



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**

**ESTABLECIMIENTO DE UNA RED DE INSTRUMENTOS MAX-DOAS EN LA  
CIUDAD DE MÉXICO: DETECCIÓN DEL FORMALDEHÍDO.**

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

**EDGAR JOSUÉ ARELLANO HERNÁNDEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. MICHEL GRUTTER DE LA MORA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**

**CIUDAD DE MÉXICO, CIUDAD UNIVERSITARIA,  
DICIEMBRE DEL 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.

# Agradecimientos

Quiero agradecer:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado estos 4 años de trabajo.
- Al Centro de Ciencias de la Atmósfera por permitir desarrollar mi proyecto y darme momentos memorables, además de permitirme formar parte de sus integrantes.
- Al Sistema de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México, por dar protección, apoyo y los servicios necesarios para que la red de equipos MAX-DOAS funcione.
- Al Doctor Michel Grutter por apoyarme, brindarme la oportunidad de unirme a su grupo de trabajo y asesorarme estos 4 años.
- Al Doctor Wolfgang Stremme quien me ayudó a resolver muchas dudas durante mi estancia en el grupo además de enseñarme mucho acerca de la espectroscopía.
- A la Doctora Claudia Rivera de quien estoy agradecido por todos los conocimientos que me brindó, además de asesorarme, enseñarme y guiarme.
- Al Doctor Agustín García por asesorarme durante el proyecto.
- Al Ing. Alfredo Rodríguez Manjarrez quien apoyó el proyecto MAX-DOAS en la construcción de los instrumentos.
- Al Ing. Héctor Soto por acompañarme y apoyarme en las jornadas de instalación y mantenimiento de los equipos MAX-DOAS.
- Al M.C. Arne Krüger quien inició el proyecto MAX-DOAS y ayudó en la construcción de la primera generación del equipo.
- A mis compañeros de grupo: Benedetto Schiavo, Jorge Baylón, Martina Friedrich, Alejandro Bezanilla, Noemie Taquet, Israel Meza, César Guarín, Eddy Plaza, Beatriz Herrera, Jorge García y Zuleica Ojeda, quienes junto con los anteriores integrantes me brindaron su apoyo y amistad durante estos 4 años de estancia en el grupo, muchas gracias a todos ustedes.

Finalmente agradezco a toda mi familia por respaldarme en esta etapa de mi vida y en especial a mi Cosa y esposa Martha Elizabeth Montané Romero por su apoyo durante todo este proceso.

Dedico este trabajo a mi Madre, parte de él se hizo con su ayuda.

Dedico este trabajo a la Memoria de Miguel Ángel Montané Rivera.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>1.-INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
1.1 OBJETIVOS.....	9
1.2 HIPÓTESIS.....	9
1.3 METAS ESPECÍFICAS .....	9
<b>2.- FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPÍA</b> .....	<b>10</b>
2.1 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA.....	11
2.1.1 Reflexión.....	11
2.1.2 Esparcimiento.....	12
2.1.3 Emisión.....	13
2.1.4 Absorción .....	13
2.2 LA ABSORCIÓN Y EMISIÓN POR GASES .....	14
2.2.1 Transiciones rotacionales.....	15
2.2.2 Espectro rotacional de absorción .....	16
2.2.3 Transiciones vibracionales.....	17
2.2.4 Espectros de vibración-rotación.....	18
2.2.5 Transiciones electrónicas .....	19
2.2.6 Los orbitales Moleculares.....	20
<b>3.- LA TÉCNICA DOAS</b> .....	<b>23</b>
3.1 CONCEPTOS BÁSICOS .....	23
3.2 PRINCIPIO DE DOAS EN LA ATMÓSFERA .....	24
3.3 DOAS ACTIVO .....	29
3.4 DOAS PASIVO .....	30
3.5 MEDICIONES DE GASES TRAZA EN LA ATMÓSFERA.....	31
<b>4.-FORMALDEHÍDO</b> .....	<b>34</b>
4.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS .....	34
4.2 PRODUCCIÓN .....	34
4.3 USO DEL FORMALDEHÍDO .....	35
4.4 FUENTES NATURALES .....	35
4.5 FUENTES ANTROPOGÉNICAS .....	35
4.6 QUÍMICA DEL FORMALDEHÍDO EN LA ATMÓSFERA .....	36
4.7 DINÁMICA DEL FORMALDEHÍDO.....	38
4.8 CONCENTRACIONES EN EL EXTERIOR.....	39
4.9 CONCENTRACIONES EN EL INTERIOR .....	39
4.10 ESTUDIOS DE FORMALDEHÍDO EN MÉXICO .....	39
<b>5.-DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>43</b>
5.1 ESCÁNER .....	43
5.2 CENTRO DE ADQUISICIÓN Y CONTROL .....	45
5.3 CAMPO DE VISIÓN ANGULAR .....	48
<b>6.-CARACTERÍSTICAS DE MEDICIÓN</b> .....	<b>52</b>
6.1 OPERACIÓN DEL INSTRUMENTO.....	52
6.2 SITIOS DE MEDICIÓN .....	54

<b>7.-ANÁLISIS ESPECTRAL.....</b>	<b>56</b>
7.1 EL CÓDIGO QDOAS .....	56
7.2 EFECTO RING .....	61
<b>8.-RESULTADOS .....</b>	<b>63</b>
8.1 RESULTADOS DE LAS DENSIDADES DE COLUMNA DE LOS EQUIPOS MAX-DOAS .....	63
8.2 INSTRUMENTO DE LA ESTACIÓN ACAT .....	65
8.3 INSTRUMENTO DE LA ESTACIÓN CUAT .....	69
8.4 INSTRUMENTO DE LA ESTACIÓN UNAM.....	72
8.5 INSTRUMENTO DE LA ESTACIÓN VALL.....	75
8.6 INFLUENCIA DE LA CAPA DE MEZCLA .....	78
8.7 INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	82
<b>9.-CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>101</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Propagación de una onda electromagnética y orientación de sus campos eléctrico y magnético. Fuente: elaboración propia.....	10
Figura 2.2. Clasificación de las diferentes longitudes de onda conocidas. Fuente: elaboración propia. ....	11
Figura 2.3. Diferentes tipos de reflexión de un haz que incide sobre una superficie, como se observa la reflexión no siempre es perfecta. Fuente: elaboración propia. ....	12
Figura 2.4. Representación del esparcimiento tipo Rayleigh y tipo Mie. Fuente: elaboración propia. ....	13
Figura 2.5. Representación de un rotor rígido y la distribución de sus masas separadas una cierta distancia. Fuente: elaboración propia. ....	15
Figura 2.6. Espectro de rotación pura de una molécula diatómica. Fuente: elaboración propia. ....	17
Figura 2.7. Formación de un espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica. Fuente: elaboración propia. ....	19
Figura 2.8. Formación de enlaces dependiendo de la interacción de los orbitales. Fuente: reproducida de De Jesús, 2003. ....	16
Figura 2.9. Representación de las transiciones posibles en una molécula, la transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es la que requiere más energía mientras que la transición $n \rightarrow \pi^*$ es la de menor energía. Fuente: reproducida de Basaldud, 2007. ....	21
Figura 3.1. Intensidad de luz que atraviesa un camino óptico de longitud L que tiene una concentración homogénea C de un absorbedor. Fuente: elaboración propia. ....	23
Figura 3.2. Fenómenos atmosféricos que producen modificaciones en la intensidad de la luz que recibimos del sol cuando atraviesa la atmósfera. Fuente: elaboración propia. ....	25
Figura 3.3. Ilustra el principio de la técnica DOAS mostrando la diferencia entre estructuras de banda amplia y banda estrecha, define la densidad óptica en base a la intensidad original y una intensidad medida dando origen al concepto Densidad óptica diferencial. Fuente: elaboración propia basado en Platt and Stutz, 2008. ....	27

Figura 3.4. Principio de DOAS activo aplicado en diferentes configuraciones. Fuente: elaboración propia. ....	29
Figura 3.5. Aplicaciones de DOAS pasivo, las mediciones pueden ser realizadas en tierra, desde transportes o en el espacio. Fuente: elaboración propia. ....	30
Figura 3.6. Secciones transversales de absorción de gases que se pueden recuperar con la técnica DOAS, se observa los diferentes intervalos de longitud de onda para cada gas, la forma de la estructura es diferente por lo que una identificación es posible. Fuente: elaboración propia. ....	32
Figura 5.1. Escáner del equipo MAX-DOAS, en la imagen A se retiró la tarjeta de control para observar las piezas ocultas presentadas en el recuadro color magenta con una vista posterior que deja al descubierto los elementos que la integran. Fuente: elaboración propia. ....	44
Figura 5.2. Centro de adquisición y control del equipo MAX-DOAS, los elipses azules despliegan los elementos que se encuentran ocultos dentro del recubrimiento de metal y de la caja que comprende el control de temperatura, los espectros adquiridos como el del recuadro rojo son almacenados en la computadora. Fuente: elaboración propia. ....	47
Figura 5.3. Representación del campo de de visión obtenido de una imagen generada por la lente, cuando la imagen está definida y es proyectada sobre un área el máximo del diámetro de esa área define el FOV. Fuente: elaboración propia. ....	48
Figura 5.4. Despliegue del equipo MAX-DOAS en el experimento del FOV, las líneas negras describen el rango de movimiento en ángulos cenitales en donde se lleva a cabo las mediciones de los espectros. Fuente: elaboración propia. ....	49
Figura 5.5. A) La línea azul representa al conjunto de valores de los espectros a los que se les aplicó una operación de integración. B) Ajuste de la función Gaussiana obtenida de los datos diferenciados. Fuente: elaboración propia. ....	50
Figura 6.1. Ángulos de elevación de un instrumento MAX-DOAS, los ángulos color magenta son negativos respecto a la posición del cenit, una secuencia de medición siempre inicia en dirección a estos ángulos, los ángulos de color azul son positivos respecto al cenit. Fuente: elaboración propia. ....	52
Figura 6.2. Orientación de los telescopios de los instrumentos respecto a su ángulo azimutal y su orientación respecto al norte geográfico. Fuente: elaboración propia. ....	53

Figura.6.3. Mapa de la ZMVM donde se encuentra la ubicación de los instrumentos MAX-DOAS, también se agregaron otras referencias como el volcán Iztaccíhuatl y el área del Zócalo de la ciudad. Fuente: elaboración propia. ....55

Figura 7.1. Diagrama de flujo que describe el proceso para la obtención de SCD's a través de la caracterización del programa QDOAS. Fuente: elaboración propia. ....57

Figura 7.2. Ejemplos de la recuperación realizada a un espectro del día 2 de febrero del 2013 a las 11:00 h, en cada recuadro se aprecia la recuperación de un gas diferente, incluso el ozono es recuperado a temperaturas diferentes. Fuente: elaboración propia. ....60

Figura 8.1. Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$  de la estación ACAT. A) y B) contienen las densidades de columna inclinada. C) y D) representan las densidades de columna vertical. E) y F) son concentraciones en partes por billón obtenidas de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. ....65

Figura 8.2. Series de tiempo mensual de la estación ACAT, con ángulos de elevación de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$ . A) y B) representan las mediciones de columnas inclinadas. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por millón de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. .... 67

Figura 8.3. Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  de la estación CUAT. A) y B) contienen las densidades de columna inclinada. C) y D) son las series de las densidades de columna vertical. E) y F) son las concentraciones obtenidas de los datos de columna vertical. Fuente: elaboración propia. .... 69

Figura 8.4. Series de tiempo mensual de la estación CUAT. A) y B) presentan las mediciones de columnas inclinadas medidas a  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  respectivamente. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por millón obtenidos de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. ....71

Figura 8.5. Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  de la estación UNAM. A) y B) representan las densidades de columna inclinada. C) y D) los valores de densidad de columna vertical. E) y F) son concentraciones en partes por billón obtenidas de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. ....72

Figura 8.6. Series de tiempo mensual de la estación UNAM. A) y B) presentan las mediciones de columnas inclinadas medidas a  $-70^\circ$  y  $70^\circ$

respectivamente. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por millón obtenidos de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. ....74

Figura 8.7. Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$  de la estación VALL. A) y B) representan valores de densidad de columna inclinada. C) y D) son valores de densidad de columna vertical. E) y F) son concentraciones en partes por billón obtenidas de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. ....75

Figura 8.8. Series de tiempo mensuales de la estación VALL. A) y B) presentan las mediciones de columnas inclinadas medidas a  $-80^\circ$  y  $80^\circ$  respectivamente. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por billón obtenidos de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia. ....77

Figura 8.9. Serie de tiempo horaria de datos de altura de capa de mezcla. Fuente: elaboración propia. ....78

Figura 8.10. Serie de tiempo mensual de datos de altura de capa de mezcla, se consideran solamente los datos disponibles entre 7:00 y 19:00 h. Fuente: elaboración propia. ....79

Figura 8.11. Serie de tiempo horaria de datos de la estación ACAT, A) tiene valores de densidad de columna vertical y B) contiene las concentraciones en ppb recuperadas. Fuente: elaboración propia. ....80

Figura 8.12. Geometría utilizada para calcular la distancia teórica máxima de las concentraciones de HCHO, en función de la altura de la capa de mezcla. Fuente: elaboración propia. ....81

# Resumen

La técnica de Espectroscopía Óptica de Absorción Diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés), es una técnica que tiene su base en la ley de Lambert-Beer que permite identificar y cuantificar gases en la atmósfera en la región de longitud de onda del UV y visible. Debido a que algunos gases presentan una banda de absorción estrecha con una longitud de onda particular (sección transversal), en un espectro de absorción es posible hacer una separación respecto a las estructuras que tienen una banda de absorción más amplia. Como consecuencia, la identificación así como la cuantificación de uno o varios gases es posible de realizarse simultáneamente en el mismo espectro medido.

Existen diferentes configuraciones en la aplicación de la técnica DOAS. La realización de DOAS en su configuración Multieje (Multi-AXis ó MAX) utiliza la luz esparcida obtenida de diferentes direcciones para obtener la distribución espacial de varios gases cercanos al instrumento empleando una combinación de varios ángulos de observación (ángulos de elevación).

Debido a que las mediciones en superficie de MAX-DOAS son sensibles a gases absorbentes que se encuentran a pocos kilómetros de la superficie, la información de un perfil vertical puede ser obtenida a través de la combinación de las mediciones a diferentes ángulos de elevación y un modelo de transferencia radiativa.

El formaldehído (HCHO) es uno de los compuestos orgánicos más importantes y el carbonilo más abundante en la atmósfera ya que tiene influencia en la liberación de ciertos radicales libres como: el radical hidropéroxilo ( $\text{HO}_2$ ) y el radical formilo (HCO), además participa en la generación de gases como monóxido de carbono (CO) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ).

Se ha encontrado que el formaldehído tiene acceso a la atmósfera a través de dos vías principales que son: la primaria, que es la emisión directa en la atmósfera a través de los automóviles junto con otros procesos de liberación y la secundaria que se presenta por reacciones químicas de compuestos en la atmósfera.

Para el caso del formaldehído es importante conocer las concentraciones a las que la población está expuesta, ya que determinadas concentraciones pueden producir irritación de ojos, nariz y garganta. En casos de estudios ocupacionales se ha encontrado que adultos expuestos al formaldehído presentan casos de cáncer y leucemia, por lo que está clasificado como cancerígeno.

Este trabajo presenta el diseño, la construcción y el desarrollo en el laboratorio de espectroscopía del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM de 6 equipos basados en la técnica DOAS en una configuración multieje (MAX), cuatro equipos fueron desplegados en áreas diferentes de la Zona Metropolitana del Valle de México, con el objetivo de cuantificar los gases generados en la ciudad tales como el dióxido de nitrógeno

y formaldehído. Estas mediciones proporcionan una visión más clara sobre la distribución vertical y espacial de estos contaminantes atmosféricos claves y su variabilidad temporal, que también sirven como base para los estudios actuales y futuros de validación de datos medidos desde satélites.

Este trabajo se enfoca sólo en el gas formaldehído y presenta los primeros resultados de las densidades de columna y concentraciones de un periodo de 2 años de medición, obtenidos de los instrumentos MAX-DOAS desplegados. Con esta información se construyeron series de tiempo horarias y mensuales que permiten entender el comportamiento de este gas.

# Abstract

The Differential Optical Absorption Spectroscopic technique is based on the Lambert-Beer law, which allows identify and quantify gases in the atmosphere in UV-visible wavelength region. Some gases have a narrow absorption bandwidth and a structure defined in a wavelength region (cross-section), making it possible to separate narrow spectral structures from the broad bandwidth structures. Consequently the identification of different gases is possible in a same absorption spectrum and also their quantification.

There are different applications of DOAS technique; the Multi-AXis configuration (MAX) uses the scattered light from different directions to obtain the spatial distribution of many gases around the instrument by combining the many elevation angles.

The MAX-DOAS measurements have more sensitivity to the absorbing gases close to the surface; a vertical profile can be obtained through the measurement at different elevation angles and a radiative transfer model.

Formaldehyde (HCHO) is the most abundant carbonyl compound in the atmosphere, having an influence in the liberation of free radicals like: the hydroperoxyl radical (HO<sub>2</sub>) and formyl radical (HCO), participating also in the creation of gases like: carbon monoxide (CO) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>).

Formaldehyde has access to the atmosphere through two ways, the primary that is the direct emissions like the cars and other liberating processes and the secondary by means of photochemical reactions.

It is important to know the concentrations of formaldehyde to which the population is exposed, because it can produce irritation in eyes, nose and throat. In some cases, the exposition to HCHO is associated to leukemia and cancer, so it is classified as carcinogenic.

This work presents the design, construction and development in the Spectroscopy lab at UNAM of six instruments based on the DOAS technique in a MAX configuration. Four instruments were deployed in different areas around the Mexico City Metropolitan Area, with the objective to obtain measurements and quantify different gases like formaldehyde and nitrogen dioxide. These measurements are useful in knowing the spatial and vertical distribution the different pollutants, also to know their temporal variability as well as for many satellite validation studies.

This work focuses on the formaldehyde gas and presents the first data of column densities and concentrations of two years of measurements obtained from these MAX-DOAS instruments. With the data hourly and monthly time series were constructed that are used to understand the behavior of this gas in a polluted environment.

# 1.-Introducción

La atmósfera es una capa externa que envuelve a nuestro planeta que está formada principalmente por los gases: Nitrógeno (N<sub>2</sub>) 78 %, oxígeno (O<sub>2</sub>) 20.9 %, argón (Ar) 0.9 % y de otros compuestos que representan menos del 0.2% de la composición total. En ella se presentan diferentes procesos que permiten el crecimiento y sustento de la vida como la conocemos, creando un conjunto de ecosistemas, con una variedad vegetal y animal además de climas, que definimos como: Biósfera (Wallace and Hobbs, 2006). Sin embargo, existen eventos donde la composición de la atmósfera se ha visto modificada o contaminada produciendo efectos adversos que impactan en la vida vegetal, animal y humana. Si bien estas alteraciones se pueden dar de forma natural como es el caso de incendios forestales, erupciones volcánicas y tormentas de arena, la intervención del ser humano ha demostrado ser también un importante contribuyente a cambios en nuestra atmósfera (Lezama et al., 2002).

Desde la época de la revolución industrial se han emitido una importante cantidad de gases a la atmósfera, cambiando las concentraciones de partículas y gases a una escala local y regional. Dos ejemplos que se han estudiado por la implicación del ser humano y sus efectos en su salud han sido: la niebla de Londres de 1952, que costó la vida de cerca de 4 mil personas y cuyos efectos fueron consecuencia de una combinación de la quema de carbón rico en azufre en presencia de una densa niebla. La mezcla produjo dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en altas concentraciones que a su vez formó partículas de ácido sulfúrico, distribuyéndose en una amplia zona de Londres y afectado principalmente a las personas más vulnerables.

El segundo caso de contaminación severa documentado es el “smog” fotoquímico que se experimentó de manera crítica en la ciudad de Los Ángeles durante 1943 en donde los residentes reportaron que sufrían de irritación de ojos, problemas de respiración, náuseas y vómito además de reportarse daños en los cultivos. En contraste con el “smog” de Londres, éste se generaba en momentos donde había días soleados y se determinó que el origen de estos eventos de contaminación eran debido a una combinación de compuestos orgánicos volátiles (COV'S) y de óxidos de nitrógeno (NOx) que en presencia de un día soleado producían ozono (Lezama et al., 2002).

Pero no únicamente la industrialización contribuyó al deterioro de la calidad del aire, el crecimiento poblacional significó un incremento en la necesidad de infraestructura, sistemas de transporte, energía e insumos para el sustento de la población (comida y agua), que aunados a la acumulación de los desechos, condujeron al deterioro del medio ambiente (Lezama et al., 2002).

El crecimiento de la población permitió la expansión de las ciudades existentes y la creación de nuevas por lo que esta urbanización provocó la concentración de personas en áreas pequeñas. Actualmente, cerca del 70% de la población en Norte América, Europa y América latina vive en ciudades. A nivel mundial existen cerca de 325 ciudades con una población mayor a 1 millón de habitantes (Lezama et al., 2002) y junto con la urbanización

el incremento de problemas del medio ambiente han ido aumentando. Cada año millones de personas son expuestas a niveles de contaminación del aire que son perjudiciales para la salud (WHO, 2014), producidas por las emisiones de la quema de combustibles fósiles.

Estas evidencias nos conducen a entender que el estudio de la atmósfera tiene una relevancia importante en muchas ciudades del mundo, por un lado debido al efecto crítico en la calidad del aire y la salud humana (Pope y Dockery, 2006; Liu et al., 2009) y por el otro, al impacto en el balance de la energía en el sistema tierra - atmósfera y por tanto en el clima a escala regional y global (Löndahl et al., 2010). Por eso conocer los cambios en la composición que hay en la atmósfera (entre los que se encuentran gases y partículas) y de manera más regional en el aire de las ciudades tiene una atención significativa, además de los correspondientes procesos físicos y químicos.

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) está conformada por la Ciudad de México y 59 municipios del Estado de México. Está situada entre los 19°03'15" y 19°36'22" Latitud Norte, los 98°56'45" y 99°22'04" de Longitud Oeste y se encuentra a una altitud promedio de 2240m sobre el nivel del mar. La ZMVM está rodeada por cadenas montañosas que pertenecen al eje Neovolcánico; al Norte se encuentra la sierra de Guadalupe, al Sur está rodeada por el volcán Chichinautzin y el volcán pelado y al Este se encuentra la sierra de Las Cruces y el volcán Ajusco. Debido a su posición geográfica y su topografía en esta zona se definen dos principales épocas: la húmeda (junio- octubre) y la seca (noviembre – mayo) (Correa, 2009). Esta región se caracteriza por tener un clima templado semiseco en la zona Noreste, templado húmedo en la zona centro y semifrío húmedo en las zonas más altas (SEDEMA-GDF, 2013).

La ZMVM alberga cerca de 21 millones de personas, tiene más de 5.57 millones de viviendas, hay más de 64 mil establecimientos industriales, posee un parque vehicular de más de 5 millones de vehículos y genera una demanda de  $554 \times 10^{15}$  J de energía, según datos reportados para el año 2012 (SEDEMA-GDF, 2013).

Con estos elementos se estima que la ZMVM emite diariamente a la atmósfera cerca de 175 mil toneladas de contaminantes en forma de gas y partículas (SEDEMA-GDF, 2015), generados principalmente por la quema de combustibles fósiles.

La calidad del aire en esta zona está determinada por el balance entre las emisiones de las diferentes fuentes y la capacidad de la atmósfera para removerlos o dispersarlos. Desafortunadamente existen condiciones que afectan esa capacidad en algunas temporadas del año, la altitud provoca que la combustión (como la de los autos) sea menos eficiente y la zona al estar rodeada de varias montañas su relieve orográfico evita que se dispersen los contaminantes y la intensa radiación que recibe promueve la formación de contaminantes secundarios como el ozono (SEDEMA-GDF, 2013). Estos factores hacen que la población del ZMVM esté expuesta a niveles de contaminación que frecuentemente rebasan las concentraciones permitidas por las normas de salud.

En los años de 1970, la Ciudad de México era considerada una de las ciudades más contaminadas del mundo (Lezama et al., 2002), sin embargo con el objetivo de tener un registro sistemático de los niveles de contaminación y proteger la salud de los habitantes la

Secretaría de Salubridad y Asistencia publicó por primera vez los criterios de la Calidad del Aire el 29 de noviembre de 1982 y fue hasta el año de 1986 que se instaló la Red Automática de Monitoreo Atmosférico en la ZMVM (CAM, 2011).

Actualmente el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) es el responsable de la medición permanente de los principales contaminantes del aire, cuenta con más de 40 sitios de monitoreo distribuidos en la ZMVM y en la mayoría se utilizan equipos continuos para realizar la medición de los contaminantes criterio requeridos por la normatividad federal: dióxido de azufre, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, ozono y partículas suspendidas. En algunos sitios se realizan mediciones continuas de variables meteorológicas de superficie, incluyendo la radiación solar.

El SIMAT en su conjunto está conformado por cuatro subsistemas (RAMA, REDMA, REDMET y REDDA), un laboratorio para el análisis de muestras (LAA) y un centro de procesamiento y difusión de datos (CICA):

- La **Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA)** utiliza equipos para la medición continua de dióxido de azufre, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, ozono,  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , está integrada por 29 estaciones de monitoreo y es respaldada por un laboratorio para el mantenimiento y calibración de los equipos.
- La **Red Manual de Monitoreo Atmosférico (REDMA)** utiliza equipos manuales para el muestreo de partículas suspendidas que se realiza cada seis días, con estas muestras se hace análisis gravimétrico y se determina metales pesados principalmente plomo, está integrada por 11 sitios.
- La **Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET)** está integrada con 19 estaciones en las que se realiza la medición de las principales variables meteorológicas como: temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad de viento, radiación solar y presión barométrica.
- La **Red de Depósito Atmosférico (REDDA)** tiene equipos semiautomáticos para un muestreo cada siete días, se hace la recolección de muestras de depósito seco (sedimentos) y depósito húmedo como: lluvia, granizo, nieve y rocío, está conformada por 16 sitios de muestreo, se aplica un análisis fisicoquímico para conocer las características físicas de la precipitación, su composición iónica y acidez.
- El **Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA)** es el que realiza análisis fisicoquímico de las muestras recolectadas por las diferentes redes, está integrado por laboratorios para análisis elemental, cromatografía de gases, gravimetría y estudio de aerosoles.
- El **Centro de Información de la Calidad del Aire (CICA)** es encargado de almacenar todos los datos generados por el SIMAT, también es responsable de la validación, procesamiento y difusión de la información generada por el programa.

Se han establecido diferentes compuestos criterio que son clave al momento de evaluar la calidad del aire, de entre los que encontramos las partículas ( $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ) y gases contaminantes como son: el ozono ( $O_3$ ), el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y el dióxido de azufre ( $SO_2$ ). Otros compuestos que se miden de manera regular son los compuestos orgánicos volátiles (COV), los compuestos orgánicos totales

(COT) y el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), que han sido descritos por Correa (2009); SEDEMA-GDF, (2013) y SEDEMA-GDF, (2015), para la Ciudad de México.

Además de los elementos criterio existen otros que son importantes por la interacción en los diferentes procesos en la atmósfera y que también tienen un papel importante en la calidad del aire, como es el caso del: tolueno, xileno, benceno, metanol y el formaldehído (HCHO) (SEDEMA-GDF, 2013).

Se ha reportado para el formaldehído en base a estimaciones que al año se liberan en la ZMVM cerca de 88 toneladas derivadas de fuentes puntuales, cerca de 3900 toneladas por consecuencia de fuentes móviles y cerca de 353 toneladas derivadas por el uso de productos que contiene o liberan este contaminante (SEDEMA-GDF, 2013).

Para el caso del formaldehído es importante conocer las concentraciones a las que la población puede estar expuesta, ya que se ha reportado que a determinadas concentraciones el formaldehído puede producir irritación de ojos, nariz y garganta.

En casos de estudios ocupacionales se ha encontrado que adultos expuestos al formaldehído han presentado casos de cáncer y leucemia, por lo que está clasificado por la Agencia de Protección Ambiental de EUA como probable cancerígeno, teniendo un mayor riesgo de exposición en interiores que en exteriores debido a la gran cantidad de productos que lo contienen (USEPA, 2006; WHO-IARC, 2006).

El HCHO es uno de los carbonilos más abundantes en la atmósfera (Grutter et al., 2005; García et al., 2006; Lei et al., 2009 y Stavrou et al., 2009) y tiene influencia en la liberación de ciertos radicales y la generación de CO y  $\text{NO}_2$ . Se ha encontrado que HCHO tiene acceso a la atmósfera a través de dos vías principales que son:

- La primaria: La emisión directa como la combustión de los automóviles y otros procesos antropogénicos.
- La secundaria que es por las reacciones fotoquímicas en la atmósfera.

La detección del HCHO en la atmósfera alrededor del mundo se ha hecho a través de diferentes técnicas que van desde las técnicas no ópticas como es la determinación por cromatógrafo de gases (USEPA, 1999; Cerón-Bretón et al., 2004; Andraca-Ayala y Ruíz Suárez, 2005), o empleando modelos como el caso de Lei et al., (2009) y Stavrou et al., (2009). Además, se puede medir este compuesto por técnicas de percepción remota, como las realizadas con Espectroscopía Óptica de Absorción Diferencial (DOAS por sus siglas en inglés), Espectroscopía Infrarroja de Absorción Solar (FTIR) y los productos obtenidos a través de mediciones de satélite como del instrumento SCIAMACHY ( Espectrómetro de Imagen de Escaneo de Absorción para Cartografía Atmosférica, por sus siglas en inglés) o el GOME (Experimento Global de Monitoreo de Ozono, por sus siglas en Inglés) ubicados en el satélite Envisat y Metop respectivamente (Grutter et al., 2005; García et al., 2006; García-Reynoso, 2007; Stavrou et al., 2009; ESA, 2010 y Volkamer et al., 2010).

Concretamente para la ZMVM encontramos los estudios realizados por Grutter y Flores, 2004, Grutter et al., 2005, García et al., 2006, Lei et al., 2009, Volkamer et al., 2010, que emplean la técnica DOAS como instrumento de medición y los estudios de Grutter et al., 2005, García et al., 2006, García-Reynoso et al., 2007, que además de la técnica DOAS utilizaron la técnica de FTIR como técnicas de medición de HCHO en la atmósfera. También destacan los estudios de Cerón-Bretón et al., 2004, por realizar mediciones de formaldehído en zonas boscosas alrededor de la Ciudad de México mediante técnicas de muestreo y cromatógrafo de gases.

En este contexto la introducción de la técnica DOAS en su configuración multieje (Multi-AXis, MAX por sus siglas en inglés) puede aportar un camino diferente para conocer las concentraciones que se generan de formaldehído en la atmósfera de la ZMVM.

Para ello se ha diseñado una estrategia y un plan de desarrollo que es expuesto a continuación.

## 1.1 Objetivos

En este proyecto de investigación se pretende estudiar la variabilidad temporal del formaldehído desde varios sitios dentro y fuera de la Zona Metropolitana del Valle de México usando observaciones de superficie basados en la técnica de MAX-DOAS.

## 1.2 Hipótesis

El formaldehído es un compuesto orgánico emitido a partir de varios procesos antropogénicos, como es el uso de combustibles fósiles, algunas fuentes industriales y la quema de biomasa. Sin embargo, sus concentraciones en la atmósfera están en buena parte regidas por su formación en la atmósfera a partir de la oxidación de otros compuestos orgánicos volátiles. Es posible a partir de técnicas ópticas de percepción remota, determinar la variabilidad temporal y distribución espacial de este contaminante y con ello conocer más acerca de la magnitud de sus fuentes.

## 1.3 Metas específicas

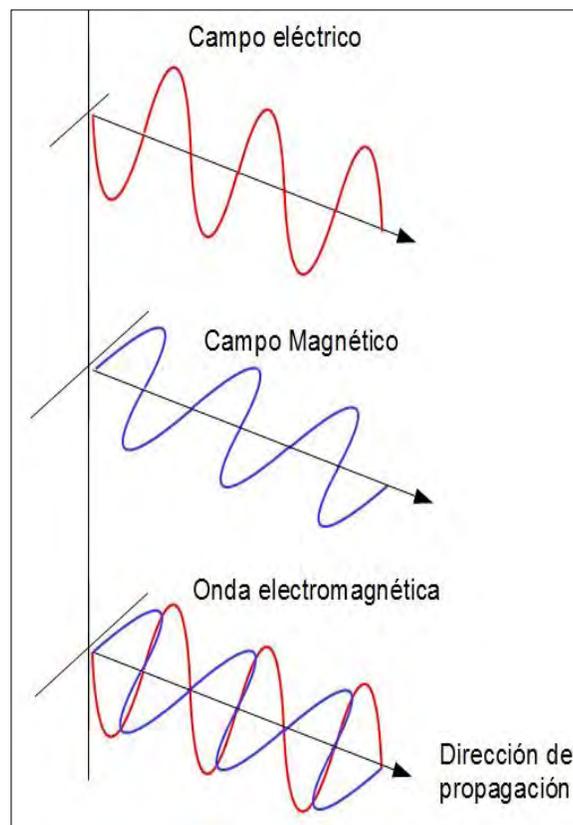
- Establecer una red de mediciones con instrumentos MAX-DOAS construidos en el laboratorio.
- Mejorar el funcionamiento de los equipos y asegurar el mantenimiento y la continuidad de las mediciones
- Llevar a cabo mediciones continuas con la red de instrumentos MAX-DOAS.
- Evaluar los resultados de superficie en ángulos de elevación determinados con el código de recuperación de columnas inclinadas QDOAS.
- Determinar la variabilidad, patrones, ciclos diurnos y estacionales del formaldehído, así como identificar eventos extraordinarios relacionados con fuentes irregulares, como pueden ser los incendios forestales.

## 2.- Fundamentos de la espectroscopía

En este estudio nos basamos en la espectroscopía para la detección del formaldehído. La espectroscopía describe las interacciones que se dan entre la materia (la atmósfera en nuestro caso) y las ondas electromagnéticas (la radiación solar que viaja a través de la atmósfera).

La radiación electromagnética está formada por la combinación de dos tipos de campos uno eléctrico y un magnético que se propagan en el espacio en forma de ondas portadoras de energía.

Los vectores del campo eléctrico y magnético son perpendiculares entre si y perpendiculares en la dirección de propagación de la onda como se ilustra en figura 2.1. Las ondas electromagnéticas viajan en el vacío a una velocidad de 300000 km/s y las podemos encontrar monocromáticas: de un color o de radiación coherente, o de radiación compuesta por muchas ondas monocromáticas creando una banda.



**Figura 2.1** .Propagación de una onda electromagnética y orientación de sus campos eléctrico y magnético.  
Fuente: elaboración propia.

La radiación electromagnética está compuesta por un conjunto de ondas monocromáticas formando un paquete de ondas, estas pueden ser diferenciadas por sus longitudes de onda

(o frecuencia) y se pueden clasificar como se muestra en la figura 2.2, formando una escala (espectro) de las diferentes ondas electromagnéticas conocidas.

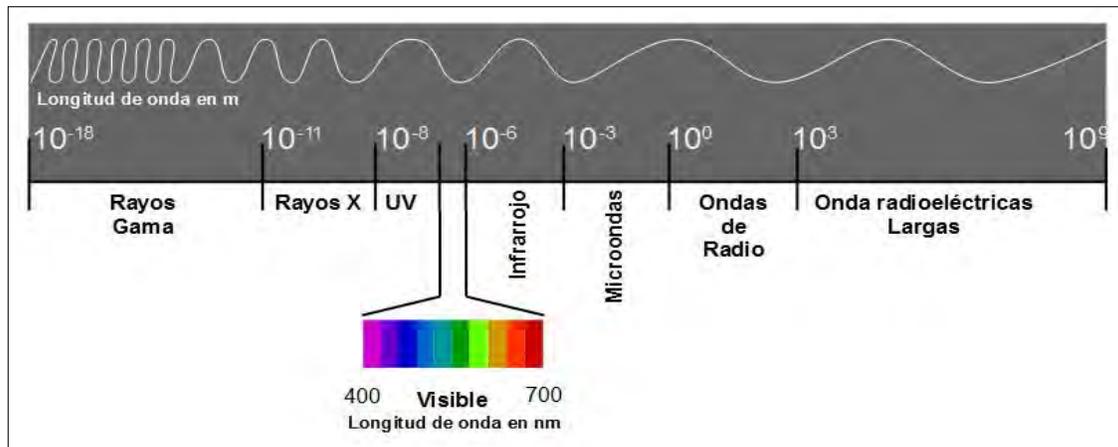


Figura 2.2. Clasificación de las diferentes longitudes de onda conocidas. Fuente: elaboración propia.

## 2.1 Interacción de la radiación electromagnética con la materia

La interacción de la materia con la radiación electromagnética depende de diferentes factores como el estado en el que se encuentre la materia: sólido, líquido o gaseoso o la longitud de onda de la radiación incidente.

