

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS



# PERCEPCIÓN REMOTA DE GASES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL ÓPTICA

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

M.C. JULIO CESAR HERNANDEZ DE TORRES

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. LUIS FELIPE LASTRAS MARTINEZ

SAN LUIS POTOSÍ, MEXICO

SEPTIEMBRE 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS



# PERCEPCIÓN REMOTA DE GASES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL ÓPTICA

ASESOR:

---

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

SINODALES

---

Dr. Alfonso Lastras Martínez

---

Dr. Raúl Balderas Navarro

---

Dr. Gustavo Ramírez Flores

SINODAL EXTERNO

---

Dr. David Enrique Flores  
Jiménez

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS

Yo, Julio Cesar Hernández de Torres, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor de la tesis “Percepción remota de gases atmosféricos mediante espectroscopia diferencial óptica”, declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad.

## RESUMEN

Se presentan los resultados de los análisis realizados de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) con la técnica DOAS (Differential optical absorption spectroscopy) pasiva en la ciudad de San Luis Potosí México entre enero y agosto del 2015. La técnica consiste en captar la luz esparcida por el sol al atravesar la atmosfera, la cual es recuperada por un telescopio óptico conectado a un espectrómetro a nivel del suelo.

Se consideran 2 escenarios, el primero consiste en un set de mediciones durante 3 meses de enero a abril del 2015, obteniéndose como resultado las columnas SCD [mol/cm<sup>2</sup>] (slant column density) de NO<sub>2</sub> en un solo punto fijo al oriente de la ciudad.

EL segundo escenario consiste en un set de mediciones, en el mismo punto, en los meses de julio y agosto del 2015, con el apoyo de la simulación de las condiciones meteorológicas, considerando los parámetros de temperatura, velocidad del viento y humedad relativa.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a CONACYT (CVU: 334690) por la beca otorgada durante mi estancia doctoral.

Agradezco a mis asesores, Dr. Luis Felipe Lastras Martínez, Dr. Alfonso Lastras Martínez, y a los sinodales Dr. Raúl Balderas, Dr. Gustavo Ramírez y Dr. Enrique Flores Jiménez por compartir sus conocimientos, recomendaciones observaciones y guía.

Agradezco a todos los estimados maestros del Instituto de Investigación en comunicación Óptica por sus valiosas enseñanzas profesionales y personales.

Agradezco a todo el personal administrativo del Instituto, de la Biblioteca, así como el personal de apoyo, también agradezco a Miguel Zúñiga y Joaquín Rodríguez, del taller, por el apoyo brindado para fabricar el instrumento de adquisición.

Agradezco a mi familia, a mis amigos y compañeros por compartir su tiempo y apoyo en este proceso.

## CONTENIDO

CAPITULO 1 INTRODUCCION.....	7
COMPOSICIÓN DE LA ATMOSFERA .....	7
CAPITULO 2 TÉCNICAS DE PERCEPCION REMOTA.....	20
Absorción de la luz en la atmosfera terrestre .....	20
Técnicas de Percepción Remota .....	23
Técnicas de Espectroscopia.....	25
CAPITULO 3 METODOLOGIA E INSTRUMENTACION .....	28
Espectroscopia de absorción diferencial óptica.....	28
Instrumentación óptica .....	31
Calibración espectrómetro.....	34
Modelado numérico de la atmosfera.....	39
CAPITULO 4 SITIO DE MEDICION .....	41
Descripción del Sitio de Medición.....	41
Campaña de medición (A) .....	41
Campaña de medicion (B) .....	42
CAPITULO 5 RESULTADOS .....	43
ANALISIS ESPECTRAL Campaña (A) .....	43
ANALISIS ESPECTRAL Campaña (B).....	46
CAPITULO 6 CONCLUSIONES.....	53
CAPITULO 7 BIBLIOGRAFIA.....	54
CAPITULO 8 APENDICE .....	61

### COMPOSICIÓN DE LA ATMOSFERA

La atmosfera es una delgada capa de gases que separa la superficie de la tierra del espacio exterior. Esta la protege de radiación, proporciona una manta de gases que favorece el incremento de energía y por ende de la temperatura superficial, es responsable de la redistribución del agua y del calor, proporcionándonos oxígeno y removiendo componentes gaseosos dañinos para los humanos. Estas propiedades son esenciales para soportar la capacidad de vida en la Tierra. Por ejemplo, la capa de ozono que se formó aproximadamente hace 0.5-1 billones de años reduce la dañina radiación solar UV, lo suficiente para permitir que la vida se desarrollara en los océanos y continuara en fuera de éstos. Mientras que la atmosfera ha sufrido variaciones naturales durante los pasados 4.5 billones de años, la expansión de la sociedad humana en el reciente milenio ha llevado a cambios en los fenómenos químicos y físicos de la atmosfera.

La industrialización, la cual inicio aproximadamente hace 200 años, ha marcado un impacto en la composición de la atmosfera, por ejemplo, el incremento de los niveles de dióxido de carbono y ozono troposférico, entre otros contaminantes atmosféricos.

Como la atmosfera es el medio en el cual muchas plantas, animales y humanos habitan, la “salud” de la atmósfera es de gran preocupación social hoy en día. Numerosos ejemplos han mostrado el impacto que la emisión y transformación de los gases en la atmosfera han provocado. En particular, la calidad del aire en zonas urbanas ha sido una preocupación por muchos años.

La definición de atmosfera es; un gas que cubre a un planeta o a una estrella debido a la gravedad producido por el mismo cuerpo. La atmosfera terrestre puede ser dividida en capas. La clasificación más común está ligada a la temperatura, de acuerdo con esto, las divisiones son: la troposfera, estratosfera, la mesosfera, la termosfera y la exosfera.

Los principales constituyentes de los gases en la atmosfera son:

N <sub>2</sub>	78.08 %
O <sub>2</sub>	20.95 %
Ar	0.93 %
H <sub>2</sub> O	.02 – 2.5 %
Gases traza	.04 % (Ne, Ch <sub>4</sub> , Kr, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CO, O <sub>3</sub> , CFCs)

De los cuales los gases traza se han convertido en objeto de estudio y detección por sus afectaciones a la salud de los ecosistemas.

### **Óxidos de Nitrógeno**

El Monóxido de Nitrógeno (NO) y el NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno), juntos se conocen como NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno). Son de los contaminantes más abundantes y que más afectaciones a la salud provocan en áreas urbanas, no solamente en mega ciudades sino también en zonas de crecimiento industrial emergente. Junto con los compuestos orgánicos volátiles (COV), son la pieza clave en el control del Ozono troposférico (considerado como un contaminante a la altura de la troposfera) y tiene una influencia importante en la información del llamado SMOG fotoquímico.

Los óxidos de nitrógeno, NO y NO<sub>2</sub> son producidos por un gran número de procesos naturales y antropogénicos, sobre todo aquellos procesos que involucran altas temperaturas, como en la combustión interna de un motor, incendios forestales, o tormentas eléctricas.

Se ha reportado que en la región norte del continente americano las fuentes naturales producen alrededor de 23 toneladas de NO<sub>x</sub> por año, producidos por incendios forestales, tormentas eléctricas y emisiones del subsuelo.

Las emisiones antropogénicas de NO<sub>x</sub> se originan de diversos procesos, su fuente principal es la combustión de combustibles fósiles (plantas generadoras, Industrias, aire acondicionado). Otra de las fuentes importantes y en constante aumento es la causada por el flujo vehicular, y ocurre en lugares



densamente poblados. Finalmente, los incendios forestales causados por las actividades humanas también favorecen su generación (no intencionales y los provocados por generar espacio para la agricultura).

La distribución espacial de las principales fuentes de emisión se muestra en la figura 1. Mientras las fuentes naturales de emisión de NO<sub>x</sub> están distribuidas uniformemente alrededor del planeta, y las fuentes antropogénicas se focalizan en puntos muy específicos de densa población y áreas pequeñas.

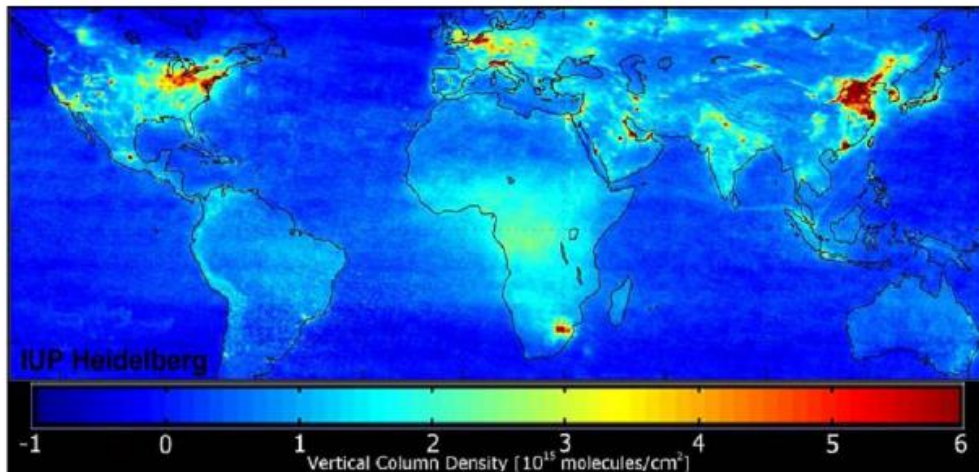


Figura 1.1. Medición satelital de la densidad columnas verticales promediadas de NO<sub>2</sub> para el periodo de enero del 2003 a junio del 2004. Las mediciones han sido tomadas por el instrumento SCIAMACHY a bordo del satélite ENVISAT de la agencia espacial europea [ESA 2010].

El NO<sub>2</sub> es un gas toxico color marrón a los ojos de los humanos, en concentraciones de 20 ppm (partes por millón) causa fuertes irritaciones en vías respiratorias incluyendo dolor de garganta, dolor de cabeza, mareo y eventualmente nauseas. En concentraciones más altas puede propiciar la muerte (700 ppm después de 30 minutos de exposición). El gas inalado junto con la humedad de la mucosa crea ácido nítrico, lo cual causa una gran degradación de los vasos capilares. Sumado a los daños a la salud, por sí mismo, el NO<sub>2</sub> es un precursor de un gran número de contaminantes secundarios:

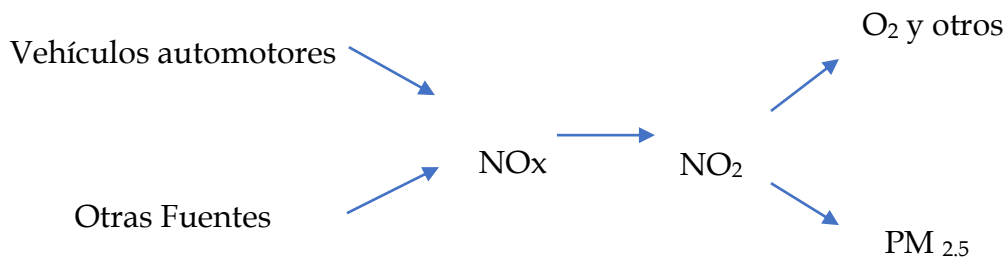
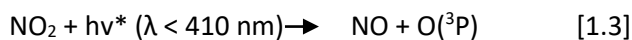
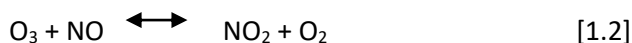


Figura 1.2. Fuentes de emisión de NO<sub>x</sub> con NO<sub>2</sub> y sus derivados

El dióxido de nitrógeno es principalmente un contaminante secundario porque se forma a partir de otros gases presentes en la atmósfera. La oxidación del NO<sub>2</sub> puede explicarse de la siguiente manera:



\*Constante de Planck

La disociación de moléculas por efecto de la luz (fotólisis) en la reacción (ec. 1.2) solamente ocurre en longitudes de onda inferiores a 410 nm. El término O(<sup>3</sup>P) es un compuesto muy reactivo con un alto nivel de O<sub>2</sub>. La tercera reacción en (ec. 1.1) M es requerida debido a un momento de conservación. Las concentraciones en estado estacionario para O<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub> está ligada a lo que se conoce como relación Leighton:

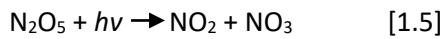
$$\frac{[NO]}{NO_2} = \frac{jNO_2}{K_{O_3+NO} \cdot [O_3]} \quad [1.4]$$

K<sub>O<sub>3</sub>+NO</sub> es la reacción constante para la ecuación 1.3. Debido a que la relación de fotólisis cambia con ángulo respecto cenit solar, la relación Leighton también cambia durante el transcurso del día. En un día claro, a medio día, cuando la relación de fotólisis tiene su máximo alrededor de jNO<sub>2</sub>=8x10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, la relación de Leighton tiene un mínimo y un ciclo de vida para el NO<sub>2</sub> de alrededor de 2 minutos.

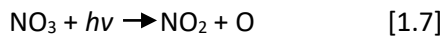
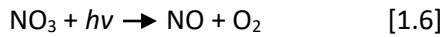
### Ciclo diurno del NO<sub>2</sub>

En una atmosfera libre de VOC (compuestos orgánicos volátiles), NO<sub>2</sub>, NO y O<sub>3</sub> están en un ciclo diurno auto contenido, el cual es dependiente de la luz UV proveniente del Sol. Por las mañanas, la intensidad de la luz solar incrementa, esto propicia la foto disociación del NO<sub>2</sub>. Pero durante el transcurso del día, el NO y el NO<sub>2</sub> se encuentran en equilibrio foto estacionario, al disminuir la cantidad de energía recibida por el sol (ec. 1.1 – 1.3).

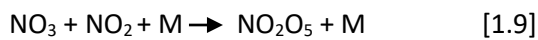
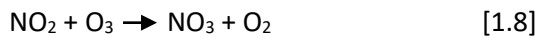
Para la estratosfera, la relación de mezcla de NO<sub>2</sub> incrementa durante el día, debido a la disociación de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a NO<sub>2</sub>



Donde el NO<sub>3</sub> se divide rápidamente para formar NO<sub>2</sub> y NO, esto solamente pasa a la luz del día.



Durante la tarde, la fotólisis decrece y la reacción de la ec 1.3 no se prolonga más para el NO, el resultado es un incremento de NO<sub>2</sub>. En la noche el NO<sub>2</sub> forma N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> otra vez y el ciclo se repite.



## Radiación Electromagnética

La Radiación electromagnética consiste en oscilaciones de ondas de campos eléctricos y magnéticos, los cuales se propagan a la velocidad de la luz ( $c=2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ). Esas ondas están siempre en fase y son perpendiculares entre ellas.

La radiación electromagnética es distinguida por su longitud de onda ( $\lambda$ ) o frecuencia ( $\nu$ ) las cuales están relacionadas de la siguiente manera:

$$c = \nu * \lambda \quad [1.10]$$

La Radiación electromagnética esta subdividida en varias regiones dependiendo de la longitud de onda. Estas regiones son radiación- $\gamma$ , radiación X, Ultravioleta (UV), Visible (Vis), Infrarroja (IR), y ondas de Radio. El rango espectral ultravioleta se extiende desde 400 nm a 780 nm. Las longitudes de onda más cortas que 100 nm corresponden a los rayos X y  $\gamma$ , y las radiaciones más grandes que 780 nm son de Infrarrojo, mientras que las radiaciones más largas ( $\lambda > 1\text{mm}$ ) corresponden a microondas y ondas de radio.

