

TESIS DOCTORAL

Doctorado en Ingeniería.
Mención: Procesamiento de señales e
imágenes

Título:

“Medición y procesamiento de señales espectrales
provenientes del Sol, mediante espectroscopía de
absorción óptica diferencial. Determinación de la
abundancia de ozono y dióxido de nitrógeno
atmosférico”

Autor: Bioing. Marcelo Martín RAPONI

Director de Tesis: Dr. Jorge O. TOCHO

Co Director: Dr. Eduardo QUEL

Dr. Elian WOLFRAM

Buenos Aires - 2013

A Dios y a mi familia

Índice

Resumen	7
Abstract	8
Prólogo	9
Agradecimientos.....	13

Capítulo 1: El Sol, la atmósfera terrestre y la radiación UV

1.1 Introducción	15
1.2 El Sol.....	15
1.2.1 El espectro solar.....	16
1.2.2 La actividad solar.....	17
1.2.3 Efectos biológicos de la radiación UV	18
1.2.4 Interacción de la radiación solar con la atmósfera.....	20
1.3 La atmósfera terrestre.....	22
1.3.1 Su estructura	22
1.3.2 Su composición química.....	24
1.3.3 Gases traza	24
1.3.4 Contaminación atmosférica	25
1.4 Balance radiativo atmosférico	29
1.5 El ozono atmosférico.....	31
1.5.1 ¿Cómo se mide el ozono atmosférico?	32
1.5.2 Fotoquímica del ozono	33
1.5.3 Estratósfera Antártica. Agujero de ozono.....	36
1.5.4 Nubes estratosféricas polares. Reacciones heterogéneas.....	37
1.6 El cambio climático y la depresión en la capa de ozono.....	39
1.6.1 ¿Cómo se espera que cambie la capa de ozono en las próximas décadas?.....	41
1.7 Referencias	43

Capítulo 2: Sensado remoto atmosférico

2.1 Introducción	46
2.2 Técnicas de monitoreo atmosférico.....	47
2.2.1 Sistemas de muestreo pasivos.....	47
2.2.2 Sistemas de muestreo activos	48
2.2.3 Analizadores automáticos.....	48
2.2.4 Biosensores	49
2.2.5 Sensores remotos	49
2.2.5.1 Sensores remotos pasivos	49
2.2.5.2 Sensores remotos activos	55
2.3 Técnicas espectroscópicas para medir gases trazas atmosféricos	56

2.3.1 Espectroscopía de absorción óptica diferencial.....	58
2.3.2 DOAS activos.....	60
2.3.3 DOAS pasivos.....	62
2.4 Referencias.....	65

Capítulo 3: Análisis Espectral

3.1 Ley de Lambert- Beer.....	68
3.2 Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial.....	71
3.3 Especies medibles con la técnica DOAS.....	75
3.4 Selección de la ventana de análisis.....	78
3.5 Procesamiento de las señales espectrales.....	79
3.5.1 Discretización de espectros. Función mapeo λ -pixel.....	83
3.5.2 Cálculo de la sección eficaz de absorción diferencial.....	84
3.5.3 Interpolación a la grilla del espectrómetro.....	88
3.5.4 Determinación de la densidad óptica.....	89
3.5.5 Determinación de la densidad óptica diferencial.....	92
3.5.6 Densidad de columna inclinada y vertical (SCD y VCD).....	92
3.5.7 Factor de masa de aire (AMF).....	93
3.6 Efecto Ring.....	98
3.7 Regresión de mínimos cuadrados para derivar las SCDs.....	100
3.8 Referencias.....	102

Capítulo 4: Sistema DOAS cenital desarrollado

4.1 Introducción.....	106
4.2 Componentes del Sistema.....	106
4.3 Registrando un espectro solar.....	110
4.3.1 Corrección del offset electrónico.....	112
4.3.2 Corrección de la corriente oscura.....	113
4.3.3 Obturador mecánico.....	115
4.3.4 Ruido.....	116
4.4 Calibración en longitud de onda.....	117
4.5 Función instrumental y resolución del sistema.....	119
4.6 Estabilidad térmica.....	121
4.7 Software de Control (Labview).....	125
4.8 Referencias.....	127

Capítulo 5: Mediciones de gases traza en Argentina

5.1 Introducción.....	128
5.2 Campaña antártica.....	129
5.2.1 La estratósfera antártica.....	129

5.2.2 Logística de la campaña.....	131
5.2.3 Instrumentos	133
5.2.4 Resultados.....	135
5.2.5 Referencias	149
5.3 Campaña en Río Gallegos	149
5.3.1 Instrumentos empleados	149
5.3.2 Pre-campaña	151
5.3.3 Resultados de la campaña.....	156
5.3.4 Referencias	162
5.4 Campaña en Buenos Aires	162
Capítulo 6: Conclusiones generales. Perspectivas futuras	169
Apéndice I: Test de sensibilidad del algoritmo de inversión DOAS.....	181
Apéndice II: Determinación de los errores en las SCD y VCD de O₃ y NO₂.....	196
Apéndice III: Recomendaciones de la red NDACC para la determinación de las VCD O₃ y NO₂.....	209

Resumen

En esta tesis se presenta el desarrollo de un sistema DOAS cenital para monitorear la concentración de gases traza atmosféricos (como el O_3 y el NO_2). Se implementaron una serie de algoritmos de procesamiento de señales basados en los postulados de la espectroscopía de absorción óptica diferencial, para determinar las concentraciones gaseosas a partir de los espectros solares sensados. Se realizaron tres campañas de medición en diferentes regiones de Argentina: Base Marambio (Antártida), Río Gallegos (Santa Cruz) y Villa Martelli (Buenos Aires). Los datos obtenidos fueron comparados con los provistos por otros instrumentos, tanto satelitales como superficiales: EVA (INTA, España), SAOZ (LATMOS, Francia), Dobson (SMN, Argentina), OMI/AURA, SCIAMACHY/Envisat, GOME/ERS-2 y GOME-2/MetOp. Se realizó un análisis estadístico de los datos provistos por los satélites durante más 10 años, pudiendo determinarse valores extremos, medios y desvíos estándar, además de observar el comportamiento de ambos gases en diferentes momentos del año y bajo la acción del fenómeno del agujero de ozono. De las comparaciones realizadas se observó una muy buena correspondencia entre los datos, lo cual indica que el instrumento DOAS desarrollado es apropiado para este tipo de investigaciones.

Palabras claves: procesamiento de señales, sistema DOAS, ozono, dióxido de nitrógeno, espectroradiómetro.

