



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA VARIABILIDAD TEMPORAL Y
ESPACIAL DEL AMONÍACO EN EL CENTRO DE
MÉXICO.

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

PRESENTA:
Q. BEATRIZ ADRIANA HERRERA GUTIÉRREZ

TUTOR: DR. MICHEL GRUTTER DE LA MORA
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Wolfgang Stremme

Vocal: Dra. Dara Salcedo González

Vocal: Dra. Águeda Elena Ceniceros Gómez

Vocal: Dr. César Augusto Guarín Durán

Secretario: Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas

Lugar donde se desarrolló el tema:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Michel Grutter de la Mora

SUSTENTANTE:

Beatriz Adriana Herrera Gutiérrez

Agradecimientos

Gracias al Grupo de Espectroscopia y Percepción Remota del Centro de Ciencias de la Atmósfera, especialmente a mi tutor el Dr. Michel Grutter de la Mora, al Dr. Wolfgang Stremme, al Dr. Alex Bezanilla y a todos mis compañeros por todo su apoyo y paciencia. A Enrico Dammers por sus consejos, al Dr. Cristof Petri por su ayuda en la alineación del Vertex y a la Dra. Christina Siebe por el apoyo para facilitar la visita a la zona de Texcoco.

Gracias a la UNAM y al Posgrado de Ciencias Químicas por todas las oportunidades brindadas y por su apoyo para poder asistir a la AGU. Gracias a CONACYT por la beca otorgada, número de becario: 619955 y CVU: 665043.

Gracias a todos los sinodales por sus comentarios que me ayudaron a mejorar este trabajo.

Se agradece al taller de instrumentación, en particular los ingenieros M.A. Robles, W. Gutiérrez y M. García, por su participación en la construcción del rastreador solar del instrumento.

A la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) de la UNAM y

su cuerpo técnico (Eugenia González-Catillo, Delibes Flores, Omar Lopez, Ángel Bautista y Basilio Sánchez) se les agradece por el apoyo de poner a disposición una rica gama de datos atmosféricos.

La realización de este trabajo fue posible gracias al financiamiento de los proyectos Conacyt-AEM (275239), Conacyt-ANR (290589) y DGAPA-PAPIIT (107417 y 111418).

Gracias a todas las personas que creyeron en mí, a mis amigos Alison, Biaanni, Rigo, Pancho..., a mi familia y a Víctor que me apoyaron y siempre estuvieron ahí cuando los necesité, a mi Huesos y Hansel, los quiero.

Dedicado a mis padres y a mí.

¡Gracias!

Declaración de autenticidad

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

Q. Beatriz Adriana Herrera Gutiérrez . Ciudad de México, Marzo 2019

Resumen

El amoníaco (NH_3) es el compuesto alcalino más abundante en la atmósfera, por ello tiene varias consecuencias sobre el ambiente, la salud humana y el forzamiento radiativo. Sin embargo, en la Ciudad de México existen pocos estudios sobre el NH_3 (1, 2, 3, 4, 5). El propósito de este trabajo es determinar la variabilidad del amoníaco atmosférico sobre la Ciudad de México por medio de mediciones con FTIR de absorción solar obtenidas en dos observatorios atmosféricos diferentes, uno urbano y el otro rural, y a partir de productos satelitales obtenidos del Interferómetro Infrarrojo de Sondeo Atmosférico (IASI, por sus siglas en inglés). Las columnas totales de amoníaco se recuperaron de los espectros FTIR utilizando el código de recuperación PROFFIT9 y se encuentran entre 1×10^{14} y 2×10^{16} moléculas de NH_3 / cm^2 . La variabilidad diurna del amoníaco es diferente en ambas estaciones y muestra una fuerte influencia de las fuentes urbanas circundantes, como son las emisiones vehiculares y de área. Se observó que la evolución de la capa límite y la temperatura desempeñan un papel importante en los patrones estacionales y diurnos registrados. A pesar de que la estación urbana registra las columnas verticales de mayor magnitud, los ciclos anuales para ambas estaciones son similares, mostrando concentraciones de amoníaco con valores más altos en los meses cálidos (abril, mayo). Las observaciones de IASI subestiman en general las columnas totales de amoníaco, pero siguen una variabilidad temporal similar

a la obtenida desde la superficie terrestre. Fuentes importantes de amoníaco de posible origen agrícola y residuos orgánicos fueron identificadas al noreste de la ciudad.

Abstract

Ammonia (NH_3) is the most abundant alkaline compound in the atmosphere with several consequences over the environment, human health and the radiative forcing. However, there are only a few studies in Mexico City about NH_3 (1, 2, 3, 4, 5). The purpose of this work is to determine the variability of atmospheric ammonia over Mexico City by means of solar absorption ground-based FTIR observations from two different atmospheric observatories (urban and rural) and from satellite products obtained from the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI). Total columns of ammonia were retrieved from FTIR spectra between 1×10^{14} and 2×10^{16} NH_3 molecules/ cm^2 using the PROFFIT9 retrieval code. The diurnal variability of ammonia is different in both stations and shows a strong influence of the surrounding urban sources, as vehicular emissions and other area sources. The evolution of the boundary layer and the temperature play a significant role in the recorded seasonal and diurnal patterns. Although the vertical columns are much higher in the urban station, the annual cycles recorded are similar for both stations, showing highest values in the warm months like april and may. The IASI observations are generally underestimating the ammonia total columns, but follow a similar temporal variability. There were identified important sources of ammonia at the northeast part of the city probably from agricultural origin and organic residues.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XVIII
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Motivación	4
1.3. Hipótesis	4
1.4. Contribuciones	5
1.5. Congresos y carteles	5
2. Marco teórico	7
2.1. El Amoníaco en la atmósfera terrestre	7
2.1.1. La molécula de amoníaco	7
2.1.2. La atmósfera terrestre	9
2.2. Percepción remota de amoníaco atmosférico	22
2.2.1. Transferencia radiativa en la atmósfera	25
2.2.2. Espectroscopia FTIR	27
2.2.3. Mediciones Satélitales	30
3. Instrumentación	34

ÍNDICE GENERAL

3.1. Estación UNAM	34
3.2. Estación Altzomoni	38
3.3. Procedimiento de medición	39
4. Análisis de espectros	42
4.1. Algoritmo de recuperación	42
4.1.1. Proffit	45
4.1.2. IASI	47
5. Resultados y análisis	50
5.1. Mediciones con FTIR de absorción solar	51
5.1.1. Columnas de NH ₃ en la UNAM	51
5.1.2. Columnas de NH ₃ en Altzomoni	52
5.1.3. Variabilidad en las columnas de NH ₃	56
5.2. Meteorología	64
5.2.1. Estación UNAM	64
5.2.2. Estación ALTZ	72
5.3. Comparación entre estaciones FTIR	80
5.4. Observaciones satelitales del NH ₃	84
5.5. Comparación entre observaciones de superficie y satelitales	92
6. Conclusiones	103
A. Alineación Vertex	106
B. Comparación entre estrategias de recuperación	111
C. Mapas Ciudad de México	114
Bibliografía	117

Índice de figuras

2.1. Orbitales atómicos y estructura del amoníaco (3).	8
2.2. Principales modos de vibración para la molécula de amoníaco. (6)	9
2.3. Capas de la atmósfera según la variación de la altura y la temperatura, tomado de la referencia (7).	10
2.4. Desarrollo diurno bimestral de la capa de mezcla sobre Ciudad Universitaria en la Ciudad de México (8).	12
2.5. Ciclo del nitrógeno. (9)	13
2.6. Distribución espacial de las emisiones de amoníaco CDMX 2016 (10)	19
2.7. Perfil diurno promedio de amoníaco y ácido nítrico en partes por billón	20
2.8. Distribución global de las emisiones de amoníaco sin contar emisiones provenientes de humanos, mascotas, animales salvajes y océanos, modificado de (11).	22
2.9. Ejemplo de ensanchamiento por presión y por efecto Doppler, así como representación de la función Voigt para la emisión de O ₃ (12).	24
2.10. Representación simple de un diagrama energético de transiciones vibracionales y rotacionales.	25

ÍNDICE DE FIGURAS

2.11. Espectro infrarrojo simulado de amoníaco, transmitancia vs número de onda (cm^{-1}) (3).	28
2.12. Elementos básicos de un FTIR: fuente luminosa, interferómetro de Michelson y un detector (3).	29
2.13. IASI a bordo del satélite MetOp, midiendo en órbita (Eumesat).	31
2.14. MetOp-A y MetOp-B permanecen en el mismo plano de la órbita pero 180° aparte. También se muestran los tiempos planeados de transición entre los diferentes MetOp (13).	32
3.1. Observatorio atmosférico UNAM	35
3.2. Experimento FTIR en la UNAM.	36
3.3. Camino óptico del haz para el Vertex 80, modificado de (14)	37
3.4. Observatorio atmosférico Altzomoni	38
3.5. Experimento FTIR en Altzomoni	40
3.6. Camino óptico del haz de luz y componentes internos del espectrómetro 120/5 HR (15).	40
3.7. Espectro de infrarrojo del filtro SF.	41
4.1. Esquema del procedimiento general para la recuperación de columnas verticales (Modificado de (12)).	44
4.2. Banda de absorción del amoníaco en las microventanas 1 y 2.	47
5.1. Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación UNAM	51
5.2. Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco (puntos rojos, en moléculas/ cm^2) obtenidas en la estación ALTZ	53
5.3. Histograma de frecuencias y parámetros estadísticos de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en las estaciones UNAM y ALTZ	55

5.4. Promedio horario de columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación UNAM.	57
5.5. Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación UNAM.	59
5.6. Promedio horario de columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación ALTZ.	60
5.7. Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación ALTZ.	62
5.8. Promedios anuales de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en las estaciones UNAM y ALTZ.	63
5.9. Datos meteorológicos de la estación UNAM para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.	64
5.10. Promedio por horas de datos meteorológicos de la estación UNAM para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.	66
5.11. Promedios anuales de datos meteorológicos de la estación UNAM para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.	68
5.12. Correlaciones entre los promedios diarios de las columnas totales de amoníaco y los promedios diarios de las variables meteorológicas humedad relativa, precipitación total (lluvia), temperatura, radiación solar, dirección y velocidad del viento, para la estación UNAM.	70
5.13. Rosa de vientos para el periodo de tiempo abril 2012 - agosto 2018 para la estación UNAM.	71
5.14. Promedios de las columnas totales de amoníaco que coincidieron con los sectores de la dirección del viento.	72
5.15. Datos meteorológicos de la estación ALTZ para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.	73

ÍNDICE DE FIGURAS

5.16. Promedio por horas de datos meteorológicos de la estación ALTZ para el período de tiempo abril 2014- agosto 2018.	74
5.17. Promedios anuales de datos meteorológicos de la estación ALTZ para el período de tiempo abril 2014- agosto 2018.	76
5.18. Correlaciones entre los promedios diarios de las columnas totales de amoníaco y los promedios diarios de las variables meteorológicas humedad relativa, precipitación total (lluvia), temperatura, radiación solar, dirección y velocidad del viento, para la estación ALTZ.	78
5.19. Rosa de vientos para el periodo de tiempo abril 2014 - agosto 2018 para la estación ALTZ.	79
5.20. Promedios de las columnas totales de amoníaco que coincidieron con los sectores de la dirección del viento.	80
5.21. Columnas totales de amoníaco para las estaciones UNAM (azul) y ALTZ (rojo) para el período de tiempo 2012-2018.	81
5.22. Promedios anuales de todas las columnas totales de amoníaco para las estaciones UNAM y ALTZ para el período de tiempo 2012-2018.	84
5.23. Promedios anuales de las columnas de NH_3 (moléculas/ cm^2) realizadas por IASI a bordo del satélite MetOp B (IASI B) para la Ciudad de México.	86
5.24. Promedios anuales de las columnas de NH_3 (moléculas/ cm^2) realizadas por IASI a bordo del satélite MetOp A (IASI A) para la Ciudad de México.	87
5.25. Promedio de todas las observaciones matutinas satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2) realizadas por IASI A correspondientes a la Ciudad de México para el periodo de mediciones 2008-2017.	88

5.26. Promedio de todas las observaciones matutinas satelitales de NH ₃ (moléculas/cm ²) realizadas por IASI B correspondientes a la Ciudad de México para el periodo de mediciones 2013-2017.	89
5.27. Vista aérea de la planta de composta bordo poniente así como de sus alrededores al noreste de la Ciudad de México.	91
5.28. Fotografías de la planta de composta bordo poniente y el lago Nabor Carrillo.	91
5.29. Histograma y parámetros estadísticos de las columnas verticales de amoníaco (moléculas/cm ²) medidas por IASI A, B y sobre la UNAM.	93
5.30. Días del año con coincidencias entre los datos satelitales de IASI A y B con los datos FTIR de la estación UNAM.	94
5.31. Promedios diarios de las observaciones satelitales de NH ₃ (moléculas de NH ₃ /cm ²) realizadas por IASI A y B y de las mediciones FTIR para la Ciudad de México.	95
5.32. Promedios anuales de las observaciones satelitales de NH ₃ (moléculas de NH ₃ /cm ²) realizadas por IASI A, B y Vertex 80 para la Ciudad de México.	96
5.33. Promedios mensuales de las observaciones satelitales de NH ₃ (moléculas de NH ₃ /cm ²) realizadas por IASI A y B para la Ciudad de México para cada año de medición según el satélite.	98
5.34. Promedios mensuales de las observaciones satelitales de NH ₃ (moléculas/cm ²) realizadas por IASI A y B y de las mediciones FTIR para la Ciudad de México para cada año.	99

ÍNDICE DE FIGURAS

5.35. Correlación (r) entre las observaciones matutinas satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2) de IASI A e IASI B con los datos FTIR de la estación UNAM para diferentes criterios de diferencia espacial y temporal.	100
5.36. Correlación entre las observaciones matutinas satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2 de IASI A e IASI B con los datos FTIR de la estación UNAM.	102
A.1. Láser posicionado a la entrada del Vertex80 para su alineación. . .	107
A.2. Vista del papel colocado en las aperturas del Vertex80.	107
A.3. Vista superior del Vertex80 abierto.	109
A.4. Vista superior del espejo plano a la salida del interferómetro del Vertex80 y un esquema de como deben verse las líneas de interferencia en dicho espejo.	110
A.5. Vista superior de la apertura a la salida del interferómetro del Vertex80.	110
B.1. Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - diciembre 2016 con dos diferentes estrategias de recuperación.	112
B.2. Errores totales de la serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - diciembre 2016 con dos diferentes estrategias de recuperación.	112
B.3. Averaging kernel para el día 09 de septiembre de 2016 a las 14:26h en azul para la estrategia $\text{NH}_3\text{v16}$ y en rojo para la estrategia $\text{NH}_3\text{v14}$	113

B.4. Correlación entre las columnas totales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - diciembre 2016 obtenidas con la estrategia NH3v16 y la estrategia NH3v14. 113

C.1. Características generales de la Ciudad de México y su ZMVM en 2016 (10) 114

C.2. Mapa que muestra la ubicación de los dos observatorios atmosféricos (UNAM y ALTZ) señalados con rojo, y sus alrededores (obtenido de Google maps 2019). 115

C.3. Mapas topográficos y con división política de la Ciudad de México y del Estado de México (16). 116

Índice de tablas

2.1. Modos normales de vibración para la molécula NH_3 (6).	8
2.2. Reacciones químicas heterogéneas troposféricas.	15
2.3. Emisiones anuales globales de NH_3 (3, 17)	17
2.4. Tipos de radiación electromagnética (18, 19).	26
4.1. Principales parámetros utilizados en los métodos NH_3_v16 y NH_3_v7 para las estaciones UNAM y ALTZ respectivamente.	48
4.2. Capas en km utilizadas en el análisis con PROFFIT9 para las estaciones UNAM y ALTZ	48
5.1. Promedios mensuales de las columnas totales de amoníaco (molé- culas de NH_3/cm^2) para las estaciones UNAM y ATLZ.	82
5.2. Promedios anuales de las columnas totales de amoníaco (moléculas de NH_3/cm^2) para las estaciones UNAM y ATLZ.	83
5.3. Filtros aplicados al producto IASI- NH_3 para la Ciudad de México.	101

Introducción

El amoníaco es el componente alcalino más abundante en la atmósfera por lo que ayuda a neutralizar algunos ácidos presentes en ésta, además de ser precursor de los aerosoles atmosféricos de nitrato y sulfato de amonio que tienen diversas repercusiones en el medio ambiente, en la calidad del aire, en la salud humana y alteran el forzamiento radiativo del planeta (11, 20, 21). Las principales fuentes de amoníaco a nivel global son las agrícolas, sin embargo, existen otras que cobran relevancia en las ciudades, como son la industria, el manejo de residuos y las emisiones vehiculares (17, 22).

Actualmente los efectos del calentamiento global y de los contaminantes atmosféricos han cobrado mayor relevancia. A pesar de la importancia antes mencionada del amoníaco, y de que las emisiones totales de NH_3 se han duplicado desde 1860 a 1993 y podrían duplicarse de nuevo para 2050, existen grandes incertidumbres en la magnitud de las mediciones de este gas, principalmente debidas a la escasez de observaciones en tierra y a la ausencia virtual de mediciones atmosféricas (21). Este trabajo aporta mediciones de NH_3 en tierra realizadas con espectroscopía IR por absorción solar, empleando un espectrómetro FTIR modelo VERTEX80 en la estación urbana de Ciudad Universitaria (azotea del CCA-UNAM) y el espectrómetro modelo IFS 125HR ubicado en la estación de

1. INTRODUCCIÓN

altura de Altzomoni en el Parque Nacional Izta-Popo. Ambos instrumentos acoplados a un rastreador solar para medir continuamente la luz directa del Sol. Para el tratamiento de los espectros y la obtención de las series de tiempo del amoníaco, se utilizó el código de recuperación PROFFIT9 así como diversos programas escritos en Python. Posteriormente se analizaron y compararon las columnas totales de amoníaco provenientes de observaciones satelitales del equipo IASI (Interferómetro de Sondeo Infrarrojo Atmosférico) que se encuentra a bordo del satélite meteorológico europeo MetOp.

Este trabajo está dividido en seis capítulos. En el primero se presenta una introducción y se establecen los objetivos del proyecto. En el segundo se aborda el marco teórico donde se habla de la molécula del amoníaco y su papel en la atmósfera terrestre, así como de la percepción remota, la espectroscopía FTIR y las mediciones satelitales. En el tercero se describen los sitios y el procedimiento de medición además de la instrumentación utilizada mientras que en el cuarto capítulo se habla del análisis de los espectros mediante el código de recuperación PROFFIT9. El quinto capítulo se compone de los resultados obtenidos así como del análisis de éstos. Finalmente, en el capítulo sexto se presentan las conclusiones y las perspectivas a futuro. También se presentan tres anexos, el primero habla sobre el proceso de alineación del equipo VERTEX80, el segundo muestra una comparación entre la estrategia de recuperación presentada en este trabajo y en mi trabajo previo de licenciatura, y el tercer anexo muestra mapas de relieve y división política de la Ciudad de México y del Estado de México.

1.1. Objetivos

Objetivo general

Comprender más acerca de las emisiones de amoníaco y sus procesos de remoción por medio de la obtención de la variabilidad de las concentraciones ambientales observadas en el centro del país. Con la información generada a través de este proyecto de investigación, se busca avanzar en el conocimiento del papel que juegan las principales fuentes de emisión en los niveles de concentración detectados en esta región y proveer información que pueda ser utilizada para mejorar los inventarios de emisiones de la Ciudad de México.

Objetivos Específicos

Realizar mediciones de amoníaco atmosférico por medio de espectroscopía FTIR de absorción solar.

Mantener en condiciones de alineación óptimas el equipo FTIR y monitorear el rastreador solar para garantizar calidad en las mediciones espectroscópicas.

Mejorar el método de recuperación de NH_3 utilizado en el trabajo titulado "Determinación de columnas totales de amoníaco sobre la Ciudad de México a partir de espectroscopia FTIR de absorción solar" realizado durante mis estudios de licenciatura (3).

Obtener las series de tiempo de la concentración del NH_3 integrada en toda la columna atmosférica en dos observatorios atmosféricos diferentes de la UNAM, a partir de espectros IR de absorción solar.

Obtener las series de tiempo de las columnas totales de amoníaco provenientes de observaciones satelitales.

Comparar los resultados de las mediciones de superficie con las observaciones satelitales y determinar los coeficientes de correlación empleando diferentes criterios de coincidencia.

1.2. Motivación

Las mediciones de amoníaco a nivel global son limitadas, y específicamente en México existen pocos estudios sobre las concentraciones atmosféricas del amoníaco a pesar de su importancia en la química atmosférica debido a su capacidad neutralizante en ambientes contaminados, la formación de aerosoles y por consiguiente en el forzamiento radiativo (23). Se han reportado concentraciones elevadas (2) de este gas pero poco se sabe de las contribuciones que tienen las diferentes fuentes de emisión y es por ello que con este trabajo se busca ampliar la información existente en cuanto a su abundancia y variabilidad en la Ciudad de México.

1.3. Hipótesis

Los espectros infrarrojos medidos desde los dos observatorios atmosféricos con los que cuenta la UNAM dentro y fuera de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), permitirán cuantificar al amoníaco atmosférico. La variabilidad y la magnitud de las columnas totales de NH_3 diferirán significativamente en las dos estaciones, siendo mayores y más variables las de la estación urbana, debido a las fuentes de emisión y a la meteorología del sitio. Así mismo, los resultados obtenidos podrán utilizarse para comparar y mejorar las columnas obtenidas a partir de las observaciones satelitales.

1.4. Contribuciones

La principal contribución de este trabajo es proveer información sobre la variabilidad espacial y temporal del amoníaco en la Ciudad de México. Se recabó la información de más de seis años de mediciones de las dos estaciones de la UNAM equipadas con espectrómetros FTIR, una urbana y otra rural, y por medio del uso de datos satelitales, uno de ellos con 9 años de mediciones. Esta información podrá ser utilizada para evaluar otras mediciones satelitales y salidas de modelos.

1.5. Congresos y carteles

Los resultados de este trabajo fueron presentados en diferentes congresos nacionales e internacionales a lo largo de los dos años de la maestría y se enlistan a continuación:

Beatriz Herrera, Wolfgang Stremme, Jorge Baylón y Michel Grutter, "Variabilidad de columnas totales de amoníaco sobre la Ciudad de México", 1a Reunión anual de la Red Temática CONACYT sobre Contaminación Atmosférica y Cambio Climático (RedCAM), Cartel, 3 y 4 octubre 2017, Ciudad Universitaria, México.

Beatriz Herrera, Wolfgang Stremme y Michel Grutter, "Determinación de columnas totales de amoníaco a partir de espectroscopia FTIR de absorción solar", Reunión anual de la Unión Geofísica Mexicana (UGM), Cartel, 22-27 octubre 2017, Puerto Vallarta, Jalisco, México.

Beatriz Herrera, Michel Grutter y Wolfgang Stremme, "Variability and spatial

1. INTRODUCCIÓN

distribution of Ammonia over Mexico City". NDACC-IRWG and TCCON Annual Meeting 2018, Cartel, 11-15 junio 2018, Cocoyoc, México.

Beatriz Herrera y Michel Grutter, "Variability of atmospheric ammonia over Mexico City", Encuentro Académico QuimiUNAM 2018, Cartel, 7 agosto 2018, Ciudad Universitaria, México.

Beatriz Herrera, Wolfgang Stremme y Michel Grutter, "Observaciones satelitales de amoníaco sobre la Ciudad de México", 2a Reunión anual de la Red Temática CONACYT sobre Contaminación Atmosférica y Cambio Climático (RedCAM), Cartel, 8-10 octubre 2018, Ciudad Universitaria, México.

Beatriz Herrera, Wolfgang Stremme y Michel Grutter, "Spatial and temporal variability of ammonia over Mexico City ", AGU Fall Meeting 2018, Cartel, 10-14 diciembre 2018, Washington D.C., Estados Unidos de América.

2.1. El Amoníaco en la atmósfera terrestre

2.1.1. La molécula de amoníaco

El amoníaco es una molécula compuesta por un átomo de nitrógeno y tres de hidrógeno (NH_3) con un pesomolecular de 17g/mol. Se considera una base de Brønsted débil ya que en disolución acuosa acepta iones H^+ formando iones amonio (NH_4^+), una base de Arrhenius ya que en disolución también libera iones hidroxilo (OH^-) y una base de Lewis ya que puede donar electrones (18). Industrialmente, el amoníaco es una molécula de valor que se obtiene a partir de hidrógeno y nitrógeno por el proceso *Haber* (18).

La molécula de amoníaco presenta una simetría C_{3V} ; el nitrógeno del amoníaco presenta una hibridación sp^3 , los electrones del nitrógeno en los orbitales sp^3 se traslapan con los orbitales s del hidrógeno, formando tres pares electrónicos enlazantes y un par libre no enlazante en un orbital sp^3 , por lo que la geometría del amoníaco es una pirámide de base triangular (Figura 2.1). Tiene doce grados de libertad de los cuáles tres son de traslación, tres de rotación y seis de vibración. De los seis modos de vibración tres son de tensión debidos a los tres enlaces pre-

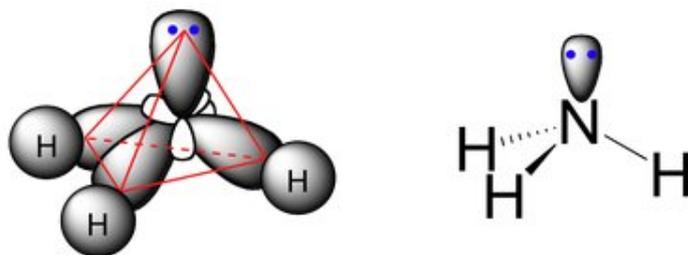


Figura 2.1: Orbitales atómicos y estructura del amoníaco (3).

sentos en la molécula, y tres son de flexión. En la Tabla 2.1 se presentan los seis modos vibracionales, sin embargo podemos apreciar que dos de ellos se repiten, es decir, en total el amoníaco tiene cuatro modos vibracionales observables en IR y Raman debido a su simetría, ilustrados en la Figura 2.2, precisamente estos modos activos en el IR, específicamente ν_2 son los que permiten recuperar esta especie química en la atmósfera utilizando métodos de inversión (21).

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

Tabla 2.1: Modos normales de vibración para la molécula NH_3 (6).

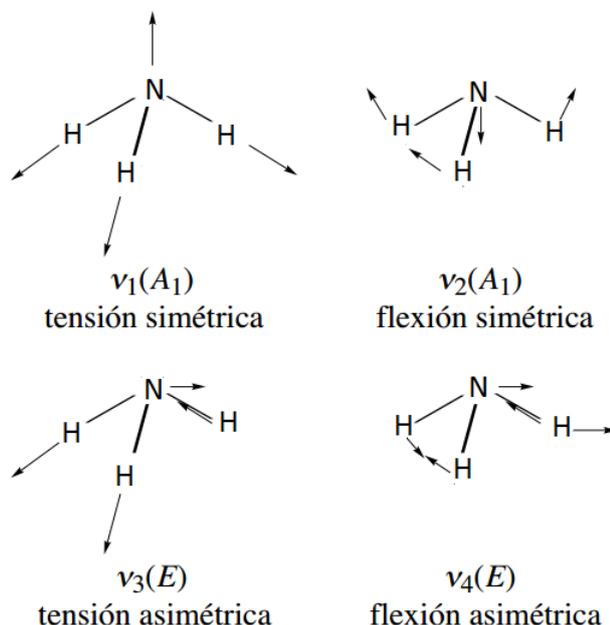


Figura 2.2: Principales modos de vibración para la molécula de amoníaco. (6)

2.1.2. La atmósfera terrestre

La atmósfera es la capa de gases y partículas suspendidas que cubre o rodea a la Tierra y se mantiene adherida a la superficie por atracción gravitacional. Con el paso del tiempo, la composición de la atmósfera ha variado significativamente ya que pasamos de una atmósfera reductora a una oxidante (18). Actualmente la atmósfera terrestre está formada primordialmente por 78 % de N_2 , 21 % de O_2 , 1 % de Ar, 0.04 % de CO_2 y una gran variedad de gases traza y vapor de agua que juegan un papel crucial en el balance radiativo del planeta y la química atmosférica; cabe mencionar que la abundancia de estos gases traza ha cambiado rápidamente en los últimos dos siglos (7). Debido a sus características la atmósfera puede dividirse en cuatro capas principales según la altura y la temperatura, estas capas son: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera, cada una con diferentes características (3). En la Figura 2.3 se pueden apreciar dichas capas.

2. MARCO TEÓRICO

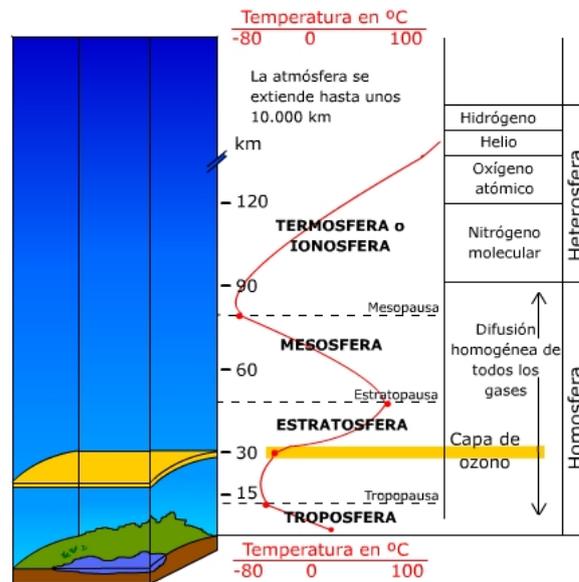


Figura 2.3: Capas de la atmósfera según la variación de la altura y la temperatura, tomado de la referencia (7).

La troposfera es la capa que se extiende de la superficie de la Tierra hasta los 10 o 15km dependiendo de la latitud y de la época del año. En esta capa hay un rápido decaimiento de la temperatura con la altura y procesos de convección¹ y advección², los gases se mezclan con mayor rapidez y además ocurren todos los fenómenos relacionados con el clima como: la lluvia, los huracanes o las tormentas eléctricas. En esta capa se encuentra alrededor del 80 % de la masa total del aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera (7).

Sin embargo, en los primeros 100 a 300m de la troposfera debido a procesos de transporte, turbulencia y corrientes de viento existe una región llamada capa límite planetaria (PBL por sus siglas en inglés), es decir, es la parte de la troposfera influenciada directamente por la presencia de la superficie terrestre que además

¹Transporte vertical en la atmósfera.

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

responde a estos forzamientos en escalas de tiempo de horas, al resto del aire troposférico se le conoce como atmósfera libre (8). La altura de la capa límite planetaria tiene variaciones diurnas, estacionales e interanuales y en ambientes urbanos también se ve influenciada por los efectos de las islas de calor¹. En la Figura 2.4 se muestra el desarrollo diurno de la capa de mezcla en la Ciudad de México, se observa que el máximo se encuentra alrededor de las 16h. La capa límite planetaria es importante en la dispersión de contaminantes por los efectos de dilución ya que esta altura define el volumen en el que se pueden dispersar los contaminantes, y en la meteorología y predicción del tiempo y el clima. Dentro de la capa límite planetaria las partículas y gases sufren una dispersión gradual y vertical a través de procesos turbulentos, pero si existe el tiempo suficiente, éstos logran mezclarse completamente y el nombre de esta capa cambia a capa de mezcla (ML por sus siglas en inglés) (8).

¹Las islas de calor es el fenómeno que ocasiona un incremento en la temperatura del aire de las ciudades con respecto a las áreas rurales.

2. MARCO TEÓRICO

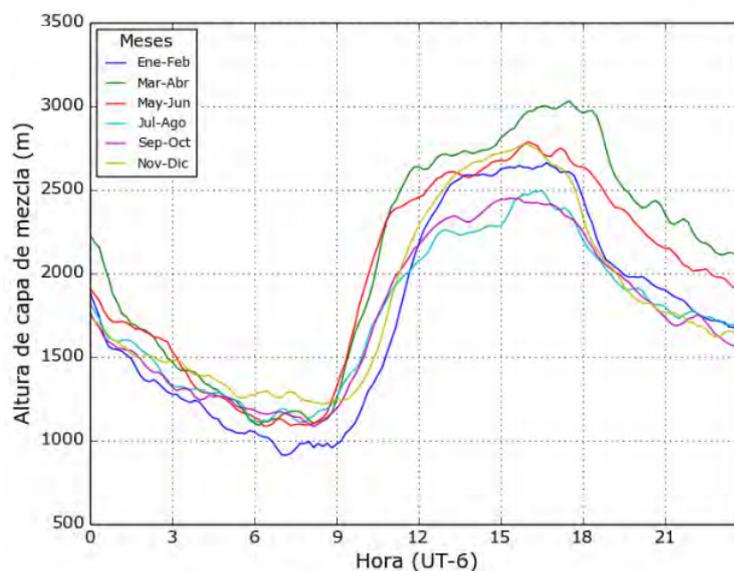


Figura 2.4: Desarrollo diurno bimestral de la capa de mezcla sobre Ciudad Universitaria en la Ciudad de México (8).

La estratosfera tiene una extensión de entre 45 y 55km y contiene la capa de ozono estratosférico que nos protege de los rayos UV. La mesosfera se extiende entre los 80 y 90km de altitud. La termosfera va hasta los 500km de altitud aproximadamente, en la baja termosfera existe una región llamada ionosfera, donde la concentración de CO es muy alta (más de 60ppm) y en la cual ocurren reacciones de fotodisociación. Las partículas ionizadas son las responsables de que las ondas de radio se reflejen y regresen a la Tierra. Existe otra capa llamada exosfera, que es la más exterior (< 500 km de altitud), donde algunas moléculas de gas con suficiente energía interna pueden escapar de la atracción gravitacional de la Tierra (7).

La atmósfera es la encargada de proteger la vida en la Tierra del ambiente hostil del espacio exterior, ya que absorbe la mayoría de los rayos cósmicos y la radiación electromagnética del Sol menor a los 300nm filtrando la radiación UV

dañina para los organismos gracias a la acción del ozono estratosférico y regula la temperatura del planeta al absorber y reemitir parte de la radiación infrarroja. Además participa en diversos ciclos biogeoquímicos como el del carbono, nitrógeno y en el hidrológico. La atmósfera transporta agua de los océanos a la tierra, es fuente de CO_2 para la fotosíntesis de las plantas y del oxígeno para la respiración, además, proporciona el N_2 que posteriormente es transformado para poder ser fijado por las plantas y en el proceso se produce amoníaco, como se puede observar en la Figura 2.5 donde también se observa que la oxidación de amoníaco produce NO_x (9), por ello el amoníaco es el componente principal en el ciclo global del nitrógeno (24). Sin embargo, la atmósfera funciona como receptor de contaminantes producidos por actividades humanas que tienen efectos adversos (7).