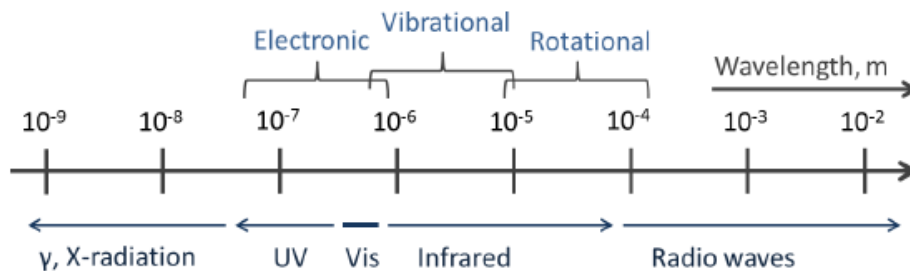


Figura 1.3. Diagrama del espectro electromagnético, mostrado en diferentes longitudes de onda.

Gracias a la mecánica cuántica es bien conocido que algunos aspectos de la radiación electromagnética pueden ser descritos como ondas, y otros pueden ser solo explicados como partículas. Dependiendo de la energía ( $E = h\nu = hc/\lambda$ ;  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js llamado Constante de Planck) o fotones, diferentes formas de interacción de radiación con la materia pueden tomar lugar.

Por ejemplo, la radiación UV y Visible pueden conducir a la reconfiguración de la capa de electrones de los átomos o moléculas, que comúnmente se llama excitación electrónica, mientras que la radiación menos energética, excitará los estados rotacionales en los gases moleculares.

Las moléculas en estado de excitación pueden volver al estado fundamental convirtiendo el fotón absorbido en calor (colisionando con otras moléculas) o mediante la radiación de un fotón. La energía de un estado excitado también puede usarse en reacciones químicas para superar la barrera de activación.

### **Niveles de energía y transiciones moleculares**

Las moléculas son grupos eléctricamente neutros de dos o más átomos conectados mediante enlaces químicos. Los estados energéticos individuales en los átomos y las moléculas están sincretizados, porque son sistemas cuánticos de múltiples partículas. Las moléculas presentan dos estados más de excitación, que no están presentes en los átomos. Por lo tanto, existen tres estados de energía en las moléculas: rotación, vibración y electrónica (cambio en la configuración de los electrones). Las energías de transición típicas son del orden de alrededor 1 eV para el estado electrónico, 0.1 eV para el estado vibraciones, y entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  eV para las transiciones rotacionales.

Las transiciones electrónicas corresponden a las longitudes de onda del rango espectral visible a UV cercano, las transiciones vibratorias corresponden a las longitudes de onda en el rango espectral IR y las líneas de rotación corresponden a las longitudes de onda en rango de microondas.

Los niveles de energía rotacional en una molécula son calculados de la siguiente manera:

$$E_j = B \cdot J(J + 1) \quad [1.11]$$

Donde **B** es la constante rotacional de la molécula, y **J** el número cuántico rotacional. La diferencia de energía entre 2 estados consecutivos está dada por:

$$\Delta E_j = E_{j+1} - E_j = 2B(J + 1) \quad [1.12]$$

El cual representa la energía del fotón que permite las transiciones. Por lo tanto, en los espectros de absorción, las líneas de rotación están igualmente separadas. La mayoría de las moléculas son excitadas rotativamente a temperatura ambiente, porque esas diferencias de energía están en el orden de energía térmica cinética ( $10^{-3} - 10^{-2}$  eV).

La vibración de los átomos en las moléculas puede ser descrita por la oscilación armónica y los niveles de energía pueden ser dados por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h\omega_0 \quad [1.13]$$

Donde  $n$  es el número cuántico vibracional y el  $1/2 h\omega_0$  es la energía del punto cero del oscilador molecular. Por lo tanto, para los diferentes estados vibracionales las energías varían proporcionalmente al número cuántico vibracional. En estos estados vibratorios es muy probable que las moléculas también se exciten rotacionalmente a temperatura ambiente. Por lo tanto, cada estado vibracional se divide en una serie de líneas de rotación.

La transición electrónica ocurre verticalmente, gobernado por el principio de **Franck-Condon** que describe la absorción o la emisión de un Fotón. Este principio establece que cuando una molécula experimenta una transición electrónica, no experimenta un cambio significativo en la posición de los núcleos durante la reconfiguración de electrones.

## **Radiación solar**

La radiación electromagnética llega a la Tierra desde el espacio, principalmente desde el Sol, el cual es un cuerpo gaseoso de aproximadamente  $1.99 \times 10^{30}$  Kg de masa y un radio de  $7 \times 10^5$  km. Está compuesto principalmente por hidrogeno (alrededor de tres cuartas partes) y helio (una cuarta parte). La energía en las capas exteriores del sol es proveniente del núcleo, que se cree es transferido principalmente por la radiación electromagnética y producido por las reacciones nucleares en el núcleo, la fusión de cuatro átomos de hidrogeno a un átomo de helio es dominante. La radiación solar recibida por la tierra se emite en la fotosfera (alrededor de 500 km al exterior del sol) cuya emisión puede ser aproximada por radiación

de cuerpo negro a una temperatura de 5800 K. La distribución espectral es descrita por la ley de Planck, que describe la radiación emitida por un cuerpo negro en equilibrio a una temperatura constante:

$$P_e(\lambda, T) = 2\pi hc^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad [1.14]$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $T$  la temperatura,  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck,  $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  es la constante de Boltzmann. Sin embargo, el Sol no emite radiación como un cuerpo negro perfecto. La atmósfera del sol emite y absorbe radiación a ciertas longitudes de onda específicas.

Muchas líneas de absorción son observadas en el espectro solar, las cuales son llamadas *Líneas de Fraunhofer* y son causadas por la absorción de especies a diferentes longitudes de onda (figura 1.4).

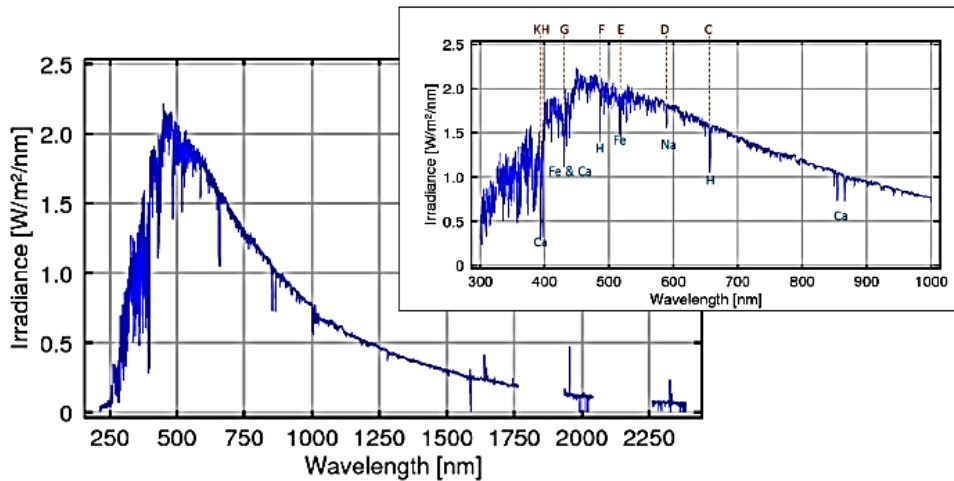


Figura 1.4. Ejemplo de la adquisición del espectro solar por medio de un instrumento satelital en órbita terrestre. Se añadieron algunas líneas de Fraunhofer de absorción, señaladas en las longitudes de onda de 300 a 1000 nm con sus respectivas especies

### Transferencia radiativa en la atmosfera

La transferencia radiativa en la atmosfera, describe todos los procesos que influyen en la propagación de radiación en el medio que los absorbe y los esparce, la atmosfera. El entendimiento de esos procesos es necesario para la interpretación de técnicas de percepción Remota.

La propagación de la radiación en la atmosfera es un proceso complejo y es dominado por la interacción de la radiación con la materia, como la absorción, el esparcimiento y la emisión. Esos procesos son expresados en la ecuación de transferencia radiativa (“RTE: Radiative Transfer Equation”). RTE describe los cambios de la radiación mientras se atraviesa la atmosfera ( $I(\lambda)$ ). Cuando la RTE es aplicada en el rango espectral UV/VIS, la emisión térmica puede ser despreciada y le RTE está dada por:

$$\frac{dI(\lambda)}{ds} = -I(\lambda)\epsilon(\lambda) + \epsilon(\lambda)B(\lambda) \quad [1.15]$$



El lado izquierdo de la ecuación representa el cambio de radiación a lo largo del camino óptico efectivo  $ds$ , mientras el primer término del lado derecho describe la atenuación de la radiación debido a la absorción y el esparcimiento, siendo  $\epsilon$  el coeficiente de atenuación, el cual es la suma de los coeficientes de dispersión y de absorción. El segundo término representa la ganancia a través de la dispersión, donde  $B(\lambda)$  es la función de la fuente de dispersión.

### Proceso de dispersión en la atmosfera

En la atmosfera, la radiación incidente puede ser dispersada por una gran cantidad de moléculas de gases atmosféricos y partículas suspendidas. El proceso de dispersión puede ser dividido principalmente en dos tipos: elástico (energía del fotón sin cambios debido al proceso de dispersión) y el no-elástico (cambios en la energía del fotón). La dispersión elástica usualmente ocurre a escalas de tiempo de  $10^{-14}$  segundos. Esta dispersión depende de la relación del tamaño de las partículas a la longitud de onda de la radiación incidente y se puede referir como dispersión de Rayleigh o Mie.

Mientras dispersión no elástica por moléculas de aire está relacionada con la dispersión Raman.

### Dispersión de Rayleigh

La dispersión de Rayleigh describe la dispersión elástica dominante por la luz de las partículas que son pequeñas comparadas con la longitud de la onda de la luz dispersada.

En la atmosfera, la dispersión de Rayleigh es responsable por el cielo azul en un día claro, ya que las longitudes de onda más cortas dispersan más eficientemente las moléculas de aire (en particular  $N_2$  y  $O_2$ ). Por lo tanto, la mayor parte de la radiación ultravioleta se dispersa antes de llegar a la superficie de la Tierra. Esta resulta de la polarización eléctrica de las moléculas de aire, alcanzándose el máximo de polarización a un ángulo de dispersión de  $90^\circ$ .

La dependencia de la sección transversal (cross section) ( $\sigma_{Ray}$ ) de la dispersión de Rayleigh con la longitud de onda es muy fuerte y está dada por:

$$\sigma_{Ray}(\lambda) = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4 N_{air}^2} \cdot (n_o(\lambda)^2 - 1)^2 \cdot F_K(\lambda) \quad [1.16]$$

Donde  $n_o(\lambda)$  representa el índice de refracción del aire como función de la longitud de onda,  $N_{air}$  es la densidad del aire, y  $F_k(\lambda)$  es el factor de polarización de las moléculas de aire, el cual expresa la influencia de la anisotropía molecular. Sin embargo, la ecuación anterior puede ser simplificada usando una expresión analítica para la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda, se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma_{Ray}(\lambda) = \frac{4.02 \times 10^{-28}}{\lambda^{4.04}} cm^2 \quad [1.17]$$

### Dispersión de Mie

Cuando la luz es esparcida por una partícula comparable en tamaño con la longitud de onda de luz incidente ocurre un fenómeno llamado dispersión de Mie. Esta dispersión ocurre principalmente en grandes partículas, por ejemplo, gotas de agua de nubes, aerosoles, materia suspendida en líquidos. En la atmósfera, existe una gran cantidad de aerosoles de formas y tamaños variables. Por lo que tratar de realizar un cálculo usando dispersión de fase puede ser complejo.

Este problema puede ser solucionado usando la teoría de Mie, que describe la solución de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la luz en espacios esféricos. La dispersión de Mie está principalmente diferenciada de la dispersión de Rayleigh por ser más débil la dependencia de la longitud de onda.

Esta dispersión está definida por

$$\sigma_{Mie}(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^\sigma} \quad [1.18]$$

Donde  $\sigma$  es el exponente de Angstrom. Pequeñas partículas tienen grandes valores para  $\sigma$ . Para grandes partículas  $\sigma$  decrece. Una distribución normal de partículas en la atmósfera tiene un valor característico de  $\sigma=1.3$ .

En la atmósfera, la distribución de Luz dispersada por el efecto Mie depende del tipo de aerosoles y el tamaño de la partícula, así como la longitud de onda de luz dispersada, resultando en diferentes formas de funciones de fase. También dependiendo de  $\sigma$ , la distribución de radiación esparcida tiene un fuerte

dominio en comparación con la dispersión de Rayleigh, siendo más fuerte para las partículas más grandes. Además, la dispersión Mie no está polarizada.

### Dispersión Raman

La dispersión no elástica de fotones por moléculas de aire es conocido como dispersión Raman y es la versión no elástica de la dispersión de Rayleigh. Puede ser descrita como la interacción de la luz en una molécula de aire que cambia su estado energético de excitación durante el proceso de dispersión. El fotón transfiere parte de su energía a la molécula (líneas de Stokes) o pierde parte de su energía (líneas anti-Stokes). El termino Dispersión Rotacional Raman es usado, solo si es afectado por la excitación rotacional, y si también cambia el estado vibracional se le llama dispersión Rotacional vibracional Raman.

Solamente cantidades discretas de energía pueden ser transferidas entre el fotón y la molécula definido por la diferencia entre niveles excitados discretos. El esparcimiento Raman rotacional vibracional es un orden de magnitud más pequeño que el esparcimiento Raman Rotacional, además La dispersión Raman Rotacional tiene importantes efectos sobre el espectro de radiación solar dispersado en la atmosfera en comparación con la luz directa (radiación sin dispersión). Como una consecuencia de la dispersión Raman en las moléculas de aire, se modifica el espectro de radiación de dispersión como las líneas de Fraunhofer

Esto resulta en líneas de Fraunhofer sistemáticamente menos profundas y fuertes en la luz solar dispersada en comparación con la luz solar sin dispersión. Este aumento de grosor en las líneas de absorción no es exclusivo de las estructuras de Fraunhofer, sino que también se produce para otros absorbentes tale como el ozono. Este efecto fue llamado como *efecto Ring*, el cual había sido descubierto por Grainger y Ring en 1962 y explicado por Brinkmann en 1968.

### ABSORCIÓN DE LA LUZ EN LA ATMOSFERA TERRESTRE

Las mediciones de parámetros atmosféricos pueden servir para poder tener un mejor entendimiento del comportamiento de la atmosfera, y existen diversas técnicas de medición con las cuales se pueden cuantificar dichas condiciones. Esto puede depender de la escala de tiempo, por ejemplo, existen “mediciones de campañas” especializadas, dirigidas a investigar ciertos fenómenos o “estudios a largo plazo” para seguir la evolución de los cambios químicos. También existen campañas de medición regionales o por episodios que muestran el estudio realizado después de algún evento importante, como una contingencia ambiental o la erupción de gases por un volcán.

