



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE COLUMNAS
TOTALES DE AMONÍACO SOBRE LA
CIUDAD DE MÉXICO A PARTIR DE
ESPECTROSCOPIA FTIR DE ABSORCIÓN
SOLAR.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Química



PRESENTA:

Beatriz Adriana Herrera Gutiérrez

Ciudad de México, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Francisco Rojo Callejas

VOCAL: Prof. José de Jesús García Valdes

SECRETARIO: Prof. Michel Grutter de la Mora

1er. SUPLENTE: Prof. Patricia Díaz Arista

2do. SUPLENTE: Prof. Claudia Inés Rivera Cárdenas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Espectroscopia y Percepción Remota del Centro de Ciencias
de la Atmósfera de la UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Michel Grutter de la Mora

SUSTENTANTE:

Beatriz Adriana Herrera Gutiérrez

A mis padres y a mí.

Reconocimientos

Gracias a mis padres, a mi familia y a mis amigos que creyeron en mí.

Gracias al Grupo de Espectroscopia y Percepción Remota del Centro de Ciencias de la Atmósfera, especialmente a mi tutor el Dr. Michel Grutter de la Mora, al M. en C. Jorge Baylón, al Dr. Wolfgang Stremme y al Dr. Alex Bezanilla por su apoyo y paciencia.

Gracias a la UNAM y a la Facultad de Química por todas las oportunidades brindadas, especialmente al Departamento de Becas Internas y a la Q.F.B Ruth Martín Fuentes. Gracias a CONACYT por el apoyo de ayudante de investigador proporcionado. El experimento utilizado se pudo realizar gracias a los apoyos económicos de los proyectos IN109914 y IA101814 y 249374 de PAPIIT-DGAPA, así como de los proyectos 249374 y 239618 de CONACYT. Se agradece al taller de instrumentación, en particular los ingenieros M.A. Robles, W. Gutiérrez y M. García, por su participación en la construcción del rastreador solar del instrumento.

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Beatriz Adriana Herrera Gutiérrez . Ciudad de México, 2016

Resumen

En esta tesis se determinó la columna total de amoníaco (moléculas de NH_3 / cm^2) en la Ciudad de México, mediante el análisis de espectros de absorción solar diurnos, obtenidos por medio de mediciones por percepción remota de espectroscopia FTIR de absorción solar. Para la realización de este trabajo, se hizo uso del observatorio atmosférico situado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM, 19.32 ° N, 99.18 ° O a 2280 msnm), específicamente del espectrómetro FTIR de la marca Bruker modelo VERTEX 80. Las mediciones realizadas, que cubren el periodo de abril del 2012 a diciembre del 2015, se utilizaron para determinar por primera vez en una serie larga de tiempo la variabilidad diurna de la columna total de amoníaco (NH_3) en la atmósfera de la Ciudad de México, obteniéndose una columna promedio de todas las mediciones de 1.24×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2 .

A partir de los resultados obtenidos se buscó una correlación entre las columnas de amoníaco y la dirección del viento de cuando fueron tomadas. A simple vista no se aprecia una relación, sin embargo al hacer un promedio, se encontró que las columnas de mayor concentración provienen del Noreste y Este de la Ciudad de México, es decir por las zonas de Ciudad Nezahualcóyotl y Texcoco. Se hizo una comparación con los datos satelitales provenientes de IASI encon-

trándose resultados muy similares, así mismo en la imagen obtenida a partir de los datos satelitales, se observan las concentraciones más altas de amoníaco en la zona de Texcoco y Ciudad Nezahualcóyotl. Se intentó establecer la variabilidad anual del amoníaco encontrándose las concentraciones más altas de este gas en la primavera.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Presentación	2
1.2. Objetivo	3
1.3. Motivación	3
1.4. Hipótesis	4
1.5. Contribuciones	4
2. Marco teórico	5
2.1. La Atmósfera Terrestre	5
2.1.1. Composición	5
2.1.2. Química atmosférica	8
2.1.3. Ciclo del nitrógeno	9
2.2. El Amoníaco	11
2.2.1. Química del amoníaco	11
2.2.2. Fuentes de amoníaco	13
2.2.3. Aerosoles atmosféricos	20
2.2.4. Deposición	29

ÍNDICE GENERAL

2.2.5. Distribución espacial del amoníaco en el mundo	30
2.3. Técnicas para medir amoníaco atmosférico.	33
2.3.1. Técnicas espectroscópicas	33
2.3.1.1. Espectroscopia DOAS	35
2.3.1.2. Otras técnicas espectroscopicas	37
2.3.2. Mediciones Satélitales	38
2.4. Espectroscopia FTIR	40
2.4.1. Radiación solar	45
2.4.2. Transferencia radiativa en la atmósfera	47
3. Instrumentación	49
3.1. El espectrómetro FTIR	49
3.1.1. La fuente de luz y el seguidor solar	50
3.1.2. Detector	51
3.1.3. Divisor de Haz (Beamsplitter)	53
3.1.4. Interferómetro	54
3.2. Procedimiento de medición	56
3.3. Análisis de espectros	56
4. Resultados y análisis	63
5. Conclusiones	73
Bibliografía	75

Índice de figuras

2.1. Capas de la atmósfera según la variación de la altura y la temperatura.	8
2.2. Variación de la concentración de ozono con la altitud en latitudes medias (a) y temperatura para varias regiones de la atmósfera baja (b).	9
2.3. Ciclo del nitrógeno. (4)	11
2.4. Orbitales atómicos y estructura del amoníaco.	12
2.5. Principales modos de vibración para la molécula de amoníaco. (12)	13
2.6. Porcentaje de nitrógeno volatilizado en forma de amoníaco como función de la temperatura, utilizando el modelo GUANO para colonias de aves, en línea punteada el modelo Blackhall para bioenergías y en línea sólida el modelo Riddick utilizado en bioenergéticos por ajustes de temperatura (36).	15
2.7. Inventario de emisiones de la ZMVM en el 2008 (17)	16
2.8. Esquema del intercambio de amoníaco en las canopias (36)	18
2.9. Comparación de las emisiones globales de amoníaco en (Tg N /yr). (36).	19
2.10. Modelo Umich IMPACT de reacciones químicas heterogéneas en fase gas que tienen lugar en la Troposfera (14).	20

ÍNDICE DE FIGURAS

2.11. Ciclo atmosférico de los aerosoles (30).	21
2.12. Regímenes de esparcimiento de las partículas según su tamaño y la longitud de onda. En color rojo se señala el área correspondiente a los aerosoles atmosféricos responsables de esparcir en el visible (regimen <i>Mie</i>)produciendo una reducción en la visibilidad.	22
2.13. Nucleación y condensación de nubes; a la derecha en aire limpio con pocas gotas grandes en nubes oscuras pero translúcidas; y a la izquierda en aire contaminado con un número mayor de gotitas de menor tamaño debido a la condensación del agua sobre los aerosoles generando nubes densas, blancas y altamente reflejantes. A la capacidad de estos aerosoles de modificar la microfísica de las nubes se conoce como el “efecto indirecto” (26).	23
2.14. Diagrama esquemático con los flujos anuales de amonio y nitrato estimados por el modelo Umich/IMPACT. Se indican emisiones, carga, flujo y conversión neta en Tg/año (14).	24
2.15. Sección transversal ($\text{m}^2/\text{g SO}_4^{2-}$) del aerosol de sulfato como función del % de humedad relativa. Las líneas sólidas ilustran las propiedades ópticas del ácido sulfúrico y del sulfato de amonio calculado con la composición dependiente de la dispersión <i>Mie</i> . Para comparación en líneas punteadas se representa aquellas calculadas con el parámetro α (1).	26
2.16. Velocidad de nucleación ternaria como función de la proporción de mezcla de amoníaco (19).	27

2.17. Perfil diurno promedio de amoníaco y ácido nítrico en los perfiles diurnos en partes por billón (mediciones hechas mediante la técnica FTIR en trayectoria abierta). Los periodos de muestreo de partículas están marcados con líneas verticales, cabe mencionar que existe una incertidumbre de aproximadamente el 40 % en la determinación de ácido nítrico, sin embargo, puede apreciarse un incremento relativo por las tardes (25).	28
2.18. Diagrama esquemático de la química global de los aerosoles y su transporte (método híbrido HDYN modelo Umich/IMPACT) (14).	30
2.19. Promedio anual y zonal de la razón de mezcla del $\text{NH}_3(\text{g})$ y del NH_4^+ (pptv) (14)	31
2.20. Promedio mensual predicho de las razones de mezcla (pptv) de aerosoles de amonio. En cada figura se indica el diámetro del aerosol así como sus valores máximos y mínimos, en los meses de enero y julio. (14)	31
2.21. Proporciones molares de aerosol de amonio/aerosol de sulfato (NH_4^+ + SO_4^{2-}) en las capas más bajas en enero y julio; los valores promedio máximos y mínimos están indicados en la parte superior de la figura. (14)	32
2.22. Fracción de amoníaco total cerca de la superficie (aerosol de amonio + amoníaco gas) en enero y julio (14).	32
2.23. Principio de la percepción remota, S simboliza la señal y T el objetivo (target)(21).	34
2.24. Sección transversal de absorción del amoníaco en la región UV (24).	36
2.25. Set experimental para medición de amoníaco utilizando DOAS (24).	36
2.26. Promedios globales de amoníaco medido por el TES para 4 temporadas en el 2007; a 2 °de latitud y 4 °de longitud (22).	39

ÍNDICE DE FIGURAS

2.27. IASI a bordo del satélite MetOp, midiendo en órbita	40
2.28. Elementos básicos de un FTIR: fuente luminosa, interferómetro de Michelson y un detector.	41
2.29. Representación simple de un diagrama energético de transiciones vibracionales y rotacionales para moléculas lineales. Los niveles $v=0$, $v=1$, etc. son los niveles de energía vibracionales mientras que los niveles $j=1$, $j=2$, etc. son los rotacionales dentro de cada nivel vibracional. El eje y representa la energía que se requiera para excitar estados vibracionales e incrementar el nivel en una absorción (de abajo hacia arriba) (29).	42
2.30. Espectro infrarrojo simulado de amoníaco, transmitancia vs número de onda (cm^{-1})	43
2.31. Ejemplo de ensanchamiento por presión y por efecto Doppler, así como representacion de la función Voigt para la emisión de O3 (29).	44
2.32. Espectro de radiación electromagnética, se resalta la región del infrarrojo (9).	46
2.33. Geometría utilizada en espectroscopia por absorción solar (29).	48
3.1. Espectrómetro FTIR VERTEX 80	50
3.2. Camino óptico del haz de luz y componentes internos del VERTEX 80.	51
3.3. Dibujo esquemático del experimento FTIR de absorción solar instalado en el observatorio atmosférico del CCA(7).	52
3.4. Camino óptico del haz (8)	53
3.5. Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. Se muestra la respuesta del detector en función del retardo (δ) para una radiación monocromática para una longitud de onda λ (29).	55

3.6. Interferograma típico obtenido en espectroscopia de absorción solar. (29)	55
3.7. Espectro de infrarrojo de amoníaco, absorbanza vs número de onda (cm^{-1}) medido con el equipo VERTEX 80	57
3.8. Esquema del procedimiento general para la recuperación de columnas verticales (29).	60
3.9. Banda de absorción del amoníaco en la microventana 1, comparación entre el espectro medido y el simulado con PROFFIT.	62
3.10. Banda de absorción del amoníaco en la microventana 2, comparación entre el espectro medido y el simulado con PROFFIT.	62
4.1. Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/ cm^2) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015. Estas columnas se obtuvieron después de analizar más de 6000 espectros.	64
4.2. Promedio de columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/ cm^2) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015.	65
4.3. Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/ cm^2) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015.	66
4.4. Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/ cm^2) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015 separadas por años.	68
4.5. Gráfica polar de las direcciones del viento (360 grados) con la concentración de las columnas totales de amoníaco, donde 0° representa el Norte, 90° el Este, 180° el Sur y 270° el Oeste.	69

ÍNDICE DE FIGURAS

4.6. Promedios de las columnas totales de amoníaco que coincidieron con los sectores de la dirección del viento.	70
4.7. Observaciones satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2) realizadas por IASI. En la escala del lado derecho se marca con una línea negra la columna correspondiente al CCA. Comunicación personal con E. Dammers 2016 (10).	72

Índice de tablas

2.1. Modos normales de vibración para la molécula NH_3	13
2.2. Emisiones anuales globales de NH_3 (3)	14
3.1. Principales parámetros utilizados en el modelo NH_3_v14	61
3.2. Capas (km) utilizadas en el análisis con PROFFIT9	61

Introducción

El amoníaco es un compuesto importante por su papel en la química de la atmósfera ya que éste juega un rol primario en la formación de aerosoles, que tienen, entre otros efectos, repercusiones en la salud humana. En presencia de ácido nítrico el amoníaco, al ser el principal componente alcalino de la atmósfera, forma una sal altamente volátil (NH_4NO_3) la cual tiene un efecto importante en la visibilidad, la formación de neblina regional y por lo tanto en el forzamiento radiativo. Gran parte de los ácidos emitidos, como los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre son neutralizados por el amoníaco, obteniéndose como resultado al ion amonio como componente importante en los aerosoles y precipitaciones atmosféricas. Esto puede causar efectos adversos sobre ecosistemas sensibles, por ejemplo proporcionando un exceso de nutrientes a algunos hábitats y los procesos biológicos en estos suelos enriquecidos por depósito de NH_x reducido. Estos procesos pueden emitir NH_3 , NO y otros gases de efecto invernadero, propiciando un comportamiento de sumidero o fuente de NH_3 atmosférico por parte de la vegetación.

Se conoce que el sulfato de amonio es un componente importante de los aerosoles, sobre todo en regiones contaminadas. Estos compuestos coexisten en la fase líquido-sólido y en la fase gas participando activamente en el balance radiativo a

consecuencia de las alteraciones sufridas en la reflectividad de la radiación solar al alterar la formación de nubes. Es relevante estudiar a fondo las abundancias del $\text{NH}_3(\text{g})$ en la atmósfera y las contribuciones específicas de sus fuentes. La influencia del hombre en el ciclo del nitrógeno ha hecho que la parametrización de las emisiones y el depósito de NH_3 jueguen un papel importante en los modelos globales de transporte químico, climáticos y de calidad de aire. Se sabe que las emisiones de amoníaco incrementan con el calentamiento global debido a la volatilización del amoníaco con la temperatura, variando de acuerdo a la locación geográfica y volviéndose un tema importante de investigación.

1.1. Presentación

En la actualidad, los efectos del calentamiento global y de los contaminantes atmosféricos han cobrado mayor relevancia, es por ello que en los últimos años se han ido desarrollando más técnicas y formas de medirlos para evaluar la calidad del aire, especialmente en zonas urbanas. Existen mediciones de superficie que han arrojado buenos resultados, sin embargo, estas pueden complementarse con otras. Tal es el caso de las técnicas de percepción remota que permiten cubrir grandes áreas y obtener la concentración o los perfiles verticales de diversos gases.

En una megapolis como la Ciudad de México es de suma importancia tener un control de la calidad del aire para asegurar la salud de su población. Pese a su gran potencial y utilidad, las técnicas de percepción remota han sido muy poco utilizadas para este fin. En el presente estudio se determinó la columna total de amoníaco atmosférico (moléculas de NH_3/cm^2 en la Ciudad de México mediante el análisis de espectros de absorción solar medidos por espectroscopia FTIR pasiva.

Este trabajo está dividido en 5 capítulos. El primero consta principalmente de la introducción y de los objetivos de este trabajo. En el segundo se aborda el marco teórico donde se habla de la atmósfera terrestre, la química del amoníaco y su papel en los procesos atmosféricos, sus fuentes, los aerosoles atmosféricos; también se presentan diferentes técnicas para medir amoníaco así como el principio de la percepción remota, la espectroscopia FTIR y la transferencia radiativa en la atmósfera. En el tercero se muestra la instrumentación y metodología usada en este trabajo, se describe el equipo utilizado (VERTEX 80) y se habla del código de recuperación PROFFIT9. El cuarto se compone de los resultados obtenidos así como el análisis de estos. Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones así como las perspectivas a futuro.

1.2. Objetivo

Obtención y análisis de la variabilidad de las columnas totales de amoníaco en la Ciudad de México a partir del tratamiento de espectros IR medidos por medio de la técnica de espectroscopia FTIR de absorción solar.

1.3. Motivación

Dada a importancia que juega el amoníaco en la química atmosférica, su participación en la formación de aerosoles y en el balance radiativo del planeta, en este trabajo nos propusimos ampliar la poca información que existe en cuanto a la abundancia y variabilidad de este gas en la Ciudad de México. Además quisimos aprovechar la infraestructura disponible en el observatorio atmosférico del Centro de Ciencias de la Atmósfera y en particular el experimento montado en

la azotea para medir, en días sin nubes, los espectros solares con un espectrómetro infrarrojo acoplado a un seguidor solar.

1.4. Hipótesis

El amoníaco es una molécula que presenta un momento dipolar, lo que permite que a pesar de tener una vida media corta, pueda ser observado y cuantificado en la atmósfera por medio de espectroscopia FTIR.

1.5. Contribuciones

La principal contribución de este trabajo es la obtención de columnas totales de amoníaco en la Ciudad de México a partir de más de tres años de mediciones. Se utilizaron espectros solares medidos con un espectrómetro FTIR acoplado a un seguidor solar, dichas columnas pueden ser utilizadas para estudiar la variabilidad temporal de este gas y comparar los resultados con observaciones satelitales.

2.1. La Atmósfera Terrestre

En esta sección se presentan las características principales de la atmósfera, como su composición y su estructura vertical, fundamentales para el entendimiento de la percepción remota.

2.1.1. Composición

La atmósfera es la capa de gases que cubre o rodea un cuerpo celeste, como la de la Tierra, se mantiene adherida a la superficie por atracción gravitacional. Hace tres o cuatro mil millones de años la atmósfera actual de la Tierra estaba formada principalmente por amoníaco, metano y agua (9), es decir, se tenía una atmósfera reductora. Posteriormente hubo un cambio en la composición de la atmósfera en la que predominaba el dióxido de carbono, el nitrógeno y el vapor de agua, así como pequeñas trazas de hidrógeno (semejante a la composición de los gases emitidos por los volcanes actuales). Mucho del vapor de agua se condensó formando océanos y parte del CO_2 se sedimentó en forma de carbonatos, formando rocas; el nitrógeno al ser inerte, insoluble y no condensarse se fue acumulando en la atmósfera hasta convertirse en su mayor constituyente. Por otra parte em-

2. MARCO TEÓRICO

pezo cobrar importancia la aparición de otro gas: el oxígeno, proveniente de la fotosíntesis realizada por las primeras plantas.

El nivel actual de oxígeno en la atmósfera se alcanzó hace 400 millones de años, así pasamos de una atmósfera reductora a una oxidante, condiciones que favorecieron el desarrollo de la vida como la conocemos ahora. El nivel de oxígeno se mantiene por un balance entre la producción por fotosíntesis y el decaimiento por carbono orgánico y la respiración (33). Actualmente, la atmósfera terrestre está formada primordialmente por 78% de N_2 , 21% de O_2 y 1% de Ar, 0.04% de CO_2 y una gran variedad de gases traza. De acuerdo a la temperatura y la altura, la atmósfera está constituida por cuatro capas principales: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera.

La troposfera es la capa que se extiende de la superficie de la Tierra a la tropopausa, por lo que su extensión va de los 10 a los 15 km dependiendo de la latitud y de la época del año. Esta capa se caracteriza por el rápido decaimiento de la temperatura con la altura y es donde por procesos de convección¹ y advección², los gases se mezclan con mayor rapidez. La troposfera contiene alrededor del 80% de la masa total del aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera. En esta capa ocurren todos los fenómenos relacionados con el clima como: la lluvia, los huracanes o las tormentas eléctricas.

La estratosfera esta compuesta por nitrógeno, oxígeno y ozono, tiene una extensión de entre 45 y 55 km y va de la tropopausa a la estratopausa. En esta capa la temperatura se incrementa con la altitud por la interacción con la capa de ozono y la radiación solar, y hay un mezclado vertical lento. La capa de ozono

¹Transporte vertical en la atmósfera.

²Transporte horizontal de propiedades de la atmósfera efectuado por el viento.

estratosférico es la que nos protege de los rayos UV. La mesosfera se extiende entre los 80 y 90 km de altitud, y es en esta donde la temperatura nuevamente decrece con la altura. Pese a la baja densidad, hay un mezclado vertical rápido y es en la zona más fría de la atmósfera, termina en la mesopausa.

La termosfera va de la mesopausa hasta aproximadamente los 500 km de altitud. Esta región es caracterizada por un mezclado vertical rápido y por el incremento en la temperatura resultado de la absorción de la radiación de onda corta por parte del N_2 y O_2 presentes en la región que disminuyen la densidad del aire. Es importante mencionar que en la baja termosfera existe una pequeña región llamada ionosfera, donde la concentración de CO es muy alta (más de 60 ppm)y en la cual ocurren reacciones de fotodisociación. Las partículas ionizadas son las responsables de que las ondas de radio se reflejen y regresen a la Tierra.

Existe otra capa llamada exosfera, que es la más exterior (< 500 km de altitud), donde algunas moléculas de gas con suficiente energía interna pueden escapar de la atracción gravitacional de la Tierra (33). Otra característica importante de la atmósfera es el decaimiento exponencial de la presión con la altura. Mientras la temperatura disminuye en la atmósfera por un factor de 2, la presión decae con 6 órdenes de magnitud (33).