Abstract

This thesis presents the development of a zenith-zky DOAS system to monitor the atmospheric trace gases concentration (such as O₃ and NO₂). We implemented a set of signal processing algorithms based on the principles of the differential optical absorption spectroscopy to determine the gases concentrations from the solar spectra sensed. There were three measurement campaigns in different regions of Argentina: Marambio Station (Antarctica), Rio Gallegos (Santa Cruz) and Villa Martelli (Buenos Aires). The data obtained were compared with those provided by other instruments, both satellite and ground-based: EVA (INTA, Spain), SAOZ (LATMOS, France), Dobson (SMN, Argentina), OMI/AURA, SCIAMACHY/Envisat, GOME/ERS-2 and GOME-2/MetOp. We performed a statistical analysis of the data provided by the satellites for over 10 years and can be determined extreme values, means and standard deviations, in addition to observing the behavior of both gases at different times of year and under the action of the ozone hole. The comparisons performed showed a very good correspondence between the data, indicating that the DOAS instrument developed in the thesis is suitable for this type of research.

Key words: signal processing, DOAS system, ozone, nitrogen dioxide, spectroradiometer

Prólogo

La División LIDAR perteneciente al Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP), que integra la Unidad de Investigación y Desarrollos Estratégicos para la Defensa, UNIDEF (CITEDEF-CONICET), y que además es miembro de la UMI (Unidad Mixta Internacional) IFAECI-CNRS 3351, según acuerdo entre el CONICET de Argentina y el CRNS de Francia, fue el lugar donde se llevaron a cabo las actividades vinculadas a esta tesis doctoral. Gracias a la financiación otorgada por la Agencia de Cooperación Internacional del Japón, JICA, a través del proyecto SOLAR cuyo director es el Dr. Eduardo Quel, se pudo adquirir el instrumental necesario para desarrollar el sistema DOAS cenital presentado en este documento. Debido a los buenos resultados y a los logros alcanzados en este primer proyecto, la agencia japonesa decidió financiar una segunda proyecto, denominado UVO₃PATAGONIA, que se realizó en conjunto con el laboratorio de ozono y radiación UV de la Universidad de Magallanes, Punta Arenas, Chile, y que permitió sentar las bases de un nuevo desarrollo: un sistema DOAS multiángulo (ver capítulo 6). También se contó con fondos otorgados por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, ANPCyT (PICT 2005, código 38016, “Estudio de procesos fotofísicos y fotoquímicos en la atmósfera terrestre mediante técnicas ópticas y láser”, dirigido por el Dr. Eduardo Quel).

A principios del año 2008 se inició el proyecto de construir un sistema de monitoreo de gases traza de tipo pasivo, basado en la técnica DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), con el objetivo de estudiar la evolución diaria y estacional de la concentración (en columna vertical total) de dióxido de nitrógeno (NO₂) y de ozono (O₃) estratosférico en diferentes regiones de nuestro país. El ozono es uno de los gases más importantes de nuestra atmósfera, debido a su capacidad de absorber radiación solar biológicamente dañina (llamada UV-B), que de otra manera arribaría a la superficie terrestre produciendo efectos nocivos sobre los diferentes organismos. El dióxido de nitrógeno juega un rol fundamental (junto con otros gases minoritarios) en el proceso de formación y destrucción del ozono estratosférico. La determinación de dichas concentraciones a través de mediciones extendidas en el tiempo, contribuye a un mejor entendimiento de la interacción de estos gases y, junto con la química atmosférica, pueden ayudar a predecir comportamientos meteorológicos globales.

Se presenta el desarrollo de un sistema DOAS cenital, portátil y de bajo costo, capaz de medir simultáneamente diferentes especies gaseosas, en un amplio rango de condiciones

meteorológicas. Las concentraciones gaseosas se determinan a partir del procesamiento de señales (irradiancia solar) sensadas durante los crepúsculos apuntando al cenit del lugar, en un rango espectral donde dichas moléculas poseen transiciones electrónicas que se traducen en absorciones muy variables con la longitud de onda. Generalmente, los espectros de absorción de varias moléculas se encuentran superpuestos en la ventana de análisis, de manera tal que el algoritmo de inversión debe contemplar todas las posibles contribuciones a la absorción observada, además de otros fenómenos como el scattering (o dispersión) Rayleigh (debido a moléculas), el scattering Mie (debido a partículas) y el scattering Raman (o efecto RING). El algoritmo implementado minimiza los residuos del ajuste realizado a la ley de Beer-Lambert, teniendo como incógnitas las columnas inclinadas (SCD, Slant Column Densities) de las especies a determinar.

A lo largo de los diferentes capítulos se presentan los conceptos fundamentales para entender la técnica empleada, los algoritmos implementados para procesar las señales espectrales solares, el diseño y desarrollo del sistema DOAS cenital y las mediciones efectuadas con el mismo. En el **capítulo 1** se presenta información general sobre el Sol y los efectos biológicos ocasionados por un incremento de la radiación UV debidas a un adelgazamiento de la capa de ozono estratosférico. Además, se realiza una breve descripción de la atmósfera terrestre destacando sus principales características, haciendo hincapié en la tropósfera y estratósfera que son los niveles en los cuales se realizaron mediciones en el marco de la tesis doctoral. Se hace mención de los gases traza más importantes (NO_2 , O_3 , compuestos halogenados, clorofluorocarburos, etc.) y se analizan los fenómenos “agujero de ozono antártico” y “efecto invernadero”, en los cuales participan éstos y otros gases minoritarios, juntos a las nubes estratosféricas polares. Toda esta información servirá de fundamento para abordar los capítulos subsiguientes.

El estudio de la atmósfera y los procesos químicos que en ella ocurren, requiere de un monitoreo sistemático empleando herramientas específicas. Por eso, en el **capítulo 2** se describen las distintas técnicas de monitoreo atmosférico, haciendo hincapié en los sensores remotos de tipo pasivo. Se plantean, además, los postulados de la espectroscopía de absorción óptica diferencial, y se hace una breve reseña sobre los distintos tipos de sistemas DOAS (tanto activos como pasivos).

El **capítulo 3** comienza planteando la ley de Beer-Lambert-Bouguer, que será la base de todos los desarrollos matemáticos posteriores que darán origen a la ecuación DOAS empleada en esta investigación. Se presenta un diagrama de flujo de los algoritmos desarrollados, destacando las diferentes etapas de acondicionamiento y procesamiento de señales espectrales. Se abordan diversos temas, como por ejemplo, la selección de la ventana de análisis, el acondicionamiento de las secciones eficaces de absorción provistas por diferentes bases de datos internacionales, el cálculo de la densidad óptica diferencial, la determinación de las concentraciones en columnas inclinadas (SCD) y su conversión a columnas verticales (VCD, Vertical Column Density), el efecto Ring, etc.

En el **capítulo 4** se describe el sistema DOAS desarrollado, haciendo mención a sus componentes principales, al proceso de calibración, al diseño y elaboración del software de control y automatización, entre otros temas. Se presenta el sistema de refrigeración diseñado para eliminar las derivas térmicas del equipo y disminuir el ruido electrónico de la CCD, además de la construcción de un obturador mecánico para medir la corriente oscura en cada instante de medición. Se exponen los resultados obtenidos en las experiencias de calibración realizadas en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires, incluyendo el cálculo de la función instrumental y la resolución espectral del sistema.