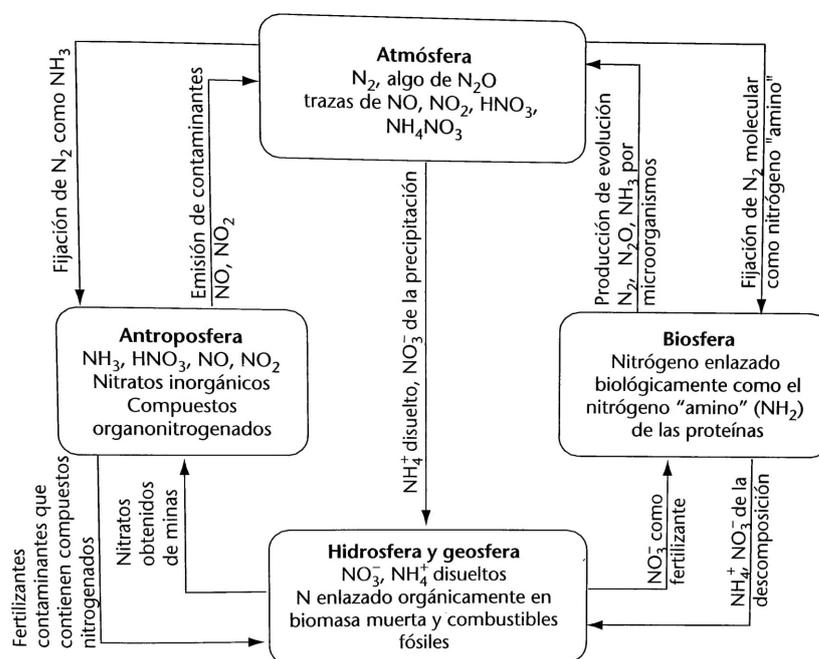


Figura 2.5: Ciclo del nitrógeno. (9)

2. MARCO TEÓRICO

Todos los contaminantes del aire que son emitidos por fuentes puntuales ¹ o de área² son transportados, dispersados o concentrados por las condiciones meteorológicas y topográficas; esto se conoce como ciclo de estancia aérea y se inicia con la emisión de los contaminantes seguido del transporte y difusión en la atmósfera y termina con la deposición del contaminante sobre el suelo, agua, vegetación o construcciones y son arrastrados de la atmósfera por la lluvia (25). En la atmósfera la presión del aire incrementa con la densidad y su temperatura decrece con la altitud. La distribución no uniforme en la atmósfera da lugar a gradientes de presión horizontales, pequeños en comparación con los verticales que pueden producir vientos devastadores. Los vientos horizontales responden al efecto combinado de la fuerza de Coriolis³, la fuerza de fricción⁴ y la fuerza del gradiente de presión, ya que la presión del aire es la fuerza de los movimientos atmosféricos. Es importante mencionar que la interacción con el océano también juega un papel importante en la circulación atmosférica, un ejemplo de esto es el fenómeno de la oscilación del Sur "El Niño" (ENSO por sus siglas en inglés) que tiene efectos en el clima (26).

El amoníaco es el componente alcalino más abundante en la atmósfera (27) y la forma primaria de nitrógeno reactivo (Nr) en el medio ambiente (28) por ello es clave para nuestros ecosistemas ya que participa en diversas reacciones químicas atmosféricas, como la neutralización de varios ácidos, por ejemplo el H₂SO₄; también puede reaccionar con los óxidos de nitrógeno (NO_x) o el dióxido de azufre. Como el amoníaco es muy soluble en agua, puede incorporarse a la fase acuosa

¹Son aquellas que tienen una ubicación fija como las industrias.

²Son aquellas instalaciones emisoras de contaminantes pequeñas, numerosas y dispersas como la emisión doméstica.

³Fenómeno de aparente deflexión de la dirección del viento que incrementa con la velocidad del viento.

⁴ Más importante en la capa límite planetaria ya que crea vientos cerca de la superficie

de los aerosoles en forma de ion amonio (NH_4^+) y participar en la formación de aerosoles atmosféricos, particularmente los de NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que tienen impacto en el forzamiento radiativo del planeta (3); en la tabla 2.2 se muestran algunas de las reacciones que ocurren en la troposfera, en la R7 y R8 se observa la participación del NH_3 . Los aerosoles afectan la calidad del aire que respiramos, lo que puede derivar en enfermedades respiratorias, alergias e incluso enfermedades cardiovasculares y epidemiológicas. En particular, los aerosoles de amonio pueden transportarse grandes distancias (alrededor de 100 km) y como partículas finas (PM2.5) pueden perjudicar la salud humana (29), produciendo irritación en los ojos y garganta, bronquitis, daño al pulmón, reducción de la visibilidad y pueden inducir mortalidad prematura (25).

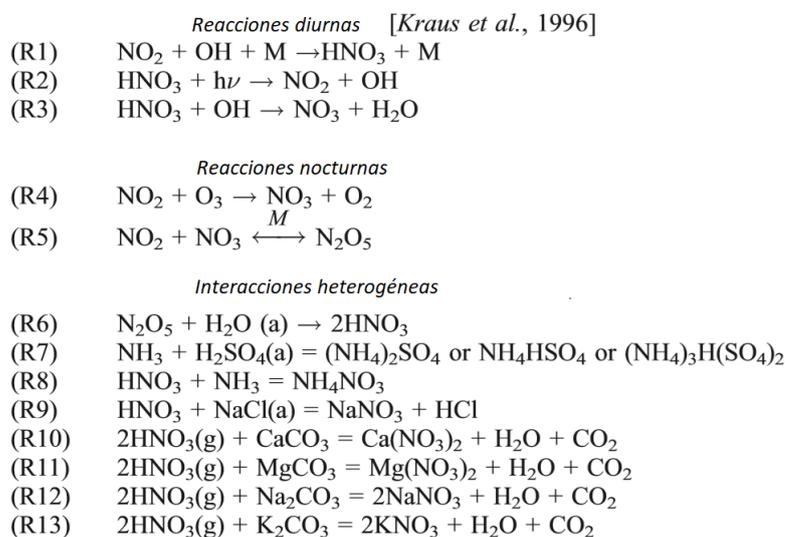


Tabla 2.2: Modelo Umich IMPACT de reacciones químicas heterogéneas en fase gas que tienen lugar en la Troposfera; modificado de (23).

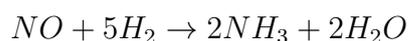
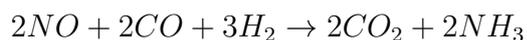
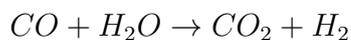
El amoníaco es considerado como un contaminante gaseoso primario ya que es emitido directamente a la atmósfera. A nivel global, las principales fuentes de

2. MARCO TEÓRICO

emisión de amoníaco son las relacionadas con la agricultura, debido al uso del amoníaco en la fabricación de fertilizantes, la quema de biomasa y las fuentes naturales como los océanos y la vegetación (24). Sin embargo, en las zonas urbanas, también hay importantes emisiones de amoníaco que deben ser consideradas ya que aportan una parte importante de las emisiones totales de este gas (22). Entre las fuentes de emisión de amoníaco no relacionadas con la agricultura están: el sudor humano, la respiración, la orina humana y de animales, el humo de los cigarrillos, la industria (principalmente la química y la de fertilizantes), la quema de biomasa y las emisiones vehiculares. En la tabla 2.3 se muestran las emisiones globales de amoníaco, se puede observar que los animales domésticos son una fuente importante. Además, en los pastizales y en las copas de los árboles también conocidas como canopias o dosel arbóreo ocurre un intercambio bidereccional entre el aire y las superficies como la cutícula de las hojas o el suelo, que afecta la concentración del amoníaco (11, 30). Las emisiones de amoníaco están afectadas directamente por la temperatura, a mayor temperatura mayor volatilización del amoníaco, es decir, mayores emisiones (11).

Las magnitud de las emisiones vehiculares dependerá de la tecnología con la que cuenta el vehículo para controlar emisiones de NOx como la presencia de convertidores catalíticos (31) y la tecnología de estos, además de la edad del vehículo y la proporción aire combustible (32), el estilo de manejo, la temperatura ambiente y la composición química del combustible son factores que influyen en la cantidad de emisiones, ya que se han reportado emisiones de hasta 70mg de NH₃ por km (33). A continuación se muestran las reacciones químicas en fase gas que producen amoníaco proveniente de emisiones vehiculares (33). Cabe mencionar que no se han reportado emisiones por aviones que utilizan combustible

convencional (basado en queroseno) (34).



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

Tabla 2.3: Emisiones anuales globales de NH₃ (3, 17)

La Ciudad de México presenta una topografía de cuenca, rodeada por montañas y volcanes, tiene una gran altitud y una latitud tropical además de una alta densidad de población y múltiples fuentes de emisión de contaminantes que en conjunto la hacen una zona bastante contaminada (8). La Ciudad de México

2. MARCO TEÓRICO

presenta una temporada fría y seca que va de noviembre a febrero, seguida por una temporada cálida hasta abril y una temporada lluviosa de mayo a octubre, las temperaturas son moderadas y la humedad baja, con vientos débiles dentro de la cuenca (35). En el anexo 3 en la Figura C.1 se muestran las características generales de la ZMVM y de la Ciudad de México.

Según el inventario de emisiones de la Ciudad de México 2016, las emisiones de amoníaco son de 14845t NH₃/año en la Ciudad de México y 47,717t NH₃/año si se cuenta toda la zona metropolitana del Valle de México (ZMVM), es decir la mayor parte de las emisiones de la ZMVM vienen del Estado de México, además más del 90 % de dichas emisiones corresponden a fuentes de área como la agricultura y la ganadería, seguido de fuentes móviles ¹ como los autos particulares y el transporte público y puntuales como los comercios y la industria. Este inventario también reporta la distribución espacial del amoníaco en la Ciudad de México y menciona que las emisiones de este gas están más relacionadas con actividades de la población así como a las heces de perros y gatos y en menor cantidad por transporte y actividades ganaderas; por lo que las emisiones de amoníaco se concentran en las alcaldías con una mayor densidad de población como Iztapalapa, Gustavo A. Madero y Álvaro Obregón como se observa en la Figura 2.6 (10). Es importante mencionar que en la Ciudad de México está vigente el programa Hoy no Circula, cuyo objetivo es establecer medidas a los vehículos para prevenir, minimizar y controlar la emisión de contaminantes provenientes de estos, utilizando como referencia las placas del vehículo y limitando su circulación de acuerdo a la terminación y engomado de estas y al holograma obtenido en el proceso de verificación vehicular (36). Inicialmente se asignaban dichos hologramas de acuerdo a la edad del vehículo, pero a partir de mediados del año 2015 se asignan de

¹Se refieren a cualquier transporte automotor que circule por vialidades.

acuerdo a los niveles de emisiones de hidrocarburos, CO, CO₂ y óxidos de nitrógeno quedando exentos del programa los autos con hologramas 0 y 00, siendo estos últimos autos con antigüedad máxima de 6 años. Estas modificaciones fueron presentadas en la gaceta oficial del Distrito Federal el 19 de junio de 2014 (36).

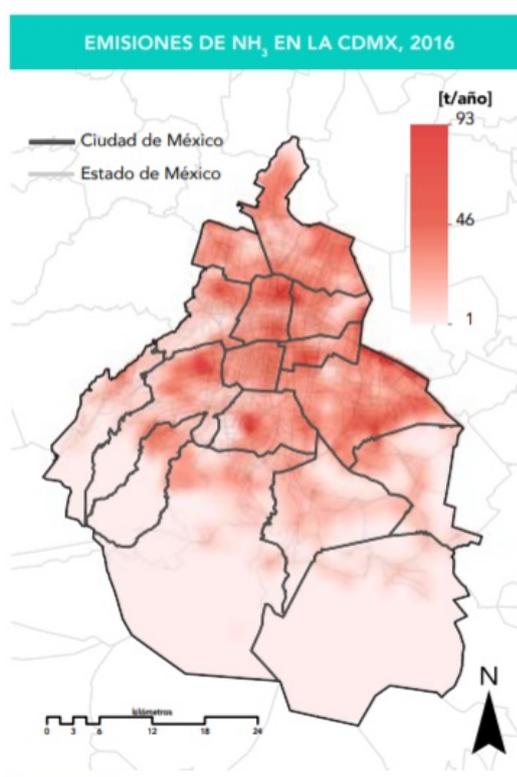


Figura 2.6: Distribución espacial de las emisiones de amoníaco CDMX 2016 (10)

Mediciones FTIR anteriores en la Ciudad de México (1) mostraron que cuando no es temporada de lluvias, durante la mañana (antes de las 9:00h) la concentración de NH₃ es alta (> 35ppb), mientras que más tarde (9:00-12:00h) la concentración de amoníaco cae abruptamente y se mantiene en su concentración más baja durante la tarde (12:00-15:00h), Figura 2.7. Igualmente, en un ambiente urbano como el de la Ciudad de México, la concentración de algunos iones como

2. MARCO TEÓRICO

cloruros, sulfatos, sodio y amonio tienen su máximo entre las 9:00 y 15:00h. El contenido de NH_4^+ en los aerosoles aumenta de acuerdo a la tendencia del NH_3 en fase gas de incorporarse a la fase aerosol como ion amonio.

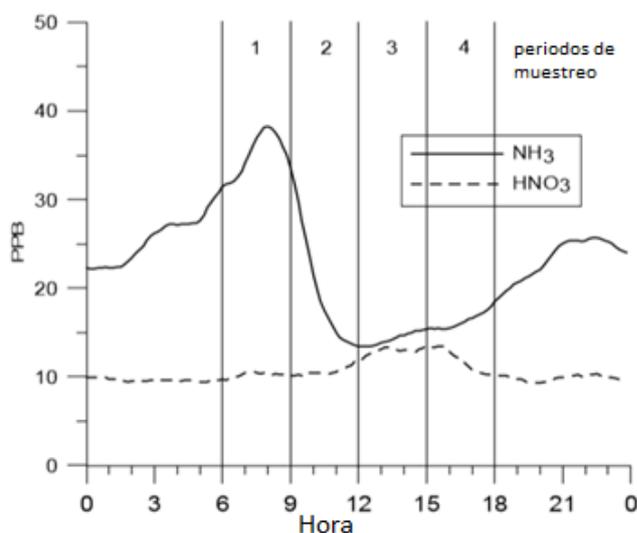


Figura 2.7: Perfil diario promedio de amoníaco y ácido nítrico en partes por billón (mediciones hechas mediante la técnica FTIR en trayectoria abierta). Los periodos de muestreo de partículas están marcados con líneas verticales, cabe mencionar que existe una incertidumbre de aproximadamente el 40 % en la determinación de ácido nítrico, sin embargo, puede apreciarse un incremento relativo por las tardes (37).

El amoníaco emitido regresa a la superficie y se deposita de dos maneras: seca en forma de amoníaco (NH_3) (intercambio bidireccional con las canopias) y húmeda (precipitaciones) como ion amonio (NH_4^+). El depósito del amoníaco en los ecosistemas puede provocar eutrofización y acidificación de suelos, además contribuye a la pérdida de bosques y de diversidad biológica (20). La concentración de amoníaco varía de acuerdo a la región del planeta ya que esta depende del tipo de emisiones que se generan. Además de que el amoníaco gaseoso tiene un periodo corto de vida (de horas a días), su concentración varía en diferentes

épocas del año. En la Figura 2.8 se muestran las regiones iluminadas por colores de acuerdo a la cantidad de emisiones que produzcan, también se aprecia que la fuente de amoníaco predominante es la agricultura.

Es importante mencionar que una reducción en las emisiones de amoníaco reduciría los dañinos efectos antes mencionados del depósito de nitrógeno en los ecosistemas y en la biodiversidad además de ayudar a reducir la concentración de PM_{2.5} en la atmósfera (38) y con ello mejorar la calidad del aire que respiramos. En la Figura 2.8, se muestra la distribución espacial del amoníaco, para obtener este tipo de información existen dos alternativas, el uso de modelos de transporte químico (CTMs), como el LOTOS-EUROS (39), o el uso de instrumentos a bordo de satélites (más adelante se habla de este tipo de mediciones) que midan este gas atmosférico. Sin embargo, por la corta vida media del amoníaco y su alta dispersión espacial, los modelos se hacen fuertemente dependientes de las emisiones que se usan para realizar la modelación, por ello recientemente se están comparando las salidas de dichos modelos con las mediciones basadas en tierra (39), como las mediciones FTIR presentadas en este trabajo.

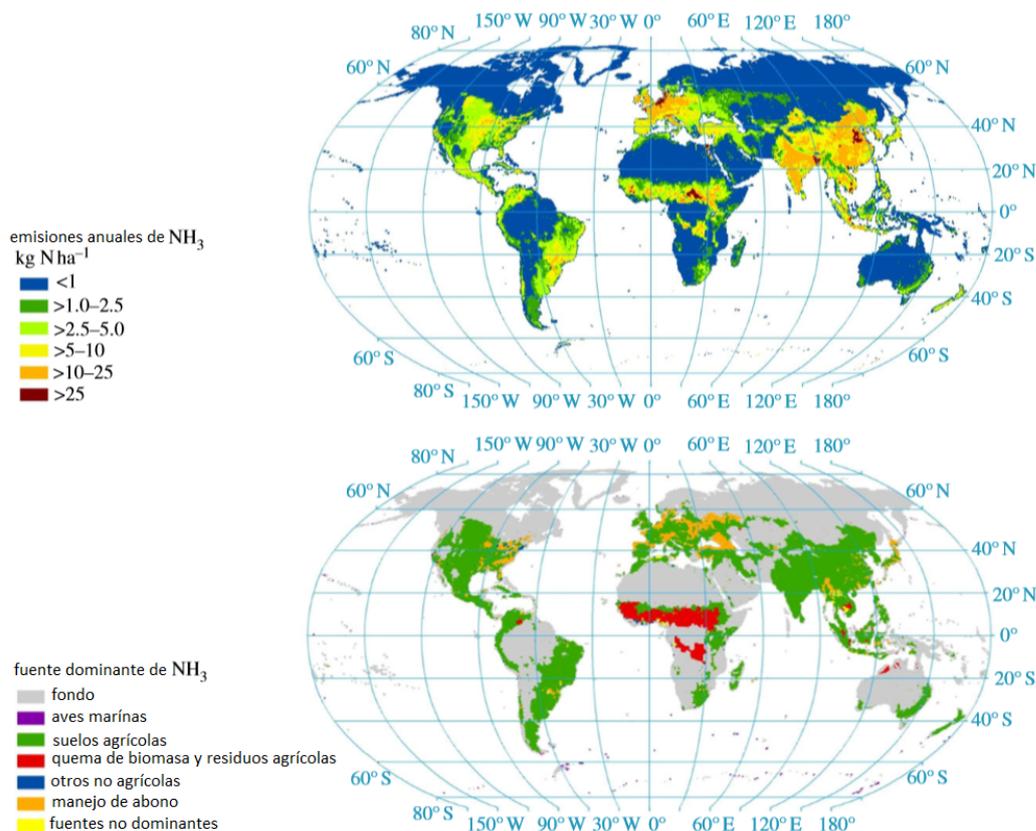


Figura 2.8: Distribución global de las emisiones de amoníaco sin contar emisiones provenientes de humanos, mascotas, animales salvajes y océanos, modificado de (11).

2.2. Percepción remota de amoníaco atmosférico

Existen diferentes técnicas *in situ* y por percepción remota para medir los gases presentes en la atmósfera (3). En este trabajo se utilizaron técnicas espectroscópicas por percepción remota, específicamente la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de absorción solar en tierra y a bordo de plataformas satelitales.

La espectroscopia es el estudio de las interacciones de la radiación con la materia (19). Para entender la interacción de la materia con la radiación se debe hacer uso de la mecánica cuántica. Al utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer para resolver el hamiltoniano independiente del tiempo se pueden tratar las contribuciones electrónicas y nucleares por separado. A su vez, las contribuciones nucleares pueden separarse en movimientos translacionales e internucleares que incluyen la rotación y la vibración de la molécula. A grandes rasgos, las transiciones vibracionales se pueden tratar como un oscilador armónico cuántico y las transiciones rotacionales con un modelo de rotor rígido que incluya la constante rotacional (cuántica). Las transiciones entre niveles energéticos se deben a la absorción y emisión de fotones de frecuencia ν siguiendo la relación de Planck donde h es la constante de Planck:

$$\Delta E = h\nu \tag{2.1}$$

Las transiciones rotacionales requieren menos energía que las vibracionales (40), las transiciones vibracionales se presentan alrededor de los 10^4 a 10^2cm^{-1} (infrarrojo cercano a lejano) mientras que las rotacionales van de los 10 a 1cm^{-1} (infrarrojo lejano a microondas). Las transiciones vibracionales siempre ocurren con transiciones rotacionales asociadas (15), Figura 2.10.

Gracias a las transiciones rotacionales y vibracionales es que las moléculas presentes en la atmósfera absorben en la región del infrarrojo medio produciendo espectros característicos que permiten identificar dichas moléculas. Las diferentes bandas o líneas de absorción tienen un número central determinado por el tipo de transición mientras que la estructura de la banda se deberá a la transición rotacional permitida para la transición vibracional particular (40). La posición de las líneas de absorción de la atmósfera terrestre (line positions) brindan información acerca de los gases traza presentes, el área de las líneas (line depths/area)

2. MARCO TEÓRICO

dan información de la cantidad presente de cada gas para poder cuantificarlo y la forma de las líneas (line shape) hace referencia a la altitud y distribución de cada gas. Así para el NH_3 gaseoso dichas bandas se encuentran entre 968 y 932cm^{-1} (41). La forma de línea puede sufrir ensanchamiento por tres motivos: ensanchamiento natural (principio de incertidumbre), ensanchamiento por presión o por colisiones (interacciones entre las moléculas, predomina más en la troposfera donde hay mayor presión y densidad) y ensanchamiento por corrimiento o por efecto Doppler (debido a la diferencia en velocidades y temperatura de átomos y moléculas, predomina en la estratosfera donde hay menor presión y densidad). El perfil Voigt, es un modelo para crear funciones de línea que toma en cuenta los ensanchamientos por colisiones y por corrimiento (42), en la Figura 2.9 se observa un ejemplo de estos ensanchamientos de línea.

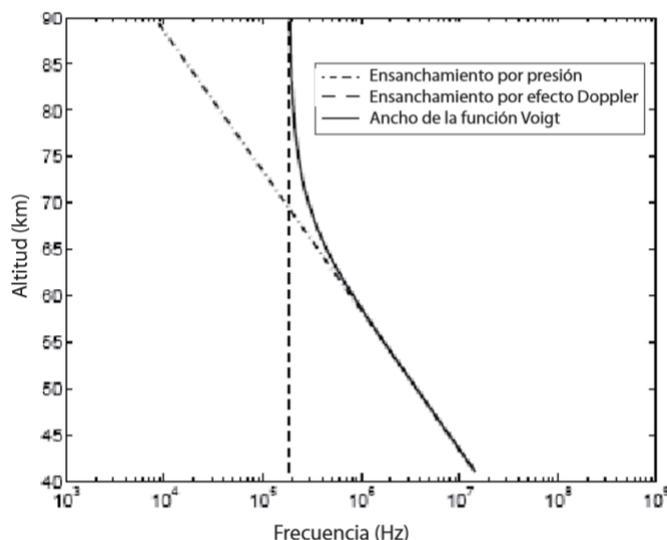


Figura 2.9: Ejemplo de ensanchamiento por presión y por efecto Doppler, así como representación de la función Voigt para la emisión de O_3 (12).

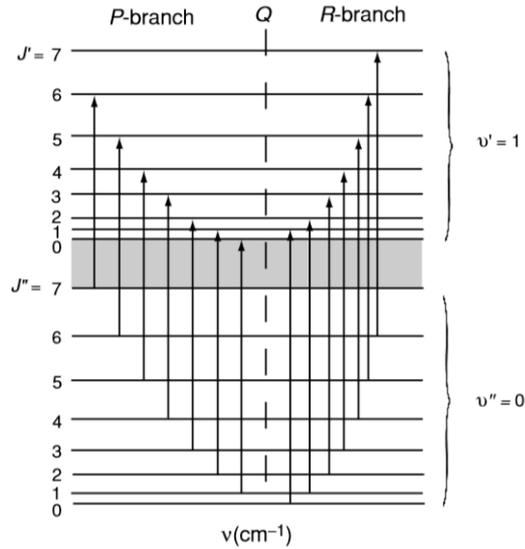


Figura 2.10: Representación simple de un diagrama energético de transiciones vibracionales y rotacionales. Los niveles $\nu = 0$, $\nu = 1$, son los niveles de energía vibracionales mientras que los niveles $J=1$, $J=2$, etc, son los rotacionales dentro de cada nivel vibracional. El eje y representa la energía que se requiere para excitar estados vibracionales e incrementar el nivel en una absorción (de abajo hacia arriba.) Tomado de (42).

2.2.1. Transferencia radiativa en la atmósfera

Virtualmente toda la energía disponible para procesos físicos y biológicos en la Tierra proviene del Sol, en forma de radiación electromagnética. La radiación solar, como su nombre lo dice, es la energía emitida por el Sol, y como se mencionó anteriormente, la atmósfera controla la cantidad de radiación que llega a la superficie terrestre así como la energía irradiada por la Tierra hacia el espacio. Esta energía se puede ordenar por longitud o número de onda como se observa en la tabla 2.4. Es importante resaltar que la energía que puede emitir un cuerpo, como el Sol o la Tierra depende en gran medida de la temperatura de este, así la cantidad máxima de radiación de un cuerpo a cierta temperatura se le conoce

2. MARCO TEÓRICO

como radiación de cuerpo negro, es decir un cuerpo negro es aquel que irradia la máxima radiación posible a una temperatura dada para cada longitud de onda. Se considera que el Sol irradia como cuerpo negro a 5777K teniendo su máximo en el visible, mientras que la Tierra emite a 300K con un máximo en el infrarrojo (15).

Tipo de radiación	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm ⁻¹)
Rayos gamma	10 ⁻³	3.3x10 ¹⁰
Rayos X	10 ⁻¹	3.3x10 ⁸
Ultravioleta	10	3.3x10 ⁴
<i>Visible</i>	400-700	25000-14000
Infrarrojo	10 ³	3.3x10 ²
<i>Infrarrojo cercano</i>	780-2500	12800-4000
<i>Infrarrojo medio</i>	2500-50000	4000-200
<i>Infrarrojo lejano</i>	50000-10 ⁶	200-10
Microondas	10 ⁷	3.3x10 ⁰
Ondas de radio	10 ¹¹	3.3x10 ⁻⁴

Tabla 2.4: Tipos de radiación electromagnética (18, 19).

La ecuación 2.2 de transferencia de radiación (ETR), es un modelo que describe la transferencia de radiación solar de lo alto de la atmósfera a la superficie (40), es decir la conexión entre la atmósfera y el espectro obtenido en tierra (o en el espacio vía satelital) por medio de espectroscopia.

$$\frac{\partial I(\nu, z)}{\partial z} = E(\nu, z) - I(\nu, z)\alpha(\nu, z) \quad (2.2)$$

A grandes rasgos, la ecuación 2.2 describe el cambio en la intensidad I respecto

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

$$\frac{\partial I(\nu, z)}{\partial z} = I(\nu, z)\alpha(\nu, z) \quad (2.3)$$

2.2.2. Espectroscopia FTIR

La Espectroscopia Infrarroja es una técnica muy poderosa y útil que sirve para medir los cambios y la composición en la atmósfera, así como identificar y cuantificar varios gases simultáneamente. Para poder observar una molécula por infrarrojo esta debe tener un momento dipolar diferente de cero, (19) presentando bandas permitidas, sin embargo algunas moléculas que no son dipolos permanentes pueden tener otro tipo de interacciones generando bandas prohibidas o débilmente permitidas (15). En la región del infrarrojo medio (MIR) que abarca de 700 a 3500cm⁻¹, tanto las moléculas como el H₂O, CO₂, O₃, CH₄, SO₂, NO₂, NH₃, HCl, HCHO, C₂H₆ y varios compuestos orgánicos volátiles pueden ser medidos con esta técnica (12).

La espectroscopía infrarroja se basa en la ley de Lambert-Beer (ecuación 2.4) que muestra la relación entre la absorción de luz y las propiedades de la especie o material absorbente:

$$I/I_0 = e^{(-\sigma Nl)} \quad (2.4)$$

donde I es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad inicial incidente, l (cm) es la longitud del paso óptico, N (moléculas/cm³) es la concentración del gas y σ (cm²/molécula) es la sección transversal de absorción.

2. MARCO TEÓRICO

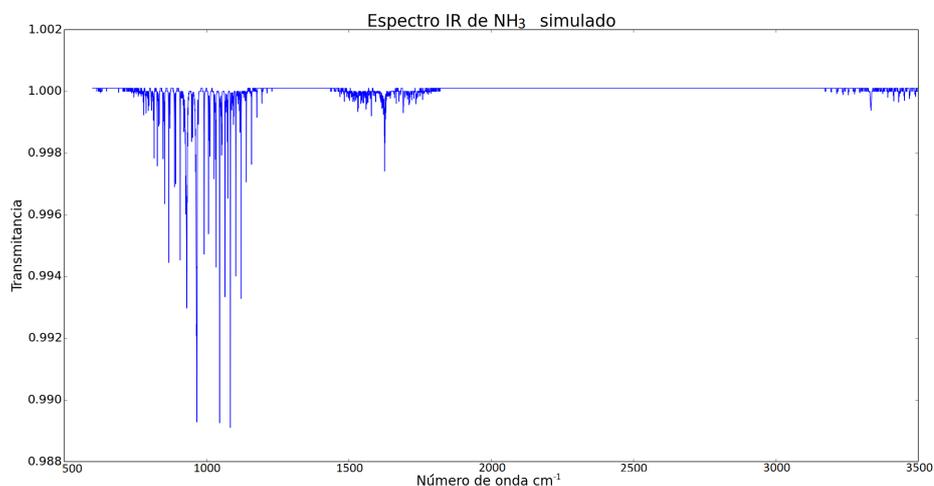


Figura 2.11: Espectro infrarrojo simulado de amoníaco, transmitancia vs número de onda (cm^{-1}) (3).

Para medir un espectro en el infrarrojo se necesita de un instrumento como un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), la Figura 2.11 muestra un espectro simulado de amoníaco, se observa que las bandas más intensas se encuentran cerca de los 1000cm^{-1} , que concuerda con la tabla 2.1. Los elementos básicos de un espectrómetro FTIR se muestran en la Figura 2.12. El interferómetro es un dispositivo óptico que mejora la sensibilidad en los espectrómetros infrarrojos ya que tiene la capacidad de discriminar de manera óptima las frecuencias. Uno de los interferómetros más conocidos es el de Michelson y el funcionamiento es el siguiente. Un haz de radiación IR colimada incide sobre un divisor de haz creando dos haces perpendiculares entre sí y de igual energía, uno de ellos llega a un espejo móvil y el otro a un espejo fijo; ambos haces son reflejados por los espejos de regreso hacia el divisor de haz después de haber recorrido diferentes caminos ópticos, se juntan y sufren interferencias, el haz modulado llega al detector que registra el patrón de interferencia en cada

barrido. Al inicio, la diferencia de caminos ópticos es cero o nula, generando un máximo en la señal ya que el espejo móvil y el espejo fijo se encuentran a la misma distancia del divisor de haz provocando que la interferencia de todos los haces sea constructiva para todas las longitudes de onda. Al patrón de interferencia generado en el detector se le llama interferograma y esta en función de la diferencia del camino óptico de los haces. Los espectros de emisión o de absorción se obtienen a partir del interferograma al calcular la transformada de Fourier (3, 15).

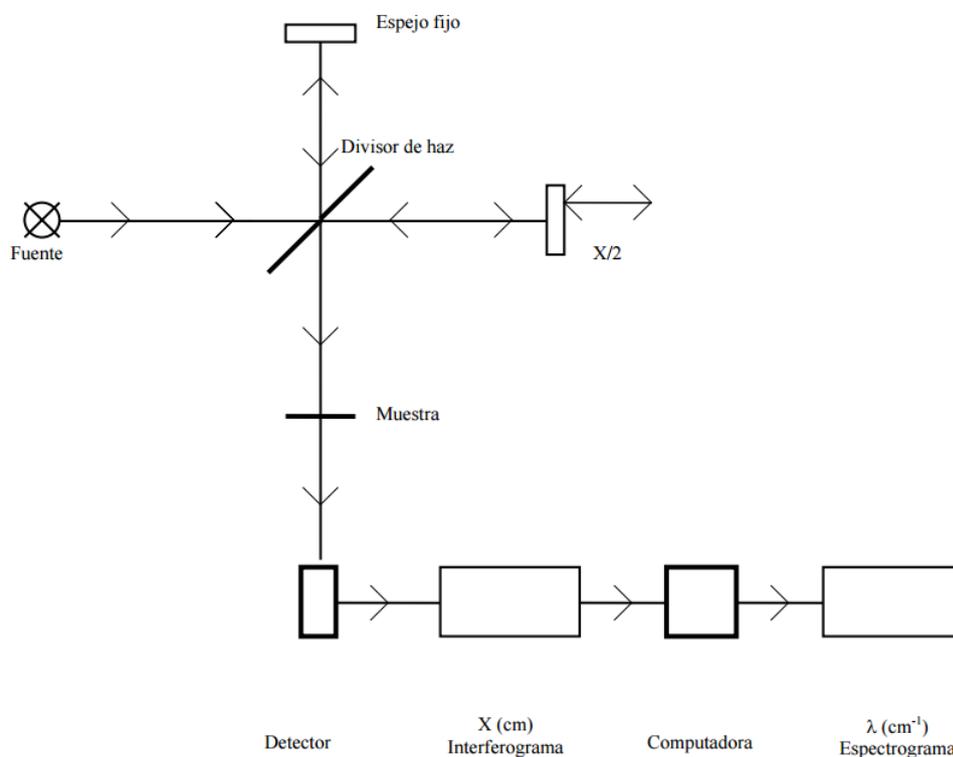


Figura 2.12: Elementos básicos de un FTIR: fuente luminosa, interferómetro de Michelson y un detector (3).

En este trabajo se utilizó espectroscopía FTIR de absorción solar, es decir la fuente utilizada fue la propia radiación del Sol. Al tener de muestra la atmósfera, es difícil contar con un blanco, sin embargo existen bases de datos como HITRAN (High Resolution Transmission por sus siglas en inglés) que cuenta con

líneas de absorción de espectros calculados y parámetros como altitud, temperatura, presión, concentración del gas frecuencias de absorción y parámetros mecánico cuánticos que describen las vibraciones, rotaciones y transiciones de las moléculas, coeficientes de absorción y parámetros útiles para la ecuación de transferencia radiativa descrita anteriormente (3). Una vez medido el espectro y utilizando algún método de inversión que analice las líneas vibracionales y rotacionales de un espectro característico de absorción de una molécula en la atmósfera se puede conocer la columna total de un gas traza en las unidades moléculas/cm². La columna total es la integración vertical de las moléculas de un gas por unidad de área, por lo que no son sensibles al transporte vertical y son una alternativa a las mediciones *in-situ* (15). Además si se cuenta con un espectrómetro de alta resolución se puede obtener información del perfil vertical de concentración de dicho gas.

2.2.3. Mediciones Satelitales

Otra opción para medir gases atmosféricos es mediante el uso de instrumentos a bordo de satélites. Por la cobertura que ofrecen estas plataformas, es posible obtener distribuciones globales de especies clave en procesos atmosféricos para construir y mejorar la calidad de los modelos y ayudar a mejorar los inventarios de emisiones. Si se trata de un instrumento con alta resolución temporal y espacial también se pueden identificar áreas específicas y perfiles de emisión dependientes del tiempo. Sin embargo, para que los datos satelitales sean confiables, éstos se necesitan validar utilizando instrumentos de superficie, como los espectrómetros FTIR (28). De ahí la gran importancia de tener estas mediciones para diversos gases atmosféricos, cómo por ejemplo de amoníaco.