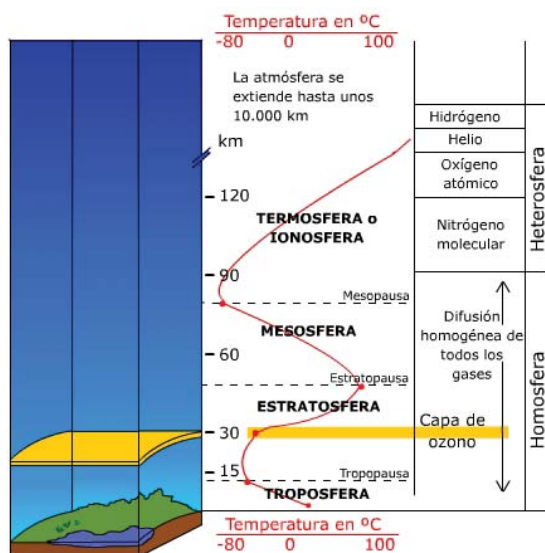


Figura 2.1: Capas de la atmósfera según la variación de la altura y la temperatura.

(33)

2.1.2. Química atmosférica

Se define a la química ambiental como el estudio de las fuentes, las reacciones, el transporte, los efectos y destinos de las especies químicas en el agua, el suelo, el aire, y en los ambientes vivos, así como los consiguientes efectos de la tecnología sobre ellos (23).

La química atmosférica es la rama de la química ambiental que considera los fenómenos químicos en la atmósfera. Se dedica a estudiar reacciones como las fotoquímicas, las de oxidación de compuestos orgánicos, los ciclos del carbono, nitrógeno y oxígeno, las que ocurren en la fase acuosa y partículas suspendidas (aerosoles), entre otras. También estudia los efectos de los gases de efecto invernadero, responsables del calentamiento global. En la parte inferior de la estratosfera, donde comienza a incrementar el gradiente de temperatura, ocurren las reaccio-

nes fotoquímicas del oxígeno responsables de la formación del ozono estratosférico.

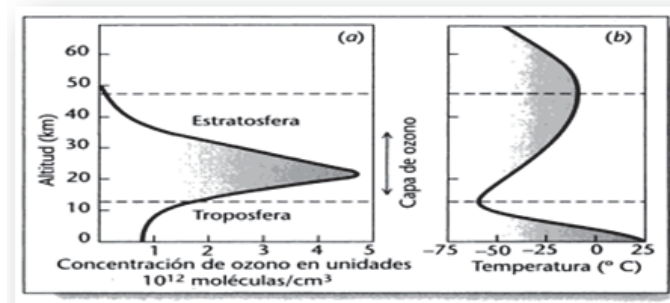


Figura 2.2: Variación de la concentración de ozono con la altitud en latitudes medias (a) y temperatura para varias regiones de la atmósfera baja (b).

2.1.3. Ciclo del nitrógeno

Como se mencionó anteriormente, el N_2 es un componente principal de la atmósfera, por ello es importante conocer el Ciclo del Nitrógeno para saber cómo es que su abundancia en la atmósfera se mantiene y el papel del amoníaco en dicho ciclo. El Ciclo del Nitrógeno consta de 5 pasos:

1. **Fijación biológica del nitrógeno:** ocurre a través de bacterias anaerobias y cianobacterias presentes en suelos y aguas que se encargan de transformar nitrógeno gas en amoníaco y nitratos por medio de la enzima nitrogenasa, ya que el nitrógeno elemental no es asimilable por los organismos.
2. **Nitrificación:** es la oxidación del amoníaco a nitrito por intervención de las bacterias Nitrosomonas y la oxidación de nitrito a nitrato mediante las bacterias llamadas Nitrobacter. El proceso de nitrificación le aporta energía a las bacterias y se ve favorecido entre pH (5.5-6.5)

y temperaturas de 10 °C.

3. **Asimilación:** es la absorción de nitratos y amoníaco por parte de los organismos, las plantas asimilan estos nutrientes por medio de sus raíces e incorporan el nitrógeno a sus proteínas y ácidos nucleicos, posteriormente los animales consumen estas plantas y asimilan dichos nutrientes.

4. **Amonificación:** es la degradación de compuestos orgánicos nitrogenados como aminoácidos y proteínas, desechados por los organismos vivos en forma de urea, ácido úrico en la orina y heces y por la descomposición de los organismos muertos, esta degradación es realizada por bacterias y liberan amoníaco a la atmósfera.

5. **Desnitrificación:** es la reducción de nitratos a nitrógeno diatómico realizada por bacterias desnitrificantes que necesitan el oxígeno de los nitratos para respirar, liberando N_2 a la atmósfera y otros gases como el NO. El exceso de nitrógeno en el suelo debido a los fertilizantes que no puede ser absorbido por las plantas ni desnitrificado se filtra más en el suelo hasta llegar a las fuentes de agua subterráneas contaminándolas. (5)

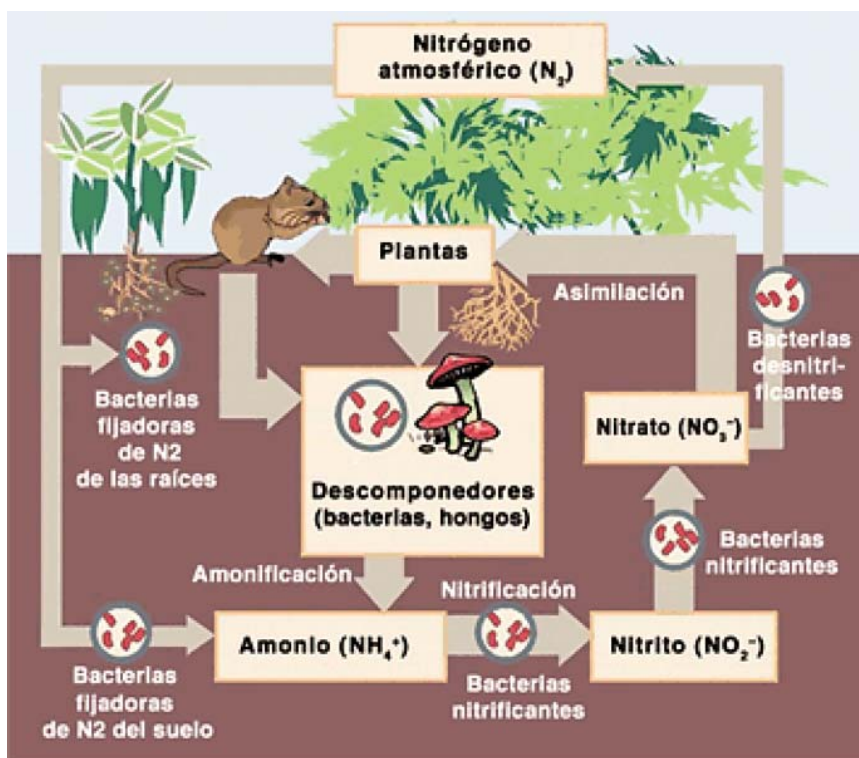


Figura 2.3: Ciclo del nitrógeno. (4)

2.2. El Amoníaco

En esta sección se abordarán las características principales de la molécula del amoníaco, así como el rol de este gas en la química atmosférica y su relación con la formación de aerosoles, las fuentes principales de este gas y sus sumideros.

2.2.1. Química del amoníaco

El amoníaco es una molécula compuesta por un átomo de nitrógeno y tres átomos de hidrógeno (NH_3), lo que la hace una molécula de bajo peso molecular. Por sus propiedades se considera una base de Brønsted débil ya que en disolución

2. MARCO TEÓRICO

acuosa acepta iones H^+ formando iones amonio (NH_4^+), una base de Arrhenius ya que en disolución también libera iones hidroxilo (OH^-) y una base de Lewis ya que puede donar electrones. El nitrógeno del amoníaco presenta una hibridación sp^3 , los electrones del nitrógeno en los orbitales sp^3 se traslapan con los orbitales s del hidrógeno, formando 3 pares electrónicos enlazantes y un par libre no enlazante en un orbital sp^3 , por lo que la geometría del amoníaco es una pirámide de base triangular. Industrialmente, el amoníaco se obtiene a partir de hidrógeno y nitrógeno por el proceso *Haber*(9).

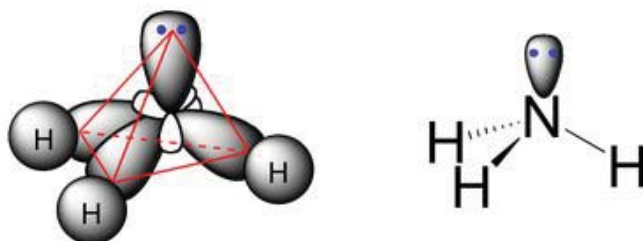


Figura 2.4: Orbitales atómicos y estructura del amoníaco.

El amoníaco por ser una molécula piramidal, presenta el tipo de simetría del grupo C_{3V} . Tiene 12 grados de libertad de los cuáles 3 son de traslación, 3 de rotación y 6 de vibración. De los 6 modos de vibración 3 son de tensión debidos a los 3 enlaces presentes en la molécula, y 3 son de flexión. En la Tabla 2.1 se presentan los 6 modos vibracionales, sin embargo podemos apreciar que dos de ellos se repiten, es decir, en total el amoníaco tiene 4 modos vibracionales observables en IR y Raman debido a su simetría, ilustrados en la Figura 2.5.

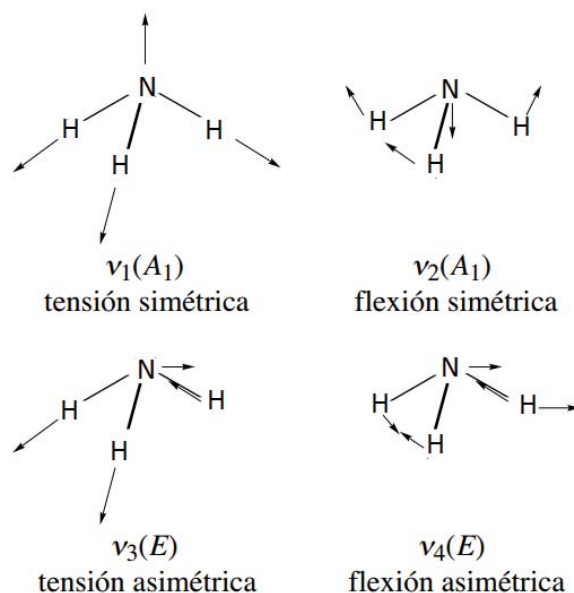


Figura 2.5: Principales modos de vibración para la molécula de amoníaco. (12)

Vibración	Simetría	Actividad	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν_1 (tensión)	A_1	IR y Raman	3337.5, 3335.9
ν_2 (flexión)	A_1	IR y Raman	968.1, 931.6
ν_{3a} (tensión)	E	IR y Raman	3414
ν_{3a} (tensión)	E	IR y Raman	3414
ν_{4a} (flexión)	E	IR y Raman	1627.5
ν_{4b} (flexión)	E	IR y Raman	1627.5

Tabla 2.1: Modos normales de vibración para la molécula NH_3

2.2.2. Fuentes de amoníaco

Las principales fuentes de emisión de amoníaco son las relacionadas con la agricultura, debido al uso de fertilizantes y su influencia en el ciclo del nitrógeno; sin embargo en las zonas urbanas, también hay importantes emisiones de amo-

2. MARCO TEÓRICO

níaco por lo cual es necesario considerarlas ya que aportan una parte importante de las emisiones totales de este gas. Entre las fuentes de emisión de amoníaco no relacionadas con la agricultura están: el sudor humano, la respiración, los cigarrillos, las emisiones de los bebés y de los animales domésticos, los medios de transporte y la industria, principalmente (35).

Fuente	Emisiones (Mt N yr ⁻¹)
Animales domésticos	21.7
Excremento humano	2.6
Fertilizantes sintéticos	9.0
Campos para agricultura	3.6
Quema de biomasa en agricultura y uso de biodiesel	2.7
Combustión de combustibles fósiles	0.1
Industria	0.2
Subtotal de emisiones antropogénicas	39.9
Animales salvajes	0.1
Ecosistemas no perturbados	2.4
Quema de biomasa en ecosistemas naturales	3.2
Mar	8.2
Subtotal de emisiones naturales	13.9
Total	53.8

Tabla 2.2: Emisiones anuales globales de NH₃ (3)

Es importante mencionar que las emisiones de amoníaco están relacionadas con la temperatura de manera proporcional, como se muestra en la Figura 2.6.

El sudor libera amoníaco mediante un proceso de hidrólisis y volatilización

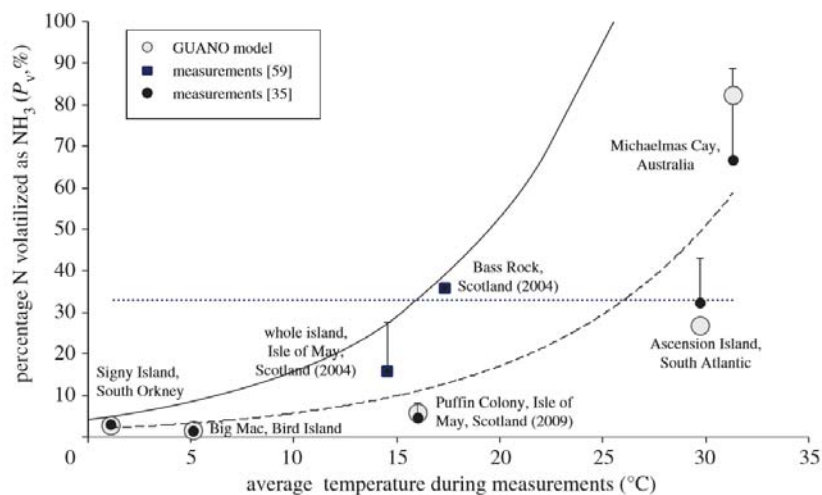


Figura 2.6: Porcentaje de nitrógeno volatilizado en forma de amoníaco como función de la temperatura, utilizando el modelo GUANO para colonias de aves, en línea punteada el modelo Blackhall para bioenergías y en línea sólida el modelo Riddick utilizado en bioenergéticos por ajustes de temperatura (36).

del 20 % de la urea en el sudor; la respiración humana genera menor cantidad de amoníaco (durante la exhalación) que el sudor; los infantes producen una cantidad mayor de este gas que un adulto, ya que en su orina hay una mayor concentración de urea, que al ser volatilizada pasa a la atmósfera en forma de NH_3 . Los animales domésticos como los perros, gatos o aves, también generan amoníaco por la volatilización de urea en sus heces. En un ambiente urbano y sobrepoblado, con temperatura y humedad relativa altas, los contenedores de basura juegan un papel importante como fuente de amoníaco (35), así como el humo de los cigarrillos que se estima produce 3.4mg de NH_3 / cigarrillo, una cantidad considerable si se sabe que, por ejemplo en México hay 16 millones de fumadores activos (INEGI 2014), que consumen en promedio 5 o 6 cigarrillos por día.

En una atmósfera urbana las emisiones provenientes de los automóviles son de

2. MARCO TEÓRICO

gran importancia, se sabe que los autos que utilizan convertidores catalíticos son una fuente de emisiones de NH_3 ya que generan muchas más emisiones de este gas que los autos que no cuentan con dicho convertidor (41), es decir, la tecnología con la que cuenta el vehículo, su edad y la proporción aire combustible (31) son factores que influyen en la cantidad de emisiones. En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), 44 de cada 100 viviendas poseen automóvil propio (17), los vehículos automotores son la fuente más significativa de CO, NOx y PM_{2.5}¹, sin embargo no son la fuente principal de NH_3 .

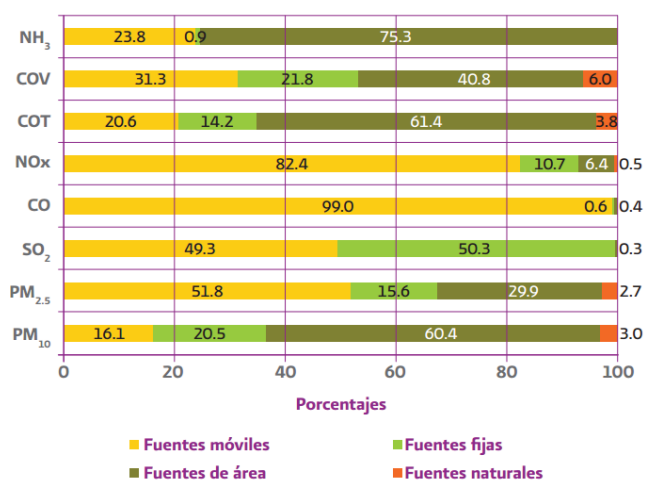


Figura 2.7: Inventario de emisiones de la ZMVM en el 2008 (17)

Entre las industrias que generan más emisiones de amoníaco, se encuentran: la productora de amoníaco, la de manufactura de fertilizantes, la química y la industria de procesamiento de azúcar. La quema de carbón y de biomasa también aporta NH_3 .

Otro aspecto importante a considerar al hablar de fuentes de amoníaco es el

¹Materia particulada de menos de 2.5 micras suspendida en la atmósfera.

papel de la vegetación, principalmente árboles, pastizales y páramos, ya que son considerados sumideros importantes de amoníaco que ocasionalmente emiten. En las copas de los árboles y en los pastizales ocurre un ciclo cerrado que afecta la concentración del amoníaco. Las copas de los árboles sobre todo de bosques y selvas, también conocidas como canopia o dosel arbóreo, constituyen una fuente y sumidero importante de NH_3 (13). Los pastizales que ya han sido pastados producen NH_3 de manera diferente a los que no han sido pastados debido a la continua excreción de urea en la orina en el área pastada favoreciendo el escape de más NH_3 a la atmósfera pero no de manera directa, ya que las canopias absorben gran parte del NH_3 proveniente del suelo. Esto ocasiona que se produzca un ciclo cerrado que influye en la fijación del nitrógeno por parte de las plantas y un desbalance que afecta la concentración de nitrógeno atmosférico.

En ambientes urbanos, la concentración de amoníaco se ve más afectada por el dosel arbóreo, ya que hay bastantes árboles y parques que participan en este ciclo cerrado de nitrógeno (6). En la figura 2.8 podemos ver un esquema de los procesos de intercambio de amoníaco en una canopia; el intercambio es más fuerte en los estomas y las hojas cutícula de la planta y se aprecia el papel regulador de la vegetación en las emisiones de NH_3 .

El intercambio de flujos de amoníaco con la vegetación puede describirse como una serie de resistencias análogas, donde intervienen los estomas, la cutícula y las raíces. Se ilustran dos esquemas de intercambio cuticular, en el primero (R_w) es una resistencia cuticular variable, en el segundo hay un intercambio dinámico con una piscina de NH_4^+ tratado con capacitancia variable (C_d) y carga (Q_d). La resistencia R_a es para la turbulencia en la atmósfera, la capa límite R_b , la transferencia con canopias (R_{ac}), la adsorción y desorción cuticular (R_d) y el

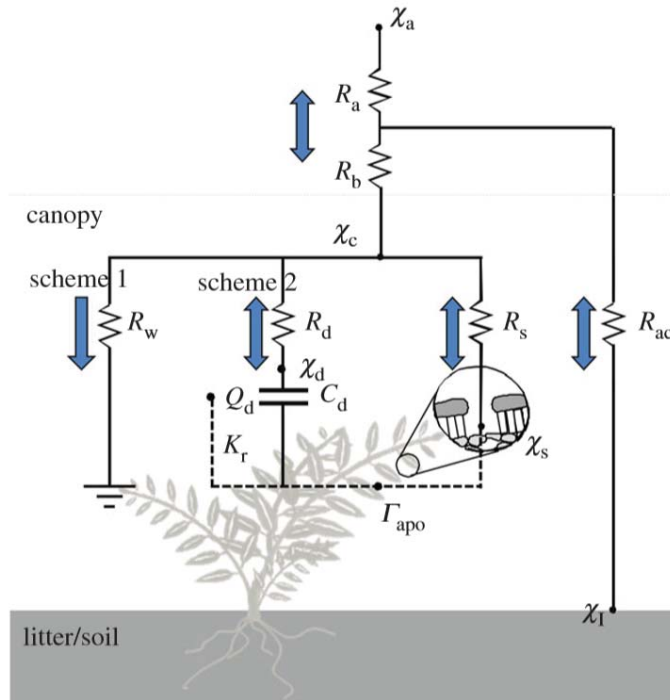


Figura 2.8: Esquema del intercambio de amoníaco en las canopías (36)

intercambio con los estomas (R_s). También se muestra la concentración de aire (X_a), concentración cuticular (X_d), punto de compensación de los estomas (X_s), concentración superficial de arena suelo (X_l) y el punto de compensación dosel (X_c).

	Dentener & Crutzen [16]	Bouwman <i>et al.</i> [31]	Van Aardenne <i>et al.</i> [32]	Beusen <i>et al.</i> [33]	[34] EDGAR 4.2	[34] EDGAR 4.2	current best estimates (total all sources)	
year	1990	1990	2000	2000	2000	2008	2000	2008
spatial resolution	10° × 10°	1° × 1°	1° × 1°	0.1° × 0.1°	1° × 1°	1° × 1°		
excreta from domestic animals	22.0 ^a	21.6 ^a	21.1 ^a	21.0 ^a	8.0 ^b	8.7 ^b	8.0 ^b	8.7 ^b
use of synthetic N _r fertilizers	6.4	9.0	12.6	11.0				
agricultural soils and crops	—	3.6 ^c	—	—	21.6 ^a	24.7 ^a	25.2 ^{a,c}	28.3 ^{a,c}
biomass burning ^d	2.0	5.9	5.4	—	4.4	5.5	4.4	5.5
industrial and fossil fuel burning ^e	—	0.3	0.3	—	1.3	1.6	1.3	1.6
human population and pets ^f	—	2.6	—	—	—	—	3.0	3.3
waste composting & processing ^f	—	—	4.0	—	0.01	0.02	4.0	4.4
soils under natural vegetation	5.1	2.4	—	—	—	—	2.4	2.4
excreta from wild animals ^g	2.5	0.1	—	—	—	—	2.5	2.5
oceans (and volcanoes)	7.0	8.2	—	—	—	—	8.6 ^h	8.6 ^h
total	45.0	53.6	43.0	—	35.2	40.6	59.3	65.4
total from livestock and crops	28.4	34.2	33.7	32.0	29.6	33.4	33.2	37.0

Figura 2.9: Comparación de las emisiones globales de amoníaco en (Tg N /yr). (36).