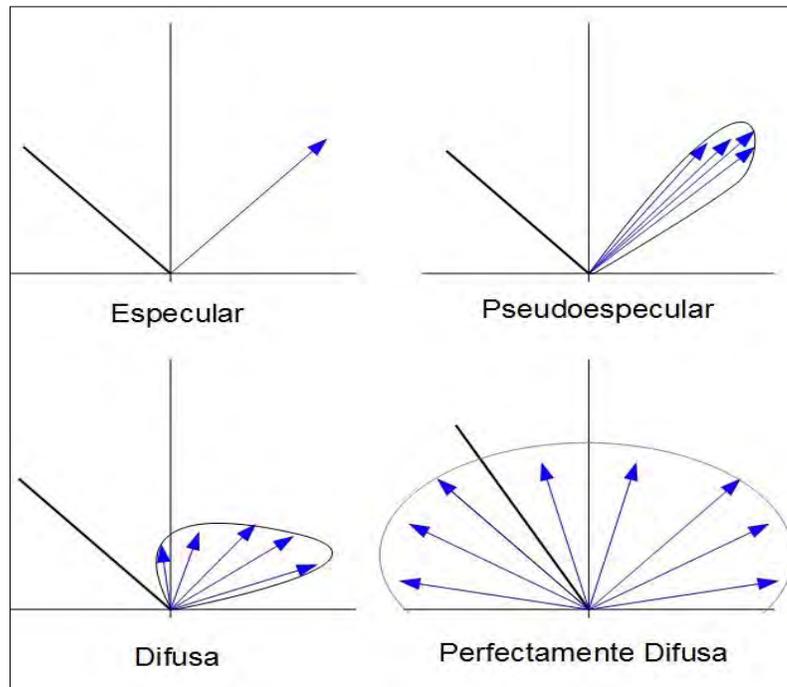
De los diferentes fenómenos que se presentan en la atmósfera y que son responsables para aumentar o disminuir la intensidad de luz que se transmite a través de ella, podemos destacar los siguientes:

- Reflexión
- Esparcimiento
- Emisión
- Absorción

### 2.1.1 Reflexión

Si la superficie es suficientemente lisa en relación con la longitud de onda incidente, la reflexión es especular y se cumplen las leyes de la reflexión, sin embargo generalmente en la naturaleza la reflexión no es especular, el grado de dispersión depende de la rugosidad de la superficie y el ángulo de incidencia entre la que encontramos: reflexión perfectamente difusa, reflexión difusa, pseudoespecular y especular como se muestran en la figura 2.3.

Un ejemplo de reflexión es cuando la luz del sol se refleja en los lagos y mares de la superficie terrestre o en las superficies con nieve. Los colores que presentan otras superficies más inhomogéneas es un ejemplo de que la reflexión no es necesariamente la misma para todas las longitudes de onda.



**Figura 2.3.** Diferentes tipos de reflexión de un haz que incide sobre una superficie, como se observa la reflexión no siempre es perfecta. Fuente: elaboración propia.

### 2.1.2 Esparcimiento

Esta interacción se presenta cuando se cambia la dirección de la radiación incidente, cambio que sucede debido a la presencia de átomos o moléculas en el medio en el que se propaga. Dentro de los tipos de esparcimiento podemos encontrar dos principales:

- **Esparcimiento de Rayleigh:** Se presenta cuando la longitud de onda de la radiación incidente es mayor que el tamaño de las partículas del medio y se puede aplicar este término hasta aproximadamente una décima parte de la longitud de onda. Este fenómeno explica por qué el color del cielo es azul, ya que las longitudes de onda de la luz incidente son más cortas en el rango del ultravioleta, la parte azul del espectro es dispersada con mayor eficiencia por las partículas y moléculas respecto a las ondas con longitudes más largas.
- **Esparcimiento de Mie:** Es el esparcimiento de la radiación por partículas de mayor tamaño respecto a la radiación incidente, se caracteriza porque produce una mayor dispersión en dirección hacia el frente de la partícula que atrás. La diferencia entre tipos de esparcimiento se muestra en la figura 2.4, la dispersión de Mie no es tan fuertemente dependiente de la longitud de onda y cuando en el aire se encuentra una gran cantidad de partículas se produce un resplandor casi blanco alrededor del sol, también nos da origen a la luz blanca en la bruma, la niebla y las nubes.

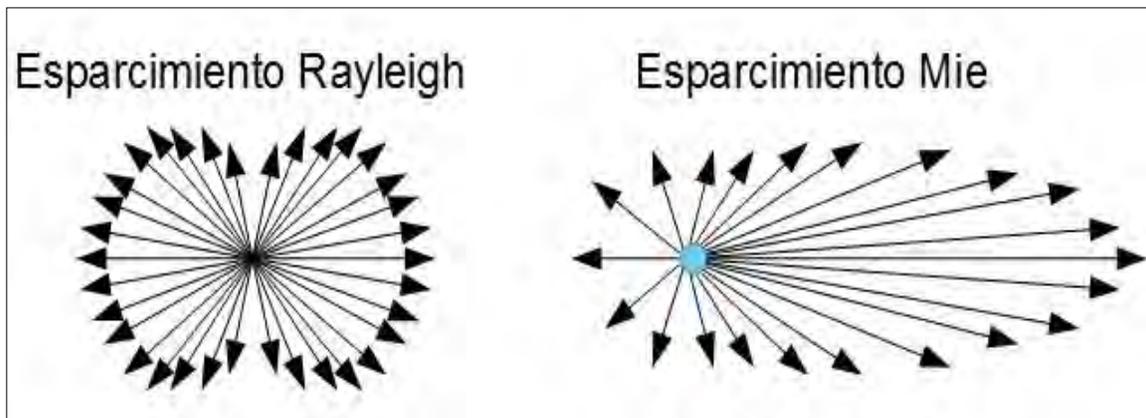


Figura 2.4. Representación del esparcimiento tipo Rayleigh y tipo Mie. Fuente: elaboración propia.

### 2.1.3 Emisión

Todo cuerpo que tiene cierta energía interna y por lo tanto una temperatura inherente, va a emitir radiación electromagnética. Los átomos y las moléculas en la atmósfera no son la excepción. La emisión térmica de estos compuestos puede ser descrita por la función de Planck. En la noche cuando la atmósfera ya no es iluminada por el sol, emite radiación térmica y de esta manera se enfría. Por otro lado, los átomos y moléculas pueden absorber radiación, aumentar su energía interna, y después volver a emitir esa radiación.

La fluorescencia, por ejemplo, ocurre cuando la molécula absorbe un fotón de luz pero emite esta luz a una longitud de onda mayor (menor energía). Esto se debe a que la configuración electrónica de la molécula sufre un cambio entre los estados dando como resultado este efecto. También existe la fosforescencia, en donde el estado excitado puede permanecer varios segundos antes de emitir el exceso de energía en forma de la radiación.

### 2.1.4 Absorción

Átomos y moléculas existen en diferentes estados y tienen diferente configuración electrónica y energía. Las transiciones entre estos estados están asociados con fenómenos de absorción y emisión, la interacción de la materia con la radiación y el estudio de estos procesos también son usados para determinar la presencia y abundancia de átomos y moléculas en una muestra.

Es conocido que algunos de los aspectos de la radiación electromagnética son descritos por ondas, sin embargo la naturaleza de la radiación también puede ser descrita por partículas que se llaman “fotones” y dependiendo de la energía que poseen la interacción con la materia cambia.

La radiación de rayos X interactúa con la materia por medio de la ionización de átomos y moléculas, la radiación UV-Visible conduce a procesos de reconfiguración de la capa externa de los electrones de átomos y moléculas llamados excitación electrónica, radiación infrarroja y microondas con niveles de energía más bajos excitan estados vibracionales y rotacionales en gases moleculares. Los átomos o moléculas excitadas pueden regresar a su

estado basal como resultado de una colisión con otras moléculas o por la conversión de la energía absorbida del fotón en calor o por la reemisión del fotón absorbido.

## 2.2 La absorción y emisión por gases

La interacción entre la radiación y gases, son posibles sólo si los fotones cumplen con ciertos criterios que son descritos por la leyes de la mecánica cuántica.

Cuando un fotón es absorbido por un sistema la energía original llevada por el fotón contribuye al correspondiente incremento de la energía interna del sistema, de manera análoga cuando el fotón es emitido el sistema renuncia a una cantidad equivalente a la energía adquirida, pero esa energía puede producir diferentes cambios en las moléculas como:

- en su energía rotacional;
- en su energía vibracional;
- en su energía electrónica;
- en la distribución de la carga eléctrica.

Las colisiones entre moléculas tienden a distribuir esa energía total interna entre varios estados permitidos como los mencionados anteriormente e incluso se puede producir un cambio en la energía cinética de traslación de la molécula (temperatura).

Así, una consecuencia de la absorción o emisión de un fotón representa un cambio en la energía interna de una molécula, dando origen por ejemplo a que la emisión de un fotón por un gas podría implicar una reducción de la energía rotacional, la absorción de otro podría significar un incremento en la energía rotacional y vibracional de la molécula. La distribución de la energía en esos diferentes estados no es al azar o de forma desordenada, sino más bien están definidos y son discretos por lo que a menudo se refieren como “cuantizados” y es a través de la mecánica cuántica que podemos obtener su descripción.

La cuantización de los estados de la energía nos conduce a que un fotón puede ser absorbido o emitido únicamente si la interacción conduce a una transición de un estado original a algún otro de los diferentes estados permitidos. Para entender este concepto consideremos una hipotética molécula que tiene tres estados de energía definidos  $E_0$ ,  $E_1$  y  $E_2$ , los estados de transición permitidos son  $E_0$  a  $E_1$ ,  $E_1$  a  $E_2$  y de  $E_0$  a  $E_2$ , cada uno de ellos con su correspondiente energía, de tal forma que si un fotón llega a la molécula dependiendo de la energía que tenga podrá provocar una transición, si la energía que llega no corresponde a ninguna de los estados descritos anteriormente no sucederá ninguna transición y por lo tanto la absorción de dicha energía no puede ocurrir.

### 2.2.1 Transiciones rotacionales

Para poder explicar estas transiciones haremos uso de una molécula diatómica que puede ser vista como rotor rígido (la distancia entre núcleos se mantiene fija conforme la molécula rota) compuesto por dos masas  $m_1$  y  $m_2$ , separadas por una distancia  $r = r_1 + r_2$ , donde los valores de  $r_1$  y  $r_2$  son las distancias de las masas  $m_1$  y  $m_2$  respecto a el centro de masa, la figura 2.5 proporciona una descripción gráfica de la configuración de las masas y sus respectivas distancias.

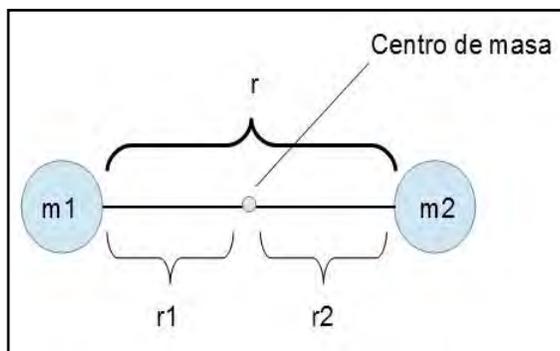


Figura 2.5. Representación de un rotor rígido y la distribución de sus masas separadas una cierta distancia. Fuente: elaboración propia.

Para un cuerpo que rota libremente, el eje de rotación coincide con el centro de masa el cual en este ejemplo satisface la condición de  $m_1 r_1 = m_2 r_2$ .

Por lo tanto el momento de inercia total está dado por la suma de cada uno de sus momentos de inercia, especificados en la ecuación 2.1:

$$I = m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 = m' \cdot r^2 \quad (2.1)$$

Donde  $I$  es el momento de inercia total y  $m'$  es la masa reducida para el sistema de molécula diatómica, de tal manera que el arreglo de masas queda descrito como en la ecuación 2.2:

$$m' \equiv \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.2)$$

Adicional al momento de inercia si la molécula rota con una velocidad angular  $\omega$ , su energía cinética quedará descrita por la ecuación 2.3:

$$E = \frac{I \cdot \omega^2}{2} = \frac{L^2}{2 \cdot I} \quad (2.3)$$

Donde  $L = I \cdot \omega$  es el momento angular.

La ecuación 2.3, describe el estado de la energía de un sistema de rotor rígido de una molécula diatómica desde el punto de vista de la mecánica clásica, cuando trasladamos esa descripción hacia el contexto de la mecánica cuántica el estado del sistema queda descrito por una función denominada “función de onda” y contiene toda la información que puede determinarse del sistema, la manera en que se relacionan es debido a que cada magnitud física medible le corresponde un operador mecánico cuántico, de esta manera la energía total  $E$  se identifica con el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  (Requeña, A. y Zúñiga J., 2004), ahora la conexión entre los operadores mecánico cuánticos y los resultados de las magnitudes físicas está dada por la ecuación de valores propios, esto nos conduce a que los únicos valores posibles que pueden resultar de una determinada magnitud física son los valores propios del correspondiente operador mecánico cuántico, la forma de obtener esos valores es convirtiendo la función de onda del sistema a una ecuación de valores propios a través de sus funciones propias  $\psi_i$  y resolviendo la ecuación, así aplicando las funciones propias al Hamiltoniano obtenemos la expresión  $\hat{H}\psi_i = E\psi_i$ , conocida como la ecuación de **Schrödinger** independiente del tiempo, al resolver la ecuación se obtienen los niveles de energía específicos para la función de onda.

Como consecuencia de resolver la ecuación de Schrödinger obtenemos que el momento angular de nuestra molécula rígida está dado por lo valores discretos, representados en la ecuación 2.4:

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (2.4)$$

donde  $J$  corresponde al número cuántico de rotación y  $h$  es la constante de Planck, combinando la ecuación 2.3 con la ecuación 2.4 obtenemos que la energía total está determinada por un conjunto de niveles de energía discretos, mostrados en la ecuación 2.5:

$$E_J = \frac{1}{2} \omega^2 = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi I} \quad (2.5)$$

Y modificando la ecuación 2.5 introducimos la constante de rotación  $B_e$ , en la nueva ecuación 2.6:

$$E_J = B_e h J(J+1) \quad (2.6)$$

### 2.2.2 Espectro rotacional de absorción

La regla de selección para el número rotacional  $J$  solo permite cambios  $\Delta J = \pm 1$  en una transición de absorción entre dos estados rotacionales, al considerar un estado inicial  $J$  y un estado final  $J+1$  en la ecuación 2.6 y acomodando términos tenemos la ecuación 2.7:

$$\nu(J \rightarrow J+1) = \frac{\Delta E}{h} = 2B(J+1) \quad (2.7)$$

El espectro rotacional consiste en una serie de líneas espectrales espaciadas por los números de onda  $2B$ ,  $4B$ ,  $6B$ , etc. Los espectros de rotación pura por lo regular se observan en la región del microondas que va de 1 a 300GHz y se extienden hasta el infrarrojo lejano, la figura 2.6 detalla cómo se construye un espectro en base a los valores de número de onda encontrados.

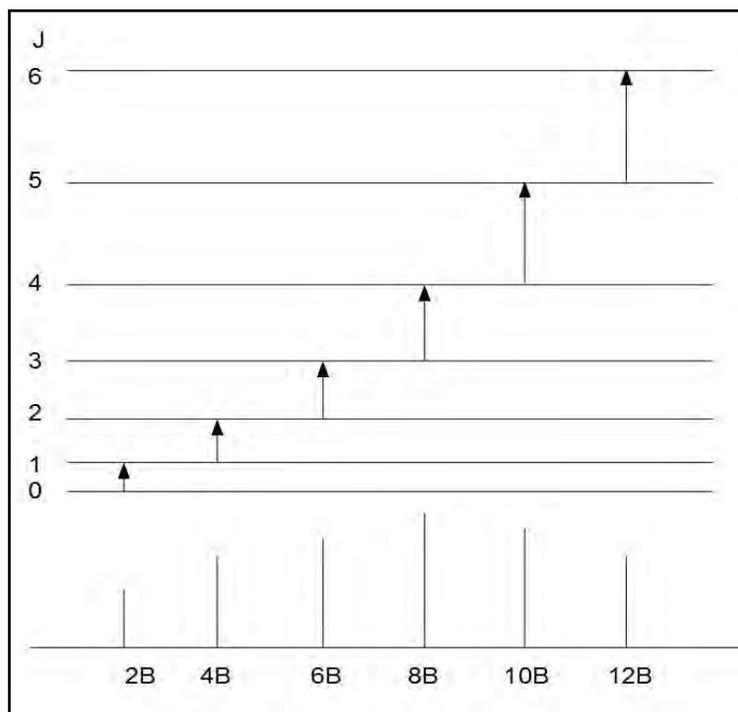


Figura 2.6. Espectro de rotación pura de una molécula diatómica. Fuente: elaboración propia.

### 2.2.3 Transiciones vibracionales

En la sección anterior establecimos que nuestra molécula diatómica se comporta como rotor rígido, pero en realidad los átomos en la molécula presentan cierto enlace como del tipo covalente, esto produce un equilibrio entre las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión, cuando los átomos en una molécula diatómica están muy separados la fuerza de atracción entre ellos domina y cuando se aproximan demasiado existe una fuerza repulsión debido a la carga positiva de sus núcleos. Esta descripción contempla por tanto que la molécula no es rígida sino mas bien se comporta como si fuera un resorte, en particular para desplazamientos pequeños (no tan grandes que provoquen la separación de los átomos en la molécula) aplicando la ley Hooke tenemos que la fuerza entre los átomos esta dado por la ecuación 2.8:

$$F = -k(x - x_0) \quad (2.8)$$

Donde  $k$  es la constante elástica,  $x$  es el desplazamiento de un punto de equilibrio  $x_0$  y  $F$  es la fuerza aplicada para producir el desplazamiento, ahora ya que los átomos tiene masa y

considerando que debido al enlace entre ellos existe una fuerza de atracción-repulsión la molécula se comporta como si fuera un oscilador armónico. Este oscilador presenta una cierta frecuencia a la cual se mueve y está determinada por la ecuación 2.9:

$$V_{frec} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} \quad (2.9)$$

Donde  $m'$  es la masas reducida de los átomos en la molécula diatómica y  $V_{frec}$  es la frecuencia del oscilador. De forma similar a lo que se realizó para la rotación, transferimos esta ecuación al contexto de la mecánica cuántica y resolvemos su correspondiente ecuación de Schrödinger, como resultado obtenemos que frecuencia de vibración de un oscilador armónico está cuantizado y sus valores discretos están descritos por la ecuación 2.10:

$$f = \left(v + \frac{1}{2}\right) h V_{frec} \quad (2.10)$$

Donde  $v$  es el número cuántico para la vibración y su energía asociada está dada por la ecuación 2.11:

$$E_v = hf = \left(v + \frac{1}{2}\right) h V_{frec} \quad (2.11)$$

### 2.2.4 Espectros de vibración-rotación

Ahora veamos cómo se construye un espectro cuando cambian las transiciones de los números cuánticos vibracional y rotacional. Las reglas de selección para ambos números es  $\Delta v = \pm 1$  y  $\Delta J = \pm 1$ , cuando el número vibracional aumenta en una unidad ( $\Delta v = +1$ ), el número cuántico  $J$  puede cambiar en dos posibles estados  $\Delta J = +1$  y  $\Delta J = -1$ , sustituyendo estas condiciones en sus respectivas ecuaciones de energía (2.6) y (2.11) y convirtiendo estas transiciones a números de onda encontramos que su distribución está definida por las ecuaciones 2.12 y 2.13:

$$v[v \rightarrow v+1, J \rightarrow J+1] = w_0 + 2(J+1)B \quad (2.12)$$

$$v[v \rightarrow v+1, J \rightarrow J-1] = w_0 - 2JB \quad (2.13)$$

Donde  $w_0$  se refiere al número de onda que representa el centro de banda o donde se origina la banda, en la figura 2.7, se presenta un espectro de vibración/rotación teórico basado en la información proporcionada por las ecuaciones 2.12 y 2.13, las líneas a ambos lados representan las transiciones del número cuántico de rotación, cuando  $\Delta J = +1$  da origen a la rama  $R$  y cuando  $\Delta J = -1$  origina la rama  $P$ , las líneas de cada rama se denotan como  $R(J)$  y  $P(J)$ .

Las transiciones vibracionales y rotacionales a menudo ocurren simultáneamente, como consecuencia la energía combinada de la transición puede ser mayor o menor que la de una transición vibracional pura, esto depende de si las transiciones rotacionales se incrementan o disminuyen durante la transición. El valor del número de onda  $w_0$  también se refiere a el lugar donde debería de presentarse la línea espectral de vibración pura (con un  $\Delta J=0$  y  $J=0$ ) si esta transición estuviera permitida.

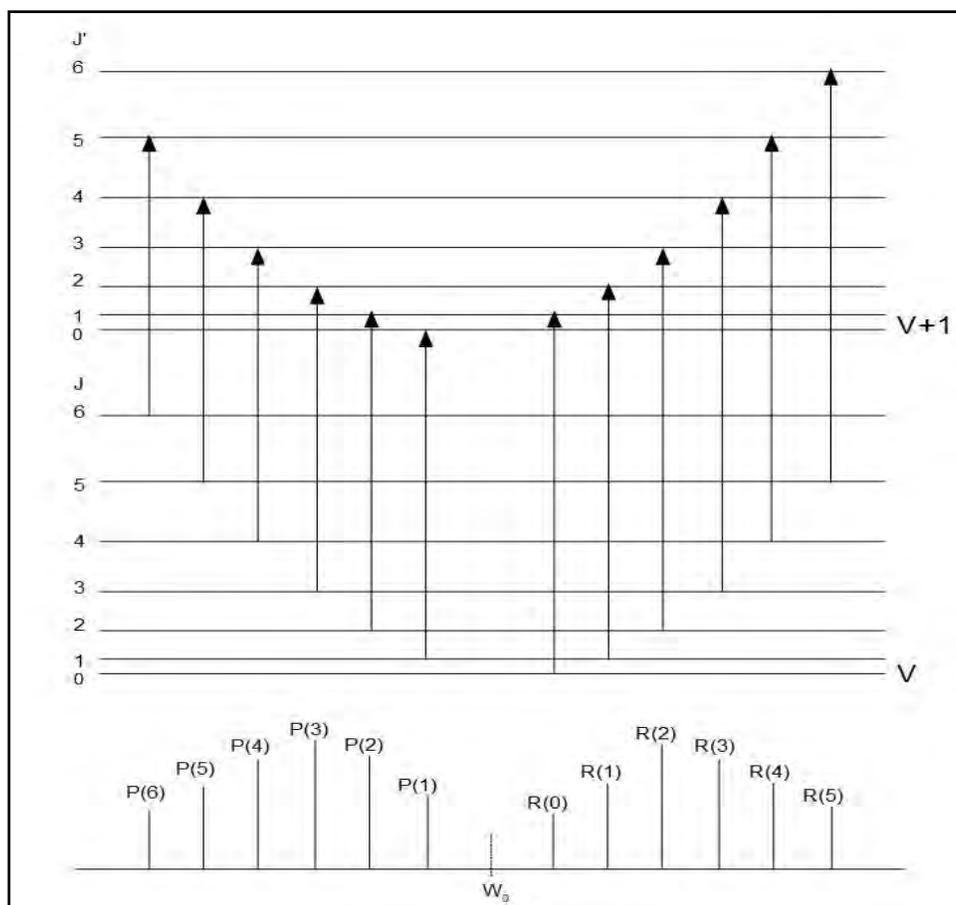


Figura 2.7. Formación de un espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica. Fuente: elaboración propia.

### 2.2.5 Transiciones electrónicas

Estas transiciones involucran los niveles de energía de los electrones que giran en los átomos, por ejemplo supongamos que tenemos una escalera y en el escalón más bajo tenemos una pelota, a continuación llevamos la pelota un escalón arriba, el esfuerzo requerido para llevar la pelota al siguiente escalón es análogo a la energía que necesita un electrón para ser llevado de un estado inicial a un estado superior de energía, esto tiene como consecuencia que la energía asociada a un electrón para llevarlo a estados superiores se incrementa con el aumento de la distancia respecto al núcleo, así de forma similar a

como se describieron las transiciones anteriores, los niveles de energía de las órbitas de los electrones están cuantizados. Otra de las características que se presentan en los átomos es que mientras más ligado este un electrón a su núcleo mayor es la magnitud de la energía requerida para llevarlo a un estado superior.

Esta descripción nos indica que un fotón puede ser absorbido solo si la energía que porta puede producir un estado de excitación en un electrón llevándolo de un estado basal a un estado energético superior considerando su unión con el núcleo. Los electrones internos que están fuertemente ligados por la acción de la fuerza de atracción del núcleo, tienden a requerir energía de fotones con longitudes de onda más cortas.

Cuando un electrón en moléculas atmosféricas se encuentra en estado excitado es debido principalmente a la absorción de un fotón de origen solar. Similar a las descripciones de las transiciones rotacionales y vibracionales, en un espectro esperamos encontrar líneas de absorción discretas asociadas con cada transición permitida de un estado inicial a un estado superior de los orbitales electrónicos.

Cada molécula en la atmósfera está asociada con un número discreto de niveles de energía que tiene que ver con sus estados cuánticos electrónicos, rotacionales y vibracionales. Los Estados de energía electrónicos están asociados con la absorción o emisión de un fotón mientras que los estados de energía rotacionales y vibracionales son relacionados con procesos de energía intermedia y baja, como los movimientos de rotación y vibración de la molécula.

## 2.2.6 Los orbitales Moleculares

En la teoría de los orbitales atómicos cuando dos átomos se enlazan sus orbitales atómicos se solapan y forman orbitales moleculares (De Jesús, E., 2003), los orbitales moleculares están compuestos por un orbital molecular enlazante y otro antienlazante, en el primero de ellos los electrones que lo ocupan tiene mayor probabilidad de situarse entre los átomos provocando estabilización en la molécula, mientras que en el antienlazante los átomos tiene poca probabilidad de situarse entre los átomos por lo que conduce a una desestabilización de la molécula, si se compara la energía de los orbitales el de tipo enlazante es de baja energía mientras que el orbital antienlazante es de mayor energía.

Cuando dos átomos forman un enlace de tipo covalente, la unión da origen a orbitales moleculares, correspondiendo con la descripción cuántica de los átomos, en el enlace covalente al efectuarse el solapamiento de los orbitales atómicos dan origen a dos tipos de enlaces en la molécula, el tipo sigma ( $\sigma$ ) y el tipo pi ( $\pi$ ) también al mismo tiempo se forma los antienlaces tipo  $\sigma^*$  y tipo  $\pi^*$ , a los electrones que no participan en el enlace se les denomina electrones no enlazantes n (Basaldud, R., 2007), la figura 2.8, describe la formación de los orbitales moleculares que dan origen a enlaces y antienlaces dependiendo del orbital en los átomos.

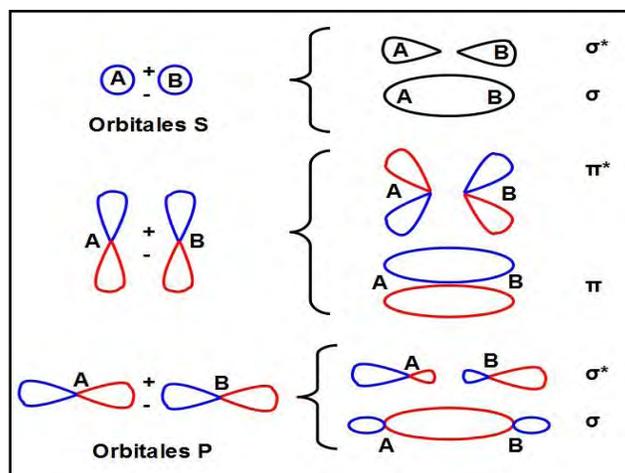


Figura 2.8. Formación de enlaces dependiendo de la interacción de los orbitales. Fuente: Reproducida de De Jesús, 2003.

La radiación que proviene del rango espectral del UV-visible cuando es absorbida por una molécula produce cambios en los electrones de sus orbitales, pasando de un estado basal a un estado excitado, que a su vez producen cambios en los orbitales moleculares enlazante y antienlazante, produciendo una transición electrónica (De Jesús, E., 2003), la energía absorbida puede producir transiciones electrónicas entre orbitales como son: de  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , de  $n \rightarrow \sigma^*$ , de  $\pi \rightarrow \pi^*$  y de  $n \rightarrow \pi^*$ , la figura 2.9, muestra las transiciones electrónicas posibles entre los orbitales de enlace y antienlace de una molécula, así como la comparación entre las energías que tienen cada transición.

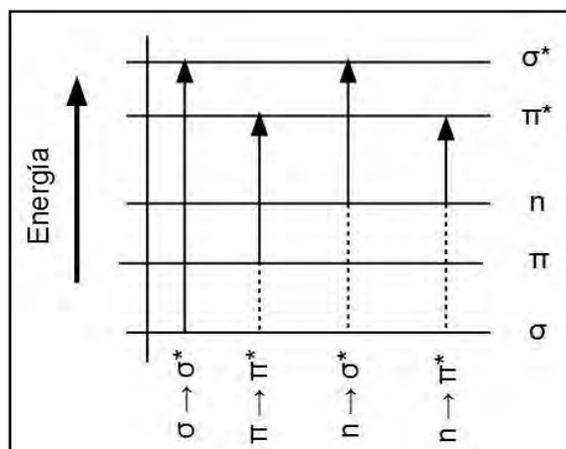


Figura 2.9. Representación de las transiciones posibles en una molécula, la transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  es la que requiere más energía mientras que la transición  $n \rightarrow \pi^*$  es la de menor energía. Fuente: reproducida de Basaldud, 2007.

Las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ : son las que requieren más energía para llevarse a cabo se pueden encontrar en moléculas que tengan un enlace C-H.

Las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ : son de menor energía respecto al anterior, las moléculas con enlace C-O y C-N puede tener este tipo de transición debido a que tiene pares de electrones no compartidos.

Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y de  $n \rightarrow \pi^*$ : son las que para llevarse a cabo requieren menor energía, son características de moléculas que tiene doble y triple enlace como: C=C, C≡C y C=O.

## 3.- La técnica DOAS

### 3.1 Conceptos básicos

La técnica de Espectroscopía Óptica de Absorción Diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas espectroscópicas utilizadas para cuantificar y medir una larga variedad de gases traza en la atmósfera (Platt and Stutz, 2008).

La técnica DOAS tiene su base en la ley de Lambert-Beer que describe cómo cambia la intensidad de la luz que pasa a través de un medio con una concentración determinada, relacionando la intensidad que entra al medio con la intensidad que sale después de realizarse la absorción, la figura 3.1, ilustra el principio del cambio en la intensidad  $I$  a lo largo de un camino  $L$ . Existen variedad de técnicas espectroscópicas que hacen uso de la absorción de la radiación electromagnética por la materia para la determinación de su concentración e identificación. (Hönninger et al, 2004b).

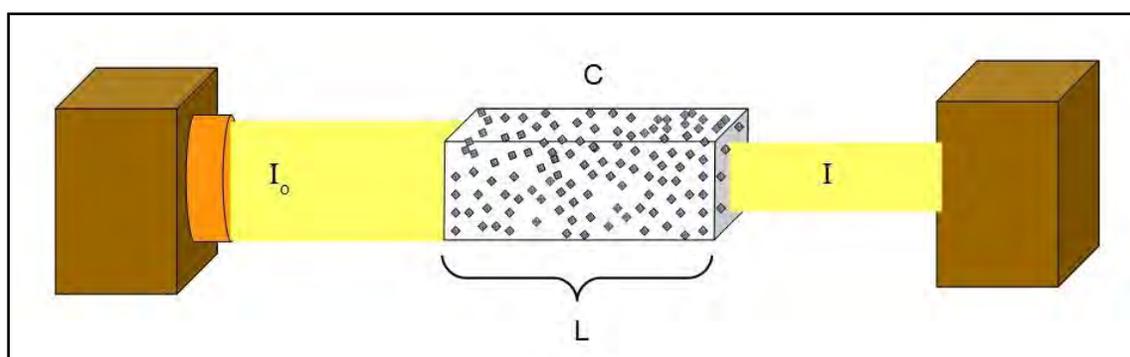


Figura 3.1. Intensidad de luz que atraviesa un camino óptico de longitud  $L$  que tiene una concentración homogénea  $C$  de un absorbente. Fuente: elaboración propia.

Para un medio con una concentración de un material absorbente, la ecuación 3.1, de la ley de Lambert-Beer describe analíticamente el medio:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{(-\sigma(\lambda) \cdot C \cdot L)} \quad (3.1)$$

donde:

$I_0(\lambda)$  es la intensidad inicial emitida por una fuente de radiación a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ );

$I(\lambda)$  es la intensidad de radiación después de pasar a través de un medio;

$L$  es el paso óptico a través de la muestra;

$C$ , es la concentración uniforme del absorbente.

Para la determinación de gases en la atmósfera existe otra forma de expresar la cantidad de absorbentes presentes y es a través de la densidad de columna ( $S$ ) la cual expresa la

cantidad de moléculas presentes a lo largo del camino óptico acumuladas en un área de 1 cm<sup>2</sup>.  $S$  es el producto de la concentración y el camino óptico ( $C \times L$ ).

El parámetro  $\sigma(\lambda)$ , en unidades de área, denota la sección transversal de absorción característica de cualquier especie en función de su longitud de onda ( $\lambda$ ).

Si se tiene conocimiento de la intensidad inicial  $I_0$  y de la longitud del camino óptico ( $L$ ), al realizar una medición  $I$  en el laboratorio, podemos hacer un reconocimiento del material absorbedor (por ejemplo un gas) a través de su sección transversal  $\sigma(\lambda)$  ya que cada especie tiene una forma y región de absorción definida. La concentración puede también ser derivada por medio de la ecuación 3.2:

$$C = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda) \cdot L} = \frac{D}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2, es la base de muchas aplicaciones de espectroscopía por absorción (Hönninger et al, 2004b), ya que en un laboratorio la determinación de la intensidad inicial y final se pueden conocer realizando mediciones con un medio absorbedor y sin él.

También de la ecuación 3.2 se deriva el concepto de densidad óptica ( $D$ ), que escribimos en función de la densidad de columna, en la ecuación 3.3:

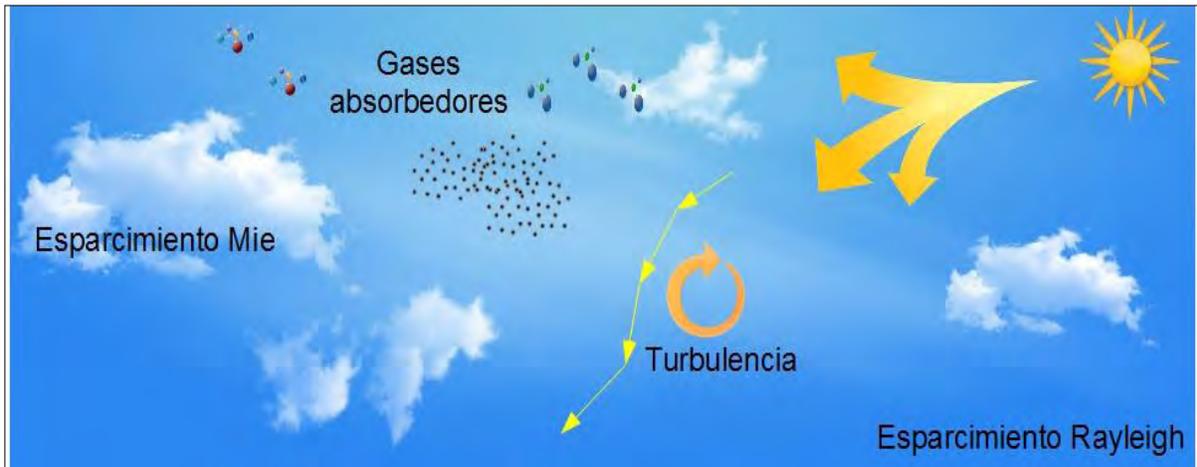
$$D = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda) S \quad (3.3)$$

$D$  expresa la capacidad que tiene el medio para extinguir la luz a una determinada longitud de onda en función de la cantidad de moléculas absorbedoras presentes en el medio.

Sin embargo, la aplicación de la Ley de Lambert-Beer en la atmósfera se vuelve complicada, ya que para conocer la intensidad inicial se requeriría remover todas las moléculas presentes, para después incluirlas y medir las diferentes absorciones. También si la fuente principal de luz es el sol, este cambia de posición durante el día y a lo largo del año, estos argumentos nos indican la dificultad de medir la absorción de un gas en la atmósfera lo que nos conduce al concepto denominado “Absorción Diferencial”, que representa la diferencia entre absorciones a dos longitudes de onda diferentes (Platt and Stutz, 2008).

### 3.2 Principio de DOAS en la Atmósfera

Mientras que en un laboratorio las intensidades pueden ser controladas así como también las concentraciones, en la atmósfera las condiciones cambian constantemente en parte regidas por su dinámica y por los cambios de la luz que dan origen al día y la noche, por lo que cuando se realizan mediciones hay que tomar en cuenta estos factores.