Con el fin de estudiar la evolución estacional del O_3 y el NO_2 estratosférico, se realizaron campañas de medición en diferentes sitios de nuestro país (a diferentes latitudes), incluyendo regiones ubicadas dentro del vórtice polar, en la frontera y fuera del mismo. En el **capítulo 5**, se presentan los datos obtenidos en las tres campañas: SOLAR, UVO₃Patagonia y campaña antártica de verano. Las mediciones realizadas con el sistema DOAS desarrollado fueron comparadas con los datos provistos por instrumentos satelitales (OMI/AURA, SCIAMACHY/ENVISAT, GOME/ERS-2 y GOME-2/MetOp) y equipos con base en tierra (EVA, INTA-España; SAOZ, LATMOS-France; Dobson, SMN-Argentina), obteniéndose muy buenos resultados.

En el **capítulo 6** se presentan las conclusiones extraídas de las investigaciones realizadas en el marco de la tesis doctoral, mencionando los problemas encontrados en el desarrollo del sistema DOAS y las soluciones propuestas. Además, se plantean las perspectivas futuras del presente trabajo, destacándose la construcción de un sistema DOAS multiángulo y su aplicación en el sensado remoto de gases (como el SO_2) y partículas volcánicas (cenizas).

Al final del trabajo se agregan tres apéndices. En el **apéndice 1** se presentan los resultados obtenidos en diferentes test de sensibilidad aplicados al algoritmo de inversión desarrollado.

En el **apéndice 2** se presenta la estimación de los errores sistemáticos y aleatorios cometidos en la determinación de las VCD de O₃ y NO₂ debidos a cambios en diversos parámetros de entrada.

En el **apéndice 3** se plantean las recomendaciones de la red NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), para homogenizar las mediciones de O₃ y NO₂ total.

Finalmente, cabe destacar que el instrumento presentado en esta tesis, es el primer sistema DOAS cenital desarrollado en Argentina.

Agradecimientos

Deseo expresar mi gratitud a las personas e instituciones que permitieron la realización de esta tesis. A la División LIDAR del CEILAP, de la Gerencia de Ciencias de CITEDEF, lugar donde he realizado mi tesis doctoral, por brindarme todos los medios necesarios para llevar adelante el trabajo volcado en este documento. De manera muy especial quiero agradecer a mi director de tesis, el Dr. Jorge O. Tocho y a mis codirectores, el Dr. Eduardo J. Quel y el Dr. Elian A. Wolfram, por el apoyo y la guía continua brindada a lo largo de todos estos años de incansable trabajo.

A Ezequiel Pawelko, Facundo Orte, Patricio Ballester, Jacobo Salvador, Daniela Bulnes, Elian Wolfram, Raúl D'Elia, Juan Pallota, Gabriela Nicora, Fernando Chouza, Lidia Otero, Pablo Ristori, Juan Carlos Dworniczak, Osvaldo Vilar, Francisco Gonzalez, Evangelina Martorell y Andrea Pereyra, por acompañarme día a día en este importante momento de mi vida, por los gratos momentos compartidos y por la ayuda brindada para finalizar este trabajo, que tanto esfuerzo costó.

A Silvina Brusca, Belén Benzo y Mirta Rinaldi, por asesorarme en todo momento con más de un trámite.

Al Dr. Rodrigo Jiménez-Pizarro y al Dr. Alexander Cede, por su amistad y los conocimientos compartidos a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Andrea Pazmino, por la información brindada sobre las recomendaciones de la red NDACC para homogenizar las mediciones de O₃ y NO₂ total.

A la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), por las becas de doctorado que me otorgaron durante dos períodos consecutivos, las cuales posibilitaron mi dedicación full time a la investigación en el área del sensado remoto atmosférico.

Al CEILAP-CITEDEF, lugar donde he realizado mi tesis doctoral, por brindarme todos los medios necesarios para llevar adelante el trabajo volcado en este documento.

A la Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA), al CONICET y a la ANPCyT, por financiar la adquisición de los equipos que conforman los sistemas DOAS desarrollados en el marco de esta tesis, y la realización de las campañas llevadas a cabo en Río Gallegos, provincia de Santa Cruz (campañas SOLAR y UVO₃Patagonia). El apoyo brindado permitió

trasladar y emplazar el sistema DOAS cenital en la base aérea militar de Río Gallegos, donde se realizaron importantes mediciones sobre la evolución del agujero de O₃ y el NO₂ estratosférico.

Al Instituto Antártico Argentino, Dirección Nacional del Antártico (IAA/DNA), por la logística brindada para arribar a base Marambio y permanecer durante 30 días en el continente blanco. Gracias a este apoyo fue posible realizar estudios atmosféricos que fueron de vital importancia para esta tesis. Un agradecimiento especial al director del IAA, Dr. Sergio Marensi y al Coordinador Científico Lic. Sergio Santillana, por su amistad y el apoyo brindado en la campaña antártica de verano del año 2008.

A las demás instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis: UTN, CONICET, SMN, ANPCyT, entre otras tantas. A los responsables de administrar los instrumentos satelitales (OMI/AURA, SCIAMACHY/ENVISAT, GOME/ERS-2 y GOME-2/MetOp) y los equipos con base en tierra (EVA, INTA-España, SAOZ, LATMOS-France, Dobson, SMN-Argentina), por los datos suministrados para la realización de las campañas de medición e intercomparación.

A los integrantes del taller central de CITEDEF y del taller de CEILAP, por su invaluable trabajo en la construcción de las diferentes piezas que conforman el sistema DOAS.

Como olvidarme de mis afectos, sin el amor y sostén de mis padres Cristina y Marcelo, de mis hermanos: Natalia, Virginia, Rosana, José Ignacio y Eugenia, de mi querida tía Caru y muy especialmente de mis abuelos, dos personas excepcionales que ya no están físicamente pero que siempre están presente espiritualmente a mi lado, hubiese sido imposible llevar adelante semejante labor.

A mi esposa Viviana, compañera de la vida, por su paciencia, cariño, fortaleza, por apoyar todos mis proyectos y apuntalar mi persona en todo momento.

A todos muchas gracias.

Capítulo 1

El Sol, la atmósfera terrestre y la radiación UV

1.1 Introducción

El Sol, estrella más cercana a nuestro planeta, emite radiación electromagnética que interactúa con los componentes de la atmósfera terrestre dando lugar a una serie de fenómenos que serán analizados en los próximos apartados. A lo largo de este capítulo se presentará información general sobre el Sol y los efectos biológicos asociados al incremento de la radiación ultravioleta debido al adelgazamiento de la capa de ozono estratosférico. Se realizará, además, una breve descripción de la atmósfera terrestre destacando sus principales características, haciendo hincapié en la tropósfera y estratósfera que son los niveles en los cuales se realizaron mediciones en el marco de la tesis doctoral. Se mencionarán los gases traza más importantes: dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃), compuestos halogenados, clorofluorocarburos, etc.) y se analizarán los fenómenos “agujero” de ozono y efecto invernadero, en los cuales participan éstos y otros gases minoritarios, juntos a las nubes estratosféricas polares. Toda esta información servirá de fundamento para abordar los capítulos subsiguientes.