2.2.3. Aerosoles atmosféricos

El amoníaco es el componente alcalino más abundante en la atmósfera (27) por lo que ayuda a neutralizar algunos ácidos presentes en esta, como los óxidos de nitrógeno (NOx) o el dióxido de azufre. Virtualmente, todas las emisiones de NHx, ocurren en la forma de NH₃, sin embargo, en la atmósfera ocurren reacciones que generan otras especies, como el NH₄⁺, componente principal de algunos aerosoles atmosféricos.

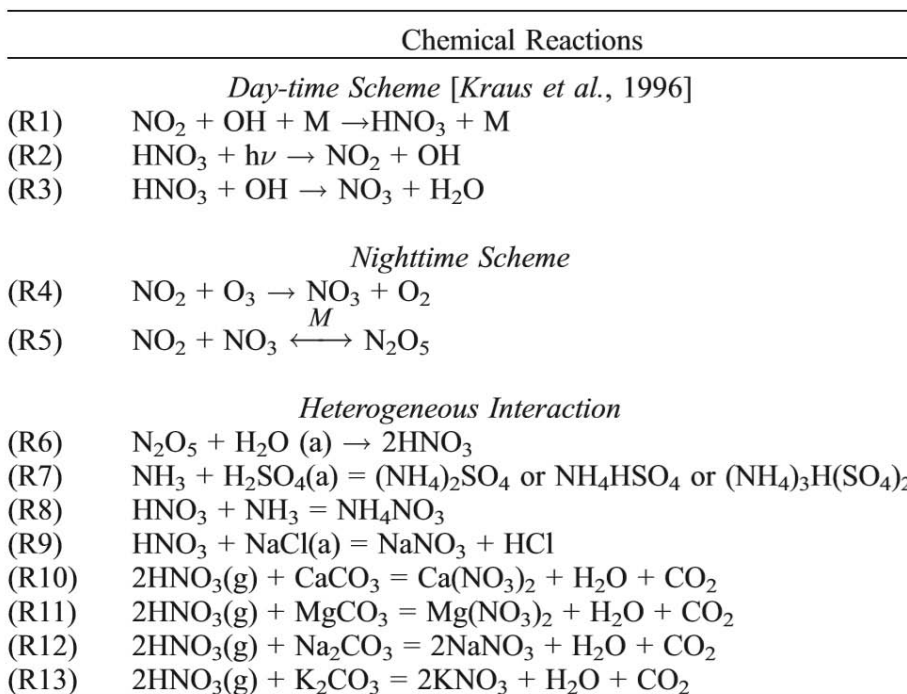


Figura 2.10: Modelo Umich IMPACT de reacciones químicas heterogéneas en fase gas que tienen lugar en la Troposfera (14).

Un aerosol atmosférico es una suspensión de pequeñas partículas de composición muy variada en la atmósfera que interactúan directa e indirectamente con

la radiación solar y terrestre. Cuando estas partículas alcanzan un tamaño suficiente, pueden dispersarse y absorber la luz del sol, disminuyendo la visibilidad y enrojeciendo los atardeceres y amaneceres (2). Los aerosoles atmosféricos también pueden actuar como medio para favorecer algunas reacciones químicas, por ejemplo, en nubes polares estratosféricas, donde las reacciones con halógenos destruyen la capa de ozono.

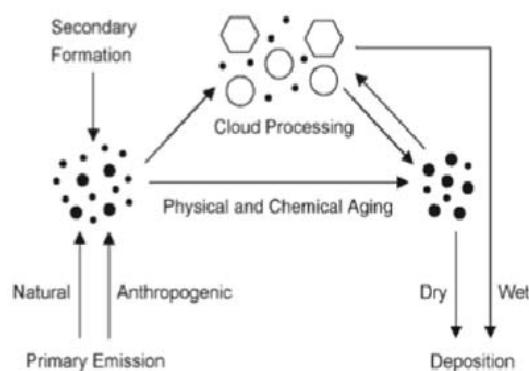


Figura 2.11: Ciclo atmosférico de los aerosoles (30).

Existe una enorme variedad de aerosoles que afectan la atmósfera y el clima de la Tierra, de los cuáles destacan: 1) los aerosoles volcánicos, emitidos durante una erupción o exhalación volcánica, contienen principalmente compuestos de SO_2 y vapor de agua; 2) el polvo de desierto, que es transportado largas distancias porque alcanza alturas significativas durante las tormentas de arena y absorbe radiación solar ya que está compuesto por minerales; y 3) el aerosol generado por las actividades humanas a partir de emisiones industriales y de los productos de la combustión en actividades de generación de energía eléctrica, transporte, etc. A este último tipo de aerosoles se les conoce como orgánicos secundarios ya que se forman a partir de la coagulación de moléculas orgánicas y provocan un enfriamiento cuando las nubes reflejan la luz del sol o calentamiento en el caso

2. MARCO TEÓRICO

de partículas con altos coeficientes de absorción, por ejemplo el carbono negro (hollín) suspendido. (2)

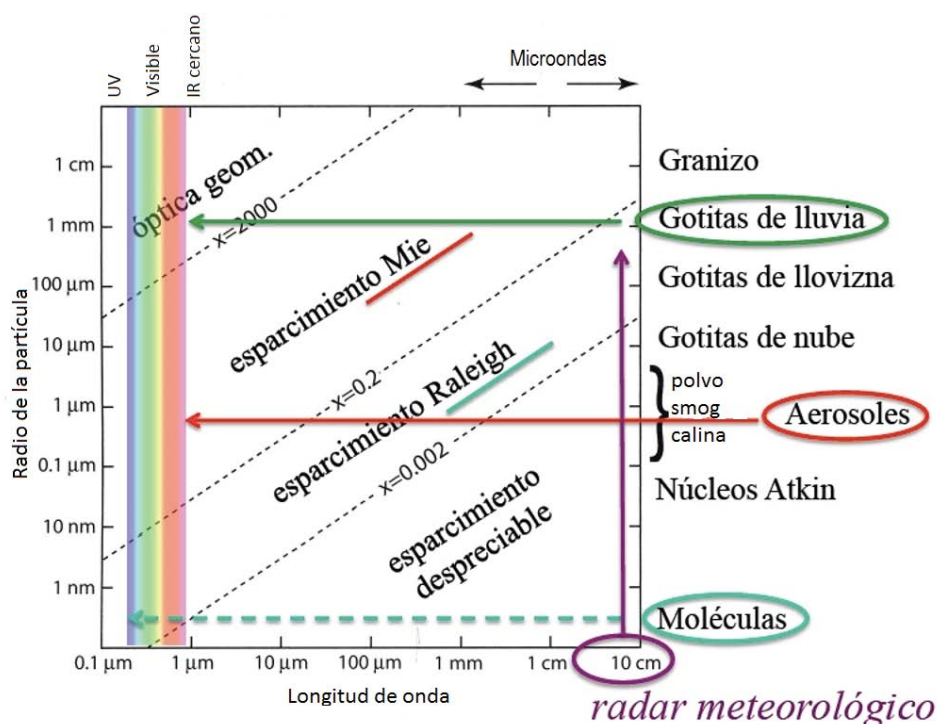


Figura 2.12: Regímenes de esparcimiento de las partículas según su tamaño y la longitud de onda. En color rojo se señala el área correspondiente a los aerosoles atmosféricos responsables de esparcir en el visible (regimen *Mie*) produciendo una reducción en la visibilidad.

Generalmente el efecto de los aerosoles atmosféricos en el clima, es opuesto al efecto de los gases invernadero en el sentido de que suelen inducir un enfriamiento, aunque dependiendo de su composición química, pueden absorber o esparcir la radiación solar y terrestre. Los aerosoles intervienen en la formación de nubes ya que funcionan como pequeños núcleos de condensación. Naturalmente, estos núcleos pueden ser de sulfatos o sales de amonio, mientras que en nubes conta-

minados estos núcleos pueden ser de partículas solubles en agua. Los aerosoles también afectan la abundancia y distribución atmosférica de gases traza por medio de reacciones químicas heterogéneas.

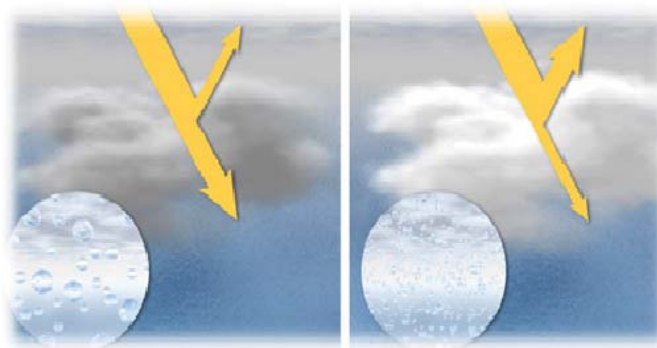


Figura 2.13: Nucleación y condensación de nubes; a la derecha en aire limpio con pocas gotas grandes en nubes oscuras pero translúcidas; y a la izquierda en aire contaminado con un número mayor de gotitas de menor tamaño debido a la condensación del agua sobre los aerosoles generando nubes densas, blancas y altamente reflejantes. A la capacidad de estos aerosoles de modificar la microfísica de las nubes se conoce como el “efecto indirecto” (26).

Los aerosoles atmosféricos están compuestos por una gran variedad de partículas, aunque su composición química usualmente suele incluir sulfatos, amonio y nitratos. Sin embargo, hay algunos que son higroscópicos, es decir, que tienen la capacidad de absorber moléculas de agua del ambiente, lo cual es un parámetro importante en el estudio del forzamiento radiativo en los procesos atmosféricos. Un cambio en la capacidad higroscópica de la partícula en el aerosol, puede generar cambios en sus propiedades ópticas como en su tamaño, el índice de refracción y la humedad relativa (21).

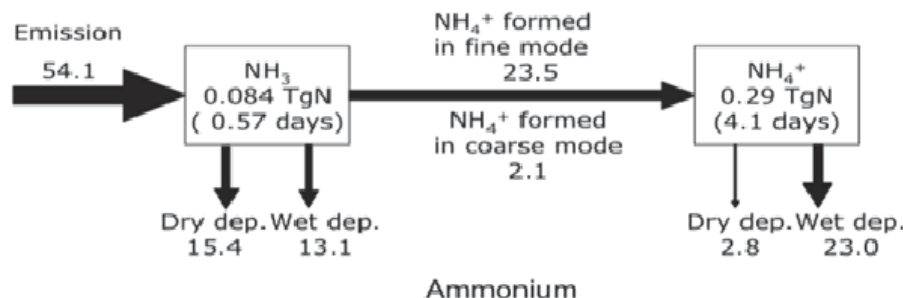


Figura 2.14: Diagrama esquemático con los flujos anuales de amonio y nitrato estimados por el modelo Umich/IMPACT. Se indican emisiones, carga, flujo y conversión neta en Tg/año (14).

Los aerosoles de amonio son altamente higroscópicos por lo que al absorber agua de la atmósfera afectan el ciclo hidrológico y la química troposférica. Esto se debe a que al aumentar la superficie de las partículas incrementa su capacidad de esparcir la radiación UV entrante favoreciendo a su vez la formación de nitrato de amonio. El amoníaco en forma de gas es incorporado a la fase acuosa de los aerosoles como el ion amonio. La presencia de amonio en la troposfera está relacionada con la pérdida del ozono, ya que el amonio ayuda a retener al nitrato en la fase de aerosol durante las reacciones heterogéneas. Así se alcanza a neutralizar la acidez de los aerosoles y las reacciones fotoquímicas entre el nitrato y el ozono se favorecen. El amoníaco es un contaminante gaseoso primario que al dispersarse en el ambiente conlleva a la formación de NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La formación de estos compuestos depende de las condiciones meteorológicas, así, el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es favorecido en verano y el NH_4NO_3 en invierno.

El forzamiento radiativo es el efecto que tiene una perturbación atmosférica en el balance de flujos de irradiación (o irradiancia solar neta), sus unidades son W/m^2 y puede ser directo o indirecto. El directo se define como la ganancia o

pérdida de flujo radiativo en el sistema atmósfera-Tierra producido por la adición o reducción de un gas efecto invernadero específico o una partícula (aerosol) en el sistema; mientras que el forzamiento radiativo indirecto es generado por el incremento o decremento de un gas de efecto invernadero causado por la adición de otro gas de efecto invernadero; en el caso de los aerosoles, el forzamiento indirecto es el efecto que tienen estos en la condensación de nubes y por ende en el balance radiativo. El esparcimiento y la absorción de aerosoles troposféricos y el forzamiento indirecto, son procesos clave en el cambio climático. Las propiedades radiativas de los aerosoles son función de su tamaño y de su índice de refracción, determinados por su composición química y la humedad relativa (RH) (21).

De los diversos compuestos que hay en la atmósfera, el sulfato es considerado como mayor contribuidor al forzamiento radiativo antropogénico, ya que debido a sus propiedades reflejantes ha mostrado tener un forzamiento directo negativo. La eficiencia radiativa producida por el sulfato se define como la cantidad de forzamiento por masa de sulfato que varía entre -130 a -370 W/gSO₄. El amoníaco puede ser absorbido por partículas de sulfato y modificar sus propiedades ópticas, por ello su importancia en el forzamiento radiativo ya que se considera al (NH₄)₂SO₄ como la principal fuente de sulfato atmosférico, además del H₂SO₄. En la Figura 2.15 se muestra el coeficiente de esparcimiento α como función del %RH utilizando aproximaciones basadas en el esparcimiento tipo *Mie* que siguen los aerosoles por su tamaño. Según un estudio publicado en 2001 (1) se estimó que el forzamiento radiativo debido a sulfato y nitrato antropogénico fue de -0.94 W/m² y -0.19 W/m² respectivamente.

Valores negativos en el forzamiento radiativo implica que más flujo solar se refleja de vuelta al espacio reduciendo la absorción por aerosoles en el sistema

2. MARCO TEÓRICO

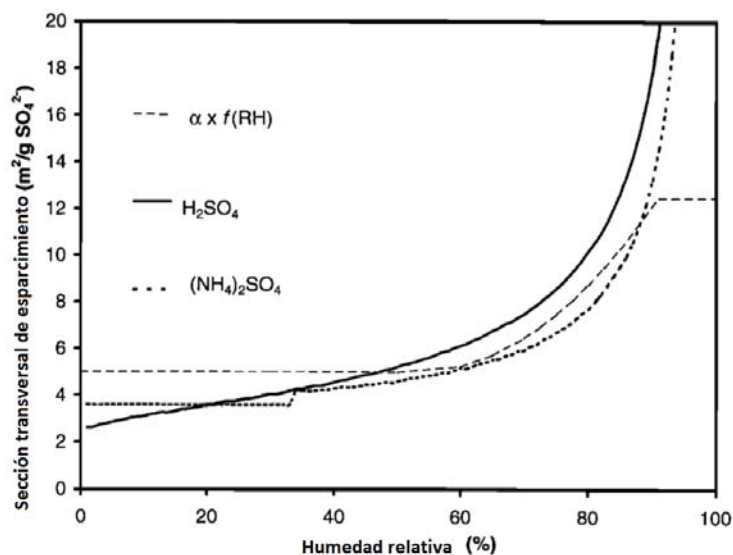


Figura 2.15: Sección transversal ($m^2/g SO_4^{2-}$) del aerosol de sulfato como función del % de humedad relativa. Las líneas sólidas ilustran las propiedades ópticas del ácido sulfúrico y del sulfato de amonio calculado con la composición dependiente de la dispersión *Mie*. Para comparación en líneas punteadas se representa aquellas calculadas con el parámetro α (1).

atmósfera-Tierra, mientras que valores positivos de forzamiento implican a los aerosoles provenientes de combustibles fósiles debido a que comúnmente tienen un coeficiente de absorción alto. En el caso del sulfato de amonio, el forzamiento que provoca es negativo, y tiene una fuerte dependencia con la RH. (21).

Cómo se mencionó anteriormente, el amoníaco es un componente alcalino muy importante en la atmósfera ya que ayuda a neutralizar componentes ácidos presentes en ésta, como por ejemplo al formar complejos o clústers de H_2SO_4 . Se ha encontrado que las aminas presentes en la atmósfera también forman estos clústers de una manera mucho más efectiva, sin embargo, el amoníaco sigue jugando un papel más importante debido a que su concentración es mayor a la de

estas aminas (20). El amoníaco también es parte de una terna de compuestos que participan en la formación de NH_4NO_3 (aerosol), un contaminante atmosférico que principalmente afecta la visibilidad. La formación de estos aerosoles involucra la formación previa de un clúster estable entre $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ que depende de la temperatura y la concentración de los gases. Generalmente la nucleación se da en partículas ya existentes de amoníaco de aproximadamente 1 nm de diámetro, que van creciendo con ayuda de los vapores de H_2SO_4 de la atmósfera (19).

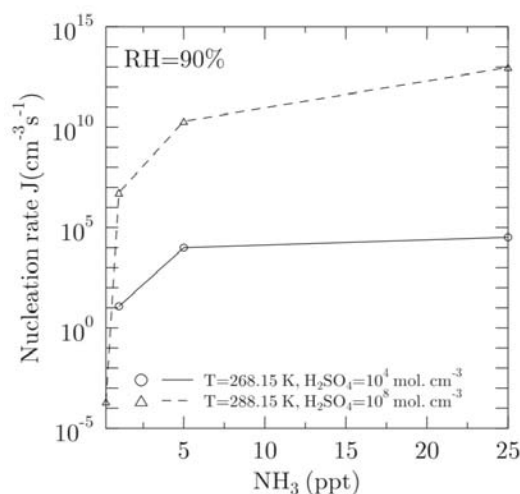


Figura 2.16: Velocidad de nucleación ternaria como función de la proporción de mezcla de amoníaco (19).

En la Figura 2.16 se observa la dependencia de la velocidad de nucleación del NH_4NO_3 como función de la proporción de mezcla del amoníaco. Es importante señalar que esta proporción varía dependiendo la hora del día. Por ejemplo, en la Ciudad de México cuando no es temporada de lluvias, durante la mañana temprana (antes de las 9:00 h) la concentración de NH_3 es alta ($> 35 \text{ ppb}$), mientras que en la mañana tardía (9:00-12:00 hrs) la concentración de amoníaco cae abruptamente y se mantiene en su concentración más baja durante la tarde

2. MARCO TEÓRICO

(12:00-15:00 hrs). Como se puede observar en la Figura 2.17, a mayores concentraciones de NH_3 la velocidad de nucleación incrementa.

Igualmente, en un ambiente urbano como el de la Ciudad de México, la concentración de algunos iones como cloruros, sulfatos, sodio y amonio tienen su máximo entre las 9:00 y 15:00 hrs. El contenido de NH_4^+ en los aerosoles aumenta de acuerdo a la tendencia del NH_3 en fase gas de incorporarse a la fase aerosol como ion amonio teniendo un efecto neutralizante en las partículas.

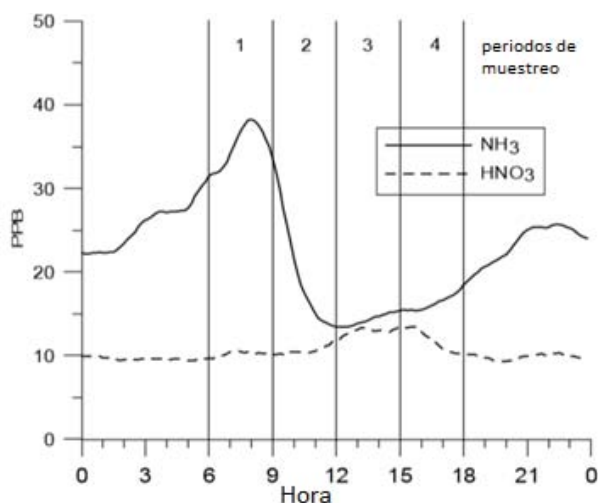


Figura 2.17: Perfil diario promedio de amoníaco y ácido nítrico en los perfiles diarios en partes por billón (mediciones hechas mediante la técnica FTIR en trayectoria abierta). Los periodos de muestreo de partículas están marcados con líneas verticales, cabe mencionar que existe una incertidumbre de aproximadamente el 40% en la determinación de ácido nítrico, sin embargo, puede apreciarse un incremento relativo por las tardes (25).

2.2.4. Deposición

El amoníaco emitido regresa a la superficie y se deposita de dos maneras: seca en forma de amoníaco (NH_3) y húmeda como ion amonio (NH_4^+). En países con niveles altos de emisiones de amoníaco, la deposición seca de las fuentes locales y la húmeda de fuentes remotas dominan, mientras que en países con niveles menores de emisiones solo domina la deposición húmeda. La deposición seca es el intercambio (bidireccional) de amoníaco descrito anteriormente con las canopias, mientras que la deposición húmeda está más relacionada con las precipitación, i.e. lluvia o nieve. La deposición del amoníaco en los ecosistemas puede provocar eutrofización y acidificación de suelos, además contribuye a la pérdida de bosques y de diversidad biológica (37).