**Figura 3.2. Fenómenos atmosféricos que producen modificaciones en la intensidad de la luz que recibimos del sol cuando atraviesa la atmósfera. Fuente: elaboración propia.**

La figura 3.2 denota varios procesos atmosféricos que afectan la intensidad recibida en superficie, cuando la radiación viaja a través de la atmósfera se ve reducida por la absorción no únicamente de un gas, sino por la absorción de varios gases, por el esparcimiento debido a moléculas (tipo Rayleigh), por el esparcimiento por partículas (tipo Mie) y por efectos de turbulencia en el aire que producen cambios en la dirección de la intensidad. Considerando todos los procesos anteriores e incluyéndolos en la ecuación 3.1, obtenemos la ecuación 3.4:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-(\sum (\sigma_j(\lambda) \cdot S_j) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))} \cdot A(\lambda) \quad (3.4)$$

donde:

$\sigma_j$ , es la sección transversal de absorción para cada gas;

$S_j$ , es la densidad de columna para cada gas;

$\epsilon_R$ , se refiere a la extinción de la luz debido a un esparcimiento tipo Rayleigh;

$\epsilon_M$ , se refiere a la extinción de la luz debido a un esparcimiento tipo Mie;

$A(\lambda)$  es un término en el que se incluye la variación debido a la turbulencia y a los componentes ópticos que se utilizan.

En la técnica DOAS, la extinción de la luz debido a los procesos de esparcimiento (ambos, Mie y Rayleigh) así como a la turbulencia se considera que tienen una variación lenta respecto a la longitud de onda, las intensidades cambian “suavemente” por lo que tienen estructuras de absorción con una banda espectral grande. En cambio las extinciones debidas a la absorción de ciertos gases presentan estructuras que tienen una variación rápida respecto a la longitud de onda, una estructura en las bandas de absorción estrecha y una estructura en el espectro singular.

El principio de DOAS busca filtrar las estructuras espectrales que tienen una variación lenta y un ancho de banda amplio para resaltar aquellas estructuras que poseen una variación rápida y una banda estrecha en un espectro de absorción.

Las estructuras de variación rápida se producen a partir de un número de gases traza en la atmósfera por lo que el objetivo es usar las estructuras de variación lenta como una nueva intensidad inicial  $I'_0(\lambda)$  de referencia y así aplicar la ley de Lambert-Beer para determinar las absorciones de los gases (Hönninger et al, 2004b).

Para entender cómo funciona el principio de la técnica DOAS en la figura 3.3, se presentan diferentes casos en donde la intensidad inicial  $I_{original}$  ha sido modificada por la influencia de las estructuras de variación rápida y lenta que al ser separadas se puede definir una densidad óptica diferencial.

La línea de color negro en la figura 3.3 representa una intensidad  $I_{original}$  medida al tope de la atmósfera sin la influencia de los compuestos atmosféricos. Si formáramos una atmósfera únicamente con las estructuras que varían lentamente y midiéramos la intensidad en la superficie, obtendríamos un efecto en la señal como la representada por una línea punteada  $I_{medida}$ , la diferencia entre las intensidades radica en que existe una disminución respecto a la intensidad original por los efectos de variación lenta, principalmente por esparcimiento, por lo que su banda de absorción puede considerarse como muy amplia.

Ahora si formáramos una nueva atmósfera pero incluyendo una combinación de ambos tipos de estructuras y midiéramos la intensidad en un rango de longitud de onda en la superficie de la tierra obtendríamos una señal de intensidad como la representada por  $I_{medida2}$ .

Es clara la influencia de las estructuras de variación rápida ya que la extinción de la luz produce un decaimiento pronunciado en la intensidad por lo que los cambios en las intensidades presentan una banda de absorción estrecha y definida.

La clave de esta técnica radica en obtener una señal  $I_{Referencia}$  donde no tengan influencia las estructuras rápidas o su contribución sea menor y a partir de allí definir las absorciones por gases, la amplitud que existe entre la línea de la estructura de banda amplia y el pico mínimo de la estructura de banda estrecha es lo que se define como densidad óptica diferencial.

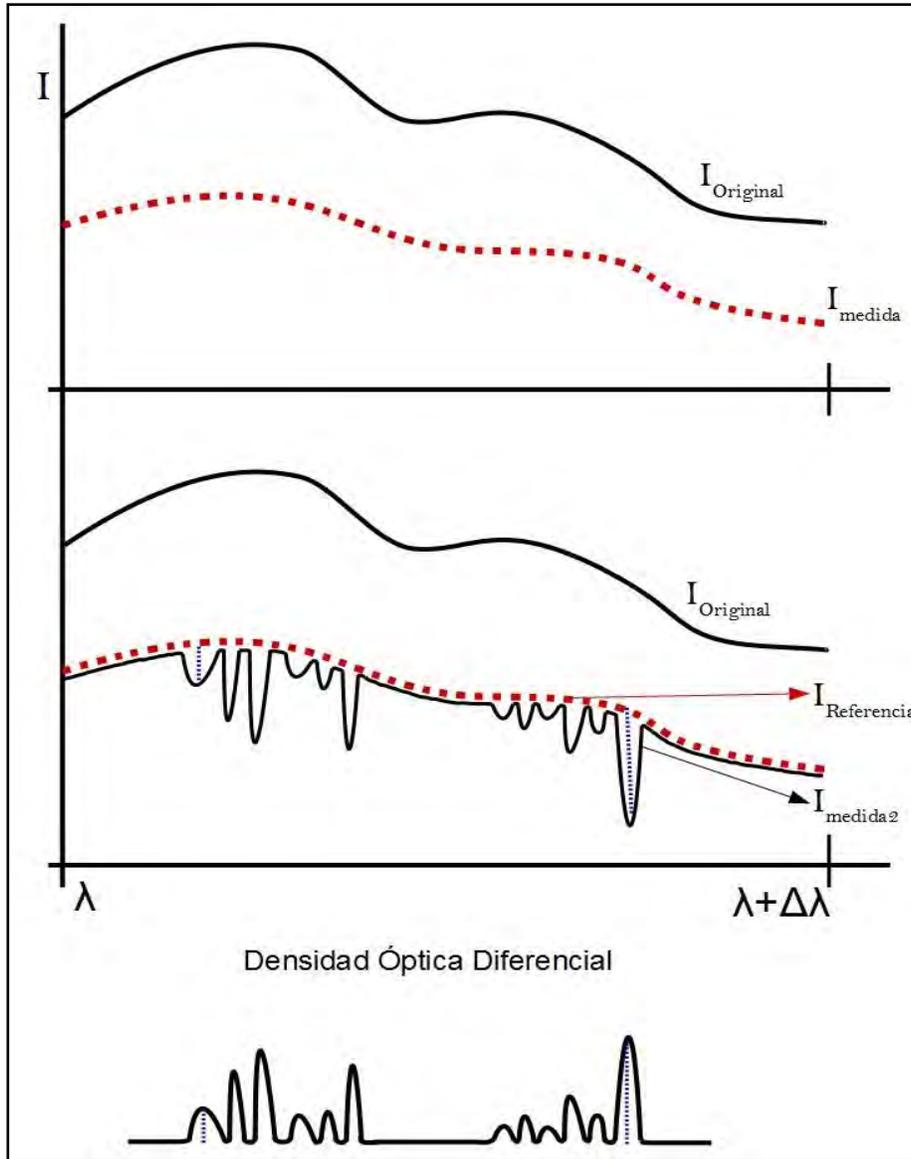


Figura 3.3. Ilustra el principio de la técnica DOAS mostrando la diferencia entre estructuras de banda amplia y banda estrecha, define la densidad óptica en base a la intensidad original y una intensidad medida dando origen al concepto Densidad óptica diferencial. Fuente: elaboración propia basado en Platt and Stutz, 2008.

Debido a la separación de las estructuras y a que ciertos gases también presentan estructuras que varían lentamente respecto a la longitud de onda, se puede definir un nuevo término para la sección transversal de absorción  $\sigma(\lambda)$  (Platt and Stutz, 2008), un término  $\sigma_{j0}(\lambda)$  que describa las variaciones “lentas” respecto a  $\lambda$ , y otro  $\sigma'_j(\lambda)$  que describa las variaciones rápidas respecto a  $\lambda$  como se muestra en la ecuación 3.5:

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_j(\lambda) \quad (3.5)$$

Al referirnos en términos de variación rápido o lenta, es necesario tomar en cuenta el intervalo espectral y el ancho de las bandas de absorción, para que las absorciones puedan ser detectadas. Implementando los términos de la ecuación 3.5 en la ecuación 3.4 tenemos:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{\left[\sum_j \sigma'_j(\lambda) S_j\right]} \cdot e^{\left[\left(\sum_j \sigma_{j_0}(\lambda) \cdot S_j\right) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)\right]} \cdot A(\lambda) \quad (3.6)$$

En la ecuación 3.6, el primer término exponencial lo constituyen las secciones transversales de las estructuras que varían rápidamente y sus correspondientes densidades de columna, el segundo término exponencial lo constituyen las secciones transversales de todas las estructuras que varían lentamente además de los factores de esparcimiento tipo Rayleigh y Mie, el último factor A en la ecuación representa las características del sistema óptico usado y la turbulencia. Al separar la sección transversal en las componentes de variación rápida y lenta nos permite identificar las estructuras en la ecuación de Lambert-Beer, por lo que ahora podemos agrupar todos los términos de variación lenta además de la intensidad original en un solo elemento que será nuestra nueva intensidad  $I'_0$  de referencia como se muestra en la ecuación 3.7:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{\left[\left(\sum_j \sigma_{j_0}(\lambda) \cdot S_j\right) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)\right]} \cdot A(\lambda) \quad (3.7)$$

Al sustituir esta condición en la ecuación 3.6, obtenemos:

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \cdot e^{\left[\sum_j \sigma'_j(\lambda) S_j\right]} \quad (3.8)$$

La ecuación 3.8, representa la ley de Lambert-Beer considerando la nueva intensidad formada de la agrupación de las estructuras de variación lenta, a partir de esta ecuación podemos definir una nueva densidad óptica diferencial  $D'$  en función de la longitud de onda, de las secciones transversales y su densidad de columna, mostrada en la ecuación 3.9:

$$D' = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot S_j \quad (3.9)$$

Para poder realizar la separación de las estructuras espectrales amplias y estrechas así como de varios absorbentes se requiere la medición de la intensidad de radiación en muchas longitudes de onda diferentes, es necesario al menos medir entre 500 y 2000 longitudes de onda individuales para determinar concentraciones de varios gases traza (Platt and Stutz, 2008).

El principio de DOAS se puede realizar en una gran variedad de configuraciones ópticas y conjuntos de medición, de acuerdo al tipo de fuente de luz que utilizan los sistemas DOAS se puede dividir en: DOAS activo y DOAS pasivo.

### 3.3 DOAS Activo

La característica principal de las aplicaciones de DOAS activo es que necesitan de una fuente artificial de luz que regularmente es acoplada a un sistema óptico que se encarga de enviar y recibir un haz de luz a la atmósfera definiendo el camino óptico donde se llevan a cabo las absorciones. Debido a las bajas concentraciones de algunos gases en la atmósfera, se requiere en ocasiones que el camino óptico sea mayor de 10km para que puedan ser detectados, lo que provoca que las configuraciones ópticas en los instrumentos sean complicadas.

Las aplicaciones de DOAS activo son utilizadas principalmente para determinar la composición química de los gases presentes en la troposfera, las primeras mediciones que utilizaron DOAS activo obtuvieron concentraciones de radicales OH (radical). Perner et al, 1976, usaron como fuente de luz un láser que recorría un camino directo y sencillo hasta el detector, esta configuración fue denominada DOAS de camino Largo (Long-Path DOAS). La figura 3.4, presenta las principales configuraciones para las aplicaciones de DOAS activo.

Las mediciones con DOAS activo han contribuido a la medición de diferentes gases en la atmósfera tales como:  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  y  $NO_3$ , uno de los puntos a favor de esta implementación es que se puede usar la ley de Lambert-Beer expandida a la atmósfera (ecuación 3.4) directamente, también puede ser usada durante el día o durante la noche.

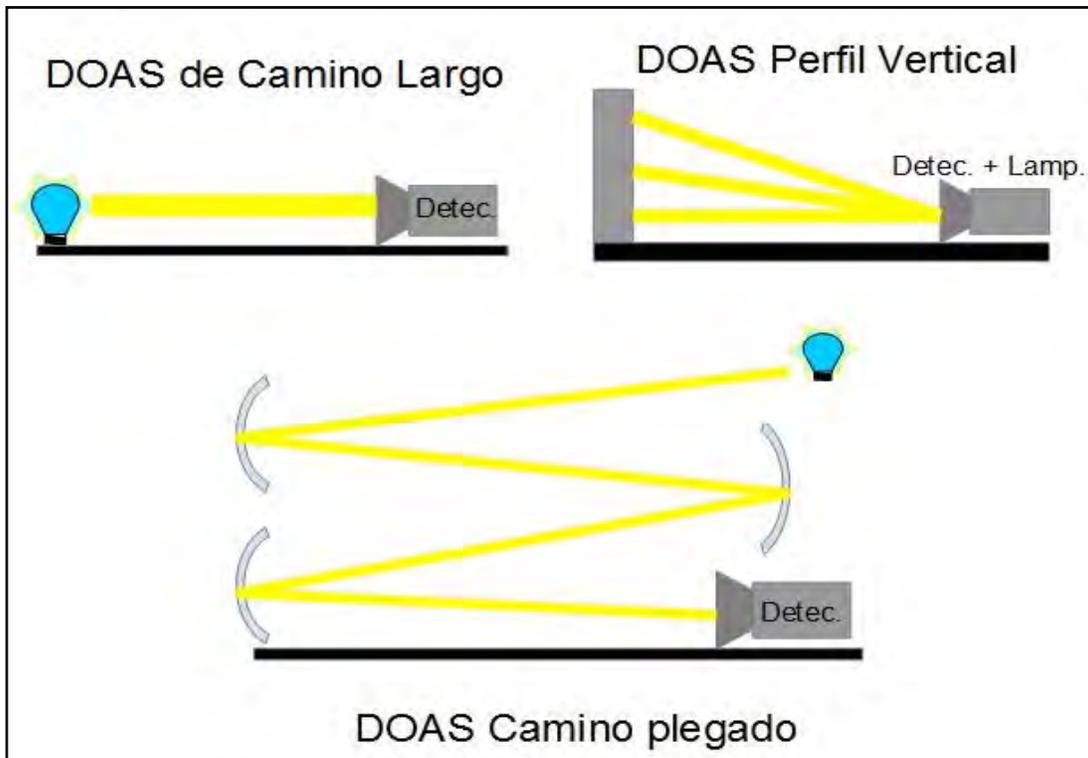


Figura 3.4. Principio de DOAS activo aplicado en diferentes configuraciones. Fuente: elaboración propia.

### 3.4 DOAS pasivo

La característica principal del DOAS pasivo es que utiliza la luz de una fuente natural. Podemos encontrar dos configuraciones principales, una es la medición directa de la luz ya sea que provenga de las estrellas, la luna o el sol y otra es mediante la medición de luz solar esparcida debido a moléculas y partículas presentes en la atmósfera. En la figura 3.5, se muestran las principales configuraciones de la aplicación con DOAS pasivo.

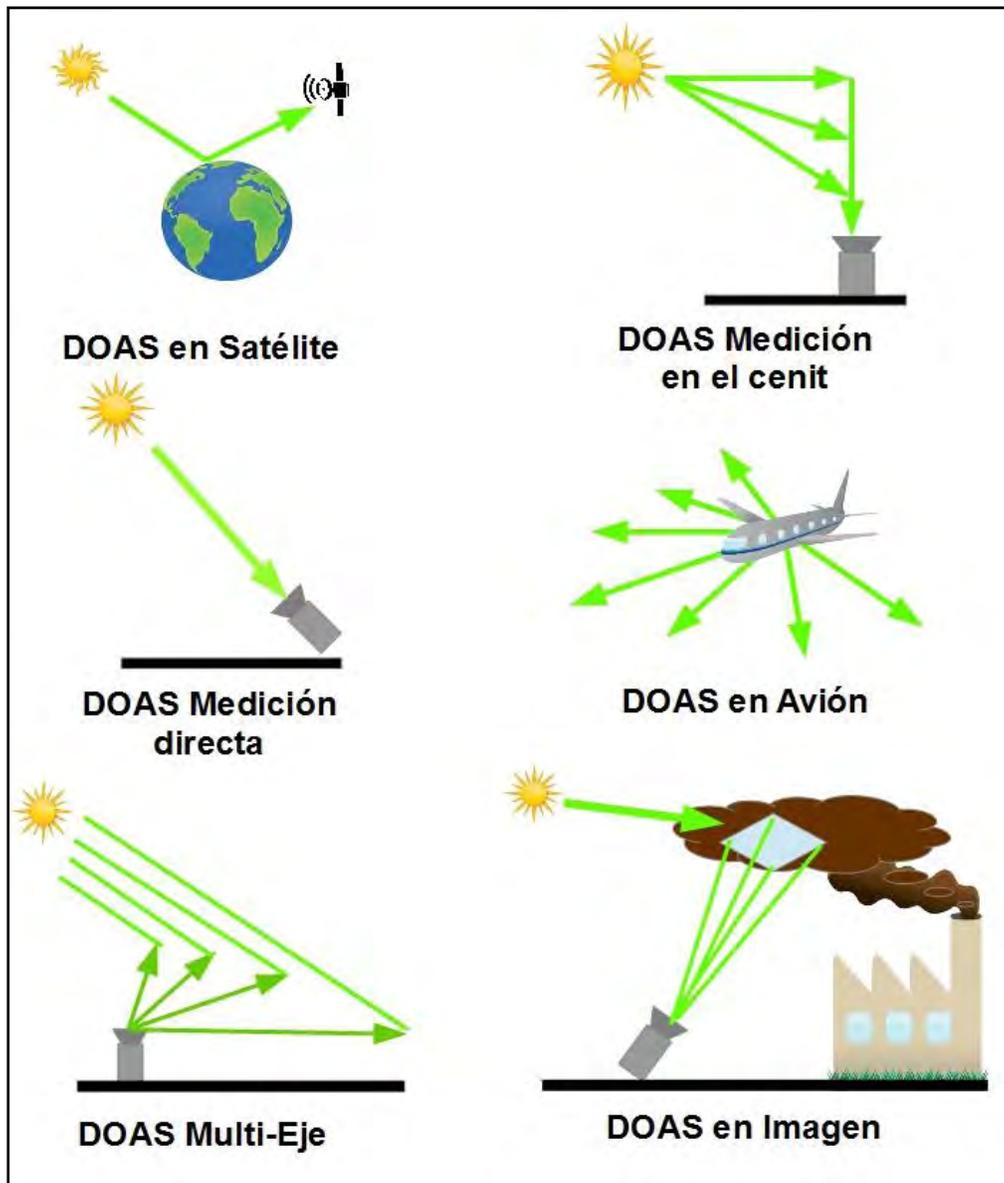


Figura 3.5. Aplicaciones de DOAS pasivo, las mediciones pueden ser realizadas en tierra, desde transportes o en el espacio. Fuente: elaboración propia.

En las mediciones directas de luz, se puede aplicar directamente la ley de Lambert-Beer, en cambio en mediciones de luz esparcida la conversión de las absorciones a concentraciones no es directa, por lo que se utiliza densidades de columna que es la concentración integrada a lo largo del camino óptico. La forma de obtener concentraciones es convirtiendo estas

densidades por medio de modelos geométricos y de modelos de transferencia radiativa a densidades de columna vertical y de allí a perfiles de concentración vertical (Platt and Stutz, 2008).

Una de las primeras aplicaciones de DOAS pasivo fue la medición de la luz esparcida en dirección al cenit y el cual se denominó (Zenith Scattered Light) y ayudó a la determinación de la química de la estratosfera (Platt and Stutz, 2008).

Otra expansión de la aplicación de DOAS pasivo es la medición de luz solar esparcida a diferentes ángulos de elevación, la cual es denominada MAX-DOAS (Multi-AXis DOAS). Esta configuración aprovecha la ventaja de que a ángulos de elevación bajos el camino óptico se alarga lo suficiente como para medir gases troposféricos, también si se mide con suficientes ángulos, la recuperación de un perfil vertical es posible, la aplicación de DOAS pasivo ha sido tan versátil que instrumentos con una configuración MAX han sido colocados a bordo de aviones para derivar perfiles verticales de concentraciones de varios gases o incluso abordo de plataformas satelitales para derivar concentraciones de gases como: O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y HCHO.

La principal ventaja de la configuración pasiva de DOAS es que el montaje experimental puede ser sencillo, si se tiene una configuración MAX se pueden realizar mediciones aun en condiciones de nubosidad aunque los buenos resultados dependerán de la carga de nubes en la atmósfera. Debido a que en las mediciones de DOAS pasivo se utiliza la luz esparcida del sol, se debe tener en cuenta la influencia de las líneas de Fraunhofer. Además las mediciones estarán restringidas a horas donde haya luz solar, aunque la parte más complicada es la conversión de densidad de columna observada a concentraciones, densidades de columna vertical y perfiles verticales en especial en aquellos montajes donde el camino óptico de la luz es difícil de determinar debido a que el esparcimiento se da en varias alturas. Por este motivo la interpretación de las mediciones tiene que estar basada en un modelo de transferencia radiativa (Hönninger et al, 2004b).

### 3.5 Mediciones de gases traza en la atmósfera

La figura 3.6, muestra las secciones transversales de absorción de un grupo de gases que pueden ser medidos con la técnica DOAS, una de las principales características que se observa es que cada sección transversal tiene una forma única que la hace diferente de las demás y que absorben en un cierto intervalo de longitud de onda. Otra característica es que una región espectral puede contener parte de muchas secciones transversales de diferentes gases, pero debido a su estructura espectral única, una separación de absorciones es posible. A pesar de que pueda existir una superposición de secciones transversales la técnica DOAS tiene la capacidad de separar 10 o más absorciones sobre puestas (Platt and Stutz, 2008).

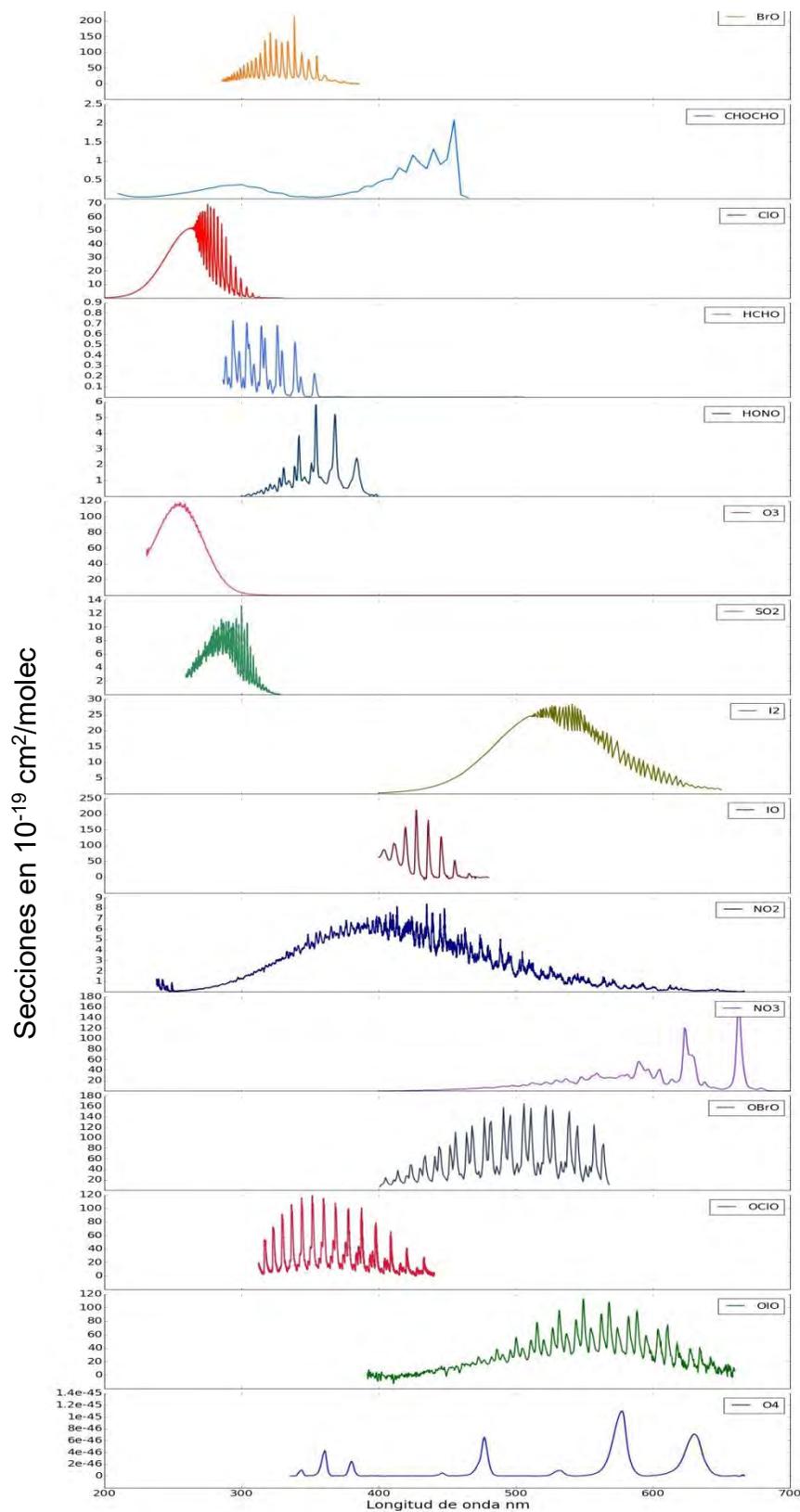


Figura 3.6. Secciones transversales de absorción de gases que se pueden recuperar con la técnica DOAS, se observa los diferentes intervalos de longitud de onda para cada gas, la forma de la estructura es diferente por lo que una identificación es posible. Fuente: elaboración propia.

La tabla 3.1, diferentes tipos de gases traza que pueden ser medidos con la técnica DOAS incluyendo algunos gases estratosféricos. También se proporciona un estimado de las secciones transversales de absorción diferencial y los límites de detección en unidades de densidad de columna y relaciones de mezcla (Platt and Stutz, 2008).

**Tabla 3.1. Diferentes tipos de gases traza que pueden ser medidos con la técnica DOAS en la región UV/Visible.**

Especies	Intervalo de longitud de onda (nm)	Sección transversal de absorción diferencial aproximada ( $10^{-19}\text{cm}^2/\text{moléculas}$ )	Límite de detección de densidad de columna ( $10^{15}$ moléculas/cm <sup>2</sup> )	Límite de detección (camino óptico de 5 km) en ppt
SO <sub>2</sub>	200-230, 290-310	65, 5.7	0.077, 0.88	62, 70a
CS <sub>2</sub>	320-340	0.4	13	1000
NO	200-230	24	0.21	167a
NO <sub>2</sub>	330-500	2.5	2.0	160
NO <sub>3</sub>	600-670	200	0.025	2
NH <sub>3</sub>	200-230	180	0.028	22a
HNO <sub>2</sub>	330-380	5.1	0.98	78
O <sub>3</sub>	300-330	0.1	50	4000
CH <sub>2</sub> O	300-360	0.48	10	830
ClO	260-300	35	0.14	11
BrO	300-360	104	0.048	4

Fuente: Recuperada de (Platt and Stutz, 2008).

a: Tiene un camino óptico de 500m.

## 4.-Formaldehído

### 4.1 Propiedades físicas y químicas

El formaldehído (HCHO) es un gas incoloro, inflamable a temperatura ambiente con un olor acre y sofocante (AE, 2006; NTP, 2011 y WHO, 2002). Es soluble en agua, éter, acetona y benceno. El formaldehído es generalmente estable, pero puede ser inflamable en presencia de una chispa, una flama o calor, forma mezclas explosivas con aire y reacciona de manera explosiva con dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) a 180°C (NTP, 2011).

Sus propiedades físicas y químicas se enlistan en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Propiedades físicas y químicas del formaldehído.**

Propiedades	Valor	Referencia
Formula molecular	CH <sub>2</sub> O	Lide, 2010
Peso molecular	30.026 g/mol	Lide, 2010
Estado físico	Gas incoloro	Lide, 2010
Punto de fusión	-92°C	Lide, 2010
Punto de ebullición	-19.1°C	Lide, 2010
Densidad gas (aire=1)	1.03	NTP, 2011
Constante de disociación p <sub>ka</sub>	13.27 a 25 °C	Lide, 2010
Solubilidad en agua	400 g/L at 25°C	WHO, 2002

**Fuente: elaboración propia.**

### 4.2 Producción

El formaldehído que se emplea en la industria es producido principalmente por la oxidación catalítica del metanol (AE, 2006). En Estados Unidos se ha incrementado la producción de formaldehído pasando de 1 millón de toneladas al año en 1960 a cerca de 5 millones de toneladas al año para el 2006. En el panorama internacional existen cerca de 152 proveedores en 25 países de formaldehído y 59 proveedores de paraformaldehído en 25 países (NTP, 2011). Debido a los problemas en su transportación y almacenaje el formaldehído es utilizado cerca del punto de producción, por lo que el comercio de formaldehído es menos de 2% de la producción mundial (NTP, 2011).

### 4.3 Uso del formaldehído

El formaldehído tiene numerosos usos en la industria y el comercio, alrededor del 55% se utiliza en la fabricación de resinas que a su vez son empleadas en productos comerciales, adhesivos, productos para formar papel (celulosa artificial), fibras sintéticas, plásticos, colorantes, en la fabricación de vidrios, acabados textiles y explosivos. Otro mayor uso (aproximadamente 29%) es como componente intermedio para formación de otros químicos. Cerca del 5% es empleado en fertilizantes (urea), otro 6% es destinado a producción de agentes quelantes y el 5% restante es destinado a productos a los que el ser humano está expuesto como: detergentes, desinfectantes, líquidos para embalsamar y en conservadores para cosméticos y comida (NTP, 2011).

El formaldehído entra al medio ambiente por diversas fuentes, tanto antropogénicas como fuentes naturales, además se forma como producto de la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles e hidrocarburos que se encuentran en el aire (AE, 2006).

### 4.4 Fuentes naturales

El formaldehído se presenta de manera natural en el medio ambiente como resultado de combustión, la descomposición de la materia orgánica y los procesos fotoquímicos (AE, 2006; NTP, 2011 y OEHHA, 2001). Algunos ejemplos son los incendios forestales, la descomposición de los residuos de plantas en el suelo y también en el proceso natural de oxidación de los hidrocarburos en particular el metano, y en menor medida terpenos e isoprenos debido a su corta vida media en la atmósfera (AE, 2006).

### 4.5 Fuentes antropogénicas

Las emisiones antropogénicas de formaldehído provienen de los procesos de combustión y de la liberación de gases de productos industriales y de consumo (AE, 2006 y NTP 2011). Muchos de los procesos de combustión emiten formaldehído a la atmósfera o liberan hidrocarburos que conducen a su formación secundaria (NTP, 2011). Motores de vehículos, incineradoras, refinerías, plantas de energía, cuando se cocina alimentos y cigarrillos son ejemplos de procesos de combustión que se emiten directamente a la atmósfera (AE, 2006; NTP, 2011 y OEHHA, 2001). Los procesos industriales y otras actividades también conducen a la emisión de formaldehído como la fumigación, el uso de desinfectantes para el suelo, líquidos embalsamicos, detergentes y agentes para la conservación de pieles y otros productos, así también se libera formaldehído durante la ventilación para la producción del mismo (AE, 2006). Otra vía de ingreso a la atmósfera es a través de los productos que contienen formaldehído como son: resinas, pinturas, recubrimientos para madera, muebles, hules, plásticos, barnices, pinturas, cosméticos, alfombras, papel, tejidos, desinfectantes y otros agentes esterilizantes (AE, 2006 y WHO, 2002).

## 4.6 Química del formaldehído en la atmósfera

El formaldehído (HCHO) tiene un corto tiempo de vida media, debido a la reacción principalmente con la energía del sol y los radicales libres de la atmósfera (AE, 2006 y WHO, 2002).

La reactividad del formaldehído unida con la gran variedad y disponibilidad de compuestos presentes en la atmósfera hacen que su vida media se encuentre entre unos 30 minutos y un par de días dependiendo del lugar al que se haga referencia (MADS, 2003).

Cuando es emitido a la atmósfera, una de las primeras reacciones que se presenta es de fotólisis, tomando solo uno de dos posibles caminos descritos en las ecuaciones 4.1 y 4.2 (AE, 2006; Atkinson et al, 2006 y WHO, 2002):



donde  $h\nu$  representa la energía. El tiempo de vida del formaldehído en la atmósfera tendría una variación de 1.6 horas a 6 horas basándose únicamente en las reacciones de fotólisis (AE, 2006 y WHO, 2002).

En el primero de ellos (ecuación 4.1) se obtiene hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). Y en el segundo (ecuación 4.2) el formaldehído se descompone en hidrógeno atómico y en radicales formilo ( $\text{HCO}$ ) que reaccionan rápidamente con el oxígeno atmosférico para formar más monóxido de carbono y radicales hidroperoxilo ( $\text{HO}_2$ ) presentados en la ecuación 4.3 (AE, 2006; Atkinson et al, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002):



otro grupo de reacciones que presenta el formaldehído en la atmósfera las realiza con elementos como los radicales libres en especial con el hidroxilo ( $\text{OH}$ ) y el hidroperoxilo ( $\text{HO}_2$ ), cuyas reacciones se expresan en las ecuaciones 4.4 y 4.5. En el primer caso se obtiene agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y radicales de formilo que reacciona una vez más con oxígeno para formar más radicales hidroperoxilo y monóxido de carbono (AE, 2006; Atkinson et al, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002).



En la ecuación 4.5 se muestra la reacción del formaldehído con radicales hidroperoxilo y forma un nuevo tipo de radical llamado hidroxilometilperoxilo ( $\text{HOCH}_2\text{OO}$ ) (Atkinson et al, 2006).

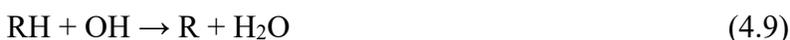
El HCHO también tiene capacidad para reaccionar con halógenos como el cloro (*Cl*) ó el bromo (*Br*) y con radicales nitrato (*NO<sub>3</sub>*) cuyas reacciones se muestran en las ecuaciones 4.6, 4.7 y 4.8.

En la noche cuando las radiaciones que dan lugar a radicales *OH* han disminuido, la transformación del formaldehído ocurre con una reacción en fase gaseosa con radicales nitrato; este comportamiento es más común en áreas urbanas, donde la concentración de radicales nitrato es mayor que en las zonas rurales (MADS, 2003). Como productos en esta interacción se generan ácido nítrico (*HNO<sub>3</sub>*) y radicales formilo, éste último reacciona con otras sustancias hasta convertirse en ácido fórmico (Atkinson et al, 2006; MADS, 2003).



En el caso de las reacciones con halógenos (ecuaciones 4.6 y 4.7) se obtiene como producto la formación de un ácido y radicales formilo (Atkinson et al, 2006 y MADS, 2003).

El formaldehído además de ser emitido en la atmósfera también puede ser formado por la interacción de otros compuestos, una fuente importante de generación de formaldehído incluye la interacción con hidrocarburos (por ejemplo, el metano *CH<sub>4</sub>*), radicales libres hidroxilo, oxígeno atmosférico y óxidos de nitrógeno (*NO<sub>x</sub>*) en una serie de reacciones descritas en las siguientes ecuaciones:



el metano (*CH<sub>4</sub>*) al reaccionar con radicales hidroxilo se descompone y forma agua y radicales metilo (*CH<sub>3</sub>*) que a su vez reaccionan con oxígeno en la atmósfera y con el impacto de otra molécula *M* ayudan a crear radicales metil-peroxilo (*CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>*).

Estos radicales metil- peroxilo interactúan con el monóxido de nitrógeno, obteniendo como productos dióxido de nitrógeno y radicales metoxilo (*CH<sub>3</sub>O*), finalmente estos últimos reaccionan con el oxígeno atmosférico y forman el formaldehído junto con radicales hidroperoxilo (Atkinson et al, 2006 y MADS, 2003).

Los radicales metoxilo tienen la característica de reaccionar con diferentes especies de los óxidos de nitrógeno y formar formaldehído junto con otros ácidos (Atkinson et al, 2006 y MADS, 2003).

## 4.7 Dinámica del formaldehído

En el aire: el formaldehído emitido reacciona fotoquímicamente con la luz del sol o directamente con radicales hidroxilo en la troposfera. Una cantidad menor de procesos incluyen reacciones con radicales de nitrato, hidroperoxilo y cloro (AE, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002). Pequeñas cantidades de formaldehído pueden ser disueltas en gotas de lluvia, la niebla y nubes o removidas al depositarse libremente (WHO, 2002).

La reacción con los radicales hidroxilos es considerada el proceso de oxidación más importante que depende de la concentración de estos reactantes y su velocidad de reacción. Otros factores que influyen el tiempo de vida del formaldehído en la atmósfera a lo largo del día son: intensidad de la luz solar, temperatura y aquellos que afectan la disponibilidad de los radicales con los que reacciona en la atmósfera (AE, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002).

En el suelo: el formaldehído no es una sustancia con una alta afinidad por el suelo o los sedimentos y por tanto no presenta una permanencia marcada en dichos elementos. El formaldehído puede ser transportado a la superficie a través del agua depositada de lluvia y por medio de escurrimientos de agua subterránea, otros parámetros que afectan la estancia en sedimentos son: el tipo de suelo, la cantidad y frecuencia de lluvia que cae, la profundidad de las aguas subterráneas y la degradación que sufre. El formaldehído que permanece en el suelo se transforma y degrada por acción de varios microorganismos que lo incorporan en su estructura; estos procesos hacen que su vida media en tierra sea de entre 24 y 168 horas (AE, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002).