Medir amoníaco atmosférico no es sencillo debido a su fuerte variabilidad tem-

poral y espacial, sus niveles ambientales, su rápido cambio de fase a amonio y por sus propiedades ya que es muy pegajoso, lo que genera grandes incertidumbres. Sin embargo actualmente hay diversos equipos a bordo de satélites que miden este gas, por ejemplo el Espectrómetro de Emisión Troposférica (TES) a bordo del satélite AURA de la NASA lanzado a órbita en el 2004, el instrumento de Sondeo Infrarrojo de pista cruzada (CrIS) también de la NASA/NOAA o el instrumento europeo llamado IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer). Estudios satelitales anteriores (2, 4, 5) han mostrado correlaciones entre los datos de columnas totales de amoníaco medidas en tierra y los satelitales (IASI y CrIS) para la Ciudad de México (2, 5). También se han comparado datos de TES con salidas de modelos para la Ciudad de México encontrando eventos de contaminación en la Ciudad (4), además posee datos para un período de tiempo mayor que CrIS (que fue lanzado en 2011 (5)). En este trabajo se utilizan datos provenientes de IASI a bordo de la plataforma meteorológica MetOp, ya que presentan la ventaja de tener mejor cobertura espacial y temporal que TES (21), por ello sólo se describirá este equipo.

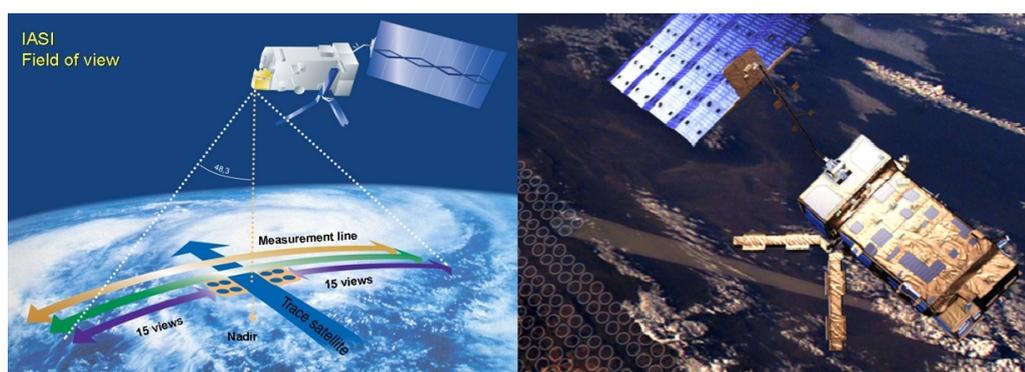


Figura 2.13: IASI a bordo del satélite MetOp, midiendo en órbita (Eumesat).

MetOp es una serie de tres satélites meteorológicos en órbita de manera su-

2. MARCO TEÓRICO

cesiva, iniciando con MetOp-A lanzado en octubre 2006, seguido de MetOp-B lanzado en septiembre de 2012 y MetOp-C lanzado en noviembre de 2018. A bordo de estas plataformas es que se encuentra el instrumento IASI (43). IASI-A e IASI-B a bordo de MetOp-A y MetOp-B tienen el mismo campo de vista en la misma geometría pero con una diferencia horaria de entre 40 y 50min.

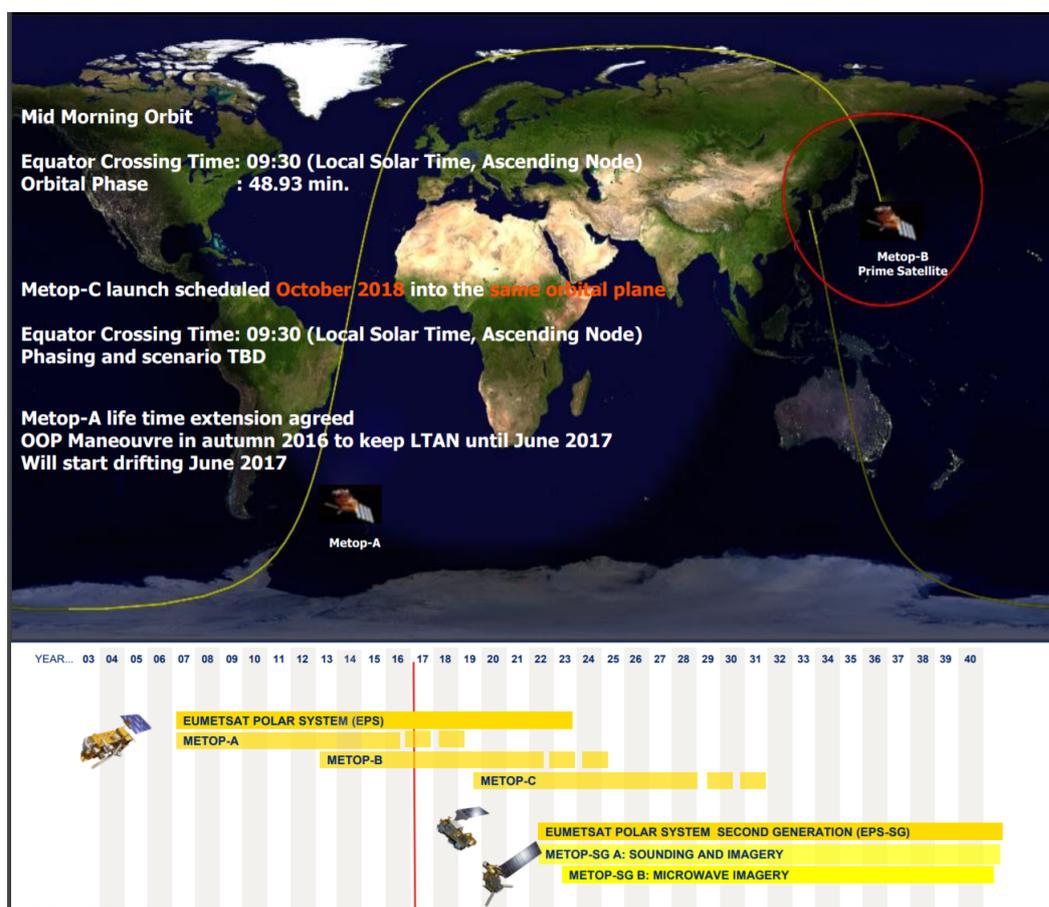


Figura 2.14: MetOp-A y MetOp-B permanecen en el mismo plano de la órbita pero 180° aparte. También se muestran los tiempos planeados de transición entre los diferentes MetOp (13).

A bordo de la plataformas satelitales MetOp se instaló el instrumento IASI para realizar mediciones de variables meteorológicas y de varios gases y desde

finales de 2007 MetOp-A ha estado observando el amoníaco con una alta resolución temporal y espacial. Este instrumento mide la radiación térmica infrarroja emitida por la superficie de la Tierra y la atmósfera en un intervalo de 645-2760 cm^{-1} con una resolución espectral de 0.5cm^{-1} además trabaja en una órbita polar sincronizada con el Sol. Este equipo cruza el ecuador a las 09:30 y 21:30 en hora solar local, así provee una cobertura global de la Tierra dos veces al día (1,280,000 espectros por día). IASI es un instrumento de escanéo, tiene un campo de vista cuadrado compuesto de cuatro huellas circulares de 12 x 12km al nadir ¹ y pixeles elípticos fuera del nadir de hasta 20 x 39km dependiendo del ángulo de vista del satélite. Las vistas en modo nadir se complementan con mediciones fuera del nadir a lo largo de una franja (swath) de 2100km de ancho perpendicular a la línea de vuelo (21, 28, 39, 44).

La disponibilidad de mediciones de IASI esta fuertemente relacionada con la cobertura de nubes y solo aquellas mediciones que tienen una cobertura de nubes menor al 25 % son procesadas para obtener las columnas correspondientes. También existe una dependencia con el contraste térmico, así los meses de primavera y verano muestran mejores resultados (errores por debajo del 50 %), el límite de detección de IASI depende de la distribución vertical del amoníaco y del contraste térmico. Bajo condiciones de amoníaco elevado y un favorable contraste térmico, IASI tiene una sensibilidad máxima al amoníaco en la capa límite, sin embargo debido a la variabilidad de este gas, las observaciones de amoníaco de IASI son altamente variables, obteniéndose un 187.7 % para mediciones con errores relativos menores al 100 % y 85.6 % para errores por debajo del 50 % para mediciones en tierra matutinas (28). IASI fue el primer instrumento que permitió obtener un mapa global de amoníaco (28, 39, 44).

¹ángulo de medición del satélite

Instrumentación

En este capítulo se describe el equipo instrumental utilizado para la medición de espectros infrarrojos en ambos observatorios atmosféricos así como el procedimiento de medición.

3.1. Estación UNAM

La estación UNAM se ubica en el Centro de Ciencias de la Atmósfera en Ciudad Universitaria a 19.32 °Norte, 99.18 °Oeste a 2280 metros sobre el nivel del mar, es una estación considerada urbana ya que se encuentra al sur de la Ciudad de México Fig.3.1.



Figura 3.1: Observatorio atmosférico UNAM localizado en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera en Ciudad Universitaria.

Para la estación UNAM, el instrumento utilizado fue un espectrómetro FTIR modelo VERTEX 80 del fabricante Bruker (ver Figura 3.2), completamente digital y equipado con características que facilitan las mediciones espectroscópicas y garantizan resultados confiables. Este equipo es controlado por una computadora que contiene el software OPUS, un software espectroscópico diseñado para medir, procesar y evaluar espectros IR y RAMAN, es el medio de comunicación entre el espectrómetro y la computadora, además proporciona la opción de modificar los parámetros ópticos y la apertura de ventana, escoger que detector se desea utilizar, etcétera (3). La configuración estándar del VERTEX esta diseñada para la adquisición de datos en la región del infrarrojo medio (350 a 8000cm^{-1}), aunque si se desea, el equipo puede ser equipado con componentes ópticos adicionales que cubran el rango espectral del infrarrojo cercano. Para mejorar la relación señal/ruido en regiones más angostas del infrarrojo, el espectrómetro cuenta con 7 filtros de paso de banda ¹. Para este estudio se utilizaron los espectros medidos

¹Un filtro paso banda es un tipo de filtro electrónico que deja pasar un determinado rango

3. INSTRUMENTACIÓN

a través del filtro que abarca de los 400 a los 1400cm^{-1} conocido como filtro SF (40). El VERTEX 80 está equipado con un interferómetro de Michelson Ultra Scan basado en un escáner lineal que provee una resolución espectral de 0.2 cm^{-1} y la diferencia del paso óptico es de 12 cm . El detector utilizado fue el fotoconductor MCT (Mercurio, Cadmio, Telurio) de banda ancha con una ventana de KRs-5 (TlBr-TlI) que es utilizado para el MIR con sensibilidad en un rango espectral de 12000 a 420cm^{-1} , este detector debe ser enfriado con nitrógeno líquido aunque también cuenta con un segundo detector InGaAs (Indio, Galio y Arsénico) que funciona a temperatura ambiente. El divisor de haz utilizado corresponde a uno de KBr estándar con un rango espectral de operación de $8,000$ a 350 cm^{-1} (14) Fig.3.2.

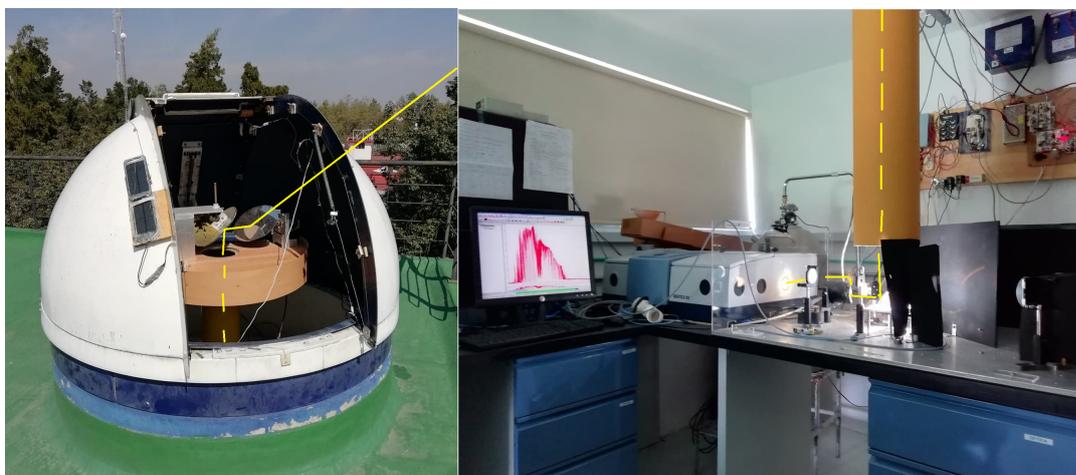


Figura 3.2: Experimento FTIR en la UNAM. A la izquierda se observa el rastreador solar cubierto por el domo, mientras que a la derecha se encuentra el arreglo óptico, el espectrómetro VERTEX 80 y la computadora.

El espectrómetro cuenta con siete puertos de entrada para diferentes fuentes de luz. Para este experimento se usó el puerto F que es un puerto para la entrada de frecuencias de una señal y atenúa el paso del resto

de una fuente de emisión de luz externa, ya que para esta aplicación se utiliza la luz directamente del Sol (14). En la Figura 3.3 se aprecia este puerto de entrada F con el nombre IN1. Al ser el Sol la fuente de luz, se necesita de un rastreador solar que se encargue de seguir la posición del Sol lo más precisamente. Este dispositivo se encarga de mover controlada y automáticamente dos motores que definen los ángulos cenital y acimutal necesarios para dirigir el haz de luz hacia la entrada del espectrómetro utilizando una rutina programada en python. Además del seguidor solar y del espectrómetro, para el experimento se necesita de un domo motorizado que proteja al rastreador solar de la lluvia y el polvo durante la noche y que durante el día vaya siguiendo los movimientos del rastreador solar para asegurar que nunca le de sombra y el haz de luz siempre llegue al espectrómetro; con esto y mientras se cuente con condiciones de cielo despejado, se puede garantizar una buena intensidad de luz y por consiguiente una buena calidad en los espectros.

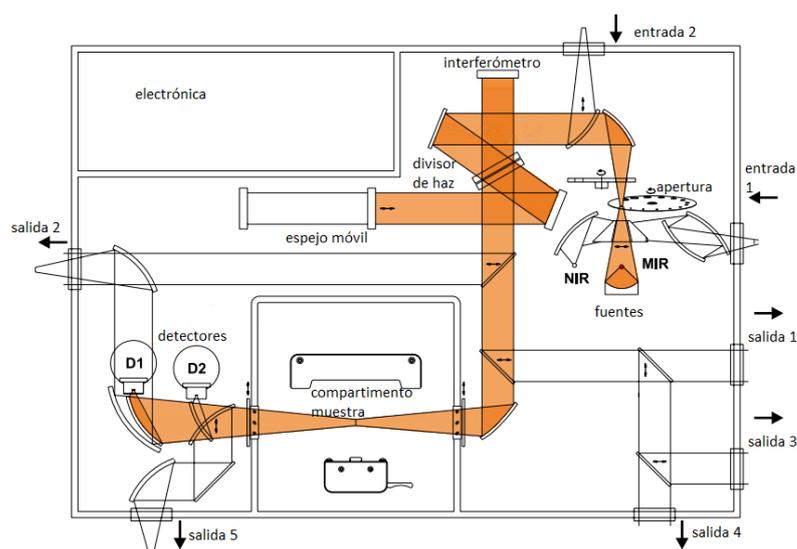


Figura 3.3: Camino óptico del haz para el Vertex 80, modificado de (14)

3.2. Estación Alzomoni

La estación ALTZ se ubica en Alzomoni, al sureste de la Ciudad de México cerca del parque nacional Izta-Popo a 19.1187 °Norte, 99.6552 °Oeste a 3985 metros sobre el nivel del mar, se considera una estación sin influencia urbana directa ya que se encuentra principalmente rodeada de naturaleza como se observa en la Figura 3.4.



Figura 3.4: Observatorio atmosférico Alzomoni, se aprecia de fondo el volcán Popocatepetl.

Para la estación ALTZ, el instrumento utilizado fue un espectrómetro FTIR de alta resolución modelo 120/5 HR del fabricante Bruker, Figura 3.5. Este equipo adquiere datos en la región del infrarrojo medio (MIR 200 a 3300cm^{-1}) y en el infrarrojo cercano (NIR 3300 a 13000cm^{-1}) también cuenta con una computadora con el software OPUS. Este equipo comenzó a operar en el año 2012 gracias a una colaboración entre la UNAM y el KIT (Karlsruhe Institute of Technology) de

Alemania, además desde el 2015 forma parte de la red NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change). El equipo se encuentra dentro de un contenedor climatizado. El espectrómetro tiene tres compartimentos, uno para el interferómetro, otro para el escáner y otro para los detectores y filtros. Este espectrómetro cuenta con dos divisores de haz que le permiten una variación en el rango espectral, utiliza el divisor de KBr como divisor estándar en el MIR y el CaF_2 para el NIR. El escáner es el encargado de controlar la posición del espejo móvil del interferómetro de Michelson y se mantiene alineado con la ayuda de un láser de HeNe (632.8nm). El espectrómetro 120/5 HR se considera de alta resolución ya que puede llegar a tener una diferencia del paso óptico de hasta 257cm lo que le brinda una resolución máxima de 0.0035cm^{-1} Figura 3.6. El detector que utiliza para el MIR es el MCT (Mercurio, Cadmio, Telurio) aunque también cuenta con otros dos detectores para el NIR un InSb (Indio, Antimonio) también enfriado con nitrógeno líquido y un detector InGaAs (Indio, Galio, Arsénico) que trabaja a temperatura ambiente. Al igual que el VERTEX , el 120/5 HR cuenta con un rastreador solar controlado por el software CamTracker desarrollado en el KIT y un domo motorizado (15), Figura 3.5.

3.3. Procedimiento de medición

Para la medición de los espectros en ambas estaciones se necesitan condiciones climáticas adecuadas, es decir, un día soleado con cielo despejado. Primero se abre el domo y se procede a posicionar al rastreador solar mediante comandos en una computadora hasta que el haz de luz baje y llegue al espejo colimador que manda el haz de luz hacia la entrada del espectrómetro, se enciende el espectrómetro y se enfría el detector MCT con nitrógeno líquido, se revisa que la intensidad de

3. INSTRUMENTACIÓN



Figura 3.5: Experimento FTIR en Altzomoni. A la izquierda se observa el rastreador solar mientras que a la derecha el espectrómetro FTIR 120/5 HR.

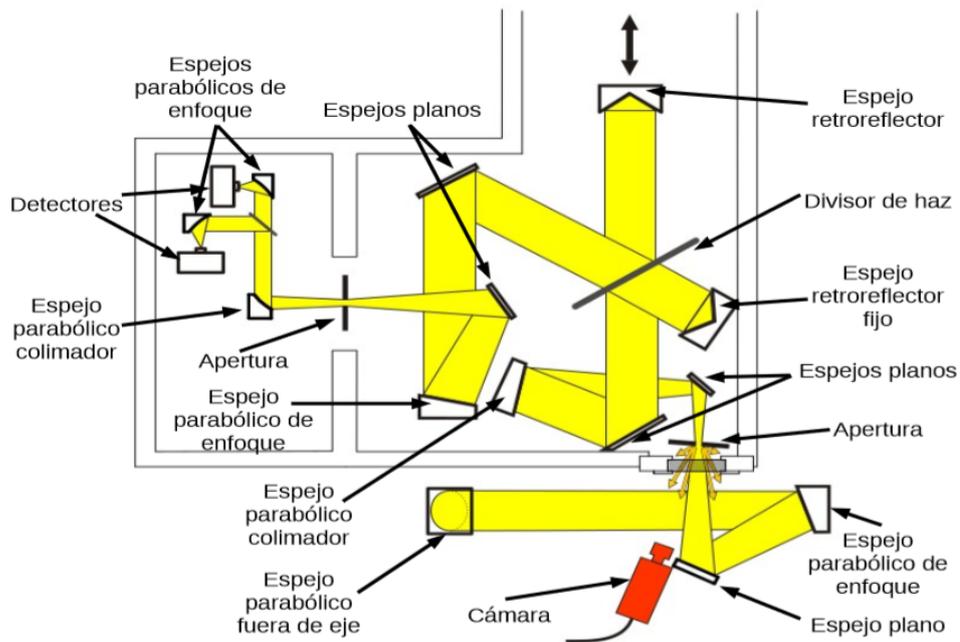


Figura 3.6: Camino óptico del haz de luz y componentes internos del espectrómetro 120/5 HR (15).

la radiación solar recibida en el equipo sea buena por medio del software OPUS y se inician las mediciones. Se utiliza una serie de comandos previamente pro-

gramados, este conjunto de comandos se llama macro y permite automatizar la adquisición de espectros de radiación solar de manera ininterrumpida (15), un día normal de mediciones comienza entre las 8 y 9 de la mañana y termina entre las 5 y 6 de la tarde, cuando la radiación solar baja su intensidad, y se puede medir un espectro SF cada 7 minutos aproximadamente. El proceso de medición se monitorea a lo largo del día y en el caso de Alzomoni todo el procedimiento se hace de manera totalmente remota. En la Figura 3.7 se muestra un espectro medido con el Vertex80 en la estación UNAM, se señala la región de absorción del amoníaco.

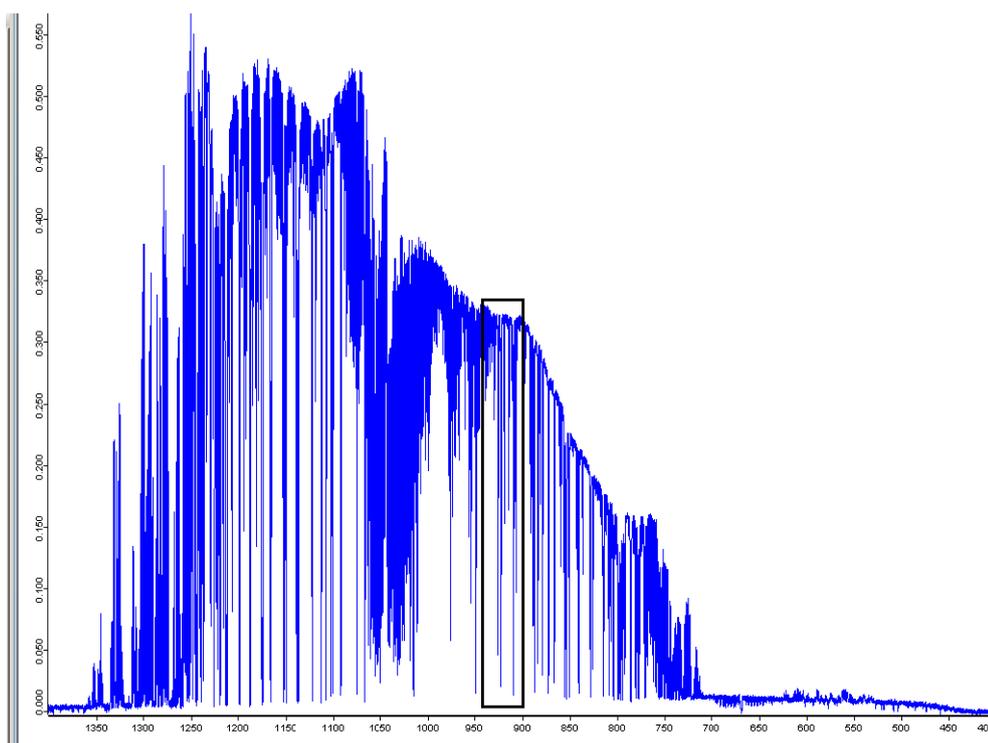


Figura 3.7: Espectro de infrarrojo del filtro SF donde se encuentran las señales de amoníaco, absorbancia vs número de onda (cm^{-1}) medido con el equipo VERTEX 80 (3).

Análisis de espectros

En este capítulo se hace una breve descripción de los algoritmos utilizados para la recuperación de columnas de amoníaco atmosférico a partir de los espectros medidos y del algoritmo que utiliza IASI.

4.1. Algoritmo de recuperación

Cuando se utilizan técnicas de percepción remota en la atmósfera se miden cantidades indirectas de lo que nos interesa, por ejemplo, medimos un espectro de absorción solar pero queremos conocer la concentración de algún gas en la atmósfera; es por ello que se utiliza la teoría de inversión para poder resolver este tipo de problemas y obtener la mejor representación del parámetro que nos interesa, ya que las señales medidas directamente son funciones complicadas comparadas con el parámetro requerido, a esto se le llama recuperación. La recuperación se caracteriza por la evaluación de la relación existente entre el perfil recuperado, la atmósfera real y las fuentes de errores; la relación entre el perfil verdadero y el perfil recuperado, puede expresarse en términos de una función de suavización o apodización. Entre las fuentes de error se distinguen tres principales: los errores sistemáticos en el modelo directo y en el modelo de inversión, el instrumento y componentes en el perfil que el sistema no puede ver. El sistema observado es la

combinación del instrumento de medición y el método de recuperación, el *input* del sistema es el perfil de la atmósfera actual y el *output* es el perfil recuperado (3, 45).

El problema de inversión se puede entender como el establecimiento y resolución de un conjunto de ecuaciones con la presencia de un error experimental que es asociado a las mediciones y a las aproximaciones en la formulación de dichas ecuaciones (15, 40). En los problemas de inversión, las mediciones se agrupan en un vector \mathbf{y} y lo que se quiere recuperar está contenido en un vector de estado \mathbf{x} . Por ejemplo los espectros IR medidos representarían la variable "y" a obtener a partir de parámetros como concentraciones de los gases, líneas espectrales, temperatura, presión, etc, todos contenidos en el vector "x". El proceso de medición se representa con un modelo directo lineal (F) como el de la ecuación 4.1, donde K es una matriz jacobiana cuyas filas son funciones ponderadas y es calculada inicialmente con x_a , es decir con información *a priori* y después se recalcula iterativamente hasta encontrar un mínimo en \hat{x} que es la recuperación. ϵ es el error o ruido de la medición, es decir, las diferencias entre la simulación y el espectro medido. A en la ecuación 4.3 es el averaging kernel y es una matriz que se utiliza para estimar la sensibilidad entre la recuperación \hat{x} y el estado verdadero x a cierta altura de la atmósfera.

$$y = Kx + \epsilon \quad (4.1)$$

donde :

$$K = \frac{\partial y}{\partial x}$$

$$\hat{x} = (K^T K)^{-1} K^T y \quad (4.2)$$

$$A = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} \quad (4.3)$$

4. ANÁLISIS DE ESPECTROS

Se puede entender al modelo directo como un mapeo del espacio con dimensión n al espacio de mediciones con dimensión m , es decir con m mediciones y n incógnitas; mientras que el modelo inverso describe como el estado recuperado es obtenido de la medición (45). En la Figura 4.1 se observa el esquema general para una recuperación. Otra forma de escribir la ecuación 4.2, cuando $K^T K$ no es invertible (detalles en (45)) es la ecuación 4.4, donde S_a es la matriz de covarianza asociada al valor *a priori* y S_e es la matriz de covarianza del error experimental, es decir, brinda información sobre el ruido en el espectro.

$$(\hat{x} - x_a) = [K^T S_e^{-1} K + S_a^{-1}]^{-1} [K^T S_e^{-1}] (y - K x_a) \quad (4.4)$$

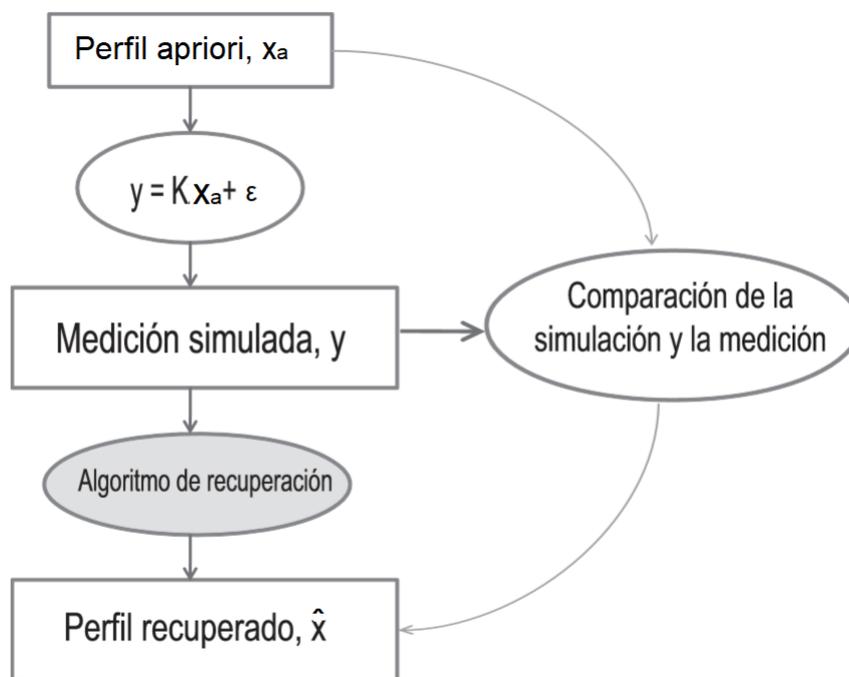


Figura 4.1: Esquema del procedimiento general para la recuperación de columnas verticales (Modificado de (12)).

4.1.1. Proffit

Existen diversos algoritmos de recuperación computacionales que utilizan la teoría de inversión para hacer la recuperación de perfiles de gases en la atmósfera, uno de ellos es el código PROFFIT9 (PROFILE FIT versión 9 (46)), utilizado en este trabajo para la recuperación de las columnas totales de amoníaco en ambas estaciones. PROFFIT desarrollado por Hase (47), es un programa para la inversión de perfiles de gases traza a partir de mediciones de absorción solar que permite la recuperación de columnas totales de gases traza en la atmósfera por medio de un procedimiento basado en mínimos cuadrados aplicado a un número de microventanas espectrales, para ello utiliza un modelo directo contenido en el archivo PRFFWD.INP y uno indirecto contenido en el archivo PROFFIT9.INP.

El archivo PRFFWD.INP contiene datos sobre el lugar de medición, el ángulo cenital, los niveles de altitud, la climatología de las especies, las microventanas, los espectros, la apodización, los perfiles de línea y los perfiles de presión y temperatura, la información del perfil *a priori* del gas de interés, el número de niveles atmosféricos que se quieren contemplar en el modelo, así como las especies interferentes que absorben en la misma zona de interés. En este trabajo se utilizaron 44 niveles atmosféricos (capas) por la altura del observatorio en el CCA y 41 niveles para Altzomoni 4.2, en ambos casos se contemplaron solo cuatro especies interferentes: H₂O, CO₂, O₃, CO, N₂O H₂O, CO₂, O₃, CO y N₂O, para la recuperación porque son las que más absorben en esa región, la estrategia de regularización de Tikhonov y la apodización Norton-Beer para UNAM y boxcar para ALTZ. El OPD (diferencia de paso óptico) difiere para ambas estaciones. Las microventanas (MW) son las regiones del espectro que contiene las bandas de absorción de la especie en interés. Para este trabajo se utilizaron dos, la primera de 929.1cm⁻¹ a 931.8cm⁻¹ y la segunda de 963.7cm⁻¹ a 970.0cm⁻¹, mostradas en la Figura 4.2,

debido a que están muy cerca de la señal de la vibración ν_2 del amoníaco, que es la más intensa, como se puede observar en el espectro de la Figura 2.11, además de que estas microventanas han sido utilizadas anteriormente arrojando buenos resultados (3, 48). Estos parámetros se resumen en la tabla 4.1.

A través de los espectrómetros FTIR en las distintas estaciones, se obtienen los espectros del filtro SF con un formato .opus que debe ser cambiado a .bin a través de un script en Python que contiene el formato necesario para ser analizado por el algoritmo de recuperación PROFFIT y otros parámetros requeridos para la recuperación de los perfiles. Este script (desarrollado en el laboratorio), también transfiere los archivos de manera automática al servidor EPR2, que es donde se ejecuta PROFFIT. Después del tiempo de cálculo, se obtienen los resultados en un formato .hdf5 para cada espectro analizado. Esta información se trata con otros programas de Python (hechos en el laboratorio) para el tratamiento de datos y así poder obtener gráficas y promedios. Para recuperar los perfiles y columnas verticales del amoníaco a partir de los espectros medidos, se elaboró un método llamado NH3_v16 que resultó mejor que el NH3_v14 para la estación UNAM (en el apéndice dos se muestra una comparativa entre ambas estrategias) y el método NH3_v7 para Altzomoni, estos métodos están basados en proffit y contienen la información y especificaciones necesarias para la recuperación de las columnas totales del gas NH₃. Estos métodos son el resultado de varios meses de trabajo y muchas pruebas para finalmente lograr adaptar y mejorar el código PROFFIT9 a las condiciones de los espectros medidos en las estaciones UNAM y ALTZ.

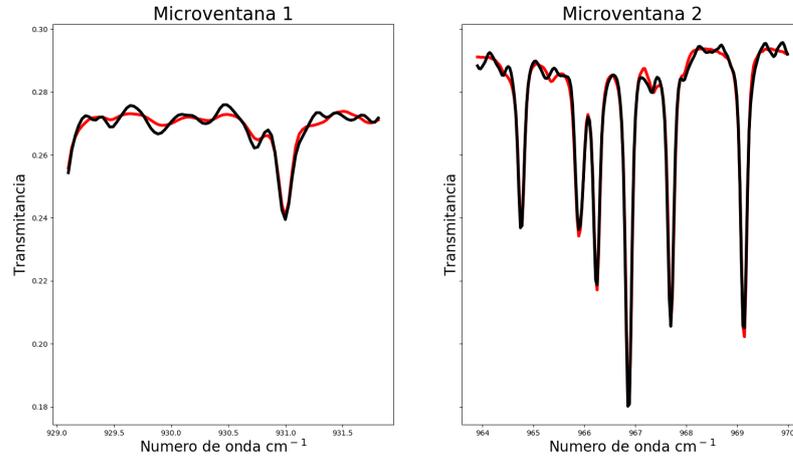


Figura 4.2: Banda de absorción del amoníaco en las microventanas 1 y 2, comparación entre el espectro medido (negro) y el simulado (rojo) con PROFFIT9 para la estación UNAM.

4.1.2. IASI

Para las observaciones satelitales también existen algoritmos de recuperación, en esta sección se describirá brevemente el algoritmo utilizado para los datos de IASI; cabe mencionar que en este trabajo no se realizó la recuperación para los datos de columna de IASI A y B ya que se descargó el nivel L2 de los datos satelitales, que es un nivel ya procesado. La versión de los datos utilizados fue la ANNI-NH3-v2.2 (Artificial Neural Network version 2). Se trabajó con otras versiones de datos de IASI aparte de ANNI-NH3-v2.2 (NH3-ULBNN v1 y ANNI-NH3-v2.1), sin embargo, se decidió usar la ANNI-NH3-v2.2 ya que es la más actual y mejora detalles de las otras versiones además de tener mayor cantidad de datos (hasta 2017).