Anteriormente se mencionaron los efectos de los aerosoles atmosféricos en el clima, sin embargo también es de suma relevancia conocer los posibles efectos de estas partículas en la salud. En general, los aerosoles afectan la calidad del aire que respiramos, lo que puede derivar en enfermedades respiratorias, alergias e incluso enfermedades cardiovasculares y epidemiológicas. En particular, los aerosoles de amonio pueden transportarse grandes distancias (100 km) y como partículas finas (PM2.5) pueden perjudicar la salud humana (30).

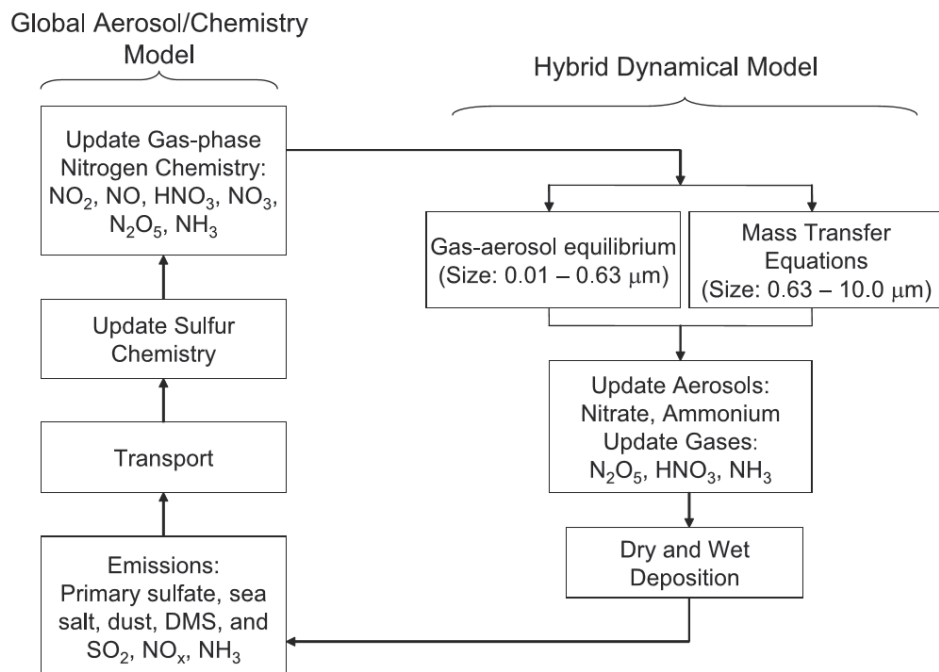


Figura 2.18: Diagrama esquemático de la química global de los aerosoles y su transporte (método híbrido HDYN modelo Umich/IMPACT) (14).

2.2.5. Distribución espacial del amoníaco en el mundo

La concentración de amoníaco varía de acuerdo a la región del planeta ya que esta depende del tipo de emisiones que se generan. Además de que el amoníaco gas tiene un periodo corto de vida (de horas a días), su concentración varía en diferentes épocas del año. En la figura siguiente se muestran las regiones iluminadas por colores de acuerdo a la cantidad de emisiones que produzcan, también se aprecia que la fuente de amoníaco predominante es la agricultura.

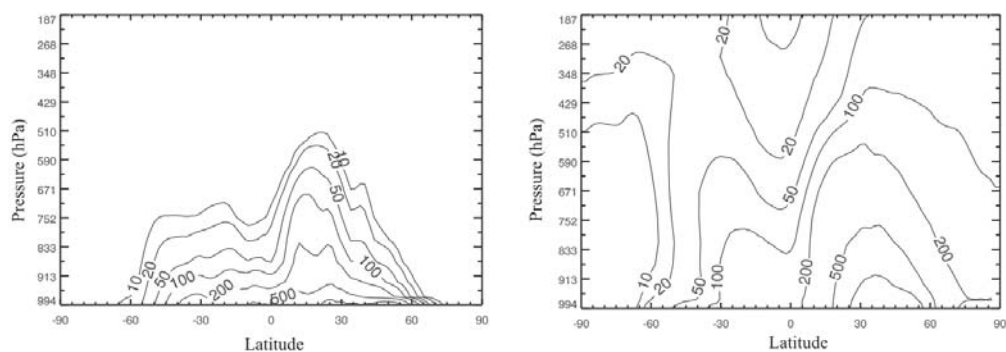


Figura 2.19: Promedio anual y zonal de la razón de mezcla del $\text{NH}_3(\text{g})$ y del NH_4^+ (pptv) (14)

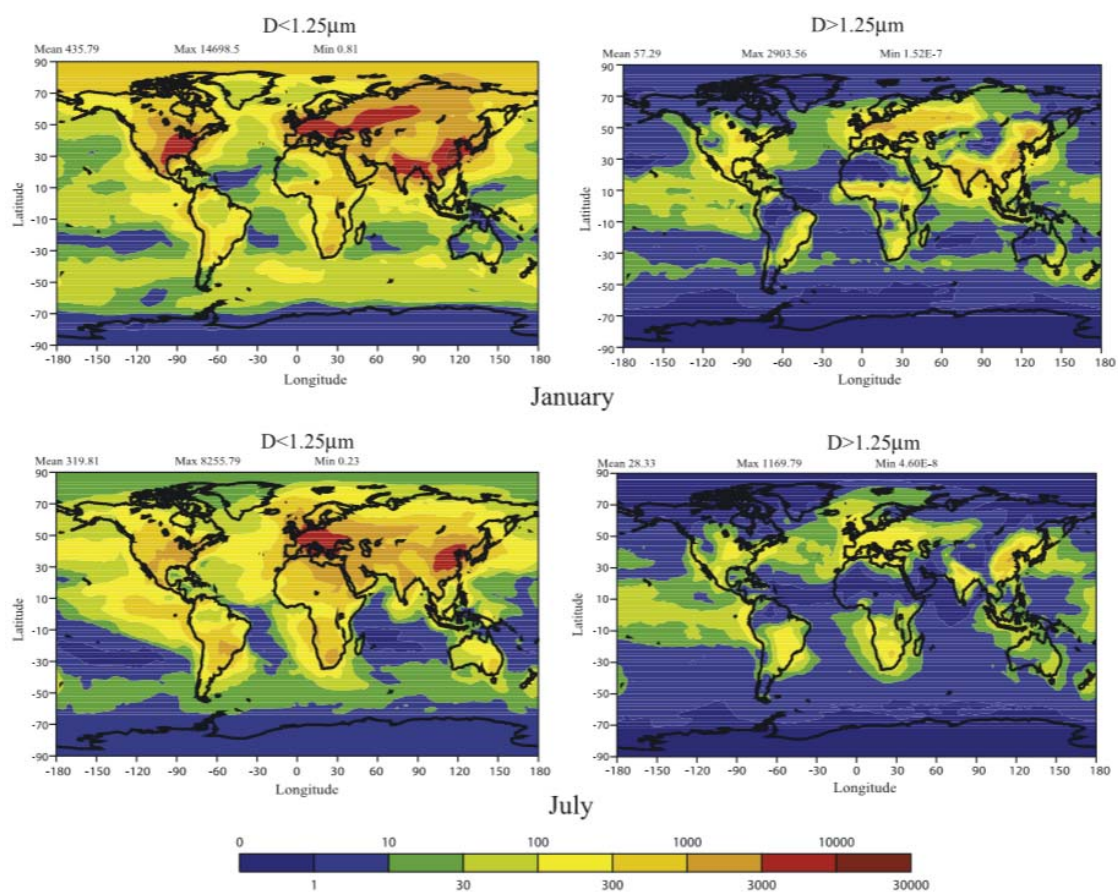


Figura 2.20: Promedio mensual predicho de las razones de mezcla (pptv) de aerosoles de amonio. En cada figura se indica el diámetro del aerosol así como sus valores máximos y mínimos, en los meses de enero y julio. (14)

2. MARCO TEÓRICO

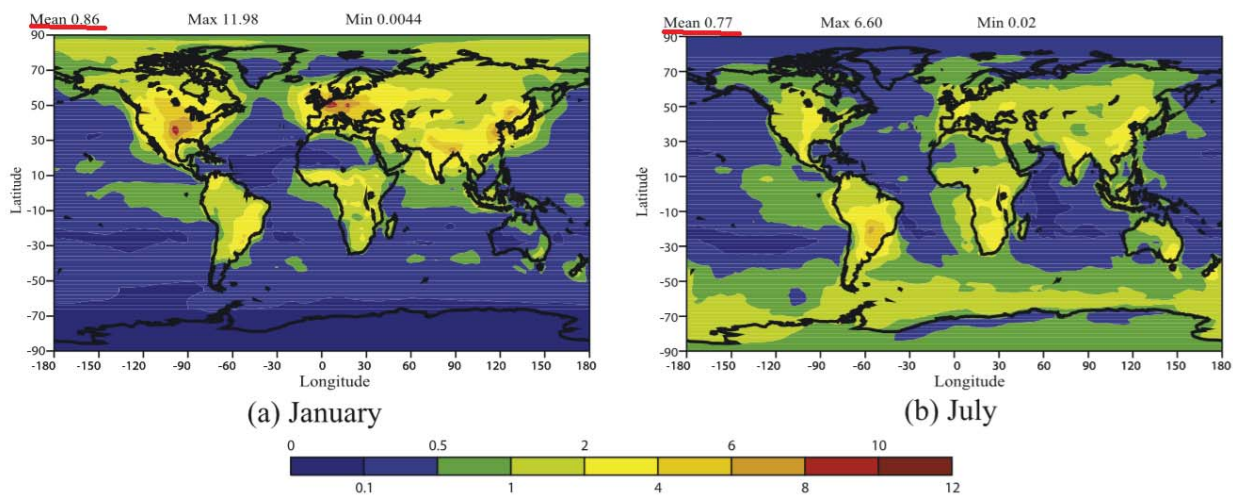


Figura 2.21: Proporciones molares de aerosol de amonio/aerosol de sulfato (NH_4^+ + SO_4^{2-}) en las capas más bajas en enero y julio; los valores promedio máximos y mínimos están indicados en la parte superior de la figura. (14)

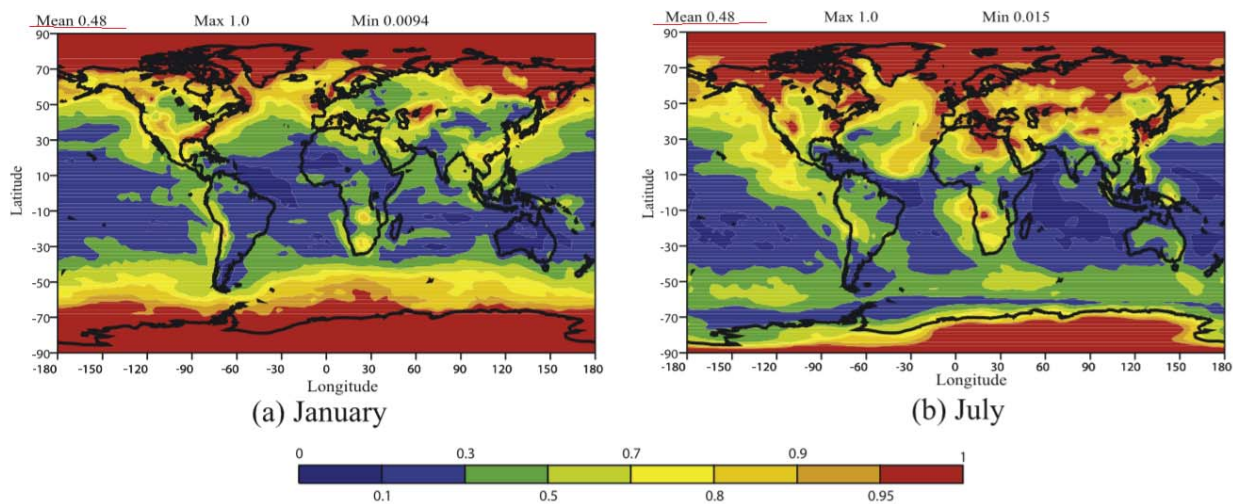


Figura 2.22: Fracción de amoníaco total cerca de la superficie (aerosol de amonio + amoníaco gas) en enero y julio (14).

2.3. Técnicas para medir amoníaco atmosférico.

Como ya se mencionó, el amoníaco es un componente muy importante en la atmósfera y por ello se han desarrollado diversos métodos y técnicas para medirlo. Sin embargo, existen factores que pueden complicar dicha medición, como por ejemplo, la fase en la que se encuentre (gas o aerosol), las condiciones ambientales y la amplia variabilidad de los niveles. Entre las técnicas más comunes para muestrear amoníaco en la atmósfera, está el uso de muestreadores tipo *denuders* que permiten atrapar el amoníaco para extraerlo posteriormente en el laboratorio. La desventaja de estos dispositivos es que tienen una baja resolución temporal y la colección y preparación de la muestra es laboriosa. Por otra parte están las técnicas espectroscópicas, como la Espectroscopía Óptica de Absorción Diferencial (DOAS) y la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de la cual se hablará en la siguiente sección (28).

2.3.1. Técnicas espectroscópicas

La espectroscopia es el estudio de las interacciones de la radiación con la materia (34). Las técnicas espectroscópicas son muy empleadas ya que tienen la sensibilidad y robustez necesaria para detectar concentraciones ambientales; además permiten medir puntualmente (técnicas *in situ*) o a través de diversas configuraciones de percepción remota. Estas últimas se diferencian de las técnicas *in situ* porque consideran observaciones específicas a través del medio absorbedor, en este caso la atmósfera, sin tener contacto con la muestra. Las técnicas de percepción remota comprenden una interpretación y una inversión de las mediciones de la radiación electromagnética, ya que esta es caracterizada por una huella espectral en un rango de longitud de onda específico en donde absorbe o emite la molécula de interés. La radiación es sensible a diferentes aspectos físicos del medio, por lo

que para la interpretación y la inversión se requiere conocimiento de las teorías de transferencia radiativa particularmente afectada por procesos de esparcimiento (21).

El principio físico de la percepción remota consiste en el registro de una señal electromagnética (S) captada por el detector del espectrofotómetro después de interactuar con el objetivo (T) que pueden ser moléculas, partículas, superficies, etc. Podemos escribir entonces que $S = F(T)$ donde F es una función no necesariamente lineal que gobierna el proceso de transferencia de radiación electromagnética. El inverso de esta relación sería $T = F^{-1}(S)$ donde F^{-1} representa la función inversa de F , este principio se ilustra en la figura 2.23.

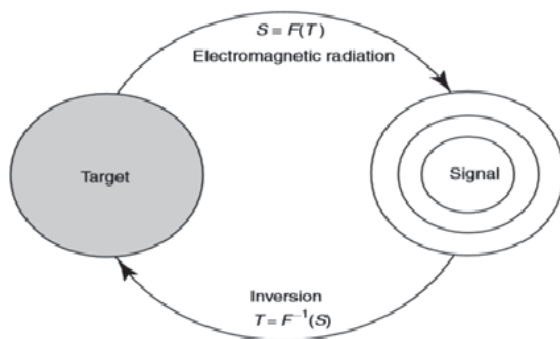


Figura 2.23: Principio de la percepción remota, S simboliza la señal y T el objetivo (target)(21).

En este tipo de espectroscopia hay dos variantes: activa y pasiva. La activa es donde la fuente de radiación que se utiliza es sintética, por ejemplo un láser con una longitud de onda específica empleado en la técnica LIDAR ¹. La pasiva es la que utiliza fuentes naturales de radiación como el Sol o la radiación térmica de la Tierra. La forma del espectro dependerá de la técnica empleada, las propiedades

¹Light Detection and Ranging

ópticas del instrumento y de la fuente de radiación. La percepción remota en el IR, UV o visible, se basa en la obtención, por emisión térmica de las moléculas o por absorción de la radiación de las mismas, obteniéndose espectros característicos de cada región (29).

2.3.1.1. Espectroscopia DOAS

La técnica "Differential Optical Absorption Spectroscopy", o DOAS, se basa en el hecho de que el amoníaco gas absorbe luz no solamente en el infrarrojo, sino también a varias longitudes de onda en el UV entre 172 y 217 nm. La relación entre la absorbancia y la concentración de las especies absorbentes está descrita por la Ley de Lambert-Beer:

$$I/I_0 = e^{(-\sigma Nl)} \quad (2.1)$$

donde I es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad inicial incidente, l (cm) es el paso óptico, N (moléculas/cm³) es la concentración del gas y σ (cm²/molécula) es la sección transversal de absorción. Para calcular la concentración de amoníaco gas en ppm se utiliza la siguiente fórmula derivada de la ley de Lambert-Beer:

$$\text{ppm} = -(\ln(I/I_0)(24.4))/(\sigma * N_A * l * 10^{-9}) \quad (2.2)$$

Esta fórmula permite conocer la concentración de amoníaco en ppm cuando se conoce la transmitancia, el paso óptico y el valor de σ que depende de la longitud de onda a la que se lleven a cabo las mediciones.

El instrumento consiste básicamente en una fuente de luz UV, un telescopio para mandar el haz de luz UV a la atmósfera, un sistema de espejos colimadores y un telescopio receptor que enfoca la luz espectral absorbida por la atmósfera

2. MARCO TEÓRICO

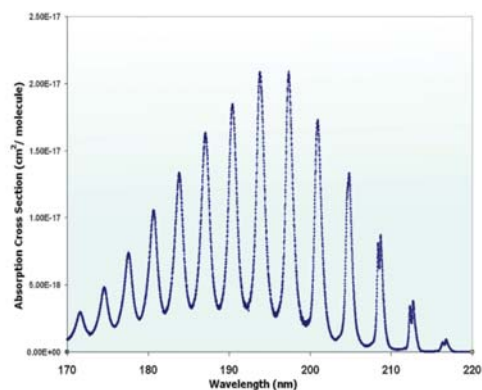


Figura 2.24: Sección transversal de absorción del amoníaco en la región UV (24).

hacia un detector. Esta técnica también se puede aplicar para mediciones *in situ*. DOAS es una técnica particularmente limpia que involucra operaciones al aire abierto sin paredes ni entradas que adhieran al amoníaco.

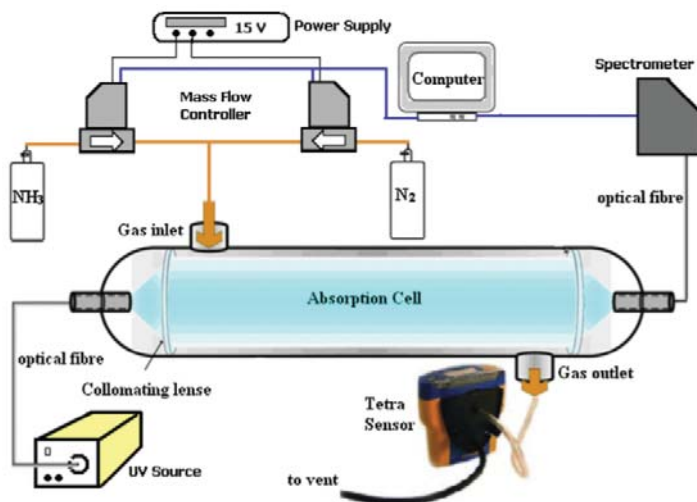


Figura 2.25: Set experimental para medición de amoníaco utilizando DOAS (24).

2.3.1.2. Otras técnicas espectroscópicas

Existen varias metodologías y variantes en la FTIR, que son muy útiles para la medición de amoníaco, por ejemplo la configuración en trayectoria abierta, que permite una estimación de la concentración de las especies gaseosas sobre longitudes de trayectoria de hasta 1 Km. FTIR en trayectoria abierta se ha convertido en una herramienta muy útil para la medición de NH_3 de fuentes agrícolas e industriales. Esta técnica también puede realizarse utilizando FTIR pasivo, controlando los vapores de NH_3 por medio de una técnica de celdas de vapor al equilibrio basada en diluciones, se varía la concentración empleando disoluciones de NH_4OH (39).

Es importante realizar siempre una medición de fondo o background del ambiente antes de realizar la medición para mejorar la relación señal ruido (SNR). También se pueden utilizar filtros digitales que disminuyen las frecuencias indeseadas o el ruido del interferograma, o matrices de filtros que se generan a partir de colecciones de backgrounds de diferentes ambientes (18).

Otra técnica es la llamada AMANDA (Anular Denuder sampling with online Analysis), el sistema consiste en entradas de denuders ¹ anulares giratorias a diferentes alturas y una solución de separación a base de NaHSO_4 y un agente biocida que se bombea constantemente de los denuders a un detector, se mide la diferencia de conductividad entre una celda con agua desionizada y una segunda celda de NH_4^+ después del intercambio, esta diferencia es la medida del NH_3 original contenido en la muestra de aire. Esta aproximación toma en cuenta los cambios en la calidad del agua, además, el instrumento reporta un gradiente de concentración cada 7.5 min, aunque el tiempo de respuesta es limitado por el

¹Un denuder es un dispositivo que sirve para separar un gas de un aerosol.

intercambio de la solución de separación dentro del denuder (39).

Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) es otra técnica de absorción directa para medición *in situ* que usa pulsos o fuentes continuas de luz y un par de espejos que están colocados uno frente al otro. Un breve pulso de un láser pasa de ida y vuelta entre los espejos dentro de la cavidad. El amoníaco absorbe parte de la luz, así que la cantidad de luz va disminuyendo en cada vuelta. Con esta técnica se mide el tiempo que tarda en disminuir la intensidad inicial de la luz a cierto porcentaje, y este tiempo “ringdown time” es utilizado para calcular la concentración de la sustancia absorbente en la mezcla de gases de la cavidad. El CRDS funciona con un filtro de entrada que debe ser calibrado, y con una entrada de teflón de 4 m y 6.4 mm de diámetro externo calentada a (35°), aislado y protegido con un embudo de plástico invertido(39).

2.3.2. Mediciones Satelitales

Otra opción para medir gases atmosféricos en la troposfera es mediante el uso de instrumentos a bordo de satélites. Con este tipo de técnicas se busca detectar el amoníaco a través de la radiancia espectral a una alta resolución espectral para poder identificar sus líneas de absorción o emisión en el espectro. Por la cobertura que ofrecen estas plataformas, es posible obtener distribuciones globales de especies clave en procesos atmosféricos para construir modelos y hacer simulaciones. Un ejemplo es el Espectrómetro de Emisión Troposférica (TES) a bordo del satélite AURA de la NASA, lanzado a órbita en el 2004. Este espectrómetro es un FTIR de alta resolución y estabilidad, que mide amoníaco en la región de los 950 cm^{-1} , y detecta concentraciones de hasta 1 ppb. La detectabilidad del amoníaco incrementa cuando inicia la tarde ya que produce un buen contraste térmico entre la superficie y la baja atmósfera. El TES es muy sensible en la baja

2.3 Técnicas para medir amoníaco atmosférico.

atmósfera (entre 700 y 900 hPa)(22).

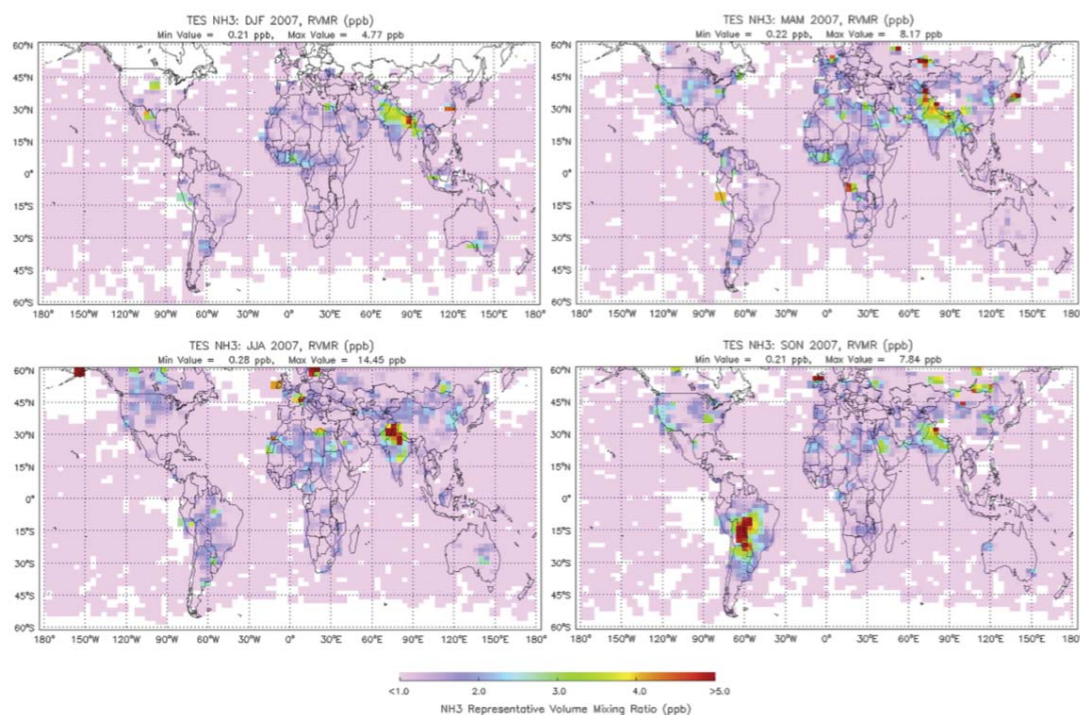


Figura 2.26: Promedios globales de amoníaco medido por el TES para 4 temporadas en el 2007; a 2 °de latitud y 4 °de longitud (22).

A finales del año 2006 también se instaló un instrumento a bordo del satélite MetOp para realizar mediciones de éste y muchos otros gases. El instrumento llamado IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) permitió obtener el primer mapa global de amoníaco. Este espectrómetro mide la radiación térmica infrarroja emitida por la superficie de la Tierra y la atmósfera en un intervalo de $645\text{-}2760\text{ cm}^{-1}$ con una resolución espectral de 0.5cm^{-1} . En una órbita polar sincronizada con el Sol, los tiempos de sobrevuelo de este instrumento son a las 09:30 y 21:30 en hora solar local, así provee una cobertura global de la Tierra dos veces al día con una huella de 12 km en modo nadir. (38).



Figura 2.27: IASI a bordo del satélite MetOp, midiendo en órbita

2.4. Espectroscopia FTIR

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica espectroscópica muy poderosa y útil para medir los cambios y la composición en la atmósfera, así como para identificar y cuantificar sustancias ya que se pueden medir muchos gases simultáneamente que absorban en el rango espectral del infrarrojo. Sin embargo, el requisito para poder observar una molécula por infrarrojo es que debe presentar un momento dipolar diferente de cero, así el N_2 , O_2 y Ar son inactivos en el infrarrojo (34) (21). En la región del infrarrojo medio (MIR) que abarca de 700 a 3500 cm^{-1} , las moléculas como el H_2O , CO_2 , O_3 , CH_4 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , $HCHO$, C_2H_6 , compuestos orgánicos volátiles entre otros pueden ser medidos con esta técnica (29).

La absorción en el MIR por moléculas poliatómicas y diatómicas heteronu-

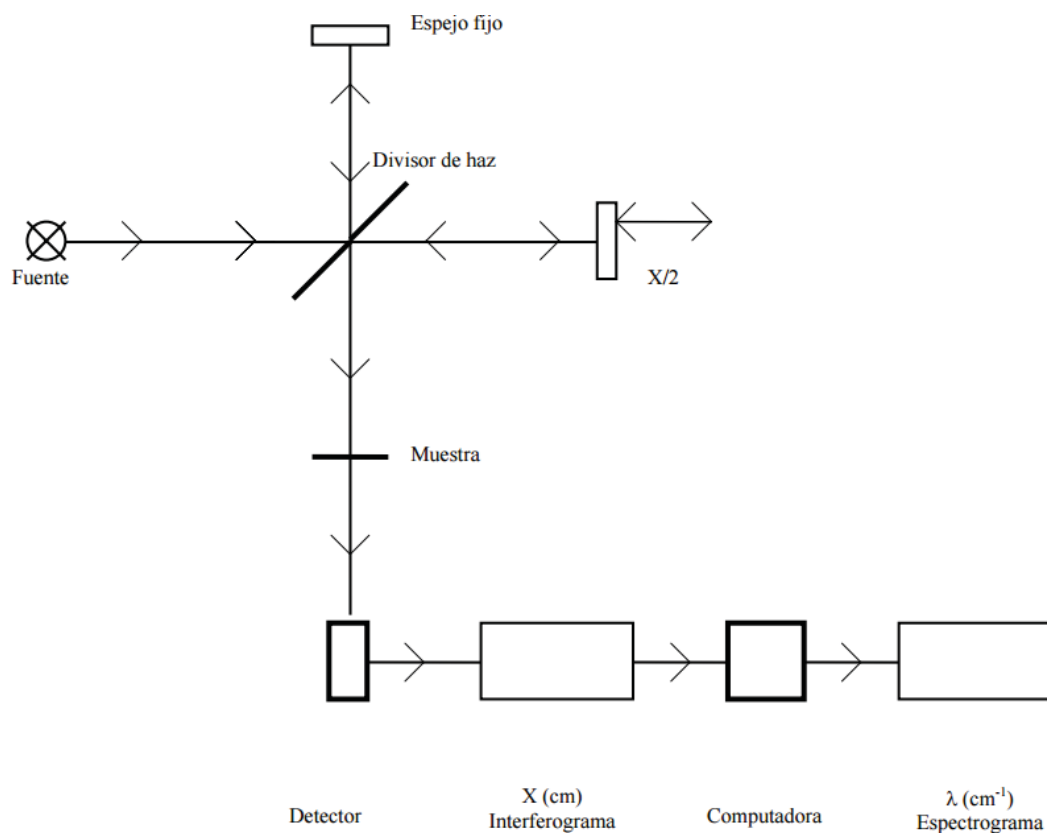


Figura 2.28: Elementos básicos de un FTIR: fuente luminosa, interferómetro de Michelson y un detector.

cleares presentes en la atmósfera es el resultado de transiciones rotacionales y vibracionales simultáneas que producen espectros característicos permitiéndonos identificar dichas moléculas. En el espectro que se obtiene se ven diferentes bandas o líneas de absorción, el número central de la banda es determinado por el tipo de transición vibracional (fundamental, primer sobretono, etc.) mientras que la estructura de la banda esta determinada por la transición rotacional permitida para la transición vibracional particular, cabe mencionar que las transiciones rotacionales requieren mucha menos energía que las vibracionales (40). Las líneas de absorción de la atmósfera terrestre de posición (line positions) brindan infor-

2. MARCO TEÓRICO

mación acerca de los gases traza presentes, el área de las líneas (line depths/area) dan información de la cantidad presente de cada gas para poder cuantificarlo y la forma de las líneas (line shape) hace referencia a la altitud y distribución de cada gas. Así para el NH_3 gaseoso dichas bandas se encuentran entre 968 y 932 cm^{-1} (15). Cabe mencionar que las transiciones son estudiados por la mecánica cuántica; a grandes rasgos, las transiciones vibracionales se puede tratar como un oscilador armónico cuántico y las transiciones rotacionales con un modelo de rotor rígido que incluya la constante rotacional (cuántica).

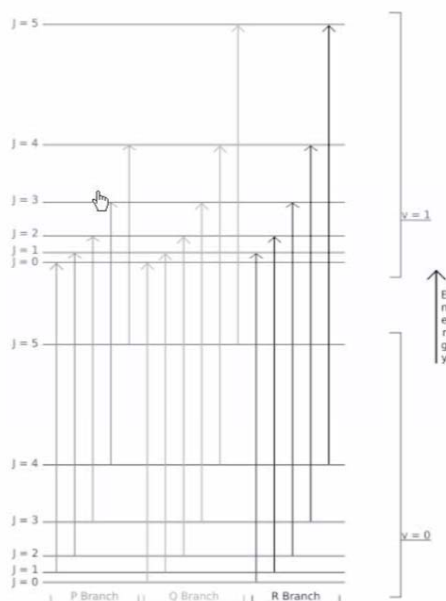


Figura 2.29: Representación simple de un diagrama energético de transiciones vibracionales y rotacionales para moléculas lineales. Los niveles $v=0$, $v=1$, etc. son los niveles de energía vibracionales mientras que los niveles $j=1$, $j=2$, etc. son los rotacionales dentro de cada nivel vibracional. El eje y representa la energía que se requiera para excitar estados vibracionales e incrementar el nivel en una absorción (de abajo hacia arriba) (29).

En espectroscopia es común contar con un blanco para calibrar el equipo, sin embargo, en la espectroscopia de percepción remota al ser la atmósfera la muestra es imposible contar con un blanco, por lo cual se tiene una base de datos de líneas de absorción de espectros calculados que toman en cuenta otros parámetros como la altitud, temperatura, presión, concentración del gas frecuencias de absorción y parámetros mecánico cuánticos que describen las vibraciones, rotaciones y transiciones de las moléculas, por ejemplo la base de datos HITRAN (High Resolution Transmission por sus siglas en inglés) que también cuenta con coeficientes de absorción y parámetros útiles para la ecuación de transferencia radiativa.

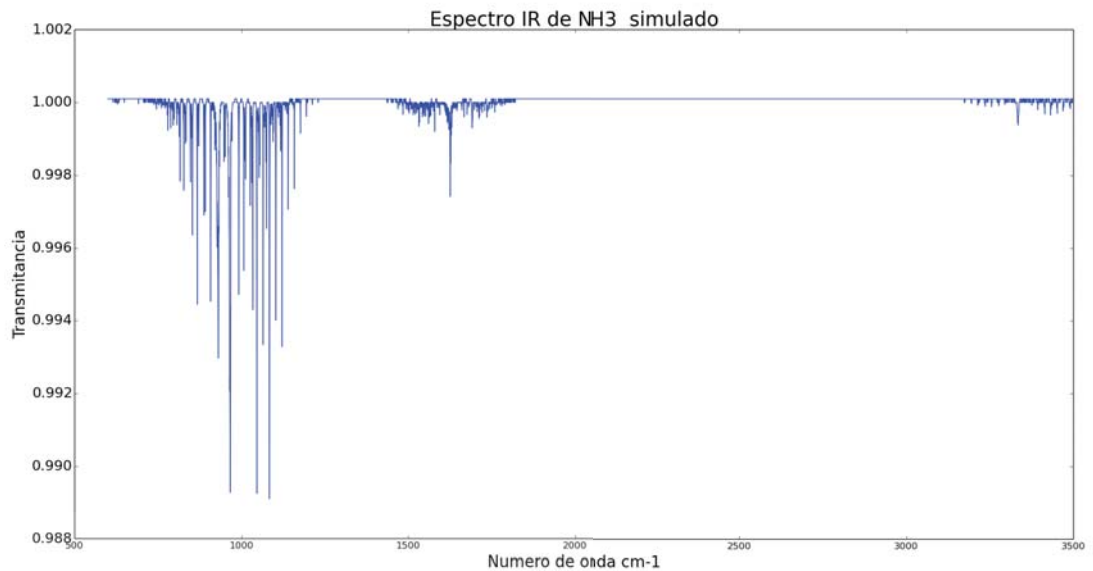


Figura 2.30: Espectro infrarrojo simulado de amoníaco, transmitancia vs número de onda (cm^{-1})

Haciendo un análisis de las líneas vibracionales y rotacionales en el espectro característico de absorción de una molécula en la atmósfera se puede conocer la

2. MARCO TEÓRICO

densidad de columna de un gas traza en las unidades moléculas/cm². Además si se cuenta con un espectrómetro de alta resolución se puede obtener información del perfil vertical de concentración de dicho gas (por ejemplo la razón de mezcla en función de la altitud) a partir de la forma de línea. La forma de línea puede sufrir ensanchamiento por 3 motivos: ensanchamiento natural (principio de incertidumbre), ensanchamiento por presión o por colisiones (interacciones entre las moléculas, predomina más en la troposfera donde hay mayor presión y densidad) y ensanchamiento por corrimiento o por efecto Doppler (debido a la diferencia en velocidades y temperatura de átomos y moléculas, predomina en la estratosfera donde hay menor presión y densidad). El perfil Voigt, es un modelo para crear funciones de línea que toma en cuenta los ensanchamientos por colisiones y por corrimiento (21).

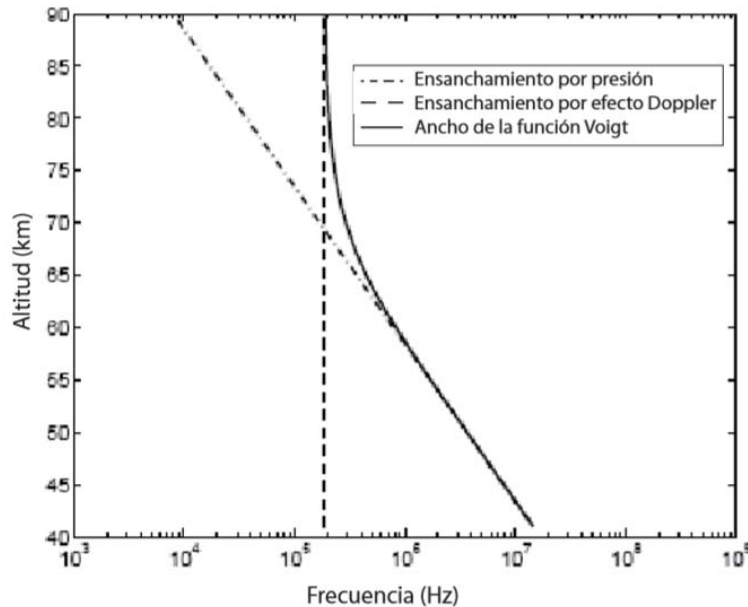


Figura 2.31: Ejemplo de ensanchamiento por presión y por efecto Doppler, así como representación de la función Voigt para la emisión de O₃ (29).

2.4.1. Radiación solar

La radiación solar, como su nombre lo dice, es la energía emitida por el Sol. La temperatura en la fotosfera (parte más externa del Sol) es de 5800 K aproximadamente y se considera que emite como un cuerpo negro, lo que permite calcular la densidad de flujo de radiación solar utilizando la ley de *Stefan-Boltzman* que indica una proporcionalidad entre la densidad y la temperatura de la fotosfera elevada a la cuarta potencia (21):

$$F_{sol} = \sigma \epsilon T^4 \quad (2.3)$$

σ representa la constante de Stefan-Boltzman ($5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$), ϵ es la emisividad ($\epsilon < 1$ generalmente, pero para un cuerpo negro $\epsilon = 1$). Sustituyendo en la ecuación 2.3 la temperatura de la fotosfera, se obtiene un densidad de flujo de radiación de $64.16 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}$. Sabiendo que el radio del sol es $R = 6.96 \times 10^8 \text{ m}$ se puede calcular el área del sol y así obtener la potencia total irradiada solar con la siguiente ecuación:

$$P_{sol} = F_{sol} * A_{sol} = (64.16 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}) 4\pi (6.96 \times 10^8 \text{ m})^2 = 3.91 \times 10^{26} \text{ W} \quad (2.4)$$

Considerando la P_{sol} anterior, como la energía solar emitida al espacio a través de la superficie del sol de manera isotrópica por segundo, se puede calcular la densidad de flujo de irradiancia electromagnética Tierra Sol (conocida como constante solar), definiendo una distancia r promedio entre la Tierra y el Sol, distancia conocida como unidad astronómica ($1 \text{ UA} = 149\,597\,870\,700 \text{ m}$), con la siguiente ecuación:

$$F_{ts} = \frac{P_{sol}}{4\pi r^2} = \frac{3.91 \times 10^{26} \text{ W}}{4\pi (1.497 \times 10^{11} \text{ m})^2} = 1388 \text{ Wm}^{-2} \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 da el valor total de energía emitida por el Sol, sin embargo se

2. MARCO TEÓRICO

debe conocer la distribución espectral de la radiación, por ejemplo en términos de longitud de onda (λ) o de la frecuencia ($\tilde{\nu}$), variables que se relacionan con la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$) de la siguiente manera:

$$\lambda = \frac{c}{\tilde{\nu}} \quad (2.6)$$

En espectroscopia, es común utilizar el inverso de la longitud de onda, conocido como en número de onda (ν) para estudiar la radiación infrarroja.

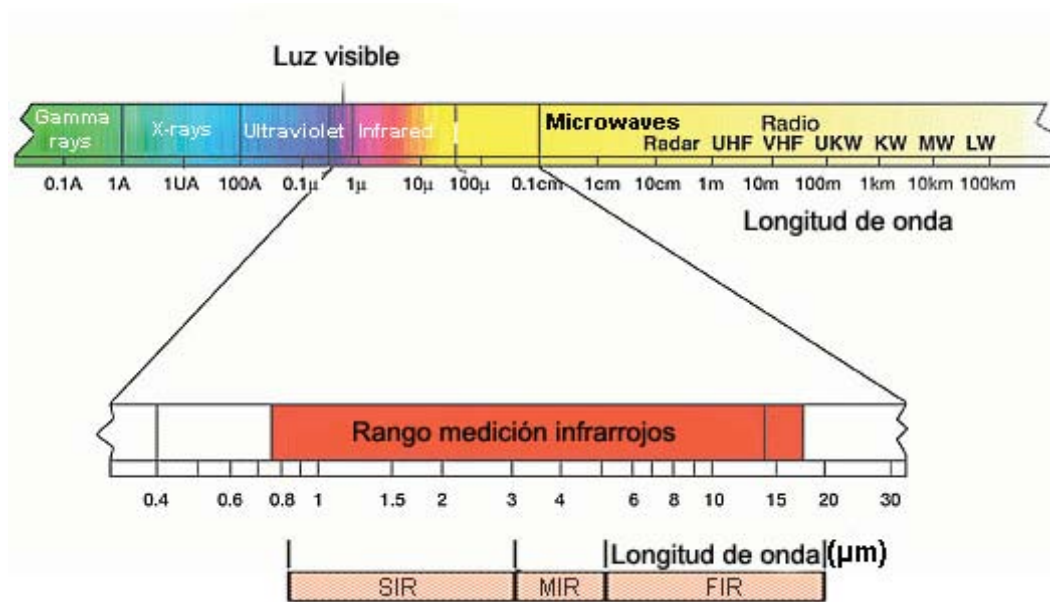


Figura 2.32: Espectro de radiación electromagnética, se resalta la región del infrarrojo (9).

Si se requiere conocer la distribución teórica del espectro electromagnético se puede usar la ley de Planck:

$$B(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5(\exp^{hc/k_B T} - 1)} \quad (2.7)$$

donde $B(\lambda)$ es el poder emisor espectral de un cuerpo negro a cualquier longitud de onda y temperatura, c es la velocidad de la luz, T es la temperatura absoluta.

ta del cuerpo emisor en kelvin, $h=6.628 \times 10^{-34}Js$ es la constante de Planck y $k_B = 1.381 \times 10^{-23}JK^{-1}$ es la constante de Boltzman.