En el agua: el formaldehído es rápidamente hidratado y convertido a su forma de glicol. En el agua de la superficie o en el agua subterránea el formaldehído puede ser biodegradado (AE, 2006 y WHO, 2002).

El formaldehído puede ser degradado por varios grupos de microorganismos que se encuentran en el sedimento o en aguas residuales (WHO, 2002), en agua de un lago puede ser descompuesto aproximadamente en 30 h bajo condiciones aeróbicas a 20°C y en 48 h en condiciones anaeróbicas (AE, 2006 y WHO, 2002).

Debido a la solubilidad con el agua que presenta el formaldehído, puede ser absorbido por gotas de agua en las nubes y después ser depositadas en forma de lluvia realizando una especie de “lavado atmosférico”, también durante este proceso, las gotas de agua recorren la atmósfera y retiran partículas, gases y sustancias que guardan relación con el formaldehído (AE, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002).

Aunque existe una variación en los datos con respecto a la cantidad de formaldehído que se retira por acción de las lluvias, se estima que los procesos de absorción y lavado con precipitaciones remueven alrededor de un 1% de todo el formaldehído atmosférico (MADS, 2003 y WHO, 2002).

En conclusión las reacciones con la energía solar, con radicales libres así como los procesos de absorción y lavado por lluvias dan como resultado que el formaldehído como tal no se desplace grandes distancias luego de alcanzar la atmósfera sino que más bien se mantiene congregado cerca de los lugares de emisión (AE, 2006; MADS, 2003 y WHO, 2002).

#### 4.8 Concentraciones en el exterior

Las concentraciones de formaldehído en el aire tiene un rango de entre 0 y 100 ppb (0 - 123 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (NTP, 2011 y OEHHA, 2001), en zonas no muy habitadas las cantidades de formaldehído presentes en el aire pueden ser tan bajas como 0.2 ppbv, en áreas suburbanas las concentraciones suben hasta alcanzar entre 2 y 6 ppbv (AE, 2006 y MADS, 2001), en zonas urbanas densamente pobladas o muy industrializadas las cantidades pueden subir por lo regular hasta 10 o 20 ppbv (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (MADS, 2003; OEHHA, 2001 y WHO, 2002) y depende de las condiciones locales.

Una fuente importante de formaldehído en el aire de zonas urbanas es por la combustión incompleta de hidrocarburos en especial la que se presenta en los vehículos, es por eso que las concentraciones de formaldehído en el aire urbano pueden alcanzar hasta 80 ppbv (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en situaciones de alto tráfico vehicular (OEHHA, 2001).

#### 4.9 Concentraciones en el interior

Las emisiones de formaldehído en interiores pueden ser más altas que la que se encuentran en el exterior. Para determinar las concentraciones de formaldehído en interiores es importante tener en cuenta condiciones como: fuentes de formaldehído, edad de la fuente, temperatura, humedad relativa y velocidad de ventilación (NTP, 2011; OEHHA, 2001), se encontró que los niveles a los que se está expuesto en los hogares tiene un rango de entre 0.5 a 2.0 mg/día (NTP, 2011 y WHO, 2000).

La NTP, 2011 y WHO, 2000 estiman que la exposición diaria a formaldehído por el humo que generan 20 cigarros en un día es de aproximadamente 2mg, por humo de tabaco en el hogar de hasta 3.5mg y 2.8mg del humo de tabaco del lugar de trabajo.

La población está expuesta al formaldehído por diferentes productos que lo contienen como detergentes, jabones, shampoos, pinturas, lacas, recubrimientos, papel adhesivo y cosméticos se estima que por esta última vía cerca 0.1mg es absorbido por la piel (NTP, 2011 y OEHHA, 2001).

#### 4.10 Estudios de Formaldehído en México

La Ciudad de México es una de las ciudades que debido a su topografía y meteorología presentan importantes problemas de contaminación del aire (Molina and Molina, 2006).

En ese contexto se han realizado numerosos estudios acerca del formaldehído en la ZMVM, podemos encontrar investigaciones que van desde mediciones en campo como lo muestran las tablas 4.2 y 4.3, hasta el uso de modelos para determinar concentraciones dentro de la Ciudad como lo realizaron Lei et al., 2009. Las investigaciones de Báez et al., 1989; Báez et al., 1993; Báez et al., 1995; Báez et al., 2000; Báez et al., 2002; Báez et al., 2003 y Báez et al., 2008; son las que han aportado más mediciones de concentraciones de formaldehído en la atmósfera de la ZMVM y en diferentes años (ver tabla 4.3).

La tabla 4.2, enumera algunos de estudios realizados en la ZMVM tomando como principales criterios el tipo de técnica de medición, el sitio en el que se realizó y las concentraciones obtenidas.

Como se observa en las tablas 4.2 y 4.3, se han utilizado diferentes sitios dentro y fuera de la Ciudad de México para realizar mediciones de formaldehído, de estos lugares destaca el sitio del Centro de Ciencias de la Atmósfera por ser el área en donde se han llevado a cabo más proyectos para adquirir información sobre concentraciones y por ser una de las zonas en donde se determinó el formaldehído en agua depositada por lluvia, le sigue el sitio Merced que es una estación del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad (SIMAT) ambos ubicados dentro de la Ciudad de México, también se realizaron mediciones en zonas como Tlalnepantla, Ciudad Satélite y Rancho Viejo que pertenecen al Estado de México, algunos de ellos considerados dentro de la ZMVM, otro punto importante son las mediciones realizadas en recorridos a través de la Ciudad y que fueron hechos con instrumentos diferentes al Sep-Pack DNPH (tabla 4.2), lo cual refleja una característica importante de utilizar diferentes técnicas de medición, finalmente también se obtuvieron mediciones en los estados de Veracruz y Morelos empleados como sitios de referencia fuera de la ZMVM.

En cuanto a técnicas de medición resaltan principalmente las que fueron realizadas utilizando cartuchos de Sílica Sep-Pack DNPH y análisis en High performance liquid chromatography (HPLC) realizadas por Báez et al., 2000; Báez et al., 2002; Báez et al., 2003; Báez et al., 2008; Andraca-Ayala y Ruiz-Suárez, 2005 y Grutter et al., 2005, aunque también destacan los que emplearon: Long-Path Differential Optical Absorption Spectrometry (LP-DOAS) como Volkamer et al., 2010 y Grutter et al., 2005, o la técnica de Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) como García-Reynoso et al., 2007 y con el Open Path Fourier Transform Infrared Spectrometry (OP-FTIR) por Grutter et al., 2005, que son técnicas que han sido menos usadas pero exploran una forma distinta la medición del formaldehído y que han contribuido con datos relevantes para el estudio de la atmósfera.

**Tabla 4.2. Estudios realizados en la ZMVM que han medido formaldehído en la atmósfera.**

Referencia	Sitio de medición	La técnica que utilizó:	Mediciones obtenidas	Fecha
Andraca-Ayala y Ruiz-Suarez, 2005.	1 sitio: Centro de Ciencias de la Atmósfera	DN-PH silica cartridges y performance liquid chromatography (HPLC)	CCA: 5.94 – 36.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Medición en partículas	2001 - 2003
García-Reynoso, et al., 2007.	1 sitio: Cerca de la Estación Merced de la RAMA	Técnica empleada FTIR	Cerca Estación Merced: 9.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2003
Grutter et al., 2005.	1 sitio: Estación Merced de la RAMA	Sep-Pack DN-PH silica cartridges, Muestreo con Annular denuder system, Open Path Fourier Transform Infrared spectrometry (OP-FTIR) y differential optical absorption spectrometer (DOAS).	Cerca de estación Merced: febrero a octubre 23.9 – 12.7 ppbv	2003
Johansson et al., 2009.	Ruta	Mobile mini-DOAS	Ruta: 0.0 E+16 – 5.2E+16 Moléculas/ $\text{cm}^2$	2006
Volkamer et al., 2010.	1 Sitio: Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA).	Long-Path Differential Optical Absorption Spectrometry (LP-DOAS) y Técnica empleando Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR).	CENICA: 4-17 ppbv	2003

**Nota: 1 ppb= 1.23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , (OEHHA, 2001).**

**Fuente: elaboración propia.**

**Tabla 4.3. Estudios realizados por Báez y colaboradores en la ZMVM en un periodo de 1985-2007.**

Referencia	Sitio de medición	Técnica utilizada:	Mediciones obtenidas	Fecha
Báez et al., 1989.	1 sitio: Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA)	Chromotropic acid-sulfuric acid solution and spectrophotometer at 580 nm. Analytical Method of Nash: the 3-methyl benzothiazoline hydrazone.	CCA: $24.4 \times 10^{-3}$ ppmv en la mañana $18.5 \times 10^{-3}$ ppmv en la tarde	1985
Báez et al., 1993.	1 sitio: Centro de Ciencias de la Atmósfera y Rancho viejo	Analytical Method of Nash: the 3-methyl benzothiazoline hydrazone.	CCA: 0.02 – 1.04 mg/L Rancho Viejo: 0.04 – 0.34 mg/L	1985
Báez, et al., 1995.	1 sitio: Centro de Ciencias de la Atmósfera	Acidified solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine in acetonitrile y HPLC, with UV/vis detection at 360 nm.	CCA: 5.9 -110 ppbv	1993
Báez, et al., 2000.	1 sitio: Centro de Ciencias de la Atmósfera.	Sep-Pack DN-PH silica cartridges y high performance liquid chromatography (HPLC)	CCA: 7 – 31 ppbv	1993, 1994, 1995 y 1996
Báez et al., 2002.	4 Sitios: CCA, Tlalnepantla, ciudad Satélite y colonia Roma.	Sep-Pack DN-PH silica cartridges y high performance liquid chromatography (HPLC)	CCA: 31.12 – 4.51 ppbv Tlalnepantla: 40.5 – 3.82 ppbv Cd. Satélite: 16.52- 1.96 ppbv Roma: 45.06- 6.30 ppbv	1996 - 1997
Báez et al., 2003.	7 sitios: Satélite, Tlalnepantla, Universum, Templo Mayor, Museo Xalapa, Oficina en la ciudad y CCA.	Sep-Pack DN-PH silica cartridges y high performance liquid chromatography (HPLC)	Satélite: 2 – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Tlalnepantla: 5 – 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Universum: 6 – 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Templo Mayor: 7 – 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Museo Xalapa: 3 – 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Oficina ciudad: 7 – 63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ CCA: 6 – 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1996, 1997 y 1998
Báez et al., 2008.	4 Sitios: Tlalnepantla, Cuauhtémoc, Coyoacán y Morelos.	Sep-Pack DN-PH silica cartridges y high performance liquid chromatography (HPLC)	Coyoacán: 1.01- 25.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Cuauhtémoc: 4.05-40.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Tlalnepantla: 1 – 17.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Morelos: 0.99- 9.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2006 - 2007

Fuente: elaboración propia.

## 5.-Desarrollo Experimental

En el laboratorio de Espectroscopia del Centro de Ciencias de la Atmósfera se diseñó y desarrolló un instrumento basado en la técnica de DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy, por sus siglas en inglés) en su configuración MAX (Multi – Axis) que en conjunto se ha denominado MAX-DOAS, está integrado por dos partes principales: el escáner y el centro de adquisición y control.

### 5.1 Escáner

El escáner es la parte del instrumento que se encarga de coleccionar la luz del cielo en diferentes direcciones, haciendo que los rayos converjan en una fibra óptica y sean transportados hacia el espectrómetro dentro del centro de adquisición y control. Las partes que integran el escáner, presentadas en la figura 5.1, son: un telescopio, construido con una lente plano-convexo de cuarzo con un diámetro de 25 mm y una distancia focal de 100 mm (Edmund optics), instalado dentro de un cuerpo principal fabricado con un cilindro de Nyalmid (resistente a los rayos solares) de 110 mm largo x 30 mm de diámetro. El centro del cilindro tiene una perforación de 100 mm de profundidad y 25 mm de diámetro, donde está montada la lente, en el punto focal está colocado una conexión de fibra óptica para que los rayos converjan en la entrada de la fibra, este sistema tiene un campo de visión angular de  $0.31^\circ$  (FOV, por sus siglas en inglés). El telescopio tiene en el costado una ranura de 5 mm por donde actúa un obturador, la luz recogida es llevada del telescopio al espectrómetro por medio de una fibra óptica de cuarzo de 6 m de longitud y una apertura de 0.6 mm (Fiber Tech Optica).

El obturador regula el paso de luz que llega a la fibra óptica y es utilizado para mediciones de espectro oscuro. Fijado al telescopio por medio de un aro de nylamid, el obturador está compuesto por un abanico de aluminio de 50 mm de radio y 40 mm de arco que se mueve por acción de un motor a pasos (*Mercury motor*) y un interruptor óptico que indica la posición del abanico.

En el interior del escáner se encuentra un motor a pasos (Oriental Motors PK266-02A) que le permite apuntar a una ubicación fija o moverse en un rango entre  $-90^\circ$  a  $90^\circ$  respecto a la posición del cenit ( $0^\circ$ ) y es capaz de realizar movimientos mínimos de  $0.1^\circ$ . El motor tiene un interruptor de palanca que usa como referencia para indicar la posición inicial y final en cada secuencia de medición.

Para coordinar los movimientos del escáner y obtener datos de los diferentes sensores se diseñó una tarjeta de control, integrada por un microcontrolador AVR (8-bits) que obtiene lecturas: del sensor de temperatura (Maxim 18B20,  $\pm 0.5^\circ$  de precisión) en el interior del escáner, del interruptor óptico del obturador para la posición del abanico y del interruptor de palanca exterior para la posición del escáner. La tarjeta recibe y envía información de la computadora a través del cable de conexión, tiene dos *Drivers* (controladores de motor) uno para el motor a pasos del obturador y otro para la posición del escáner, un acelerómetro de

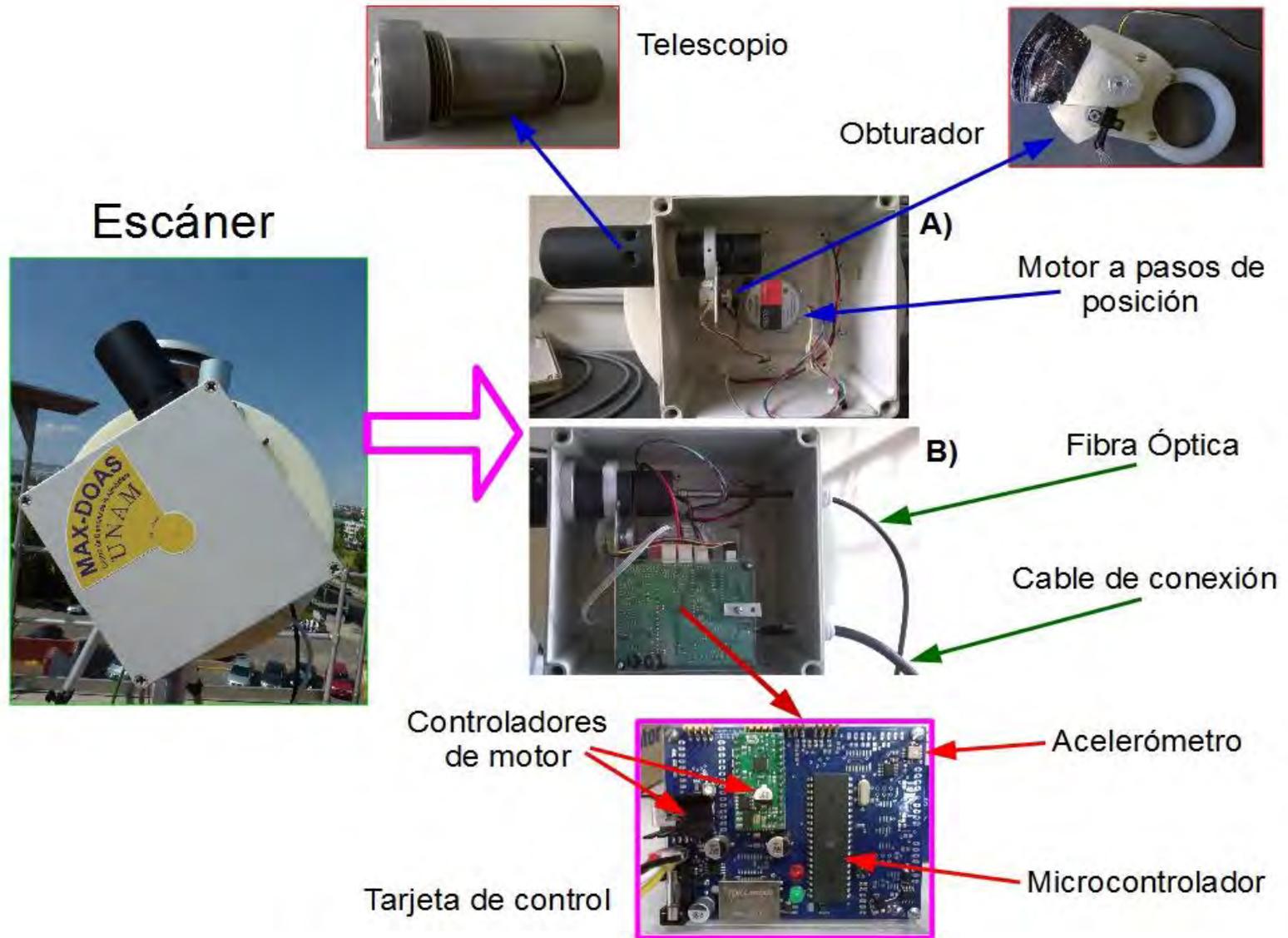


Figura 5.1. Escáner del equipo MAX-DOAS, en la imagen A se retiró la tarjeta de control para observar las piezas ocultas presentadas en el recuadro color magenta con una vista posterior que deja al descubierto los elementos que la integran. Fuente: elaboración propia

doble eje (Analog Devices,  $\pm 0.1^\circ$  de precisión) determina la orientación del telescopio en cada medición respecto al cenit, requiere una calibración previa.

El telescopio es fijado a una caja de instrumentación (200 mm x 200 mm x 120 mm) resistente a los rayos UV (NEMA-rated, tipo 3) en su interior se encuentran también el obturador, el motor de posición y la tarjeta de control, sellada herméticamente para aislarla de las condiciones exteriores como: lluvia, viento e insectos, factores que resultan importantes para periodos largos de medición (Hönninger et al., 2004a; Carlson et al., 2010 y Galle et al., 2010). Una pieza de tubo PVC de 50.8 mm x 100 mm fue colocada en la parte exterior del telescopio para proteger la lente de las condiciones exteriores, las conexiones del cable de control y la fibra óptica con el centro de adquisición y control se realizaron con conectores tipo glándula.

## 5.2 Centro de Adquisición y Control

El centro de adquisición y control está integrado por un espectrómetro (Ocean Optics USB2000+), con una configuración Czerny-Turner asimétrica cruzada, con un detector CCD (Sony ILX511B) de 2048 pixeles. El espectrómetro está optimizado para una resolución óptica de 0.69 nm a FWHM (Full Half Width Maximum, por sus siglas en inglés), tiene un tiempo de integración que va desde 1ms a 65 s, posee una rejilla con una densidad de 1800 líneas /mm, cada hendidura tiene una medida de 50  $\mu\text{m}$  de ancho x 1 mm de alto y en nuestro caso opera en un rango de longitud de onda de 286 nm a 510 nm. Este espectrómetro a sido utilizado con éxito por Galle et al., 2002; Hönninger et al., 2004a; Sinreich et al., 2005 y Johansson et al., 2009 en aplicaciones similares.

La estabilidad de la temperatura es importante debido a que la relación longitud de onda/pixel del detector es sensible a los cambios de temperatura, condición que puede modificar las propiedades del espectrómetro como la forma de línea (Carlson et al., 2010 y Coburn et al., 2011). Por tal motivo se implementó un sistema de enfriamiento. El espectrómetro fue envuelto en una caja de unicel para aislar su temperatura del exterior, se utilizó una célula Peltier (Multicomp), con el lado que enfría de la célula encima del espectrómetro, logrando mantener una temperatura promedio de  $20^\circ\text{C}$ . El lado que produce calor fue unido a un disipador de calor (150 mm x 60 mm x 20 mm, aluminio) y tres sensores de temperatura (Maxim 18B20,  $\pm 0.5^\circ$  de precisión) fueron colocados: en el espectrómetro, en la célula peltier y en el disipador para proporcionar mediciones que sirven para ajustar el sistema y mantener una temperatura estable. La caja de unicel y el disipador están colocados dentro de un túnel de ventilación formado por una lámina de acero, con un ventilador (24 VDC y 0.1 A) en la parte extrema del túnel que extrae el aire caliente generado por el disipador al exterior del centro de adquisición y control. La figura 5.2, muestra los componentes del sistema de enfriamiento así como su disposición dentro del gabinete.

Se diseñó y desarrolló una tarjeta de control utilizada para obtener lecturas de temperaturas de los sensores, controlar el ventilador del túnel y regular la corriente en la célula Peltier. Ésta cuenta con un microcontrolador AVR (8-bits) que recibe y envía información que

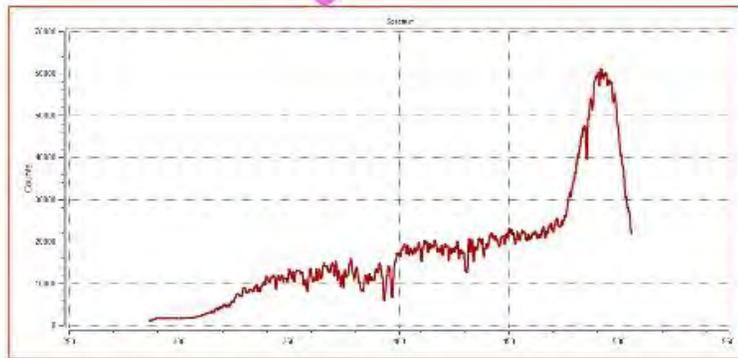
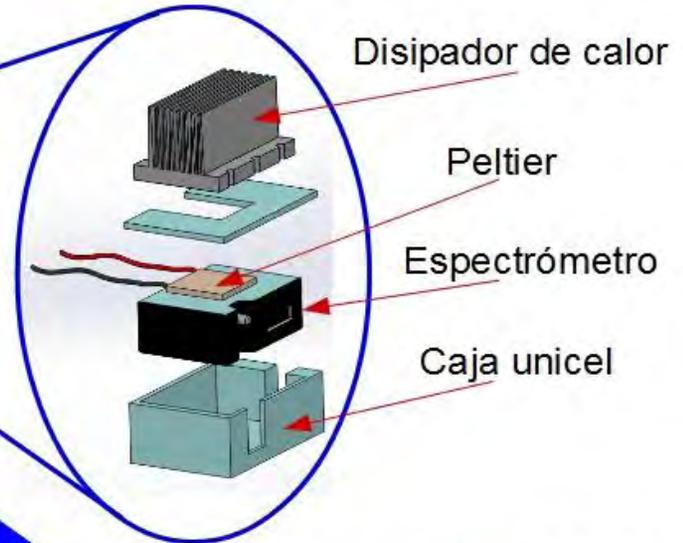
proviene de la computadora y de la tarjeta de control del escáner a través de un puerto RS-232.

La energía requerida para los motores a pasos, la tarjeta de control del escáner y del sistema de enfriamiento es suministrada por una fuente de poder de 24 VDC y 10 A.

Una computadora portátil (Dell latitud 2021), con 3 puertos USB, entrada de Ethernet y sistema operativo Linux, ejecuta un programa que se encarga de mostrar y guardar cada espectro medido, registra los ángulos donde se hace la medición, las temperaturas del escáner y el espectrómetro. Por medio de un “script”, determina la secuencia de medición, la temperatura que rodea al espectrómetro y la adquisición del espectro oscuro. Los espectros medidos y la información relacionada con la medición son almacenados en la computadora y una copia es enviada al servidor del laboratorio como respaldo. La computadora tiene conexión a internet para monitorear y operar remotamente el equipo.

La computadora, el sistema de enfriamiento, el espectrómetro y la fuente de poder, son resguardados en una caja de instrumentación de (40 cm x 40 cm x 20 cm) de aluminio con recubrimiento resistente al sol con modificaciones para poder colocarla en la pared, tiene accesos para la ventilación del equipo y contiene elementos electrónicos de protección para variaciones de voltaje.

## Centro de Adquisición y Control



Espectro Medido

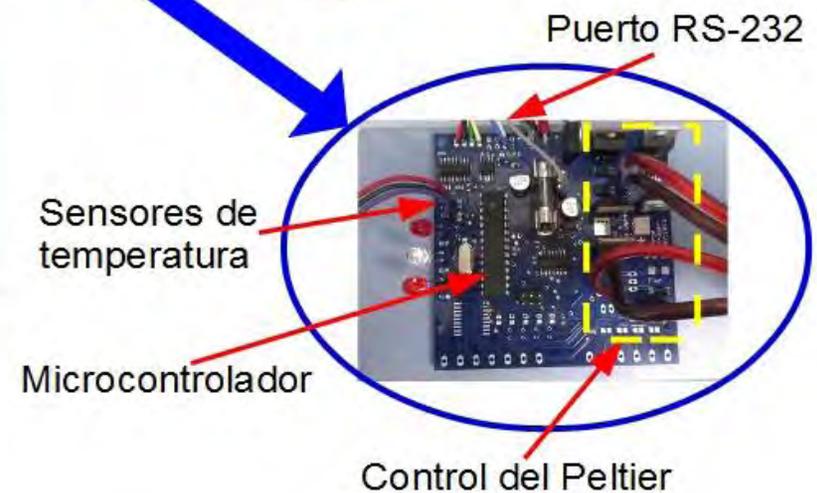
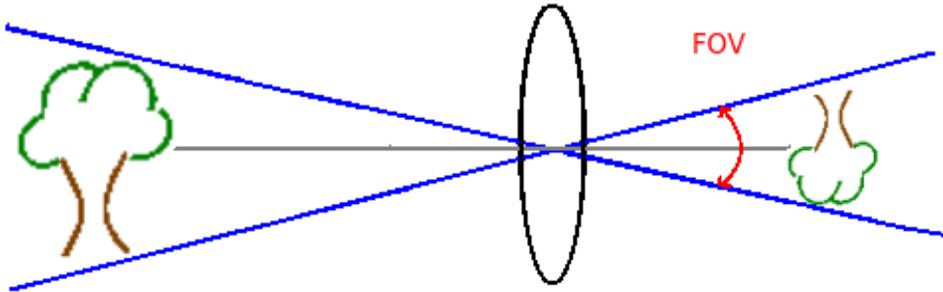


Figura 5.2. Centro de adquisición y control del equipo MAX-DOAS, los elipses azules despliegan los elementos que se encuentran ocultos dentro del recubrimiento de metal y de la caja que comprende el control de temperatura, los espectros adquiridos como el del recuadro rojo son almacenados en la computadora. Fuente: elaboración propia.

### 5.3 Campo de visión angular

Se entiende por campo de visión angular (field of view o FOV, por sus siglas en inglés) como el tamaño del ángulo que se obtiene cuando el diámetro de la imagen formada por una lente tiene su máximo y es definida (Hecht, 2000). El FOV está relacionado con la fracción de escena que se incluye en una imagen, como se muestra en el ejemplo de FOV con la escena de un árbol en la figura 5.3.



**Figura 5.3.** Representación del campo de de visión obtenido de una imagen generada por la lente, cuando la imagen está definida y es proyectada sobre un área el máximo del diámetro de esa área define el FOV. Fuente: elaboración propia.

Debido a que los instrumentos MAX-DOAS emplean un sistema óptico en el telescopio, se determinó el FOV teórico y experimental.

El cálculo teórico del FOV está definido por la ecuación 5.1:

$$FOV = 2 * \arctan\left(\frac{d}{2 * f}\right) \quad (5.1)$$

donde:

$d$ = Diámetro de apertura por donde pasan los rayos de luz (diámetro de la fibra óptica) y  
 $f$ =Distancia focal.

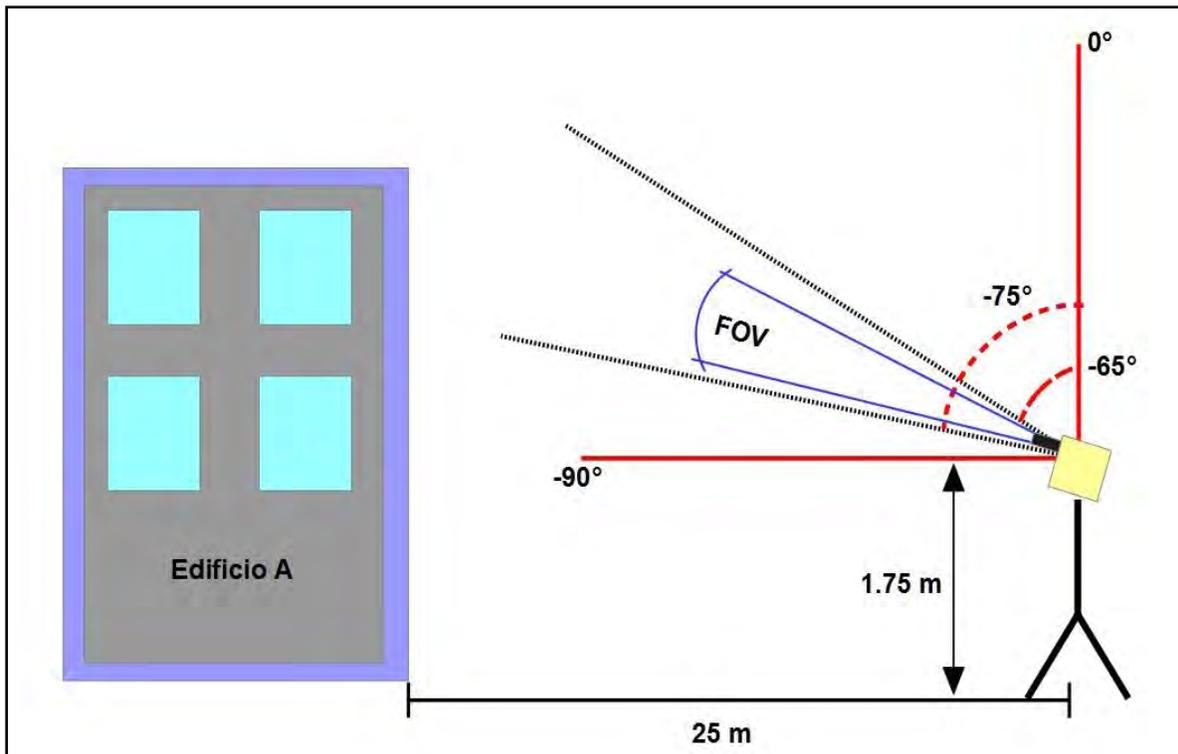
El resultado del cálculo teórico del FOV es:

$$FOV = 2 * \arctan\left(\frac{0.6 \text{ mm}}{2 * 100 \text{ mm}}\right) = 0.0060 \text{ rad} = 0.34^\circ \quad (5.2)$$

Para realizar el cálculo experimental del FOV, se buscó detectar un contraste entre intensidades cuando se apuntaba en diferentes direcciones a lo largo de un recorrido de medición. Para esto se colocó un equipo MAX-DOAS a 25 m del edificio principal (A) del Centro de Ciencias de la Atmósfera, a una altura de 1.75 m del suelo. El montaje del

experimento se muestra en la figura 5.4, se utilizó una secuencia de medición en el equipo con inicio en  $-75^\circ$  y finalizando en  $-65^\circ$ , otra de regreso de  $-65^\circ$  a  $-75^\circ$  en donde todos los ángulos son medidos respecto al cenit (ángulos cenitales). Se obtuvo un espectro cada  $0.10^\circ$  con un total de 200 espectros por cada secuencia, el tiempo de cada una de ellas fue de 60 min.

Con un apuntador láser se determinó el rango de desplazamiento angular que debe realizar el instrumento para que en el FOV se observe al edificio y conforme la secuencia de medición avance el edificio quede fuera de la escena. Iniciando con un ángulo cenital de  $-75^\circ$  y concluyendo en  $-65^\circ$  esta configuración es presentada en la figura 5.4.



**Figura 5.4.** Despliegue del equipo MAX-DOAS en el experimento del FOV, las líneas negras describen el rango de movimiento en ángulos cenitales en donde se lleva a cabo las mediciones de los espectros.  
Fuente: elaboración propia.

Se empleó la resolución mínima de desplazamiento angular del instrumento ( $0.10^\circ$ ) para evitar cambios abruptos en las intensidades medidas cuando el instrumento se mueve de un ángulo a otro y favorecer la precisión para obtener el FOV.

Se realizaron tres secuencias de medición el día 21 de abril del 2015 y debido a interferencia por nubes solo dos mediciones fueron empleadas en la obtención del FOV.

Para calcular el FOV experimental se tomó como base el experimento realizado por Ortega et al. (2014) para un equipo MAX-DOAS en la Universidad de Colorado.

Se recopilaron en total 400 espectros y se utilizó el rango de longitud de onda de 286 nm a 460 nm para evitar la saturación del espectro producida por la región de longitud de onda del visible. Mediante un script en Python v2.7, a cada espectro se le realizó una integral numérica y se obtuvo un valor representativo de la intensidad para cada espectro, con 30 espectros se creó la gráfica de la figura 5.5 A. Posteriormente a esta curva obtenida de los valores de los espectros se le realizó una diferenciación aplicando la siguiente función 5.3:

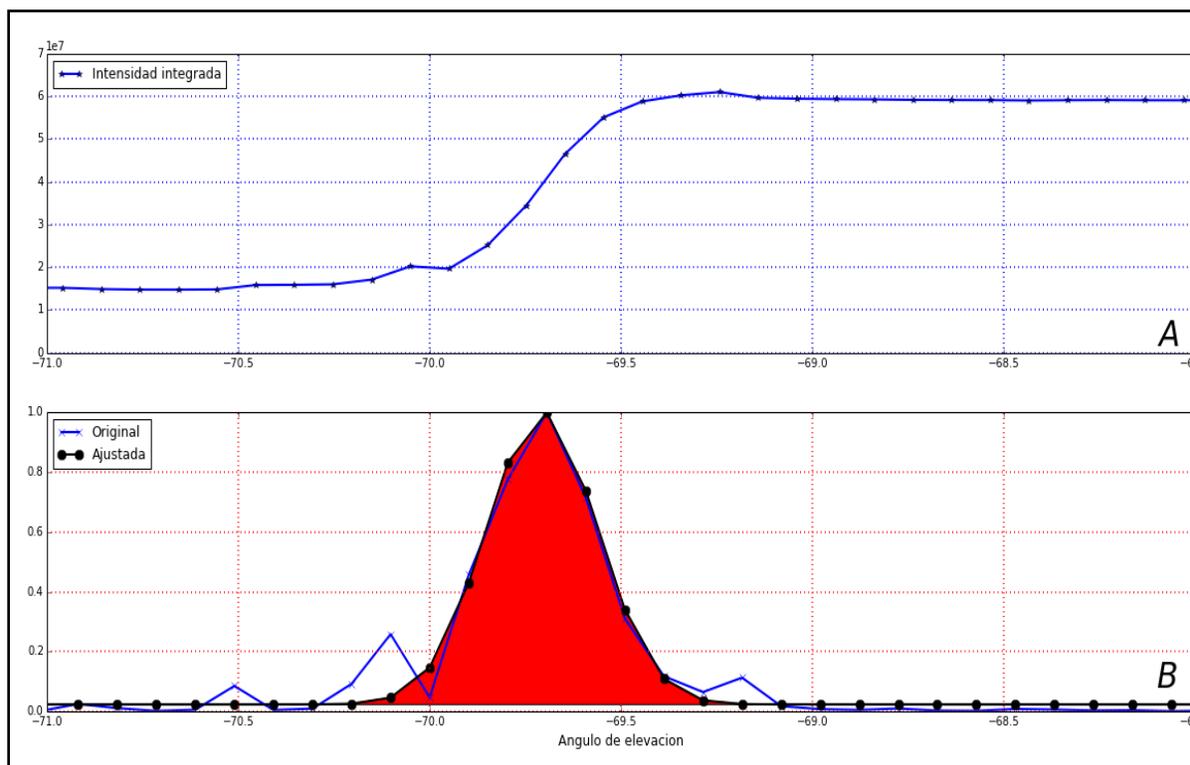
$$R(x) = \frac{dy}{dx} = \frac{f(x+1) - f(x)}{\Delta x} \quad (5.3)$$

donde:

$R$  es un vector con el resultado del cociente.

$dy$  es la diferencia de los valores integrados entre dos espectros contiguos.

$dx$  es la diferencia de los valores de los ángulos entre dos espectros contiguos que corresponde a el tamaño de desplazamiento angular mínimo de  $0.1^\circ$ .



**Figura 5.5. A) La línea azul representa al conjunto de valores de los espectros a los que se les aplicó una operación de integración. B) Ajuste de la función Gaussiana obtenida de los datos diferenciados.**

**Fuente: elaboración propia.**

Con los datos obtenidos de la diferenciación se formó la función de la línea azul de la figura 5.5B, a la cual se le realizó un ajuste a una curva de tipo Gaussiana y se normalizaron los valores obteniendo la forma en color rojo de la figura 5.5B.