Para la recuperación de columnas provenientes de datos satelitales hay varios

4. ANÁLISIS DE ESPECTROS

Parámetro	NH3_v16	NH3_v7
Microventana 1	929.1cm ⁻¹ - 931.8cm ⁻¹	929.1cm ⁻¹ - 931.8cm ⁻¹
Microventana 2	963.7cm ⁻¹ - 970.0cm ⁻¹	963.7cm ⁻¹ - 970.0cm ⁻¹
Gases interferentes	H ₂ O, CO ₂ , O ₃ , CO, N ₂ O	H ₂ O, CO ₂ , O ₃ , CO, N ₂ O
Apodización	NB	BX
Niveles atmosféricos	44	41
OPD _{max.}	12cm	180cm

Tabla 4.1: Principales parámetros utilizados en los métodos NH3_v16 y NH3_v7 para las estaciones UNAM y ALTZ respectivamente.

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

Tabla 4.2: Capas en km utilizadas en el análisis con PROFFIT9 para la estación UNAM, las capas para la estación ALTZ son las mismas eliminando las primeras tres ya que la estación ALTZ tiene una altura mayor a la de la UNAM.

tipos de algoritmos, las recuperaciones que tratan de ajustar un espectro calculado al medido y requieren información *a priori* pero que son muy demandantes computacionalmente ya que para una sola recuperación el modelo directo se corre

muchas veces. Por otro lado, existen otros algoritmos basados en conversiones de índices espectrales, estos índices cuantifican la magnitud de las líneas de absorción/emisión de NH_3 en el espectro y posteriormente estos índices se convierten en columnas tomando en cuenta la sensibilidad del amoníaco observado, estos algoritmos tienen la ventaja de ser computacionalmente mas baratos que los primeros. Para el algoritmo de recuperación ANNI-NH3-v2 el índice utilizado es el índice de rango hiperespectral (HRIs) (49) que es una cantidad representativa del amoníaco en la atmósfera y depende del contraste térmico (que es la diferencia de temperaturas entre la superficie y el aire a una altitud dada), en este método la columna de amoníaco no es la salida directa del algoritmo de recuperación, ya que se encuentra multiplicada por los HRIs, entonces para obtener las columnas se utilizan tablas basadas en numerosas simulaciones para diversas condiciones atmosféricas (2). Es importante mencionar que los HRI tienen dos componentes, la señal de NH_3 y una componente de ruido, por ello el error observado se asocia a la incertidumbre de los HRIs. Los datos meteorológicos que alimentan este algoritmo tienen un gran impacto en las columnas recuperadas de amoníaco (49).

Resultados y análisis

Los resultados del presente trabajo comprenden las mediciones realizadas en dos observatorios de la RUOA (Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos), la estación urbana UNAM y la estación remota de altura ALTZ. Se presentan los resultados individuales de cada estación así como una breve comparación entre ellas. También se muestran algunos parámetros meteorológicos medidos en cada estación. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos con los datos del interferómetro infrarrojo de sondeo atmosférico IASI, a bordo de los satélites europeos MetOp-A y MetOp-B. Por último, se presenta una comparación entre los datos de satélite y las columnas del NH_3 medidas en la estación UNAM.

5.1. Mediciones con FTIR de absorción solar

5.1.1. Columnas de NH_3 en la UNAM

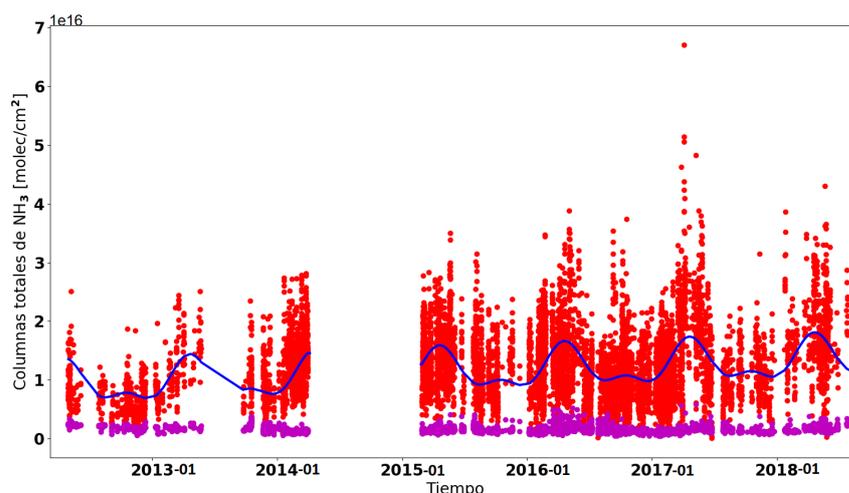


Figura 5.1: Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco (puntos rojos, en moléculas/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - agosto 2018 con sus respectivos errores totales en lila. La línea azul muestra el ajuste de una función para ver tendencias.

Como se mencionó anteriormente, la estación UNAM que se encuentra en Ciudad Universitaria es considerada urbana y se encuentra al sur de la Ciudad de México. El periodo de mediciones considerado en este proyecto para esta estación fue del 30 de abril del 2012 al 27 de agosto del 2018, ya que en 2012 se iniciaron mediciones con el filtro SF, y se decidió terminar en agosto de 2018 para poder analizar los resultados y presentar este trabajo. Se analizaron un total de 8,164 espectros infrarrojos, de los cuales los correspondientes al periodo abril 2012 a diciembre 2014 fueron tomados de una base de datos del instrumento ya existente, mientras que en el resto se participó en las mediciones, cabe mencionar que

la frecuencia de los datos varía, ya que se depende de las condiciones climáticas para realizar las mediciones, cómo se mencionó en el apartado 3.3 procedimiento de medición. En la Figura 5.1 se presentan las columnas de amoníaco para cada espectro obtenido durante el periodo de medición. Se aprecia un hueco en las mediciones del año 2014 debido a mantenimiento del equipo. El error total tiene un valor promedio de 1.49×10^{15} moléculas de NH_3/cm^2 .

En la ecuación 5.1 se presenta el promedio de los miligramos de amoníaco por metro cuadrado para la estación UNAM.

$$\left(\frac{1.23 \times 10^{16} \text{ moléculas NH}_3}{\text{cm}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NH}_3}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas NH}_3} \right) \left(\frac{17.03 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^2 = 3.48 \text{ mg de NH}_3/\text{m}^2 \quad (5.1)$$

5.1.2. Columnas de NH_3 en Altzomoni

Como se mencionó anteriormente, la estación en Altzomoni se considera una estación remota con mínima influencia urbana ya que se encuentra principalmente rodeada de naturaleza y es una estación de altura. El periodo de mediciones considerado en este proyecto fue del 30 de octubre del 2012 al 15 de julio del 2018. Se analizaron un total de 4,059 espectros infrarrojos. Se utilizó la estrategia de recuperación NH3v7, que es la versión de NH3v16 adaptada a las condiciones de Altzomoni.

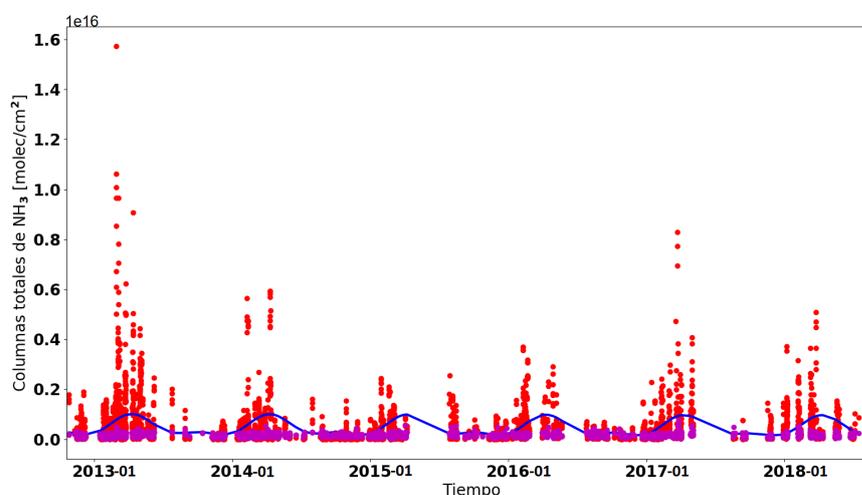


Figura 5.2: Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco (puntos rojos, en moléculas/cm²) obtenidas en la estación ALTZ durante el periodo octubre 2012 - julio 2018 con sus respectivos errores totales en lila. La línea azul muestra el ajuste de una función para ver la tendencia.

En la Figura 5.2 se presentan las columnas de amoníaco para cada espectro obtenido durante el periodo de medición en Altzomoni. La columna promedio de todas las mediciones es de 5.46×10^{14} moléculas de NH₃/cm². El error total tiene un valor promedio de 1.81×10^{14} moléculas de NH₃/cm². Se puede observar que en los años recientes las columnas van siendo más grandes aunque 2013 es la excepción ya que presenta el promedio más alto, en la Figura 5.2 resalta que en dicho año se presentaron las columnas más altas de amoníaco. Gracias a la línea azul que representa el ajuste de una función que al igual que en UNAM, sí hay un ciclo ya que se ven máximos y mínimos, dicho ciclo se analizará más adelante con la variabilidad anual.

En la ecuación 5.2 se presenta el promedio de los miligramos de amoníaco por metro cuadrado para la estación ALTZ, cuyo valor es casi 23 veces menor que para la estación UNAM.

$$\left(\frac{5.46 \times 10^{14} \text{ moléculas NH}_3}{\text{cm}^2}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NH}_3}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas NH}_3}\right) \left(\frac{17.03 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right)^2 = 0.154 \text{ mg de NH}_3/\text{m}^2 \quad (5.2)$$

En la Figura 5.3 se muestra cómo están distribuidas las columnas de amoníaco para las estaciones el la UNAM y Alzomoni y se presentan algunos parámetros estadísticos. Para la UNAM se observa un ligero sesgo hacia la izquierda ya que la mayoría de las columnas estan cercanas a 1×10^{16} , realmente las columnas mayores a 3×10^{16} son muy pocas. Para Alzomoni se observa un marcado sesgo hacia la izquierda ya que la mayoría de las columnas estan cercanas a 1×10^{14} según la mediana, realmente las columnas mayores a 5×10^{15} son muy pocas.

5.1 Mediciones con FTIR de absorción solar

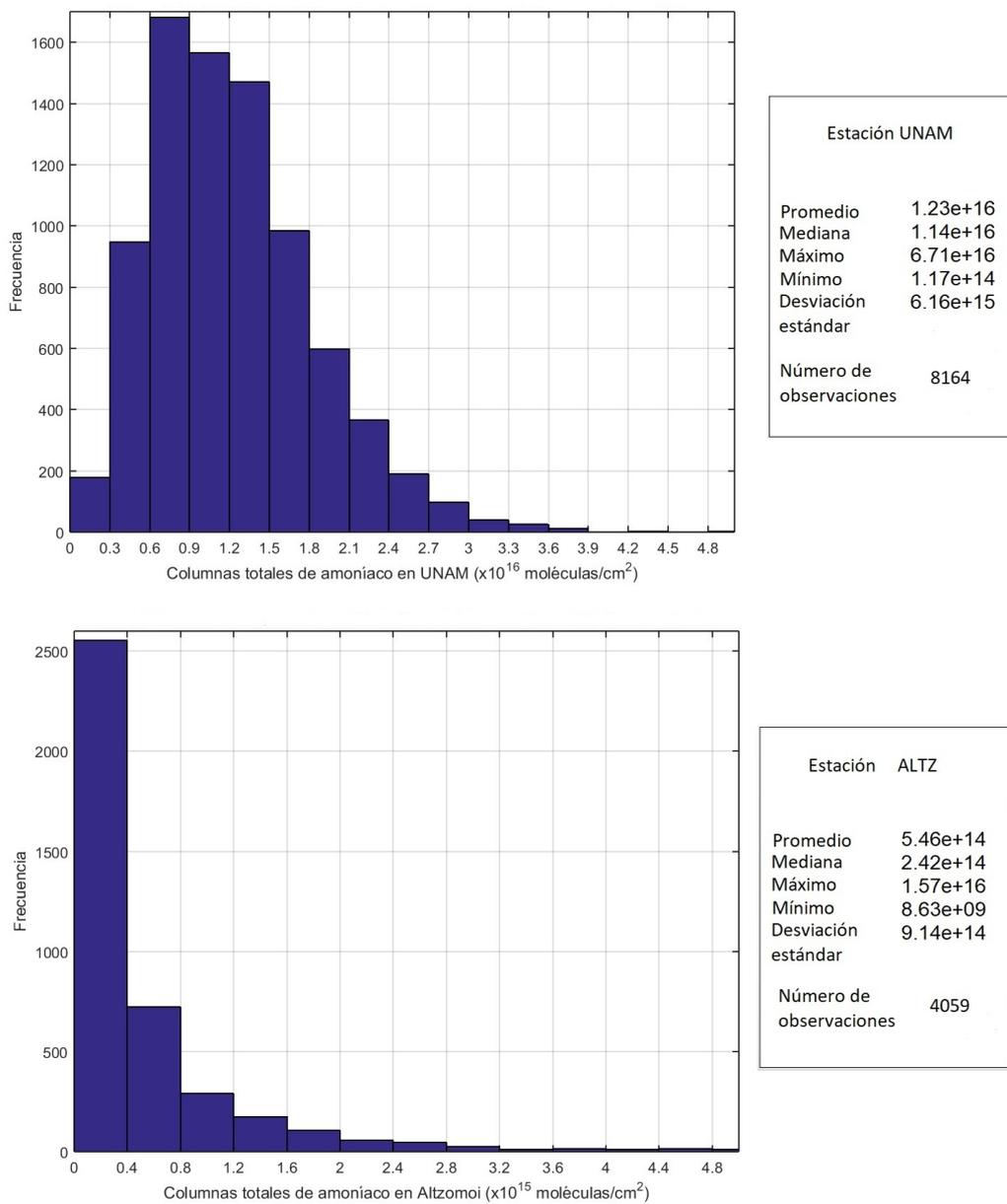


Figura 5.3: Histograma de frecuencias y parámetros estadísticos de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en las estaciones de la UNAM (arriba) y ALTZ (abajo) durante el periodo 2012 - 2018.

5.1.3. Variabilidad en las columnas de NH_3

En la Figura 5.4 se presentan los promedios diurnos para todo el periodo de medición en la UNAM. Todas las mediciones están reportadas en uso horario UTC-06, que corresponde a la hora local de invierno en la Ciudad de México. Los promedios para cada hora en moléculas de NH_3/cm^2 son: 8h 1.42×10^{16} , 9h 1.33×10^{16} , 10h 1.33×10^{16} , 11h 1.21×10^{16} , 12h 1.10×10^{16} , 13h 1.07×10^{16} , 14h 1.15×10^{16} , 15h 1.26×10^{16} , 16h 1.37×10^{16} , 17h 1.53×10^{16} . Aquí se puede observar que las columnas más altas matutinas de amoníaco se presentan entre las 8 y 10 horas, seguidas de un marcado descenso llegando al mínimo alrededor de las 13h y posteriormente una tendencia a incrementar alcanzando su máximo entre las 17 y 18 horas.

Se puede apreciar la influencia de tráfico matutino y vespertino con la variabilidad del amoníaco, ya que como se observa en la Figura 5.4 las horas de mayor tráfico vehicular corresponden a las columnas más grandes. Así mismo, se puede observar la influencia de la altura de la capa de mezcla, ya que a las 13h es bastante alta (ver Figura 2.4), lo que concuerda con los valores más bajos de las columnas y la influencia de la temperatura en el incremento vespertino del amoníaco; también se observa una disminución gradual de las columnas en la mañana lo cual podría atribuirse a la corta vida media del amoníaco y su integración a la fase aerosol (Figura 2.7).

En general, la variabilidad de todos los años es poco parecida al promedio, sin embargo se aprecia que el año 2018 es mucho más alto que el promedio, mientras que el más bajo es el 2012, esto podría indicar que las fuentes de amoníaco en esta estación son muy variables, lo que favorece la idea de que las fuentes móviles y de área predominan en el sur de la ciudad, como lo indica el inventario de emisiones de la CDMX (10).

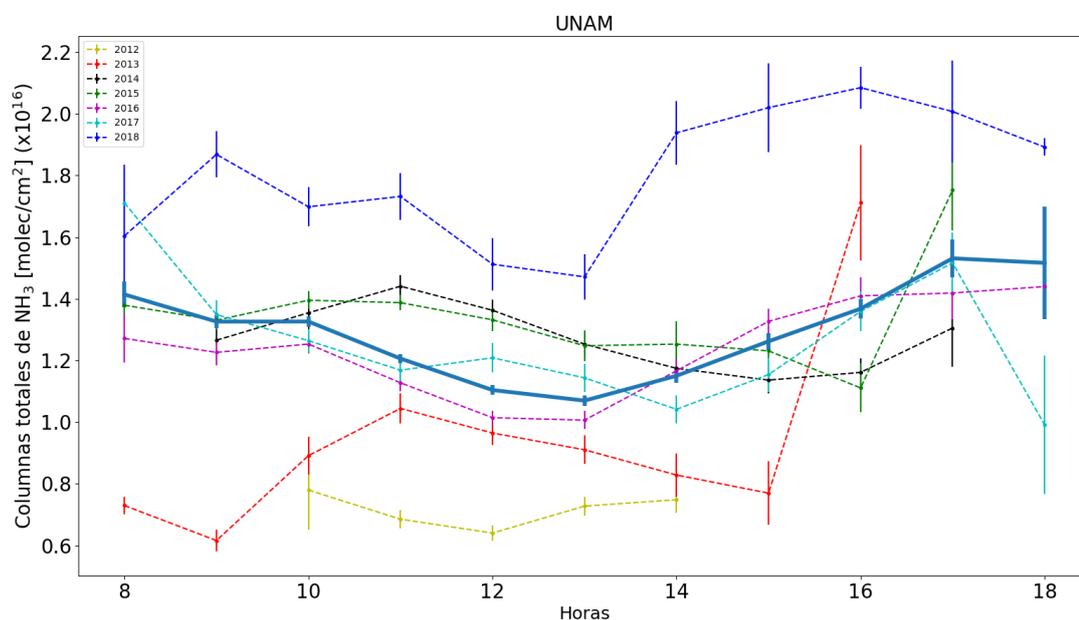


Figura 5.4: Promedio horario de columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - agosto 2018 para cada año. La línea azul gruesa representa el promedio de todos los años y las barras verticales la desviación estándar.

En la Figura 5.5 se muestran los promedios mensuales de todas las columnas para cada año con datos disponibles en la UNAM; se observan los valores promedio máximos para los meses de abril y mayo, mientras que los valores promedio mínimos corresponden a los meses de septiembre, noviembre y enero.

Se ve una tendencia creciente en el valor de las columnas en los primeros meses del año hasta llegar a un máximo en el mes de abril, posteriormente la tendencia se vuelve decreciente hasta el mes de octubre donde se aprecia un pequeño incremento que decae en noviembre y en el mes de diciembre vuelve a ser creciente. Esto concuerda con la meteorología de la ciudad que se presentará más adelante.

En general, la tendencia para todos los años es similar. Sin embargo, se apre-

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

cia que los años 2017 y 2018 tiene promedios mucho más altos mientras que el máximo está en julio para 2018 y abril para 2017. Excepto por 2012 por carencia de datos en los primeros meses, la tendencia es de aumentar en los primeros meses del año, obteniéndose una columna máxima en la primavera. Esto es de esperarse debido a que como se mencionó anteriormente, existe una dependencia entre el amoníaco volatilizado y la temperatura. A mayor temperatura, mayores cantidades de amoníaco en la fase gaseosa, así en los meses más cálidos del año la concentración de amoníaco en la atmósfera se eleva. Pasando el mes de mayo se observa un descenso gradual, para los meses de septiembre a diciembre el comportamiento es similar para los años 2012 y 2013, el año 2015 cambia ligeramente para el mes de noviembre, ya que para este año se observa un incremento provocado posiblemente por un evento extraordinario como quema de biomasa (4) tal vez proveniente de un incendio. Los máximos y mínimos concuerdan con el ciclo visto en la Figura 5.1.

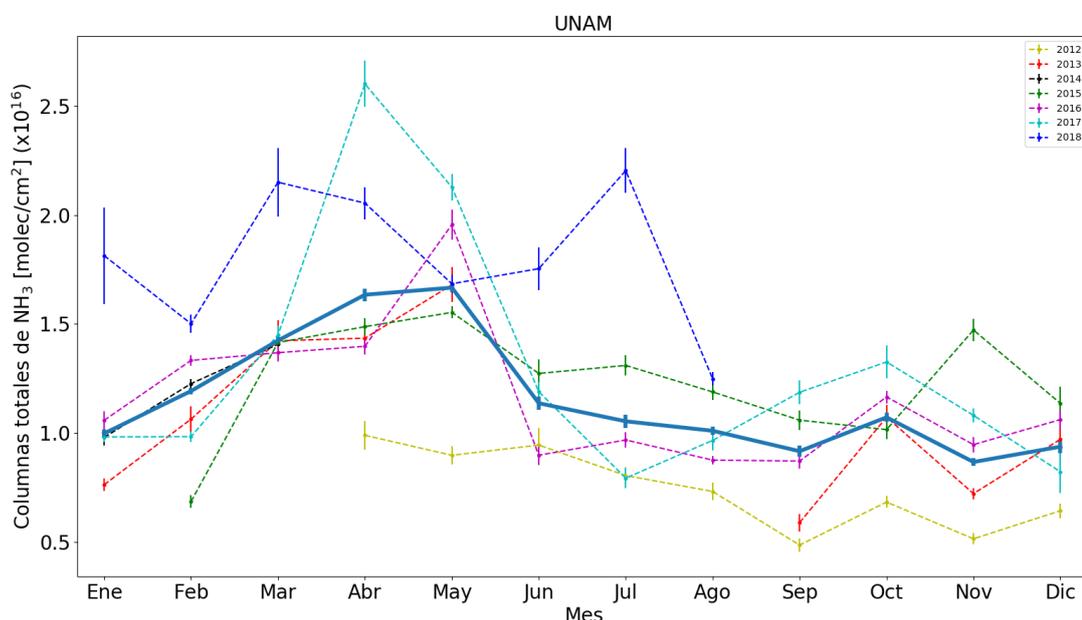


Figura 5.5: Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco (moléculas/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - agosto 2018 para cada año. La línea azul gruesa representa el promedio de todos los años y las barras verticales la desviación estándar.

En la Figura 5.6 se presentan los promedios diarios para todo el periodo de medición en Alzomoni. Todas las mediciones están reportadas en uso horario UTC-06, que corresponde a la hora local de invierno en la Ciudad de México. Los promedios para cada hora en moléculas de NH₃/cm² son: 6h 0.39x10¹⁵, 7h 0.23x10¹⁵, 8h 0.19x10¹⁵, 9h 0.21x10¹⁵, 10h 0.26x10¹⁵, 11h 0.37x10¹⁵, 12h 0.51x10¹⁵, 13h 0.80x10¹⁵, 14h 0.98x10¹⁵, 15h 1.31x10¹⁵, 16h 1.43x10¹⁵, 17h 1.79x10¹⁵, 18h 2.76x10¹⁵. Aquí se puede observar que durante las primeras horas del día se presentan las columnas de amoníaco más bajas, probablemente debido a las bajas temperaturas que no favorecen la volatilización del amoníaco, posteriormente las columnas empiezan a incrementar a lo largo del día teniendo los valores más grandes a las 18 horas debido probablemente a la temperatura (más adelante se

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

muestra la meteorología de la estación) y a la influencia de la capa de mezcla ya que al ser una estación de altura la masa de aire contaminada tarda más en llegar, así como al tipo de fuentes predominantemente naturales (ver 2.3, un comportamiento muy diferente al observado en la Figura 5.4. En esta estación se observa que en general cada año es muy parecido al promedio, lo cual puede indicar que las fuentes y la meteorología son constantes y no varían tanto.

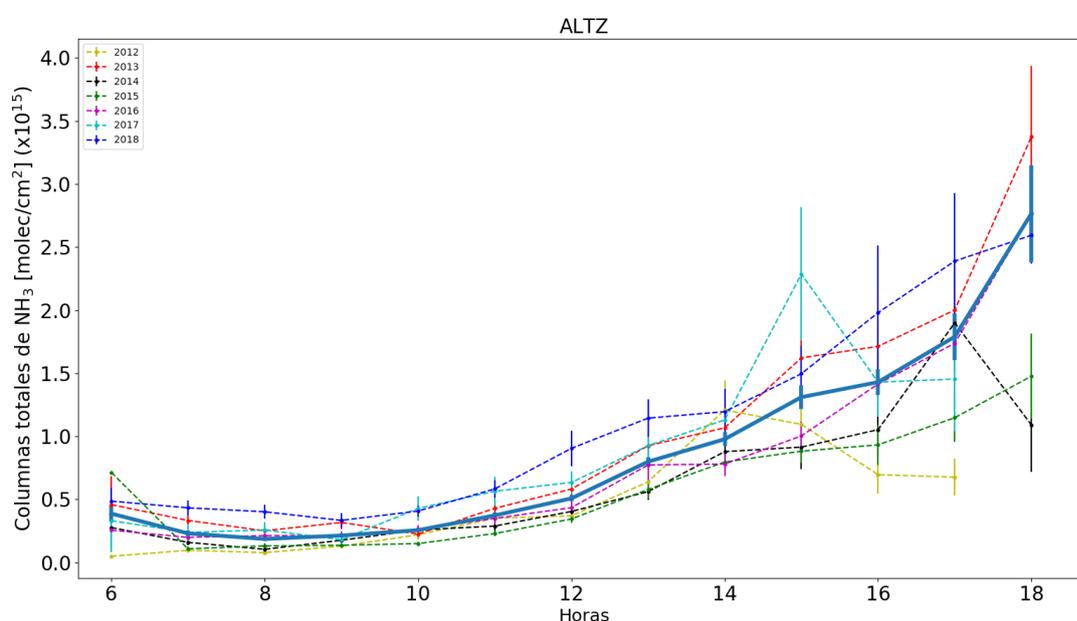


Figura 5.6: Promedio horario de columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación ALTZ durante el periodo octubre 2012 - julio 2018 para cada año. La línea azul gruesa representa el promedio de todos los años y las barras verticales la desviación estándar.

En la Figura 5.7 se muestran los promedios mensuales de todas las columnas para cada año con datos disponibles en Altzomoni; se observan los valores máximos para los meses de abril, marzo y mayo, mientras que los valores mínimos corresponden a los meses de septiembre, noviembre y octubre. Se ve una tenden-

cia creciente en el valor de las columnas en los primeros meses del año hasta llegar a un máximo en el mes de abril, posteriormente la tendencia se vuelve decreciente y vuelve a crecer ligeramente en el mes de julio, después vuelve a disminuir hasta llegar a un mínimo en septiembre y comienza a incrementar ligeramente hasta diciembre. Esto concuerda con lo visto en en la Figura 5.5 de la estación UNAM y a las temporadas del año, seca cálida, cálida húmeda y seca fría. Ya que como se mencionó anteriormente existe una dependencia entre el amoníaco volatilizado y la temperatura, a mayor temperatura, mayores emisiones de amoníaco, así en los meses más cálidos del año la concentración de amoníaco en la atmósfera se eleva, y si hay bajas temperaturas y lluvias, la concentración de este gas disminuye. En general la tendencia para todos los años es similar, sin embargo se aprecia que los años 2013, 2014 tiene máximos en abril más altos que el promedio, mientras que el máximo esta en marzo para 2018 y mayo para 2017.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

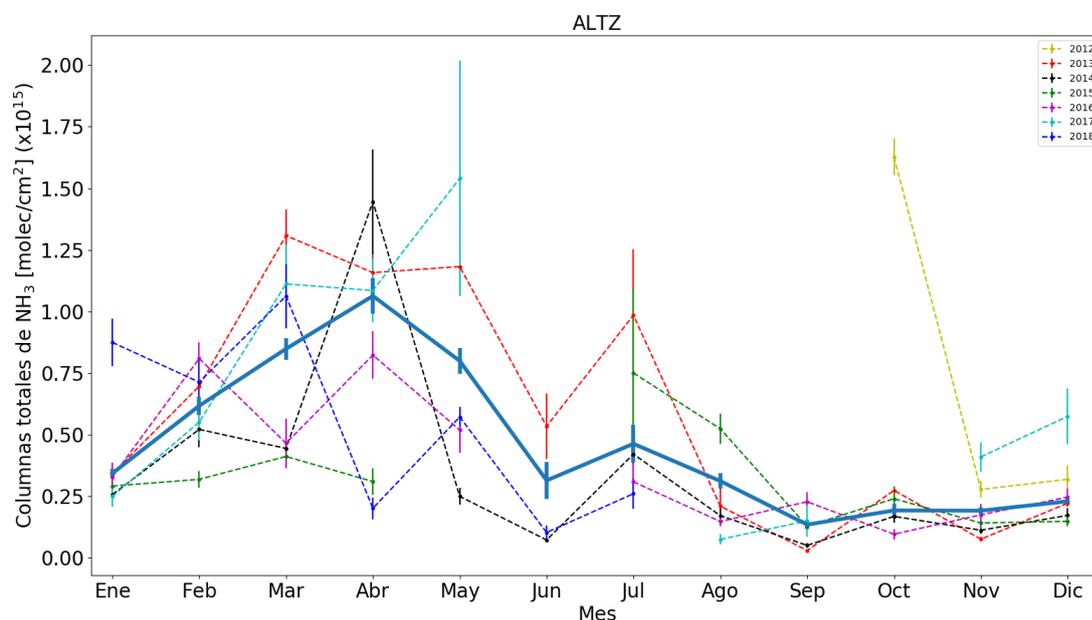


Figura 5.7: Promedios mensuales de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación ALTZ durante el periodo octubre 2012 - julio 2018 para cada año. La línea azul gruesa representa el promedio de todos los años y las barras verticales la desviación estándar.

Los promedios anuales de todas las columnas de amoníaco para las estaciones de la UNAM y Altzomoni se observan en la Figura 5.8. En la UNAM se observa una tendencia a incrementar hasta 2015, observándose una pequeña disminución en 2016 y después continua incrementando hasta llegar al máximo en 2018, con una magnitud prácticamente de más del doble que la columna de 2012. En Altzomoni se aprecia una tendencia a incrementar hasta el máximo en 2013, posteriormente una disminución hasta el mínimo en 2015 y después continua incrementando drásticamente hasta 2018.

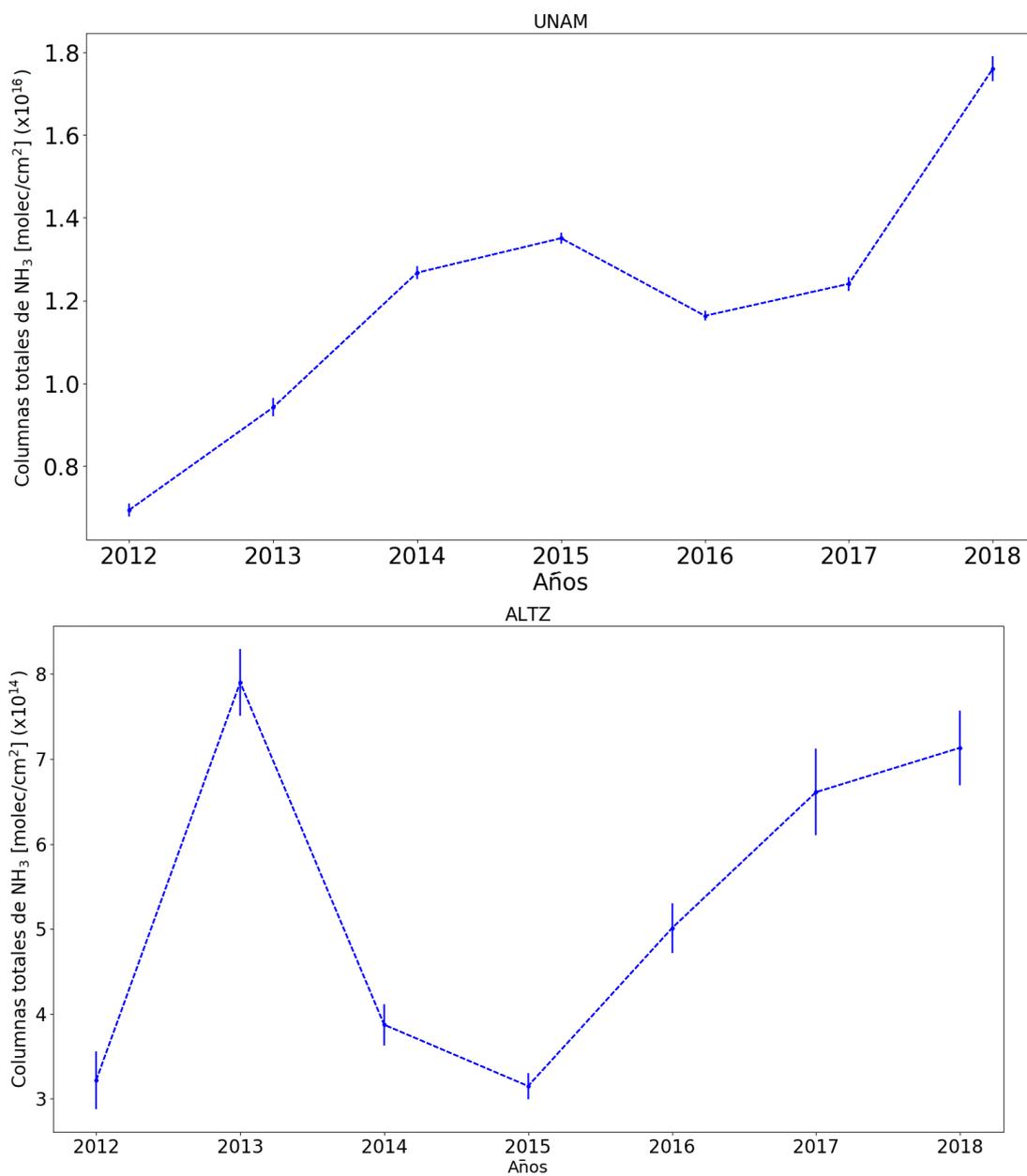


Figura 5.8: Promedios anuales de las columnas verticales de amoníaco (moléculas/cm²) obtenidas en las estaciones UNAM y ALTZ durante el periodo 2012 - 2018.

5.2. Meteorología

5.2.1. Estación UNAM

Se utilizaron datos meteorológicos provenientes de la RUOA (Red Universitaria de Observación Atmosférica) para las dos estaciones UNAM y ALTZ, con la finalidad de ver si podían ayudar a explicar las variabilidades observadas en ambas estaciones. Para la estación UNAM en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, se utilizaron datos de la RUOA para el período de tiempo enero 2014 - agosto 2018 y para años anteriores de la red PEMBU (Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario), ya que la RUOA no contaba con datos para estas fechas. Los datos utilizados fueron los de humedad relativa (%), precipitación total (mm lluvia), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), radiación solar (W/m^2), dirección del viento($^{\circ}$) y velocidad del viento (m/s).