El flujo de radiación solar puede verse afectado por factores geométricos como los movimientos de translación y rotación de la Tierra, la posición geográfica del punto de observación sobre la Tierra y su altitud respecto al nivel del mar (29).

2.4.2. Transferencia radiativa en la atmósfera

La ecuación de transferencia de radiación (ETR) 2.8 es un modelo que describe la transferencia de radiación solar de lo alto de la atmósfera a la superficie (40), es decir la conexión entre la atmósfera y el espectro obtenido en tierra (o en el espacio vía satelital) por medio de espectroscopia FTIR o DOAS.

$$\frac{\partial I(\nu, z)}{\partial z} = E(\nu, z) - I(\nu, z)\alpha(\nu, z) \quad (2.8)$$

A grandes rasgos, la ecuación 2.8 describe el cambio en la intensidad I respecto a la altura z , E es la emisión térmica y α es el coeficiente de absorción (suma de las especies individuales que absorben en la región de interés), E y α son proporcionales a la densidad del material que absorbe el medio de propagación, en el caso de espectroscopia FTIR de absorción solar, la emisión térmica es despreciable por lo cual la ecuación se simplifica de la siguiente manera:

$$\frac{\partial I(\nu, z)}{\partial z} = -I(\nu, z)\alpha(\nu, z) \quad (2.9)$$

La ecuación 2.9 se puede simplificar aún más si se trata de espectroscopia FTIR de trayectoria abierta ya que en este caso, la intensidad inicial y el coeficiente de absorción son independientes de la altura, además de que la intensidad resultante puede obtenerse al integrar ambos lados de la ecuación obteniéndose la Ley de

2. MARCO TEÓRICO

Beer-Lambert-Bourget 2.1. Sin embargo también se debe tomar en cuenta la geometría, que se ve afectada por factores como el ángulo cenital, la presencia de aerosoles, las nubes y las masas de aire. En la figura 2.33 se muestra la geometría utilizada en espectroscopia de absorción solar, donde θ es el ángulo cenital, $I_{sol}(\nu)$ es la intensidad de la radiación solar al tope de la atmósfera y α es el coeficiente de absorción, compuesto por la suma de las especies que absorben en la región de interés.

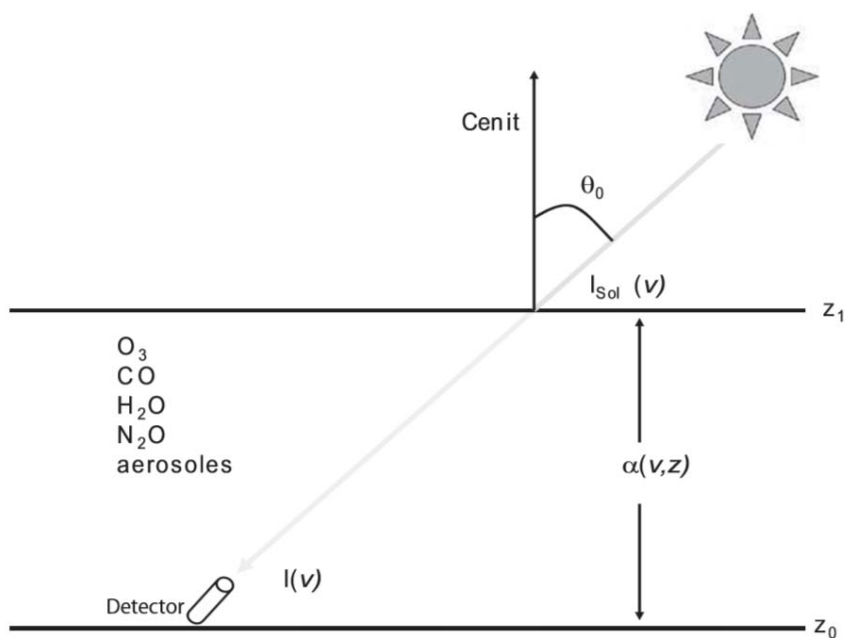


Figura 2.33: Geometría utilizada en espectroscopia por absorción solar (29).

Instrumentación

En este capítulo se describe el equipo instrumental utilizado para la medición de espectros infrarrojos así como una breve descripción de los algoritmos utilizados para la recuperación de columnas de amoníaco atmosférico a partir de los espectros medidos.

3.1. El espectrómetro FTIR

El instrumento utilizado es un espectrómetro FTIR modelo VERTEX 80 del fabricante Bruker 3.1, completamente digital y equipado con muchas características que facilitan las mediciones espectroscópicas y garantizan resultados confiables. Este equipo es controlado por una computadora que contiene el software OPUS, del cual se hablará más adelante. La configuración estándar del VERTEX esta diseñada para la adquisición de datos en la región del infrarrojo medio (350 a 8000 cm^{-1}), aunque si se desea, el equipo puede ser equipado con componentes ópticos adicionales que cubran el rango espectral del infrarrojo cercano (8). Para mejorar la relación señal/ruido en regiones más angostas del infrarrojo, el espectrómetro cuenta con 7 filtros de paso de banda ¹. Para este estudio se utilizaron

¹Un filtro paso banda es un tipo de filtro electrónico que deja pasar un determinado rango de frecuencias de una señal y atenúa el paso del resto

3. INSTRUMENTACIÓN

los espectros medidos a través del filtro que abarca de los 400 a los 1400 cm^{-1} conocido como filtro SF (40).



Figura 3.1: Espectrómetro FTIR VERTEX 80

3.1.1. La fuente de luz y el seguidor solar

Usualmente, las fuentes de luz para IR son sólidos inertes sometidos a altas temperaturas (entre 1500 y 2200 K) para que emitan radiación. Algunas fuentes de luz usuales en IR, dependiendo el rango espectral de interés son: lámparas de tungsteno-halógeno para visible (VIS) e infrarrojo cercano (NIR), o de mercurio para el infrarrojo lejano (FIR), un global que es una varilla de carburo de silicona que emite en el infrarrojo medio (MIR) y las lámparas de tungsteno para UV, VIS y NIR (34).

El espectrómetro cuenta con 7 puertos de entrada para diferentes fuentes de luz. Para este experimento se usó el puerto F que es un puerto para la entrada de una fuente de emisión de luz externa, ya que para esta aplicación se utiliza la luz directamente del Sol (8).

Cómo se está trabajando con percepción remota pasiva, y la fuente de luz es el sol, se necesita de un instrumento como un rastreador solar que se encargue

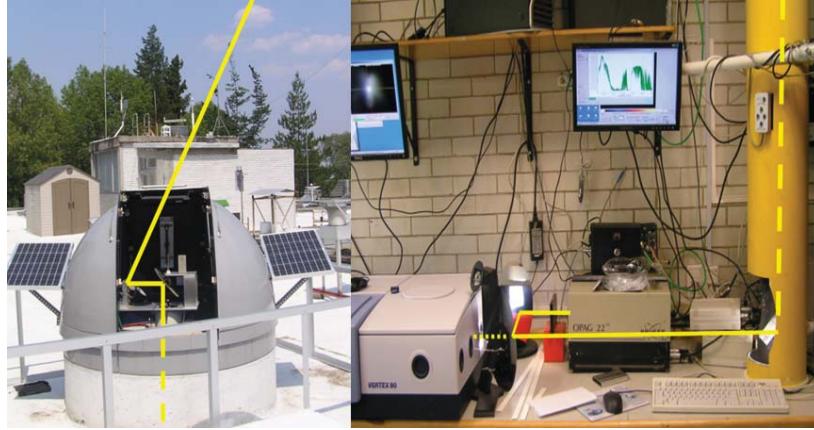


Figura 3.2: Camino óptico del haz de luz y componentes internos del VERTEX 80.

de seguir la posición del sol. Este dispositivo se encarga de mover controlada y automáticamente dos motores que definen los ángulos cenital y acimutal necesarios para dirigir el haz del sol hacia la entrada del espectrométero 3.3 . Con esto y mientras se cuente con condiciones de cielo despejado, se puede garantizar una buena intensidad de luz y por consiguiente una buena calidad en los espectros.

3.1.2. Detector

Existen varios tipos de detectores para el IR: térmicos, piroeléctricos y fotoconductores. Los térmicos se emplean para todas las longitudes de onda en el IR excepto las más cortas y funcionan a temperatura ambiente. Éstos miden el incremento de la temperatura de un cuerpo negro que absorbe la radiación pero su sensibilidad es baja y tienen un tiempo de respuesta corto; por ejemplo los termopares. Los piroeléctricos se construyen con láminas cristalinas de materiales piroeléctricos aislantes; al incidir la radiación IR cambia la temperatura y se genera una corriente eléctrica detectable; tienen tiempos de respuesta rápidos

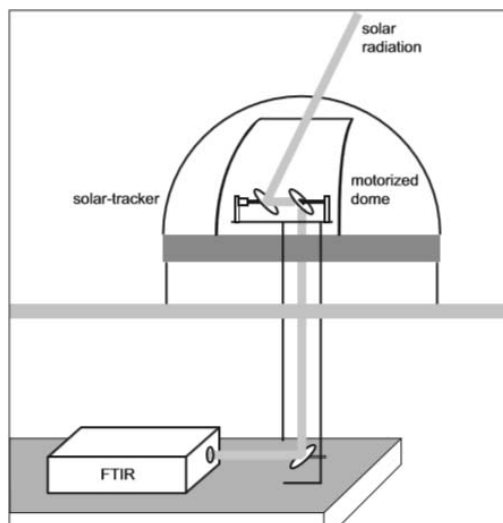


Figura 3.3: Dibujo esquemático del experimento FTIR de absorción solar instalado en el observatorio atmosférico del CCA(7).

pero la sensibilidad es limitada. Por último, los fotoconductores consisten en una película delgada de un semiconductor depositada en una superficie no conductora y sellada. Estos detectores son los más sensibles ya que se basan en las interacciones entre los fotones y el semiconductor y para mejorar su desempeño deben ser enfriados con nitrógeno líquido a 77 K minimizando de ésta manera el ruido térmico (34).

Para este experimento se utilizó el detector fotoconductor MCT (Hg-Cd-Te) de banda ancha con una ventana de KRs-5 (TlBr-TlI), es utilizado para el MIR con sensibilidad en un rango espectral de 12,000 a 420 cm^{-1} . Consiste en una película delgada de telurio de cadmio y mercurio depositada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara al vacío que protege al semiconductor. Al ocurrir absorción de radiación se promueven electrones de valencia no conductores a estados conductores de más alta energía, lo que disminuye la

resistencia eléctrica del semiconductor. Las propiedades del detector dependen de la relación mercurio/cadmio que puede ser modificada. El KRs-5 es un cristal comúnmente utilizado para prismas de reflexión total atenuada en espectrómetros de infrarrojo.

3.1.3. Divisor de Haz (Beamsplitter)

El divisor de haz utilizado corresponde a uno de KBr estándar con un rango espectral de operación de $8,000$ a 350 cm^{-1} . Este divisor de haz debe ser tratado con cuidado ya que se deteriora cuando se expone a niveles altos de humedad (8).

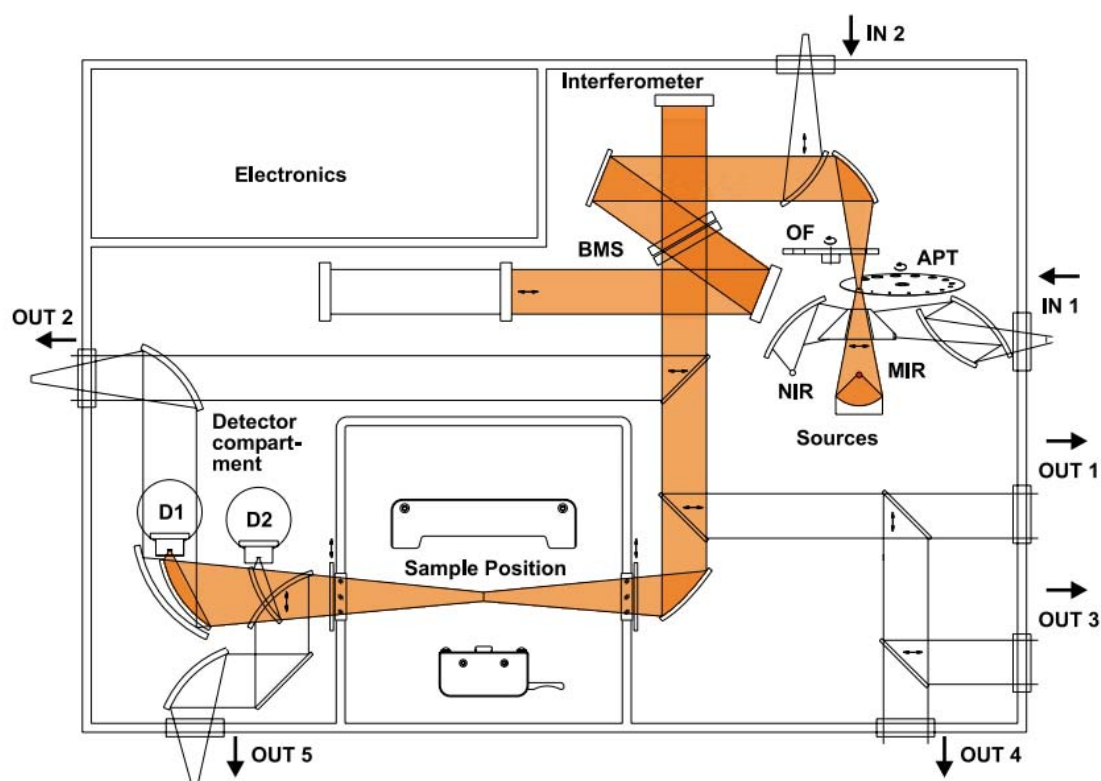


Figura 3.4: Camino óptico del haz (8)

3.1.4. Interferómetro

El interferómetro es un componente esencial de un espectrómetro FTIR. El funcionamiento del interferómetro de Michelson es el siguiente: primero un haz de radiación IR incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares entre sí y de igual energía, un haz llega a un espejo móvil a una distancia OM y el otro a un espejo fijo a una distancia OS (3.5). Ambos haces son reflejados por los espejos de regreso hacia el divisor de haz después de haber recorrido diferentes caminos ópticos, se juntan y sufren interferencias, el haz modulado llega al detector que registra el patrón de interferencia en cada barrido. Al inicio, la diferencia de caminos ópticos es cero o nula, generando un máximo en la señal ya que el espejo móvil y el espejo fijo se encuentran a la misma distancia del divisor de haz provocando que la interferencia de todos los haces sea constructiva para todas las longitudes de onda.

Posteriormente la diferencia entre los caminos ópticos será igual a $2(OM - OS)$, esta diferencia δ se llama retardo o desfase, y la representación de la intensidad en función de este retardo se llama interferograma (29). El VERTEX 80 está equipado con un interferómetro Ultra Scan basado en un escáner lineal que provee una resolución espectral de 0.2 cm^{-1} (8).

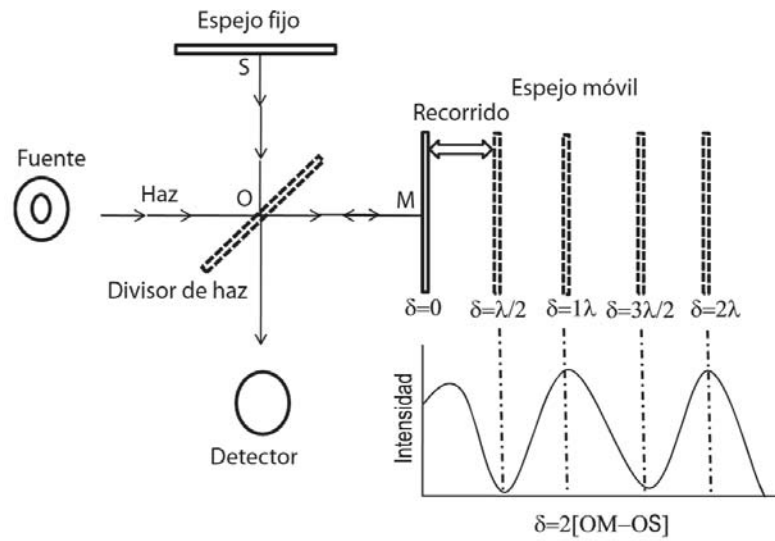


Figura 3.5: Diagrama esquemático del interferómetro de Michelson. Se muestra la respuesta del detector en función del retardo (δ) para una radiación monocromática para una longitud de onda λ (29).

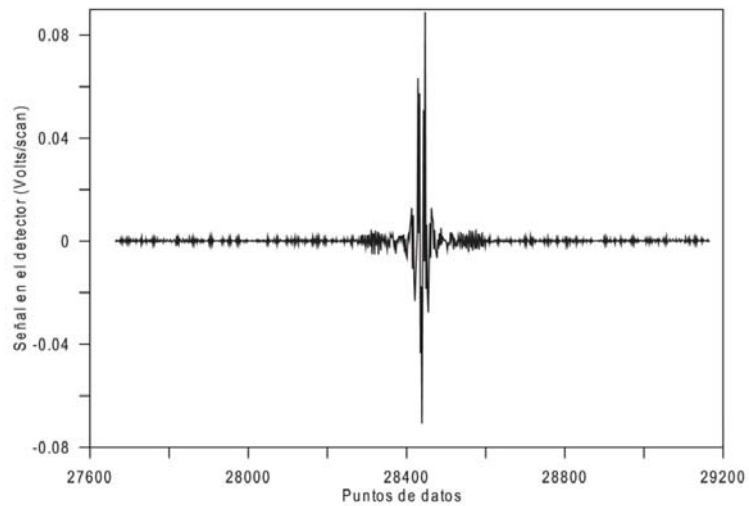


Figura 3.6: Interferograma típico obtenido en espectroscopia de absorción solar. (29)

3.2. Procedimiento de medición

Para la medición de los espectros, primero se necesitan condiciones climáticas adecuadas, es decir, un día soleado con cielo despejado. Posteriormente, se abre el domo y se procede a posicionar al rastreador solar mediante comandos en una computadora hasta que el haz de luz baje y llegue al VERTEX, se enciende el espectrómetro y se enfría el detector MCT con nitrógeno líquido, se revisa que la intensidad de la radiación solar recibida en el equipo sea buena (con el software OPUS) y se inician las mediciones. El proceso de medición se monitorea a lo largo del día utilizando el software TeamViewer.

OPUS es un software espectroscópico diseñado para medir, procesar y evaluar espectros IR y RAMAN, básicamente este software es el medio de comunicación entre el VERTEX 80 y la computadora. El OPUS proporciona la opción de modificar los parámetros ópticos y la apertura de ventana, escoger que detector se desea utilizar, etcétera. La versión utilizada fue la 6.5.

3.3. Análisis de espectros

A través del instrumento se obtienen los espectros SF con un formato *.opus que debe ser cambiado a *.bin a través de un script en Python que contiene el formato necesario para ser analizado por el programa PROFFIT y otros parámetros requeridos para la recuperación de los perfiles. Este script (desarrollado en el laboratorio), también transfiere los archivos de manera automática al servidor EPR2, que es donde se ejecuta el programa PROFFIT.

Para recuperar los perfiles y columnas verticales del amoníaco a partir de los

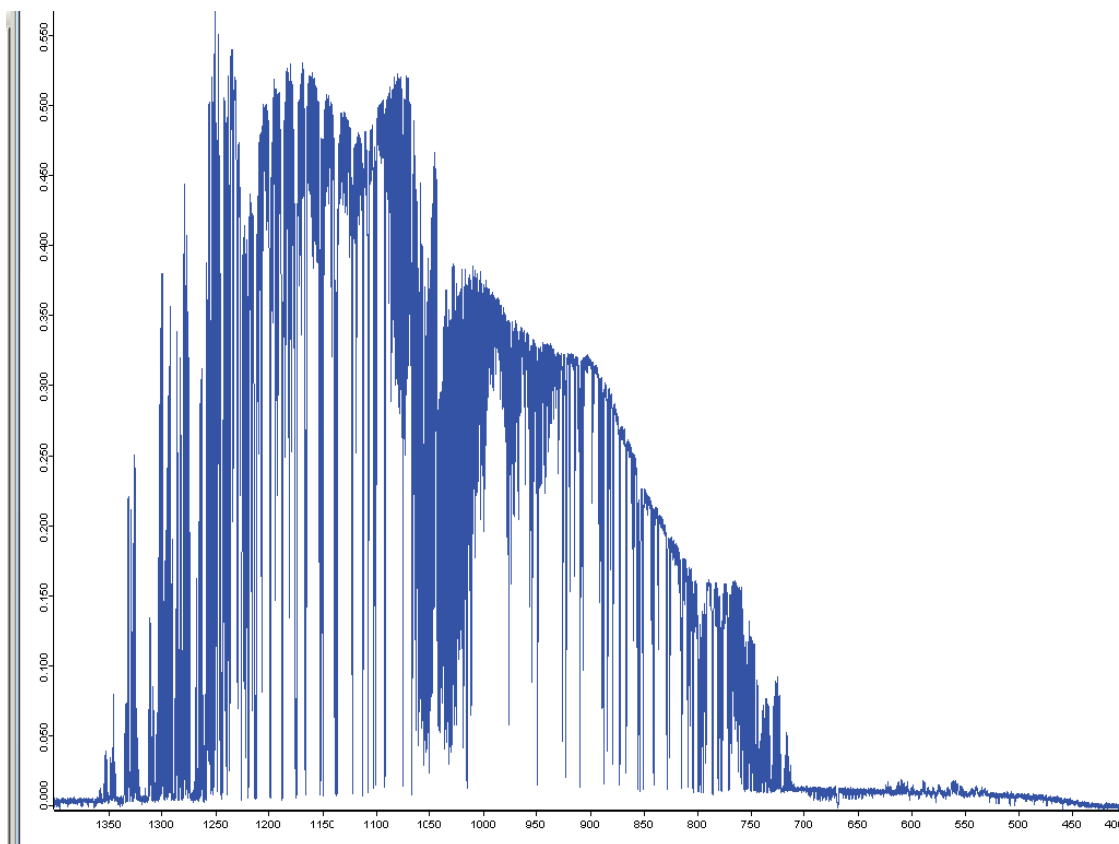


Figura 3.7: Espectro de infrarrojo de amoníaco, absorbancia vs número de onda (cm^{-1}) medido con el equipo VERTEX 80.

espectros medidos, se elaboró un método llamado NH3_v14 basado en el código PROFFIT9 ya que contiene la información y especificaciones necesarias para obtener las columnas totales del gas NH_3 . Esta información incluye las ventanas espectrales a ser consideradas para el análisis, los gases de interferencia a ser incluidos por presentar absorciones en esta región espectral, la información *a priori* para el modelo directo (perfiles de temperatura, presión, NH_3 y gases de interferencia) y la forma de línea que define de qué manera se degrada la información espectral por el instrumento. El método NH3_v14 es el resultado de varios meses de trabajo y muchas pruebas para finalmente lograr adaptar el código PROFFIT9

3. INSTRUMENTACIÓN

a las condiciones de los espectros medidos en el CCA.