Las técnicas de medición más útiles para gases traza atmosféricos deberán cumplir dos requerimientos principalmente: primero, deberán ser lo suficientemente sensitivos para detectar las especies bajo consideración en sus ambientes de concentración; Segundo, es importante también para la efectividad de la técnica, que sea especifica (selectiva), lo cual significa que el resultado de la medición de una especie en particular no debe estar influenciado por ninguna otra especie traza presente simultáneamente en el volumen de aire sondeado. Dado el gran número de diferentes moléculas presentes en niveles ppt (partes por trillón) y ppb (partes por billón) incluso en el aire limpio.

Un criterio importante para usar alguna técnica de medición es el grado de especialización, por ejemplo, existen instrumentos para la medición de una sola especie o parámetro (como un termómetro que solo puede medir temperatura) o instrumentos que pueden determinar varias especies a la vez (multímetro, que puede medir voltaje, resistencia, corriente etc).

Otra propiedad fundamental del instrumento es su habilidad para realizar **censado remoto** o **in-situ**. Mientras las mediciones In-situ permiten determinar la concentración en un punto en particular que usualmente es muy cercano al instrumento

En la práctica, existen una gran cantidad de propiedades deseables en la técnica de medición, incluyendo la simplicidad del diseño y el uso del instrumento. Además, la capacidad de operación en tiempo real (en lugar de tomar muestras para su análisis posterior). Otros requerimientos pueden ser portabilidad, peso, y la dependencia de medir en condiciones ambientales. No existe una única técnica de medición favorable para todas las especies, la combinación de técnicas y métodos dará un resultado más completo.

Dentro de los tipos de técnicas de medición, las que se utilizan en espectroscopia son altamente sensitivas, muy específicas, dan buenos resultados y utilizan percepción remota.

Hoy en día la química de la atmosfera cuenta con una extensa cantidad de técnicas disponibles para este propósito. La tabla 1 muestra un resumen de las principales técnicas usadas para estos propósitos. Al igual que técnicas existe igual número de instrumentos diferentes, cámaras, sensores telescopios, que dependiendo del objetivo podrán ser de diferentes tamaños localizados dentro y fuera de la Tierra.

<i>Especies</i>	UV/VIS	FT-IR	TDLS (IR)	GC	MS (CIMS)	Fluorescencia
<i>NO</i>	O	O			+	+
<i>NO<sub>2</sub></i>	+	O	+		+	+
<i>NO<sub>3</sub></i>	+					
<i>HNO<sub>2</sub></i>	+					
<i>HNO<sub>3</sub></i>		O	O			
<i>OH</i>	+					
<i>HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub></i>						
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>		O	+			+
<i>O<sub>3</sub></i>	+	O	O			O
<i>HCHO</i>	+	O	+			
<i>RCHO</i>						
<i>Alkalinos</i>				+		
<i>Olefinos</i>				+		
<i>Aromaticos</i>	+			+		
<i>CO</i>				+		+
<i>DMS</i>				+		
<i>SO<sub>2</sub></i>	+					+
<i>N<sub>2</sub>O</i>			+	+		
<i>CFC's</i>		+		+		

Tabla 2.1. Gases traza conocidos medidas con técnicas basas en espectroscopia. Símbolos: medible óptimamente (+). Medible (O), no medible (campos vacíos), Abreviaciones UV/VIS, UV/VIS espectroscopia de absorción, FT-IR, Espectroscopia IR por Transformada de Fourier, TDLS, Espectroscopia por diodo laser sintonizable, GC, cromatografía de gases, MS (CIMS) espectroscopia de masas (Ionización química MS)

Las técnicas de percepción remota permiten la detección de las propiedades de un objeto a distancia. A través de éstas se puede medir la composición de gases traza en la atmosfera, en un punto remoto al instrumento de medición.

Los primeros instrumentos para medidas remotas de gases atmosféricos se realizaron empleando fotometría de absorción diferencial, esto es eligiendo una región fuertemente estructurada del espectro de absorción de la especie que se quería medir, y aplicando la ley de transferencia radiativa en dos longitudes de onda cercanas dentro de ese rango. Esta técnica en UV cercano (310-340) fue empleada por Dobson en Reino Unido (Dobson y Harris 1926) para la medida del ozono, utilizando el espectrómetro en modo fotométrico, es decir, incorporando mascarar para registrar únicamente las longitudes de onda de interés e introduciendo una tercera longitud de onda, cuya función consistía en eliminar las variaciones de aerosoles en suspensión, reduciendo significativamente los errores.

La observación precisa de estas especies en la atmósfera, ha supuesto un reto para la instrumentación en sensores remotos, que han desarrollado una considerable actividad en las últimas décadas, llegando a utilizar regiones del espectro electromagnético inimaginables hasta hace algunos años.

Aunque la contribución de la fotometría ha sido de suma importancia, la instrumentación de este tipo es pesada, costosa, y su uso en general complejo y limitado por las condiciones meteorológicas y/o por la estación de observación.

Una alternativa para la determinación de algunas especies es la espectrometría de absorción diferencial en diferentes rangos espectrales. Esta técnica permite la medida, bajo casi cualquier condición meteorológica, de gases con una absorción estructurada en la longitud de onda de observación cuyo espesor óptico diferencial, entre dos longitudes de onda cercana, sea al menos  $1 \times 10^{-3}$  nm.

Ejemplos de estas técnicas pueden ser LIDAR (Light Detection and Ranging, o Laser Imaging Detection and Ranging), con observaciones de la distribución de gases traza desde el espacio; y DOAS (Differential Optical absorption spectroscopy). En contraste a esto, las técnicas de mediciones *In-situ* son empleadas para

medir gases traza (u otros parámetros) en un sitio en particular (idealmente un punto en el espacio definido). Existen una serie de aplicaciones donde las mediciones focalizadas son deseables, por ejemplo, en la determinación de fuertes gradientes espaciales. Dado que muchos gases traza tienen un fuerte gradiente vertical cerca del suelo, la observación de estos gradientes requiere mediciones que están localizadas al menos en una dimensión (vertical).

Debe notarse, sin embargo, que las mediciones in-situ requieren frecuentemente tiempos de integración relativamente largos, es decir, que miden la concentración en un periodo de tiempo ( $t_m$ ). Como consecuencia, tendrán una distancia promedio  $d_m$  dada por:

$$d_m = t_m \cdot v_w \quad [2.1]$$

Donde  $v_w$ , es la velocidad del viento.

Por lo tanto. Un tiempo de integración de 5 minutos con una velocidad del viento de 2 m/s, se traduce en un promedio espacial de 600 m



Actualmente una sola técnica de medición no puede cumplir todos los requisitos para ser la mejor de todas. Por lo tanto, en una aplicación particular su selección se basará en requisitos específicos: ¿Qué especies se van a medir?, ¿es necesaria una determinación simultánea de las especies?, ¿Cuál es la precisión requerida, la resolución temporal, y la resolución espacial? Otros aspectos a considerar son los requisitos logísticos, como el consumo de energía, si se requieren fuentes de alimentación externas, retro reflectores, colocar el instrumento en plataformas móviles, vehículos adaptados para el instrumento.

Las técnicas de espectroscopia, se dividen en dos grandes campos: 1) el primero en métodos que dependen de la absorción de la radiación dirigida a la muestra desde alguna fuente, y segundo, 2) en el análisis de espectroscopia de la radiación emitida por la misma muestra bajo estudio. Además, se pueden subdividir estas técnicas en función de la longitud de onda para cada tipo de muestra.

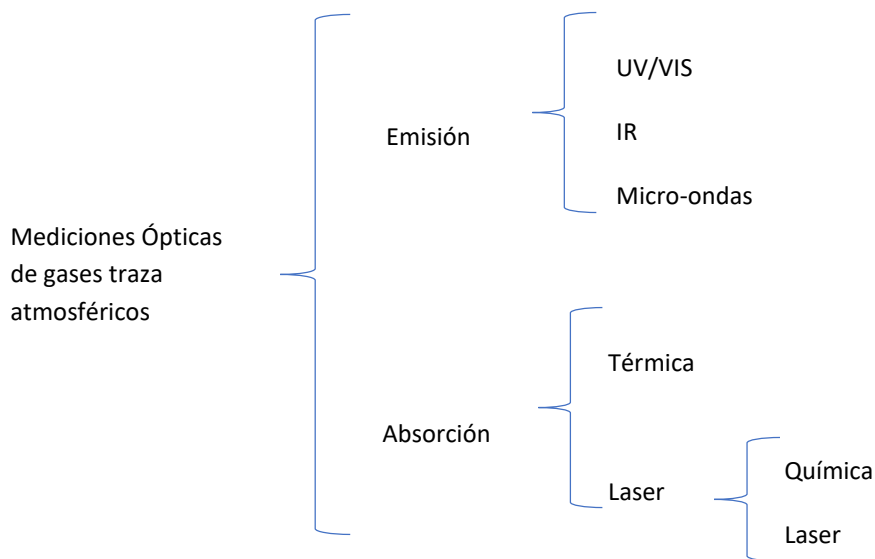


Figura 2.1. Técnicas de medición con espectroscopia

## Espectroscopia por Microondas

La espectroscopia en rangos de longitud de onda de microondas y sub-mm, en principio es usada en configuraciones activas y pasivas. Hasta donde se sabe, no se ha realizado detección de gases atmosféricos con instrumentos de microondas activos (con instrumentos que emplean sus propias fuentes de radiación. Sin embargo, es común usar RADAR en mediciones de parámetros atmosféricos (nubes, precipitación, y turbulencia). Esta técnica registra la emisión térmica debido a las transiciones rotacionales de las moléculas en la atmosfera.

## Espectroscopia IR

La espectroscopia IR ha sido usada por algunas décadas, y fue inicialmente desarrollada para propósitos de detección de  $\text{CO}_2$  por instrumentos no dispersivos (URAS ultra-red absorption). Instrumentos más modernos están basados en técnicas de Transformada de Fourier para medir  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y muchas otras especies. La sensibilidad está en el rango de ppb. Por lo tanto, estos instrumentos parecen ser los más adecuados para los estudios del monitoreo de la calidad del aire.

## Espectroscopia de Absorción UV/VIS

A temperatura ambiente, la emisión térmica de radiación UV/VIS es casi despreciable, sin embargo, se pueden usar configuraciones activas (con fuentes artificiales de luz) o pasivas (con fuentes naturales de luz como el sol o la luz reflejada por la luna) para determinar absorbentes entre la fuente de luz y un detector. Un ejemplo de configuración pasiva es utilizar como fuente la luz del sol, figura 2.2.

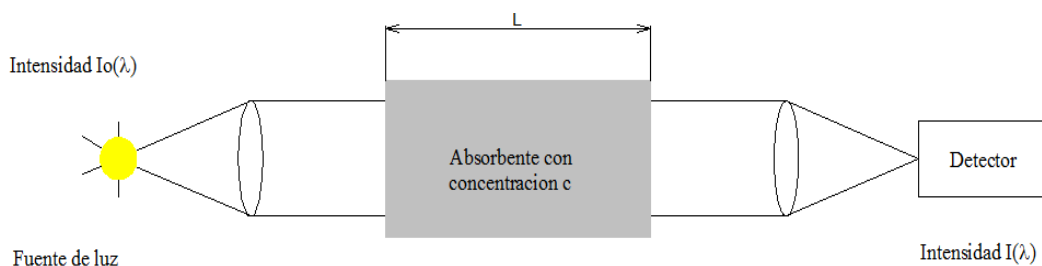


Figura 2.1. Configuración Pasiva de espectroscopia de absorción UV/VIS.

La fuente de luz y el sistema detector están usualmente separados por grandes distancias. En su modalidad activa, una fuente de luz artificial proporciona la fuente de radiación, mientras que en la modalidad pasiva se usan fuente de luz natural, usualmente el sol u otras estrellas. La eficacia de estas técnicas radica en una buena elección, la posibilidad de hacer mediciones en tiempo real, y la reducción de las pérdidas. Las limitaciones de un sistema que usa una fuente separada del sistema de recepción son los requerimientos de logística (la necesidad de energía eléctrica, por ejemplo) además de malas condiciones atmosféricas, que impidan proceder a realizar las mediciones (lluvia, viento, etcétera).

Las técnicas de medición con Base LIDAR, por otra parte, combinan la disminución de pérdidas, y resuelven la mayoría de los problemas logísticos, sin embargo, estas ventajas se ven reducidas en sensibilidad de la técnica.

### **Criterio de selección para técnicas de espectroscopia**

Los principales criterios de selección son: la región de longitud de onda usada, el principio físico (espectroscopia de emisión o absorción), el camino óptico, la disposición del camino óptico (trayectoria en la atmosfera abierta o camino cerrado) o el tipo de fuente de radiación usada. Las siguientes técnicas de espectroscopia ejemplifican la medición de gases traza:

- Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS)
- Photo Acoustic Spectroscopy (PAS)
- Light Detection and Ranging (LIDAR)
- Differential Absorption LIDAR (DIAL)
- Laser-Induced Fluorescence (LIF)
- Cavity-Ringdown Spectroscopy (CRD)
- Mask Correlation Spectroscopy
- Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DIFERENCIAL ÓPTICA

La espectroscopia por absorción diferencial óptica es una herramienta bien establecida para el análisis de la composición química de los gases. Actualmente se le considera una técnica de validación de mediciones de superficie y ha contribuido al estudio de la atmosfera terrestre.

La aplicación de esta técnica inicio a finales del siglo XIX, con estudios y avances importantes de Marie Cornu, Hartley, Huggins y algunos otros que sentaron las bases de este método, pero sin duda, como se señaló anteriormente, debemos mención a Gordon Miller Dobson que en las décadas de 1920 y 1930 desarrollo las técnicas para la detección del Ozono mediante espectrometría, elaborando los primeros instrumentos de medición para recuperar Ozono. Desde el principio del desarrollo de la técnica y hasta ahora el uso más común ha sido la espectroscopia de absorción, se reserva el uso de bandas de emisión para regiones de longitud de onda infrarrojas térmicas.

La espectroscopia óptica de absorción óptica diferencial es un método de inversión ampliamente usado para la recuperación de concentraciones de gases traza en la atmosfera de mediciones de múltiples longitudes de onda. Se usa la absorción estructurada de muchos gases traza en rangos espectrales UV, Visible y cercano infrarrojo. Se basa en la aplicación de la ley Beer-Lambert a la atmosfera considerando un rango limitado de longitudes de onda. Esta ley establece que la intensidad de radiación que atraviesa un medio homogéneo disminuye exponencialmente con el producto del coeficiente de extinción y el camino óptico. La ley Beer- Lambert aplicada a la atmosfera se escribe de la siguiente manera

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\sum_{i=0}^n \sigma_i(\lambda) c_i\right) \quad [3.1]$$

Donde  $I(\lambda)$  es el espectro medido después de la extinción en la atmosfera,  $I_0(\lambda)$  es el espectro en la parte superior de la atmosfera, sin extinción,  $\sigma_i(\lambda)$  [cm<sup>2</sup>/ molécula] es la sección transversal de absorción de la *i-esima* especie que depende la longitud de onda y  $c_i$  [molécula/cm<sup>2</sup>] que es la densidad de columna de la

i-esima especie definida por la concentración integrada a lo largo de la trayectoria de la radiación de la luz en la atmosfera.