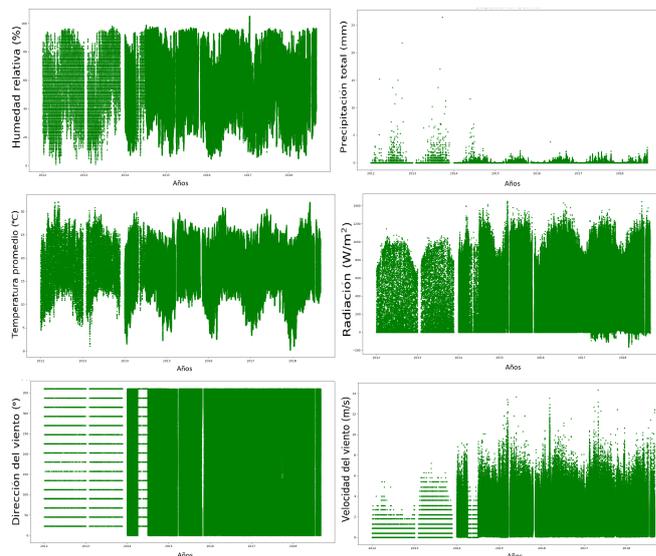


Figura 5.9: Datos meteorológicos de la estación UNAM para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.

En la Figura 5.9 se observan los parámetros meteorológicos graficados, puede apreciarse que en los primeros años hay menos datos, debido al uso de los datos provenientes de PEMBU ya que estos tienen una frecuencia de cada media hora, mientras que los datos de la RUOA tienen una frecuencia de cada minuto, se puede observar una estacionalidad para la temperatura, la humedad relativa y la precipitación total que concuerdan con las temporadas de la ciudad de México fría y seca que va de noviembre a febrero, cálida hasta abril y lluviosa de mayo a octubre (35).

Para realizar la Figura 5.10 se tomaron todos los datos de los parámetros meteorológicos antes mencionados y se promediaron por hora. Se observa que para la humedad relativa se tiene un máximo de aproximadamente el 75 % entre las 6 y 7 de la mañana, posteriormente va disminuyendo hasta llegar al mínimo de 35 % a las 14h y después comienza a aumentar. La precipitación se mantiene en promedio prácticamente constante las primeras horas de la mañana llegando a su máximo alrededor de las 18h y posteriormente comienza a disminuir. La temperatura comienza a aumentar a partir de las 6 de la mañana llegando a su máximo alrededor de los 22 °C entre las 14 y 15h y posteriormente disminuye. La radiación solar muestra un comportamiento parecido a una curva gaussiana con un máximo entre las 11 y 12h, cabe mencionar que como se observa en la Figura 5.9 en 2017 y 2018 hay algunos valores negativos de radiación solar en las noches, debidos al tipo de piranómetro con el cuál se realizó la medición, estos valores no fueron filtrados al momento de realizar los promedios. La velocidad del viento disminuye en la madrugada e incrementa a partir de las 7h llegando a su máximo entre las 17h con 2.5 m/s. La dirección del viento se encuentra en promedio cercana a 240° entre las 0 y 7h es decir cercana al OSO entre el S y el SSE, después se disminuye drásticamente hasta un mínimo de aproximadamente 120° (cerca al SE) a las 10h y para después volver a incrementar paulatinamente hasta 240 a las 23h.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

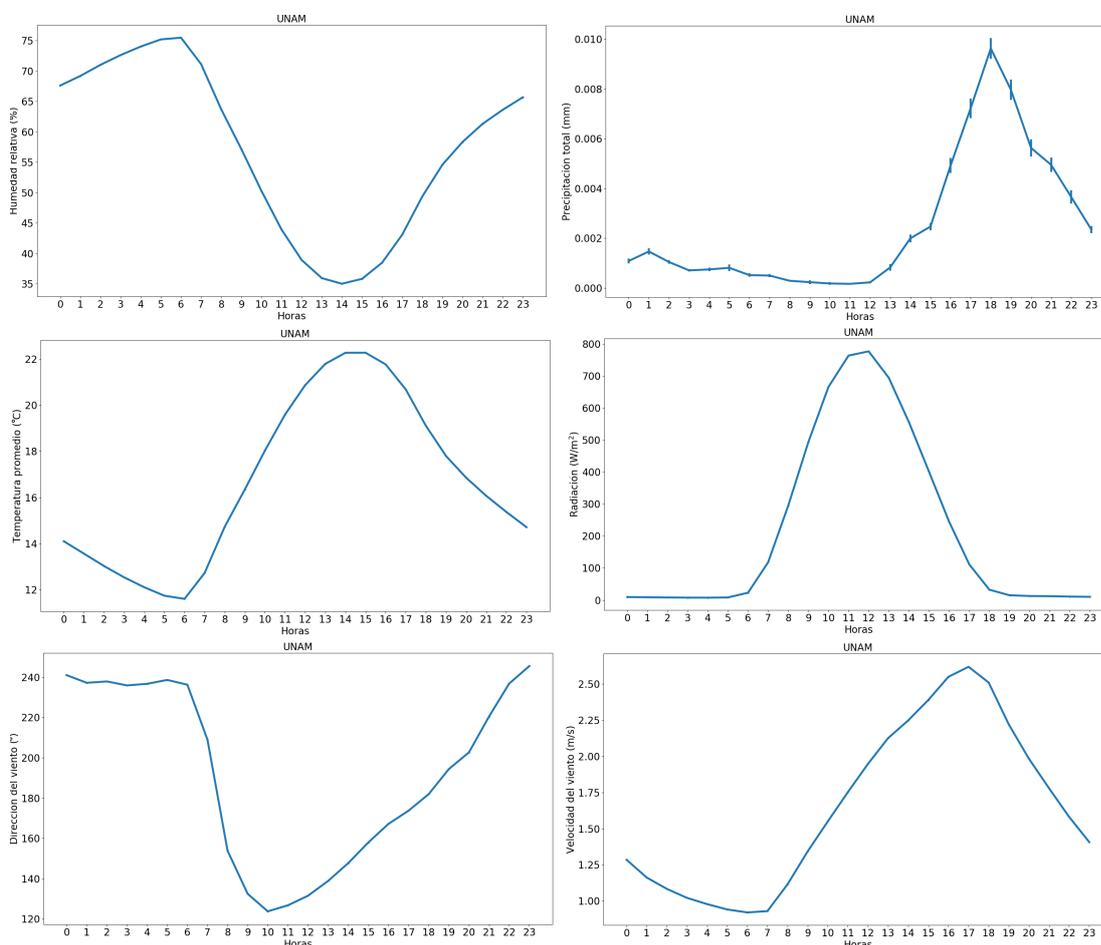


Figura 5.10: Promedio por horas de datos meteorológicos de la estación UNAM para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.

La Figura 5.11 muestra los promedios anuales de las variables meteorológicas para la estación de la UNAM. La humedad presenta una tendencia a incrementar llegando a sus máximos en 2014 y 2015, después comienza a disminuir hasta llegar a sus mínimos en los años más recientes, 2017 y 2018. La precipitación total va incrementando del 2012 al 2013 teniendo su máximo en este año, posteriormente la precipitación total anual promedio se mantiene prácticamente constante y muy cerca a cero desde el 2014 hasta el 2018, si se observa la Figura 5.9 se puede

apreciar que la precipitación total presenta valores más altos antes de 2013 y a partir de 2014 se mantiene siempre abajo de 5mm, además de que en la Figura 5.11 es un promedio de todos los valores de precipitación durante todo el año, y cuando no hay lluvia se tiene un valor de 0 que también es promediado, por ello los valores son bastante bajos. La temperatura promedio va incrementando llegando a su máximo en 2013, posteriormente al mínimo en 2014 y después comienza de nuevo a incrementar y mantenerse con pocas variaciones hasta 2018. La radiación solar comienza a disminuir desde 2012 llegando a su mínimo en 2014, posteriormente comienza a incrementar hasta llegar al máximo en 2017 y disminuyendo ligeramente en 2018. La velocidad del viento tiene su mínimo en 2012 y comienza a incrementar, a partir de 2014 continua incrementando pero muy levemente. La dirección del viento en 2012 fue predominantemente del SSO, mientras que en 2013 entre el OSO y el SO, y entre 2014 y 2018 entre el S y el SSO. Sí se observa la Figura 5.8 el máximo de las columnas concuerda con el máximo en radiación solar y velocidad del viento y con los mínimos en humedad relativa y precipitación en 2018, los aumentos en 2013 y 2015 concuerdan con los incrementos en temperatura, aunque es difícil establecer una relación clara entre las columnas y las variables meteorológicas, la drástica disminución en las precipitaciones también provocaría una menor deposición del amoníaco (17), dejando más a este gas en la atmósfera .

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

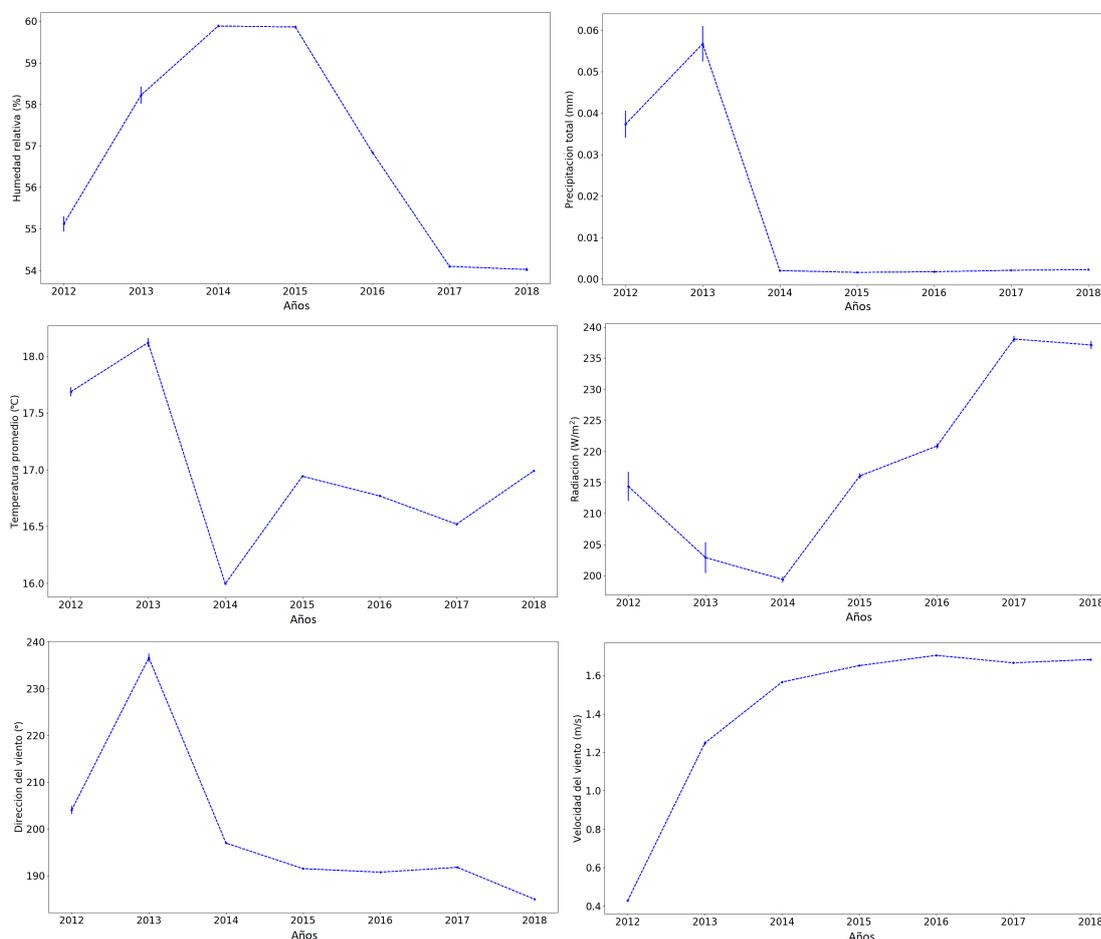


Figura 5.11: Promedios anuales de datos meteorológicos de la estación UNAM para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.

Para tratar de ver de manera más directa la influencia de los parámetros meteorológicos en la columna de amoníaco, se calcularon las correlaciones entre los promedios diarios de las columnas de amoníaco con los promedios diarios de dichas variables meteorológicas. Cabe mencionar que como para este estudio se utilizaron promedios diarios tanto de las columnas totales de amoníaco como de los parámetros meteorológicos, de estos últimos sólo se utilizaron datos entre las 8 y 18h para que tuvieran el mismo intervalo de horas que las columnas (Figura 5.4, los resultados obtenidos podrían verse influenciados debido a que al reali-

zar un promedio diario, la gran variabilidad diurna de estos parámetros puede verse afectada además de que se está comparando una medición de superficie (las variables meteorológicas) con una medición integrada (la columna), por ello estos resultados son preliminares. Como se observa en la tabla 5.12, la correlación es uno entre cada variable con ella misma ya que se trata de los mismos datos, sin embargo los valores de r para los demás parámetros con la columna son muy bajos y en las gráficas de dispersión tampoco se ve claramente, sin embargo viendo dichas gráficas y el signo del coeficiente de correlación (r) puede decirse que las columnas de amoníaco se relacionan positivamente con la temperatura, la radiación y la velocidad del viento, lo cual tiene sentido por la alta volatilidad del amoníaco, además de que la velocidad del viento podría sugerir transporte de las columnas. Las columnas se relacionan negativamente con la humedad, la lluvia y la dirección del viento, también esto tiene sentido ya que el amoníaco es altamente soluble y al haber más humedad en el ambiente se puede favorecer la formación del ion amonio y la disminución del amoníaco. Por otro lado, la lluvia ayuda a la precipitación del amoníaco y la dirección del viento podría indicar que cuando es más cercana a 360° las columnas son menores. La r más alta es con la temperatura, por lo que podría pensarse que es el parámetro meteorológico que tiene una mayor influencia en la columna de amoníaco en la estación UNAM, mientras que la r más pequeña es con la lluvia.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

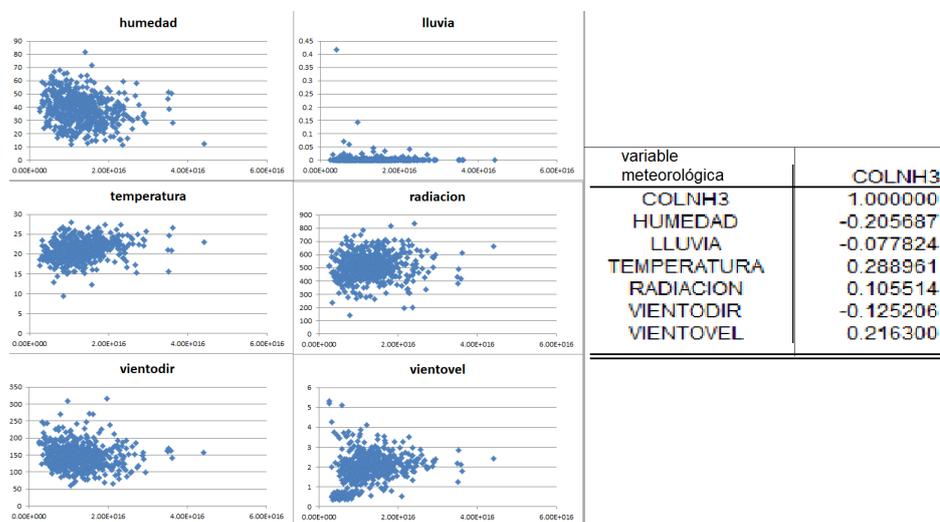
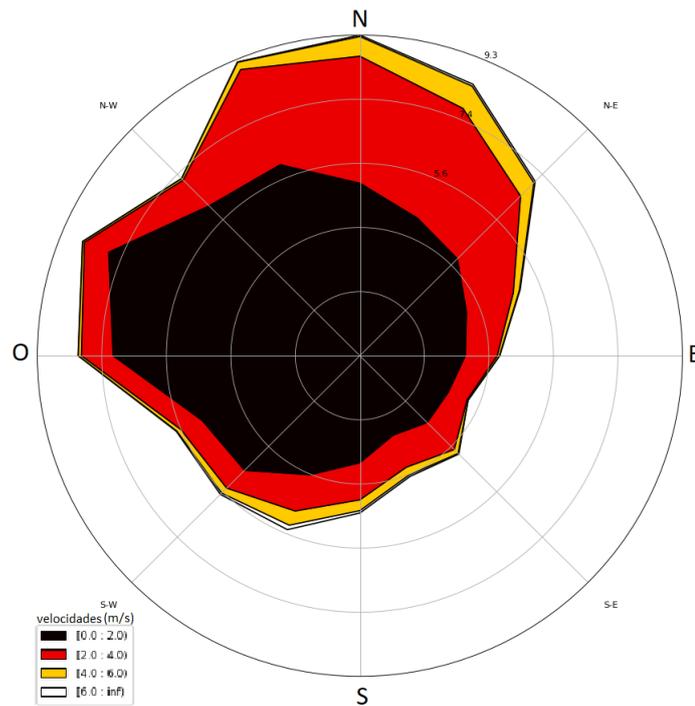


Figura 5.12: Correlaciones entre los promedios diarios de las columnas totales de amoníaco y los promedios diarios de las variables meteorológicas humedad relativa, precipitación total (lluvia), temperatura, radiación solar, dirección y velocidad del viento, para la estación UNAM.

También se buscó una relación entre la dirección de donde provenía el viento y su velocidad con las columnas totales de amoníaco obtenidas. En la rosa de vientos de la Figura 5.13 se muestra que los vientos predominantes en la estación son los del N y NNO, asimismo, los vientos más rápidos tienen direcciones entre el N, NNE, NE y algunos SSO; los vientos de menor rapidez provienen en su mayoría del ONO; la velocidad promedio del viento en esta estación es de 1.6m/s. Mientras que en la Figura 5.14 muestra que las columnas más altas se detectaron cuando el viento provino de los 120 y 150 grados (ESE y SE de la Ciudad) y de los 70 y 110 (ENE y E de la Ciudad), mientras que las columnas de menores valores provienen de direcciones cercanas a los 250 y 200 grados (OSO y SSO). En un mapa del Valle de México (ver anexo 3 Figuras C.2 y C.3) puede observarse que los 70 y 80 grados corresponden a la zona de Texcoco y Ciudad Nezahualcóyotl, mientras que los 200 grados a la zona de Tlalpan. Para tener mayor certeza de

donde proviene el viento que llega a la estación UNAM, se podrían hacer estudios de trayectoria del viento como los reportados en (4).



5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

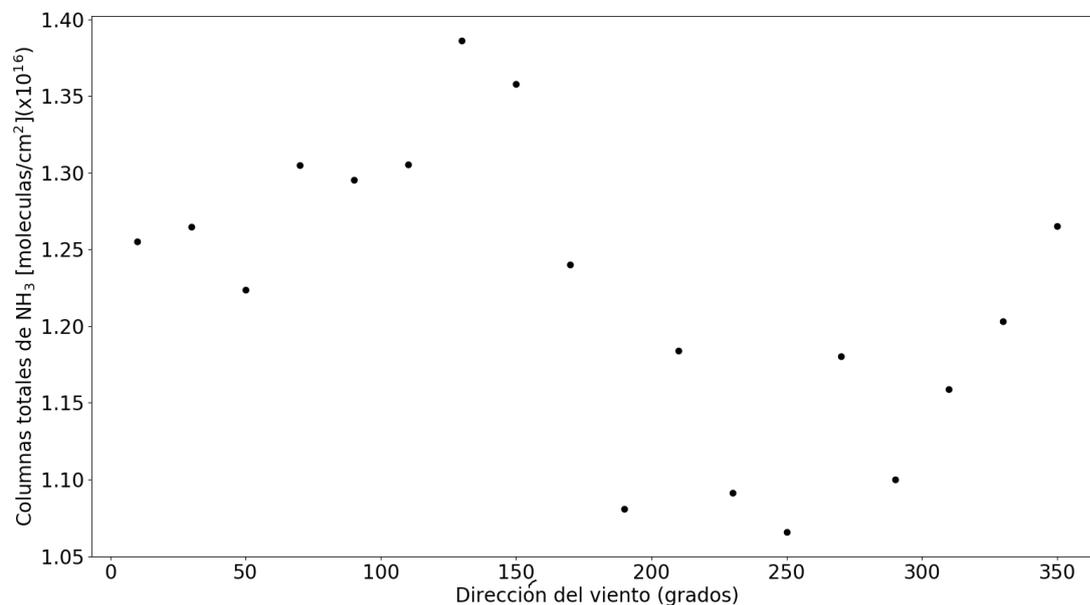


Figura 5.14: Promedios de las columnas totales de amoníaco que coincidieron con los sectores de la dirección del viento.

5.2.2. Estación ALTZ

Para la estación ALTZ en Alzomoni se utilizaron datos meteorológicos de la RUOA para el período de tiempo abril 2014 - agosto 2018 de los mismos parámetros meteorológicos utilizados en la estación de la UNAM (humedad relativa (%), precipitación total (mm lluvia), temperatura (°C), radiación solar (W/m²), dirección del viento(°) y velocidad del viento (m/s)). La Figura 5.15 muestra dichos parámetros graficados, y al igual que en la estación UNAM, puede observarse cierta estacionalidad en la temperatura, humedad relativa, radiación y precipitación.

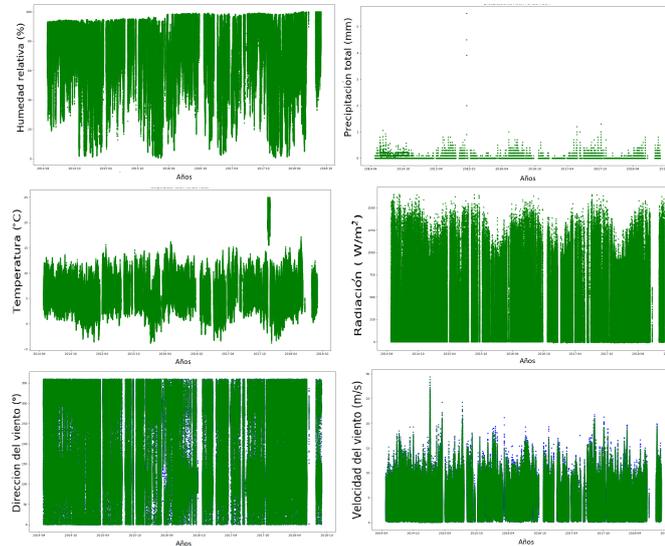


Figura 5.15: Datos meteorológicos de la estación ALTZ para el período de tiempo enero 2012- agosto 2018.

En la Figura 5.16 se muestran los promedios por hora de los parámetros meteorológicos antes mencionadas, se observa que para la humedad relativa se tiene un máximo de aproximadamente el 78 % entre las 18 y 21h, posteriormente va disminuyendo hasta llegar al mínimo de aproximadamente 61 % entre las 8 y 9h y después comienza a aumentar. La precipitación tiende a disminuir en las madrugadas y a aumentar a partir de las 8h, llegando a un máximo a las 17h y después comienza a disminuir de nuevo. Tanto la temperatura como la radiación solar muestran un comportamiento similar a una curva gaussiana con un máximo entre las 11 y 13h. La velocidad del viento comienza a incrementar durante las primeras horas de la madrugada llegando a su máximo entre las 9 y 10h, después comienza a disminuir y vuelve a incrementar por la tarde como a las 17h y posteriormente disminuye. La dirección del viento se encuentra entre los 180 y 195 °entre las 0 y 16h es decir entre el S y el SSE mientras que a las 19h cercano a los 170 °entre el SSE y S. En Altzomoni hay más humedad y precipitaciones, me-

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

nores temperaturas y mayores velocidades de viento, comparadas con la estación UNAM.

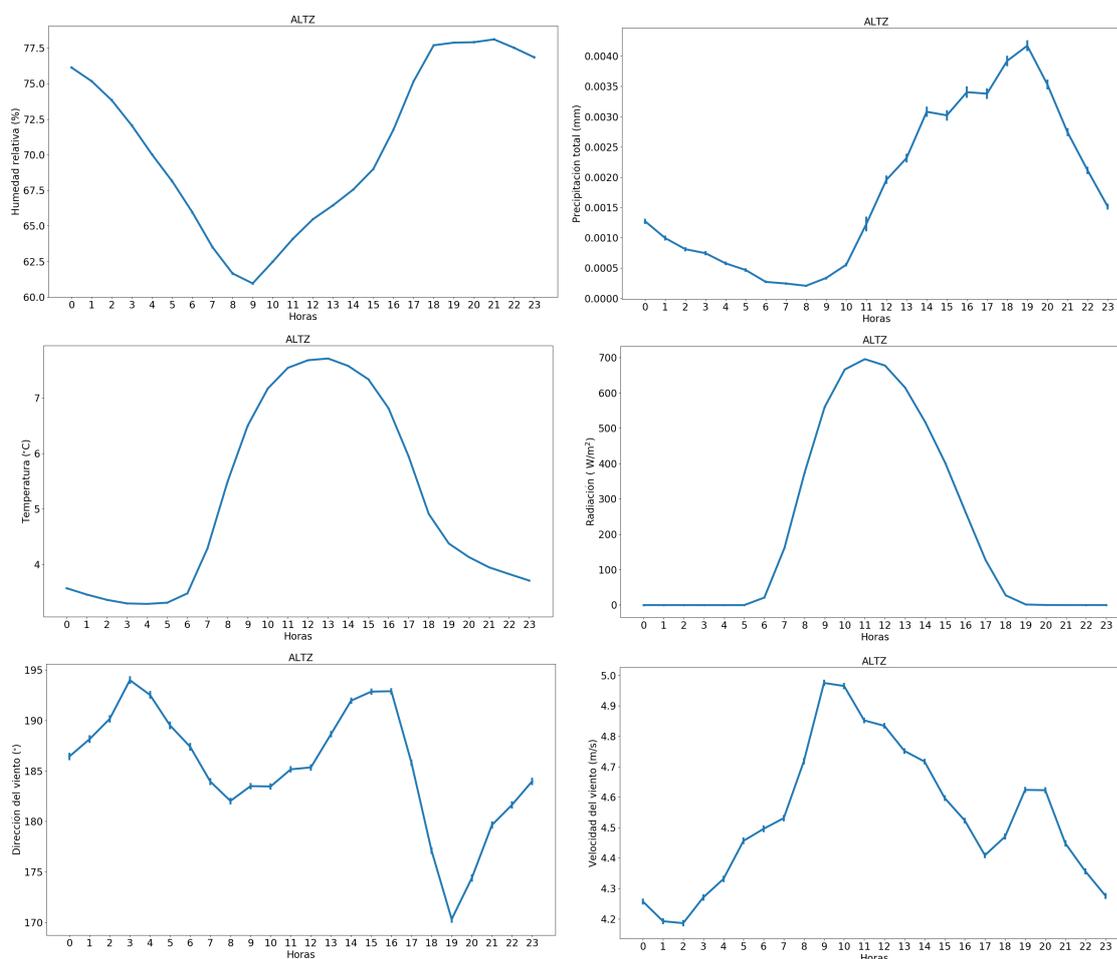


Figura 5.16: Promedio por horas de datos meteorológicos de la estación ALTZ para el período de tiempo abril 2014- agosto 2018.

La Figura 5.17 muestra los promedios anuales de los parámetros meteorológicos. La humedad tuvo su máximo en 2014, después comienza a disminuir hasta el mínimo en 2017 y aumentó de nuevo ligeramente en 2018. La precipitación total va incrementando del 2012 al 2013 teniendo su máximo en este año, posteriormente la precipitación total anual promedio se mantiene prácticamente constante

y muy cercana a cero desde el 2014 hasta el 2018. La temperatura promedio va incrementando llegando a su máximo en 2017 y al mínimo en 2018. La radiación solar comienza disminuir desde 2012 llegando a su mínimo en 2014, posteriormente comienza a incrementar hasta llegar al máximo en 2017 y disminuyendo ligeramente en 2018. La velocidad del viento tiene su mínimo en 2012 y comienza a incrementar, a partir de 2014 continúa incrementando pero muy levemente. La dirección del viento en 2014, 2016, 2017 y 2018 fue cercana al S mientras que en 2015 al SSO. Sí se observa la Figura 5.8, en 2014 y 2015 donde se tienen mínimos concuerda con los máximos en humedad relativa y precipitación mientras que la tendencia a incrementar concuerda con la temperatura y la radiación solar.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

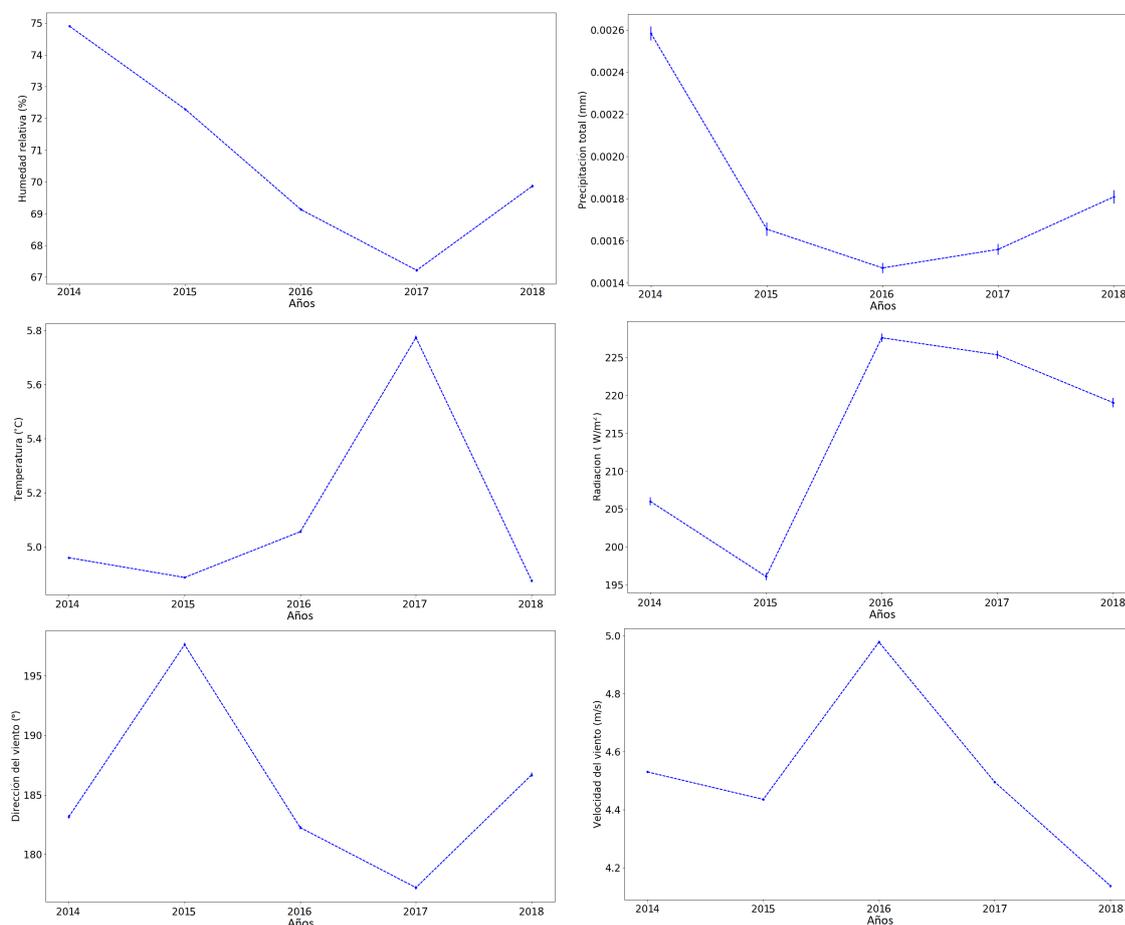


Figura 5.17: Promedios anuales de datos meteorológicos de la estación ALTZ para el período de tiempo abril 2014- agosto 2018.

Al igual que para la estación UNAM, se calcularon las correlaciones entre los promedios diarios de las columnas de amoníaco con los promedios diarios diurnos (entre 6-18h, Figura 5.6) de distintos parámetros meteorológicas para tratar de ver si había alguna relación. Cabe mencionar que como se utilizaron promedios diarios para este estudio, y las columnas son mediciones integradas mientras que las variables meteorológicas son mediciones de superficie, los resultados obtenidos podrían verse influenciados y sólo pueden brindar información preliminar. Como se observa en la tabla 5.18, la mayoría de los coeficientes de correlación (r) tam-

bién son muy pequeños para decir que son significativos, sin embargo viendo los signos de r se observa que las columnas están relacionadas positivamente con la radiación, la temperatura y la dirección del viento, lo cual tiene sentido ya que cuando la radiación y la temperatura aumentan favorecen la volatilización del amoníaco y por ende un incremento en la columna, también hay una r positiva para lluvia, pero el valor es prácticamente cero. Por otro lado, la correlación es negativa con la humedad relativa y la velocidad del viento, que también tiene sentido ya que el amoníaco es altamente soluble en agua, así si hay mucha humedad en el ambiente se favorece la formación del ión amonio, la velocidad también influye pues puede ayudar a remover el amoníaco, todo esto puede provocar una disminución en los valores de la columna. La r de mayor magnitud es con la humedad aunque es negativa, seguida de la r de la temperatura, por lo que podría pensarse que son los parámetros meteorológicos que tienen una mayor influencia en la columna de amoníaco en la estación ALTZ, mientras que la r más pequeña es con la lluvia, igual que en la estación UNAM.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

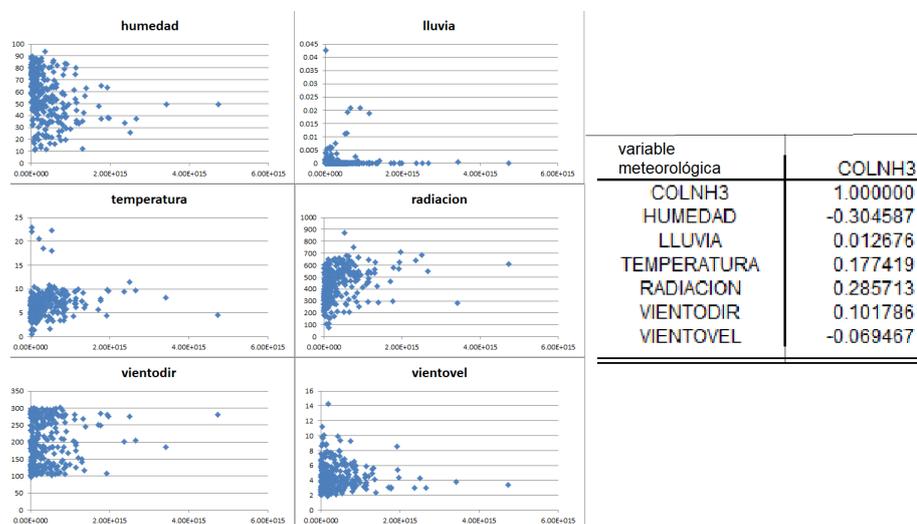


Figura 5.18: Correlaciones entre los promedios diarios de las columnas totales de amoníaco y los promedios diarios de las variables meteorológicas humedad relativa, precipitación total (lluvia), temperatura, radiación solar, dirección y velocidad del viento, para la estación ALTZ.

También se buscó una relación entre la dirección de donde provenía el viento, su velocidad y las columnas totales de amoníaco obtenidas. La rosa de los vientos de la Figura 5.19 muestra claramente que los vientos predominantes en la estación ALTZ son los de los Valles de México (ESE) y Puebla (ONO). Asimismo, los vientos más rápidos provienen también de Puebla mientras que los vientos de menor rapidez provienen en su mayoría del Valle de México. La velocidad promedio del viento en esta estación es de 4.5 m/s. La Figura 5.20 muestra que las columnas más grandes se detectaron cuando los vientos vinieron de los 10, 70 y 250 grados (N, ENE y OSO), mientras que las columnas de menores valores provienen de direcciones cercanas a los 50 grados (NE). En un mapa de la región ((ver anexo 3 Figuras C.2 y C.3), puede observarse que la estación esta rodeada de vegetación y montañas ya que se encuentra muy cerca de los volcanes Popocatepetl e Iztaccihuatl; los 10° corresponden a la dirección del volcán Iztaccihuatl, los 50 y

70° grados corresponden a las localidades del noroeste de Puebla y alrededor de los 250° corresponde a vientos provenientes del Valle de México.