En la percepción remota atmosférica, lo que se mide son cantidades indirectas de lo que nos interesa, estas cantidades deben pasar por un procedimiento matemático conocido como teoría de inversión para poder obtener la información deseada, ya que las señales medidas directamente son funciones complicadas comparadas con el parámetro requerido (40). Los problemas de inversión comenzaron desde que se lograron las primeras mediciones de ozono estratosférico usando un espectrómetro UV, sin embargo, con el avance de satélites y la percepción remota se fueron desarrollando modelos de inversión (29).

Actualmente existen diversos códigos computacionales que utilizan la teoría de inversión para hacer la recuperación de perfiles de gases en la atmósfera, uno de ellos es el código PROFFIT9, usado para mediciones FTIR, por lo cual se utilizó para la recuperación de las columnas totales de amoníaco en este trabajo. La recuperación se caracteriza por la evaluación de la relación existente entre el perfil recuperado, la atmósfera real y las fuentes de errores; la relación entre el perfil verdadero y el perfil recuperado, puede expresarse en términos de una función de suavización o apodización. Entre las fuentes de error se distinguen 3 principales: los errores sistemáticos en el modelo directo y en el modelo de inversión, el instrumento y componentes en el perfil que el sistema no puede ver. El sistema observado es la combinación del instrumento de medición y el método de recuperación, el *input* del sistema es el perfil de la atmósfera actual y el *output* es el perfil recuperado (32).

El código PROFFIT, desarrollado por Hase (16), permite la recuperación de columnas totales de gases traza en la atmósfera con un error menor al 1%. A

grosso modo, el código de recuperación PROFFIT utiliza un modelo directo y uno indirecto. Necesita de un archivo llamado PRFFWD.INP que contiene datos sobre el lugar de medición, el ángulo cenital, los niveles de altitud, la climatología de las especies, las microventanas, los espectros, la apodización, los perfiles de línea y los perfiles de presión y temperatura de los niveles atmosféricos para el modelo directo. También cuenta con otro archivo llamado PROFFIT9.INP, que cuenta con el modelo indirecto y la estrategia de recuperación y usa toda la información proveniente del primer archivo.

En el archivo PRFFWD.INP se indican parámetros como las microventanas (MW) que se desean recuperar, es decir, la región del espectro que contiene las bandas de absorción de la especie en interés. En el caso del amoníaco, después de realizar varias pruebas con 5, 4 o 3 MW y con diferente amplitud sin obtenerse buenos resultados, se optó por dos: la primera de 929.1 cm^{-1} a 931.8 cm^{-1} y la segunda de 963.7 cm^{-1} a 970.0 cm^{-1} . Se eligieron estas microventanas debido a que están muy cerca de la vibración ν_2 del amoníaco, que es la más intensa, como se puede observar en el espectro de la Figura 2.30, además de que estas microventanas han sido utilizadas anteriormente arrojando buenos resultados (11). El archivo PRFFWD.INP también incluye el número de niveles atmosféricos que se quieren contemplar en el modelo, así como las especies interferentes que absorben en la misma zona de interés. En este trabajo se utilizaron 44 niveles atmosféricos (capas) por la altura del observatorio en el CCA y se contemplaron solo 4 especies interferentes: agua, dióxido de carbono, ozono y monóxido de dinitrógeno para la recuperación porque son las que más absorben en esa región. La apodización usada fue Norton-Bier.

El código PROFFIT se corre en el servidor EPR2 para los espectros especifi-

3. INSTRUMENTACIÓN

cados utilizando el método NH3_V14 y después de un tiempo de cálculo (aproximadamente una semana para el análisis de todos los espectros de este trabajo), se obtienen los resultados en un formato *.hdf5 para cada espectro analizado. Esta información se trata con otros programas de Python (hechos en el laboratorio) para el tratamiento de datos y así poder obtener gráficas y promedios. En la Figura 3.8 se muestra el esquema general del algoritmo a seguir para la recuperación de las columnas totales de amoníaco partiendo de un *a priori*. Cabe mencionar que las columnas totales se refieren a la concentración integrada de amoníaco en todas las capas verticales de la atmósfera.

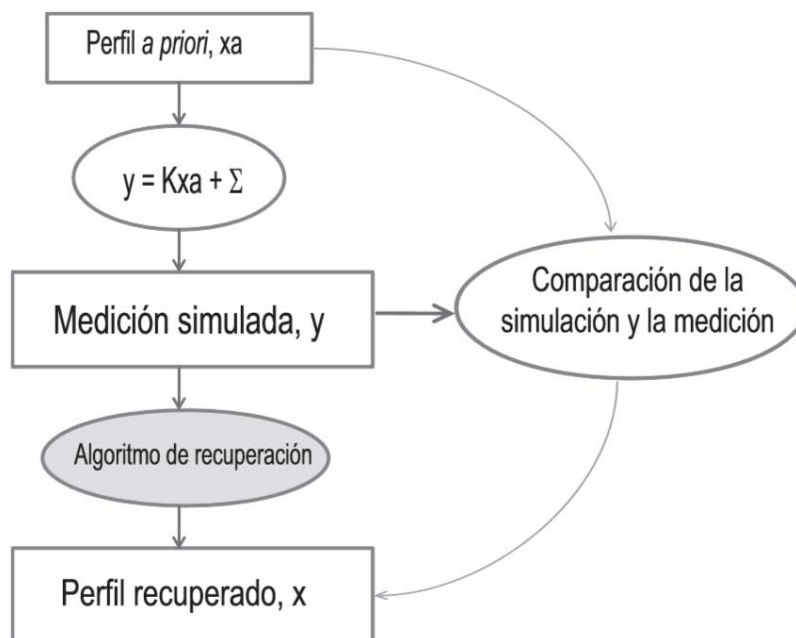


Figura 3.8: Esquema del procedimiento general para la recuperación de columnas verticales (29).

Microventana 1	929.1 cm ⁻¹ - 931.8 cm ⁻¹
Microventana 2	963.7 cm ⁻¹ - 970.0 cm ⁻¹
Gases interferentes	H ₂ O, CO ₂ , O ₃ CO, N ₂ O
Apodización	NB
Niveles atmosféricos	44
OPD _{max.}	12 cm

Tabla 3.1: Principales parámetros utilizados en el modelo NH3_v14

2.260	2.857	3.493	4.157	4.859
5.590	6.359	7.167	8.003	8.877
9.779	10.720	11.700	12.710	13.760
14.840	15.960	17.120	18.310	19.540
20.800	22.100	23.440	24.810	26.220
27.660	29.140	30.690	32.370	34.230
36.340	38.770	41.570	44.810	48.550
52.850	57.780	63.400	69.770	77.000
85.200	94.500	106.000	120.000	

Tabla 3.2: Capas (km) utilizadas en el análisis con PROFFIT9

3. INSTRUMENTACIÓN

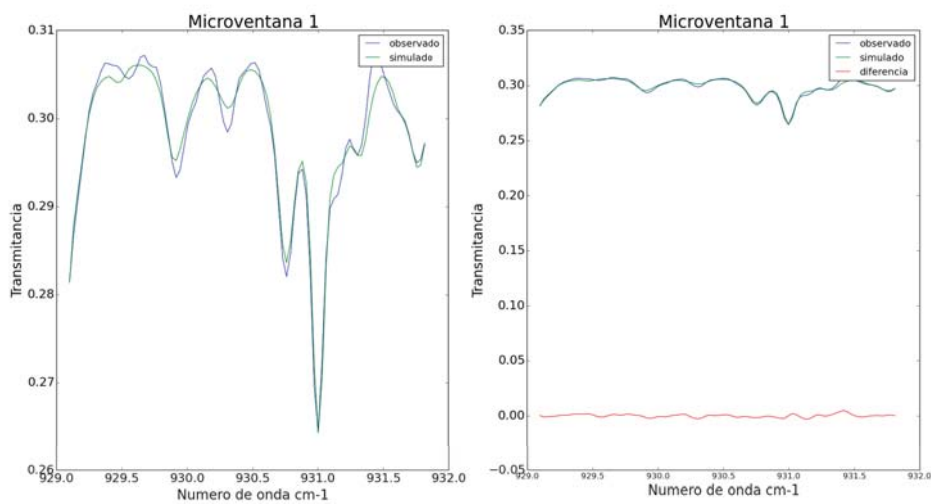


Figura 3.9: Banda de absorción del amoníaco en la microventana 1, comparación entre el espectro medido y el simulado con PROFFIT.

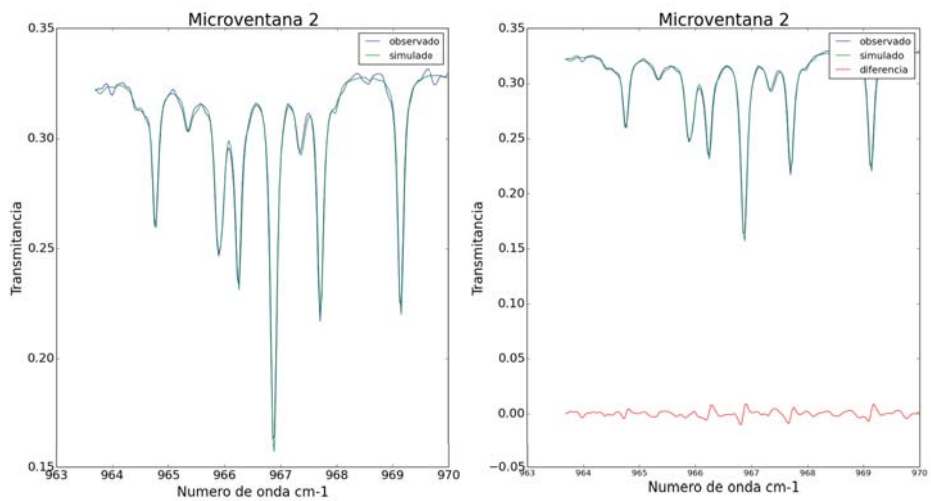


Figura 3.10: Banda de absorción del amoníaco en la microventana 2, comparación entre el espectro medido y el simulado con PROFFIT.

Resultados y análisis

El periodo de mediciones considerado en este proyecto fue del 30 de abril del 2012 al 10 de diciembre del 2015. Dichas mediciones se realizaron en el observatorio ubicado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, ubicado en Ciudad Universitaria a 19.32 °Norte, 99.18 °Oeste a 2280 metros sobre el nivel del mar. Se analizaron un total de 6003 espectros infrarrojos, cabe mencionar que los espectros de abril 2012 a diciembre 2014 fueron tomados de la base de datos del laboratorio, ya que yo realicé únicamente las mediciones correspondientes al año 2015.

En la Figura 4.1 se presentan las columnas de amoníaco para cada espectro obtenido durante el periodo de medición. Se puede observar un hueco en las mediciones del año 2014 debido a mantenimiento del equipo. La columna promedio de todas las mediciones es de 1.24×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2 .

En la Figura 4.2 se presentan los promedios horarios que corresponden al perfil diurno promedio para todo el periodo de medición. Todas las mediciones están reportadas en uso horario UTC-06, que corresponde a la hora local de invierno en la Ciudad de México. Aquí se puede observar que las concentraciones más altas de amoníaco se presentan entre las 8 y 10 hrs, seguidas de un marcado descenso con

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

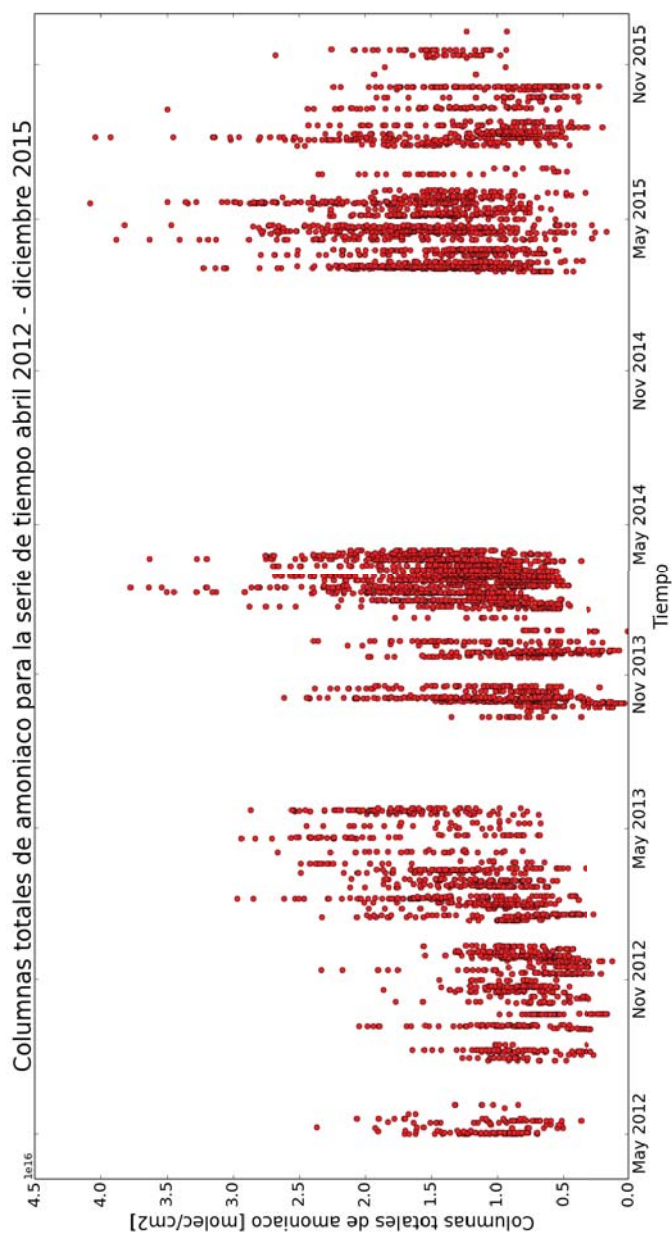


Figura 4.1: Serie de tiempo de las columnas verticales de amoniaco (moléculas de amoniaco/cm²) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015. Estas columnas se obtuvieron después de analizar más de 6000 espectros.

una llegando al mínima alrededor de las 13 h y posteriormente una tendencia a incrementar. La columna promedio entre las 9 y 11 de la mañana es de 1.38×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2 . En la Figura 2.17 se aprecia que la columna máxima de amoníaco es alrededor de las 9 horas. Esta tendencia concuerda con los valores promedio más altos de las columnas que se encuentran entre las 8 y 11 h; también se observa la tendencia a disminuir pasada esta hora, debida a la incorporación del amoníaco gas a la fase de aerosol. La afluencia vehicular matutina es un factor que puede influir en la elevación de los niveles de amoníaco, ya que como se mencionó, los automóviles que cuentan con convertidores catalíticos emiten dicho gas.

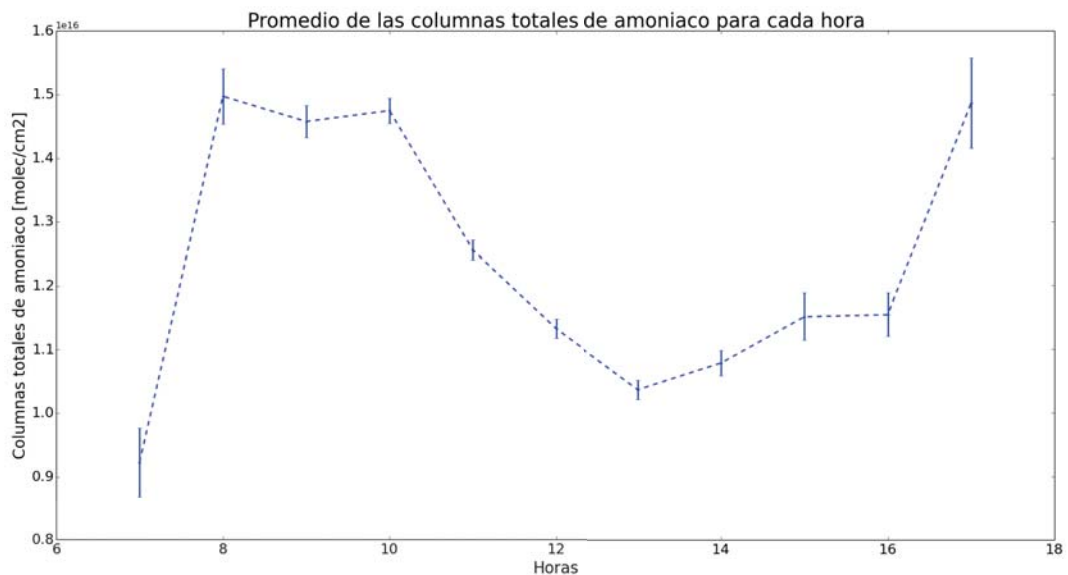


Figura 4.2: Promedio de columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/ cm^2) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015.

En la Figura 4.3 se muestran los promedios mensuales de todas las columnas, se observan los valores máximos para los meses de abril y mayo, mientras que

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

los valores mínimos corresponden a los meses de septiembre y noviembre. Se ve una tendencia creciente en el valor de las columnas en los primeros meses del año hasta llegar a un máximo en el mes de abril, posteriormente la tendencia se vuelve decreciente hasta el mes de octubre donde se aprecia un pequeño incremento que decae en noviembre y en el mes de diciembre vuelve a ser creciente.

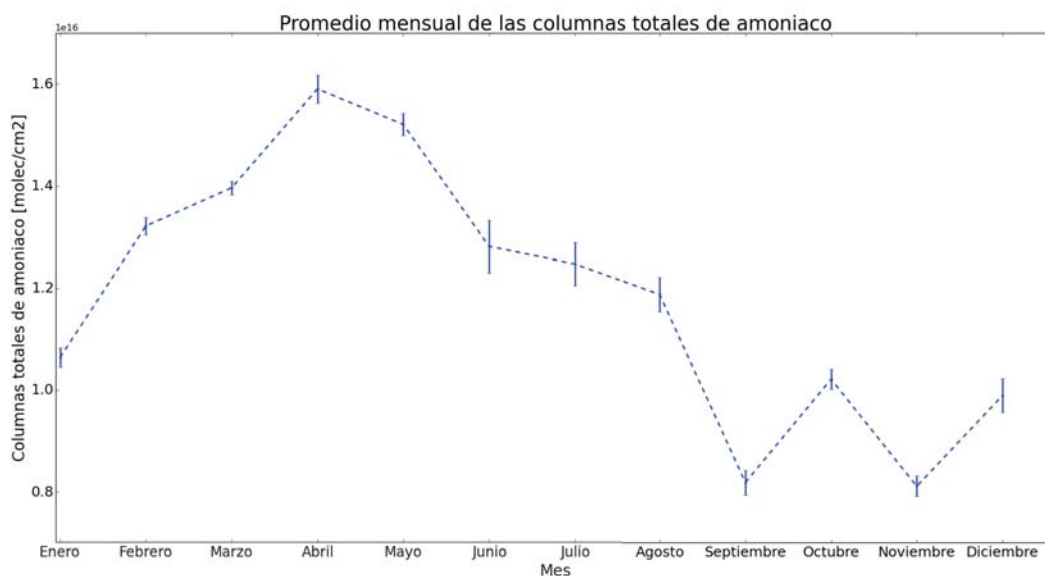


Figura 4.3: Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015.

La Figura anterior muestra los promedios de todos los años juntos, sin embargo, es importante ver el comportamiento de cada año, para ello se realizó la Figura 4.4. En color rojo se muestran los promedios del año 2012, puede apreciarse que inician en el mes de abril, esto debido a que en esas fechas se instaló el experimento FTIR en la azotea del CCA. El año 2013 se representa con color azul, puede verse que faltan mediciones para los meses de junio a agosto, debido

a mantenimiento del equipo, así mismo para el año 2014 en color verde, las mediciones faltantes también son debidas a mantenimientos del equipo. El año 2015 se presenta completo, si se compara con el promedio de todos los años, puede observarse que la tendencia es muy similar, excepto para el mes de noviembre, ya que para este año se observa un incremento provocado posiblemente por un evento extraordinario.