Para conseguir el FOV, de la curva Gaussiana ajustada obtenemos el parámetro de anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés), que se define por la siguiente ecuación:

$$FOV = FWHM = 2 * (\sqrt{2 * \ln 2}) * \sigma + x_0 \quad (4)$$

donde:

$FOV$ , es el Campo de visión buscado;

$\sigma$ = desviación estándar;

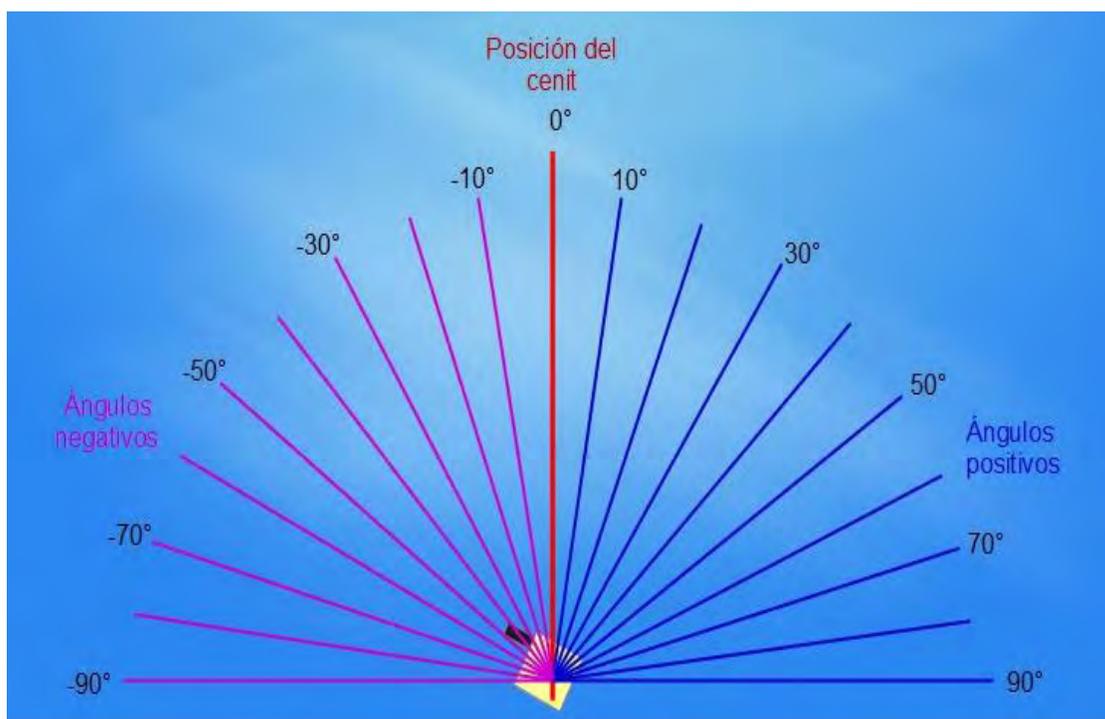
$x_0$ = es el valor de  $x$  donde la curva tiene su máximo.

De las dos rutinas realizadas se obtuvieron los valores de  $FOV_1=0.329^\circ$  y  $FOV_2= 0.306^\circ$  y el FOV promedio de:  $0.313^\circ$

## 6.-Características de medición

### 6.1 Operación del instrumento

El instrumento MAX-DOAS tiene un periodo de medición de 12 horas por día, con inicio a las 7:00 h hora local (UT-6) y finalizando a 19:00 h hora local. En esta región horaria se implementa el horario de verano, sin embargo, los instrumentos se mantienen en UT-6 durante todo el año. El equipo realiza en promedio 150 secuencias de medición por día, cada secuencia se compone por 36 espectros medidos en diferentes ángulos (de  $-90^\circ$  a  $90^\circ$  y de regreso) con un patrón que se muestra en la figura 6.1, un espectro de referencia y un espectro oscuro. Una secuencia tiene un tiempo de duración de aproximadamente 5 minutos para completarse, la variación se debe a que el tiempo de integración es ajustado en función a la intensidad medida en el espectro de referencia de tal manera que los espectros con más luz requieren un tiempo de integración más corto que los espectros con menor luz disponible.



**Figura 6.1.** Ángulos de elevación de un instrumento MAX-DOAS, los ángulos color magenta son negativos respecto a la posición del cenit. Una secuencia de medición siempre inicia en dirección de los ángulos negativos, los ángulos de color azul son positivos respecto al cenit. Fuente: elaboración propia.

Las secuencias de medición incluyen una referencia respecto a la posición del cenit la cuál es definida como el ángulo  $0^\circ$  y es cuando el escáner apunta en esa dirección. Con esta convención todos los ángulos medidos hacia el Oeste serán negativos y todos los ángulos medidos hacia el Este serán positivos, una relación de estos ángulos es mostrado en la figura 6.1.

Una secuencia inicia con la adquisición de un espectro de referencia con un ángulo cenital de  $0^\circ$ , a continuación el escáner se desplaza hasta llegar a  $-90^\circ$  respecto a la referencia del cenit y adquiere el primer espectro, el escáner realiza mediciones (cada  $10^\circ \pm 1.1^\circ$ ) hasta llegar a  $90^\circ$  en este punto comienza el regreso hasta su colocación inicial con el mismo patrón de medición. Al final de las mediciones el obturador del escáner se cierra y toma una medición que guarda como espectro oscuro, e inicia una nueva secuencia.

Los escáneres están orientados por su ángulo acimutal respecto al Norte geográfico como se muestra en la figura 6.2, esta orientación determina que en el inicio de cada secuencia el escáner apunta en dirección Oeste. Cuando se completa la mitad de una secuencia el escáner apunta en dirección Este y emprende su regreso a la posición inicial.

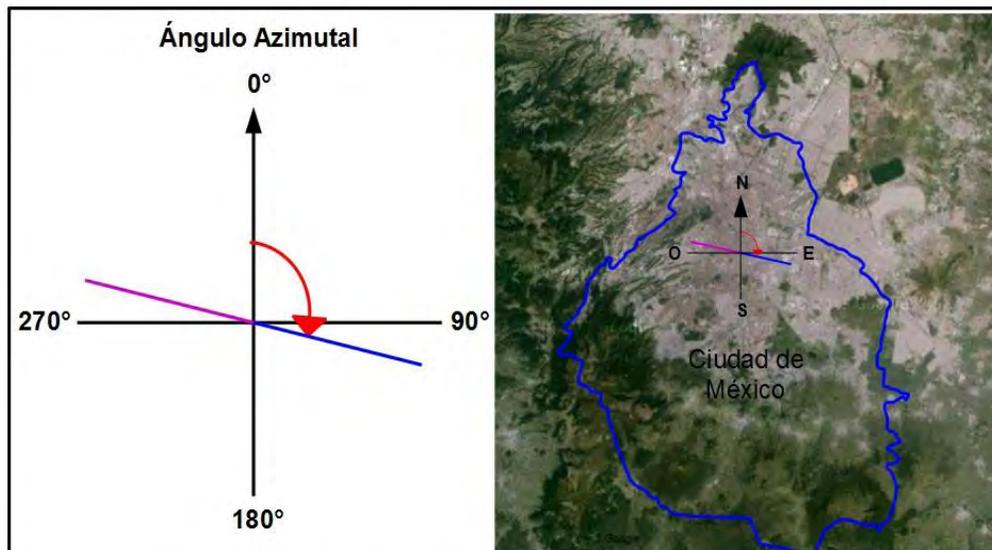


Figura 6.2. Orientación de los telescopios de los instrumentos respecto a su ángulo acimutal y su orientación respecto al norte geográfico. Fuente: elaboración propia.

Después de un día de medición el instrumento comprime las secuencias y envía un respaldo al servidor del grupo para su análisis posterior.

## 6.2 Sitios de Medición

Cuatro instrumentos MAX-DOAS fueron contruidos y colocados en diferentes áreas de la ZMVM, todos los instrumentos requieren de servicios de internet, energía eléctrica y resguardo para un monitoreo continuo. Por esta razón los equipos fueron puestos en 4 diferentes estaciones de monitoreo de la calidad del aire RAMA (<http://www.aire.df.gob.mx>), estos sitios hacen mediciones continuas a nivel superficie de partículas (PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>) y de gases como NO<sub>x</sub> (NO y NO<sub>2</sub>), O<sub>3</sub>, CO, SO<sub>2</sub> así como de parámetros meteorológicos. Las ubicaciones de las estaciones son mostradas en el mapa de la figura 6.3.

En la tabla 6.1, se resume la ubicación de las estaciones, la orientación del telescopio de los equipos y la cantidad de mediciones obtenidas en un periodo de medición entre los años 2012 – 2014. A continuación se presenta una descripción de las áreas donde se encuentran instalados los instrumentos.

**Tabla 6.1. Sitios de medición de los instrumentos MAX-DOAS.**

Nombre de la estación	Latitud	Longitud	Altitud (msnm)	Ángulo Acimutal del Telescopio	No. mediciones
ACAT	19.4824	-99.2435	2299	73°	1,168 128
CUAT	19.7221	-99.1986	2263	90°	2,014 200
UNAM	19.3262	-99.1761	2280	85°	2,114 640
VALL	19.4837	-99.1473	2255	83°	997 272

**Fuente: elaboración propia.**

CUAT: La estación se encuentra dentro del parque ecológico Xochitla al Norte de la ciudad. Al Suroeste de la estación, a menos de 1 km de distancia, está localizada la carretera estatal México - Querétaro que es una de las principales vías de comunicación de la ciudad y presenta una importante carga vehicular a lo largo del día. También al Sur de la estación se encuentra el parque industrial Lechería, esta área es de interés para hacer estudios de transporte de contaminantes desde y hacia la ciudad que han sido descritos por Jazcilevich et al. (2003).

ACAT: La estación se localiza al Noroeste de la ciudad dentro del campus de la UNAM FES Acatlán, es una zona urbana donde predominan casas rodeadas por 2 parques uno al Norte de la estación y otro al Sur. A 1 km de distancia en dirección Este se encuentra una de las principales vialidades de la ciudad con una carga vehicular aproximada de 5100 vehículos en horas de mayor demanda (FIMEVIC, 2001). También a menos de 4 km en dirección Sureste se encuentra el parque industrial Naucalpan.

UNAM: El instrumento se encuentra en el campus Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), ubicada al sur de la ciudad en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera donde fue creada una plataforma de instrumentación con el objetivo de obtener diversos parámetros atmosféricos. El sitio pertenece a la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA, [www.ruoa.unam.mx](http://www.ruoa.unam.mx)) y a las

estaciones de la RAMA. En el lado Oeste se encuentra la reserva ecológica del Pedregal de San Ángel que ocupa una extensión de 237.3 ha, en contraste con el lado Este, área que está urbanizada, ocupada principalmente por casas y poca vegetación.

VALL: La estación se ubica en el Norte a 6 km del centro de la ciudad, es una zona urbana rodeada de casas y avenidas. En dirección Noroeste a 1.5 km se encuentra el complejo industrial Vallejo. Las avenidas conducen al área centro de la ciudad, por lo que constantemente presenta mucha carga vehicular a lo largo del día.

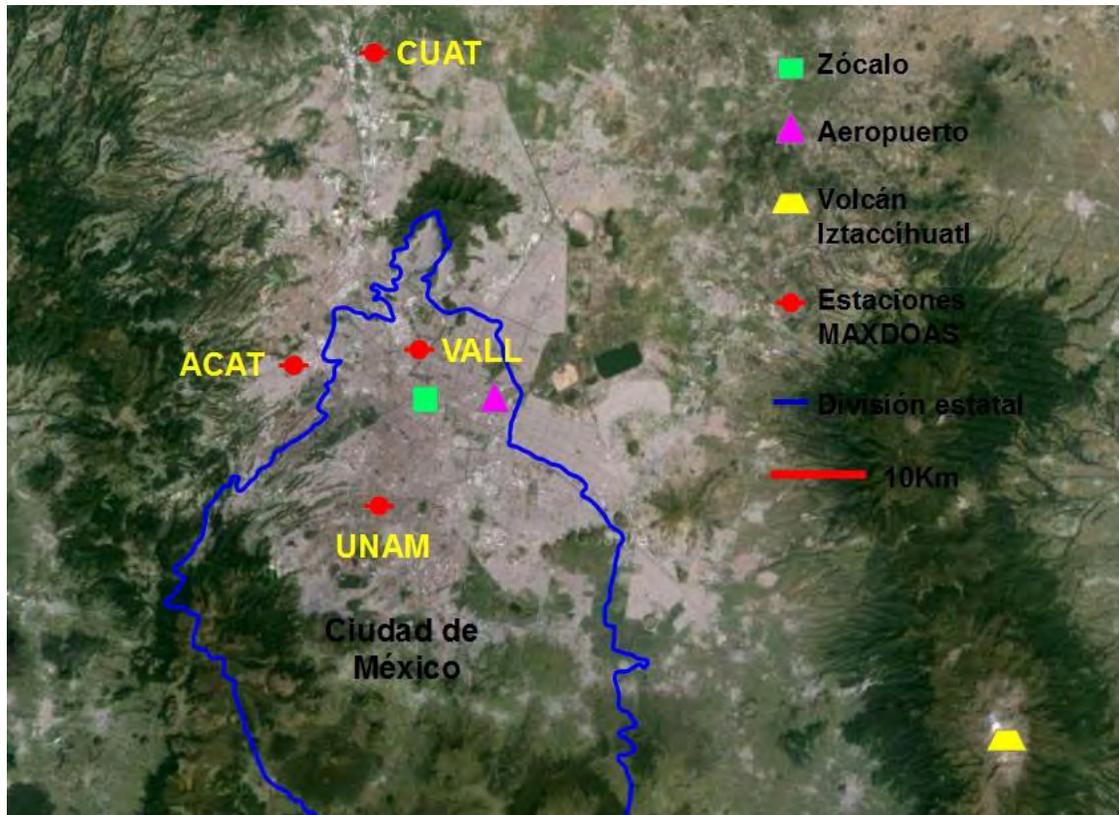


Figura.6.3. Mapa de la ZMVM donde se encuentra la ubicación de los instrumentos MAX-DOAS, también se agregaron otras referencias como el volcán Iztaccihuatl y el área del Zócalo de la ciudad. Fuente: elaboración propia.

## 7.-Análisis Espectral

El análisis se basa en ajustar las variaciones lentas y rápidas del espectro para poder determinar las densidades ópticas diferenciales de los gases en la atmósfera.

La evaluación de los espectros y obtención de las columnas de HCHO fueron realizadas con ayuda del software QDOAS, v.2105, Danckert et al., 2013.

La recuperación de las columnas depende en gran medida de la alineación entre el espectro de referencia y el espectro medido así como de las secciones transversales. Para establecer la relación longitud de onda/píxel se realiza una calibración en el espectro de referencia  $I_0$ , este procedimiento está basado en la alineación de las estructuras de Fraunhofer del espectro de referencia con las estructuras de un atlas solar medido a una alta resolución y degradado a la resolución del instrumento.

Durante la alineación es posible caracterizar también la función de línea del instrumento, esto es mediante la convolución de la función con el espectro solar de alta resolución y a través de pequeños cambios en los parámetros iniciales para obtener el mejor ajuste entre espectros (Danckert et al., 2013).

En el proceso de calibración el intervalo de longitud de onda del espectro es dividido en un número igual de subventanas, el algoritmo de ajuste que se emplea para obtener las SCD se aplica a cada subventana para ajustar las intensidades medidas a las del espectro solar de alta resolución, la ecuación 7.1 describe los parámetros utilizados para realizar el ajuste:

$$I_0(\lambda) = I_s(\lambda - \Delta_i) \exp\left(-\sum_{j=1}^m S^j C_j\right) \quad (7.1)$$

donde  $I_s$  es el espectro solar convolucionado con la función de línea del instrumento,  $\Delta_i$  es el desplazamiento resultado de los ajustes a la longitud de onda en ese intervalo  $i$ ,  $S^j$  son las secciones transversales para todas las especies  $j$  incluidas en el intervalo y las  $C_j$  corresponde a los valores de columna de los absorbedores en ese intervalo. Un valor de  $\Delta$  es obtenido en cada subventana por lo que un polinomio es ajustado a través de cada uno de los puntos para reconstruir una calibración de longitud de onda precisa  $\Delta(\lambda)$  para todo el rango del espectro de referencia.

### 7.1 El código QDOAS

El procedimiento de alineación se realiza antes de analizar el espectro medido, la configuración y los pasos realizados en el programa de QDOAS son mostrados en el diagrama de flujo presentado en la figura 7.1.

La técnica DOAS está basada en la ley de Lambert-Beer que establece que la intensidad que atraviesa un medio homogéneo decrece exponencialmente con el producto del

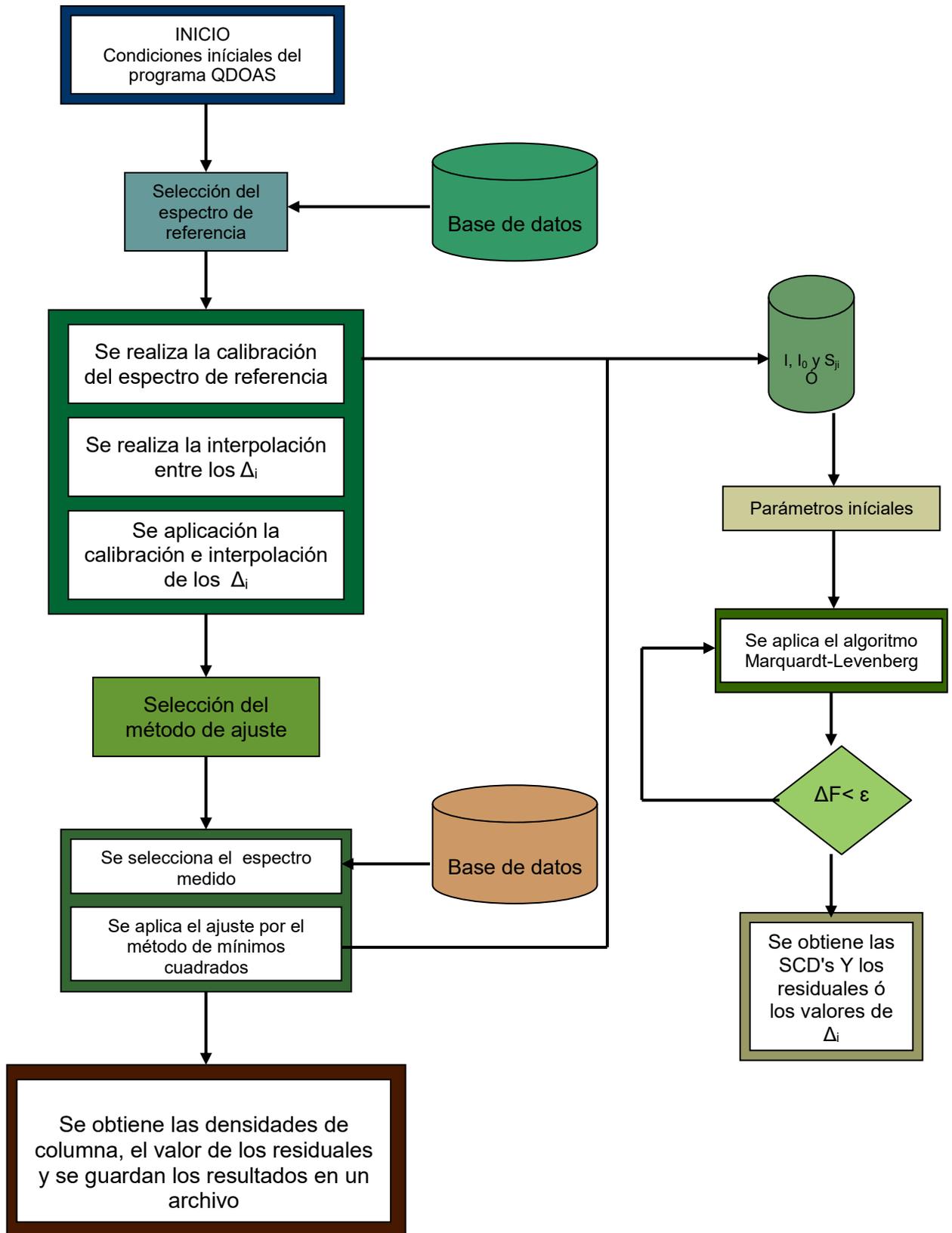


Figura 7.1. Diagrama de flujo que describe el proceso para la obtención de SCD's a través de la caracterización del programa QDOAS. Fuente: elaboración propia.

coeficiente de extinción a lo largo de un camino óptico, la ecuación 7.2 muestra esta ley aplicada a la atmósfera:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\sum_{j=1}^n S^j(\lambda) C_j\right) \quad (7.2)$$

donde :

$I_0$  es el espectro de referencia, sin extinción;

$I$  es el espectro medido después de la extinción;

$S^j$  es la sección transversal de las diferentes especies  $j$  en [ $\text{cm}^2/\text{molec}$ ] y

$C_j$  es la densidad de columna de cada especie [ $\text{molec}/\text{cm}^2$ ].

Los resultados del ajuste son reportados en número de moléculas por unidad de área a lo largo del camino óptico en la atmósfera para cada gas. Las columnas resultantes dependen en gran medida del estado de la atmósfera así como de la posición del sol y la geometría del camino óptico.

En el análisis de DOAS, se busca separar las diferentes estructuras espectrales de alta frecuencia producidas por varios absorbedores y usarlas para determinar su contribución a la densidad óptica medida, para ello se utiliza el método de ajuste por mínimos cuadrados.

La atmósfera tiene otros fenómenos que contribuyen a la extinción de la luz como por ejemplo el esparcimiento tipo Rayleigh y Mie, estos casos deben ser tomados en consideración cuando se realiza una recuperación. Para modelar estos efectos se utiliza un polinomio de bajo orden. Otro fenómeno como el efecto Ring puede ser considerado al incluir su señal como otro absorbedor, adicional a estos efectos una señal de offset también debe considerarse para evitar aumentar el error en el análisis.

Al considerarse estas correcciones, la ecuación 7.2 se convierte en una nueva ecuación 7.3:

$$\ln\left(\frac{I(\lambda + \Delta(\lambda)) - \text{offset}(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) + \sum_{j=1}^n S^j(\lambda) C_j + P(\lambda) = 0 \quad (7.3)$$

Aquí  $\Delta(\lambda)$  representa pequeños estiramientos-desplazamientos entre  $I_0$  e  $I$ , el offset representa a una señal residual que proviene de la atmósfera ó del instrumento y  $P(\lambda)$  es el polinomio de bajo orden producto de los diferentes esparcimientos.

La recuperación de las columnas inclinadas, SCD's por sus siglas en inglés (Slant Column Densities), se puede realizar por medio del método de mínimos cuadrados, sin embargo, al considerar los parámetros de estiramiento-desplazamiento, offset y la contribución por esparcimiento, la recuperación se vuelve un problema no lineal, el cual QDOAS lo resuelve utilizando el algoritmo de Marquardt-Levenberg. Dados los valores iniciales el algoritmo

busca los parámetros de ajuste por medio de una combinación del método de Gauss-Newton y el método del Gradiente descendente.

La ecuación 7.4 muestra la aplicación de este algoritmo a la ecuación 7.3 utilizada para la recuperación de las columnas:

$$F(a) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \left( \frac{\ln(I^i(a)) + \sum_{j=1}^n S^{ij} C_j + \sum_{k=0}^d b_k (\lambda_i)^k - \ln(I_0^i)}{\sigma^i} \right)^2 \quad (7.4)$$

donde:

$\hat{I}(a)$  es el espectro medido que incluye los parámetros del offset y estiramiento-desplazamiento interpolados a una  $\lambda_i$ ;

$S^{ij}$  son las secciones transversales de diferentes especies  $j$ , medidas en laboratorio e interpoladas a una  $\lambda_i$ ;

$C_j$  representa las densidades de columna, SCD;

$b_k$  son los coeficientes del polinomio ajustado;

$\hat{I}_0$  es el espectro de referencia a una determinada  $\lambda_i$  y

$\sigma^i$  es el error estándar en la medición a una determinada  $\lambda_i$ .

En cada iteración el algoritmo escoge nuevos valores y reajusta la suma de  $F$ , el algoritmo asume que converge a una solución cuando la diferencia entre dos subsecuentes valores calculados de  $F$  tienen una diferencia menor a un valor establecido, que representa un criterio de convergencia.

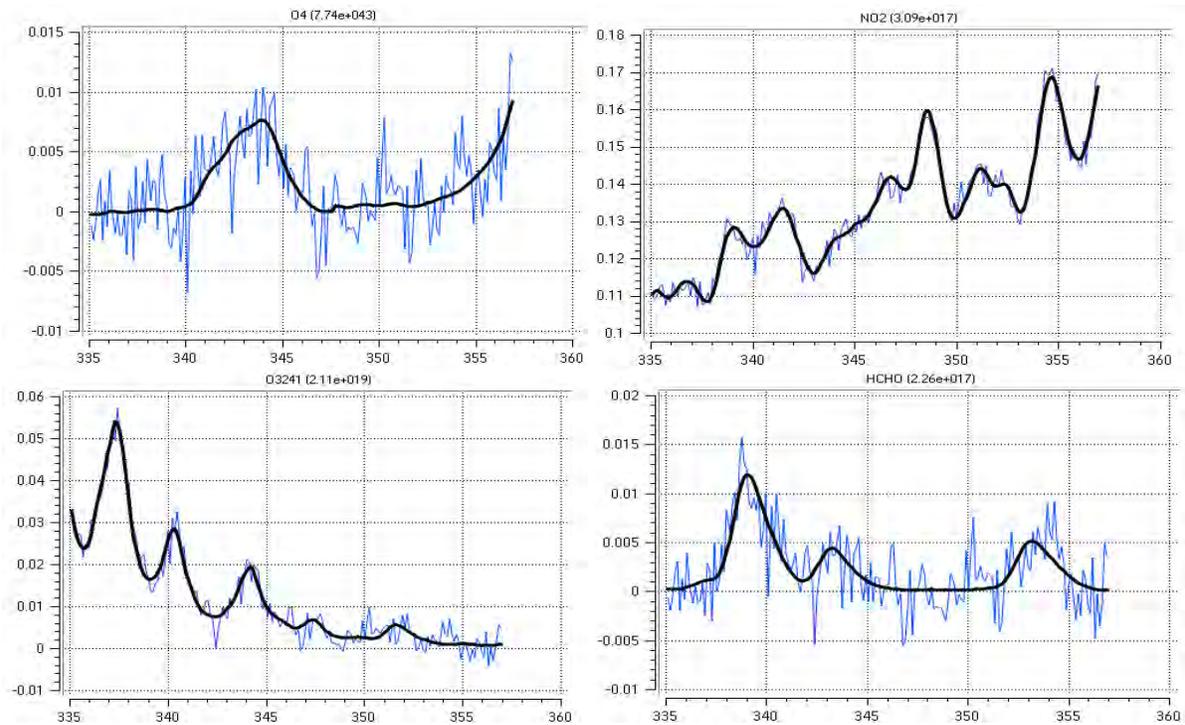
La recuperación de las SCD's depende en gran medida de las secciones transversales utilizadas en el ajuste y cuál es el gas objetivo. Para la recuperación de HCHO se emplearon las secciones mostradas en la tabla 7.2 y un ejemplo de la recuperación de la columna de HCHO es mostrado en la figura 7.2, que corresponde a la medición realizada el día 2 de febrero del 2013 a las 11:00hrs hora local.

**Tabla 7.1. Secciones transversales y sus referencias.**

Sección Transversal	Referencia
HCHO	Meller and Moortgat, 2000.
BrO	Wilmouth et al., 1999.
NO <sub>2</sub>	Vandaele et al., 1998.
O <sub>3</sub> a 221 K	Burrows et al., 1999.
O <sub>3</sub> a 241 K	Burrows et al., 1999.
O <sub>4</sub>	Hermans et al., 1999.
Espectro solar	Chance and Kurucz, 2010.

**Fuente: elaboración propia.**

La selección de la ventana donde se realiza el ajuste determina cuales absorbedores deben ser incluidos en la recuperación, sin embargo hay secciones transversales que dependen de la temperatura como el  $O_3$ . Este problema se puede resolver incluyendo secciones transversales a diferentes temperaturas como lo propone Van Roozendaal et al., 2002.



**Figura 7.2. Ejemplos de la recuperación realizada a un espectro del día 2 de febrero del 2013 a las 11:00 hrs, en cada recuadro se aprecia la recuperación de un gas diferente, incluso el ozono es recuperado a temperaturas diferentes. Fuente: elaboración propia.**

## 7.2 Efecto Ring

El efecto Ring, es consecuencia de un tipo de esparcimiento, si consideramos a la radiación electromagnética como partícula (fotón), cuando ocurre un esparcimiento puede suceder uno de los siguientes casos:

- Un esparcimiento elástico, donde el fotón esparcido tiene la misma energía del fotón que incidió.
- Un esparcimiento inelástico, sucede cuando existe un cambio en la energía del fotón esparcido respecto al fotón incidente, se le conoce como esparcimiento tipo Raman.

El cambio se debe a que el fotón incidente le cede energía a la molécula y por lo tanto la energía del fotón esparcido es menor, o el fotón esparcido gana energía de la molécula. En cualquiera de los casos al cambiar la energía incidente existe un cambio en la longitud de onda, lo que causa pérdida de las intensidades en las longitudes de onda incidente y que ganen intensidad las longitudes de onda vecinas. A su vez este efecto provoca que algunas de las líneas de Fraunhofer sean llenadas con intensidades que no tienen, este efecto fue descubierto por Grainger y Ring, 1962 y es referido como efecto Ring.

También una consecuencia de este efecto es que las líneas de absorción de algunos gases se amplíen, aunque el efecto Ring representa un porcentaje pequeño de la intensidad medida, afecta significativamente a las mediciones de DOAS en especial a los gases con bajas absorciones (Danckert et al., 2013). Si no es corregido el efecto Ring produce señales residuales muy grandes debido a que las líneas de Fraunhofer no se ajustan bien entre el espectro solar ( $I_S$ ) y espectro de referencia ( $I_0$ ). Este caso se presenta principalmente en la región de longitud de onda del ultravioleta donde las estructuras residuales pueden superar a las absorciones de los gases.

El software QDOAS considera este efecto agregándolo como otro gas absorbedor (Danckert et al., 2013), una descripción de cómo el efecto puede ser aproximado se muestra en la ecuación 7.5, donde una medición detectada por el instrumento está compuesta por:

$$I_{Med} = I_{Elastic} + I_{Raman} \quad (7.5)$$

Cuando analizamos la intensidad del espectro medido  $I_{Med}$ , tomamos el logaritmo natural, pero debido a que la  $I_{Raman}$  es muy pequeña comparada con  $I_{Elastic}$ , puede ser aproximada por los primeros términos de la expansión de Taylor, por lo que la  $I_{Med}$  queda en términos de la ecuación 7.6:

$$\ln(I_{Med}) = \ln(I_{Elastic}) + \frac{I_{Raman}}{I_{Elastic}} \quad (7.6)$$

El último término corresponde a la contribución del efecto Ring, el cual puede ser denotado como el producto del coeficiente de Ring  $\alpha_{Ring}$  por su correspondiente sección transversal

$S_{Ring}$ , el término del coeficiente es ajustado junto con los demás coeficientes de los otros gases absorbedores en el proceso de recuperación.

En QDOAS la sección transversal del Ring se puede obtener con ayuda de la herramienta Ring Tool, por medio de una convolución del espectro solar (Kurucz) y la función de línea del instrumento para la región de medición (Danckert et al., 2013).

El software de QDOAS está compuesto por otros programas que son de utilidad para el análisis de los espectros, entre los que se encuentra: la herramienta para calcular el Ring, una herramienta para hacer convoluciones entre las secciones transversales y la función de línea, un programa que recupera las densidades de columna pero sólo funciona a través de una terminal de computadora por medio de un “script” previamente elaborado. Esta última herramienta es de gran utilidad cuando se requiere procesar grandes cantidades de datos.

Para procesar los espectros de las 4 estaciones donde se instalaron los instrumentos se creó un programa principal que utiliza la herramienta de recuperación que corre a través de una terminal. Se elaboró un “script” para cada estación con las características de recuperación y se añadieron sus correspondientes secciones transversales convolucionadas con la función de línea de cada instrumento.

## 8.-Resultados

### 8.1 Resultados de las densidades de columna de los equipos MAX-DOAS.

En total se construyeron 6 instrumentos MAX-DOAS, los resultados que se presentan pertenecen a 4 instrumentos desplegados en la ZMVM en el periodo de octubre 2012 a noviembre 2014, se registraron un total de 1 172 días medidos con una distribución entre estaciones que se presenta en la tabla 8.1, las mediciones fueron realizadas en el horario local de entre las 7:00-19:00 h (UT-6).

Se aplicó un filtro de ángulo cenital a cada instrumento de la siguiente forma: fueron analizados los ciclos de mediciones y se revisó el ángulo en el que fue adquirido el espectro de referencia, si el ángulo se encontraba en un rango entre  $-1.2^\circ$  y  $1.2^\circ$  respecto al cenit ( $0^\circ$ ) la medición del ciclo era considerada correcta, aquellos ciclos que no pasaban el filtro eran separados y analizados de forma separada.

Al conjunto de ciclos que no pasaron el primer filtro, todos sus ángulos fueron inspeccionados. A un ciclo de medición lo componen 36 ángulos (mediciones) y un ángulo del espectro de referencia medido en el cenit ( $0^\circ$ ). La corrección consistió en buscar un ángulo medido entre  $-1.2^\circ$  y  $1.2^\circ$  (respecto al cenit) que no fuera una medición del espectro de referencia y si un ángulo con estas características era encontrado, el correspondiente espectro pasaba a ser el nuevo espectro de referencia para el ciclo medición.

Los espectros adquiridos en las mediciones fueron analizados con el software de QDOAS v.2105, Danckert et al., 2013. Uno de los primeros pasos del software es realizar una alineación entre el espectro de referencia y el espectro del atlas solar. Cuando la alineación no es posible, debido a una saturación o baja intensidad en el espectro, el software determina que no puede recuperar densidades de columna en este ciclo e inmediatamente se pasa a analizar el siguiente. De esta forma el software se comporta como otro tipo de filtro al cual los datos son sometidos, los resultados del filtro son mostrados en la tabla 8.1.

**Tabla 8.1 Distribución del número de días y espectros medidos en las estaciones en un periodo de 2012-2014.**

Estaciones	Días con mediciones	No. Espectros medidos	No. días con resultados satisfactorios de QDOAS	No. de espectros con resultados satisfactorios de QDOAS
ACAT	192	1,168 128	105	638 691
CUAT	373	2,014 200	172	929 136
UNAM	445	2,114 640	382	1,823 944
VALL	162	997 272	145	892 634
Total	1 172	6,294 240	804	4,284 405

**Fuente: elaboración propia.**

Respecto al valor mínimo de columna encontrado en cada estación se tomó como referencia la densidad óptica mínima detectable para HCHO propuesta por Platt and Stutz, 2008, el cual es de  $5 \times 10^{-4}$ . Con este parámetro se asume que la sección transversal de absorción del

HCHO tiene un valor total integrado de  $0.48 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molec}$  y que los valores mínimos de densidad de columna inclinada de HCHO son del orden de  $1 \times 10^{16} \text{ molec/cm}^2$ .

En los 4 instrumentos los ángulos de  $-90^\circ$  y  $90^\circ$  respecto al cenit tienen obstáculos que afectaron la medición por lo se decidió no usar estos ángulos, en cada instrumento fueron seleccionados diferentes ángulos en base a un análisis de los datos y de los objetos alrededor del mismo.

Para los resultados de densidad de columna inclinada obtenidos de los diferentes instrumentos no se utilizó el espectro oscuro de las mediciones, pero en los análisis siguientes serán incluidos.

Los resultados de las series de tiempo horaria están conformados por el valor promedio de las densidades de columna inclinada obtenidas a partir de los datos registrados para cada hora y acotados al periodo 2012 a 2014. Los resultados de las series de tiempo mensual están conformados por el valor promedio de las densidades de columna inclinada obtenidas de todos los valores registrados para cada mes y también acotados a los años 2012-2014. Todos los datos tienen el formato de hora local UT-6.

Debido a las variaciones normales presentes en el tipo de datos como son las densidades de columna, se optó por utilizar otro parámetro que permita explicar cómo fue la construcción de los datos presentados, por lo que se usó el error estándar que representa la variabilidad que existe entre la media muestral y la media poblacional, cuantifica cuánto se apartan los valores en la muestra de sus correspondientes valores en la población, por tanto si error estándar es grande significa que el valor promedio presentado se aleja del valor verdadero de la media de la población total y cuanto menor sea significa que ese valor es más cercano al valor promedio verdadero de la media en la población (Abraira, V., 2002).