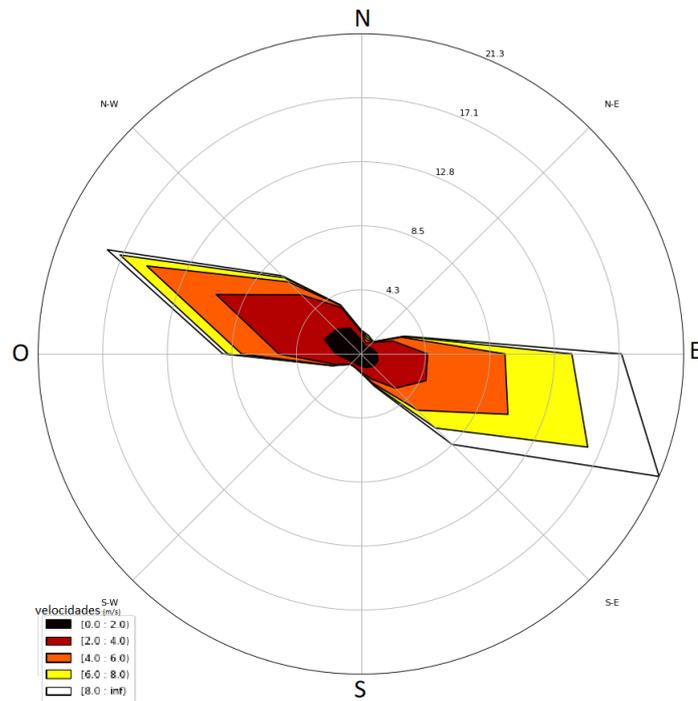


Figura 5.19: Rosa de vientos para el periodo de tiempo abril 2014 - agosto 2018 para la estación ALTZ, donde 0° representa el Norte, 90° el Este, 180° el Sur y 270° el Oeste.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

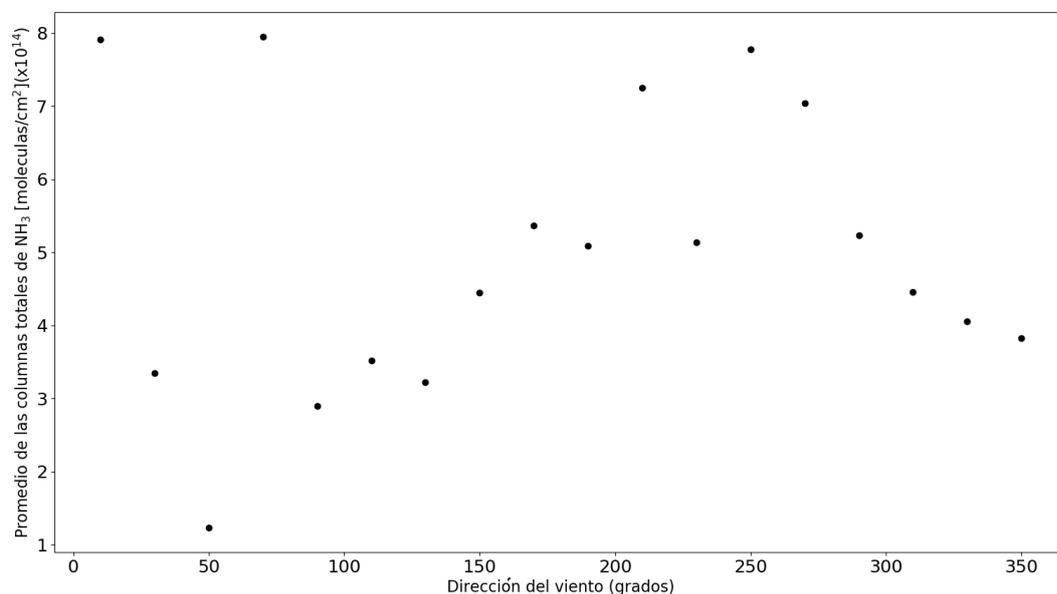


Figura 5.20: Promedios de las columnas totales de amoníaco que coincidieron con los sectores de la dirección del viento.

5.3. Comparación entre estaciones FTIR

Los resultados obtenidos en ambas estaciones varían significativamente. El promedio de todas las mediciones para la estación UNAM fue de 1.23×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2 y para la estación ALTZ de 5.46×10^{14} moléculas de NH_3/cm^2 . Como se mencionó anteriormente, la estación de la UNAM está ubicada en un ambiente urbano mientras que la estación de Altzomoni en un ambiente considerado remoto y de gran altura. Las fuentes de emisión y la meteorología juegan un papel muy importante que determina la magnitud de las columnas totales de amoníaco, dominando las fuentes vehiculares y de área en la estación urbana y las provenientes de quema de biomasa o vegetación en Altzomoni. Las principales diferencias entre las columnas de ambas estaciones son en magnitud siendo que las columnas en la estación UNAM son aproximadamente dos órdenes de magnitud

mayores que en Altzomoni como se observa en las tablas 5.2 y 5.1. También hay diferencias importantes en los ciclos diarios, observándose la fuerte influencia de las fuentes de amoníaco urbanas en la variabilidad diaria. Sin embargo, los ciclos anuales son bastante similares, mostrando las columnas más altas en los meses calurosos y las más bajas en los meses fríos. La gráfica en la Figura 5.21 muestra las columnas medidas en ambos sitios. Los resultados obtenidos en este trabajo son muy similares a los reportados en la literatura para estaciones con características similares, por ejemplo, para la estación urbana Bremen en Alemania (53.10 °Norte, 8.85 °Este) se reportó una columna de amoníaco promedio de 1.34×10^{16} moléculas de NH_3/cm^2 , mientras que para la estación de altura Jungfrauoch ubicada en Suiza (46.55 °Norte, 7.98 °Este a 3580 metros sobre el nivel del mar) la columna promedio de amoníaco es de 1.8×10^{14} moléculas de NH_3/cm^2 (48).

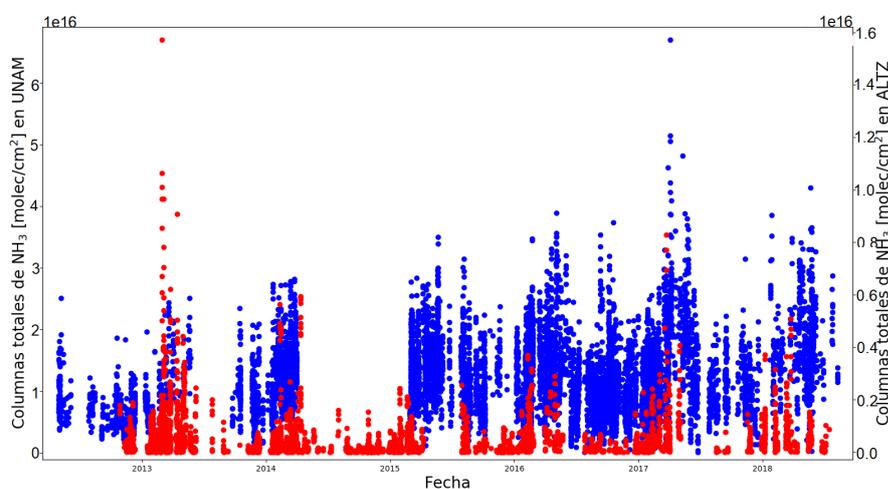


Figura 5.21: Columnas totales de amoníaco para las estaciones UNAM (azul) y ALTZ (rojo) para el período de tiempo 2012-2018.

En cuanto a la meteorología, los promedios por horas de radiación, temperatura y precipitación total son similares en ambas estaciones aunque con diferente

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Mes	columnas UNAM	columnas ALTZ
Enero	9.99×10^{15}	0.34×10^{15}
Febrero	1.19×10^{16}	0.62×10^{15}
Marzo	1.42×10^{16}	0.85×10^{15}
Abril	1.63×10^{16}	1.06×10^{15}
Mayo	1.67×10^{16}	0.80×10^{15}
Junio	1.14×10^{16}	0.31×10^{15}
Julio	1.05×10^{16}	0.46×10^{15}
Agosto	1.01×10^{16}	0.31×10^{15}
Septiembre	9.92×10^{15}	0.13×10^{15}
Octubre	1.07×10^{16}	0.19×10^{15}
Noviembre	8.67×10^{15}	0.19×10^{15}
Diciembre	9.38×10^{15}	0.23×10^{15}

Tabla 5.1: Promedios mensuales de las columnas totales de amoníaco (moléculas de NH_3/cm^2) para las estaciones UNAM y ATLZ.

Año	columnas UNAM	columnas ALTZ
2012	6.94×10^{15}	3.22×10^{14}
2013	9.42×10^{15}	7.90×10^{14}
2014	1.27×10^{16}	3.87×10^{14}
2015	1.35×10^{16}	3.15×10^{14}
2016	1.16×10^{16}	5.01×10^{14}
2017	1.24×10^{16}	6.61×10^{14}
2018	1.76×10^{16}	7.13×10^{14}

Tabla 5.2: Promedios anuales de las columnas totales de amoníaco (moléculas de NH_3/cm^2) para las estaciones UNAM y ATLZ.

magnitud, los promedios por hora de humedad, dirección y velocidad del viento son muy diferentes. Los promedios anuales de la radiación y dirección del viento presentan algunas similitudes, sin embargo los promedios anuales del resto de los parámetros son completamente diferentes. Los parámetros meteorológicos presentan diferencias significativas en ambas estaciones, sin embargo, se encontró que la temperatura, la humedad y el viento son los más influyentes para ambas estaciones.

En la Figura 5.22 se muestran los promedios anuales de las columnas totales de amoníaco y puede observarse que en Altzomoni las variaciones entre años son muy pequeñas comparadas con las presentadas en la UNAM, evidenciando la importante influencia de las fuentes urbanas y de la meteorología.

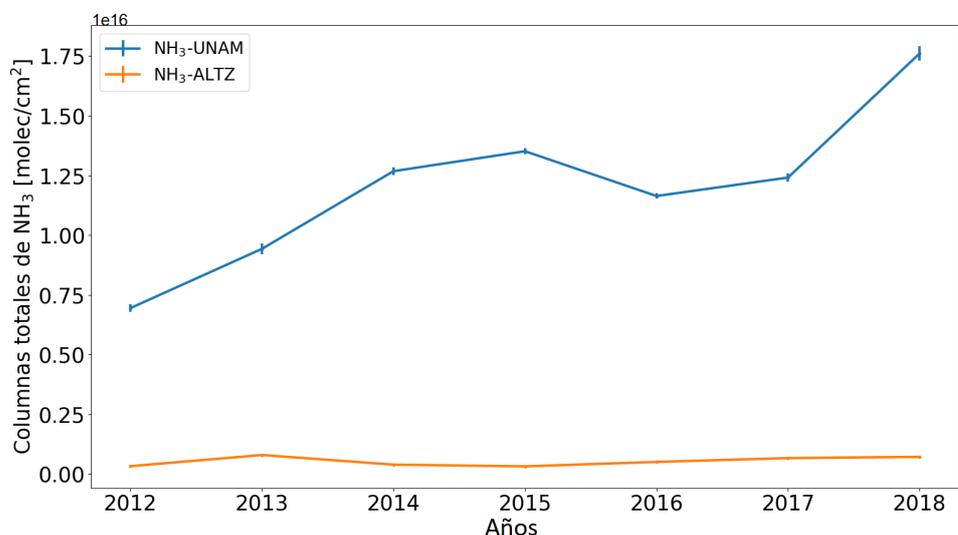


Figura 5.22: Promedios anuales de todas las columnas totales de amoníaco para las estaciones UNAM y ALTZ para el período de tiempo 2012-2018.

5.4. Observaciones satelitales del NH₃

La otra parte de este trabajo consistió en utilizar datos de columnas de amoníaco recuperadas de mediciones realizadas por instrumentos a bordo de satélites, específicamente los instrumentos IASI mencionados anteriormene, a bordo de las plataformas satelitales europeas MetOp A (IASI A) y MetOp B (IASI B). La intención fue compararlas con las columnas obtenidas en la estación UNAM en Ciudad Universitaria y conocer la distribución espacial del NH₃ en la región. Se eligieron los datos de la estación UNAM y no los de la estación Altzomoni, ya que como se mencionará más adelante, la altura y la topografía de la estación ALTZ repercuten significativamente en la comparación. Primero se muestran los resultados obtenidos únicamente a partir de los datos satelitales y posteriormente se presenta la comparación entre ambas series de datos, los satelitales y los de la estación UNAM.

Los datos de satélite de IASI A y B fueron filtrados para contar con observaciones con cobertura de nubes menores al 25 %. Para las Figuras 5.23 y 5.24, no se utilizó filtro por horario ya que afecta drásticamente las imágenes pues disminuye el número de observaciones que se pueden promediar para crear una buena imagen, pero para las Figuras (5.25 y 5.26), los datos sí fueron filtrados por horario, es decir, sólo se utilizaron las observaciones matutinas.

En la Figura 5.24 se observa que las columnas más altas se presentaron en los años 2015 y 2017 mientras que las más bajas en el año 2012. Para los años 2009 y 2010 los huecos en las imágenes son debido a la menor cantidad de datos para promediar y hacer dicha imagen. En la Figura 5.23 al igual que en la anterior se ven columnas muy intensas en 2015 y 2017 y ligeramente menor en 2016, y las columnas menores en 2014.

De acuerdo a las Figuras 5.25 y 5.26 y a la escala mostrada, las columnas totales de amoníaco en UNAM, marcada con un asterisco en la imagen, son de aproximadamente 1.20×10^{16} moléculas de NH₃/cm². Este valor es muy semejante al promedio obtenido con el equipo VERTEX 80 (1.24×10^{16} moléculas de NH₃/cm²). Así mismo, se aprecia una zona de color naranja en la zona noreste de la Ciudad cercano a las zonas de Ciudad Nezahualcóyotl y Texcoco y que corresponden a las más altas columnas totales de amoníaco en la Zona Metropolitana del Valle de México. También se marcan con equis algunos sitios importantes en esa región para ver si pueden ayudar a explicar esa zona naranja: 1) Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México (AICM), 2) la laguna de regulación Cola de Pato, 3) la planta de composta Bordo Poniente, 4) el Caracol que es un antiguo evaporador solar que formó parte de la extinta empresa Sosa Texcoco que ahora

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

es utilizado para aguas industriales y 5) el lago artificial Nabor Carrillo.

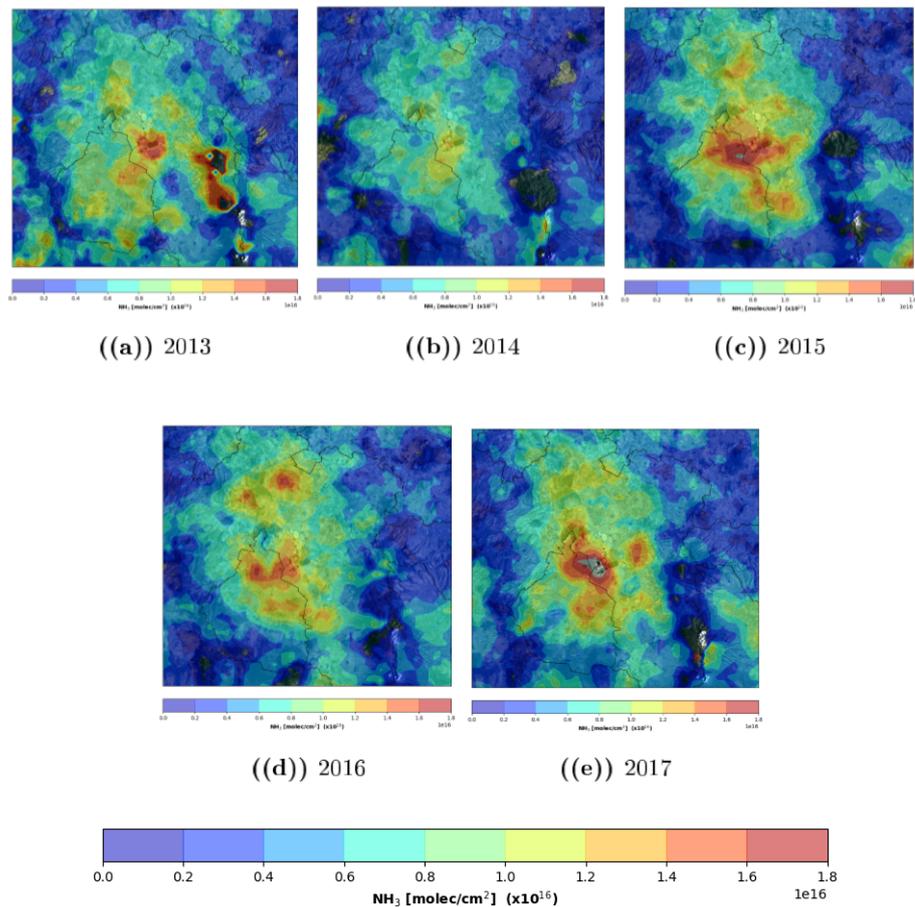


Figura 5.23: Promedios anuales de las columnas de NH₃ (moléculas/cm²) realizadas por IASI a bordo del satélite MetOp B (IASI B) para la Ciudad de México.

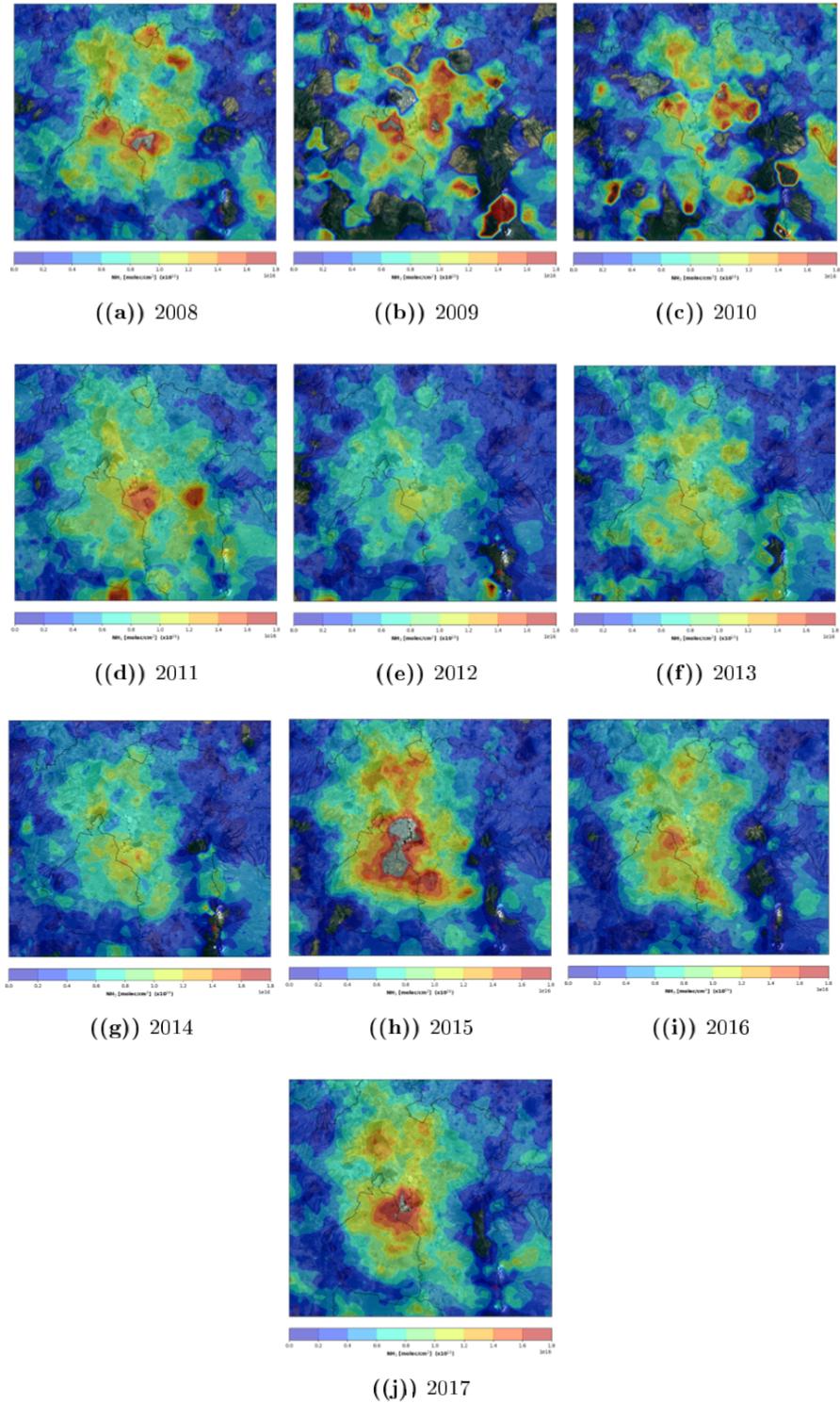


Figura 5.24: Promedios anuales de las columnas de NH₃ (moléculas/cm²) realizadas por IASI a bordo del satélite MetOp A (IASI A) para la Ciudad de México.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

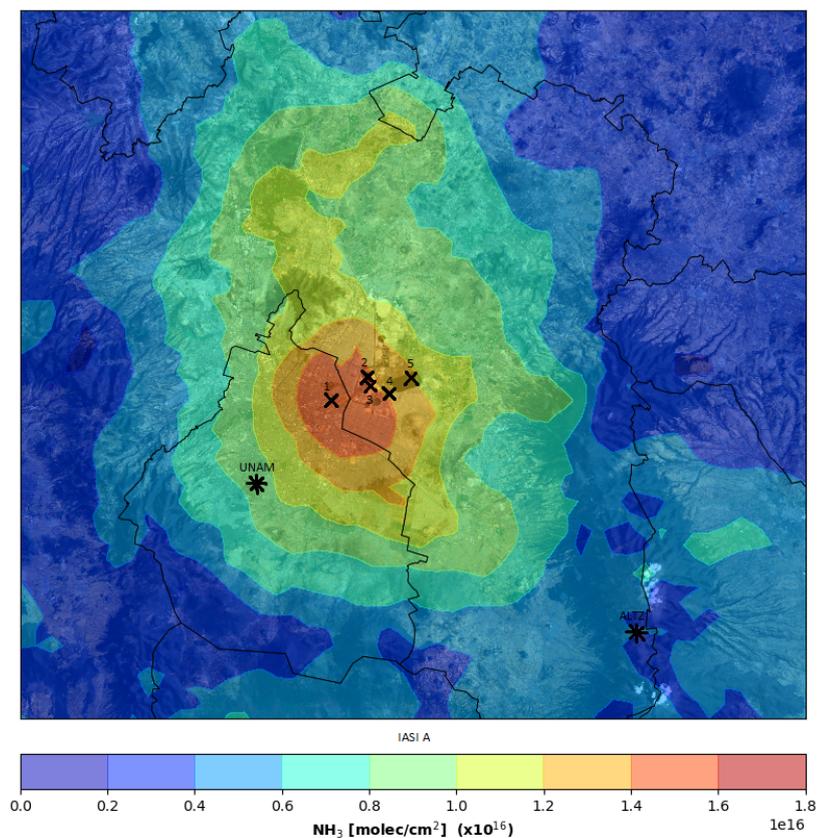


Figura 5.25: Promedio de todas las observaciones matutinas (9-10h) satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2) realizadas por IASI A correspondientes a la Ciudad de México para el periodo de mediciones 2008-2017. Se señala con un asterisco la localización de las estaciones UNAM y ALTZ, mientras que la posición 1 corresponde al Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México, 2 a la laguna de regulación Cola de Pato, 3 a la planta de composta Bordo Poniente, 4 al Caracol y 5 al lago artificial Nabor Carrillo.

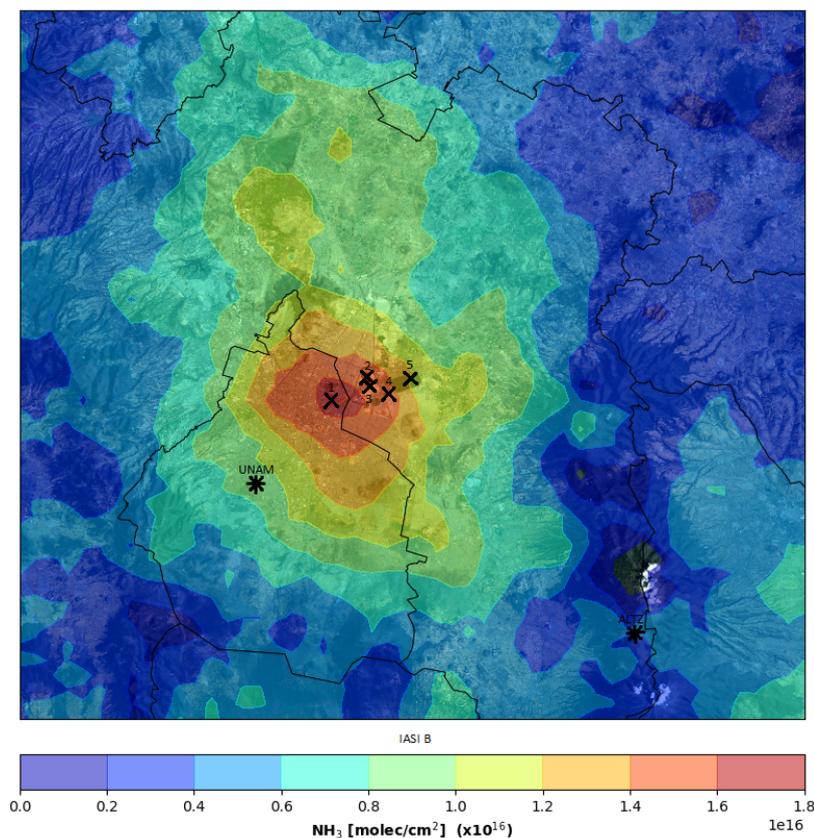


Figura 5.26: Promedio de todas las observaciones matutinas (9-10h) satelitales de NH_3 (moléculas/ cm^2) realizadas por IASI B correspondientes a la Ciudad de México para el periodo de mediciones 2013-2017. Las marcas corresponden a los mismos sitios que en la Fig. 5.25.

Debido a las sobresalientes columnas de amoníaco en el noreste de la Ciudad de México observadas por ambos satélites IASI A y B, se decidió hacer una visita de campo en esta zona de la Ciudad para identificar algunas posibles fuentes. Primero se realizó una visita a la planta de composta Bordo Poniente, cuya ubicación se muestra en la foto aérea de la Figura 5.27.

La planta tiene 37 hectáreas de extensión, es bastante amplia y fue construida sobre el relleno sanitario Bordo Poniente que fue cerrado en el 2011 debido a

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

que ya se encontraba lleno y en su cuarta etapa. Esta planta empezó a funcionar en 2011 y diariamente llegan alrededor de 1,500 toneladas de basura orgánica provenientes de toda la Ciudad de México, transportadas por grandes camiones de basura. Dentro del proceso de composta, hay un paso en el que las pilas de la basura orgánica previamente tratadas son sometidas a un proceso de aeración para continuar con el proceso. Como se muestra en la parte izquierda de la Figura 5.28, este proceso se lleva al aire libre y en dicha planta pueden verse varias de estas grandes pilas en diferentes etapas de maduración, ya que una pila tarda en madurar aproximadamente 90 días. También al observar los alrededores de la planta de composta se aprecia que hay bastantes cuerpos de agua y drenajes que se muestran en la imagen de la Figura 5.27. Además como hay basura, hay mucha afluencia de aves a pesar de los esfuerzos que se han realizado para mantenerlas alejadas ya que pueden llegar a entorpecer el proceso.

Después de la visita a la planta de composta, se realizó una visita al ex-lago de Texcoco. Durante el trayecto se pudo observar la presencia de canales de aguas negras expuestos igualmente al aire libre. Ya en el ex-lago de Texcoco, se observó el lago artificial Nabor Carrillo mostrado en la parte derecha de la Figura 5.28 que, a pesar de no estar completamente lleno, contenía una gran cantidad de agua. En la misma figura se aprecian varios puntos negros que en realidad son colonias de aves que habitan en esa región y representan una fuente de NH_3 (22). Todos estos factores aunados a las actividades agrícolas de la zona de Texcoco, en la que el uso de fertilizantes 2.3 contribuye a la emisión de este gas, pueden explicar las altas columnas de amoníaco observadas en esta región en las Figuras 5.25 y 5.26.



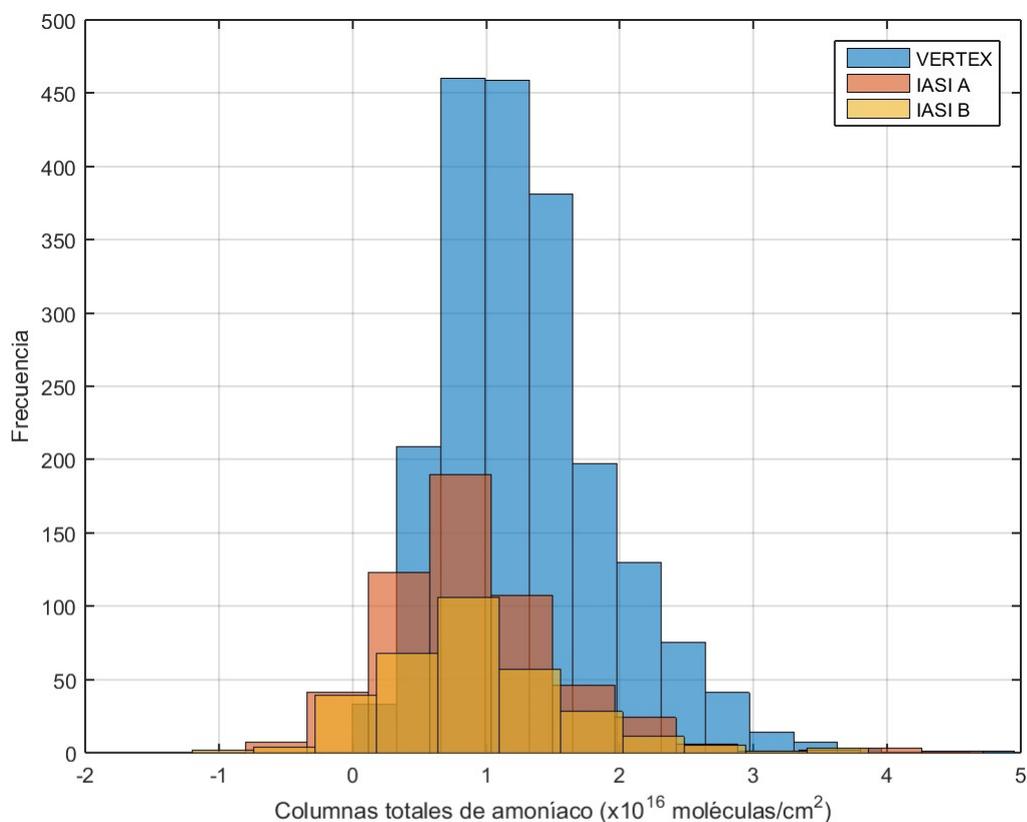
Figura 5.27: Vista aérea de la planta de composta bordo poniente así como de sus alrededores al noreste de la Ciudad de México.



Figura 5.28: A la izquierda se observa un ejemplo de las enormes pilas de composta para aeración en la planta de composta bordo poniente. A la derecha se observa una fotografía del lago Nabor Carrillo, al noreste de la Ciudad de México.

5.5. Comparación entre observaciones de superficie y satelitales

Para las comparaciones entre las columnas de NH_3 medidas en la UNAM y a bordo de los satélites, se utilizaron todos los datos de satélite disponibles previamente filtrados por cobertura de nubes menor al 25 %, con una diferencia espacial entre la medición satelital y la estación FTIR de 20 km (más adelante se explica por qué se eligió este radio) y sólo los datos matutinos de IASI (con hora local de 9:00 a 10:59). Para poder tener una mayor cantidad de datos de satélite y ver si reproducían la variabilidad observada con el FTIR, solo se utilizaron datos del Vertex que contaran con hora local de entre 9:00 y 10:59, es decir, el mismo intervalo horario del paso del satélite. En la Figura 5.29 se observan los histogramas para dichos datos de IASI A y B, así como los datos del Vertex en la estación UNAM filtrados debidamente. Se observa que la distribución de los datos es semejante aunque es importante mencionar que las columnas negativas para el caso de IASI A y B no fueron filtradas para no afectar el promedio de los datos. Es por ello que en el histograma se observan columnas menores a cero; en general el promedio es muy parecido para IASI A y B así como la mediana y la desviación estándar. Éstos son a su vez parecidos a los parámetros del Vertex sólo que desplazados a valores menores.



	IASI_A (moléculas/cm ²)	IASI_B (moléculas/cm ²)	UNAM_FTIR (moléculas/cm ²)
Promedio	9.00e15	8.98e15	1.29e16
Mediana	8.15e15	8.24e15	1.21e16
Desviación estándar	6.80e15	6.80e15	6.05e15
	N=551	N=324	N=2010

Figura 5.29: Histograma y parámetros estadísticos de las columnas verticales de amoníaco (moléculas/cm²) medidas por IASI A, B y sobre la UNAM.

La Figura 5.30 muestra las coincidencias entre las mediciones FTIR y las del satélite según el día del año. Puede observarse que para IASI A las diferencias más notorias están entre los días 50 y 100 y entre 300 y 350, es decir, en febrero, marzo, noviembre y diciembre. Hasta el día 300, se observa que las mediciones de IASI suelen ser menores que las FTIR. Para IASI B es similar al A. En ambos

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

casos se observan ciclos estacionales similares.

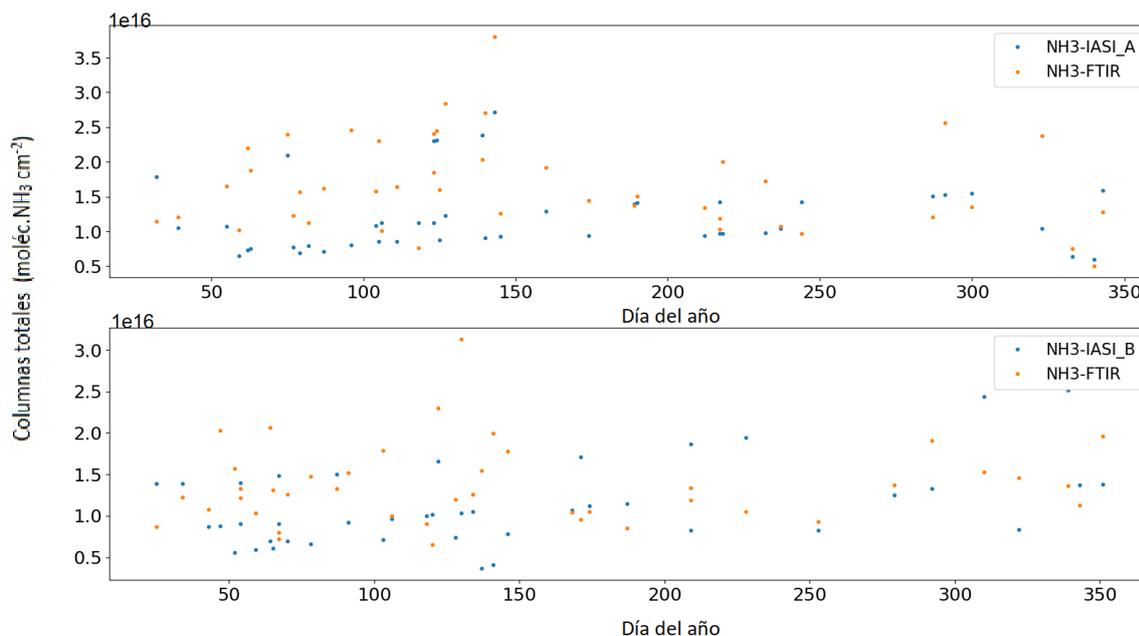


Figura 5.30: Días del año con coincidencias entre los datos satelitales de IASI A e IASI B con los datos FTIR de la estación UNAM, después de haber aplicado los filtros mencionados en la tabla 5.3

En la Figura 5.31 se observa que los promedios diarios de las columnas de amoníaco han ido incrementando con el transcurso de los años, teniendo las columnas más altas en 2017. Asimismo, para el periodo de coincidencias entre los promedios diarios de IASI A y del Vertex, se observa que son bastante similares ya que siguen la misma tendencia. Para el caso de IASI B, el comportamiento es similar al de IASI A.