De la ecuación 3.1, definimos la densidad óptica como

$$\tau = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sum_{i=0}^n \sigma_i(\lambda)c_i \quad [3.2]$$

La idea fundamental del método DOAS es separar las estructuras espectrales de alta y baja frecuencia de los espectros de absorción con el fin de aislar las características de absorción de los gases traza de alta frecuencia. Para hacer esto, se deben hacer algunas aproximaciones:

1. En el caso donde el camino del fotón no está definido (mediciones de luz dispersada), se considera el promedio del camino recorrido por los fotones del instrumento a la atmosfera.
2. Las secciones transversales de absorción se suponen independientes de la temperatura y la presión, lo que permite el concepto de Densidad de Columna Inclinada (Slant column density SCD)
3. Las variaciones en las bandas amplias, tales como pérdidas y ganancias de la dispersión, variaciones en las nubes o en la superficie de la Tierra, se aproximan por un polinomio de bajo orden.

Las secciones transversales de absorción molecular se ajustan al logaritmo de la razón entre el espectro medido y el espectro de referencia. Los coeficientes ajustados resultantes representan el numero integrado de moléculas por unidad de área a lo largo del camino óptico atmosférico para cada gas traza, los diferenciales SCD. Los valores de SCD dependen de la geometría de observación, de la posición del sol y también de parámetros como la presencia de nube, la carga de aerosoles y la reflexión de la superficie.

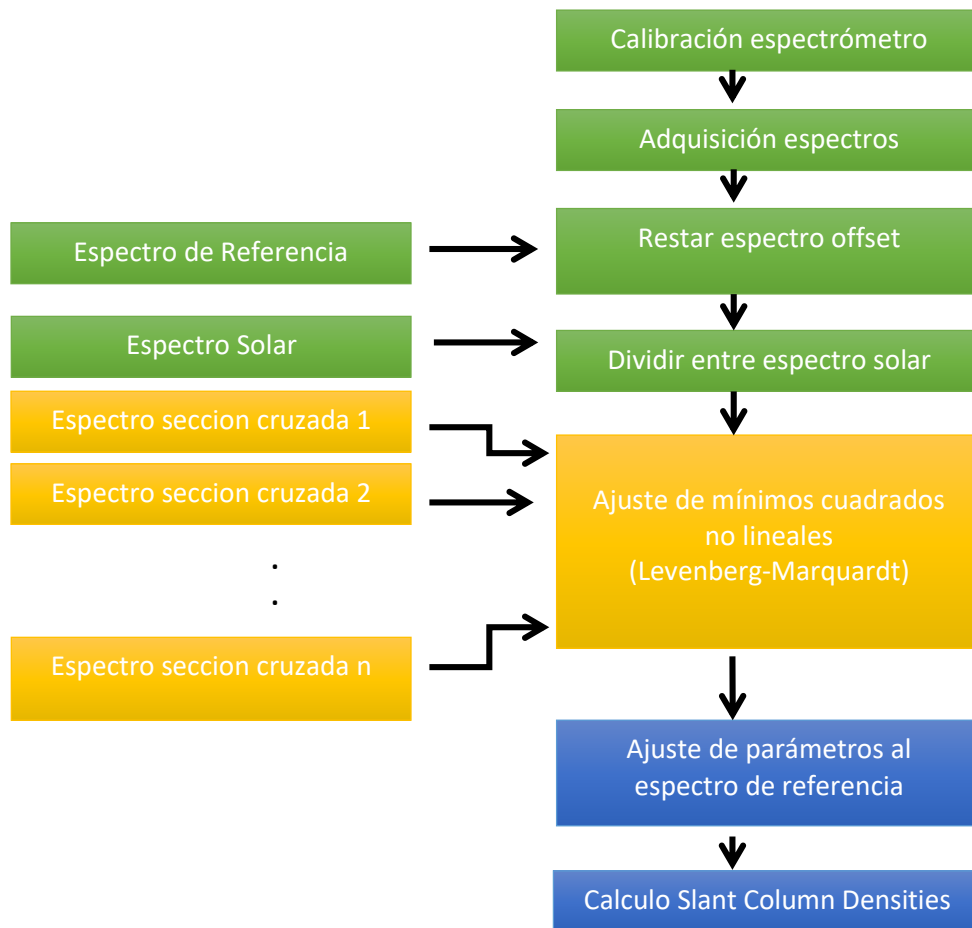


Figura 3.1. Procedimiento DOAS Pasivo Cenit

### Alcances de la técnica DOAS

Las especies a ser detectadas con la técnica DOAS se encuentran en un rango espectral muy definido, tal como se ilustra en la tabla 2.1. El rango de cobertura dependerá también del instrumento para detectar la luz esparcida, comercialmente se pueden configurar estos instrumentos en cuanto a rejilla de difracción, tamaño slit o resolución, para ser más eficientes a ciertas longitudes de onda.

Una limitación básica de la técnica de espectroscopia clásica es la suposición de que la atmosfera es ópticamente delgada en las longitudes de onda de interés. Lo cual provoca que se tengan que hacer correcciones no lineales en el modelo generado, aumentando la complejidad y variabilidad del cálculo.

La luz del sol esparcida en dirección del cenit es adquirida con un mini telescopio, con una lente de 2.54 cm y una longitud focal de 50 mm (figura 3.2), conectado a una fibra óptica de 220  $\mu\text{m}$  de diámetro, y un campo de visión de  $1.06^\circ$ . La Fibra óptica guía la luz hacia un mini espectrómetro B&W TEK de la serie BRC642E, el cual mantiene una temperatura estable gracias a un regulador de temperatura termoeléctrico basado en una celda de Peltier. El espectrómetro está basado en una configuración Czarny-Turner (figura 3.3) con una rejilla de difracción fija de 1200 líneas/mm, la cual refleja el espectro difractado hacia un dispositivo de carga acoplada CCD, compuesto por una matriz lineal de 2048 pixeles, una rendija de entrada de 50  $\mu\text{m}$  lo que da una resolución óptica de 1 nm de FWHM (full width half maximum).

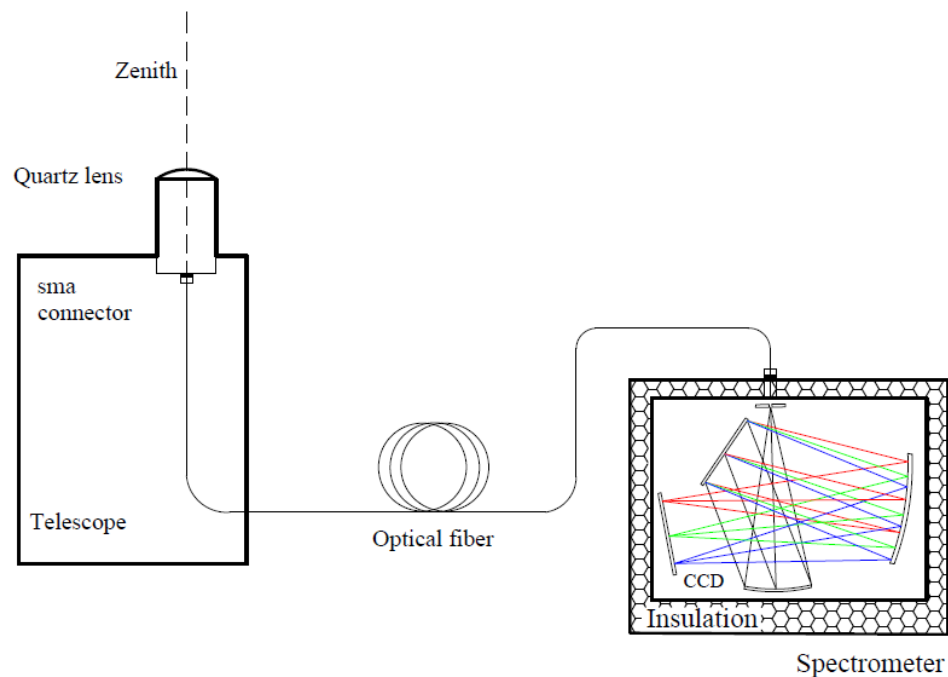


Figura 3.2. Instrumentación óptica empleada en DOAS pasivo

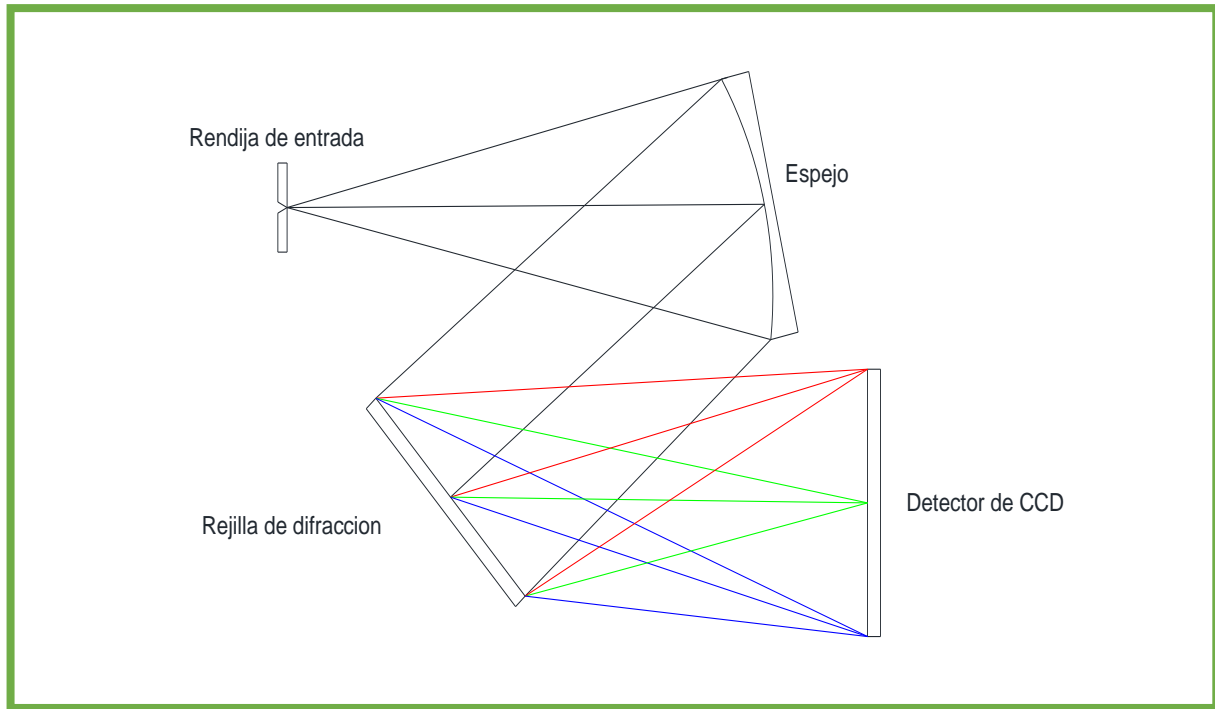


Figura 3.3. Arreglo Czarny Turner del espectrómetro.

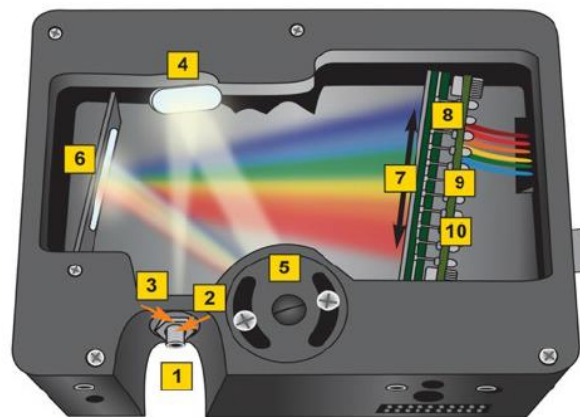


Figura 3.4. Espectrómetro basa en CCD [Ocean Optics]



## Telescopio

El diseño del telescopio de fibra óptica se implementa en base a un arreglo de un filtro de luz UV y una lente (figura 3.2). El filtro UV pasa-banda absorbe la radiación ultravioleta sin cambiar la dirección del haz de luz y debe colocarse antes de la lente. En el caso de la lente se eligió una de cuarzo doble convexa, esto debido a que no polariza la luz que absorbe el filtro UV.

Se construyó una base plástica para montar el telescopio y proteger las conexiones ópticas de la intemperie. Esta base se montó sobre una base adicional para proporcionar estabilidad y flexibilidad al instrumento.

En promedio se usó un tiempo de integración de 100 ms, promediando cada 100 espectros, lo cual se determinó como el tiempo suficiente, para evitar la sobresaturación en posiciones del sol directas, y también suficiente para la detección mínima al empezar las mediciones o al finalizarlas por la tarde.



Figura 3.5. Telescopio y fibra óptica.

La calidad del ajuste en la recuperación de las columnas depende fuertemente de una perfecta alineación entre el espectro a analizar, el espectro de referencia y las secciones de cruce, que son los espectros de referencia medidos en condiciones de laboratorio.

En principio las mediciones realizadas con la técnica de espectroscopia DOAS son aplicables a todos los gases en bandas de absorción en la región UV, Visible o IR. Sin embargo, generalmente las bajas concentraciones de los gases en la atmosfera y la limitada relación señal-ruido del espectrómetro al captar las fuentes de luz lejanas, limita el número de gases traza a ser detectados.

La siguiente figura muestra las secciones de cruce de gases traza que son típicamente detectados usando las técnicas de espectroscopia diferencial.

