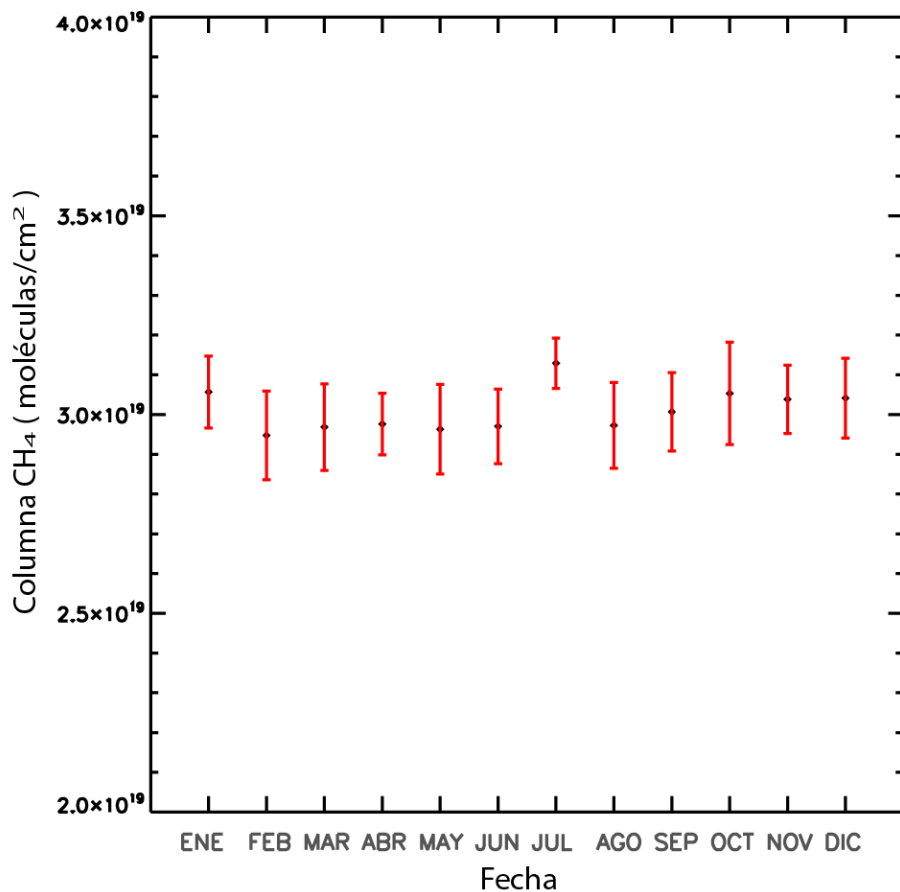
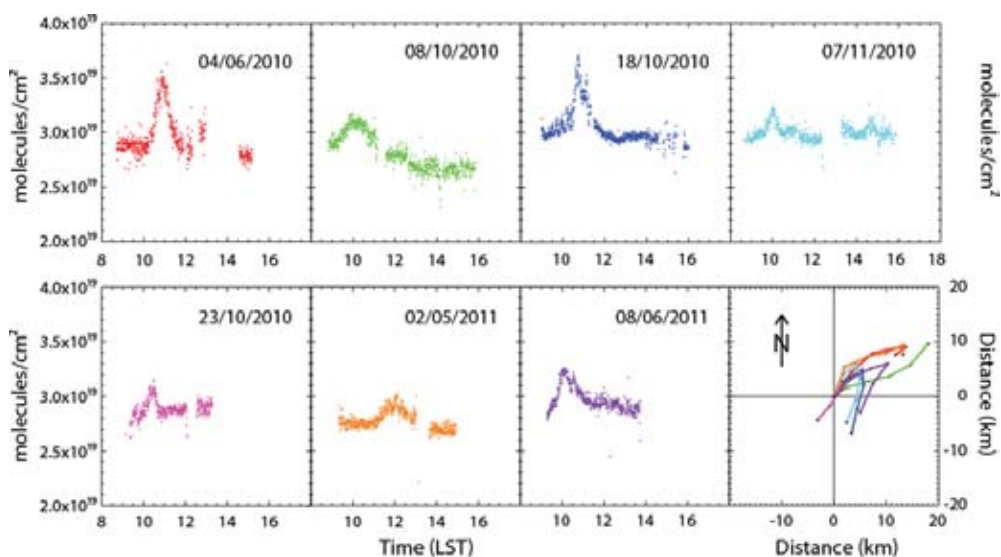


Figura 13. Promedios mensuales para todo el periodo en 2010 a 2013 con las mediciones disponibles.