1.2 El Sol

El Sol (estrella del tipo espectral G2) se encuentra en el centro del sistema solar, a una distancia de 149,6 millones de km de la Tierra. Posee un diámetro de 1,39 millones de km y una masa aproximada de $1,989 \times 10^{30}$ kg, correspondiente al 99,8% de la masa total del sistema solar (Cede, 2001). Es la fuente de energía que domina los procesos asociados al clima terrestre y genera casi la totalidad de la radiación que llega a nivel de superficie. Su variabilidad - íntimamente asociada a fluctuaciones en la actividad magnética - tiene influencia directa sobre la atmósfera terrestre.

La energía que recibe la Tierra proviene de una capa relativamente delgada del Sol (1000 km de espesor), llamada *fotósfera*, la cual se encuentra a elevada temperatura (unos 5800 K). La energía que mantiene esta temperatura tiene su origen en las reacciones termonucleares producidas en su núcleo, las cuales transforman por cada segundo unos 400 millones de

toneladas de hidrógeno en helio. Desde allí, mediante procesos radiativos y convectivos, dicha energía alcanza la parte exterior de la estrella (Cacho y Sainz de Aja, 1989).

1.2.1 El espectro solar

La radiación emitida por el Sol comprende una gama continua y muy extensa de longitudes de onda (λ) que van desde los rayos gamma hasta las ondas de radio, pasando por los rayos X, ultravioleta (UV), visible (VIS), infrarrojo (IR) y microondas (fig. 1.1).

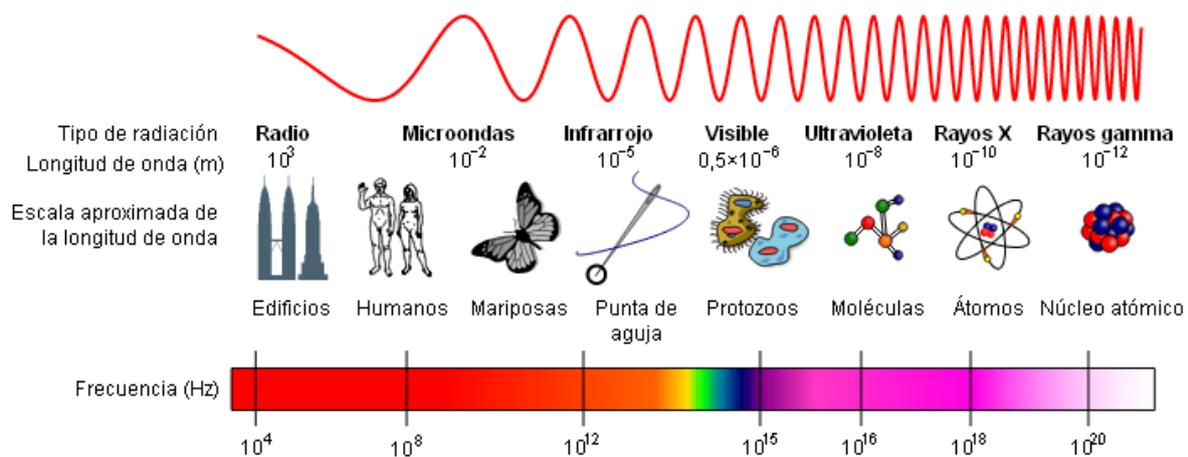


Figura 1.1: Espectro electromagnético solar (mynasadata.larc.nasa.gov)

Casi la totalidad de la radiación de longitud de onda inferior a 100 nm es absorbida en la alta atmósfera, principalmente por el nitrógeno (N_2), impidiendo su llegada a nivel de superficie. Las radiaciones comprendidas entre 100 y 200 nm disocian el oxígeno molecular (O_2) y, por lo tanto, son las responsables de la abundancia de oxígeno atómico (O) a unos 80 km de altura. Entre 200-300 nm es el ozono (O_3) quien filtra este rango espectral impidiendo que alcance la superficie terrestre. Las demás radiaciones llegan en su mayor parte, únicamente atenuadas por fenómenos de dispersión y por la débil absorción de algunos componentes de la atmósfera. Antes de interactuar con la atmósfera, el 7% de la radiación solar total pertenece a la región del UV ($\lambda < 380$ nm), el 45% a la región VIS ($380 < \lambda < 760$ nm), el 43% al IR cercano ($760 \text{ nm} < \lambda < 2.2 \text{ }\mu\text{m}$), y el restante 5% al IR medio ($2.2 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ }\mu\text{m}$) (Andrews, 2000).

En la fig. 1.2 se puede observar la irradiancia espectral solar que llega al tope de la atmósfera y la que arriba a nivel del mar. Ambas curvas se comparan con la emisión de un cuerpo negro que se encuentra a una temperatura de 6000 K. Se puede apreciar cómo los procesos de

dispersión y absorción que ocurren en la atmósfera, producen una significativa atenuación de la irradiancia espectral extraterrestre. Estas atenuaciones se deben principalmente a las absorciones de diferentes gases como el ozono, el oxígeno, el dióxido de carbono (CO_2) y el vapor de agua.

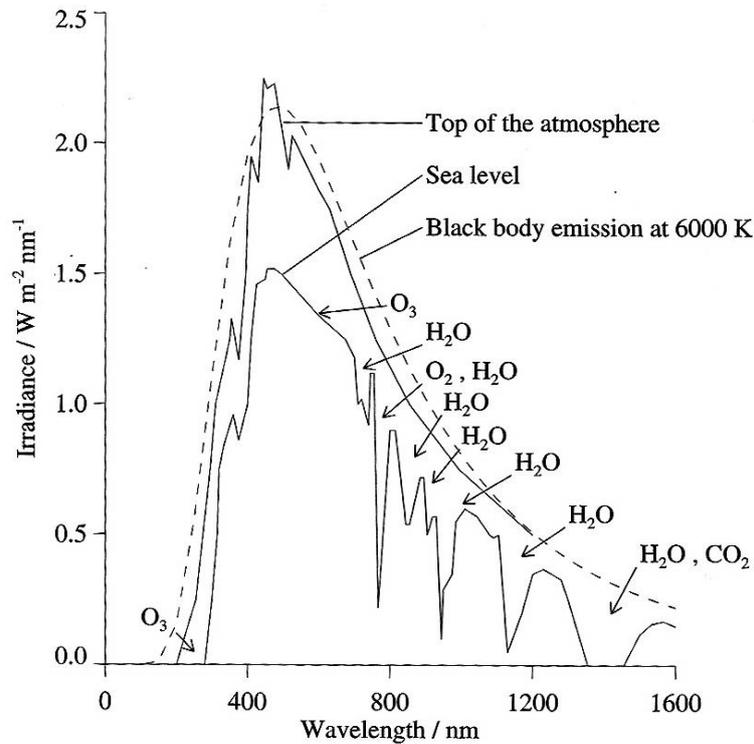


Figura 1.2: Irradiancia espectral solar (expresada en $[\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}]$) a tope de atmósfera y a nivel del mar. Comparación con la emisión de cuerpo negro a 6000 K (Andrews, 2000)

1.2.2 La actividad Solar

La utilización de la expresión *constante solar* para definir la cantidad de energía que llega al límite exterior de la atmósfera procedente del Sol, induce una falsa apreciación sobre su invariabilidad a lo largo del tiempo. La radiación solar, por el contrario, cambia a consecuencia de fenómenos aleatorios (como las erupciones solares), de procesos cíclicos (como el movimiento rotatorio solar, de 27 días) y – mucho más importante – debido al ciclo de manchas solares de aproximadamente 11 años de duración. Esos cambios en la actividad solar pueden modificar, en mayor o menor medida, tanto la estructura física como la composición química de las capas más altas de la atmósfera, e incluso, se piensa que pueden influenciar el clima de nuestro planeta. A través de mediciones satelitales, se ha podido determinar la intensidad de la radiación solar libre de la influencia de la atmósfera terrestre,

estableciendo un valor estándar de la “constante” solar de unos 1.353 W/m^2 (Thekaekara y Drummond, 1971; Iqbal, 1983).