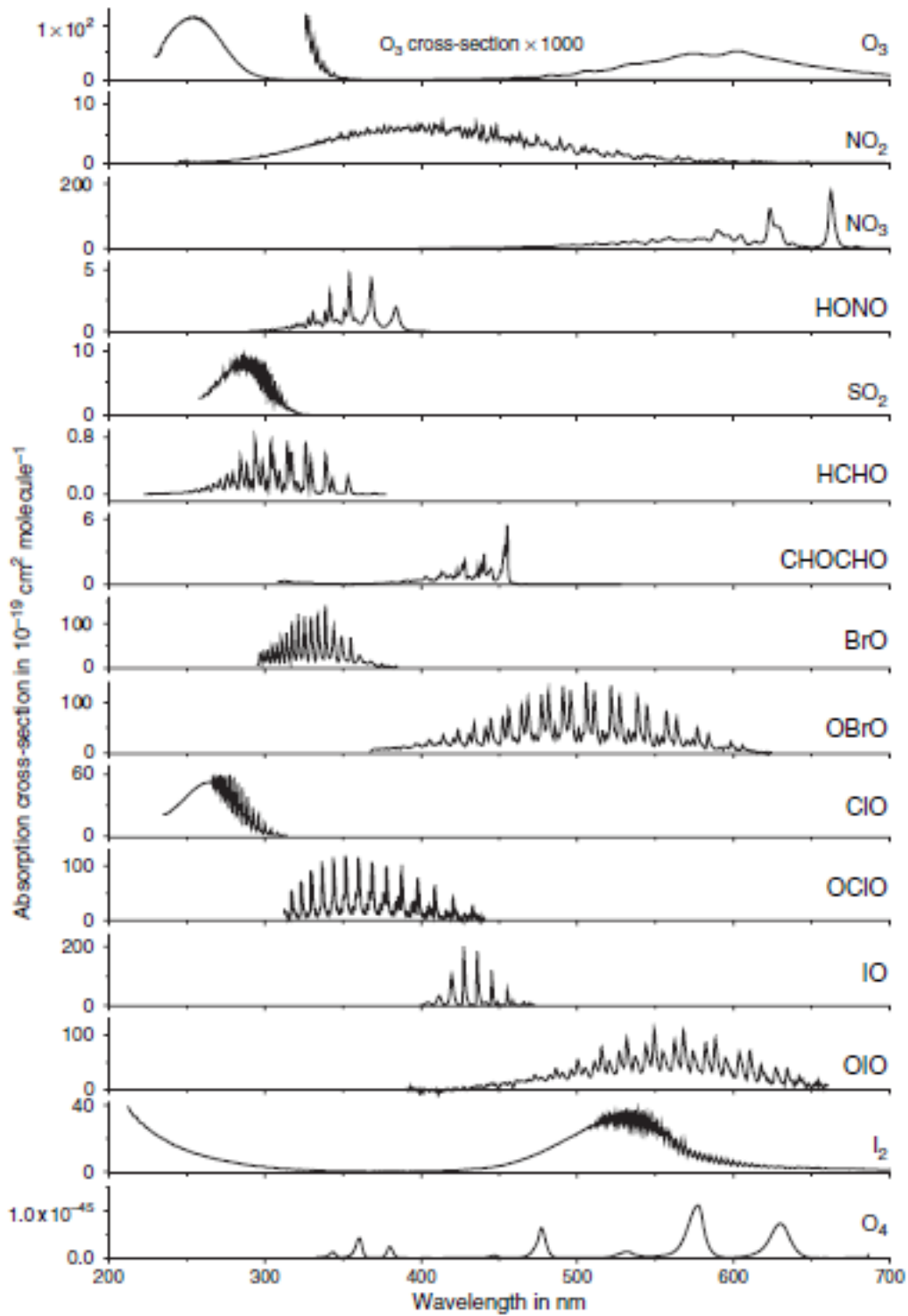


Figura 3.6. Secciones Transversales de absorción. Donde cada especie pose una estructura dependiente de la longitud de onda. [Platt 2008].

## Procedimiento de Calibración

Antes de realizar las mediciones con el espectrómetro se debe realizar un procedimiento de calibración, para corregir las posibles desviaciones de longitud de onda del análisis realizado.

Esto es logrado usando como referencia las líneas de emisión de una lámpara de mercurio (descripción de la lámpara). Observando las desviaciones de la medición del instrumento contra las reportadas por el fabricante de la lámpara, se pueden conocer las unidades de la longitud de onda que esta recorrida y de esta manera se puede compensar antes de realizar el análisis espectral.

Un ejemplo del espectro adquirido de la lámpara se muestra en la figura 3.7.

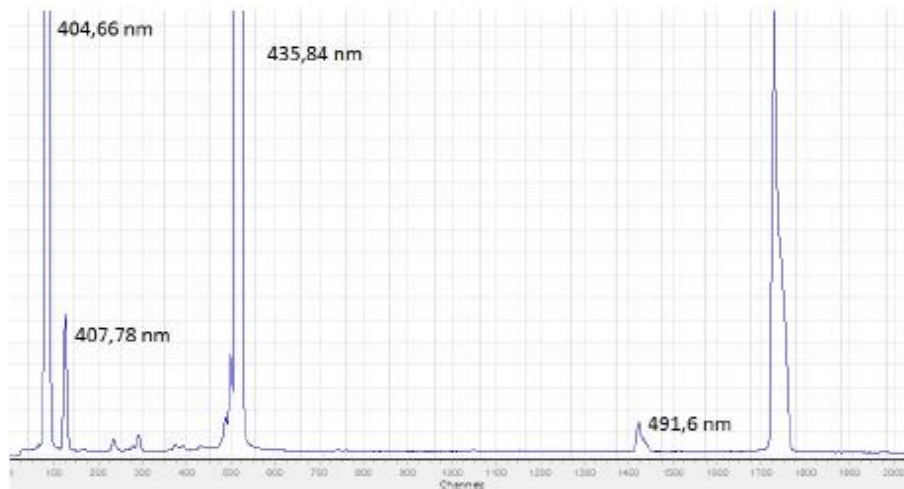


Figura 3.7. Calibración [software DOASIS].

El procedimiento consiste en tomar una medición de la lámpara con el espectrómetro a utilizar como espectro de referencia, enseguida se tomará una segunda medición observando que la línea de 432-435 nm se sature al 95 %, en este punto se guardará el archivo con las líneas del espectro de la lámpara de mercurio plenamente identificables en longitud de onda. Este archivo será la referencia en cada espectro adquirido por el espectrómetro.

Para el análisis se consideran dos espectros. Uno de ellos es el espectro de referencia el cual es adquirido del cenit a medio día en un día despejado. El segundo siempre estará desplazado temporalmente respecto

a dicha referencia, y servirá para discriminar información de las estructuras espectrales de bajas frecuencias.

### Proceso de Convolución

Las secciones de cruce usadas para la evaluación de la técnica DOAS son comúnmente adquiridas con espectrómetros de alta resolución. Sin embargo, el espectrómetro usado para este estudio tiene una resolución inferior. Para lo cual se deben de adaptar las secciones de cruce a esta resolución inferior.

Esto significa que una línea de emisión estrecha (Con un valor para FWHM [Full Width at Half Maximum] inferior a la resolución espectral) se ensancha a un pico y forma determinado por las propiedades de adquisición del detector CCD del espectrómetro. A esto se le llama Función  $H_{sp}$  (del espectrómetro).

El proceso de calibración se realiza a través de la convolución con la función *Slit* del Instrumento. La función *Slit* es la señal medida por el espectrómetro cuando una fuente de luz monocromática es medida y es una medida para la resolución de la longitud de onda del instrumento (Figura 3.8). La convolución suaviza las secciones de cruce y elimina las estructuras de alta resolución que el instrumento no puede detectar con su resolución limitada.

$$\sigma^*(\lambda) = \sigma(\lambda) \otimes H_{sp} = \int \sigma(\lambda - \lambda') \cdot H_{sp}(\lambda') d\lambda' \quad [3.3]$$

Para muchas de las aplicaciones DOAS de baja resolución, las líneas de emisión de lámparas a baja presión proporcionan un medio eficaz para determinar la función H del instrumento. El ancho de la línea natural de las líneas de emisión es mucho más pequeño (alrededor 100 pm), que es la resolución típica para espectrómetros con aplicaciones DOAS (alrededor de 0.1 nm a 1nm) figura 3.8.

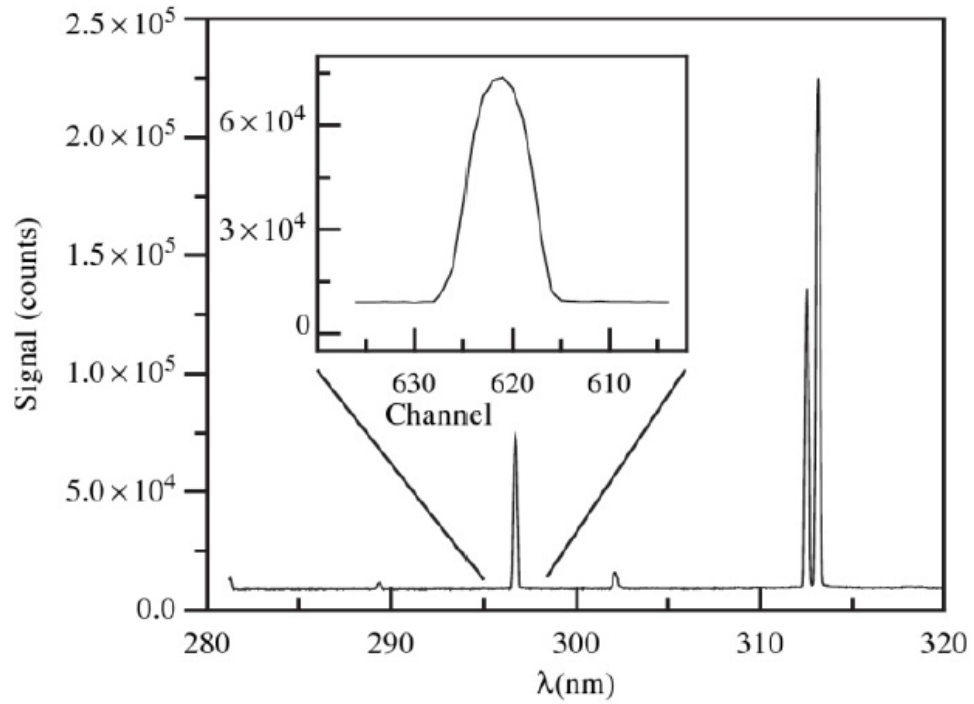


Figura 3.8. Ejemplo de un espectro de mercurio medido con espectrómetro típico para mediciones DOAS. La figura insertada muestra la forma de líneas de emisión del espectro de mercurio que se utilizan para el proceso de convolución [Platt 2008]

Los modelos atmosféricos parten de las leyes de conservación que gobiernan el comportamiento físico de la atmósfera, y usan métodos numéricos para obtener (aproximadamente) la solución a los sistemas que satisfacen la solución de las ecuaciones que modelan este comportamiento.

Los modelos numéricos se ocupan tanto para analizar la dinámica en el espacio-tiempo de parámetros meteorológico, como cuando se tienen fuentes múltiples de emisión de contaminantes que pueden reaccionar químicamente en la atmósfera, además de que necesitan una gran capacidad de procesamiento computacional y conocimiento de las leyes físicas y químicas que rigen su comportamiento.

Ejemplos de estos modelos son: Meso-scale Model Fifth Generation (MM5) utilizado para analizar condiciones meteorológicas a escala regional o global; y el CMAQ, creado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), el cual, al vincularse con modelos atmosféricos, permite analizar tanto las emisiones como el transporte de contaminantes en el aire a distintas escalas espaciales y temporales.

El Servicio Meteorológico Nacional ha incorporado modelos como el MM5 (desde el año 2000) para hacer predicciones del clima en periodos no mayores a 72 horas. En los modelos numéricos mencionados no solo se incorporan parámetros meteorológicos y de emisión de contaminantes, sino que actualmente también se consideran variables relacionadas con el tipo de suelo, cobertura vegetal, topografía y volúmenes de agua entre otros, ya que, como se mencionó anteriormente, los procesos en la atmósfera están ligados a lo que ocurre en los reservorios del suelo y agua.

### **Modelo numérico WRF**

El modelo MM5 (Meso-scale Model of fifth generation) fue desarrollado por la Universidad del estado de Pennsylvania y el Centro Nacional para el estudio de la Atmósfera (NCAR por sus siglas en inglés) a partir de los 70's.

El modelo conocido como “Weather Research and Forecasting Model” (WRF, por sus siglas en inglés) es su versión actualizada, en donde, para su desarrollo, también colaboraron otras instituciones tanto gubernamentales y académicas como: 1) the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA); 2) the National Centers for Environmental Prediction (NCEP); 3) the University of Oklahoma; 4) the Air Force Weather Agency (AFWA); 5) the Naval Research Laboratory; y 6) the Federal Aviation Administration (FAA).

El modelo WRF está conformado por una serie de algoritmos de libre acceso, por lo que desde su creación ha mostrado la flexibilidad para ser modificado por la comunidad científica de acuerdo con los intereses particulares de distintos grupos de investigación y gobiernos de varios países. Esta apertura favorece su constante mejora e implementación, incluso en otros planetas.

Para incorporar los datos de emisión y fuentes emisoras (puntuales y de área) al modelo WRF, en el 2005 se creó un Inventario Nacional de Emisiones (NEI, por sus siglas en inglés) que contenía información para Canadá, Estados Unidos de Norteamérica y el norte de México y se ha actualizado hasta el 2011.

La universidad estatal de Pennsylvania y el Centro Nacional para el estudio de la atmosfera de EUA (NCAR) fueron los desarrolladores del WRF. Se trata de un modelo numérico, tridimensional, no-hidrostático en el cual la coordenada  $\sigma$  es usada en las ecuaciones para determinar los niveles verticales. Los datos del clima mundial usados para iniciar el modelo, son obtenidos del Centro Nacional de la Predicción del medio ambiente de EUA (NCEP), en el cual se usa una resolución espacial y temporal de 100 x 100 km con una de 6 horas respectivamente.



## CAPITULO 4 SITIO DE MEDICION

### DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE MEDICIÓN

El estado de San Luis Potosí está localizado en el parte este-central de México (22° N y 100° O). Su capital, con el mismo nombre, fue fundada como resultado de actividades mineras, presentes hasta la fecha, así como además la industria de manufactura, metal mecánica, automotriz y de servicios. Se encuentra a 1860 metros sobre el nivel del mar.

EL clima que domina en la ciudad es seco semidesértico, al menos en el 70 % de la superficie de la ciudad. El promedio de temperatura anual es de 21 °C, con temperaturas mínimas de 8.4 ° C y máximas de 32° C, estas últimas ocurren en los meses de mayo a Julio. Las temporadas más intensas de precipitación ocurren durante los meses de junio a septiembre con in promedio anual de 950 mm.

### CAMPAÑA DE MEDICIÓN (A)

De enero a abril del 2015, se llevó a cabo la campaña de medición IICO, (22.1357515,-101.0375117) con el instrumento DOAS-Cenit, instalado en el techo del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, IICO, al poniente de la ciudad de San Luis Potosí (figura 4.1). El horario del muestreo fue de las 8:00 a las 18:00 hrs de lunes a domingo. Este sitio fue elegido para realizar las primeras pruebas piloto, por su ubicación y las facilidades para instalar el equipo de medición.

## CAMPAÑA DE MEDICION (B)

De julio a agosto del 2015 se realizó una segunda campaña de mediciones en el sitio IICO. El horario del muestreo fue de las 8:00 a las 18:00 hrs de lunes a domingo, con una duración 7 días, figura 4.1.

Para tener mas informacion acerca de la evolucion del NO<sub>2</sub> en el punto de medicion, las condiciones atmosfericas fueron simuladas utilizando modelado WRF con datos de la estacion metereologica Sinaptica de la Comision Nacional del Agua (Conagua), figura 4.1. Se implento el modelo hibrido con simulacion debido a la falta de estaciones de monitoreo con datos fiables oficiales cercanas al sitio de medicion.