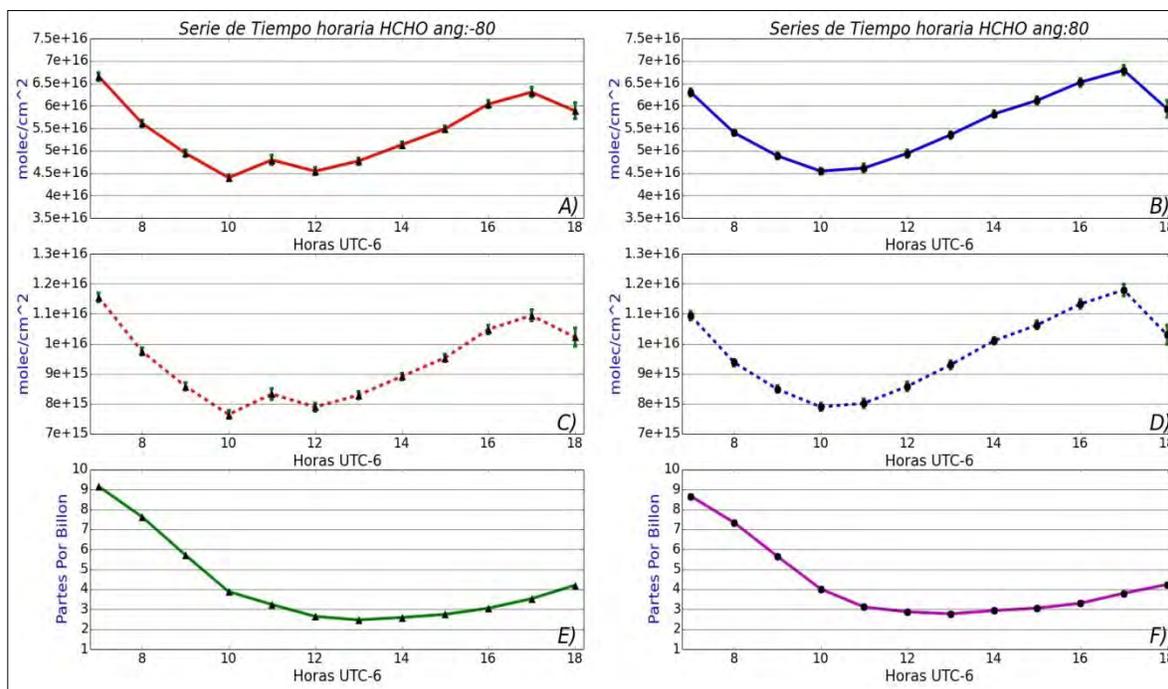
Este parámetro nos permite establecer que el valor promedio reportado está construido con la suficiente cantidad de datos para determinar que es verdadero y confiable.

Existe un incremento en el error estándar en algunos datos reportados en las diferentes estaciones sobre todo en las gráficas que corresponde al promedio mensual. Esto sucede por la cantidad de mediciones utilizadas para la construcción del dato, por ejemplo para el promedio mensual se utilizaron todos los datos obtenidos a lo largo del mes, cada día los equipos MAX-DOAS miden en promedio 150 ciclos de medición en un horario entre 7:00 - 19:00h, pero después de la aplicación de los diferentes filtros, no todos los ciclos obtenidos en el día son utilizados para generar el promedio mensual. También durante este periodo de medición, la cantidad de ciclos fue menor debido a diferentes problemas en los equipos relacionados con la automatización de las mediciones. Estas condiciones provocan que el dato reportado pueda estar construido únicamente con datos de una hora en específico o que exista poca cantidad de datos para la construcción del dato mensual.

## 8.2 Instrumento de la estación ACAT

Las mediciones se realizaron del 23 de octubre 2012 al 19 de noviembre de 2014, se recuperaron las densidades de columnas inclinadas (SCD's) de 638 691 espectros. Para los resultados se analizaron los diferentes ángulos de elevación del instrumento y sólo se utilizaron las densidades de los ángulos de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$ .

La figura 8.1 contiene las series de tiempo horarias de las densidades de columna de HCHO medidas en la estación ACAT durante el periodo 2012-2014, las series de tiempo A) y B) presentan el comportamiento horario de las densidades de la columna inclinada (SCD's) resultado del análisis de QDOAS, medidas a  $-80^\circ$  respecto al cenit en rojo y las densidades de color azul pertenecen a datos medidos con un ángulo de  $80^\circ$ . Las series de tiempo C) y D) muestran el comportamiento horario de las densidades de columna vertical (VCD's), obtenidas a partir de las densidades de columna inclinada a través de una transformación geométrica presentada en el anexo A. Las series de tiempo E) y F) muestran el comportamiento horario de los valores en ppb (partes-por-billón) de las concentraciones de HCHO obtenidas a partir de los datos de columna vertical y de valores de altura de la capa de mezcla (para conocer la conversión, ver anexo B). La línea verde corresponde a los valores de concentración obtenidos con un ángulo de inclinación de  $-80^\circ$  y la línea de color magenta representa las concentraciones de datos obtenidos a  $80^\circ$ . Estos valores corresponden a una estimación de las concentraciones en superficie asumiendo que la concentración es constante a lo alto de toda la capa de mezcla.



**Figura 8.1.** Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$  de la estación ACAT. A) y B) contienen las densidades de columna inclinada. C) y D) representan las densidades de columna vertical. E) y F) son concentraciones en partes por billón obtenidas de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.

En la serie de tiempo A) de la figura 8.1 (ángulo de  $-80^\circ$ ), se encontró que la densidad promedio de columna inclinada tiene su valor máximo en la mañana (7:00h) con un valor promedio cercano a  $6.5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y disminuye hasta llegar a su valor mínimo de densidad a las 10:00h. A las 11:00h hay un incremento en el valor promedio que vuelve a descender a las 12:00h, punto a partir del cual los valores promedio aumentan hasta las 17:00h en la siguiente hora el valor promedio de densidad vuelve a disminuir. Las observaciones de los promedios horarios de la serie de tiempo B) de la figura 8.1 (ángulo de  $-80^\circ$ ), inician con un valor promedio aproximado de  $6.5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> (7:00h) que disminuye en las horas siguientes hasta el valor mínimo de densidad a las 10:00h, una vez alcanzado el valor promedio mínimo los valores de densidad crecen hasta llegar al máximo a las 17:00h y en la subsecuente hora el valor promedio vuelve a descender. El valor promedio de densidad de columna máximo registrado en los ángulos de  $80^\circ$  es mayor que el promedio máximo de densidad obtenido en los ángulos de  $-80^\circ$ , además de que el registro de ambos datos ocurrieron en diferentes horas.

La tabla 8.2 muestra los valores máximo, mínimo y promedio de los datos de densidad de columna inclinada del instrumento en ACAT, los valores están divididos por hora y ángulo de medición.

**Tabla 8.2. Valores de densidad de columna inclinada máximo, mínimo y promedio por hora del instrumento en ACAT.**

Valores de densidades medidas hacia el Oeste, $-80^\circ$ ( $\times 10^{16}$ molec/cm <sup>2</sup> )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	26.0	19.6	18.4	16.9	18.0	19.2	25.7	19.7	25.8	25.0	22.7	21.1
prom	6.65	5.61	4.94	4.39	4.79	4.54	4.76	5.13	5.48	6.03	6.30	5.88
min	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Valores de densidades medidas hacia el Este, $80^\circ$ ( $\times 10^{16}$ molec/cm <sup>2</sup> )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	25.0	16.0	20.5	16.7	18.8	15.6	18.3	20.0	24.7	<b>33.1</b>	24.4	23.6
prom	6.29	5.39	4.88	4.54	4.61	4.93	5.35	5.81	6.11	6.52	6.79	5.93
min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.03

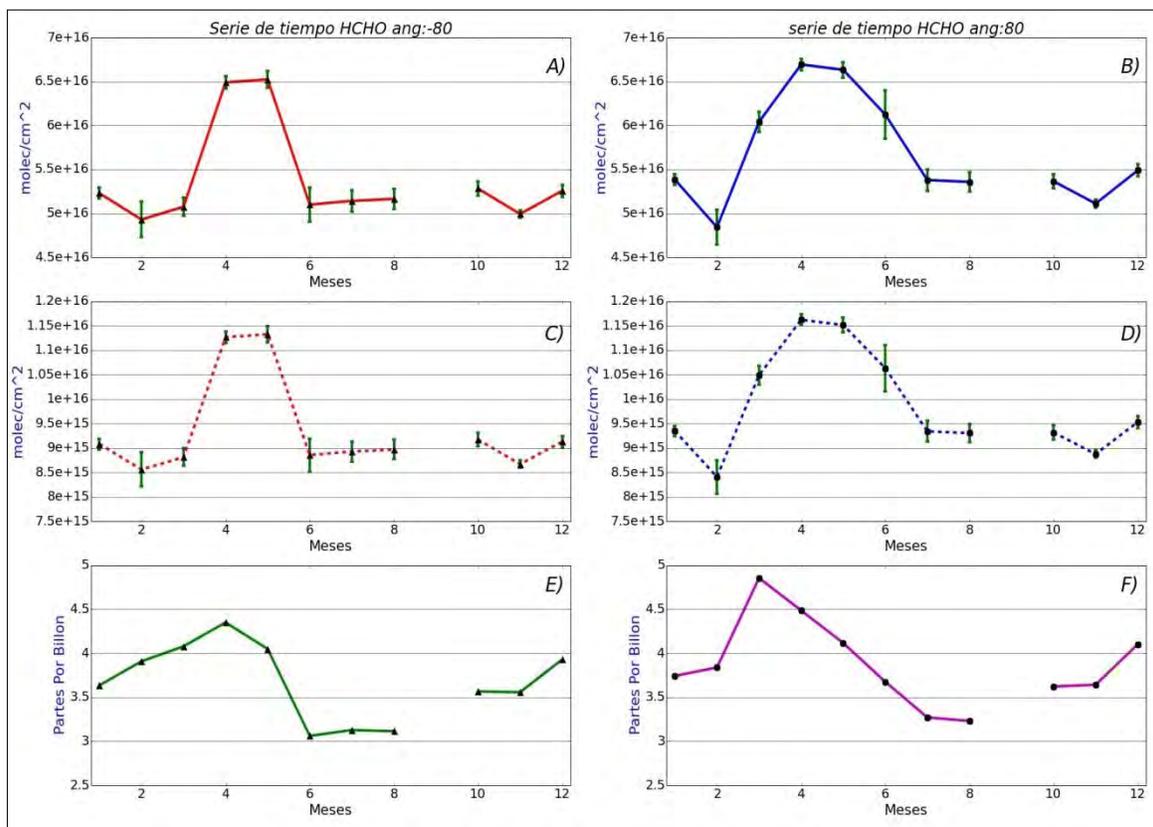
**Fuente: elaboración propia.**

El valor más alto de los máximos de columna inclinada que se registró en el instrumento fue de  $3.31 \times 10^{17}$  molec/cm<sup>2</sup> y se obtuvo el día 25 de abril del 2014 a las 16:20h en las mediciones de columna a  $80^\circ$  de elevación.

La figura 8.2, presenta las series de tiempo mensual de los valores de densidad de columna inclinada de la estación ACAT. Las series de tiempo A) y B) presentan el comportamiento mensual de las columnas inclinadas, medidas hacia el Oeste con un ángulo de inclinación de  $-80^\circ$  en rojo y de color azul las densidades medidas hacia el Este con un ángulo de  $80^\circ$ . Las series de tiempo C) y D) denotan el comportamiento de las columnas verticales transformadas a partir de los valores de columna inclinada por medio de un factor geométrico (ver anexo A) y las series de tiempo E) y F) corresponden a los valores de

concentración promedio en ppb de HCHO obtenidas a partir de los datos de columna vertical y considerando datos de altura de capa de mezcla (ver anexo B).

No se obtuvieron datos para el mes de septiembre en ambos ángulos del instrumento, producto de las mediciones y de los filtros a los que son sometidos los datos, por lo que ningún valor de densidad fue recuperado para este mes durante el periodo de medición.



**Figura 8.2.** Series de tiempo mensual de la estación ACAT, con ángulos de elevación de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$ . A) y B) representan las mediciones de columnas inclinadas. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por millón de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.

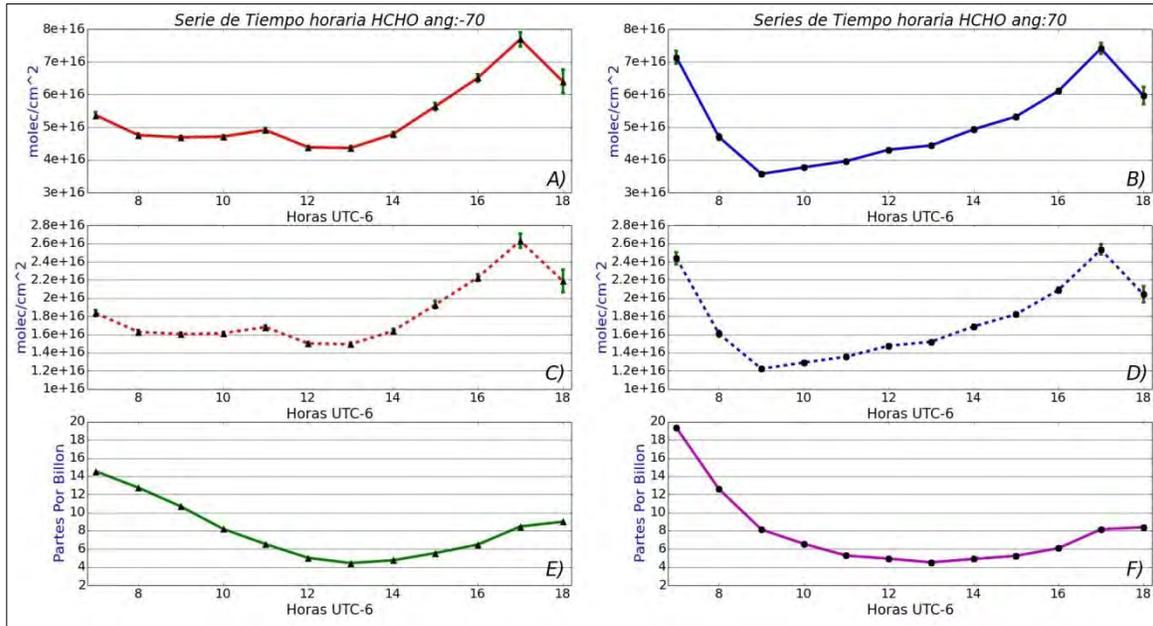
El mes de enero en la serie de tiempo A) de la figura 8.2 dirección al Oeste, inicia con un valor de densidad promedio aproximado de  $5.3 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y disminuye para el mes de febrero hasta su valor mínimo, en los meses siguientes los valores de densidad comienzan a incrementarse hasta el valor promedio de densidad máximo en el mes de mayo, para el mes de junio desciende nuevamente el valor promedio de densidad hasta situarse en aproximadamente en  $5.3 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>, donde se mantiene con poca variación en los meses de julio, agosto y octubre. En el mes de noviembre se registró un descenso del valor promedio de densidad, que vuelve a ascender en el mes de diciembre.

Se observa que el valor promedio de densidad de columna inclinada para el mes de enero de la serie de tiempo B) de la figura 8.2 dirección hacia el Este, es aproximadamente de  $5.4 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>, valor que en el mes de febrero desciende hasta el valor promedio mínimo mensual. En los meses posteriores los valores promedio de densidad se

incrementan y llegan al valor máximo en el mes de abril, a continuación se produce un decremento en los valores de densidad promedio en los meses de mayo, junio y julio, este último posee un valor aproximado de  $5.4 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>. Los valores promedio subsecuentes de densidad se mantienen similares en los meses de agosto y octubre, en el mes de noviembre hay nuevamente un descenso en el promedio mensual de los valores de densidad pero en el mes de diciembre el valor promedio vuelve a aumentar.

### 8.3 Instrumento de la estación CUAT

Los resultados de este instrumento están compuestos por las mediciones realizadas durante el periodo del 4 de marzo del 2013 al 20 de noviembre de 2014, se recuperaron densidades de columna inclinada (SCD's) de 929 136 espectros, los resultados corresponden a los ángulos de elevación de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  respecto al cenit.



**Figura 8.3.** Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  de la estación CUAT. A) y B) contienen las densidades de columna inclinada. C) y D) son las series de las densidades de columna vertical. E) y F) son las concentraciones obtenidas de los datos de columna vertical. Fuente: elaboración propia.

La figura 8.3, contiene las series de tiempo horaria de las densidades de columna inclinada de HCHO obtenidas del instrumento en la estación CUAT en el periodo 2013-2014, las series de tiempo A) y B) representan el comportamiento horario de las densidades de columna inclinada, la línea roja corresponde a las densidades medidas con un ángulo de  $-70^\circ$  y la línea azul las densidades medidas con un ángulo de  $70^\circ$ . Las series de tiempo C) y D) corresponden a las densidades de columna vertical obtenidas de una transformación geométrica aplicada a las densidades de columna inclinada (ver anexo A). En estas series la línea roja corresponde a los valores de densidad del ángulo de  $-70^\circ$  y la línea azul a los del ángulo de  $70^\circ$ . Las series de tiempo E) de color verde y F) de color magenta muestran las concentraciones de HCHO en ppb obtenidas a partir de los valores de columna vertical y de valores de capa de mezcla en los ángulos de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  respectivamente (ver anexo B).

En la serie de tiempo A) de la figura 8.3 (ángulo de  $-70^\circ$ ), el comportamiento de los valores promedios de densidad se mantienen en alrededor de  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> en el rango horario de 7:00 a 11:00h, para el horario de 12:00 h y 13:00 h el valor mínimo promedio de densidad es alcanzado. A partir de esta última hora los valores de densidad se comienzan a incrementar hasta alcanzar el valor máximo a las 17:00 h, donde en la hora siguiente el promedio vuelve a descender.

Las densidades promedio de las columnas inclinadas de la serie B) en la figura 8.3 (ángulo de 70°) comienzan con un valor aproximado de  $7 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> a las 7:00h y disminuyen hasta su valor mínimo a las 9:00h, en esta hora comienza a subir los valores promedio nuevamente hasta llegar a su valor máximo a las 17:00h, con un comportamiento similar al de la serie de tiempo A) el valor promedio desciende a las 18:00h. Al comparar los valores de las series de tiempo A) y B) de la figura 8.3, los promedios horario de las densidades del lado Oeste (ángulo -70°) son mayores que los valores promedio de las densidades del lado Este (ángulo de 70°) excepto por tres valores horario (a las 7:00h, 13:00h y 14:00h), la tabla 8.3 muestra los valores máximo, mínimo y promedio de los datos de densidad de columna inclinada del instrumento en la estación CUAT, los valores son divididos por hora y ángulo de medición.

**Tabla 8.3. Valores de densidad de columna inclinada máximo, mínimo y promedio por hora del instrumento en CUAT.**

Valores de densidades medidas hacia el Oeste a -70° (x10 <sup>16</sup> molec/cm <sup>2</sup> )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	51.0	41.2	32.2	20.0	25.4	20.0	27.2	55.5	65.9	49.8	25.7	22.9
prom	5.36	4.75	4.69	4.71	4.91	4.38	4.36	4.78	5.63	6.50	7.68	6.39
min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02	1.05
Valores de densidades medidas hacia el Este a 70° (x10 <sup>16</sup> molec/cm <sup>2</sup> )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	65.5	58.0	24.6	18.7	16.1	17.4	25.6	44.7	26.8	33.7	27.0	19.4
prom	7.13	4.70	3.57	3.77	3.96	4.31	4.44	4.93	5.32	6.11	7.40	5.96
min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01

**Fuente: elaboración propia.**

El valor más alto obtenido entre los máximos de densidad de columna inclinada en el instrumento de CUAT fue de  $6.59 \times 10^{17}$  molec/cm<sup>2</sup> y se registró el día 10 de junio del 2014 a las 15:57h en las mediciones de columna a -70° de elevación.

La figura 8.4, exhibe las series de tiempo mensual de los valores de densidad de columna inclinada de la estación CUAT tomados a -70° (líneas de color rojo) y a 70° (líneas de color azul). Para los meses de enero, febrero y septiembre no se registró ningún dato en ambos ángulos del instrumento debido a errores en la medición y a la cantidad de datos obtenidos después de los filtros. Las series de tiempo A) y B) denotan el comportamiento mensual de las densidades de columna inclinada. Las series de tiempo C) y D) presentan las columnas verticales transformadas a partir de los valores de columna inclinada (ver anexo A) y las series de tiempo E) y F) corresponden a los valores de concentración promedio en ppb de HCHO obtenidas a partir de los datos de columna vertical y considerando datos de altura de capa de mezcla (ver anexo B).

En las densidades de columna inclinada de la serie de tiempo B) de la figura 8.4, ángulo de 70° del instrumento en CUAT tienen su valor de densidad de columna promedio máximo en marzo con un valor aproximado de  $5.1 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> después los valores de densidad disminuyen mes con mes hasta junio donde existe un valor que repunta la densidad de

columna promedio para después llegar al valor mínimo en el mes de julio. En el mes de agosto los valores de densidad vuelven a subir hasta mantenerse en aproximadamente  $4.9 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>, en el periodo de octubre a diciembre las densidades de columna se mantiene en el mismo valor aproximado.

Para la serie de tiempo A) de la figura 8.4 (ángulo de  $-70^\circ$ ), los valores promedio de las densidades de columna inician con un valor aproximado de  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> en el mes de marzo, durante el periodo de abril a junio los valores se incrementan y se posicionan en aproximadamente  $5.1 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>.

En el periodo de junio a agosto los valores promedio de densidad descienden hasta llegar al valor mínimo en agosto. En octubre el valor promedio de densidad vuelve a posicionarse en alrededor de  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> para disminuir en noviembre y luego subir hasta alcanzar su máximo en diciembre.

El valor promedio de densidad de columna inclinada máximo registrado en los ángulos de  $-70^\circ$  es mayor que el valor máximo promedio de densidad registrado en los ángulos de  $70^\circ$ , además de presentarse en diferentes meses del año.

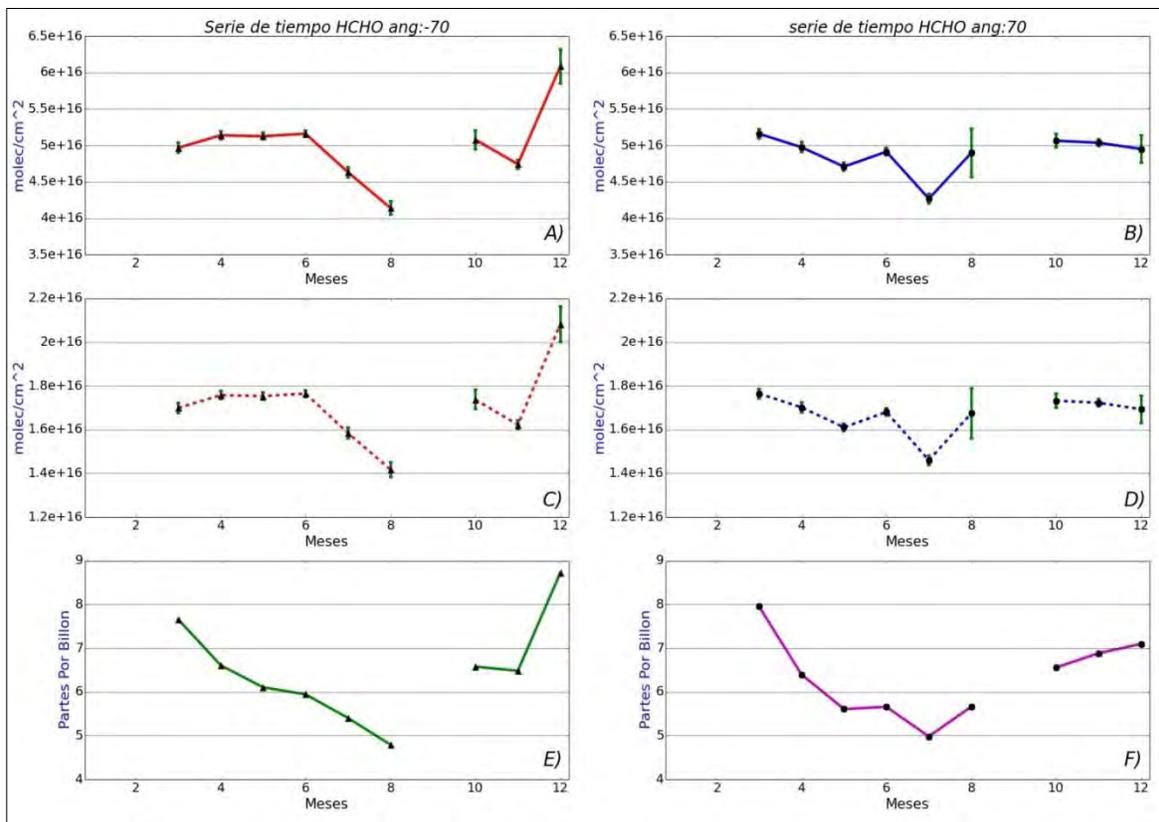
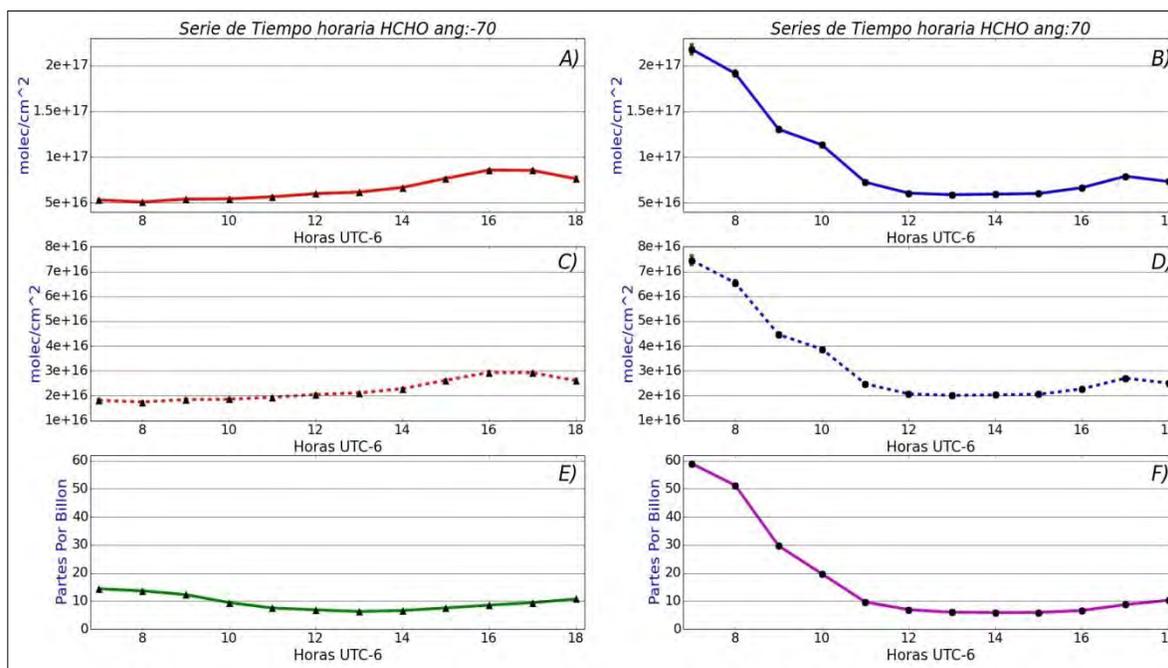


Figura 8.4. Series de tiempo mensual de la estación CUAT. A) y B) presentan las mediciones de columnas inclinadas medidas a  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  respectivamente. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por millón obtenidos de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.

## 8.4 Instrumento de la estación UNAM

Las mediciones se realizaron del 21 de enero 2013 al 6 de noviembre de 2014, se recuperaron las densidades de columna inclinada (SCD's) de 1,823 944 espectros, se analizaron los diferentes ángulos de elevación del instrumento y sólo se utilizaron las densidades de los ángulos de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$ .

La figura 8.5 presenta las series de tiempo horaria de las densidades de columna de HCHO medidas en la estación UNAM durante el periodo 2013-2014. Las series A) y B) muestran las densidades de la columna inclinada medidas a  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  respectivamente. Las series C) y D) exhiben el comportamiento horario de las densidades de columna vertical, obtenidas a partir de las densidades de columna inclinada (ver anexo A). Las series E) y F) de color verde y magenta respectivamente muestran los valores en ppb de las concentraciones de HCHO obtenidas a partir de los datos de columna vertical previos y de valores de altura de la capa de mezcla (ver anexo B).



**Figura 8.5.** Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  de la estación UNAM. A) y B) representan las densidades de columna inclinada. C) y D) los valores de densidad de columna vertical. E) y F) son concentraciones en partes por billón obtenidas de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.

La serie de tiempo A) de la figura 8.5 (ángulo de  $-70^\circ$ ), muestra los valores promedio de densidad de columna inclinada los cuales tienen su valor inicial a las 7:00h con aproximadamente  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y disminuye en la siguiente hora hasta su mínimo. A partir de las 8:00h los valores promedio de densidad crecen y alcanzan su máximo a las 16:00h y se mantienen con poca variación hasta las 17:00h, para las 18:00h el valor promedio muestra una disminución. Para las observaciones en la serie de tiempo B) de la figura 8.5 (ángulo de  $70^\circ$ ), el valor máximo por hora se encuentra a las 7:00 h, representa el valor promedio máximo más alto por hora registrado en todos los instrumentos,

continuando con la serie de tiempo B) los valores promedio de densidad tienen una disminución en las siguientes horas hasta llegar al valor mínimo de densidad de columna a las 13:00h esta hora marca un nuevo cambio donde los valores promedio de las densidades de columna vuelven a incrementarse hasta que finaliza la serie a las 18:00h. La tabla 8.4 muestra los valores máximo, mínimo y promedio de los datos de densidad de columna inclinada del instrumento en la estación UNAM, los valores son divididos por hora y ángulo de medición.

**Tabla 8.4. Valores de densidad de columna inclinada máximo, mínimo y promedio por hora del instrumento en UNAM.**

Valores de densidades medidas hacia el Oeste, $-70^\circ$ ( $\times 10^{16}$ molec/cm $^2$ )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	28.7	15.5	18.9	19.2	60.8	69.7	55.0	67.0	70.8	72.6	64.3	40.9
prom	5.30	5.09	5.34	5.43	5.65	5.99	6.16	6.66	7.66	8.57	8.54	7.62
min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02	1.01
Valores de densidades medidas hacia el Este, $70^\circ$ ( $\times 10^{16}$ molec/cm $^2$ )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	78.4	77.5	76.6	78.7	75.0	22.6	23.1	29.5	28.2	39.3	45.7	22.2
prom	21.7	19.1	13.0	11.3	7.25	6.05	5.88	5.94	6.01	6.65	7.90	7.32
min	1.01	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02

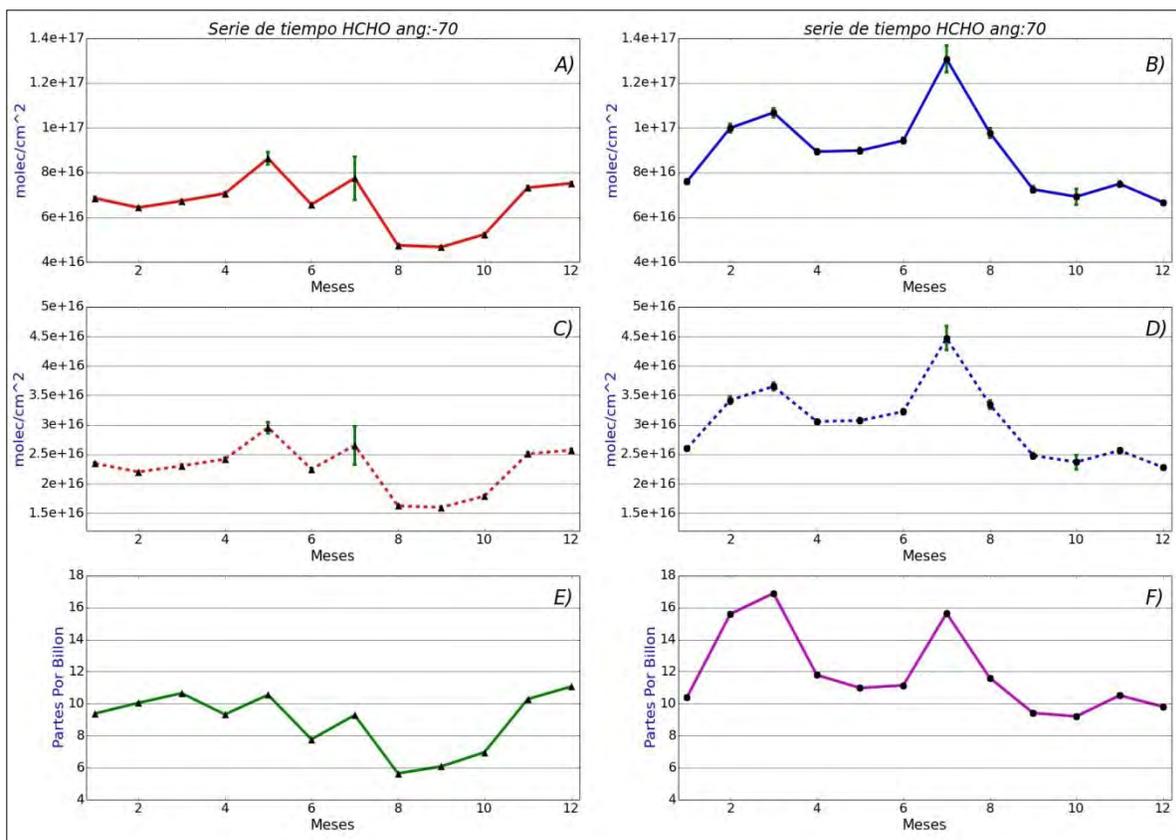
**Fuente: elaboración propia.**

El valor más alto obtenido entre los máximos de densidad de columna inclinada en el instrumento fue de  $7.87 \times 10^{17}$  molec/cm $^2$  y se obtuvo el día 4 de febrero del 2013 a las 10:50h en las mediciones de columna a  $70^\circ$  de elevación.

La figura 8.6, exhibe las series de tiempo mensual de los valores de densidad de columna inclinada de la estación UNAM medidos con un ángulo de inclinación de  $-70^\circ$  (líneas de color rojo) y de  $70^\circ$  (líneas de color azul). Las series A) y B) denotan el comportamiento mensual de las densidades de columna inclinada. Las series C) y D) presentan el comportamiento de las columnas verticales transformadas a partir de los valores de columna inclinada (ver anexo A). Las series E) y F) corresponden a los valores de concentración promedio en ppb de HCHO obtenidas a partir de los datos de columna vertical y considerando datos de altura de capa de mezcla (ver anexo B).

Los valores promedio mensuales de densidad de columna inclinada presentados en la serie de tiempo A) de la figura 8.6 (ángulo de  $-70^\circ$ ) tienen poca variación y permanecen en el valor aproximado de  $7 \times 10^{16}$  molec/cm $^2$  entre los meses de enero, febrero, marzo hasta abril. El mes de mayo fue cuando se registró el valor promedio máximo mensual de las densidades. Para el mes de junio el promedio vuelve bajar hasta situarse al valor aproximado de  $7 \times 10^{16}$  molec/cm $^2$ , en el mes de julio se registra otro incremento en las densidades y partir de este mes comienza el descenso en los valores promedio hasta el valor mínimo en septiembre donde se marca el punto de inflexión en los valores y comienzan nuevamente a incrementarse hasta el mes de diciembre. En la serie de tiempo B) de la figura 8.6 (ángulo de  $70^\circ$ ), los valores promedio de densidad se incrementa progresivamente hasta marzo, para el mes de abril los valores promedio descienden y se

mantienen cercanos al valor de  $9 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> con poca variación hasta el mes de junio. El mes de julio representa el valor promedio máximo mensual de las densidades, para los siguientes meses se nota un descenso en los valores promedio mensuales hasta llegar al valor de densidad mínimo en el mes de octubre. Para el mes de noviembre se tiene un incremento con un valor de SCD aproximado de  $8 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> que finalmente en el mes de diciembre vuelve a descender.



**Figura 8.6.** Series de tiempo mensual de la estación UNAM. A) y B) presentan las mediciones de columnas inclinadas medidas a  $-70^\circ$  y  $70^\circ$  respectivamente. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por millón obtenidos de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.

## 8.5 Instrumento de la estación VALL

Las mediciones se realizaron del 4 de diciembre del 2012 a 31 de agosto de 2014 y se recuperaron las densidades de columnas inclinada (SCD's) de 892 634 espectros. Para los resultados se analizaron los diferentes ángulos de elevación del instrumento y solo se utilizaron las densidades de los ángulos de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$ .

La figura 8.7 presenta las series de tiempo horaria de las densidades de columna de HCHO medidas en el instrumento de la estación VALL durante el periodo 2012-2014. Las series A) y B) presentan el comportamiento horario de las densidades de la columna inclinada, las series de color rojo pertenecen a las densidades medidas a  $-80^\circ$  respecto al cenit y las densidades de color azul pertenecen a datos medidos con un ángulo de  $80^\circ$ . Las series C) y D) denotan el comportamiento horario de las densidades de columna vertical obtenidas a partir de las densidades de columna inclinada (ver anexo A), las series E) y F) contienen el comportamiento horario de los valores en ppb de las concentraciones de HCHO obtenidas a partir de los datos de columna vertical previos y de valores de altura de la capa de mezcla (ver anexo B).