La dispersión de las columnas recuperadas a partir de los espectros medidos es evidente. Esto se puede deber a errores experimentales o a que en verdad existe una gran variabilidad de este gas sobre el sitio de medición. Cabe mencionar que el rastreador solar, al ser un desarrollo propio del laboratorio, al principio no hacía los ajustes finos requeridos y por lo tanto las mediciones sufrieron de mayor ruido. Esta puede ser una de las causas en la dispersión obtenida y que con el tiempo se ha ido mejorando la medición, pero también parece evidente que hay una dispersión real en las columnas recuperadas de metano.

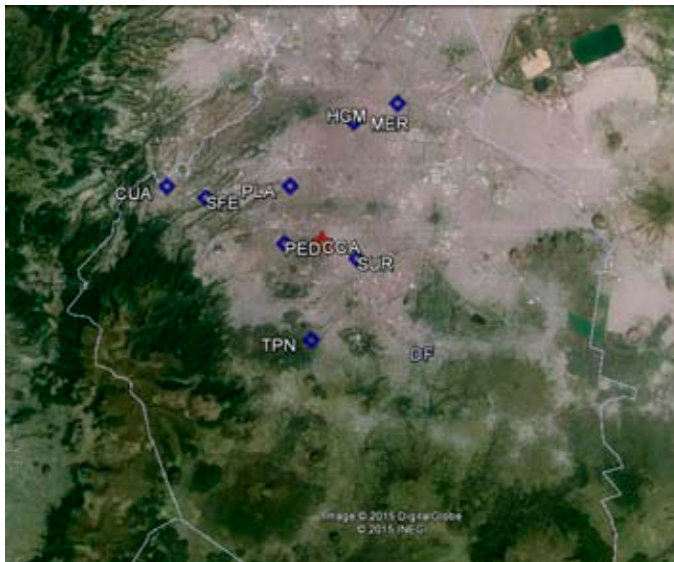
Se analizaron y graficaron los valores de columna para todos los días de mediciones. El comportamiento de los valores fluctúa a lo largo del día y en algunos días se observan picos más intensos en los valores de columna. No se pudieron obtener variaciones diurnas en todos los días con mediciones ya que durante algunos días, solo se pudo medir durante períodos cortos. De estos días en los que se encontró un incremento importante, se seleccionaron siete que se presentan en el gráfico (Figura14).



**Figura 14.** Días con suficientes mediciones para observar una variabilidad diurna, en los cuales es evidente una intensificación de la columna de CH<sub>4</sub> por encima del sitio de medición. La fecha está indicada en los recuadros y la última gráfica es un mapa indicando las trayectorias del viento desplazadas antes de la detección de los picos.

Estos días detectados con incrementos en la columna de CH<sub>4</sub> sugieren la presencia de masas de aire con gran contenido de metano, en ocasiones contribuyendo a un aumento de hasta un 20% del total de la columna. En estudios anteriores realizados en la ciudad de México, se

encontraron incrementos en la concentración de metano en mediciones superficiales realizadas con un FTIR en trayectoria abierta (Grutter 2003a y Grutter et al. 2003b). Para verificar si estos incrementos provenían de una región en particular de la ciudad, se realizó un análisis de las posibles trayectorias que podrían haber seguido las masas de aire con estos altos contenidos de metano que se observaron esos días. Para esto se analizaron los datos de la velocidad y dirección del viento de varias (8) estaciones que registran variables meteorológicas cercanas al sitio donde se encuentra el observatorio. La ubicación del observatorio y las estaciones meteorológicas para calcular estas trayectorias se presentan en la Figura 15.



**Figura 15.** Mapa del Centro y Sur de la Ciudad de México con la ubicación del sitio de medición (CCA) y las 8 estaciones meteorológicas para el cálculo de trayectorias mostrada en la gráfica anterior

El análisis de trayectorias nos sugiere que los eventos con la detección de una alta concentración de metano sobre el sitio de medición, ocurren cuando el viento viene del Noreste de la ciudad. Las trayectorias sin embargo se originan en varios sectores de la zona metropolitana y no se puede definir un patrón claro a partir de este sencillo ejercicio y estos escasos eventos incluidos.