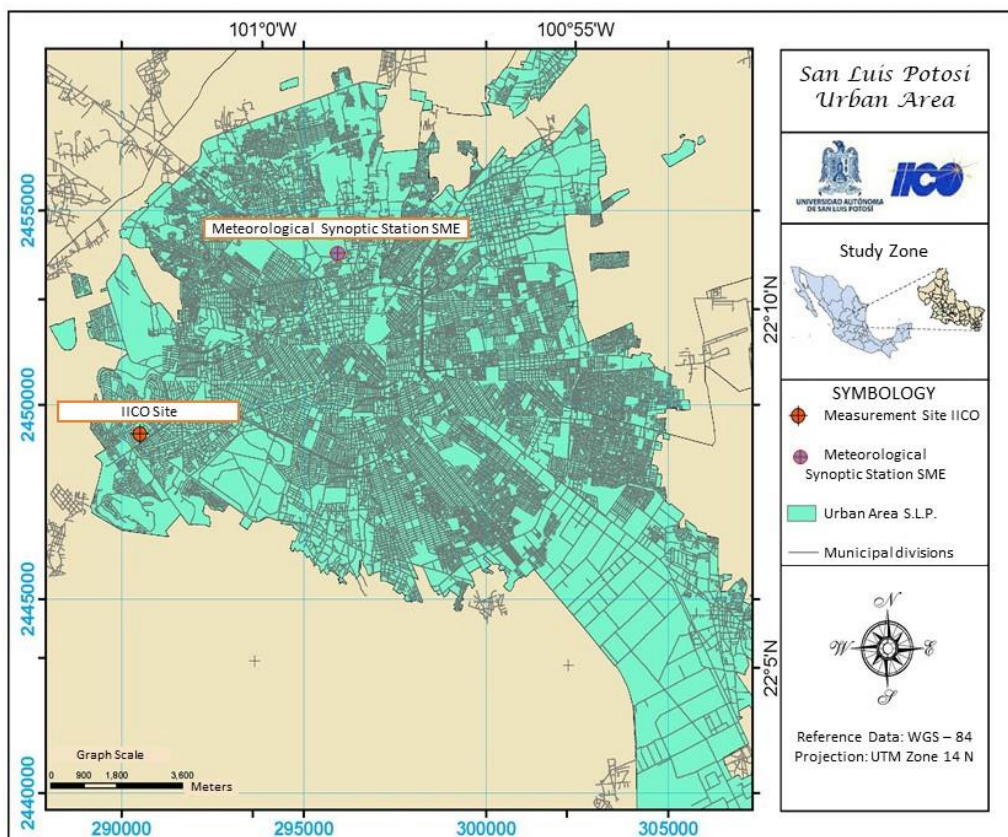


Figura 4.1. Distribución de los puntos de medicion en la ciudad de San Luis Potosí.}

## CAPITULO 5 RESULTADOS

### ANALISIS ESPECTRAL CAMPAÑA (A)

Los espectros fueron evaluados usando el software QDOAS (Danckaert T., Fayt C. *et al.*, 2012). La sección de cruce utilizada en la evaluación para recuperar  $\text{NO}_2$  fueron:  $\text{NO}_2$  de Vandaele *et al.*, 1998;  $\text{O}_3$  a 221 °K y 241 °K (Burrows *et al.*, 1999),  $\text{O}_4$  (Hermans *et al.*, 1999), y el espectro Ring generado a 273 °K a alta resolución (Kuruz 2012)

En la figura 4.2 se muestra un ejemplo típico de mediciones de columnas de  $\text{NO}_2$  llevadas a cabo en el sitio IICO el 1 de febrero del 2015 a las 10:05 am. El análisis incluye alrededor de 1000 puntos entre las 8:00 y las 18:00 h. La figura 4.3 muestra la evolución de columnas de SCD a lo largo del mismo día.

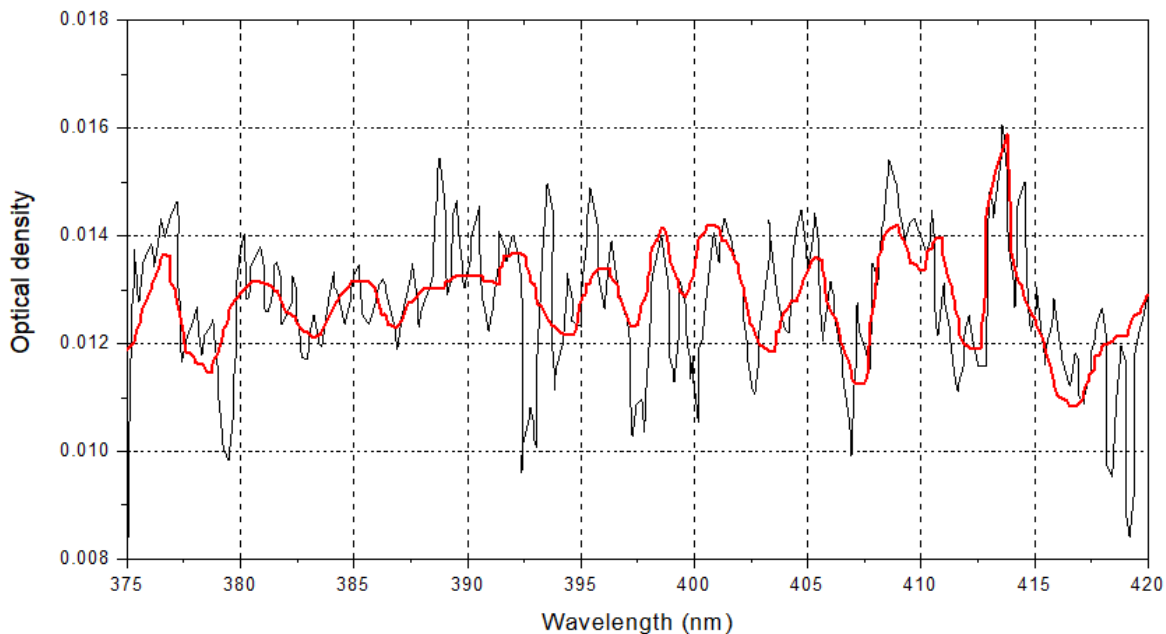


Figura 4.2. Densidad Óptica para  $\text{NO}_2$  01 febrero del 2015 a las 10:05 am, con 1 minuto de tiempo de integración. La línea roja indica el espectro ajustado y la línea negra el modelado del espectro medido.

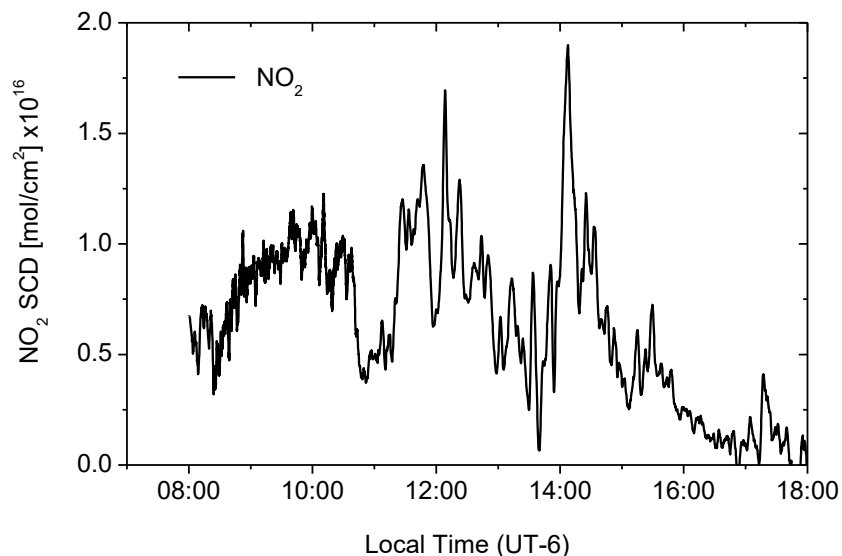


Figure 4.3. Evolución temporal de Columnas diferenciales de NO<sub>2</sub> medidas el 1 febrero del 2015.

En esta primera campaña de 4 meses (enero - abril) se demostró la correcta recuperación de NO<sub>2</sub>, se verificó la estabilidad de la adquisición de las mediciones, se diseñó y se desarrolló el telescopio y el montaje óptico de la figura 3.4. Debe señalarse que es recomendable que el instrumento se encuentre en una temperatura estable constante, es decir entre 15 y 25 ° Centígrados, según el manual de operación del espectrómetro.

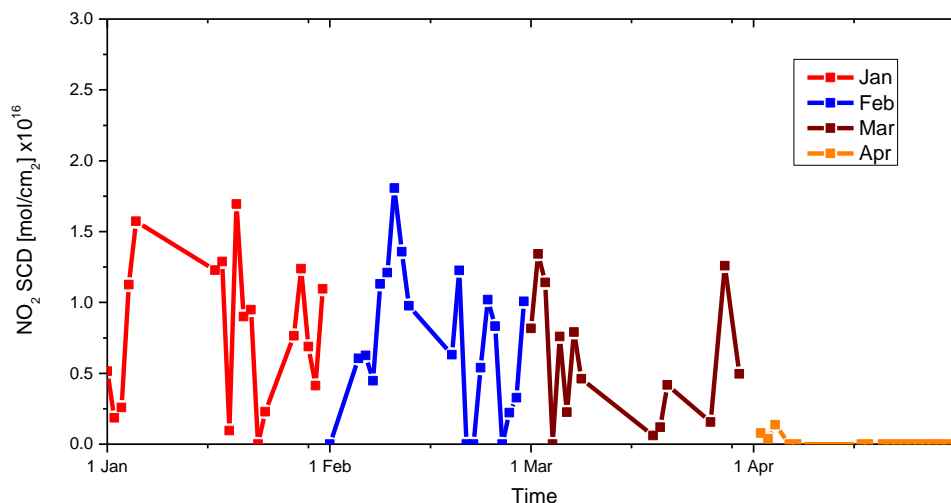


Figura 4.4. Medición de columnas diferenciales NO<sub>2</sub>, de enero a abril 2015.

Se puede observar que los meses con índice mayor de columnas de NO<sub>2</sub> fueron de enero a marzo del 2015, mientras que en el mes de abril disminuyeron notablemente los índices de NO<sub>2</sub>, esta disminución podría deberse a diversos factores. Aun cuando la presencia de este gas está ligado a la emisión de gases de motores de combustión interna, el flujo vehicular se mantiene relativamente constante alrededor de la zona de estudio. Sin embargo, factores meteorológicos como la humedad relativa, lluvia, poca radiación solar o ráfagas de viento intensas pueden modificar los valores de NO<sub>2</sub> medidos en el sitio. Las reacciones fotoquímicas del NO<sub>2</sub> debido a su interacción con la radiación solar también repercute en la variación de los niveles de dicho contaminante.

En la siguiente sección se incluirán los datos meteorológicos mencionados para analizar cómo afectan a la evolución de las columnas de NO<sub>2</sub>.

## ANÁLISIS ESPECTRAL CAMPAÑA (B)

Los espectros evaluados para esta campaña fueron los mismos que en la sección anterior:  $\text{NO}_2$  de Vandaele *et al.*, 1998;  $\text{O}_3$  a 221 °K y 241 °K (Burrows *et al.*, 1999),  $\text{O}_4$  (Hermans *et al.*, 1999), y el espectro Ring generado a 273° K a alta resolución (Kuruz 2012).

Para ilustrar el desempeño de la técnica en esta campaña se obtuvieron las recuperaciones para  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_4$  y el espectro Ring (Figura 4.5). Los espectros se midieron el 1 de agosto del 2015 a las 10:52 am con un tiempo de integración de 1 minuto en el rango de longitud de onda de 360 a 420 nm.

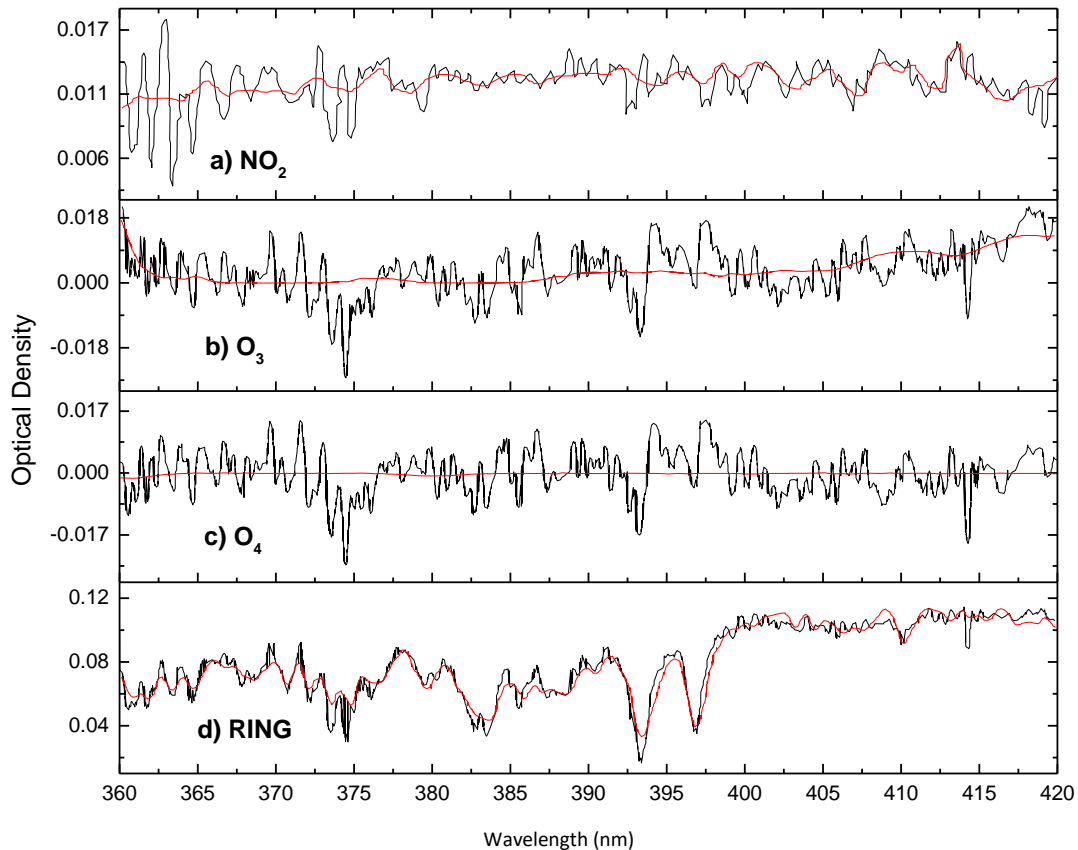


Figura 4.5. Densidad óptica de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_4$ , y espectro Ring. Las líneas negras representan la contribución de densidad óptica de cada especie, y las líneas rojas son los ajustes de los espectros

Utilizando el software QDOAS se encontró que en este rango (360-420 nm) la recuperación de  $\text{NO}_2$  estaba bien resuelta. También puede observarse que las especies para  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_4$ , en este rango no tienen gran contribución. La presencia del espectro del anillo (Fig. 4.5 d) es clara por debajo de 400 nm. Para tener más evidencia del desempeño de la técnica propuesta, se muestra en la figura 4.6 la contribución de las bandas de  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_4$  en el rango de 340 a 370 nm. En este rango es evidente la presencia de estos gases, mas no del  $\text{NO}_2$ , que como se mencionó antes, la ventana donde se aprecia mejor es de 360 a 420 nm.