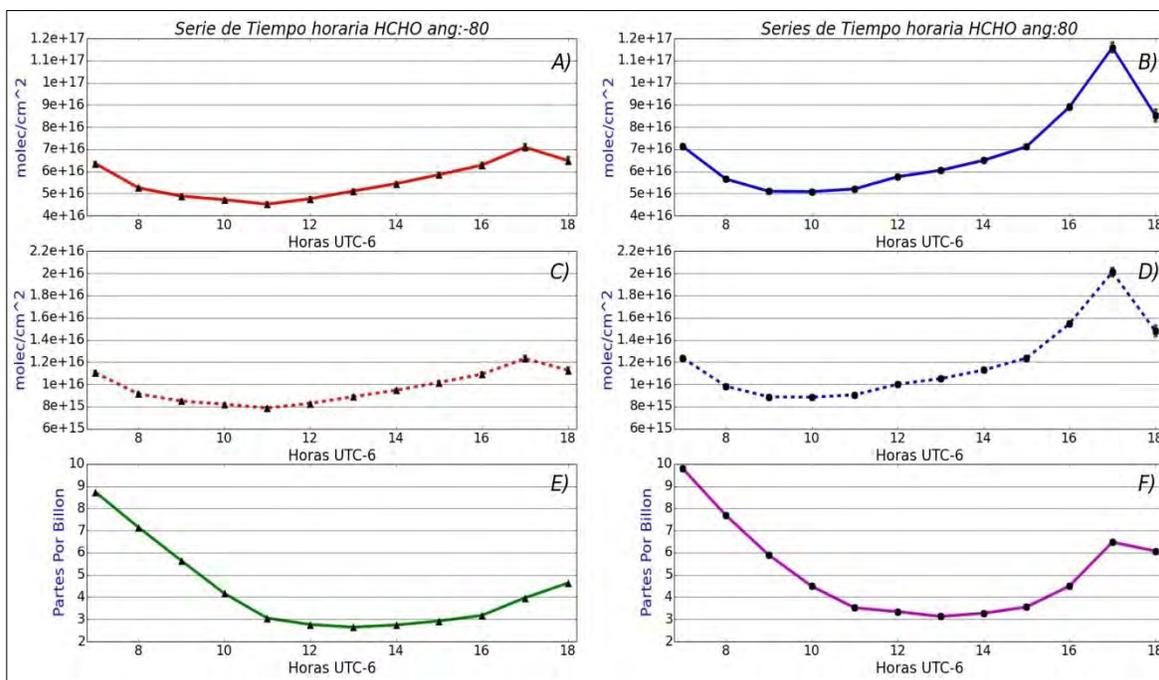


Figura 8.7. Series de tiempo horarias con ángulos de elevación de  $-80^\circ$  y  $80^\circ$  de la estación VALL. A) y B) representan valores de densidad de columna inclinada. C) y D) son valores de densidad de columna vertical. E) y F) son concentraciones en partes por billón obtenidas de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.

Los valores promedio del lado Oeste (ángulo de  $-80^\circ$ ) mostrados en la serie A) de la figura 8.7, tienen valor inicial aproximado de  $6 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> en el horario de las 7:00h y disminuyen hasta llegar a la densidad de columna mínima que se encuentra a las 11:00 hrs. En las horas siguientes los valores promedio comienzan a subir, hasta llegar a una densidad de columna máxima a las 17:00h y en la última hora el valor promedio vuelve a descender.

En cambio, en la serie B) de la figura 8.7 que representa el lado Este (ángulo de 80°), se observa que el valor inicial de los promedios a las 7:00h comienza en un valor alrededor de  $7 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> a partir del cual conforme avanzan las horas disminuye hasta llegar a la densidad de columna mínima a las 10:00h. También es notable que durante el rango de horario de 9:00 a 12:00h los valores de densidad promedio se mantienen en aproximadamente  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>. Desde las 12:00h las densidades de columna promedio comienzan a elevarse hasta alcanzar su máximo a las 17:00h, valor que es incluso más alto que el valor respectivo alcanzado en el lado Oeste. Al comparar los valores promedio de las densidades de columna inclinada de las series A) y B) de la figura 8.7, los valores encontrados en el lado Este son mayores que los valores del Oeste. La tabla 8.5 muestra los valores máximo, mínimo y promedio de los datos de densidad de columna inclinada del instrumento en la estación VALL, los valores son divididos por hora y ángulo de medición.

**Tabla 8.5. Valores de densidad de columna inclinada máximo, mínimo y promedio por hora del instrumento en VALL.**

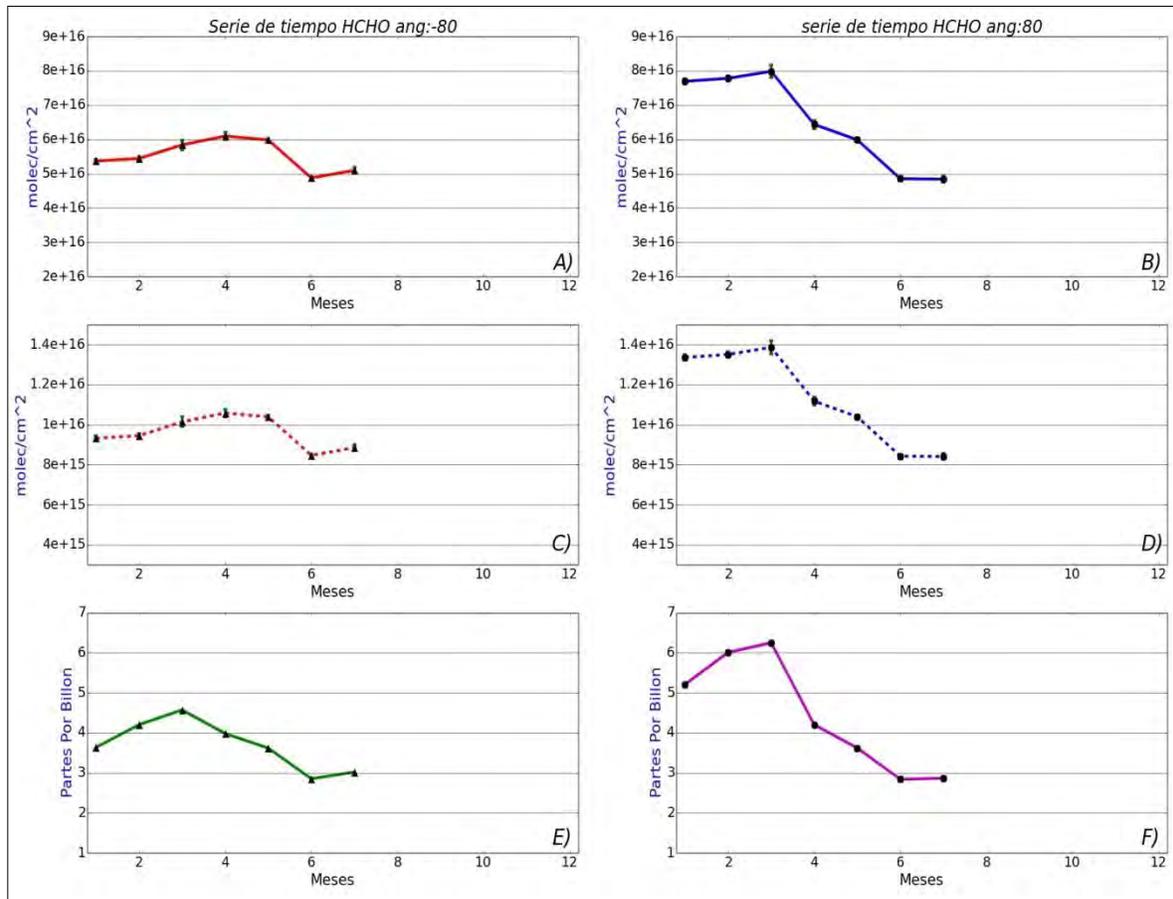
Valores de densidades medidas hacia el Oeste, a -80° (x10 <sup>16</sup> molec/cm <sup>2</sup> )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	35.8	24.7	14.3	15.0	16.9	17.9	33.7	39.9	31.0	47.0	40.7	27.7
prom	6.35	5.25	4.88	4.72	4.52	4.76	5.11	5.44	5.84	6.28	7.09	6.48
min	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01
Valores de densidades medidas hacia el Este, a 80° (x10 <sup>16</sup> molec/cm <sup>2</sup> )												
Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
max	38.4	34.5	21.6	16.5	19.4	27.8	21.8	32.9	38.7	35.0	38.7	35.3
prom	7.11	5.65	5.10	5.08	5.207	5.75	6.04	6.49	7.11	8.90	11.5	8.51
min	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.07	1.00

**Fuente: elaboración propia.**

El valor más alto obtenido entre los máximos de las densidades de columna inclinada en el instrumento fue de  $4.70 \times 10^{17}$  molec/cm<sup>2</sup> y se obtuvo el día 12 de mayo del 2014 a las 16:55h en las mediciones de columna a -80° de elevación.

Debido a los errores presentados por el instrumento durante el periodo de medición y al filtrado de los datos obtenidos, no se recuperaron valores promedio de densidades de columna de los meses de agosto, septiembre, octubre, noviembre y diciembre. Esto se ve reflejado en la construcción de las series de tiempo mensuales de las columnas inclinadas presentadas en la figura 8.8. En las series A) y B) están las densidades de columna inclinada de la estación VALL tomadas con un ángulo de -80° y a 80° respecto al cenit con líneas de color rojo y azul, respectivamente. Las series C) y D) contienen las columnas verticales transformadas a partir de los valores de columna inclinada (ver anexo A). Las series E) y F) con líneas de color verde y magenta corresponden a los valores de concentración promedio en ppb de formaldehído obtenidas a partir de los datos de columna vertical y considerando datos de altura de capa de mezcla (ver anexo B).

En la serie A) de figura 8.8 (ángulo de  $-80^\circ$ ), los valores promedio de las densidades de columna que inician en enero suben cada mes hasta llegar al valor máximo en abril, este mes marca el punto de inflexión a partir de donde comienzan a disminuir las densidades de columna cada mes hasta llegar al valor mínimo en junio. Para la serie B) de la figura 8.8 (ángulo de  $80^\circ$ ) los valores promedio de las columnas inclinadas son mayores que los valores promedio del lado Oeste. Los meses de enero, febrero y marzo marcan valores promedio de densidad que suben cada mes hasta llegar al máximo mensual en el mes de marzo a partir de cual las densidades disminuyen hasta su valor mínimo que se encuentra entre los meses de junio y julio.



**Figura 8.8. Series de tiempo mensuales de la estación VALL. A) y B) presentan las mediciones de columnas inclinadas medidas a  $-80^\circ$  y  $80^\circ$  respectivamente. C) y D) son datos de columna vertical. E) y F) son valores de concentración en partes por billón obtenidos de las columnas verticales. Fuente: elaboración propia.**

## 8.6 Influencia de la capa de mezcla

Los resultados de concentraciones en ppb de HCHO presentados para los diferentes ángulos en los instrumentos fueron construidos con valores de altura de la capa de mezcla, obtenidos con un ceilómetro marca Vaisala (modelo CL31). Los datos, que pertenecen al periodo enero 2013 – marzo 2015, están graficados en la figura 8.9 en donde se observa el comportamiento horario de la altura promedio de la capa de mezcla. Es importante mencionar que el ceilómetro obtiene datos las 24 horas del día y en la figura 8.9 solo se presentan los datos que comprenden el horario donde están activos los instrumentos MAX-DOAS y sólo los datos de este horario se usaron para la recuperación de las concentraciones. Los datos horarios de la altura de capa de mezcla tienen un formato de UT-6.

Durante la mañana a las 7:00h la capa de mezcla tiene una altura aproximada de 700m y en las horas siguientes comienza a subir hasta llegar a un máximo aproximado de 1800m a las 15:00h, a partir de este punto la altura vuelve a descender

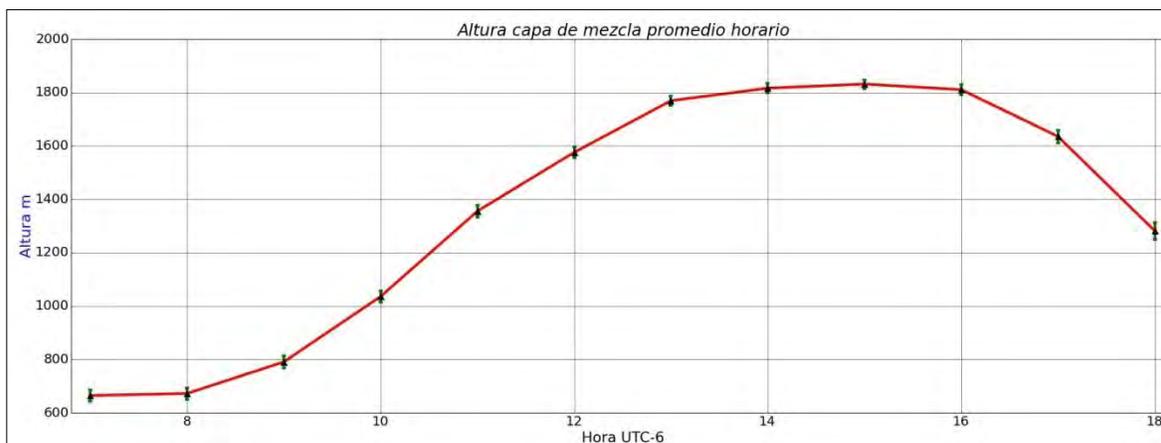
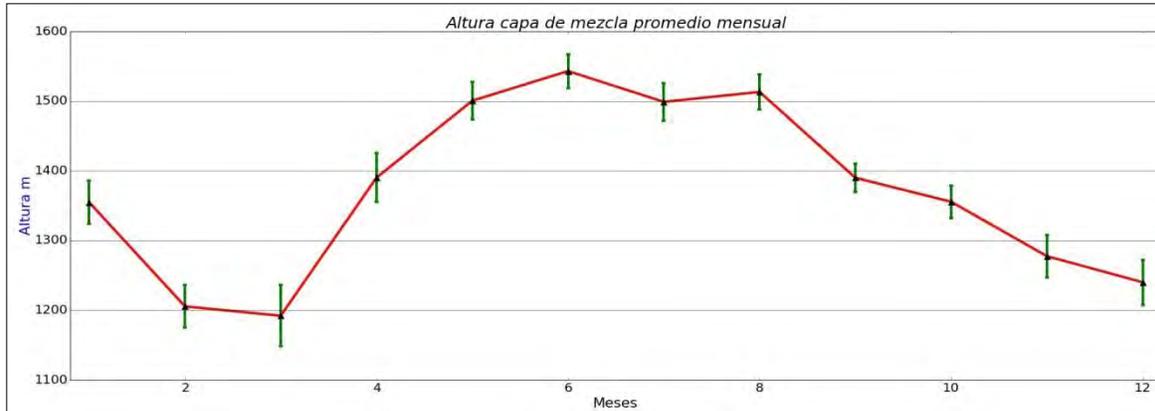


Figura 8.9. Serie de tiempo horaria de datos de altura de capa de mezcla. Fuente: elaboración propia.

También se exploró el comportamiento que tienen los valores de la altura de la capa de mezcla a través de los meses y se graficó en la figura 8.10. Para la construcción de la figura se emplearon todos los datos disponibles para cada mes en un rango de horario de 7:00 a 19:00h, de tal forma que para el comportamiento mensual no se tomaron en cuenta los datos generados en la noche.



**Figura 8.10.** Serie de tiempo mensual de datos de altura de capa de mezcla, se consideran solamente los datos disponibles entre 7:00 y 19:00 h. Fuente: elaboración propia.

La altura promedio de la capa de mezcla para el mes de enero fue alrededor de 1350m, en los meses siguientes disminuye hasta llegar al promedio mínimo mensual en el mes de marzo donde se sitúa en 1200m. El promedio de la altura comienza a incrementarse en los meses subsecuentes hasta junio donde se alcanza el valor promedio máximo de la serie con una altura aproximada de 1550m, punto en el cual vuelven a descender progresivamente los promedios hasta el mes de diciembre.

La capa de mezcla tiene un papel importante en las concentraciones recuperadas a partir de los datos de densidad de columna vertical, ya que dependiendo de la hora del día un valor de columna vertical podrá denotar una mayor concentración o tendrá un efecto de disolución, lo que se puede observar cuando es considerado el promedio de las columnas verticales a través de los meses. Por ejemplo, para los resultados que corresponden a las columnas verticales del ángulo de 80° medidas en la estación ACAT y que se presentan en la figura 8.11 serie horaria A) existen dos valores altos de columna vertical que sobre salen; uno a las 7:00h con  $1.1 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y otro a las 17:00h con  $1.16 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>. Cuando estos son convertidos a valores de concentración y se considera la altura de la capa de mezcla, serie de tiempo B) de la figura 8.11, nos encontramos que de 7:00-8:00h la altura de la capa es 700m (baja) y la concentración recuperada es de 9 ppb, en cambio a las 17:00hrs la altura es de aproximadamente 1600m (alta) y la concentración obtenida es de 4ppb. La concentración es mayor a las 7:00h a pesar de que el valor de densidad de columna vertical es mayor a las 17:00h. Estas circunstancias se repiten en otros ángulos en las demás estaciones.

Al utilizar los datos de altura de la capa de mezcla para la obtención de concentraciones de HCHO estamos asumiendo que las mayores concentraciones de formaldehído se encuentran dentro de la capa de mezcla por lo que las mediciones de densidad de columna inclinada tienen su mayor contribución dentro de la capa y que arriba de ella las concentraciones son menores. Esto significa que las columnas tienen valores menores a la mínima detectable de  $1 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> estipulada anteriormente.

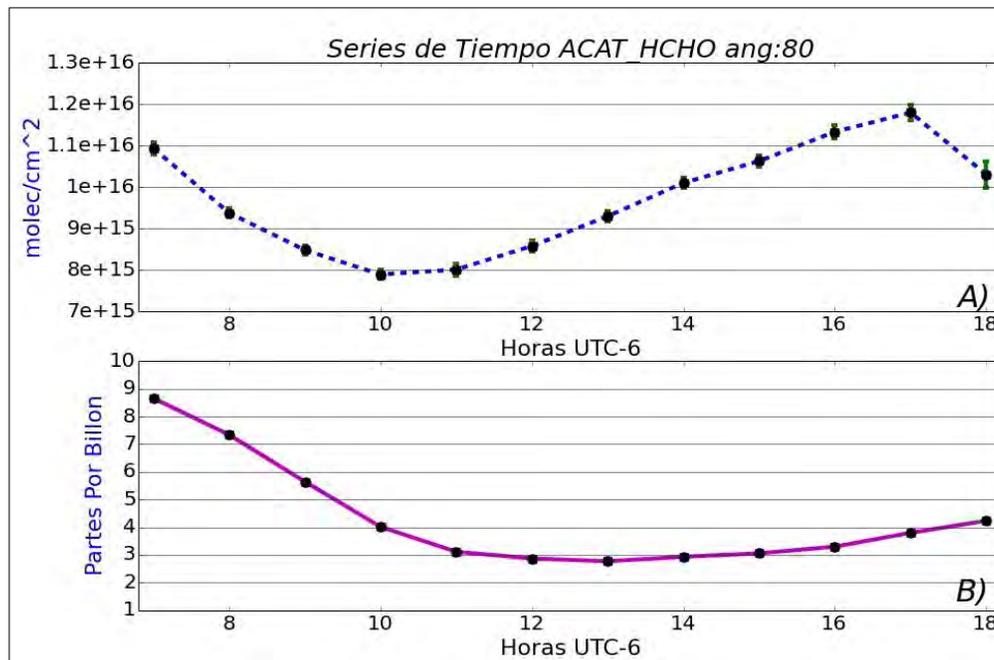


Figura 8.11. Serie de tiempo horaria de datos de la estación ACAT, A) tiene valores de densidad de columna vertical y B) contiene las concentraciones en ppb recuperadas. Fuente: elaboración propia.

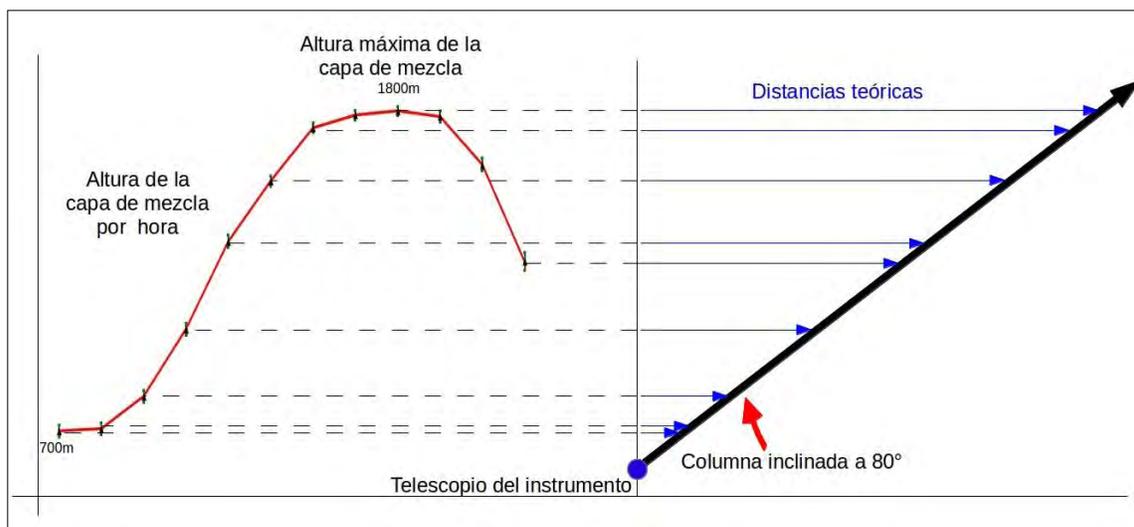
Esta condición es respaldada por las mediciones realizadas del 16 de agosto 2012 al 10 de diciembre 2012 en la estación Altzomoni que se encuentra a una altura de 4000m s.n.m., lugar en donde a determinadas horas está sumergida dentro de la capa de mezcla, y donde no se pudo recuperar densidades de columna inclinada adecuadas con un error promedio en la estimación menor a 60%.

La estimación para establecer la distribución de las concentraciones de formaldehído observadas asume que la mayor contribución de lo medido proviene de dentro de la capa de mezcla, y requiere también de hacer una estimación de la distancia a la que se podrían detectar dichas concentraciones.

Tomando como base los ángulos de elevación más bajos disponibles en los instrumentos ( $-80^\circ$  y  $80^\circ$ ) y las alturas de la capa de mezcla a lo largo del día, podemos estimar una distancia teórica máxima a la que se podría detectar el HCHO. Esta estimación es hecha sin considerar los efectos que podrían modificar la detección de las concentraciones como: albedo, flujo solar, viento, nubes, obstáculos, turbulencia y aerosoles.

La figura 8.12, muestra la geometría de la columna inclinada, la altura de la capa de mezcla y el ángulo de elevación. Como se puede observar, se forma un triángulo en donde la hipotenusa es la distancia de la columna inclinada desde el telescopio del instrumento hasta la altura máxima de la capa de mezcla, uno de los catetos se forma con la altura de la capa de mezcla y el último cateto se compone de la distancia horizontal que tiene la columna inclinada desde el telescopio de instrumento hasta el punto donde la columna inclinada llega a la altura máxima de la capa de mezcla.

De esta forma y conforme se va modificando la altura de la capa de mezcla a lo largo del día, tenemos diferentes distancias teóricas a las que se podrían detectar las concentraciones. Cuando la capa está en una altura de 700 m, la distancia teórica máxima llega a aproximadamente 4 km en dirección al punto de observación, y cuando la capa llega a 1800m de altura la distancia máxima es de alrededor 10 km.



**Figura 8.12. Geometría utilizada para calcular la distancia teórica máxima de las concentraciones de HCHO, en función de la altura de la capa de mezcla. Fuente: elaboración propia.**

Es importante enfatizar que el cálculo de la distancia máxima es una aproximación sin considerar varios efectos, además de que este resultado no implica que las moléculas de HCHO se encuentren a esa distancia. El HCHO también podría encontrarse más cerca de instrumento y ser detectada ó encontrarse más lejos de la distancia propuesta y aún así ser medido, pero este cálculo proporciona una idea acerca de la distribución de las concentraciones y permite la posibilidad de ubicar posibles fuentes de emisión.

## 8.7 Interpretación de los resultados

En la tabla 8.6 se presentan las concentraciones horarias máxima, mínima y promedio de HCHO obtenidas durante el periodo 2012-14 para los instrumentos desplegados en la ZMVM.

**Tabla 8.6. Concentraciones (ppb) máxima, mínima y valores promedio horarios de HCHO de cada estación.**

Hora	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
Ángulo 80° ACAT												
max	34.42	21.8	23.74	14.78	12.72	9	9.45	10	12.34	16.73	13.65	16.85
prom	8.65	7.33	5.6	4	3.11	2.86	2.76	2.96	3	3.2	3.79	4.23
min	1.38	1.36	1.15	0.88	0.67	0.58	0.51	0.50	0.49	0.50	0.56	0.73
Ángulo -80° ACAT												
max	35.81	26.72	21.31	14.91	12.20	11.13	13.27	9.95	12.90	12.64	12.73	15
prom	9.14	7.62	5.71	3.87	3.23	2.63	2.46	2.58	2.73	3	3.52	4.19
min	1.38	1.36	1.16	0.88	0.67	0.58	0.51	0.50	0.5	0.5	0.56	0.71
Ángulo 70° CUAT												
max	117.6	155.5	56.2	32.56	21.39	19.95	26	44.39	26.41	33.57	29.76	27.36
prom	19.31	12.58	8.13	6.55	5.26	4.92	4.51	4.89	5.23	6	8.15	8.38
min	2.72	2.68	2.27	1.74	1.32	1.14	1	0.99	0.98	0.99	1.11	1.42
Ángulo -70° CUAT												
max	138.1	110.3	73.45	34.76	33.74	22.92	27.73	55.10	64.77	49.54	28.35	32.27
prom	14.53	12.73	10.68	8.19	6.52	5	4.44	4.74	5.54	6.47	8.46	8.98
min	2.71	2.68	2.28	1.74	1.33	1.14	1	0.99	0.98	0.99	1.12	1.48
Ángulo 70° UNAM												
max	212.4	207.5	174.4	136.7	99.68	25.91	23.53	29.24	27.74	39	50.39	31.30
prom	58.98	51.25	29.70	19.68	9.63	6.91	5.99	5.89	5.90	6.61	8.70	10.28
min	2.73	2.75	2.28	1.74	1.32	1.14	1	0.99	0.98	0.99	1.1	1.44
Ángulo -70° UNAM												
max	77.82	41.70	43.21	33.5	80.82	79.74	56	66.42	69.68	72.26	70.81	57.51
prom	14.35	13.63	12.28	9.44	7.5	6.85	6.27	6.61	7.53	8.52	9.40	10.71
min	2.71	2.69	2.30	1.74	1.34	1.15	1.1	1	0.98	1	1.12	1.42
Ángulo 80° VALL												
max	52.81	47	25	14.6	13.14	16.13	11.3	16.56	19.35	17.67	21.66	25.21
prom	9.79	7.68	5.89	4.48	3.51	3.34	3.12	3.26	3.55	4.49	6.47	6
min	1.37	1.36	1.15	0.8	0.60	0.58	0.5	0.5	0.49	0.50	0.58	0.71
Ángulo -80° VALL												
max	49.28	33.63	16.60	13.28	11.40	10.39	17.43	20.12	15.49	23.77	22.78	19.8
prom	8.73	7.14	5.64	4.16	3	2.76	2.64	2.73	2.91	3.17	3.96	4.62
min	1.36	1.36	1.15	0.89	0.67	0.58	0.51	0.50	0.5	0.5	0.55	0.72

Fuente: elaboración propia.

En la tabla 8.7 se presentan los valores mensuales máximo, mínimo y promedio de las concentraciones de HCHO obtenidas durante el periodo 2012-2014 para los instrumentos desplegados en la ZMVM.

**Tabla 8.7. Concentraciones (ppb) máximo, mínimo y valores promedio mensuales de HCHO de cada estación.**

Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Ángulo 80° ACAT												
max	16.9	12.4	15.3	22.2	14.8	11.3	13.6	13.8	--	11.9	17.8	16.1
Prom	3.74	3.83	4.85	4.48	4.11	3.67	3.27	3.23	--	3.62	3.64	4.10
min	0.69	0.80	0.80	0.67	0.62	0.61	0.60	0.60	--	0.67	0.71	0.74
Ángulo -80° ACAT												
max	15.8	10.7	17	17.2	16	10.3	10.6	10.9	--	14.9	18.5	16.2
Prom	3.63	3.90	4	4.35	4	3	3.12	3.11	--	3.5	3.55	3.9
min	0.69	0.83	0.82	0.67	0.62	0.61	0.62	0.63	--	0.67	0.71	0.74
Ángulo 70° CUAT												
max	--	--	40.53	78.47	70.72	77.54	73.89	58.99	--	35.72	44.13	16.66
Prom	--	--	8.16	6.56	5.75	5.80	5.11	5.81	--	6.73	7.06	7.28
min	--	--	1.58	1.32	1.22	1.18	1.19	1.19	--	1.33	1.40	1.52
Ángulo -70° CUAT												
max	--	--	38.29	67.42	73.66	77.90	53.13	16.47	--	42.60	35.78	20.79
Prom	--	--	7.86	6.78	6.26	6.10	5.54	4.91	--	6.75	6.54	8.95
min	--	--	1.58	1.32	1.22	1.18	1.19	1.19	--	1.33	1.40	1.65
Ángulo 70° UNAM												
max	106.7	122.9	121.2	103.5	91.10	90	86.56	88.26	82.45	90.89	98.29	85.11
Prom	10.39	15.59	16.89	11.79	10.97	11.14	15.64	11.60	9.41	9.20	10.51	9.80
min	1.37	1.56	1.58	1.32	1.23	1.18	1.30	1.20	1.30	1.34	1.40	1.47
Ángulo -70° UNAM												
max	78.78	43.60	115	89.52	86.66	78.34	67.23	74.30	75	92.8	90.25	77.15
Prom	9.38	10	10.65	9.32	10.54	7.76	9.27	5.64	6	6.96	10.27	11.06
min	1.37	1.56	1.58	1.32	1.30	1.18	1.27	1.18	1.30	1.33	1.40	1.48
Ángulo 80° VALL												
max	23.10	29.98	28.41	26	24	21	20	--	--	--	--	--
Prom	5.34	6.16	6.41	4.31	3.71	2.91	2.94	--	--	--	--	--
min	0.69	0.79	0.80	0.68	0.62	0.60	0.60	--	--	--	--	--
Ángulo -80° VALL												
max	19.65	24.56	28.8	20.49	29.22	20.25	21.32	--	--	--	--	--
Prom	3.73	4.31	4.69	4	3.71	2.92	3	--	--	--	--	--
min	0.69	0.79	0.81	0.68	0.62	0.60	0.61	--	--	--	--	--

Fuente: elaboración propia.

Los resultados tienen variaciones de un instrumento a otro e incluso hay variaciones de un ángulo de observación a otro.

En los instrumentos de ACAT y VALL se observó que a las 7:00h las mediciones de densidad de columna inician con valores de entre  $6 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y  $7 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> para ambos ángulos de observación y descienden en las horas siguientes a valores entre  $4 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> que representan los valores promedio mínimos que alcanzan los instrumentos a las 10:00h. El comportamiento horario de estos resultados son consistentes con los reportados por Lei et al., 2009 y García, et al., 2006 quienes sugieren que las fuentes primarias de HCHO tienen su mayor contribución en la noche y en las primeras horas de la mañana de 6:00h-10:00h debido principalmente a la liberación de HCHO por automóviles.

Cuando se analiza la ubicación de ambos instrumentos y se considera el cálculo anterior de la distancia máxima de alcance de detección, que es de 4km por la mañana, se pueden reforzar estas observaciones.

El instrumento en ACAT tiene en dirección del ángulo de 80° a 1km de distancia la Avenida Periférico, conocida por ser una avenida con una importante carga vehicular. También en dirección de los ángulos de -80° a 1 km se ubica la Avenida Adolfo López Mateos, que es una vía principal en la región y conecta con la avenida anterior. Este análisis nos conduce a que las densidades detectadas pueden estar influenciadas principalmente por estas dos avenidas.

Una situación similar sucede con el instrumento en VALL, ya que en dirección de los ángulos de -80° a 300m encontramos la avenida Calzada Vallejo que es una vía muy utilizada para llegar a la zona centro de la ciudad, además de ser la vía de distribución para el complejo industrial Vallejo. En esta misma dirección si se considera un mayor alcance del instrumento y se considera la distancia máxima calculada de 10km, este instrumento puede llegar a medir las emisiones generadas en la Avenida Periférico, a la misma altura del instrumento anterior. En el caso de la dirección de observación de 80° a 2.2km ubicamos a la Avenida Insurgentes Norte que es una de las principales avenidas en la zona norte de la ciudad. Estas condiciones también sugieren que las mediciones pueden estar influenciadas principalmente por las avenidas de alrededor, aunque probablemente participen las emisiones generadas en todo el entorno de las estaciones.

En la estación CUAT las densidades entre 7:00h y 12:00h de los ángulos de -70° tienen poca variación y se mantienen alrededor de  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>. Para el caso de los ángulos de 70° se tiene un comportamiento horario similar al de los instrumentos anteriores (ACAT y VALL) ya que inician con un valor de densidad promedio de alrededor de  $7 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y disminuyen hasta su mínimo a las 9:00h.

Esta estación presenta una marcada diferencia en el comportamiento horario entre ambas direcciones de observación, analizando las condiciones de alrededor del instrumento se encontró que en dirección de los ángulos de -70° a pocos metros está una sección del parque ecológico Xochitla, también en la misma dirección a 1km de distancia está la carretera estatal México-Querétaro. En contraste con la dirección de los ángulos de 70° en donde a

una distancia de entre 500m y 1km se localizan las vías principales de acceso para la región de Teoloyucan.

El resultado del comportamiento horario (7:00h-9:00h) de las densidades de columna de los ángulos de  $70^\circ$ , similar a las densidades de columna encontradas en las estaciones ACAT y VALL, sugiere que hay una influencia en las densidades por tráfico vehicular. Este planteamiento se consolida por el análisis del entorno del instrumento, ya que el equipo apunta directamente a las vías de acceso de la región de Teoloyucan, lo que sugiere que la afluencia vehicular es mayor en estas vías respecto al tráfico en la carretera México-Querétaro debido a que son el principal desvío para la zona de almacenamiento de diferentes fábricas.

Las densidades de los ángulos de  $-70^\circ$  y su comportamiento horario (7:00 – 11:00h) aluden a un equilibrio entre los mecanismos de formación o emisión de HCHO y la remoción del mismo en la atmósfera. El valor inicial de densidad a las 7:00h es menor en comparación con el obtenido en los ángulos de  $70^\circ$ , está condición que puede deberse a que hay una remoción de HCHO en la noche ya sea por acción de transporte de masas de aire (ventilación), o por la transformación del formaldehído a través de una reacción con radicales nitrato o por deposición en superficie, en combinación con poca emisión durante la noche.

Debido a que hay poca variación en los valores de las densidades en las horas siguientes hasta las 11:00h, se plantea la teoría de un equilibrio entre la remoción y la emisión de HCHO, como el comportamiento se presenta en las mañanas el mecanismo de remoción puede ser por reacción con radicales OH y la emisión proviene de vehículos que circulan tanto en la carretera México-Querétaro como en el parque Xochitla.

Para el instrumento en la UNAM las observaciones del ángulo de  $-70^\circ$  a las 7:00h inician con un valor de  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> pero a diferencia de las otras estaciones éste representa el valor mínimo a lo largo del día y para las horas posteriores los valores aumentan.

El comportamiento de las densidades obtenidas en este ángulo de observación son similares a las encontradas en el punto de observación de  $-70^\circ$  del instrumento en CUAT, manteniéndose las densidades con poca variación entre las horas de 7:00 a 11:00h. Cuando se realiza el análisis de los alrededores del instrumento se encontró que hay similitud en las características de los puntos de observación, ya que para el instrumento en UNAM en los ángulos de  $-70^\circ$  las observaciones son dominadas por edificios y parte de la reserva Ecológica del Pedregal hasta una extensión de 1.3km donde se encuentra la Avenida Insurgentes Sur y continua la extensión de la reserva ecológica por un 1km más.

La similitud en los resultados encontrados en estas densidades, además de las características en los puntos de observación, refuerzan el planteamiento del equilibrio entre la liberación y remoción del HCHO en la atmósfera, además de los mecanismos presentes para obtener un comportamiento similar.

Estos resultados contrastan con las densidades del ángulo de  $70^\circ$  de la estación UNAM que entre las 7:00h y 11:00h tienen las mayores concentraciones del día y están acorde con las

demás estaciones de la red. La diferencia radica en la cantidad medida, ya que mientras los otros instrumentos inician con un valor alrededor de  $7 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>, este instrumento inicia con densidades de  $2.2 \times 10^{17}$  molec/cm<sup>2</sup> que representa el valor de densidad promedio más alto encontrado en todos los instrumentos.