En general la tendencia para todos los años (excepto 2012) es de aumentar en los primeros meses del año, obteniéndose una columna máxima en la primavera, lo cual era de esperarse debido a que como se mencionó anteriormente, existe una dependencia entre el amoníaco volatilizado y la temperatura, a mayor temperatura, mayores emisiones de amoníaco, así en los meses más cálidos del año la concentración de amoníaco en la atmósfera se eleva. Pasando el mes de mayo se observa un descenso gradual, para los meses de septiembre a diciembre el comportamiento es similar para los años 2012 y 2013, el año 2015 cambia ligeramente.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

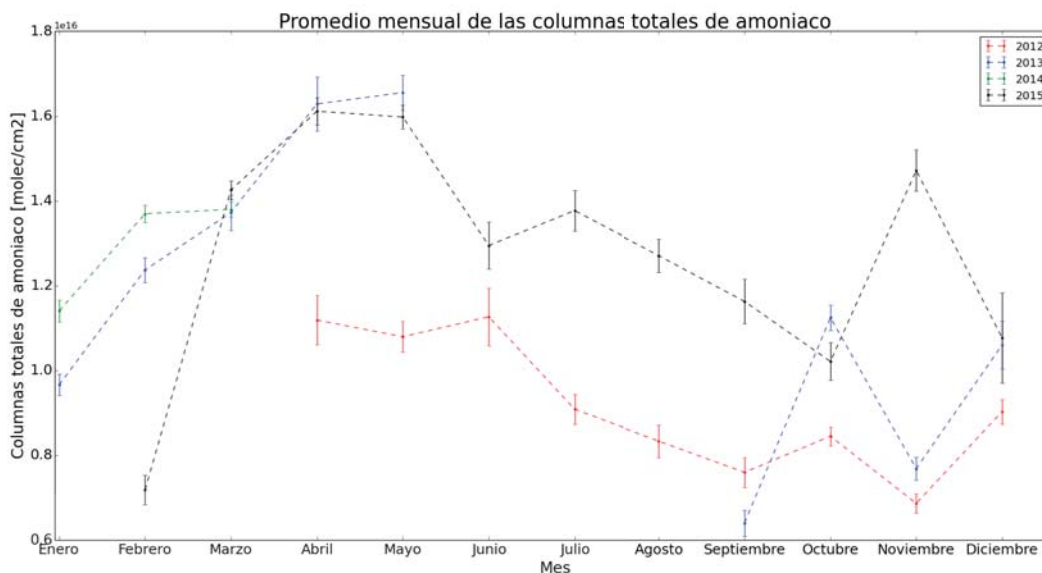


Figura 4.4: Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco (moleculas de amoníaco/ cm^2) obtenidas en el CCA durante el periodo abril 2012 - diciembre 2015 separadas por años.

Se buscó una correlación entre la dirección de donde provenía el viento y las columnas totales de amoníaco obtenidas. Para ello se utilizaron datos de las direcciones de viento de la RUOA (Red Universitaria de Observación Atmosférica) para los años 2015 y 2014 y datos de la red PEMBU (Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario) para los datos de los años 2012 y 2013. Se emplearon datos de viento de estas dos redes debido a la inexistencia de datos de direcciones de viento anteriores a 2014 de la RUOA. En la gráfica polar presentada en la Figura 4.5 se muestra la dirección de viento de las columnas de amoníaco cuando fueron medidas; en color rojo se muestran las columnas medidas en los meses de enero, febrero y marzo; en color azul las medidas en abril, mayo y junio; en verde las correspondientes a los meses de julio, agosto y septiembre y en amarillo las de octubre, noviembre y diciembre. Se puede observar que no hay una tendencia, ya que las columnas apuntan a todas las direcciones de viento; sin

embargo, se aprecia que cerca de los 15, 50, 90 y 270 grados se encuentran las columnas de mayor magnitud.

Columnas totales de amoniaco correspondientes a las direcciones de viento

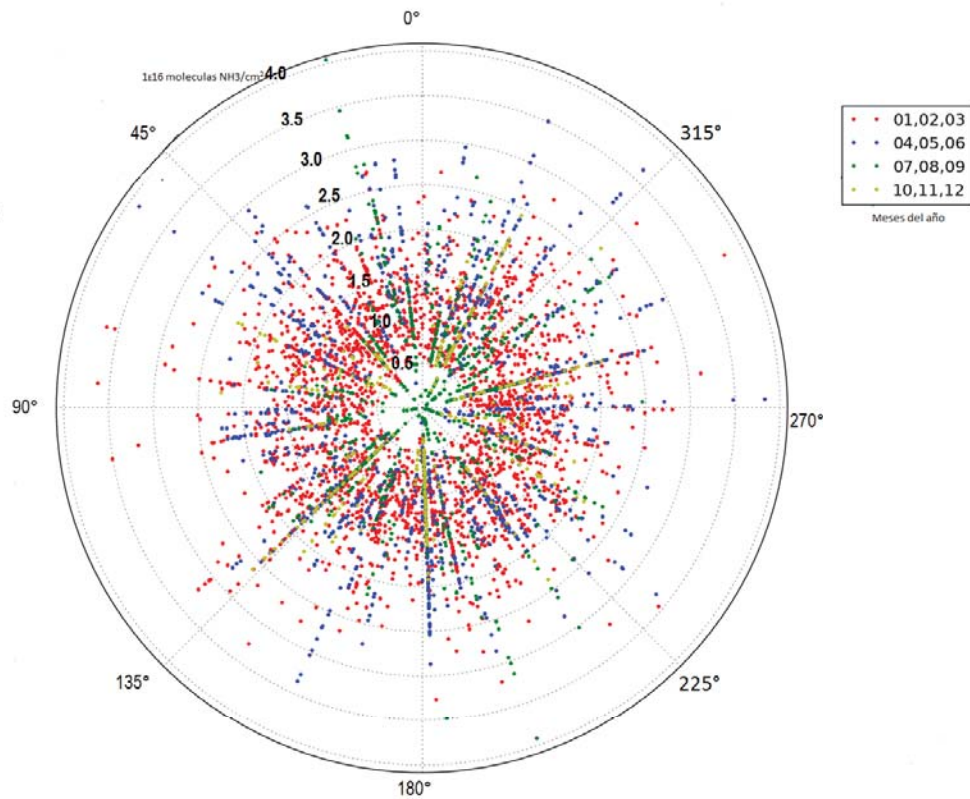


Figura 4.5: Gráfica polar de las direcciones del viento (360 grados) con la concentración de las columnas totales de amoníaco, donde 0° representa el Norte, 90° el Este, 180° el Sur y 270° el Oeste.

Debido a que en la Figura 4.5 no se observó prácticamente ninguna tendencia, se decidió hacer un promedio, es decir, se hicieron sectores de las direcciones de viento y se buscó en cuáles había mayor incidencia, y se hizo un promedio de la magnitud de las columnas que coinciden en cada sector. El resultado se muestra

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

en la Figura 4.6 donde se puede observar con mayor claridad que las columnas más grandes se encuentran alrededor de los 70 y 80 grados (dirección Noreste y Este de la Ciudad), mientras que las columnas de menores valores provienen de direcciones cercanas a 200 grados (Suroeste). Observando un mapa del Valle de México puede observarse que los 70 y 80 grados corresponden a la zona de Texcoco y Ciudad Nezahualcóyotl, mientras que los 200 grados a la zona de Tlalpan.

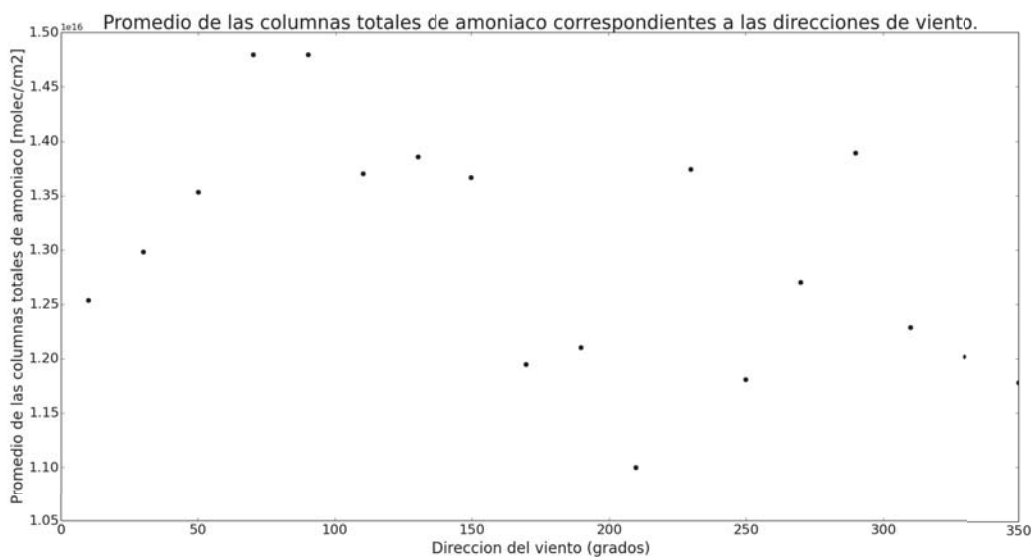


Figura 4.6: Promedios de las columnas totales de amoníaco que coincidieron con los sectores de la dirección del viento.

Para validar los resultados obtenidos, estos se compararon con las mediciones satelitales del equipo IASI ¹. Los resultados satelitales pueden observarse en la Figura 4.7; de acuerdo a la escala mostrada en dicha figura, las columnas totales de amoníaco en el CCA (localizado con una equis en la imagen) son de aproximadamente 1.20×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2 que es un valor muy semejante

¹Ver Capítulo 2 sección 2.3.2.

al obtenido con el equipo VERTEX 80 (1.24×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2). Así mismo, se aprecia una zona de color naranja en la zona noreste de la Ciudad de México, específicamente en las zonas de Ciudad Nezahualcóyotl y Texcoco y que corresponde a las más altas columnas totales de amoníaco en la Ciudad de México.

Comparando las observaciones de las direcciones de viento de la Figura 4.6, con la imagen de la Figura 4.7, se observa concordancia entre la zona naranja de mayores valores de columna de amoníaco y la dirección de viento de las columnas con mayor magnitud, así como entre la zona suroeste (dirección de viento de las columnas de menor concentración) y la zona de color azul correspondiente a las más bajas columnas de amoníaco.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que se cumplieron los objetivos propuestos inicialmente. Se obtuvieron las columnas totales de amoníaco en la Ciudad de México mediante el tratamiento de más de 6 mil espectros de infrarrojo medidos por medio de la técnica de espectroscopia FTIR de absorción solar por percepción remota.

El amoníaco es una molécula que presenta un momento dipolar diferente de cero, por lo cual absorbe en el rango espectral del infrarrojo y puede ser detectado y cuantificado en la atmósfera. A través de este experimento se logró medir en una serie de tiempo larga la columna total del amoníaco. Esta es la primera vez en México que se reportan concentraciones integradas, o columnas verticales, de este gas. Se demostró en este trabajo, que el amoníaco está presente en ambientes urbanos, por lo cuál sus fuentes no sólo son de origen agrícola. Su importancia radica en que participa activamente en la formación de aerosoles atmosféricos y en el clima.

Los resultados demuestran que el amoníaco puede encontrarse en mayor cantidad durante los meses más cálidos del año, específicamente abril y mayo, ya que una temperatura más alta favorece la emisión de éste gas. En los promedios

5. CONCLUSIONES

horarios se puede apreciar que las mayores columnas se detectan a lo largo de la mañana, disminuyendo hacia medio día y aumentando ligeramente durante la tarde. Esto puede estar relacionado al aumento de la temperatura conforme el Sol va calentando la atmósfera, pero también a la emisión de éste gas por procesos de combustión, como por ejemplo vehículos automotores con sistemas de control de emisión (catalizadores). Se ha reportado en trabajos previos que la disminución después de medio día se puede deber a la incorporación del $\text{NH}_3(\text{g})$ a la fase acuosa de los aerosoles.

Un resultado interesante de este estudio fue la comparación de las mediciones desde la superficie con el espectrómetro FTIR por absorción solar, con las observaciones satelitales. Además de encontrar correspondencia muy buena entre el promedio de las columnas medidas con técnicas tan diferentes y desde direcciones contrarias, los datos satelitales nos permiten obtener una distribución espacial del amoníaco sobre la Ciudad de México. Este es un ejemplo de la importancia de contar con mediciones de superficie y poder así aumentar la confianza de utilizar productos satelitales como estos. Aquí se observó que existe una zona en la región del Valle de Texcoco y Ciudad Nezahualcóyotl dónde las columnas totales de este gas son más elevadas, lo que da pie a pensar que ahí se encuentran sumideros o fuentes importantes de este gas probablemente relacionados con actividades agrícolas. Para profundizar en esto, sin embargo, sería muy recomendable hacer más investigaciones para encontrar dichas fuentes y entender su contribución a las concentraciones de NH_3 en la Ciudad de México.

Bibliografía

- [1] Adams, P. and Seinfeld, J. (2001). General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulfate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system. *J. Geophys. Res.*, 106:1097–1111.
- [2] Allen, B. (2015). Atmospheric aerosols: What are they, and why are they so important? <http://www.nasa.gov/centers/langley/news/factsheets/Aerosols.html>.
- [3] Asman, W., Sutton, M. A., and Schjørring, J. K. (1998). Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytologist*, 139:27–31.
- [4] Autores, V. (2004). Nitrogen cycle. <http://www.gonzaga.k12.nf.ca/academics/science/2200/sci2200-04/unit01/section02/lesson04/3-lesson-a.htm>.
- [5] Autores, V. (2007). Ciclos biogeoquímicos. <http://www.biologia.edu.ar/ecologia/CICLO%20BIOGEOQUIM.htm>.
- [6] Bash, J., Walker, J., Katul, G., Jones, M., Nemitz, E., and Robarge, W. (2010). Estimation of In-Canopy Ammonia Sources and Sinks in a Fertilized Zea mays Field, Environ. *Sci. Technol.*, 44:267–268.
- [7] Bezanilla, A., Krüger, A., Stremme, W., and Grutter, M. (2014). Solar absorption infrared spectroscopic measurements over Mexico City: Methane enhancements. *Atmósfera*, 27:173–183.

- [8] Bruker Optics (2006). *Vertex 80 User Manual*.
- [9] Chang, R. (2010). *Química*. McGrawHill Décima edición.
- [10] Dammers, E., Palm, M., Van Damme, M., Vigouroux, C., Smale, D., Conway, S., Toon, G., Jones, N., Nussbaumer, E., Warneke, T., Petri, C., Clarisse, L., Clerbaux, C., Hermans, C., Lutsch, E., Strong, K., Hannigan, J., Nakajima, H., Morino, I., Herrera, B., Stremme, W., Grutter, M., Schaap, M., Kruit, R., Notholt, J., Coheur, P., and Erisman, J. (2016). An evaluation of IASI-NH3 with ground-based FTIR measurements. in review.
- [11] Dammers, E., Vigouroux, C., Palm, M., Mahieu, E., Warneke, T., Smale, D., B., L., Franco, B., Van Damme, M., Schaap, M., Notholt, J., and Erisman, J. (2015). Retrieval of ammonia from ground-based FTIR solar spectra. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 15:23279–23315.
- [12] de Alcalá, U. (2015). Espectroscopía vibracional. http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_2.pdf.
- [13] Denmead, O., Freney, J., and Simpson, J. (1976). A closed ammonia cycle within a plant canopy. *Soil Biol. Biochem.*, 8:161–164.
- [14] Feng, Y. and Penner, J. (2007). Global modeling of nitrate and ammonium: Interaction of aerosols and tropospheric chemistry. *J. Geophys. Res.*, 112:D011304.
- [15] Guinet, M., Jeseck, P., Mondelain, D., Pepin, I., Janssen, C., Camy-Peyret, C., and J., M. (2011). Absolute measurements of intensities, positions and self-broadening coefficients of r branch transitions in the ν_2 band of ammonia. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112:1950–1960.
- [16] Hase, F., Hannigan, J., Coley, M., Goldman, A., Höpfner, M., Jones, N., Rinsland, C., and Woodf, S. (2004). Intercomparison of retrieval codes used for the

- analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 87:25–52.
- [17] INECC (2010). Zona metropolitana del valle de México. <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/652/vallemexico.pdf>.
- [18] Kroutil, R., Combs, R., Knapp, R., and Godfrey, J. (1996). Infrared interferogram analysis for ammonia detection with passive FTIR spectrometry. *U.S. Army Edgewood Research, Development, and Engineering Center Aberdeen Proving Ground, MD SPEI.*, 2763:86–102.
- [19] Kulmala, M., Korhonen, P., Napari, I., Karlsson, A., Berresheim, H., and O’Dowd, C. (2002). Aerosol formation during parforce: Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O . *Geophys. Res.*, 107:8111.
- [20] Kurten, T., Loukonen, Vehkamäki, V., and Kulmala, M. (2008). Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia. *Atmos. Chem. Phys.*, 8:4095–4103.
- [21] Liou, K. (2002). *An introduction to atmospheric radiation*. Academic Press.
- [22] Luo, M., Shepard, M., Cady-Pereira, K., Henze, D., Zhu, L., Bash, J., Pinder, R., Capps, S., Walker, J., and Jones, M. (2015). Satellite observations of tropospheric ammonia and carbón monoxide: Global distributions, regional correlations and comparisons to model simulations. *Atmospheric Environment*, 106:262–277.
- [23] Manahan, S. E. (2014). *Introducción a la Química Ambiental*. Reverté, España.
- [24] Manap, H. and Najib, M. (2014). A DOAS system for monitoring of ammonia emission in the agricultural sector. *Sensors and Actuators*, 205:411–415.

BIBLIOGRAFÍA

- [25] Moya, M., Fountoukis, C., Nenes, A., Matias, E., and Grutter, M. (2007). Predicting diurnal variability of fine inorganic aerosols and their gas-phase near downtown Mexico City. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7:11257–11294.
- [26] NASA (2015). Aerosols clouds and effects. <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols/page4.php>.
- [27] Nemitz, E., Sutton, M., Choularton, T., and Gallagher, M. (1997). Modeling the concentration and flux profiles of size and composition distributed nh_4^+ aerosol as modified by the $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ equilibrium. *J. Aerosol Sci.*, 28:387–388.
- [28] Orantes, A. and García, C. (2015). Técnicas para el monitoreo atmosférico. <http://www.unicach.edu.mx/ambiental/descargar/Gaceta8/Art2.pdf>.
- [29] Ortega, I. (2009). Espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar para la determinación en columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México. Master's thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, CCA.
- [30] Pöschtl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chem.*, 44:7520–7540.
- [31] Reche, C., Viana, M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Moreno, T., Amato, F., Ripoll, A., and Querol, X. (1965). Urban NH_3 levels and sources in a mediterranean environment. *Atmospheric Environment*, 57:153–164.
- [32] Rodgers, C. (1990). Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements. *Journal of Geophysical Research*, 95:5587–5595.
- [33] Seinfeld, J. and Pandis, S. (1998). *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*. Wiley-Interscience.

- [34] Skoog, D. and Leary, J. (1994). *Análisis Instrumental*. McGrawHill, España.
- [35] Sutton, M., Dragosits, U., Tang, Y., and Fowler, D. (2000). Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment*, 34:855–869.
- [36] Sutton, M., Fowler, D., Reis, S., Riddick, S., Dragosits, U., Nemitz, E., Theobald, M., Tang, Y., Braban, C., Vieno, M., Dore, A., Mitchell, R., Wanless, S., Daunt, F., Fowler, D., Blackll, T., Milford, C., Flechard, C., Loubet, B., Massad, R., Cellier, P., Personne, E., Coheur, P., Clarisse, L., Van Damme, M., Ngadi, Y., Clerbaux, C., Skoth, C., Geels, C., Hertel, O., Kruit, R., Pinder, R., Bash, J., Walker, J., Simpson, D., Horváth, L., Misselbrook, T., Bleeker, A., Dentener, F., and Vries, W. (2013). Towards and climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition. *Phil Tras R Soc.*, B 368:20130166.
- [37] Sutton, M., Lee, D., Dollard, G., and Fowler, D. (1998). Introduction atmospheric ammonia: emission, deposition and enviromental impacts. *Atmospheric Environment*, 32:269—271.
- [38] Van Damme, M., Wichink Kruit, R., Schaap, M., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P., Dammers, E., Dolman, A., and Erisman, J. (2014). Evaluating 4 years of atmospheric ammonia (NH₃) over Europe using IASI satellite observations and LOTOS-EUROS model results. *J.Geophys.Res.Atmos*, 119:9549–9566.
- [39] Von Bobruzki, K., Braban, C., Famulari, D., Jones, S., Blackall, T., Smith, T., Blom, M., Coe, H., Gallagher, M., Ghalaieny, M., McGillen, M., Percival, C., Whitehead, J., Ellis, R., Murphy, J., Mohacsi, A., Pogany, A., Junninen, H., Rantanen, S., M., S., and Nemitz, E. (2010). Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. *Atmos. Meas. Tech.*, 3:91–112.
- [40] Wiacek, A. (2006). *First Trace Gas Measurements Using Fourier Transform*

BIBLIOGRAFÍA

Infrared Solar Absorption Spectroscopy at the University of Toronto Atmospheric Observatory. PhD thesis, Department of Physics University of Toronto.

- [41] Xiaohong, Y., Qingjing, H., Leiming, Z., Greg, J., Kristal, J., and Andi, C. (2013). Is vehicular emission a significant contributor to ammonia in the urban atmosphere? *Atmospheric Environment*, 80:499–506.