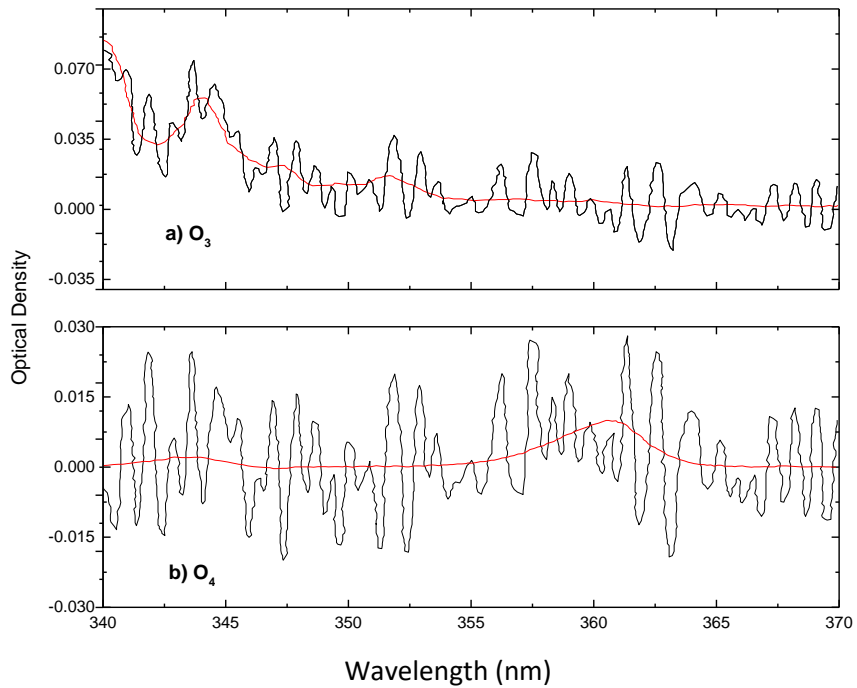


Figura 4.6. Densidades ópticas para  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_4$  en el rango de 340 a 370 nm.

## Validación del modelado WRF

Los dominios o áreas establecidos en el modelo WRF para el presente Proyecto fueron tres, la primera tenía el tamaño más grande 1500 x 1500 m, las otras dos de 500 x 500 m y 250 x 250 m, donde a partir de esta última se extrajeron los datos meteorológicos calculados, ya que contenía a la zona de estudio. A pesar de que las mediciones se llevaron a cabo a partir del día 27 de julio del 2015, el modelado numérico empezó tres días antes (24 de julio), esto para estabilizar el modelo. La simulación finalizó en el día 16 de agosto del mismo año. Los datos extraídos del modelo WRF se ubicaron en los mismos puntos que las zonas de estudio donde se midieron las columnas diferenciales de NO<sub>2</sub>.

Los parámetros meteorológicos analizados son: Radiación Solar, temperatura superficial, velocidad del viento y humedad relativa, que se escogieron debido a su importancia en la creación y destrucción del NO<sub>2</sub>. La validación del modelo se realizó a través de la comparación con los datos medidos por la estación meteorológica sinóptica (EMS) localizada en la zona de estudio, pero en diferente ubicación del lugar donde se realizaron las mediciones obtenidas con el modelo WRF. Los métodos estadísticos utilizados para la comparación entre los parámetros meteorológicos medidos y los calculados por el modelo fueron: raíz del error medio cuadrático (RMSE) y el método de sesgo (BIAS) Tabla 4.1 y figura 4.6.

Estos valores estadísticos permiten medir la precisión de la simulación. Por precisión se entiende el promedio del grado de correspondencia entre los pares individuales de valores pronosticados y valores observados. Por valores observados se entiende aquellos obtenidos en la estación meteorológica sinóptica. Para el cálculo de la precisión se usa el error medio cuadrático que nos da la medida de las diferencias en promedio entre los valores pronosticados y los observados. El método de Sesgo (BIAS) nos proporciona información sobre la tendencia del modelo a sobreestimar o subestimar una variable, cuantifica el error sistemático del modelo y se define como:

$$BIAS = \sum_{i=1}^N \frac{(\vartheta_i - \vartheta_{iobs})}{N}$$

Donde  $\vartheta_i$  es el valor pronosticado para la celda i

$\vartheta_{iobs}$  es el valor observado para la celda i

N es el número de valores analizados (muestra)



Un valor de BIAS positivo indica que la tendencia del modelo es a simular sectores de viento, temperatura y de humedad relativa por encima de las observaciones, y viceversa cuando es negativo.

El modelo WRF puede ayudar a explicar el comportamiento de NO<sub>2</sub> durante el periodo temporal entre 8:00 y 13:00 hrs aproximadamente. En estas horas, de acuerdo a los datos, la humedad relativa presenta una tendencia a disminuir mientras la temperatura aumenta. (Figura 4.6)

Fecha 2015/ Método Estadístico	Velocidad del viento (m/s)		Temperatura (°C)		Humedad Relativa(%)	
	RMSE	BIAS	RMSE	BIAS	RMSE	BIAS
Julio 28	0.97	-0.78	4.78	-0.21	19.53	-0.76
Julio 29	1.64	-1.38	4.44	-0.27	16.12	0.45
Julio 30	0.97	-0.61	5.38	3.01	20.26	-6.10
Julio 31	0.91	-0.54	5.82	1.51	23.95	-11.18
Agosto 1	2.05	-1.67	5.76	1.03	24.16	.11.54
Agosto 2	1.07	-0.59	6.33	4.68	26.58	-17.61

Tabla 4.1. Validación del modelo usando error medio cuadrático (RMSE) y métodos BIAS

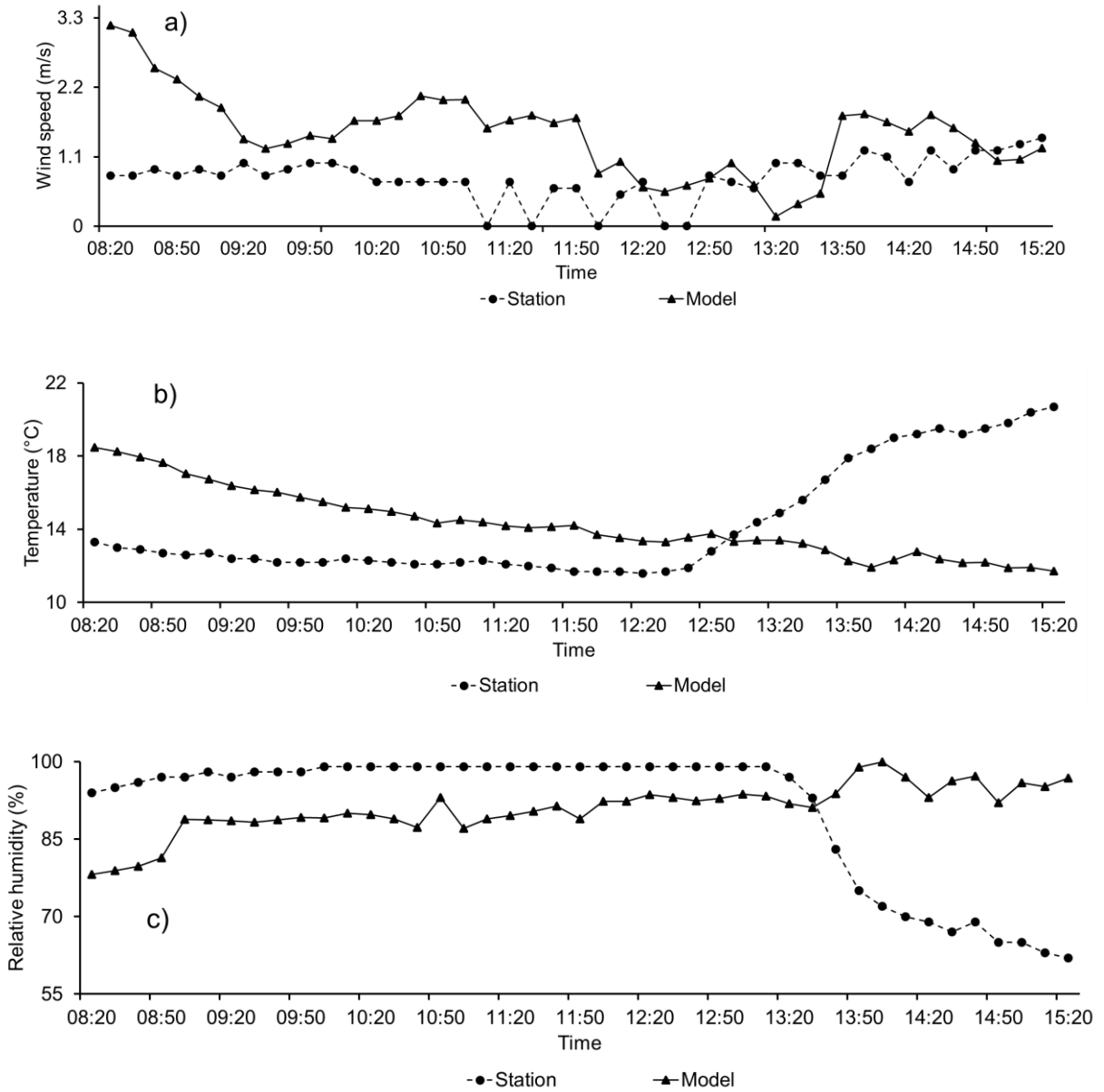


Figura 4.6. Comparación entre las mediciones de la estación meteorológica y el modelo WRF: para la velocidad del viento 31 julio (a), para el 20 de julio: temperatura (b) y humedad relativa (c)

### **Interacción de las columnas de NO<sub>2</sub> y parámetros meteorológicos**

Las mediciones de densidad de columna de SCD para NO<sub>2</sub> realizadas en el sitio IICO, muestran variabilidad debido a las condiciones meteorológicas tal y como se demostró en la sección anterior. Según el modelo WRF, en los días 28, 29 y 31 de julio se presentaron los valores más altos para dicho contaminante Figura 4.7. El 28 de julio (figura 4.7a) se registró un valor máximo alrededor de las 11:00 de  $2.3 \times 10^{16}$  moléculas/cm<sup>2</sup> mientras que las mediciones en el resto del día tuvieron valores inferiores con una velocidad del viento de 1.5 m/s. Para el día 20 de julio (figura 4.7c), los valores más altos de NO<sub>2</sub> se presentaron en velocidades de viento menores a 2 m/s. En cuanto a las temperaturas, estas mostraron una tendencia a la baja a medida que transcurría el día solar alcanzando valores entre 7° y 10° Centígrados entre 15:50 y 17:40 hrs. Para este periodo la humedad relativa mostro una tendencia creciente, superior al 90 %, lo cual favoreció la disminución de NO<sub>2</sub> en el área. El aumento de temperatura debería de favorecer la formación de ozono troposférico (O<sub>3</sub>), siendo un indicador indirecto de la presencia de radiación solar. Sin embargo, la humedad relativa no favorece el aumento de los niveles de NO<sub>2</sub>. Por ello si las columnas de dicho contaminante no aumentan de forma esperada es por los porcentajes altos de humedad relativa y bajas temperaturas durante el día.

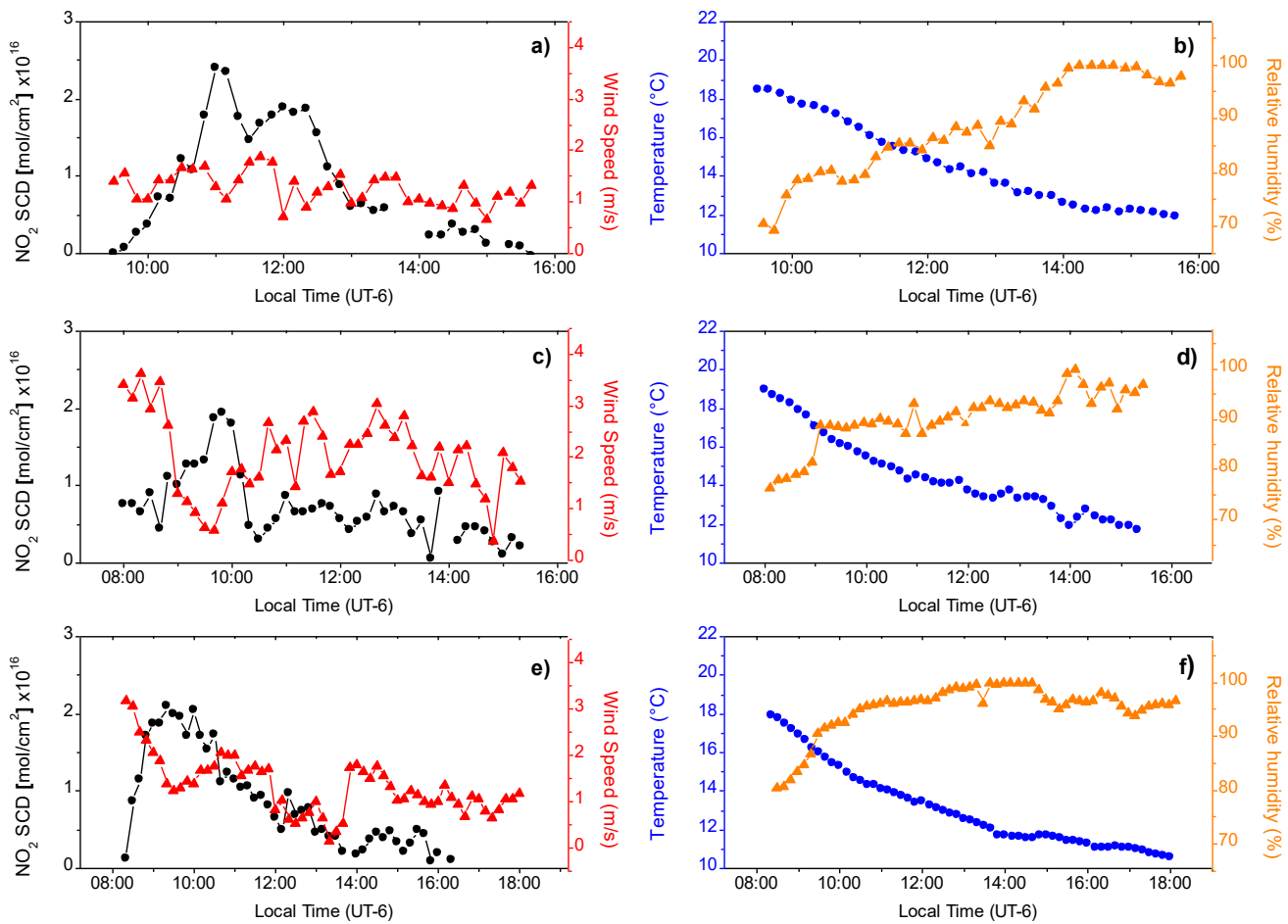


Figura 4.7. Columnas diferenciales de NO<sub>2</sub> y velocidad del viento para los días: Julio 28 (a), 29 (c) y 31 (e); y comparación entre la temperatura y la humedad relativa para los mismos días respectivamente 28 (b), 29 (d) y 31 (f).