También debido al rango horario y el comportamiento en las densidades se propone como fuente principal a los automóviles, en el lado de los ángulos de 70° se encuentran principalmente casas y calles secundarias hasta aproximadamente 4km de distancia, donde se ubica la Avenida Calzada de Tlalpan, esta avenida representa una de las principales vías de ingreso a la ciudad desde la zona sur y también es considerada como una avenida con alto tráfico vehicular.

Todo el análisis anterior está respaldado por los valores promedio horario de CO reportados por las estaciones de la RAMA para los años 2013 y 2014 (SEDEMA-GDF, 2014 y SEDEMA-GDF, 2015), en donde las concentraciones comienzan a incrementarse a partir de las 6:00h hasta su máximo a las 9:00h y vuelven a disminuir hasta las 11:00h, punto donde se reduce el tráfico vehicular en varias zonas de la ciudad, el CO es uno de los principales gases emitidos por la combustión de los automóviles.

Para los instrumentos en ACAT y VALL los valores de densidad promedio por hora comienzan a incrementarse a partir de las 10:00h hasta alcanzar su punto máximo a las 17:00h, condición que se presenta en ambos ángulos de observación.

En el instrumento de la estación CUAT para el ángulo de observación de -70° las densidades comienzan a incrementarse a partir de las 12:00h hasta llegar a un valor máximo a las 17:00h, en el lado de observación de 70° los valores de densidad empiezan a elevarse a partir de las 9:00h y llegan a máximo a las 17:00h.

En la estación UNAM, en los ángulos de -70° las densidades aumentan progresivamente a partir de las 8:00h hasta llegar al valor máximo a las 16:00h y mantienen ese valor hasta las 17:00h, para las observaciones con un ángulo de 70° las densidades entre las 12:00h y 15:00h se mantienen en alrededor de  $6 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> para incrementarse hasta tener un valor máximo a las 17:00h.

Como se observa en todos los instrumentos a partir de una determinada hora las densidades comienzan a subir hasta llegar a una densidad máxima en las próximas horas que en todos los casos y todos los ángulos concuerda con las 17:00h, como reporta Lei et al., 2009 y García et al., 2006 a partir aproximadamente de las 10:00h las concentraciones de HCHO tiene su origen principalmente en la fotoquímica de la atmósfera incluso llegando a valores de concentración similares a los de las fuentes primarias.

En los resultados que se presentan, los instrumentos no hacen distinción de dónde proviene el HCHO medido, sin embargo, debido al incremento gradual de las densidades hasta las 17:00h se puede plantear la hipótesis de que los valores densidad medidos en los equipos MAX-DOAS sea una combinación de los dos tipos de fuente, ya que si bien durante del día y a partir de las 10:00h las fuentes secundarias dominan. Las fuentes primarias (principalmente automóviles en las avenidas) no dejan de emitir HCHO a la atmósfera, por

lo que es posible considerar que los valores de densidad registrados sea una suma de ambas fuentes, este planteamiento se ve reforzado porque como establece Lei et al., 2009 y García et al., 2006 el dominio de la fuentes secundarias es hasta aproximadamente las 18:00h donde una vez más la fuentes primarias vuelven a convertirse en las principales generadoras de HCHO.

En los resultados de los instrumentos encontramos un decremento en las densidades a partir de las 17:00h, esto podría significar que las fuentes secundarias comienzan su declive a esa hora sumado a que las fuentes primarias disminuyen y que la ventilación a esas horas de la tarde toma mayor importancia, por lo que las columnas bajan pero comienza a ser notable hasta las 18:00h.

Con los datos de densidad de columna inclinada se realizó una transformación a datos de columna vertical, a su vez esos datos fueron empleados junto con información de la capa de mezcla para obtener concentraciones en ppb, esta información es presentada en la tabla 8.6.

Para ambos ángulos de observación de las estaciones ACAT y VALL las concentraciones más altas se encuentran por la mañana con valores de 9-10ppb, estas concentraciones disminuyen en las siguientes horas hasta su mínimo a las 13:00h a valores entre 2-3ppb, después de esta hora las concentraciones nuevamente se incrementan y alcanzan valores de 4-6ppb a las 18:00h.

En el caso de la estación CUAT también sus mayores concentraciones se encuentran a las 7:00h pero comienzan con valores para el ángulo de  $-70^\circ$  de 15ppb y para el ángulo de  $70^\circ$  con 20ppb. En las horas subsecuentes las concentraciones disminuyen y alcanzan su valor mínimo a las 13:00h de 4ppb, después las concentraciones se incrementan de nuevo y llegan a un valor aproximado de 8ppb a las 18:00h.

La mayor concentración promedio encontrada fue en la estación UNAM, a las 7:00h con un valor promedio de 60ppb para los ángulos de  $70^\circ$ , mientras que para los ángulos de  $-70^\circ$  alcanzó los 14ppb. También en esta estación las concentraciones disminuyen hasta su mínimo a las 13:00h con valores de 6ppb, en horas posteriores se incrementan de nuevo hasta llegar a 10ppb a las 18:00h.

Las mayores concentraciones se encuentran a las 7:00h en todos los ángulos de observación de todos los instrumentos, esto como consecuencia de una capa de mezcla baja y una densidad de columna alta, aun cuando los valores de densidad no sean los más altos en la serie. A las 13:00h las concentraciones disminuyen hasta su valor mínimo, condición que también se repite en todos los ángulos de observación y en todos los instrumentos. Cuando la capa de mezcla se expande existe un efecto de disolución, produciendo un esparcimiento de las moléculas de HCHO y que la concentración baje. El hecho de que este efecto se produzca a las 13:00h, es porque en ese horario la capa de mezcla comienza a llegar a su máxima altura de 1800m.

Al utilizar la capa de mezcla para convertir las densidades de columna vertical a concentraciones se pudo comparar los resultados con lo obtenido por otros investigadores, se encontró que el comportamiento de las concentraciones fue consistente con lo reportado

por Báez et al., 2002; Grutter et al., 2005; García et al., 2006; Lei et al., 2009 y Volkamer et al., 2010.

Sin embargo, los datos de capa de mezcla es una primera aproximación para conocer el estado de las concentraciones de HCHO, ya que si bien se obtuvo el mismo comportamiento horario reportado por otros investigadores, aun existe diferencia respecto a las concentraciones presentadas en este trabajo, lo que puede deberse al tipo de instrumento y a los sitios de medición. Incluso se observó diferencia en datos reportados que emplean la técnica LP-DOAS (García et al., 2006; Lei et al., 2009 y Volkamer et al., 2010), ya que a pesar de utilizar la técnica DOAS su configuración y geometría de medición son diferentes además de que el sitio donde fue ubicado el equipo no se encuentra cerca de ningún instrumento desplegado.

Para el caso del análisis mensual las diferencias entre instrumentos se acentúa. En la estación ACAT en los ángulos de  $-80^\circ$  de enero a marzo las densidades no tiene una variación marcada, sino hasta el periodo de abril - mayo donde se registraron los mayores valores de densidad. En cambio para los ángulos de  $80^\circ$  el periodo con mayores concentraciones es de marzo a junio, aunque el mes de enero inicia con un valor de densidad semejante al del ángulo de  $-80^\circ$ . En promedio para todos los meses los valores de densidad de los ángulos de  $80^\circ$  son mayores a los valores de los ángulos de  $-80^\circ$  excepto para el mes de febrero. En base solo al conocimiento que hay de la zona y al alcance de observación del instrumento, esta diferencia entre valores puede ser debido a que en los ángulos de  $80^\circ$  se observa hacia una de las principales vías de la ciudad que posee alto tráfico vehicular.

En el instrumento de la estación de VALL también existe diferencia entre sus puntos de observación. En los ángulos de  $-80^\circ$  los valores de densidad promedio se mantienen similares entre los meses enero y febrero, a partir de marzo y hasta el mes de mayo se presentan los valores de densidad más altos, para decaer en los meses de junio y julio. Este comportamiento es diferente en los ángulos a  $80^\circ$  ya que los valores más altos promedio de densidad están en los primeros tres meses (enero-marzo) para disminuir en los meses de abril-julio que es donde se alcanza el valor mínimo. En este instrumento también se encontró que los valores promedio de densidad del lado de los ángulos de  $80^\circ$  son mayores a los del ángulo de  $-80^\circ$ . Como se mencionó anteriormente, una de las diferencias es que el lado de los ángulos de  $80^\circ$  apunta en dirección a una de las vías conocidas por tener también alta carga vehicular.

La estación UNAM en los ángulos a  $-70^\circ$  las densidades presentan dos meses con los valores más altos (mayo y julio) y los meses con las densidades más bajas agosto-octubre. Para los ángulos a  $70^\circ$  el valor más alto de densidad es en julio aunque posee otro valor alto en la serie que se presenta en marzo los valores más bajos se encuentran de agosto a noviembre. Los valores promedio de densidad del lado de los ángulos de  $70^\circ$  son más altos que los valores promedio de densidad del lado de  $-70^\circ$ . En este instrumento la diferencia entres ambos lados de observación es marcada porque del lado de  $-70^\circ$  se encuentra la reserva ecológica del Pedregal y del lado de  $70^\circ$  hay principalmente casas y avenidas una de ellas también posee mucho tráfico vehicular.

Para el caso de CUAT en los ángulos a  $-70^\circ$ , en los meses de marzo a junio se observó poca variación en las densidades, existe un decaimiento en los valores de densidad durante julio y agosto llegando a su valor mínimo. Para el periodo de octubre a diciembre se observa el valor más alto en la serie que corresponde al último mes. En los ángulos de  $70^\circ$  el valor máximo de densidad se obtuvo en marzo y el mínimo en julio, alrededor del instrumento del lado de  $-70^\circ$  esta la carretera federal México – Querétaro y del lado de  $70^\circ$  esta la vía principal para la región de Teoloyucan.

En los años 2013 y 2014 el periodo de lluvias en la Ciudad de México se presentó de mayo a octubre, en promedio el mes junio fue el mes con mas lluvia reportada (SEDEMA-GDF, 2014) y (SEDEMA-GDF, 2015) en 13 estaciones durante el 2013 y 10 estaciones durante el 2014. Se comparó los registros de lluvia con los valores de columna obtenidos en cada estación. Se encontró que durante el periodo de lluvia los valores de columna disminuyen en todas las estaciones y para ambas direcciones de observación. El mes de junio marca el inicio donde decrecen los valores de columna y concuerda con el dato anterior en donde el mes de junio se registró más lluvia.

Existe evidencia reportada por Báez et al, 1993; 1999 y 2008 de la capacidad de la lluvia para remover el HCHO de la atmósfera. Los valores de densidad más bajos se observan hasta el mes de octubre por lo que es coherente con los registros de lluvia de los años 2013-2014 para todos los instrumentos. Se observó que para el mes de julio en la estación UNAM los valores de columna se encuentran entre los máximos de la estación, lo cual puede ser explicado debido a la baja cantidad de datos utilizados para el valor promedio de densidad y también al horario donde se registraron los datos.

Si se observa el valor de densidad reportado en la serie de tiempo de la estación UNAM figura 8.6, el error estándar reportado es grande en comparación con los demás valores, esto quiere decir que se utilizó una poca cantidad de datos para la construcción de la densidad reportada. Otro factor que afecta al valor reportado en la serie es, la cantidad de datos disponibles entre las 7:00h y 12:00h, que corresponde al horario donde se registran los mayores valores de densidad. El horario donde se registró más lluvia para los años 2013 y 2014 fue entre las 14:00h y las 19:00h. Por lo tanto una combinación de los anteriores factores podría explicar el incremento del valor de densidad. Estas condiciones se pueden encontrar en otros puntos de observación de otras estaciones como: el valor correspondiente al mes de junio de la estación ACAT, en ambos lados de observación y el dato de densidad del mes de agosto del ángulo de  $70^\circ$  de la estación CUAT.

También se observó que en el periodo entre marzo y abril se registraron los valores máximos de densidad en todas las estaciones.

Para la estaciones ACAT y VALL se encontró que el valor mínimo de densidad es de aproximadamente  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>. Los valores más bajos de densidad se encuentran en la estación CUAT de  $4 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup> y finalmente los valores de densidad más altos de todas las estaciones los tiene la estación UNAM con  $1.1 \times 10^{17}$  molec/cm<sup>2</sup>.

A diferencia de los otros instrumentos para la estación CUAT no hay datos de lluvia que puedan utilizarse ya que los datos provienen principalmente del área de la Ciudad de

México, sin embargo, se observó una disminución en los valores de densidad en el mismo periodo de lluvias de los años 2013-2014.

Esta primera exploración del comportamiento mensual de los datos mostró las diferencias entre las direcciones de observación y la ubicación de los instrumentos. Debido a la variación que existe entre zonas de despliegue y las condiciones climáticas propias que rigen en cada área, se estableció una primera comparación con datos de lluvia, que arrojó coincidencias para los meses de junio a octubre en todas las estaciones.

Con el conocimiento acerca de las regiones en donde se ubican los instrumentos sólo se pudo plantear la hipótesis de que los valores altos registrados en cada lado del instrumento se deben a que principalmente están apuntando hacia una avenida con importante carga de automóviles. Por lo que estos planteamientos nos conducen a pensar que es necesario recabar más información de cada región como variables meteorológicas y de otros gases que puedan ser comparados con los datos de densidad de HCHO y establecer con más precisión el comportamiento observado a lo largo de los meses.

Para el comportamiento mensual de las concentraciones mostradas en la tabla 8.6, se encontró que el periodo entre marzo-abril presentan los mayores niveles de concentración de HCHO en los instrumentos, excepto para el ángulo de  $-70^\circ$  del instrumento en UNAM y el ángulo de  $-70^\circ$  del instrumento en CUAT en donde su mayor concentración se presenta en diciembre. Para estas dos direcciones de observación se tiene en común que ambos miran hacia una zona donde hay una extensión de vegetación y por lo tanto bajas emisiones primarias de HCHO.

En el caso de las estaciones VALL y ACAT después de sus respectivos máximos mensuales comienza un descenso hacia los meses de junio y julio cuando alcanzan sus mínimos. También se observó un comportamiento mensual similar entre el ángulo de observación de  $80^\circ$  de la estación ACAT y el ángulo de observación de  $-80^\circ$  de la estación VALL esto debido a que esos ángulos de observación miran hacia el mismo sitio.

También se observó una disminución de las concentraciones de HCHO durante los meses de junio y octubre, esto como consecuencia de la disminución de los valores de densidad en este periodo y a la mayor altura de la capa de mezcla favoreciendo una mayor disolución en ese mismo periodo. Estas características concuerdan con lo observado en los datos ya que el periodo donde se presenta un mayor número de inversiones térmicas es el periodo invernal noviembre -febrero donde las capas de mezcla son más bajas (SEDEMA-GDF, 2014).

## 9.-Conclusiones

De los 6 equipos MAX-DOAS que se construyeron en el laboratorio de Espectroscopía del Centro de Ciencias de la Atmósfera, 4 instrumentos fueron desplegados en la ZMVM formando la primera red de instrumentos basada en esta técnica en México. Los instrumentos MAX-DOAS tienen la capacidad de detectar diferentes gases en la región de longitud de onda 286-510nm entre los que destacan el formaldehído, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre.

Se realizaron varios ajustes y mantenimientos a los instrumentos a largo de los tres primeros años de este trabajo de investigación, siendo los dos primeros años en los que más ajustes se realizaron sobre todo en la fabricación de las tarjetas electrónicas, diseño, montaje e instalación de los equipos. Esto se ve reflejado en la cantidad de mediciones obtenidas por cada instrumento. Durante el último año se aplicaron diferentes filtros con el lenguaje de programación Python v.2.7 para mejorar el control de calidad de las mediciones y también para mejorar la cantidad de mediciones obtenidas.

La red de instrumentos sigue actualmente en operación con excepción de eventuales mantenimientos. Los resultados que se presentan pertenecen a los primeros años de funcionamiento de la red de 2012-2014, a partir del 2015 se realizaron cambios en las mediciones agregando mas ángulos al ciclo de mediciones, otro espectro de referencia y la utilización del espectro oscuro en el análisis, pero esos datos no son incluidos en este trabajo.

Se realizó exitosamente la recuperación de densidades de columna inclinada de 6,294 240 espectros medidos con los instrumentos MAX-DOAS.

Además de la caracterización de la recuperación, se automatizó el proceso de obtención de las densidades con ayuda de del software QDOAS, para el rango de longitud de onda de 335-357nm, que corresponde a la ventana espectral donde se analiza el HCHO.

Los resultados presentados en este trabajo representan los primeros datos de concentraciones de HCHO obtenidos en México con la técnica MAX-DOAS. Con los valores obtenidos se estableció el comportamiento horario de las densidades de HCHO en diferentes partes de la ZMVM y son mostradas en las diferentes gráficas presentadas.

Con base al cálculo de la distancia máxima de alcance del instrumento y a los datos de densidad, se pudo establecer una primera hipótesis que explica el comportamiento observado mismo que fue similar a lo reportado antes por otros investigadores. Para el caso del comportamiento promedio mensual se encontró que los valores más bajos corresponden a la época de lluvia, sin embargo, es necesario recabar más información para hacer un análisis con mayor detalle, aunque también se hace énfasis en las principales diferencias encontradas con respecto a estudios previos como es el tipo de instrumento, geometría de observación y localización de los mismos.

Otro factor que también puede influir en los resultados es la estimación de las concentraciones de superficie a partir de alturas de capa de mezcla. Las densidades de columna vertical fueron convertidas con los valores promedio obtenidos de un solo sitio de medición, el de la estación UNAM pues no hay mediciones de este parámetro en los otros sitios. Para los resultados presentados aquí hacemos la consideración de que la capa es igual en todos los sitios de medición, lo cual puede resultar en variaciones en las incertidumbres en las concentraciones reportadas.

Hace falta mencionar que estos resultados consideran un sólo ángulo de observación de los 36 diferentes medidos con los instrumentos por lo que no se explota toda la capacidad de los instrumentos en este primer estudio.

Otro punto a considerar es que las transformaciones de densidad de columna inclinada a vertical fueron realizadas con una aproximación geométrica. El análisis de los resultados nos condujo a que es necesario realizar una aproximación considerando más factores como albedo, posición del sol, distribución vertical de aerosoles, entre otros. Este análisis utilizando los otros ángulos del instrumento es necesario para establecer de manera más precisa las alturas en las que son esparcidos los fotones y la contribución de cada capa en la que se realiza la absorción de estos fotones para así poder aproximar el perfil de concentración del formaldehído.

El siguiente paso a realizar es mejorar la obtención de las columnas verticales a través de la implementación de modelo de transferencia radiativa, lo cual brindará mayor confianza en las concentraciones obtenidas a partir de datos de MAX-DOAS.

Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo presentan evidencia del potencial que tienen los datos que genera esta red para hacer la estimación de las concentraciones de diferentes gases objetivo alrededor del instrumento. Además, los datos de la red MAX-DOAS pueden ser usados para hacer comparaciones con observaciones desde plataformas satelitales, ya que se cuenta con mediciones continuas en todo el planeta y en diferentes épocas del año, pudiéndose realizar estudios de ciclos y de distribución espacial de HCHO y de otros gases.

Otro aspecto importante es que los datos generados en esta red puedan ser usados y probados como parámetros de entrada en diferentes modelos químicos y de calidad del aire, los cuales sirven para entender mejor el comportamiento de los diferentes procesos en la dinámica atmósfera.

## Bibliografía

Abraira, V. (2002). Desviación estándar y error estándar. *Sociedad Española de Médicos de Atención Primaria-Medicina de Familia*, 28(11): 621-623. doi: 10.1016/S1138-3593(02)74138-5.

AE (Alberta Environment). (2006). *Assessment report on formaldehyde for developing ambient air quality objectives*. Alberta Environment, Air Policy Branch, Edmonton, Canada, February 2006.

Andraca-Ayala, G. & Ruiz-Suárez, L. G. (2005). Partitioning of formaldehyde between gas phase and particles (PM<sub>2.5</sub>) in México City. *Atmósfera*, 18(3), 189-203.

Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J. and Troe J. (2006). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry Physics*, 6, 3625–4055.

Báez A.P., Belmont R. D., González O. G. & Rosas I. P. (1989). Formaldehyde Levels in Air and Wet Precipitation at Mexico City, Mexico. *Environmental Pollution*, 62, 153-169.

Báez A.P., Padilla H., Torres M.C. & Belmont R. (1993). Scavenging of atmospheric formaldehyde by wet precipitation. *Environmental Pollution*, 79, 271-275.

Báez A.P., Belmont R. D. & Padilla H. (1995). Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City. *Environmental Pollution*, 89, (2), pp. 163-167.

Báez A.P., Padilla H., Torres M.C. & Belmont R. (2000). Ambient levels of carbonyls in Mexico City. *Atmósfera*, 13, pp. 121-131.

Báez A.P., Torres M.C., García R. & Padilla H. (2002). Carbonyls in the metropolitan area of Mexico City: calculation of the total photolytic rate constants  $K_p(S^{-1})$  and photolytic lifetime ( $\tau$ ) of ambient formaldehyde and acetaldehyde. *Environmental Science and Pollution Research*, 9(4), 230-233.

Báez A.P., Padilla H., García R., Torres M.C., Rosas I. & Belmont R. (2003). Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico. *The Science of the Total Environment*, 302, 211–226.

Báez A.P., Torres M.C., García R., Padilla H. & Belmont R. (2008). Measurement of carbonyls in three urban zones of the Mexico city metropolitan area and one rural zone. *The Open Atmospheric Science Journal*, 2, 61-67.

Basaldud, R. (2007). *Determinación de emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en fuentes puntuales por espectroscopía pasiva de radiación UV/visible*. (Tesis inedita de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Burrows J. P., Richter, A., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Voigt, S. & Orphal, J. (1999). Atmospheric remote sensing reference data from GOME-2. Temperature dependent absorption cross sections of O<sub>3</sub> in the 231-794 nm range. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 61, 509-517.

CAM (Comisión Ambiental Metropolitana), (2011). *Programa para mejorar la calidad del aire de la zona metropolitana del valle de México 2010-2020*. México, DF: Comisión Ambiental Metropolitana.

Carlson D., Donohoue, D., Platt, U., & Simpson, W.R. (2010). A low power automated MAX-DOAS instrument for the Arctic and other remote unmanned locations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 429-439.

Cerón-Bretón, J. B., Padilla, H., Belmont, R., Torres, M. C., Moya, M. & Báez, P. (2004). Measurements of C1-C4 carbonyls at forest regions in México. *Atmósfera*, 103-125.

Chance, K. & Kurucz, R. L. (2010). An improved high-resolution solar reference spectrum for earth's atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(9):1289-1295.

Coburn S., Dix, B., Sinreich, R. & Volkamer, R. (2011). The CU ground MAX-DOAS instrument: characterization of RMS noise limitations and first measurements near Pensacola, FL of BrO, IO, and CHOCHO. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 2421-2439.

Correa, A. (2009). *Contaminantes atmosféricos en la zona metropolitana de la Ciudad de México*. Mexico, DF.: Dirección de publicaciones del IPN.

Danckert T., Fayt, C., Van Roozendael, M., De Smedt, I., Letocart, V., Merlaud, A. & Pinardi, G. (2013). *QDOAS, Software user manual*. Belgian Institute for Space Aeronomy, Uccle, Belgium.

De Jesús, E. (2003). Orbitales y enlaces químicos. *Enlace químico y estructura de la materia* (pp.54-64).Alcalá, España. Recuperado de: <http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM.htm>

ESA (European Space Agency). *All about ESA, 2010*. European Space Agency: An ESA Communications Production. Recuperado de <http://www.esa.int/esaCP/index.htm>.

FIMEVIC (2001). *Problemas de Movilidad en la Ciudad de Mexico*, 2016. De Fideicomiso para el Mejoramiento de las Vias de Comunicacion del DF. Available in: <http://www.fimevic.df.gob.mx/problemas/1diagnostico.htm>.

Galle B., Johansson, M., Rivera, C., Zhang, Y., Kihlman, M., Kern, C., Lehmann, T., Platt, U., Arellano, S. & Hidalgo, S. (2010). Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC). A global network for volcanic gas monitoring: Network layout and instrument description. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 115. doi: 10.1029/2009JD011823.

Galle B., Oppenheimer, C., Geyer, A., McGonigle, A.J.S., Edmonds, M. & Horrocks, L. (2002). A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO<sub>2</sub> fluxes: a new tool for volcano surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 119, 241-254.

García-Reynoso, J. A., Grutter, M. & Cintora-Juaréz, D. (2007). Evaluación del riesgo por contaminantes criterio y formaldehído en la ciudad de México. *Revista internacional de contaminación Ambiental*, 23(4), 169-175.

Garcia, A. R., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Samuelson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Herndon, S. C. & Kolb, C. E. (2006). Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers. *Atmospheric Chemistry Physics*, 6, 4545–4557.

Grainger, J. F. & Ring, J. (1962). Anomalous fraunhofer line profiles. *Nature*, 193(4817).

Grutter, M. & Flores, E. (2004). Air pollution monitoring with two optical remote sensing techniques in Mexico City. *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere IX*, 5571, 357-363.

- Grutter, M., Flores, E., Andraca-Ayala, G. & Báez, A. (2005). Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. *Atmospheric Environment*, 39, 1027–1034.
- Hecht, E. (2000). Los sistemas ópticos. En Isabel Capella (Ed.), *Óptica* (pp. 222-224). Madrid, España: Addison Wesley.
- Hermans, C., Vandaele, A.C., Carleer, M., Fally, S., Colin, R., Jenouvrier, A., Coquart, B. & M. F. M. (1999). Absorption cross-sections of atmospheric constituents: NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O. *Environmental Science and Pollution Research*, 6, 151-158.
- Herndon S.C., Jayne J.T., Zahniser M.S, Worsnop D.R., Knighton B., Alwine E., Lamb B.K., Zavala M., Nelson D.D., McManus J.B., Shorter J.H., Canagaratna M.R., Onasch T.B. & Kolb C.E.(2005). Characterization of urban pollutant emission fluxes and ambient concentration distributions using a mobile laboratory with rapid response instrumentation. *Faraday Discussions*, 130, 327–339.
- Hönninger, G., Bobrowski, N., Palenque, E.R., Torrez, R. & Platt, U. (2004a). Reactive bromine and sulfur emissions at salar de Uyuni, Bolivia. *Geophysical Research Letters*, 31. doi: 10.1029/2003GL018818.
- Hönninger, G., von Friedeburg, C. & Platt, U. (2004b). Multi axis differential optical absorption spectroscopy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 231-254.
- Jazcilevich, A. D., García, A.D., & Ruiz-Suárez, L.G. (2003). A study of air flow patterns affecting pollutant concentrations in the Central Region of Mexico. *Atmospheric Environment*, 37, 183-193.
- Johansson M., Rivera C., Foy B., Lei W., Song J., Zhang Y., Galle B. & Molina L.T. (2009). Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of NO<sub>2</sub> and HCHO from Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5647–5653.
- Lei, W., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Molina, M. J. & Molina, L. T. (2009). Impact of primary formaldehyde on air pollution in the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry Physics*, 9, 2607–2618.
- Lezama, J., Favela, R., Galindo, L., Ibararán, M., Sánchez, S., Molina, L., Molina, M., Connors, S. & Bremauntz, A. (2002). Forces driving pollutant emissions in MCMA. En Molina, L. and Molina, M. (Eds), *Air Quality in the Mexico Megacity* (pp. 61-104). Netherlands: Springer.

Lide, D.R. (Ed.). 2010. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90<sup>th</sup> Edition*. CRC Press, Boca Raton, FL.

Liu, Y., Paciorek, C. J. & Koutrakis, P. (2009). Estimating regional spatial and temporal variability of PM<sub>2.5</sub> concentrations using satellite data, meteorology and land use information. *Environmental Health Perspectives*, 6(117), 886-892.

Löndahl, J., Swietlicki, E., Lindgren, E., & Loft, S. (2010). Aerosol exposure versus aerosol cooling of climate: what is the optimal emission reduction strategy for human health?. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 9441–9449.

MADS (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible). (2003). *Formaldehído HCHO*. Recuperado de <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Guia15.pdf>.

Meller R. & Moortgat, G.K. (2000). Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 K and 323 K in the wavelength range 225-375 nm. *Journal of Geophysical Research*, 105, 7089-7101.

Molina L.T. & Molina M.J. (2006). Improving Air Quality in Megacities: Mexico City Case Study. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1023, 142-158.

NTP (National Toxicology Program). (2011). *Report on Carcinogens*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Twelfth Edition, Research Triangle Park, NC, June 2011.

OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment). (2001). *Prioritization of Toxic Air Contaminants under the Children's Environmental Health Protection Act*. Secretary for Environmental Protection, California Environmental Protection Agency, Oakland, California, October 2001.

Ortega, I., Koenig T., Sinreich, R. & Thomson, D. (2014). The CU 2-dimensional MAX-DOAS instrument – Part 1: Retrieval of NO<sub>2</sub> in 3 dimensions and azimuth dependent OVOC ratios AMTD. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 7, 11653–11709.

Perner, D., Ehhalt, D.H., Patz, H.W., Platt U., Röth, E.P. & Volz, A. (1976). OH Radicals in the lower troposphere. *Geophysical Research Letters*, 3, 466-468.

Platt, U. & Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlín: Springer.

Pope, C.A., & Dockery, D.W. (2006), Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, 709-742.

Requeña, A. & Zúñiga J. (2004). Cuantización de la materia. En Capella, I. and Caicoya, M. (Ed.), *Espectroscopía* (pp. 1-25). Madrid, España: Pearson Prentice Hall.

SEDEMA-GDF (2013). *Inventario de emisiones contaminantes y de efecto invernadero. Zona Metropolitana del Valle de México*. Gobierno del Distrito Federal: Secretaria de Medio Ambiente. Recuperado de: <http://www.aire.df.gob.mx>.

SEDEMA-GDF (2014). *Calidad del aire en la Ciudad de México informe 2013*. México, DF: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico.

SEDEMA-GDF (2015). *Calidad del aire en la Ciudad de México informe 2014*. México, DF: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico.

Sinreich R., Frie, U., Wagner, W. & Platt, U. (2005). Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) of gas and aerosol distributions. *Faraday Discussions*, 130, 153-164.

Stavrou, T., Müller, J.F., De Smedt, I., Van Roozendael, M., van der Werf, G. R., Giglio, L., & Guenther, A. (2009). Evaluating the performance of pyrogenic and biogenic emission inventories against one decade of space-based formaldehyde columns. *Atmospheric Chemistry Physics*, 9, 1037–1060.

USEPA (Environmental Protection Agency) (2006). *Formaldehyde (TEACH Chemical Summary)*. United States Washington DC: U.S. Office of research and development.

USEPA (Environmental Protection Agency). (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. United States, Cincinnati, OH, Office of research and development.

Van Roozendael, M., Soebijanta, V., Fayt, C. & Lambert, J. (2002). Investigation of doas issues affecting the accuracy of the GDP version 3.0 total ozone product. In ERS-2 GOME GDP 3.0 *Implementation and Delta Validation*.

Vandaele A. C., Hermans, C., Simon, P.C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Merienne, M.F., Jenou-vrier, A. & Coquart, B. (1998). Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-section

from 42 000  $\text{cm}^{-1}$  to 10 000  $\text{cm}^{-1}$  (238-1000 nm) at 220 K and 294 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 59, 171-184.

Volkamer, R., Sheehy, P., Molina, L.T. & Molina, M.J. (2010). Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 1: A radical source perspective. *Atmospheric Chemistry Physics*, 10, 6969–6991. doi: 10.5194/acp-10-6969-2010.

Wallace, J. M. & Hobbs, P. V. (2006). The earth system. En Dmowska, R., Hartmann, D. and Rossby, H. T (Eds), *Atmospheric Science* (pp. 25-61). San Diego, CA: ELSEVIER.

WHO (World Health Organization). (2000). *Air Quality Guidelines for Europe*, 2nd Edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO (World Health Organization). (2002). *Formaldehyde. Concise International Chemical Assessment Document Vol: 40*. Geneva: World Health Organization.

WHO (World Health Organization). (2014). Burden of disease from ambient air pollution for 2012. Geneva: World Health Organization. Recuperado de: [http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/databases/burden\\_disease/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/burden_disease/en/)

WHO-IARC (World Health Organization) (2006). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans vol. 88*. (Summary of Data Reported and Evaluation). Lyon, Francia: International Agency for Research on Cancer. Recuperado de: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88.pdf>

Wilmouth, D.M., Hanisco, T.F., Donahue, N.M., & Anderson, J.G. (1999). Fourier transforms ultraviolet spectroscopy of the  $a_{2n3/2}-x_{2n3/2}$  transition of BrO. *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 89358945.

## ANEXO A

Para convertir las densidades de columna inclinada a densidades de columna vertical se utilizó una conversión geométrica. Se forma un triángulo en donde se considera como la hipotenusa el valor de la densidad de la columna inclinada como se muestra en la figura A1, otro dato que conocemos es la medida del ángulo que se forma de la posición del cenit ( $0^\circ$ ) a la posición del telescopio, con esto datos podemos transformar la columna inclinada a su correspondiente vertical a través de la ecuación A1.

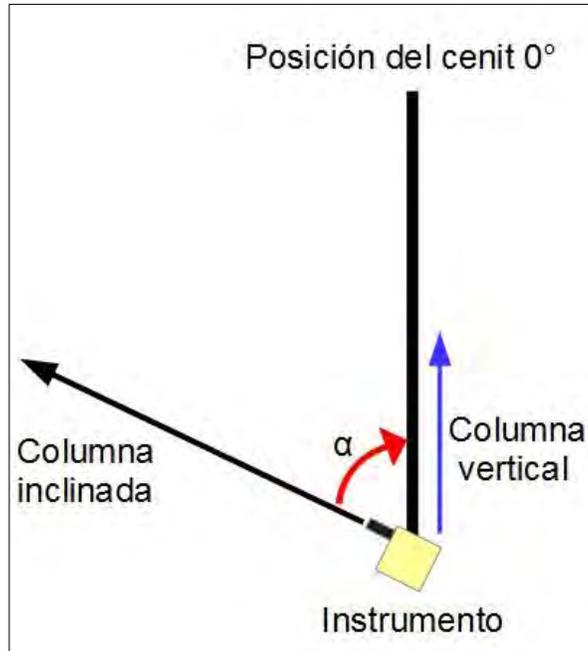


Figura A1. Consideraciones geométricas para realizar la conversión de columna inclinada a vertical.  
Fuente: elaboración propia.

$$col_v = col_i \times \cos(\alpha) \quad (A1)$$

Donde:

$col_v$ : es la densidad de columna vertical;

$col_i$ : es la densidad de columna inclinada;

$\alpha$ : es el ángulo medido entre el cenit y el telescopio o en nuestro caso el ángulo de medición.

Todos los datos de columna inclinada son transformados con esta ecuación también se consideró que hay dos tipos de ángulos en los datos los de  $70^\circ$  y los de  $80^\circ$ , por lo que cada conjunto de datos fue convertido con su respectivo factor, después los datos son promediados para generar el dato de columna vertical.

## ANEXO B

Para obtener la concentración de HCHO en partes por billón se utilizaron diferentes conversiones y datos.

Primero se convirtieron los datos de altura de la capa de mezcla de metros a centímetros por medio de la ecuación B1.

$$Altura_{capa}(m) \times 100 = Altura_{capa}(cm) \quad (B1)$$

Con el resultado obtenido se puede calcular la concentración de HCHO a partir de la densidad medida por el instrumento a través de la ecuación B2.

$$\frac{VCD's(molec/cm^2)}{Altura_{capa}(cm)} = Concentración\ HCHO(molec/cm^3) \quad (B2)$$

Para conocer la concentración de HCHO respecto a una cantidad de moléculas de aire a una presión y temperatura determinadas se obtiene primero la concentración de moléculas de aire, para ello se utilizó la ecuación de los gases ideales con la variante en los parámetros de la constante de Boltzmann y número de moléculas que se muestra en la ecuación B3:

$$PV = nRT = NkT \quad (B3)$$

donde:

$P$  es la presión,

$V$  es el volumen,

$n$  es el número de moles,

$R$  es la constante universal de los gases,

$T$  es la temperatura,

$N$  es el número de moléculas de gas y

$k$  es la constante de Boltzmann.

Acomodando la ecuación B3 y sustituyendo los datos de presión (77974 Pa) y temperatura (16.8 °C) promedio para la Ciudad de México, obtenemos la nueva ecuación B4.

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{77974\ Pa}{(1.38066 \times 10^{-23}\ J/^\circ k) \times (273.15 + 16.8)^\circ k} = 1.95 \times 10^{25}\ molec/m^3 = 1.95 \times 10^{19}\ molec/cm^3 \quad (B4)$$

Como resultado de la ecuación B4 tenemos la cantidad de moléculas por  $\text{cm}^3$  de aire que tenemos a la temperatura y presión promedio de la Ciudad de México, esta información se emplea para calcular las partes por billón de HCHO, realizando una razón entre los resultados de la ecuación B2 y la ecuación B4 podemos obtener la concentración de HCHO en partes-por-billón, como se muestra en la ecuación B5.

$$ppb = \frac{\text{Concentracion HCHO}(\text{molec/cm}^3)}{1.95 \times 10^{19}(\text{molec/cm}^3)} \quad (\text{B5})$$

Este procedimiento se realiza para cada uno de los datos de columna vertical de los diferentes instrumentos desplegados.