5.5 Comparación entre observaciones de superficie y satelitales

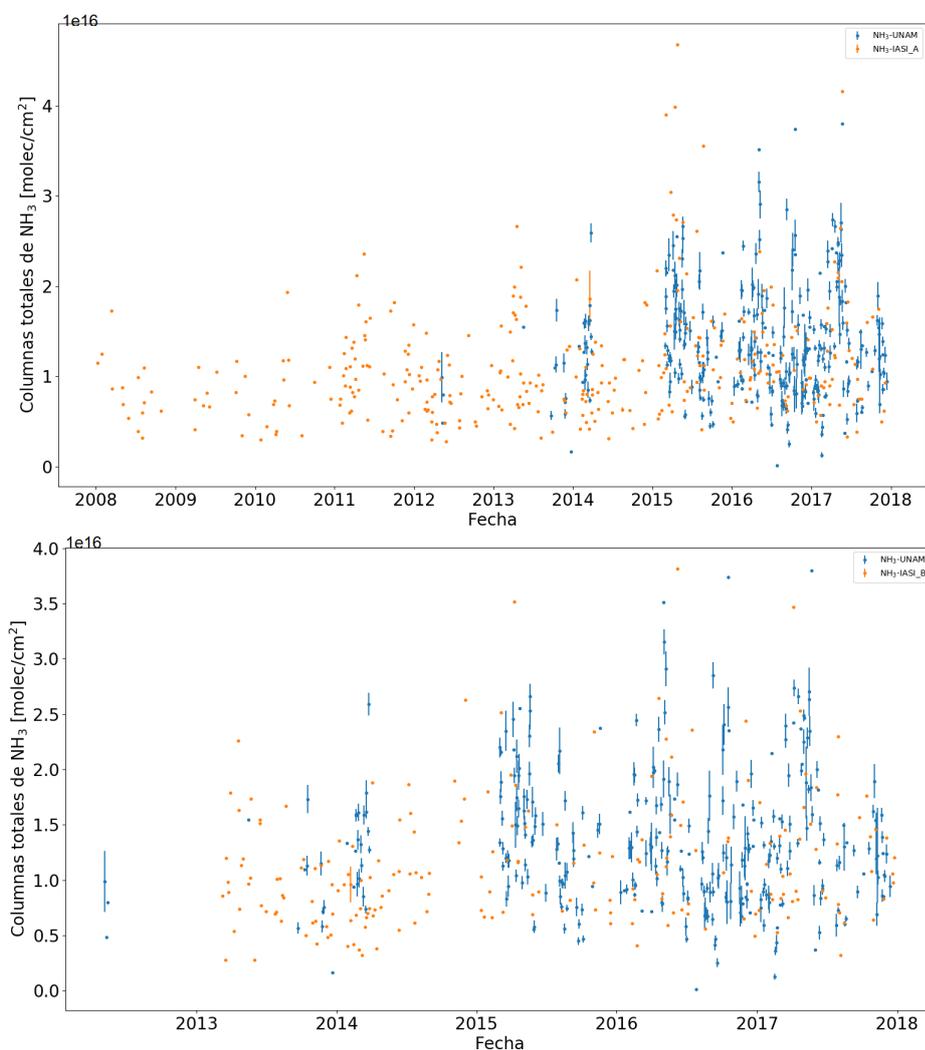


Figura 5.31: Promedios diarios de todas las observaciones satelitales matutinas de NH₃ (moléculas de NH₃/cm²) realizadas por IASI A (arriba) e IASI B (abajo) y de las mediciones FTIR para la Ciudad de México, las barras verticales son la desviación estándar.

Para el caso de los promedios anuales, en la Figura 5.32 para IASI A se observan similitudes en la tendencia a incrementar partir de 2012 que es cuando se tienen datos de ambos instrumentos, específicamente en 2014 es donde se da un incremento más extremo con FTIR pero no con IASI donde dicho incremento

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

se ve en 2015. La tendencia en FTIR es similar a la observada en la Figura 5.8, a pesar de que únicamente se tomaron en cuenta las columnas con hora 9:00 o 10:59, como se había mencionado anteriormente. Sin embargo, si sólo se observan los promedios de IASI y se compara el promedio de 2008 con el de 2017, se puede observar una gran diferencia en la magnitud de las columnas. Para IASI B la tendencia es muy similar a lo visto en IASI A, aunque pareciera subestimar mucho más las columnas que IASI A ya que se encuentra más por debajo la línea naranja y de la azul aunque siguen la misma tendencia ya antes mencionada, probablemente debido a la hora de sobrevuelo de IASI B, ya que pasa después que el A y como se observa en la Figura 5.4 de 10 a 11 las columnas de amoníaco disminuyen. Se obtuvo concordancia con lo visto en las imágenes 5.24 y 5.23.

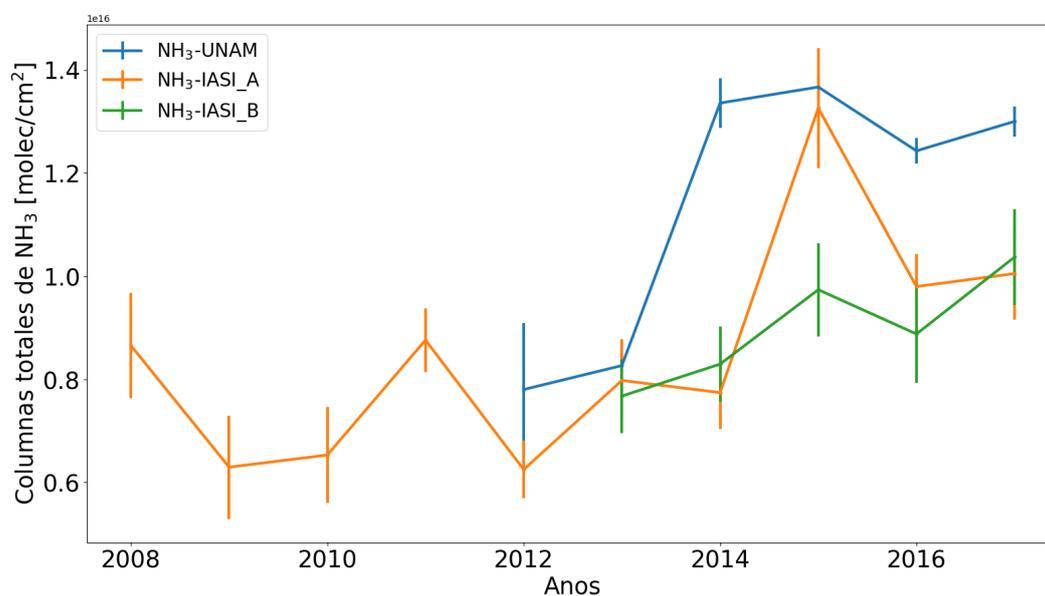


Figura 5.32: Promedios anuales de las observaciones satelitales de NH₃ (moléculas de NH₃/cm²) realizadas por IASI A, B y Vertex 80 para la Ciudad de México.

Las Figura 5.33 muestra los promedios mensuales de las columnas de amoníaco obtenidos únicamente con datos de IASI. Para el caso de IASI A al tenerse más años de mediciones es un poco más complicado verlos de manera individual. Sin embargo, a grandes rasgos se observa que los diferentes años siguen la misma tendencia del promedio de todos representado con la línea azul fuerte. Las columnas más altas se encuentran entre abril y junio y las menores entre diciembre y febrero. Para IASI B, también se observa un comportamiento similar entre los años pero con mayor variabilidad comparado con IASI A. Igualmente los máximos de las columnas se encuentran entre abril y junio y un poco de julio y los mínimos de diciembre a febrero. Comparando estas figuras con la Figura 5.5 se puede observar una variabilidad similar.

Para comparar los promedios mensuales de IASI A y B con los del Vertex, se realizó la Figura 5.34 utilizando como ya se mencionó antes solo datos de Vertex que tuvieran hora igual a 9:00 o 10:59. Tanto IASI A como B tienen promedios mensuales muy similares entre sí y con los del Vertex 80, el satélite siempre subestima los valores de columna, aunque para IASI B se ve ligeramente mayor incertidumbre debido a que hay menos datos que con IASI A. En ambos casos los máximos corresponden en abril y mayo y los mínimos en los meses fríos y húmedos del año, aunque IASI B subestima más en agosto pero es más cercano a los valores FTIR en octubre que IASI A.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

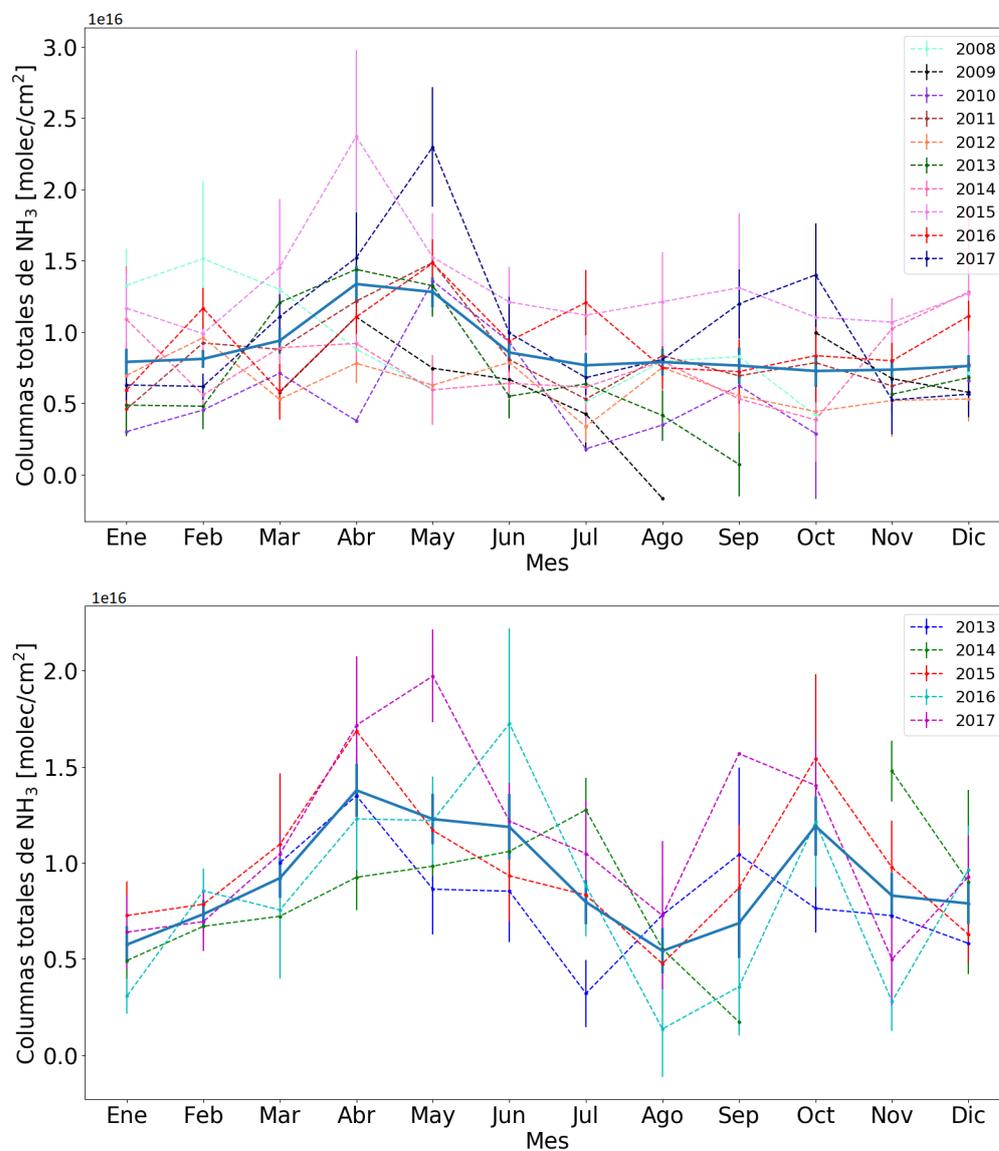


Figura 5.33: Promedios mensuales de las observaciones satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2) realizadas por IASI A (arriba) e IASI B (abajo) para la Ciudad de México para cada año de medición según el satélite. La línea azul gruesa representa el promedio de todos los años y las barras verticales la desviación estándar.

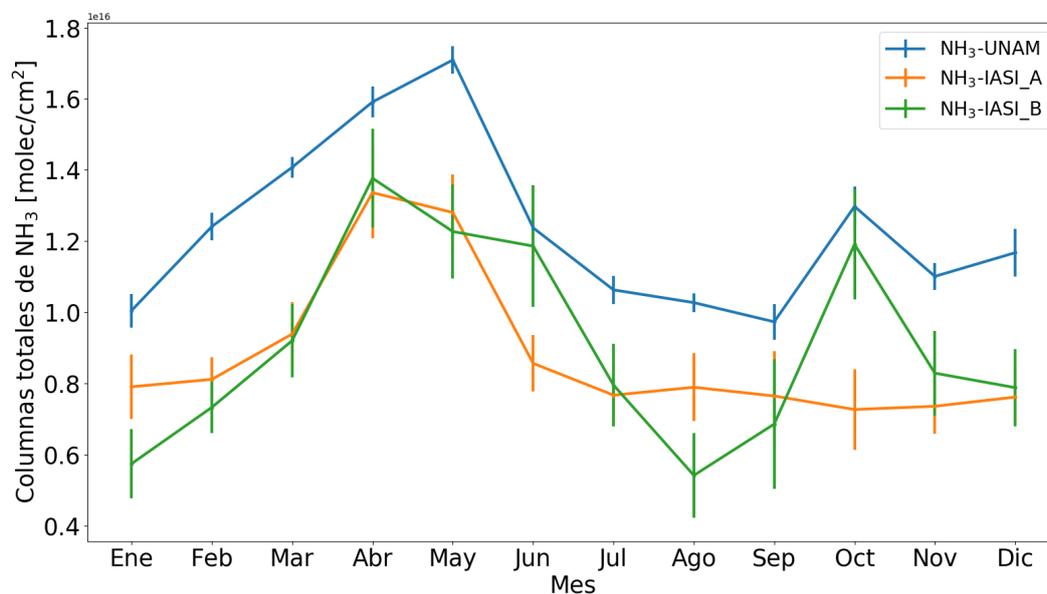


Figura 5.34: Promedios mensuales de las observaciones satelitales de NH₃ (moléculas/cm²) realizadas por IASI A y B y de las mediciones FTIR para la Ciudad de México para cada año. Las barras verticales representan la desviación estándar.

Se buscaron los mejores criterios de coincidencia para hacer la comparación puntual entre datos de satélite y datos FTIR y ver la correlación entre ellos. Para ello, se realizaron diferentes tratamientos utilizando solo criterios de diferencia espacial y temporal como los mostrados en la Figura 5.35. Así, por ejemplo, una diferencia temporal de 80 minutos quiere decir que se promedian todas las columnas medidas en la estación UNAM cuya hora caiga en el intervalo de 40 minutos más menos de la hora de la medición satelital. Por otro lado, una diferencia espacial de 10km significa que la medición satelital está a un radio máximo de 5km de la medición en superficie con el FTIR, o dentro de un círculo de 10km de diámetro. En esta Figura se aprecia que los mejores resultados para IASI A se

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

obtienen con una diferencia temporal de 80 minutos y espacial de 10km y que la correlación disminuye con la distancia. Para IASI B los mejores resultados se obtienen con una diferencia temporal de 80 minutos y espacial de 30km, solo que la correlación es negativa. Sin embargo, se hicieron más pruebas basados en los resultados anteriores como variar el error y la diferencia relativa y los criterios que arrojaron mejores resultados se resumen en la tabla 5.3, donde se observa que al final se decidió por el criterio espacial de 20km y temporal de 40 min ya que combinados con los demás criterios arrojaron los mejores coeficientes de correlación y se tenían más puntos de comparación mostrados en la Figura 5.36.

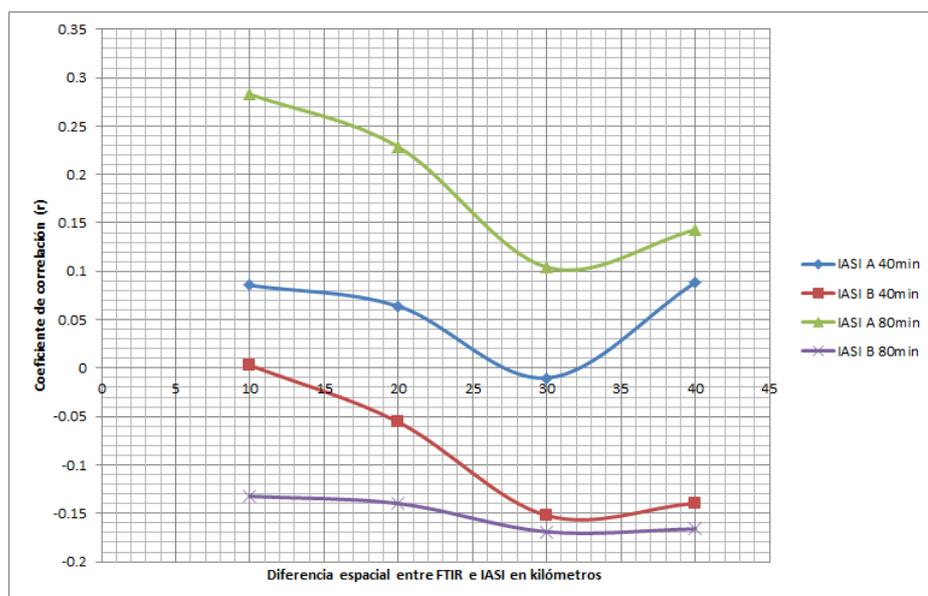


Figura 5.35: Correlación (r) entre las observaciones matutinas satelitales de NH_3 (moléculas de NH_3/cm^2) de IASI A e IASI B con los datos FTIR de la estación UNAM para diferentes criterios de diferencia espacial y temporal.

Dichos criterios se aplicaron en los productos satelitales tanto de IASI A como de IASI B basándonos también en los criterios empleados en la literatura (2). Aquí se reforzó el criterio utilizando una cobertura de nubes menor al 10 % según

Filtro	Criterio
Elevación	(altura FTIR - altura IASI) < 300 m
Cobertura de nubes	<10 %
Diferencia espacial	20 km
Diferencia temporal	< 80 min
Error en la recuperación de IASI	< 75 %
Diferencia relativa	$[(\text{col IASI} - \text{col FTIR}) \times 100] / \text{col FTIR} < 100 \%$

Tabla 5.3: Filtros aplicados al producto IASI-NH₃ para la Ciudad de México, donde altura FTIR se refiere a la altura de la estación FTIR de la UNAM, altura IASI la altura de la medición realizada por IASI y col significa columna.

los resultados reportados en (2), ya que una alta cobertura de nubes afecta la calidad de la recuperación. Se utilizó una diferencia espacial máxima de 20 km y una diferencia temporal máxima de 80 minutos para minimizar los efectos de la variabilidad del amoníaco y mejorar la comparabilidad. Se utilizaron las columnas con un error menor al 75 % para tomar en cuenta el contraste térmico ya que no se calculó directamente y éste es una medida de la calidad de la recuperación. Para el caso de la elevación, la altura es la de las observaciones FTIR en la estación UNAM, mientras que para la altura de las observaciones de IASI se utilizaron datos del producto SMRT (Space Shuttle Radar Topography Mission Global) para la Ciudad de México. Esta corrección es importante ya que si no se toma en cuenta, alguna montaña o elevación que se encuentre entre el pixel del satélite y la estación FTIR puede inhibir el transporte y la correlación decrece (2).

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

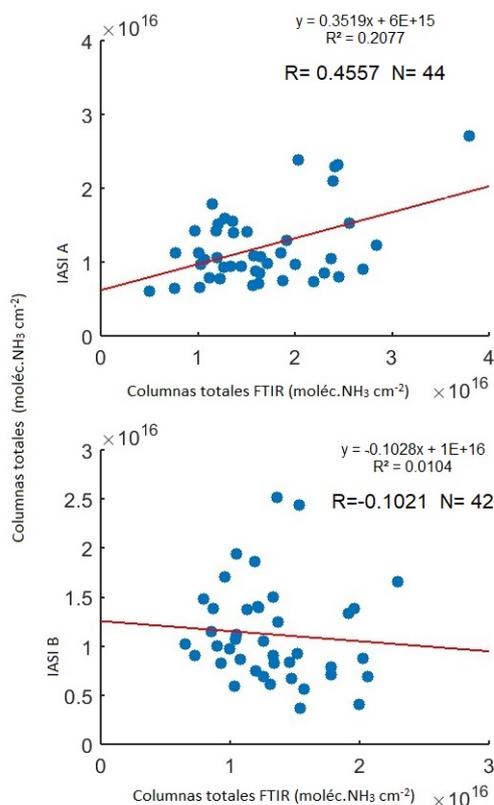


Figura 5.36: Correlación entre las observaciones matutinas satelitales de NH₃ (moléculas de NH₃/cm² de IASI A e IASI B con los datos FTIR de la estación UNAM, después de haber aplicado los filtros mencionados en la tabla 5.3 donde r es el coeficiente de correlación de Pearson y N el número de coincidencias. La línea roja representa la regresión lineal.

Como se observa en la Figura 5.36, el coeficiente de correlación para IASI A aumentó comparado con el mostrado en la Figura 5.35 gracias a los demás criterios, y es cercano al reportado por Dammers en (2) de $r=0.64$, es importante mencionar que en ese estudio el período de mediciones abarcó hasta 2015 y la versión utilizada de datos satelitales fue diferente al mencionado en (2). Sin embargo para IASI B no hubo ninguna mejora significativa después de aplicar los demás criterios, prácticamente no se observa una correlación.

Conclusiones

El amoníaco es un contaminante atmosférico presente en ambientes remotos y urbanos, sin embargo, los procesos responsables para la emisión a la atmósfera son en buena parte desconocidos sobre todo en cuanto a las magnitudes de dichas emisiones, por ello es necesario contar con mediciones terrestres, como las columnas totales de amoníaco por absorción solar presentadas en este trabajo ya que ayudan a entender la distribución espacial y temporal de este gas en la atmósfera y pueden ser utilizados para mejorar las estimaciones de los inventarios de emisión.

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que se cumplieron los objetivos general y específicos de este trabajo, y se comprobó la hipótesis ya que se obtuvo la variabilidad del amoníaco en los dos observatorios de la UNAM a partir de espectros IR de absorción solar, encontrándose diferencias significativas en la variabilidad y en la magnitud de las columnas totales de amoníaco, siendo mayores las del sitio urbano, y estas últimas se compararon con datos satelitales encontrando coincidencias.

La variabilidad diurna del amoníaco fue muy diferente en las dos estaciones, la remota en Alzomini y la urbana en Ciudad Universitaria, en la primer estación hay un predominio de fuentes naturales y a un posible transporte de contami-

6. CONCLUSIONES

nantes, además de la meteorología, los resultados sugieren que las fuentes y la meteorología de la zona son relativamente constantes, pues la variación entre cada año no es muy grande. Por el contrario, para la segunda estación es importante pensar en otro tipo de fuentes del amoníaco además de las que normalmente asociamos como son las actividades agrícolas y la quema de biomasa por ejemplo las emisiones vehiculares, los animales domésticos y la propia población de la Ciudad y otras fuentes de área como los rellenos sanitarios y las plantas de composta, los resultados muestran variaciones importantes sobre todo en magnitud entre cada año, atribuidas principalmente a la meteorología de la zona. La variabilidad mensual es similar en ambas estaciones mostrando la fuerte influencia de la temperatura en las diferentes estaciones del año ya que las columnas más altas en ambas estaciones atmosféricas se presentaron en los meses más cálidos, mientras las menores en los meses más fríos y también en los meses lluviosos. A pesar de que las condiciones meteorológicas son diferentes para ambos sitios, se observaron algunas semejanzas.

En general, las observaciones satelitales subestimaron las columnas totales de amoníaco, pero su uso permitió obtener la distribución espacial de este gas sobre la Zona Metropolitana del Valle de México, encontrándose resultados interesantes como la alta concentración de amoníaco en el noreste de la Ciudad. Esto se atribuye a los cuerpos de agua y la actividad agrícola de la zona, a la planta de composta además de la vegetación local y a la posible influencia de las colonias de aves. Sin embargo, se sugiere realizar mediciones *in situ* de amoníaco en dicha área para esclarecer y cuantificar dichas fuentes. Esta alta concentración de amoníaco concuerda con la presentada por el inventario de emisiones de la Ciudad de México del 2016, que muestra las más altas concentraciones de amoníaco en la parte norte de la Ciudad y las atribuye a la alta densidad de población y

a sus actividades. Además, se podría estar viendo influencia de las emisiones al noreste de la Ciudad de México en las columnas de NH_3 medidas en la estación UNAM debido a que varias de las columnas más altas presentaban una dirección de viento proveniente de esta región.

La correlación entre los datos FTIR de la estación UNAM y los datos satelitales fue mucho mejor para IASI A que para IASI B. El contraste entre los datos satelitales y los de la estación UNAM permiten, sin lugar a dudas, reproducir la variabilidad mensual del amoníaco en la Ciudad de México. De este estudio se puede concluir que los datos satelitales son confiables para ver la distribución del amoníaco y su evolución con el paso de los años ya que la serie de tiempo de IASI es más larga que la que contamos con FTIR. Sin embargo, se observa una subestimación por parte del satélite de aproximadamente 30 %. Se sugiere hacer más experimentos y utilizar el criterio del contraste térmico para los datos de IASI B y ver si la correlación mejora.

El amoníaco participa en diversas reacciones químicas atmosféricas y tiene un fuerte impacto en los ecosistemas, el clima y en la salud humana al participar en la formación de aerosoles atmosféricos. Por ello, es importante establecer las fuentes de emisión, monitorear sus concentraciones y establecer regulaciones para sus emisiones, ya que como se observó en este trabajo, la tendencia del amoníaco en los últimos años en la Ciudad de México es de incrementar. Este aumento probablemente está causado por diversos factores como cambios en las condiciones meteorológicas, el incremento en algunas fuentes como los vehículos y los cambios en las regulaciones de éstos, así como aumentos en la población y por consiguiente en las actividades industriales y en el manejo de residuos.

Alineación Vertex

Para obtener buenos espectros es necesario que el espectrómetro se encuentre en buenas condiciones y que esté alineado. Esto significa que la radiación que entra al equipo debe hacer correctamente el recorrido óptico hasta llegar al detector, optimizando el máximo de señal, y minimizando el ruido y las pérdidas de intensidad. Durante la realización de este proyecto también se colaboró en la alineación del espectrómetro Vertex 80 cuyo procedimiento se describe a continuación.

Primero se monta un láser He-Ne como se muestra en la Figura [A.1](#), posteriormente utilizando la línea de comandos del espectrómetro o por medio del software OPUS, se le tiene que indicar al equipo que se va a alinear introduciendo el comando `ALM=02`. Una vez que el láser está posicionado lo más centrado posible en la apertura y que el reflejo del láser no se note debido a que cae en el mismo punto de origen, se procede a ver si entra de manera correcta al equipo y se realiza el ajuste de los espejos con ayuda de los tornillos micrométricos, es importante mencionar que cada espejo en su montura tiene tres tornillos micrométricos para su ajuste, pero solo se deben de mover los extremos, no el de en medio para únicamente mover los ángulos de los espejos y no la distancia, como se muestra en la Figura [A.3](#).

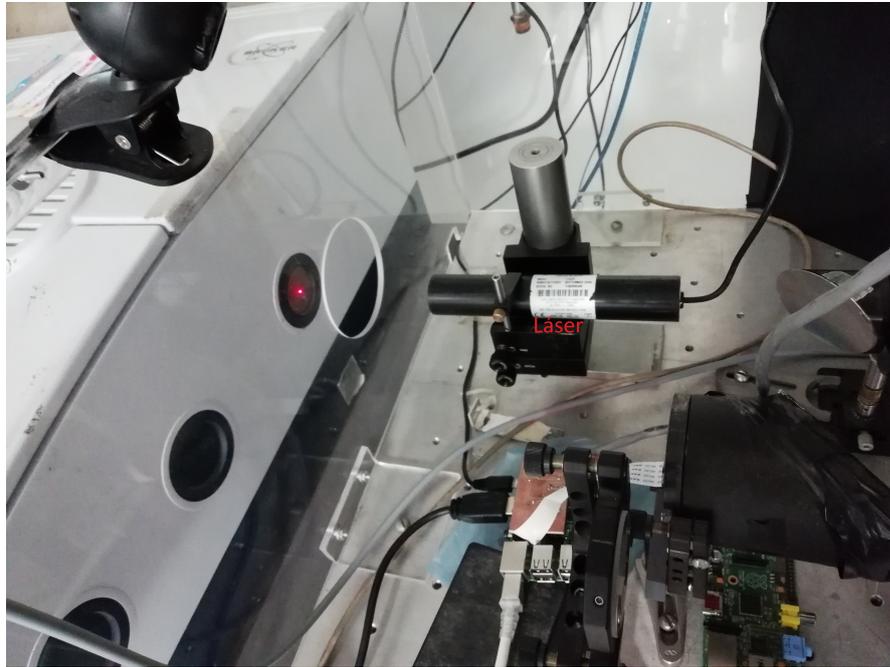


Figura A.1: Láser posicionado a la entrada del Vertex80 para su alineación.

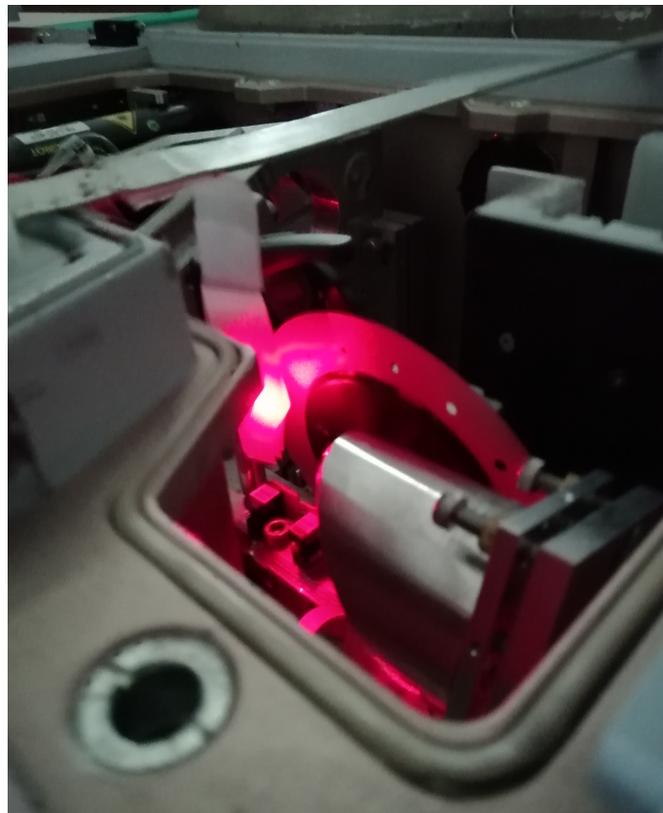


Figura A.2: Vista del papel colocado en las aperturas del Vertex80.

A. ALINEACIÓN VERTEX

Posteriormente, se colocan dos o tres tiras de papel traslúcido y delgado frente a la apertura, para atenuar la intensidad del láser [A.2](#). Una vez que el láser entra se trabaja con diferentes aperturas y tres posiciones del espejo móvil del interferómetro mostrado con una flecha roja en la [Figura A.3](#), empezando por la que minimice el camino óptico recorrido, una intermedia y la que lo maximice, estas posiciones se fijan de manera manual con ayuda de algún objeto sólido que impida su movimiento sin dañar el espectrómetro. Se empieza de las aperturas más grandes a las más pequeñas (6 a 0.5mm) con cada posición del espejo móvil, para ello se utiliza el comando APT, por ejemplo si se quiere la apertura de 2mm se escribe $APT=2000$. Se colocó un espejo plano en una base inclinada a la salida del interferómetro con el fin de cambiar la dirección del haz hacia una posición donde el observador pudiera identificar las líneas de interferencia o franjas de Haidinger, se ajustan los tornillos micrométricos antes mencionados hasta que las líneas se vean lo más parecido a la [Figura A.4](#), cuando esto ocurra significará que el láser está alineado correctamente. Una vez que las franjas se observan de manera adecuada en las tres posiciones del espejo y con las diferentes aperturas, se procede a alinear la última parte del espectrómetro que es el espejo que manda el haz hacia el detector y se busca la mejor intensidad ajustando los tornillos de dicho espejo y utilizando el software OPUS para ver dicha intensidad ([Figura A.5](#)). Finalmente, para ayudar a evitar las variaciones de la línea base de los espectros se colocó una apertura una vez que se terminó la alineación en el lugar del espejo plano como se observa en la [Figura A.5](#).