## 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo de investigación, se montó una técnica experimental para la medición de columnas verticales de metano para conocer más acerca de la variabilidad y tendencias de este importante gas de efecto invernadero en la Ciudad de México. El experimento basado en la espectroscopía FTIR de absorción solar fue montado en lo que ahora es el observatorio atmosférico del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en Ciudad Universitaria México D.F. El análisis de casi 4 años de mediciones, tiempo durante el cual hubieron varios cambios en la configuración de la instrumentación, resultó exitoso, permitiendo la cuantificación del metano atmosférico y la detección de anomalías. La infraestructura y base de datos con los que ahora se cuenta, le permitirá a este grupo de investigación analizar la variabilidad no solamente del metano, sino de otras muchas especies ( $O_3$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCHO$ ) que absorben radiación en el infrarrojo y tienen una relevancia importante en estudios de contaminación atmosférica.

Una parte importante para poder llevar a cabo esta investigación, fue establecer la metodología para poder recuperar las columnas del  $CH_4$  a partir de los espectros IR medidos. Se adaptó el código SFIT2, originalmente para trabajar con espectrómetros de alta resolución y se automatizaron todas las entradas (radiosondeos, perfiles climatológicos para obtener el perfil a priori, etc.) para que pudiera correr el código de recuperación con los espectros medidos por el instrumento VERTEX 80, de la firma Bruker. Se resolvieron muchos problemas en el camino pero ahora se cuenta con las herramientas computacionales para el control de calidad y despliegue gráfico de los resultados.

A pesar de algunas limitaciones, se pudo medir exitosamente la columna vertical del metano sobre el sitio de medición, y se hizo evidente la gran variabilidad a corto plazo como resultado de la influencia de una gran variedad de fuentes de este gas dispersadas en toda la zona metropolitana. Sin duda los rellenos sanitarios son una fuente importante como lo indican los inventarios, pero existen una gran variedad de fuentes que no están bien caracterizadas y que están relacionadas con otro tipo de actividades, como son las fugas en los sistemas de distribución de gas natural, la descomposición de desperdicios orgánicos, los sistemas de drenaje, humedales, etc. En este trabajo mostramos la variabilidad diurna de algunos días donde claramente se aprecian eventos con altos contenidos de  $CH_4$  que están siendo transportados por encima del sitio de medición. El resultado de este estudio confirma nuestra sospecha de que el inventario de emisiones de metano está subestimado para la Ciudad de México, de modo similar a lo reportado para la ciudad de Los Ángeles por Wunch et al (2009).

La gran variabilidad de este gas en esta extensa zona urbana, no permite identificar los ciclos estacionales que se pudieran esperar a partir de los ciclos biogeoquímicos en los que el metano participa de manera natural. Otro factor que puede haber influido en la variabilidad de los resultados es la operación del rastreador solar. La precisión en el seguimiento del sol con nuestro arreglo de espejos motorizados es indispensable para obtener buenos resultados. Ya se está trabajando en mejorar el sistema de control y retroalimentación de estos motores para mejorar nuestras mediciones.

Se recomienda estudiar esta variabilidad en la estación de Altzomoni, donde la influencia de las emisiones antropogénicas es mucho más limitada, para poder registrar las concentraciones de fondo y los cambios estacionales que este gas debe presentar en esta región.

En cuanto la identificación de las fuentes, se hizo un primer ejercicio para investigar de donde vienen las masas de aire contaminadas usando datos de viento en superficie. Para una mejor evaluación, se deben utilizar más eventos y un análisis más detallado de trayectoria con herramientas de modelación más sofisticadas que representen mejor la dinámica en diferentes alturas. También en el futuro se podrán incluir las mediciones del metano en superficie, que a partir del verano del 2014 se realizan en el CCA de manera rutinaria, para complementar las mediciones de columna y poder evaluar de una mejor manera el origen de estos eventos.

Sin embargo es posible que un estudio estadístico de trayectorias no sea suficiente para determinar fuentes puntuales, si existen fuentes puntuales y móviles como por ejemplo fugas en la distribución de gas para uso doméstico. Para la identificación de este tipo de fuentes se pueden utilizar instrumentos móviles. También se puede analizar la correlación del metano con otros gases que pueden medirse también con la espectroscopia FTIR. Estas dos propuestas se tratarán de abordar en el marco de un próximo proyecto del grupo de trabajo (CONACYT Ciencia Básica, “El ciclo de Carbono y de los GEI usando espectroscopia de absorción solar”), para el cual ocupará la infraestructura creada este trabajo pionero.