Las variaciones en la irradiancia solar asociadas al ciclo de actividad, no tienen lugar de una forma uniforme a lo largo de todo el espectro. Por ejemplo, la región del visible e infrarrojo, que representan más del 95% de la energía emitida por el Sol, no presenta prácticamente modificaciones. Por el contrario, las radiaciones de $\lambda < 200 \text{ nm}$ tienen fluctuaciones de gran magnitud. Alrededor de los 100 nm, por ejemplo, la irradiancia solar durante un máximo de actividad puede ser el doble que la de un mínimo, y como estas radiaciones controlan la producción de óxido nítrico (NO) en la termosfera (ubicada entre los 90 y 300 km), es previsible que se produzcan incrementos sustanciales en su concentración que podrían interferir en la química del ozono. Más importante para este gas son las oscilaciones de la porción UV del espectro solar, que influye directamente en su formación y destrucción. Se estima que un ciclo de actividad intenso podría ocasionar un aumento en la concentración de ozono a nivel planetario cercano a 2%, coincidiendo con el período de máxima actividad solar.

Desde que se descubrieron los ciclos de actividad solar, se ha intentado insistentemente relacionarlos con fluctuaciones climatológicas. Hace pocos años se ha descubierto una oscilación en las temperaturas de la estratosfera de las regiones polares correlacionada con los últimos tres ciclos solares. Por otro lado, es importante destacar que la distribución espectral de la irradiancia solar presenta variaciones entre el limbo solar y su centro. Este fenómeno, notable en el UV, debe considerarse en ciertos instrumentos que tengan ángulos de visión estrechos.

1.2.3 Efectos biológicos de la radiación UV

Una cantidad considerable de radiación solar UV es absorbida por el ozono en su paso a través de la atmósfera, impidiendo que alcance la superficie de la Tierra donde provocaría un grave desequilibrio biológico. Sin embargo, una parte de la radiación UV también tiene efectos beneficiosos, tanto para animales y plantas, como para el ser humano. Por ejemplo, participa en procesos vinculados a la función fotosintética de los vegetales y en la síntesis de la vitamina D (fundamental para el adecuado desarrollo de la estructura ósea humana). Por lo tanto, su presencia en la atmósfera se encuentra en un equilibrio crítico, en el que cualquier desplazamiento en uno u otro sentido llevaría a resultados igualmente catastróficos.

En los últimos años se han acumulado suficientes evidencias para concluir que este equilibrio se ha roto, produciendo una disminución generalizada de ozono sobre todo el planeta. Para discutir los efectos que puede acarrear el aumento de la radiación UV, debemos subdividir esta región del espectro electromagnético en tres partes: la UV-A (320-400 nm), la UV-B (280-320 nm) y la UV-C ($\lambda < 280$ nm). El comportamiento de cada una de ellas frente a la disminución del ozono, es muy distinto. El ozono prácticamente no absorbe la radiación UV-A, por lo que no se prevén incrementos en la intensidad que llega a la superficie como consecuencia de una disminución del ozono. Algo parecido ocurre con las radiaciones UV-C, que son completamente bloqueadas por el ozono, hasta tal punto que sería necesario que se destruyese el 90% de la capa de ozono (supuesto que no tiene lugar ni siquiera en la Antártida) para que comenzasen a sentirse sus efectos en la superficie. Por el contrario, las radiaciones UV-B son extraordinariamente sensibles a cambios en el contenido de ozono de la atmósfera, y serán éstas las que experimenten un mayor incremento en los próximos años, con un grave impacto biológico que afectará tanto a la flora como a la fauna (UNEP, 2006).

En lo que respecta al hombre, existe una relación entre la dosis de radiación UV-B recibida y la aparición de lesiones oculares y cutáneas, desde la simple quemadura solar (llamada eritema) hasta el cáncer de piel (McKinlay y Diffey, 1987). Esa relación no está cuantificada con precisión, pues la incidencia depende de una serie de factores. Así, los grupos de mayor riesgo son los que permanecen mucho tiempo a la intemperie, como es el caso de la población dedicada a la pesca y la agricultura.

En situación de igualdad respecto a otros factores, se ha comprobado estadísticamente que el número de casos de cáncer de piel de las poblaciones disminuye con la latitud. Ello es debido a la mayor inclinación de los rayos solares en las altas latitudes, lo que implica un recorrido más largo de la radiación a través de la atmósfera y una mayor absorción del UV. Por ejemplo, a unos 30° de latitud se recibe en el verano (al medio día), una radiación UV-B aproximadamente tres veces superior a la que, en las mismas condiciones, alcanza una región situada a 60° de latitud. Un efecto parecido tiene la altitud, ya que una parte importante de radiación UV-B se absorbe en los niveles más bajos de la atmósfera.

Se estima que en las regiones que están a 1000 m de altura se recibe una intensidad entre el 10 - 20% superior a la que llega a nivel del mar, manteniéndose esta proporción en los primeros kilómetros de la atmósfera, lo que debe ser tenido en cuenta en las ascensiones de alta montaña. En cualquier caso, se estima que una disminución del ozono de un 1% acarreará –

según diversos autores - un aumento en el número de casos de cáncer de piel comprendido entre el 4-10%. Sin embargo, la relación causa-efecto puede quedar distorsionada por costumbres y hábitos sociales, como el del bronceado, y enmascarada por el hecho de ser efectos acumulativos y que no se manifiestan hasta pasados varios años. Siendo además mucho más sensibles las poblaciones que únicamente están expuestas a la radiación ocasionalmente, pero de forma muy intensa.

Las macromoléculas orgánicas, y en particular el ADN, que son las portadoras del código genético, son muy sensibles a un incremento de estas radiaciones por lo que una disminución del ozono presente en la atmósfera, podría tener efectos mutagénicos sobre muchas especies, cuyas consecuencias para el ecosistema mundial no están suficientemente estudiadas.