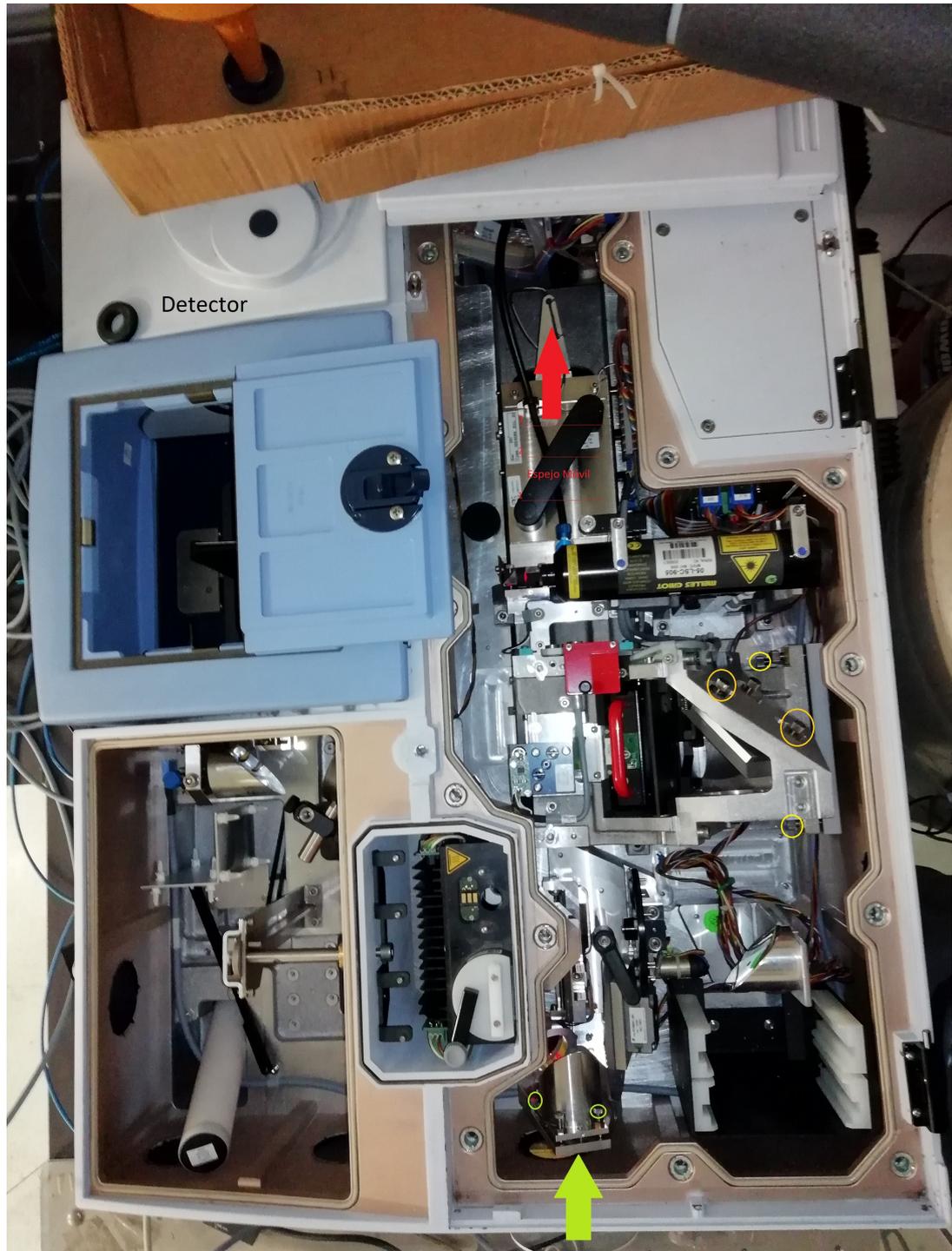


Figura A.3: Vista superior del Vertex80 abierto, se muestra con una flecha el sitio donde entra el haz del láser y en círculos amarillos los tornillos que se ajustaron, así como el espejo móvil y sus posiciones.

A. ALINEACIÓN VERTEX

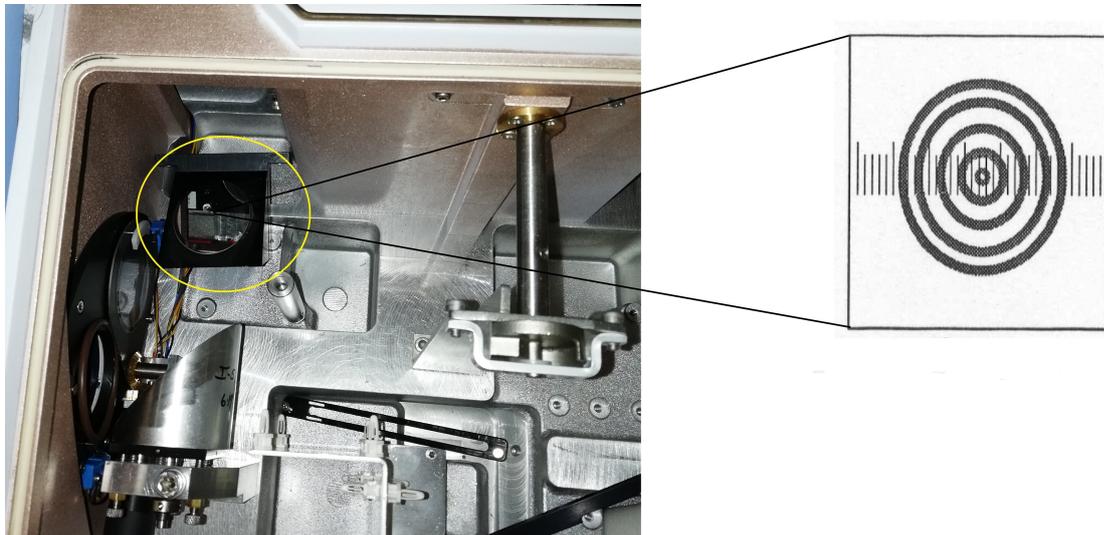


Figura A.4: Vista superior del espejo plano a la salida del interferómetro del Vertex80 y un esquema de como deben verse las líneas de interferencia en dicho espejo.



Figura A.5: Vista superior de la apertura a la salida del interferómetro del Vertex80.

Comparación entre estrategias de recuperación

Cómo se mencionó anteriormente, para este trabajo se cambió la estrategia de recuperación con respecto a la utilizada en mi tesis de licenciatura (3) que fue la NH3v14, a continuación se presentan algunas imagenes comparativas entre ambas versiones.

Como se puede observar en la Figura B.1 utilizando la estrategia NH3v16, hay mas columnas recuperadas que con la estrategia anterior para el mismo periodo de tiempo. Además como se observa en la Figura B.2, en general, los errores son menores para la estrategia NH3v16.

El averaging kernel nos habla de la sensibilidad, entre más cercano a uno es más sensible en esa zona, en la Figura B.3 se aprecia que el AK de la estrategia NH3v16 es mas cercano a uno en los niveles más bajos de la atmósfera, es decir tiene una mayor sensibilidad en esta zona que la estrategia NH3v14.

En la Figura B.4 se observa la correlación entre las dos estrategias con una $r^2=0.969$, indicando que la magnitud de la columna recuperada es semejante para ambas estrategias. Por las razones mencionadas anteriormente es que se decidió

B. COMPARACIÓN ENTRE ESTRATEGIAS DE RECUPERACIÓN

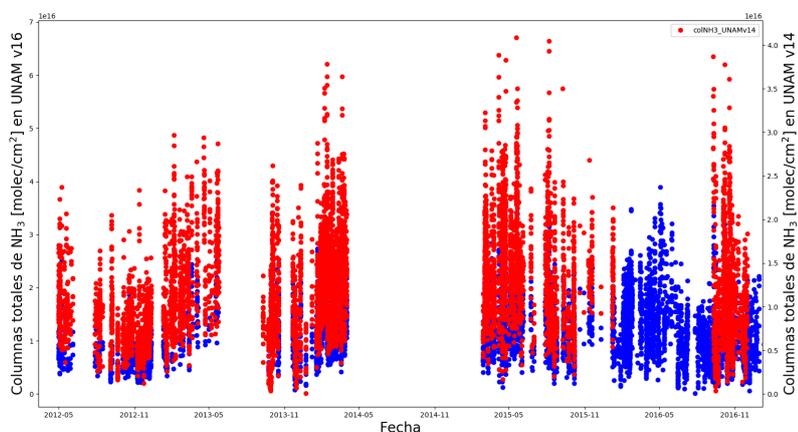


Figura B.1: Serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - diciembre 2016 con dos diferentes estrategias de recuperación, en azul para la estrategia NH3v16 y en rojo para la estrategia NH3v14.

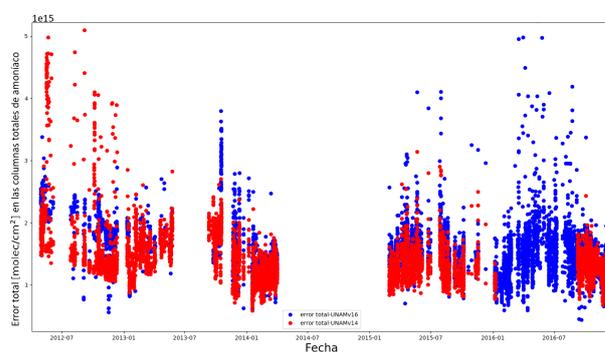


Figura B.2: Error total de la serie de tiempo de las columnas verticales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - diciembre 2016 en azul para la estrategia NH3v16 y en rojo para la estrategia NH3v14.

utilizar la estrategia de recuperación NH3v16 en lugar de la NH3v14 para este trabajo.

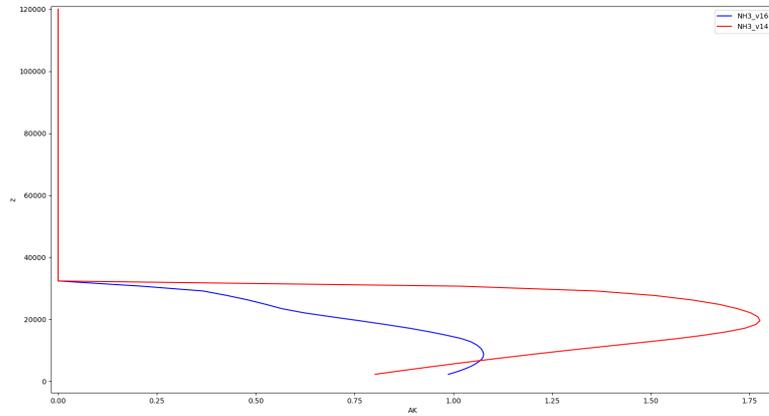


Figura B.3: Averaging kernel para el día 09 de septiembre de 2016 a las 14:26h en azul para la estrategia NH3v16 y en rojo para la estrategia NH3v14.

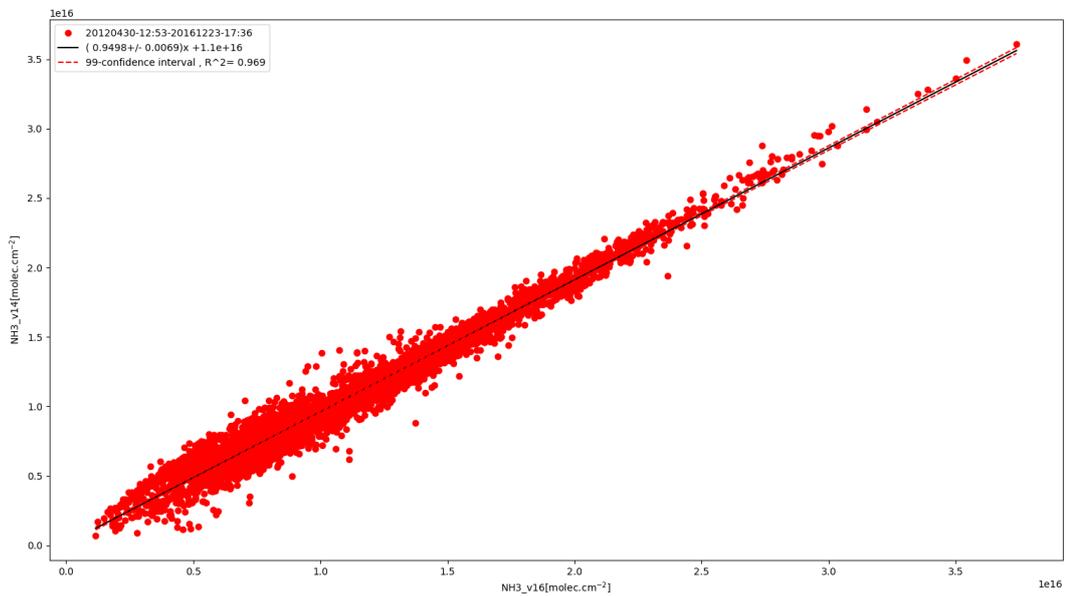


Figura B.4: Correlación entre las columnas totales de amoníaco (moléculas de amoníaco/cm²) obtenidas en la estación UNAM durante el periodo abril 2012 - diciembre 2016 obtenidas con la estrategia NH3v16 y la estrategia NH3v14.

Mapas Ciudad de México

En este apéndice se muestran diferentes mapas de la Ciudad de México.

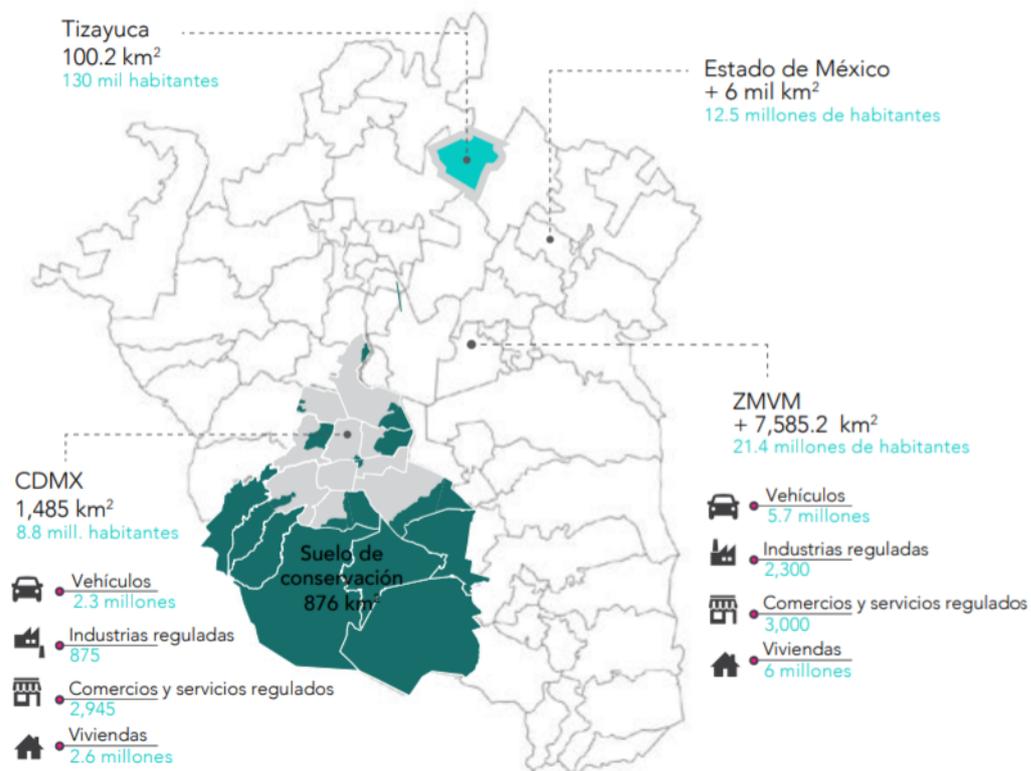


Figura C.1: Características generales de la Ciudad de México y su ZMVM en 2016

(10)

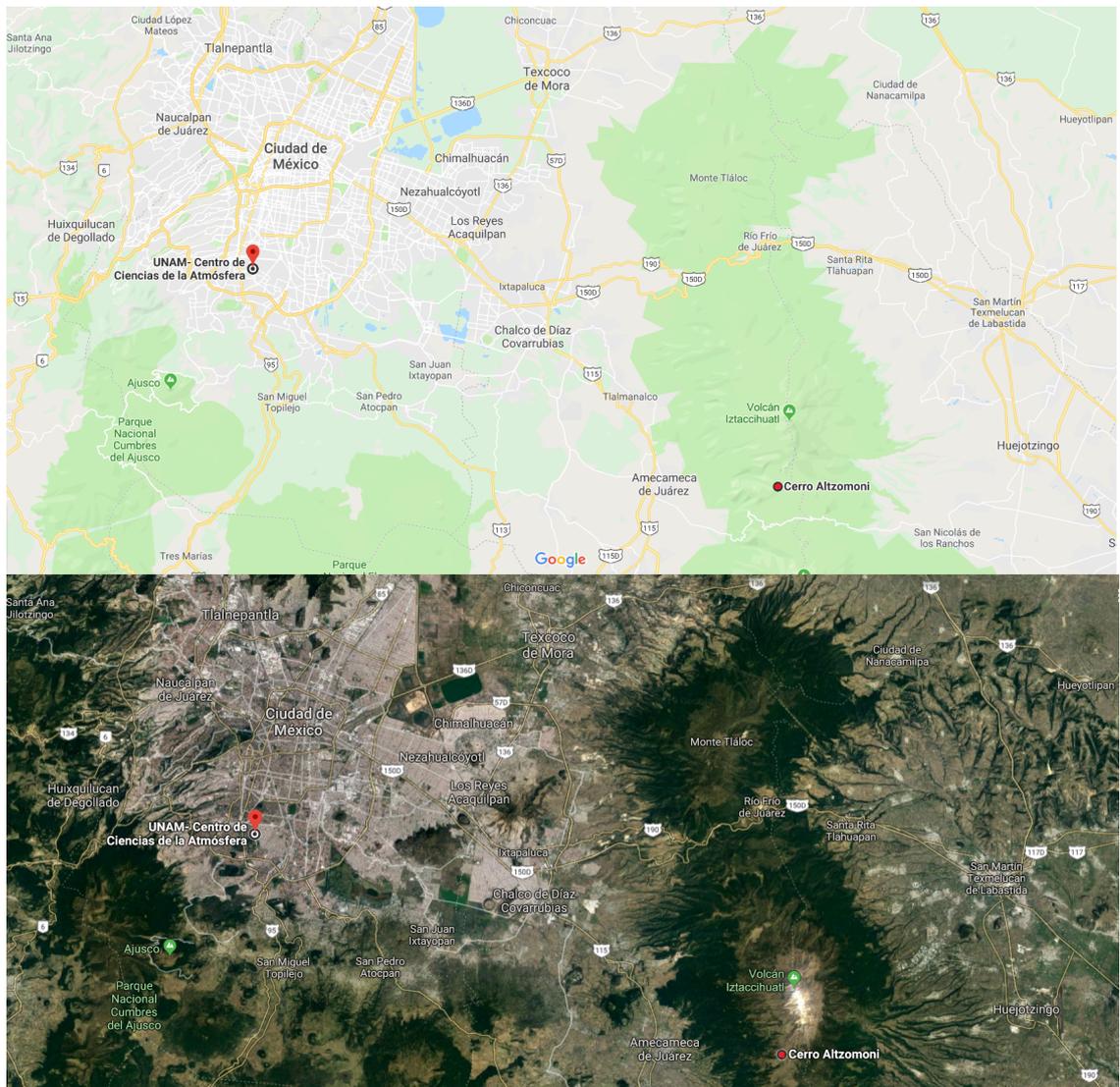


Figura C.2: Mapa que muestra la ubicación de los dos observatorios atmosféricos (UNAM y ALTZ) señalados con rojo, y sus alrededores (obtenido de Google maps 2019).

C. MAPAS CIUDAD DE MÉXICO

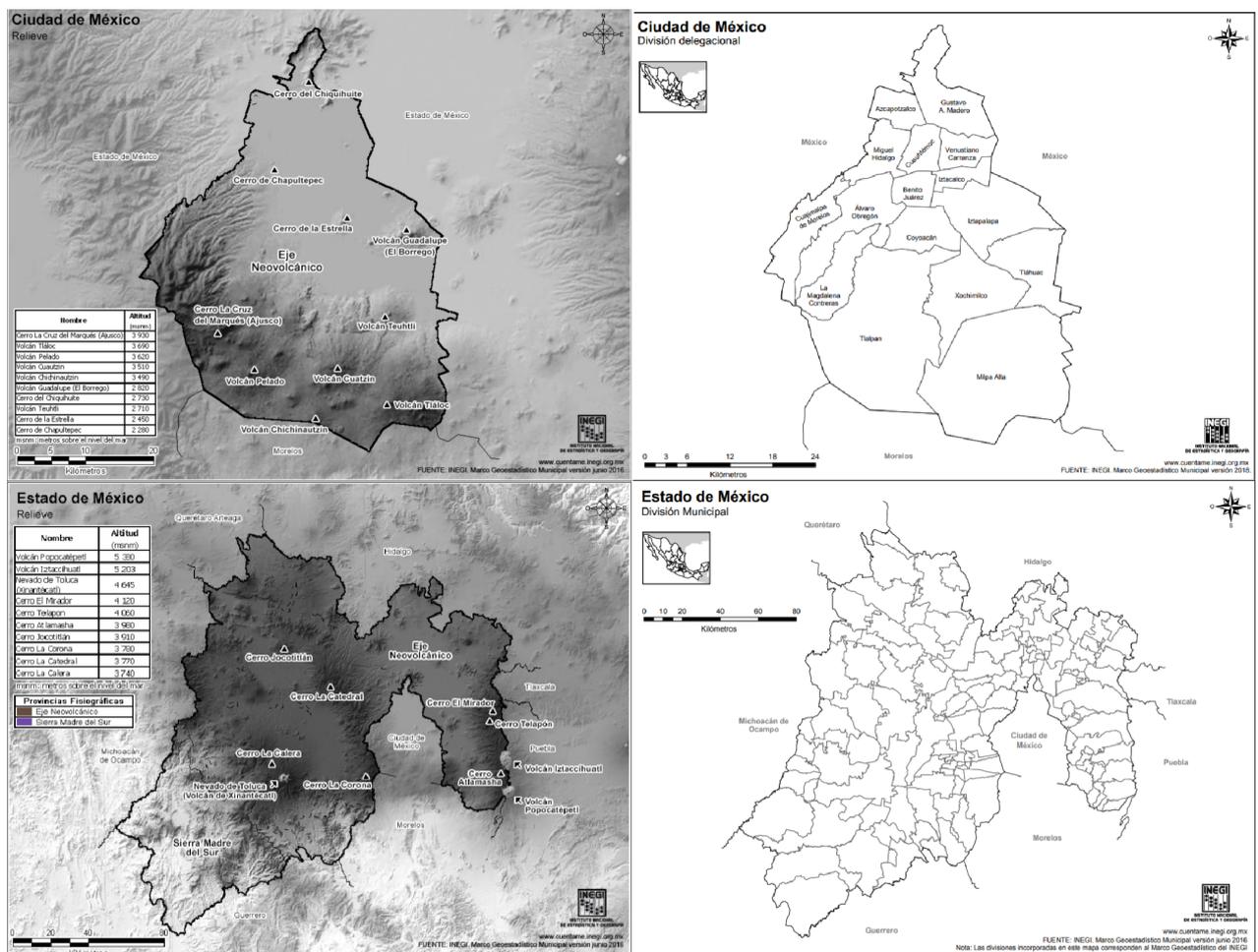


Figura C.3: Mapas topográficos y con división política de la Ciudad de México y del Estado de México (16).

Bibliografía

- [1] M. Grutter, M. Moya, and A. Baez, “Chemical composition and its relation to the gas-phase precursors in Mexico City during the 2003 cold dry season,” *Journal of Aerosol Science.*, pp. 1273–1274, 2004. [VII](#), [VIII](#), [19](#)
- [2] E. Dammers, M. Palm, M. Van Damme, C. Vigouroux, D. Smale, S. Conway, G. Toon, N. Jones, E. Nussbaumer, T. Warneke, C. Petri, L. Clarisse, C. Clerbaux, C. Hermans, E. Lutsch, K. Strong, J. Hannigan, H. Nakajima, I. Morino, B. Herrera, W. Stremme, M. Grutter, M. Schaap, R. Kruit, J. Nottholt, P. Coheur, and J. Erisman, “An evaluation of IASI-NH₃ with ground-based FTIR measurements,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 10351–10368, 2016. [VII](#), [VIII](#), [4](#), [31](#), [49](#), [100](#), [101](#), [102](#)
- [3] B. Herrera, “Determinación de las columnas totales de amoníaco sobre la Ciudad de México a partir de espectroscopia FTIR de absorción solar. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, México,” 2016. [VII](#), [VIII](#), [XI](#), [XII](#), [XII](#), [XVIII](#), [3](#), [8](#), [9](#), [15](#), [17](#), [22](#), [28](#), [29](#), [30](#), [35](#), [41](#), [43](#), [46](#), [111](#)
- [4] K. Cady-Pereira, V. Payne, J. Neu, K. Bowman, K. Miyazaki, E. Marais, K. S., Z. Tzompa-Sosa, and J. Hegarty, “Seasonal and spatian changes in trace gases over megacities from Aura TES observations: two case studies,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 9379–9398, 2017. [VII](#), [VIII](#), [31](#), [58](#), [71](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [5] E. Dammers, M. Shepard, M. Palm, K. Cady-Pereira, S. Capps, E. Lutsch, S. K., J. Hannigan, I. Ortega, G. Toon, W. Stremme, Grutter, N. Jones, D. Smale, J. Siemons, K. Hrpcek, D. Tremblay, M. Schaap, J. Notholt, and J. Erisman, “Retrieval of ammonia from ground-based FTIR solar spectra,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, p. 12789–12803, 2015. [VII](#), [VIII](#), [31](#)
- [6] U. de Alcalá, “Espectroscopía vibracional.” Recuperado el 13-12-2018 de url http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_2.pdf, 2018. [XI](#), [XVIII](#), [8](#), [9](#)
- [7] J. Seinfeld and S. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*. E.U.A.: Wiley-Interscience, 2 ed., 1998. [XI](#), [9](#), [10](#), [12](#), [13](#)
- [8] J. García, “Estudio sobre la evolución de la capa de mezcla en la Ciudad de México. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, México,” 2016. [XI](#), [11](#), [12](#), [17](#)
- [9] S. E. Manahan, *Introducción a la Química Ambiental*. España: Reverté, 1 ed., 2014. [XI](#), [13](#)
- [10] SEDEMA, “Inventario de emisiones de la Ciudad de México 2016.” Recuperado el 25-11-2018 de url <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-2016/mobile/index.html>, 2018. [XI](#), [XVII](#), [18](#), [19](#), [56](#), [114](#)
- [11] M. Sutton, D. Fowler, S. Reis, S. Riddick, U. Dragosits, E. Nemitz, M. Theobald, Y. Tang, C. Braban, M. Vieno, A. Dore, R. Mitchell, S. Wanless, F. Daunt, D. Fowler, T. Blackll, C. Milford, C. Flechard, B. Loubet, R. Massad, P. Cellier, E. Personne, P. Coheur, L. Clarisse, M. Van Damme, Y. Ngadi, C. Clerbaux, C. Skoth, C. Geels, O. Hertel, R. Kruit, R. Pinder, J. Bash,

- J. Walker, D. Simpson, L. Horváth, T. Misselbrook, A. Bleeker, F. Dentener, and W. Vries, “Towards and climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition,” *Phil Tras R Soc.*, vol. B 368, p. 20130166, 2013. [XI, 1, 16, 22](#)
- [12] I. Ortega, “Espectroscopia FTIR de absorción solar y lunar para la determinación en columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México.” Master’s thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2009. [XI, XII, 24, 27, 44](#)
- [13] D. K. D. Klaes, “Eumesat satellite status.” Recuperado el 25-11-2018 de url http://www.wmo.int/pages/prog/sat/meetings/ET-SAT-11/documents/ET-SAT-11_Doc_3.5_EUMETSAT%20Status%20for%20ET-SAT.pdf, 2017. [XII, 32](#)
- [14] Bruker Optics, *Vertex 80 User Manual*, 2006. [XII, 36, 37](#)
- [15] J. Baylón, *CO₂ en el Centro de México por Espectroscopía Infrarroja de Absorción Solar*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2017. [XII, 23, 26, 27, 29, 30, 39, 40, 41, 43](#)
- [16] INEGI, “Mapas para imprimir.” Recuperado el 23-02-2019 de url <http://cuentame.inegi.org.mx/mapas/default.aspx?tema=M>. [XVII, 116](#)
- [17] W. Asman, M. A. Sutton, and J. K. Schjørring, “Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition,” *New Phytologist*, vol. 139, pp. 27–31, 1998. [XVIII, 1, 17, 67](#)
- [18] R. Chang, *Química*. McGrawHil, 10 ed., 2010. [XVIII, 7, 9, 26](#)
- [19] D. Skoog and J. Leary, *Análisis Instrumental*. España: McGrawHill, 4 ed., 1994. [XVIII, 23, 26, 27](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [20] M. Sutton, D. Lee, G. Dollard, and D. Fowler, “Introduction atmospheric ammonia: emission, deposition and environmental impacts,” *Atmospheric Environment*, vol. 32, p. 269—271, 1998. [1](#), [20](#)
- [21] L. Clarisse, C. Clerbaux, F. Dentener, D. Hurtmans, and P. Coheur, “Global ammonia distributions derived from infrared satellite observations,” *Nature Geoscience*, vol. 2, pp. 479–483, 2009. [1](#), [8](#), [31](#), [33](#)
- [22] M. Sutton, U. Dragosits, Y. Tang, and D. Fowler, “Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK,” *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 855–869, 2000. [1](#), [16](#), [90](#)
- [23] Y. Feng and J. Penner, “Global modeling of nitrate and ammonium: Interaction of aerosols and tropospheric chemistry,” *J. Geophys. Res.*, vol. 112, p. D011304, 2007. [4](#), [15](#)
- [24] L. Clarisse, M. Shephard, D. Dentener, F. and Hurtmans, K. Cady-Pereira, F. Karagulian, V. M., C. Clerbaux, and P. Coheur, “Satellite monitoring of ammonia: A case study of the San Joaquin Valley,” *J. Geophys. Res.*, vol. 115, p. D13302, 2010. [13](#), [16](#)
- [25] J. A. García, *Protección ambiental del aire*. México: UNAM, 1 ed., 2016. [14](#), [15](#)
- [26] B. J. Aguado E., *Understanding weather and climate*. E.U.A.: Pearson, 6 ed., 2013. [14](#)
- [27] E. Nemitz, M. Sutton, T. Choularton, and M. Gallagher, “Modeling the concentration and flux profiles of size and composition distributed nh_4^+ aerosol as modified by the $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ equilibrium,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 28, pp. 387–388, 1997. [14](#)

- [28] M. Van Damme, L. Clarisse, E. Dammers, X. Liu, J. Nowak, C. Clerbaux, C. Flechard, C. Galy-Lacaux, W. Xu, J. Neuman, Y. Tang, M. Sutton, J. Erisman, and P. Coheur, “Towards validation of ammonia (NH₃) measurements from the IASI satellite,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 8, p. 1575–1591, 2015. [14](#), [30](#), [33](#)
- [29] U. Pöschtl, “Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects,” *Angew. Chem.*, vol. 44, p. 7520–7540, 2005. [15](#)
- [30] O. Denmead, J. Freney, and J. Simpson, “A closed ammonia cycle within a plant canopy,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 8, pp. 161–164, 1976. [16](#)
- [31] Y. Xiaohong, H. Qingjing, Z. Leiming, J. Greg, J. Kristal, and C. Andi, “Is vehicular emission a significant contributor to ammonia in the urban atmosphere?,” *Atmospheric Environment*, vol. 80, pp. 499–506, 2013. [16](#)
- [32] C. Reche, M. Viana, M. Pandolfi, A. Alastuey, T. Moreno, F. Amato, A. Ripoll, and X. Querol, “Urban NH₃ levels and sources in a mediterranean environment,” *Atmospheric Environment*, vol. 57, pp. 153–164, 1965. [16](#)
- [33] R. Suarez Bertoa, A. Zardini, and C. Astorga, “Ammonia exhaust emissions from spark ignition vehicles over the New European Driving Cycle,” *Atmospheric Environment*, vol. 97, pp. 43–53, 2014. [16](#)
- [34] M. Masiol and R. Harrison, “Aircraft engine exhaust emissions and other airport-related contributions to ambient: A review,” *Atmospheric Environment*, vol. 95, pp. 409–455, 2014. [17](#)
- [35] L. Molina, B. de Foy, O. Vázquez, and V. Páramo, “Air quality, Weather and Climate in Mexico City.” Boletín Vol 58 (1), Recuperado el 23-12-2018 de url <http://https://public.wmo.int/en/bulletin/air-quality-weather-and-climate-mexico-city>, 2009. [18](#), [65](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [36] G. D. Federal, “Gaceta oficial Distrito Federal no. 1882.” Recuperado el 25-11-2018 de url <https://www.sedema.cdmx.gob.mx/storage/app/media/programas/hoy-no-circula/decreto-programa-hoy-no-circula-segundo-semester-2016.pdf?fbclid=IwAR0myhWWSLmx3ZIXD8OrJXwHp5q-ESzmmz9RfAc9XiLpWBNEmKdFDyAJ9hso>, 2014. [18](#), [19](#)
- [37] M. Moya, C. Fountoukis, A. Nenes, E. Matias, and M. Grutter, “Predicting diurnal variability of fine inorganic aerosols and their gas-phase near downtown Mexico City,” *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 7, pp. 11257–11294, 2007. [20](#)
- [38] D. De-Pue, D. Roet, W. Lefebvre, and B. J., “Mapping impact indicators to link airborne ammonia emissions with nitrogen deposition in Natura 2000 sites,” *Atmospheric Environment*, vol. 166, pp. 120–129, 2017. [21](#)
- [39] M. Van Damme, R. Wichink Kruit, M. Schaap, L. Clarisse, C. Clerbaux, P. Coheur, E. Dammers, A. Dolman, and J. Erisman, “Evaluating 4 years of atmospheric ammonia (NH₃) over Europe using IASI satellite observations and LOTOS-EUROS model results,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 119, p. 9549–9566, 2014. [21](#), [33](#)
- [40] A. Wiacek, *First Trace Gas Measurements Using Fourier Transform Infrared Solar Absorption Spectroscopy at the University of Toronto Atmospheric Observatory*. PhD thesis, Department of Physics University of Toronto, Canadá, 2006. [23](#), [26](#), [36](#), [43](#)
- [41] M. Guinet, P. Jeseck, D. Mondelain, I. Pepin, C. Janssen, C. Camy-Peyret, and M. J., “Absolute measurements of intensities, positions and self-broadening coefficients of r branch transitions in the v₂ band of ammo-

-
- nia,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112, pp. 1950–1960, 2011. [24](#)
- [42] K. Liou, *An introduction to atmospheric radiation*. E.U.A.: Academic Press, 2 ed., 2002. [24](#), [25](#)
- [43] EUMETSAT, “Metop.” Recuperado el 25-11-2018 de url <https://www.eumetsat.int/website/home/Satellites/CurrentSatellites/Metop/index.html>, 2018. [32](#)
- [44] M. Shepard and K. Cady-Pereira, “Cross-track Infrared Sounder (CrIS) satellite observations of tropospheric ammonia,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 8, pp. 1323–1336, 2015. [33](#)
- [45] C. Rodgers, “Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 95, pp. 5587–5595, 1990. [43](#), [44](#)
- [46] F. Hase, “PROFFIT.” Recuperado el 23-02-2019 de url <https://www.imk-asf.kit.edu/english/898.php>. [45](#)
- [47] F. Hase, J. Hannigan, M. Coley, A. Goldman, M. Höpfner, N. Jones, C. Rinsland, and S. Woodf, “Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 87, p. 25–52, 2004. [45](#)
- [48] E. Dammers, C. Vigouroux, M. Palm, E. Mahieu, T. Warneke, D. Smaile, L. B., B. Franco, M. Van Damme, M. Schaap, J. Notholt, and J. Erisman, “Retrieval of ammonia from ground-based FTIR solar spectra,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, p. 12789–12803, 2015. [46](#), [81](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [49] M. Van Damme, S. Withburn, L. Clarisse, C. Clerbaux, D. Hurtmans, and P. Coheur, “Version 2 of the IASI NH₃ neural network retrieval algorithm; near-real time and reanalysed datasets,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 10, p. 4905–4914, 2017. [49](#)