El procedimiento ahora se está estandarizando con el otro código de recuperación PROFFIT, por la cercana colaboración que el grupo sostiene con la institución alemana que lo desarrolló y por la participación del grupo en la red internacional NDACC mencionada en el capítulo 5.1.2. Hoy en día el grupo ya cuenta con una segunda estación de altura en Altzomoni (19.1187 N, 98.6552 W), a casi 4,000 m de altura sobre el nivel del mar, equipado con un espectrómetro FTIR de alta resolución capaz de obtener perfiles de los gases en la atmósfera alta.

## 8. REFERENCIAS.

Angelbratt J., J. Mellqvist, T. Blumenstock, T. Borsdorff, S. Brohede, P. Duchatelet, F. Forster, F. Hase, E. Mahieu, D. Murtagh, A. K. Petersen, M. Schneider, R. Sussmann and J. Urban, 2011. A new method to detect long term trends of methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 6167-6183, doi:10.5194/acp-11-6167-2011.

Carlotti M. Global-fit approach to the analysis of limb-scanning atmospheric measurements. *Appl Opt.* 1988 Aug 1;27(15):3250-4. doi: 10.1364/AO.27.003250.

Christian N. Jardine, Brenda Boardman, Ayub Osman, Julia Vowles and Jane Palmer. Methane UK. Environmental Change Institute, University of Oxford. (report 2005).

Crevoisier, C., Nobileau, D., Fiore, A. M., Armante, R., Chédin, A., and Scott, N. A.: Tropospheric methane in the tropics – first year from IASI hyperspectral infrared observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6337-6350, doi:10.5194/acp-9-6337-2009, 2009.

David G. Streets, Timothy Canty, Gregory R. Carmichael, Benjamin de Foy, Russell R. Dickerson, Bryan N. Duncan, David P. Edwards, John A. Haynes, Daven K. Henze, Marc R. Houyoux, Daniel J. Jacob, Nickolay A. Krotkov, Lok N. Lamsal, Yang Liu, Zifeng Lu, Randall V. Martin, Gabriele G. Pfister, Robert W. Pinder, Ross J. Salawitch, Kevin J. Wecht. Emissions estimation from satellite retrievals: A review of current capability. *Atmospheric Environment* 77 (2013) 1011 – 1042.

Flessa, H., Ruser, R., Dörsh, P., Kamp, T., Jimenez, M., Munch, J. C., y otros.(2002). Integrated evaluation of greenhouse gas emissions (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) from two farming systems in southern Germany. *Agriculture, Ecosystems and Environment* , 91, 175-189.

Frankenberg C., Meirink J. F., van Weele M., Platt U., Wagner T. 2005. Assessing methane emissions from global space-borne observations *Science* 308 1010 1014 doi:10.1126/science.1106644

Frankenberg, C., I. Aben, P. Bergamaschi, E. J. Dlugokencky, R. van Hees, S. Houweling, P. van der Meer, R. Snel, and P. Tol (2011), Global column-averaged methane mixing ratios from 2003 to 2009 as derived from SCIAMACHY: Trends and variability, *J. Geophys. Res.*, 116, D04302, doi:10.1029/2010JD014849.

Freibauer, A. (2002). Tesis, 196. Fakultät IV – Agrarwissenschaften II, UniversitätHohenheim.

Grutter M. Multi-gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City. *Atmósfera* 16, (2003).

Grutter M., E. Flores, R. Basaldud, L. G. Ruiz-Suárez. Open-path FTIR spectroscopic studies of trace gases over Mexico City. *Atmos. Oceanic Opt.* 16 (2003).

Hase, F., Hannigan, J., Coffey, M., Goldman, A., Höpfner, M., Jones, N., Rinsland, C., and Wood, S.: Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 87, 25–52, doi:{10.1016/j.jqsrt.2003.12.008}, 2004.

Hase, F., Blumenstock, T., and Paton-Walsh, C.: Analysis of the instrumental Line Shape of High-Resolution Fourier Transform IR Spectrometers with Gas Cell Measurements and New Retrieval Software, *Appl. Opt.*, 38, 3417–3422, doi:10.1364/AO.38.003417, URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-38-15-3417>, 1999

Hein, R., Crutzen, P., and Heimann, M. (1997). An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 11:43-76.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2007. *Climate Change 2007: The Scientific Basis. Group I, 2nd Assessment Report*. Cambridge: WMO-UNEP. Cambridge University Press.

IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley, Eds.). Cambridge University Press, Cambridge and New York, 1535 pp.

**Keppler** F. et al., 2006, Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions, *Nature*, 439, 187-191.

Kort, E. A., C. Frankenberg, K. R. Costigan, R. Lindenmaier, M. K. Dubey, and D. Wunch (2014), Four corners: The largest US methane anomaly viewed from space, *Geophys. Res. Lett.*, 41, doi:10.1002/2014GL061503.