En este trabajo se alcanzaron las metas propuestas originalmente, de poner en marcha por primera vez en San Luis Potosí una técnica de percepción remota para la mediación continua de gases traza, en particular de NO<sub>2</sub>. A lo largo de dos campañas, donde las condiciones meteorológicas son diferentes, se comprobó el correcto funcionamiento y operación del sistema de monitoreo de NO<sub>2</sub>. En la primera campaña del 2015, a lo largo de tres meses, se desarrolló la instrumentación y puesta en marcha del equipo de medición; en la segunda campaña del 2015 se desarrolló la metodología para analizar los espectros medidos, y poder realizar las recuperaciones de NO<sub>2</sub>. También en esta última etapa se implementó la simulación de las condiciones atmosféricas en base al modelo WRF comparando sus resultados de salida con los datos medidos por una de las estaciones sinópticas de CONAGUA.

Los rangos de longitud de onda en los cuales el instrumento presentó mayor sensibilidad estuvieron dentro de 360 y 420 nm. Las técnicas de percepción remota, particularmente las de espectroscopia, representan una alternativa para complementar el monitoreo en superficie de gases atmosféricos en la ciudad de San Luis Potosí. El método puede ser extendido tal y como se mostró previamente para analizar otros gases como SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, BrO en diferentes rangos de longitud de onda ultravioleta (UV).

- Arellano J, Krüger A, Rivera C, Stremme W, Friedrich MM, Bezanilla A, Grutter M. 2016. The Max Doas network in Mexico City to measure atmospheric pollutants. *Atmósfera* 29 (2): 157-167. <https://doi.org/10.20937/ATM.2016.29.02.05>
- Bernard F, Cazaunau M, Grosselin B et al. 2016. Measurements of nitrous acid (HONO) in urban area of Shanghai, China. *Environ Sci Pollut Res* 23, 5818–5829. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5797-4>
- Burrows JP, Richter A, Dehn A, Deters B, Himmelmann S, Voigt S, Orphal J. 1999. Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 2. Temperature-dependent absorption cross-sections of O<sub>3</sub> in the 231-794 nm range, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 61, 509-517. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(98\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(98)00037-5)
- Constantin DE, Merlaud A, Van Roozendaal M, Voiculescu M, Fayt C, Hendrick F, Pinardi G, Georgescu L. 2013. Measurements of Tropospheric NO<sub>2</sub> in Romania Using a Zenith-Sky Mobile DOAS System and Comparisons with Satellite Observations. *Sensors*, 13, 3922-3940. <https://doi.org/10.3390/s130303922>
- Countess RJ, Wolff GT, Whitbeck MR. 1981. The effect of temperature on ozone formation in the propene/nitrogen dioxide/air system. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, volume 16, number 1, pages 1-8. <https://doi.org/10.1080/10934528109374958>
- Crutzen PJ. 1979. The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* 7:443-72. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.07.050179.002303>
- Dudhia J. 1989. Numerical study of convection observed during the winter monsoon experiment using a mesoscale two-dimensional model. *J. ATMOS. SCI.*, 46, 3077–3107. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1989\)046<3077:NSOCOD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1989)046<3077:NSOCOD>2.0.CO;2)

- Danckaert T, Fayt C, Van M. 2017. QDOAS Software user manual, BIRA-IASB. Available at: [http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/QDOAS\\_manual.pdf](http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/QDOAS_manual.pdf) (accessed 2017 12 December).
- Frins E, Bobrowski N, Platt U, Wagner T. 2006. Tomographic multi-axis-differential optical absorption spectroscopy observations of Sun-illuminated targets: a technique providing well-defined absorption paths in the boundary layer. *Applied Optics*, 45 24, 6227-40. <https://doi.org/10.1364/AO.45.006227>
- Frins E, Ibrahim O, Casaballe N, Osorio M, Arismendi F, Wagner T, Platt U. 2011. Ground based measurements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> emissions from the oil refinery "la Teja" in Montevideo city. *Journal of Physics: Conference Series*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/274/1/012083>
- Gaffney JS, Marley NA. 2003. Atmospheric chemistry and air pollution. *Scientific World Journal*. <https://doi.org/10.1100/tsw.2003.18>
- Gotoh T. 1993. Relation between heat islands and NO<sub>2</sub> pollution in some Japanese cities. *Atmospheric Environment*. [https://doi.org/10.1016/0957-1272\(93\)90051-7](https://doi.org/10.1016/0957-1272(93)90051-7)
- Grutter M, Basaldud R, Rivera C, Harig R, Junkerman W, Caetano E, Delgado H. 2008. SO<sub>2</sub> emissions from Popocatepetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques. *Atmos. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.5194/acp-8-6655-2008>
- Guichard F, Parsons D, Dudhia J, Bresch J. 2003. Evaluating mesoscale model predictions of clouds and radiation with SGP ARM data over a seasonal timescale. *Monthly Weather Review*. [https://doi.org/10.1175/1520-0493\(2003\)131<0926:EMMPOC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0493(2003)131<0926:EMMPOC>2.0.CO;2)
- Habeebullah T, Munir S, Awad A, Morsy E, Seroji A, Mohammed A. 2015. The interaction between air quality and meteorological factors in an arid Environment of Makkah, Saudi Arabia. *International Journal of Environmental Science and Development*. 6(80) 576-580. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.660>
- Henschel S, Tertre A, Atkinson R, Querol X, Pandolfi M, Zeka A, Haluza D, Analitis A, Katsouyanni K, Bouland C, Pascal M, Medina S, Goodman P. 2015. Trends of nitrogen oxides in ambient air in nine European cities between 1999 and 2010, *Atmospheric Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.013>

- Hermans C, Vandaele A, Carleer M. 1999. Absorption cross-sections of atmospheric constituents: NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* Volumen 6, pages 151–158  
<https://doi.org/10.1007/BF02987620>
- Hou S, Tong S, Ge M, An J. 2016. Comparison of atmospheric nitrous acid during severe haze and clean periods in Beijing, China. *Atmospheric Environment*.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.023>
- IMPLAN. 2016. Plan Municipal de Desarrollo de San Luis Potosí 2015-2018. Available at:  
<https://sanluis.gob.mx/wp-content/uploads/2015/11/PMD-2015-2018.pdf> (accessed 2017 31 October).
- INE SEMARNAT. 2011. Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009). México. ISBN: 978-607-7908-58-6. Available at:  
<https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/informes/Cuarto%20almanaque%20de%20datos%20y%20tendencias%20de%20la%20calidad%20de%20aire%20en%2020%20ciudades%20mexicanas.pdf> (accessed 2017 21 April).
- INECC. 2014. Elaboración del Inventario Nacional de Emisiones de Fuentes Móviles para México 2013 y proyección 2030 mediante el uso del modelo Motor Vehicle Emission Simulator(MOVES).  
[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/197011/2014\\_CGCSA\\_Inventario\\_de\\_emisiones\\_usando\\_MOVES\\_parte\\_1.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/197011/2014_CGCSA_Inventario_de_emisiones_usando_MOVES_parte_1.pdf) (accessed 2017 21 April).
- INECC. 2017. Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire, SINAICA.  
<http://sinaica.inecc.gob.mx/> (accessed 2017 3 March).
- INEGI. 2014. Censos económicos 2014. San Luis Potosí. Instituto Nacional de Estadística y Geografía.México.  
[http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/Proyectos/ce/ce2014/doc/minimonografias/mslp\\_ce2014.pdf](http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/Proyectos/ce/ce2014/doc/minimonografias/mslp_ce2014.pdf) (accessed 2017 21 April).
- INEGI. 2017. Vehículos de motor registrados en circulación. Consulta interactiva de datos. México. Available at:  
[http://www.inegi.org.mx/est/lista\\_cubos/consulta.aspx?p=adm&c=8](http://www.inegi.org.mx/est/lista_cubos/consulta.aspx?p=adm&c=8)(accessed 2017 21 April).



- Kalnay E, Kanamitsu M, Kistler R, Collins W et al. 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 77, 437-471. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2)
- Lazaridis M. 2011. *First Principles of Meteorology and Air pollution*. Ed. Springer. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-0162-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-0162-5_1)
- Kurucz, R. L. 1995. The solar spectrum: Atlases and line identifications. In Sauval, A. J., Blomme, R., and Grevesse, N., editors, *Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra*, volume 81 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, page 17.
- Lim J, Hong S, 2005. Effects of bulk ice microphysics on the simulated monsoonal precipitation over east Asia. *Journal of Geophysical Research*. 110. <https://doi.org/10.1029/2005JD006166>
- Mapoma H, Tenthani C, Tsakama M, Kosamu I. 2014. Air quality assessment of carbon monoxide, nitrogen dioxide and sulfure dioxide levels in Blantyre, Malawi: a statistical approach to a stationary environmental monitoring station. *Vol. 86(6)*. Pp. 330-343. <https://doi.org/10.5897/AJEST2014.1696>
- Melamed M, Basaldud R, Steinbrecher R, Emeis S, Ruiz L, Grutter M. 2009. Detection of pollution transport events southeast of Mexico City using ground-based visible spectroscopy measurements of nitrogen dioxide. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9: 4827-4840. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4827-2009>
- Noxon J. 1975. Nitrogen Dioxide in the Stratosphere and Troposphere Measured by Ground-Based Absorption Spectroscopy, *American Association for the Advancement of Science*, volume 189, number 4202, pages 547-549. <https://doi.org/10.1126/science.189.4202.547>
- Pineda L, Carbajal N, Campos A, Noyola C, Aragón A. 2012. Numerical Research of extreme wind-induced dust transport in a semi-arid human-impacted region of Mexico. *Atmospheric Environment*, 45:4652-4660. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.056>
- Pineda L, Carbajal N, Campos A, Aragón A. 2014. Dispersion of atmospheric coarse particulate matter in the San Luis Potosí, Mexico, urban area. *Atmósfera*, 27(1): 5-19. [https://doi.org/10.1016/S0187-6236\(14\)71097-5](https://doi.org/10.1016/S0187-6236(14)71097-5)

- Platt U, Perner D. 1980. Direct measurements of atmospheric CH<sub>2</sub>O, HNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> by differential optical absorption in the near, *J. Geophys. Res.* 85, 7453–7458. <https://doi.org/10.1029/JC085iC12p07453>
- Platt U, Stutz J. 2008. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) Principle and applications. Springer. Heidelberg 597 pp <https://doi.org/10.1007/978-3-540-75776-4>
- Rivera C, Barrera H, Grutter M, Zavala M, Galle B, Bei N, Li G, Molina L. 2013. NO<sub>2</sub> fluxes from Tijuana using a mobile mini-DOAS during Cal-Mex 2010, *Atmospheric Environment*, Volume 70, Pages 532-539, ISSN 1352-2310. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.026>.
- Rivera J. 2014. Análisis climático de la ciudad de San Luis potosí para la determinación de variables de confort térmico en edificaciones. Bachelor's thesis, Environment Engineering at Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Rublev A, Chubarova N, Trotsenko A, Gorchakov G. 2003. Determination of NO<sub>2</sub> Column Amounts from AERONET data. *Izvestiya Atmospheric and Ocean Physics*. Vol. 40(1): 62-77
- SEDEMA. 2017. Base de datos – Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). Available at: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBh%27> (accessed 2017 3 March).
- SEGAM. 2013. Inventario de emisiones a la atmósfera. Estado de San Luis Potosí, México. Preparado por Tejeda Le Blanc & Cia., S.C. LT Consulting. Available at: [http://www.segam.gob.mx/descargas/InventarioEstataldeEmisiones\\_SLP-2011.pdf](http://www.segam.gob.mx/descargas/InventarioEstataldeEmisiones_SLP-2011.pdf) (accessed 2019 31 October).
- SEMARNAT. 2013. Calidad del Aire: una práctica de vida. México. Available at: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2013/CD001593.pdf> (accessed 2017 20 April).
- Sillman S. 1999. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*. Vol. 33: 1821-1845. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8)
- Skamarock W, Klemp J, Dudhia J, Gill D, Barker D, Wang W, Powers J. 2005. A description of the advanced research WRF version 2, NCAR Technical Note, NCAR/TN- 468+STR, 8 pp. <https://doi.org/10.5065/D68S4MVH>

- Skamarock W, Klemp J, Dudhia J, Gill D, Barker D, Duda M, Powers J. 2008. A Description of the Advanced Research WRF Version 3 (No. NCAR/TN-475+STR). University Corporation for Atmospheric Research. <https://doi.org/10.5065/D68S4MVH>
- Solomon S, Schmeltekopf A. 1987. On the interpretation of zenith sky absorption measurements. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 92 (7): 8311-8319. <https://doi.org/10.1029/JD092iD07p08311>
- Spinei E, Cede A, Herman J, Mount G, Eloranta E, Morley B, Baidar S, Dix B, Ortega L, Koenig T, Volkamer R. 2015. Ground-based direct-sun DOAS and airborne MAX-DOAS measurements of the collision-induced oxygen complex, O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, absorption with significant pressure and temperature differences, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 793-809 <https://doi.org/10.5194/amt-8-793-2015>
- Tyler N, Bohórquez J, Ramirez C. 2013. Marco Teórico de contaminación atmosférica en Colombia, University College London – Universidad de los Andes. Colombia. Available at: <https://prosperityfund.uniandes.edu.co/site/wp-content/uploads/Caracterizaci%C3%B3n-de-la-contaminaci%C3%B3n-atmosf%C3%A9rica-en-Colombia1.pdf> (accessed 2019 31 October).
- Vandaele A, Hermans C, Simon P, Carleer M, Colin R, Fally S, Mérienne M, Jenouvrier A, Coquart B. 1998. Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-section from 42 000 cm<sup>-1</sup> to 10 000 cm<sup>-1</sup> (238–1000 nm) at 220 K and 294 K, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 59, Issue 3, Pages 171-184, ISSN 0022-4073. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00168-4)
- WHO. 2016. WHO Global Urban Ambient Air Pollution Database (update 2016). World Health Organization. Available at: [http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/databases/cities/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/) (accessed 2017 24 February).
- Zhang Y, Dubey M, Olsen S, Zheng J, Zhang R. 2009. Comparisons of WRF/Chem simulations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the 2006-MILAGRO,

Atmospheric Chemistry and Physics, volume 9, number 11, pages 3777-3798.  
<https://doi.org/10.5194/acp-9-3777-2009>

ARTICULO

**ATMOSFERA**



Ciudad Universitaria, 27 de julio de 2021

Julio César Hernández  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
México  
PRESENTE

Por este medio tengo el agrado de comunicarle que su trabajo **REMOTE SENSING OF ATMOSPHERIC NITROGEN DIOXIDE IN AN URBAN AREA IN CENTRAL NORTHERN MEXICO**, bajo la autoría de Julio César Hernández, Clara Rosalía Ávila, Luis Felipe Lastras, Alfonso Lastras, David Enrique Flores, Abraham Cárdenas, Marcos Algara, fue aceptado para su publicación en la revista **ATMÓSFERA**.

Atentamente,

A handwritten signature in blue ink that reads 'Graciela B. Raga'.

Dra. Graciela B. Raga  
Editora en Jefe