La fotosíntesis vegetal podría modificarse (estaría ligeramente inhibida) con una grave repercusión sobre el equilibrio oxígeno/dióxido de carbono de la atmósfera. Así mismo, la producción agrícola se vería afectada, aunque unos vegetales en mayor grado que otros. En el medio marino, las consecuencias podrían ser igualmente trágicas, ya que afectarían desde los organismos unicelulares hasta los peces, a través de la destrucción de ciertos microorganismos que son la base de la cadena alimentaria marina, aunque los negativos efectos se verían atenuados porque la capa de agua superficial constituye un filtro para algunas de las radiaciones más peligrosas.

1.2.4 Interacción de la radiación solar con la atmósfera

Cuando un haz de luz interactúa con la atmósfera, experimenta modificaciones (ya sea en su intensidad, longitud de onda, dirección, etc.) que pueden emplearse para identificar las diferentes moléculas y/o partículas que ha encontrado en su trayecto. De esta manera, si se hace un estudio espectral del haz de luz antes y después de atravesar un recinto ocupado por un determinado gas, se observará que ciertas porciones del espectro han disminuido de intensidad, e incluso desaparecido. Cada gas tiene su propia estructura espectral de absorción, conocida con el nombre de *sección eficaz de absorción* (absorption cross-section, en inglés), que es única e irrepetible (como una huella dactilar humana).

En el campo del sensado remoto atmosférico muchos instrumentos se basan en el hecho que ciertas regiones del espectro de emisión solar - al atravesar la atmósfera - experimentan una atenuación que puede ser ligera o considerable dependiendo de la concentración del gas que la produce. Comparando estas medidas con estudios de laboratorio, es posible determinar la

cantidad de gas presente en la atmósfera y estudiar su variación espacial y temporal. En la Antártida, por ejemplo, se emplean técnicas espectroscópicas - como la utilizada en esta tesis - (ver técnica DOAS en capítulos subsiguientes) para estudiar la evolución del agujero de ozono y de otros gases (como el NO_2), rastreando las “huellas digitales” dejadas por dichos gases en el espectro solar extraterrestre.

En muchos casos, una molécula al absorber energía se descompone en varios fragmentos. Si el producto final de esta descomposición son átomos neutros o moléculas, el proceso se denomina fotodisociación y si el producto resultante es un ion y electrones libres, el proceso recibe el nombre de fotoionización (Cacho y Sainz de Aja, 1989). Ambos procesos tienen una gran importancia para la composición y estructura de la atmósfera. El segundo es mucho más frecuente por encima de los 70 km de altura, donde llega a adquirir tal importancia que la mayor parte de los gases presentes a esta altitud están ionizados (de ahí el nombre de ionósfera). La fotodisociación tiene lugar en la atmósfera media y es provocada por fotones no tan energéticos como en el caso anterior. Puede considerarse clave para la evolución de la vida, ya que la fotodisociación del oxígeno es el paso inicial para la formación de ozono. También el ozono y otros muchos componentes, entre los cuales se encuentran los clorofluorocarbonos, experimentan este tipo de procesos bajo la acción de la radiación UV.

Por otro lado, la dispersión es el fenómeno más importante en la parte visible del espectro solar. Deben distinguirse dos casos según el tamaño de las partículas difusoras:

a) Dispersión de Rayleigh, si la longitud de onda de la luz es mayor que el tamaño de las partículas - que es lo que ocurre con las moléculas de los gases atmosféricos. Se observa que la distribución espacial de la radiación dispersada es simétrica y mayor en la dirección de avance y de retroceso que en la transversal, y que la cantidad de radiación dispersada es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda (esto permite explicar el color azul del cielo limpio al mediodía).

b) Dispersión de Mie, si la longitud de onda de la luz es del orden o menor que el tamaño de las partículas - que es el caso de la interacción con los aerosoles. La distribución es más complicada y no es simétrica. Mayor cantidad de energía es dispersada en la dirección de avance que en la de retroceso.

En capítulos posteriores se profundizarán los conceptos de scattering de Rayleigh y de Mie, y se tratará con mayor profundidad la interacción de la radiación solar con las moléculas atmosféricas.

1.3 La atmósfera terrestre

Se denomina atmósfera a la capa gaseosa que, atrapada por la acción del campo gravitatorio, envuelve a un planeta. La concentración de los gases que forman esta capa gaseosa disminuye rápidamente con la altura. No todos los planetas tienen atmósfera; los más pequeños poseen un campo gravitatorio insuficientemente intenso como para poder retener las moléculas de gas y, por eso, éstas han ido escapando lentamente hasta desaparecer del planeta. No cabe duda que la atmósfera juega un papel fundamental en el desarrollo y mantenimiento de la vida sobre nuestro planeta. En efecto, proporciona sustancias que son fundamentales para los procesos biológicos, y por tanto para la vida, tales como: CO₂, O₂, N₂, etc. Por otro lado, y no menos importante, actúa como escudo protector frente a las radiaciones peligrosas y partículas energéticas procedentes del espacio exterior, transporta energía (calor) y humedad favoreciendo la mezcla de aire, impulsa las corrientes oceánicas, produce olas, erosiona el suelo, transporta el polen, etc.

En términos relativos al tamaño de la Tierra, cuyo radio es alrededor de 6400 km, el espesor de la atmósfera es muy pequeño, considerando que el 99% de su masa se concentra en los primeros 30 km de altura. Los procesos que llevaron a la atmósfera terrestre a su composición actual, incluyen la formación de una nebulosa protoplanetaria, el enfriamiento y la condensación en pequeños cuerpos, movimientos tectónicos, escape de especies gaseosas hacia el espacio, etc.

1.3.1 Su estructura

La atmósfera terrestre puede subdividirse para su estudio en cuatro regiones perfectamente diferenciadas, de acuerdo a la forma en que varía la temperatura con la altura (fig. 1.3). La región inferior recibe el nombre de tropósfera y en ella la temperatura disminuye de manera casi constante con la altura, en una proporción aproximada de 6.5 °C/km. A nivel del mar presenta una temperatura media del orden de los 15 °C y alcanza un mínimo de aproximadamente -60 °C a una altura promedio de 12 km (18 km en el Ecuador y 8 km en los polos) determinando el límite superior de la capa, la tropopausa.