Lelieveld, J., Crutzen, P., and Dentener, F. (1998). Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus, Ser. B*, 50:128-150.

Nayak, D., Adhya, T., Babu, Y., Datta, A., Ramakishnan, B., & Rao, V. (2006). Methane emission from a flooded field of Eastern India as influenced by planting date and age of rice (*Oriza sativa* L.) seedlings. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 115, 79-87.

Norton, R.H. Rinsland, C.P. *ATMOS data processing and science analysis methods*. *Appl Opt*, 30 (1991), pp. 389–400

Palm, M., SFIT4, NDACC-IRWG annual meeting 2011, Boulder, Colorado, US, 2011.

Phillips D. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind. *J. Assoc. Comput. Math.* 1962; 9:84–97.

Rodgers CD. Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements. *J. Geophys. Res.* 1990; 95:5587–95.

Rothmann L. S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, A. J. Vander, P. Varanasi, G. Wagner, 2005. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 96, 139–204.

Rothmann L. S., I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. LeRoy, G. Li, D. Long, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev and G. Wagner, 2013. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* 130, 4–50, doi:10.1016/j.jqsrt.2013.07.002.

**Schiermeier Q.**, 2006, The methane mystery, *Nature*, 442, 730–731.

Schneider, M., Hase, F., Blumenstock, T., Redondas, A., and Cuevas, E.: Quality assessment of O<sub>3</sub> profiles measured by a state-of-the-art ground-based FTIR observing system, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5579–5588, doi:10.5194/acp-8-5579-2008, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/8/5579/2008/>, 2008.

Schneider, M., Romero, P. M., Hase, F., Blumenstock, T., Cuevas, E., and Ramos, R.: Continuous quality assessment of atmospheric water vapour measurement techniques: FTIR, Cimel, MFRSR, GPS, and Vaisala RS92, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 323–338, doi:10.5194/amt-3-323-2010, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/3/323/2010/>, 2010.

Sepúlveda, E., Schneider, M., Hase, F., García, O. E., Gomez-Pelaez, A., Dohe, S., Blumenstock, T., and Guerra, J. C.: Long-term validation of tropospheric column-averaged CH<sub>4</sub> mole fractions obtained by mid-infrared ground-based FTIR spectrometry, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 1425–1441, doi:10.5194/amt-5-1425-2012, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/5/1425/2012/>, 2012

Simpson I. et al., 2002, Implications of the recent fluctuations in the growth rate of tropospheric methane, *Geophysical Research Letters*, 29, 10, 117, 1–4

Tikhonov A. On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularisation. Dokl Acad Nauk SSSR 1963; 151:501.

Wark, D. Q., On Indirect Temperature Soundings of the Stratosphere from Satellites, *Jgr*, 66, 77–+, doi:10.1029/JZ066i001p00077, 1961.

Worden, J., et al. (2013), El Niño, the 2006 Indonesian peat fires, and the distribution of atmospheric methane, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 4938–4943, doi:10.1002/grl.50937.

Wunch, D., P. O. Wennberg, G. C. Toon, G. Keppel-Aleks, and Y. G. Yavin (2009), Emissions of greenhouse gases from a North American megacity, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L15810, doi:10.1029/2009GL039825.

Wunch, D., G. C. Toon, J.-F. L. Blavier, R. A. Washenfelder, J. Notholt, B. J. Connor, D. W. T. Griffith, V. Sherlock, and P. O. Wennberg (2011), The total carbon column observing network, *Philosophical Transactions of the Royal Society - Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1943), 2087–2112, doi:10.1098/rsta.

Xiong, X., Houweling, S., Wei, J., Maddy, E., Sun, F., and Barnet, C.: Methane plume over south Asia during the monsoon season: satellite observation and model simulation, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 783–794, doi:10.5194/acp-9-783-2009, 2009.

Xiong, X., C. Barnet, E. Maddy, C. Sweeney, X. Liu, L. Zhou, and M. Goldberg (2008), Characterization and validation of methane products from the Atmospheric Infrared Sounder (AIRS), *J. Geophys. Res.*, 113(19), G00A01, doi:10.1029/2007jg000500.

Yamamoto, G., Numerical Method for Estimating the Stratospheric Temperature Distribution from Satellite Measurements in the CO<sub>2</sub> Band., *Journal of Atmospheric Sciences*, 18, 581–588, doi:10.1175/1520-0469(1961)018, 1961.