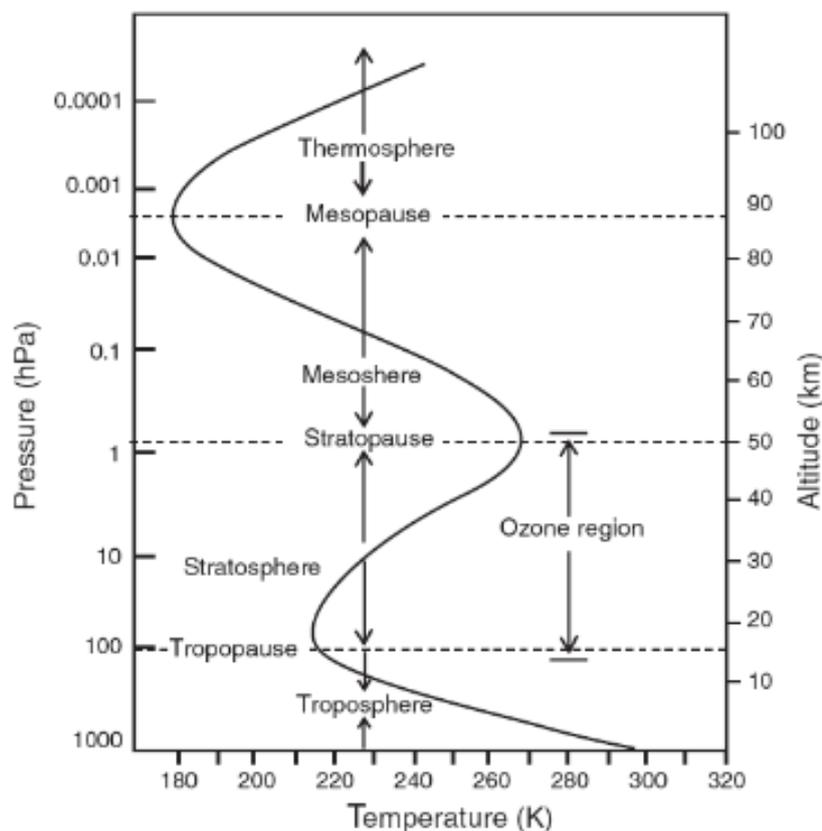


Figura 1.3: Temperatura media y estructura de la atmósfera (Mohanakumar K., 2008).

Cabe destacar que la altitud y la temperatura de la tropopausa dependerán tanto de la latitud como de la época del año. En esta primera región se encuentra aproximadamente el 80% de la masa atmosférica y prácticamente todo el vapor de agua. En ella tienen lugar la mayor parte de los fenómenos meteorológicos que configuran el clima de nuestro planeta. Por encima de la tropopausa se extiende la estratósfera, la cual se caracteriza por un aumento de temperatura con la altura. Esta estructura térmica impide los movimientos verticales de aire, característicos de la tropósfera, facilitando su estratificación. La variación térmica según la altura está provocada por la presencia del ozono, el cual absorbe una parte considerable de la radiación solar UV en los niveles superiores, impidiendo que ésta alcance alturas inferiores. Esta región contiene el 90% del ozono atmosférico, presentando un máximo de concentración alrededor de los 22 km, que dependerá de la latitud y el momento del año. El límite superior - a una altura de unos 50 km - lo establece un nuevo cambio en la tendencia de la temperatura, conformando la estratopausa, alcanzando una temperatura máxima del orden de los 0 °C.

Desde la estratopausa hasta unos 90 km de altura, la temperatura vuelve a disminuir como consecuencia de una menor absorción de la radiación solar por parte del ozono y del oxígeno

molecular. En esta región, que recibe el nombre de mesósfera, se alcanzan las temperaturas más bajas de la atmósfera, cercanas a los $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por encima de la mesósfera, y separada por la mesopausa, comienza un nuevo aumento de temperatura con la altura que define la existencia de la última de las capas de la atmósfera: la termósfera. Esta región se caracteriza por las altas temperaturas debidas a la absorción de radiación solar de longitud de onda corta por el nitrógeno y el oxígeno.

1.3.2 Su composición química

Nuestra atmósfera está constituida por una mezcla de gases y elementos en suspensión tales como cenizas volcánicas, hollín, polen, etc. Los componentes gaseosos pueden clasificarse de acuerdo a su tiempo de vida en: a) casi constantes (tiempo de vida del orden de miles de años), b) de variación lenta (permanencia de pocos meses a pocos años), y c) de variación rápida (pocos días o menos). La composición química “casi constante” del aire limpio y seco (expresada en porcentaje en volumen) en las cercanías del suelo es: $\text{N}_2 = 78,084\%$, $\text{O}_2 = 20,984\%$ y $\text{Ar} = 0,934\%$ (argón).

Existen también vestigios de otros gases como el neón (Ne), helio (He), kriptón (Kr) y xenón (Xe). Los componentes que varían lentamente incluyen al metano (CH_4), el ozono, el óxido nitroso (N_2O), el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono (CO_2) y el hidrógeno (H_2). Entre los componentes que varían su concentración rápidamente podemos mencionar al dióxido de azufre (SO_2), el ácido sulfhídrico (H_2S), el óxido nítrico (NO), el dióxido de nitrógeno (NO_2), el amoníaco (NH_3) y el vapor de agua (H_2O). El porcentaje de este último es extremadamente variable; puede variar de 0,1 a 5% en volumen, y disminuye rápidamente con la altura.

1.3.3 Gases traza

Además de los principales constituyentes gaseosos, la atmósfera contiene un gran número de gases traza. Existen especies químicas - como el metano - que poseen una relación de mezcla (mixing ratio, en inglés) del orden de una molécula en un millón de moléculas de aire (ppm=parte por millón), y aún menores (ppb= partes por billón y ppt= partes por trillón), como en el caso del ozono, el dióxido de nitrógeno, el óxido nítrico, entre otros tantos (tabla 1.1). Estos gases minoritarios, a pesar de su baja concentración, tienen un impacto notable en nuestra atmósfera (Jiménez, 2004), como veremos en apartados subsiguientes.

Tabla 1.1. Principales constituyentes de la atmósfera terrestre seca y no poluta.

Gas	Fórmula química	Relación de mezcla	Unidad	Fuente
Nitrógeno	N ₂	78,08	%	(f),(h)
Oxígeno	O ₂	20,95	%	(f), (h)
Vapor de agua	H ₂ O	0,01-30	g/kg	(k)
Argón	Ar	0,93	%	(h)
Dióxido de carbono	CO ₂	367	ppm	(a)
Neón	Ne	18,18	ppm	(h)
Helio	He	5,24	ppm	(h)
Metano	CH ₄	1,714	ppm	(a), (h),(j)
Criptón	Kr	1,14	ppm	(h)
Hidrógeno	H ₂	0,5	ppm	(h)
Xenón	Xe	87	ppb	(h)
Óxido nitroso	N ₂ O	312	ppb	(a)
Monóxido de carbono	CO	0,05-50	ppm	(a),(d)
Dióxido de azufre	SO ₂	0,2 - 2000	ppb	(a)
Óxido nítrico	NO	0,01-2000	ppb	(a),(c)
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	0,1 - 1000	ppb	(a),(c)
Ozono	O ₃	10-700	ppb	(b),(e),(l)
Amoníaco	NH ₃	< 0,02 - 100	ppb	(a)
Ácido nítrico	HNO ₃	0,02 - 50	ppb	(a),(c)
Anión nitrato	NO ₃ ⁻	< 5 – 430	ppt	(a),(g)
Radical hidroxilo	HO	0,004-0.5	ppt	(a),(i)

Fuentes: (a) Finlayson-Pitts, 2000; (b) NRC/CGER, 1991; (c) Seinfeld, 1998; (d) Wagner, 2002; (e) Thielmann, 2000; (f) McIntosh, 1983; (g) Geyer, 2000; (h) Warneck, 1988; (i) Platt, 1999; (j) Brasseur, 2000; (k) Garstang, 1999; (l) Kley, 1997.

1.3.4 Contaminación atmosférica

La emisión de contaminantes gaseosos, tanto de origen natural como antropogénico (generados por el hombre), se encuentra íntimamente ligada a diversos problemas ambientales como la degradación de la calidad del aire, la lluvia ácida, el smog, el cambio climático, el

agujero de ozono, el efecto invernadero, etc. Las emisiones atmosféricas provienen de una diversidad de fuentes, actividades e infraestructuras, como por ejemplo: refinerías, tráfico terrestre, aéreo y marítimo, viviendas, extracción y procesamiento de combustibles fósiles, bosques y cultivos, aplicación de insecticidas-fertilizantes en el suelo, actividades ganaderas, etc.

La emisión natural incluye a los gases generados por el suelo (CH_4 , NO y N_2O), la vegetación (principalmente compuestos orgánicos volátiles, VOC), la quema de biomasa (VOC, CO , NO_x), el mar (aerosoles marinos), las erupciones volcánicas (CO_2 , SO_2 , HCl , BrO), etc. La emisión antropogénica tiene su origen en la actividad humana, principalmente en los procesos de combustión (vehículos, plantas de generación eléctrica y la industria) incluyendo gases como el NO , NO_2 , CO y VOCs (Platt y Stutz, 2008).

También podemos clasificar las fuentes de emisión como primarias o secundarias. Los contaminantes primarios se emiten directamente a la atmósfera desde las diferentes fuentes de emisión, y están relacionados a efectos ambientales de ámbito local o regional, en períodos cortos de tiempo. Los contaminantes secundarios se forman como consecuencia de reacciones y transformaciones que experimentan los contaminantes primarios una vez que se encuentran en el aire. Sus efectos se extienden al ámbito global y a largo plazo.

Los gases de efecto invernadero (GEI), a pesar de sus bajas concentraciones, actúan incrementando la temperatura del aire próximo al suelo, manteniéndola en un rango de valores aptos para la existencia de la vida en el planeta. A continuación (tabla 1.2) se enumeran los fenómenos naturales y las fuentes antropogénicas que dan origen a estos gases, su concentración y la tasa de crecimiento anual.

El efecto invernadero es un fenómeno que ocurre en forma natural en la atmósfera. No obstante, su efecto beneficioso puede ser modificado por actividades humanas que aumentan la concentración de muchos de los gases que lo producen. El dióxido de carbono es el principal responsable del efecto invernadero que impide el enfriamiento excesivo de nuestro planeta; sin embargo, su paulatino incremento en la atmósfera - a consecuencia de la masiva utilización de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) - intensificará este efecto en los próximos años lo que tendrá una doble consecuencia: el calentamiento en los niveles próximos al suelo y el enfriamiento en la estratósfera.

Tabla 1.2. Gases de efecto invernadero, sus fuentes naturales y antropogénicas.

Gas	Fuente
Vapor de agua	Evaporación
Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustión de carburantes fósiles (petróleo, gas, hulla) y madera
	Erupciones volcánicas
Metano (CH ₄)	Descomposición anaeróbica de vegetales en tierras húmedas (pantanos, ciénagas, arrozales)
	Combustión de biomasa
	Venteo de gas natural
Óxido nitroso (N ₂ O)	Prácticas agrícolas (uso de fertilizantes nitrogenados)
	Combustión de carburantes fósiles
Clorofluorocarbonos (CFC)	Origen sintético (propelentes de aerosoles, refrigeración, espumas)
Ozono troposférico (O ₃)	Combustión de carburantes fósiles

El óxido nitroso es el gas que más participación tiene en la química natural del ozono, por los compuestos que genera en la estratosfera (óxido nítrico y dióxido de nitrógeno). Curiosamente, a pesar de haber sido producido y utilizado ampliamente por sus propiedades anestésicas, sumado al hecho de ser químicamente estable y no tener efectos contaminantes, no fue tenido en cuenta hasta que en 1970 P. Crutzen comprendió la importancia de su presencia en la química de la estratosfera. Se origina en los suelos por desnitrificación bacteriana y, en menor medida, en los océanos. Su concentración está aumentando principalmente por la utilización de combustibles fósiles, que actualmente representan alrededor del 30% de la emisión total y por el empleo de abonos nitrogenados. Su uso en este campo tiene una clara tendencia creciente, como consecuencia de las prácticas de agricultura intensiva necesarias para alimentar a una población mundial en continuo incremento.

Otro gas de origen troposférico que tiene gran importancia en el equilibrio natural del ozono y en sus posibles perturbaciones, es el metano. Su papel en la estratosfera es muy importante debido a que es una de las principales fuentes de vapor de agua y es parcialmente responsable de la inactivación del cloro.

Un cierto grupo de gases que contienen en su estructura molecular átomos de halógenos (flúor, cloro, bromo o yodo), son conocidos bajo el nombre genérico de clorofluorocarburos (CFC). En sentido estricto reciben el nombre de halocarburos, reservándose el de clorofluorocarburos para aquellos que únicamente contienen cloro y flúor, y halones para los compuestos de bromo. Con la excepción de tres de ellos, que se originan de forma natural en ciertos procesos biológicos del medio marino, el resto de los gases son fabricados artificialmente a partir de metano (CH_4) o de etano (C_2H_6), sustituyendo algunos o todos los átomos de hidrógeno de la molécula, por cloro, flúor, bromo o una mezcla de ellos. Esta sustitución les confiere propiedades fisicoquímicas muy especiales que hacen que sean utilizados por la industria en muy diferentes aplicaciones, como por ejemplo: propelentes en spray, refrigerantes en equipos de frío industrial y doméstico, disolventes, limpiadores para la industria electrónica, adhesivos, antiestáticos, aisladores, componentes de espuma sintéticas, extinguidores de incendio, etc. Una de sus propiedades fundamentales es su estabilidad química, que los ha convertido en una peligrosa amenaza para las formas de vida del planeta.

Los CFC industriales son más inertes que los de origen natural, y en consecuencia, casi no se combinan con otros compuestos, y por ende, no pueden ser eliminados de la atmósfera por algún mecanismo troposférico. Si la progresiva acumulación en la atmósfera fuese el único peligro, podríamos estar relativamente tranquilos puesto que al no ser tóxicos no representarían una amenaza inmediata a animales y plantas. Sin embargo, no es así. El cloro y el bromo contenidos en esos gases son una auténtica bomba de tiempo contra el ozono, y en consecuencia, pueden alterar a corto plazo las condiciones de habitabilidad del planeta (Cacho y Sainz de Aja, 1989). Bajo la acción de radiaciones solares de longitudes de onda cercanas a 200 nm, la molécula de CFC se rompe con facilidad, liberando los átomos de cloro y bromo que la forman.

Una vez emitidos los CFC a la atmósfera, los vientos los redistribuyen lentamente por todas las regiones del planeta en un proceso que puede llevar años, y durante el cual las otras formas de contaminación son eliminadas de la atmósfera por disolución en los océanos o precipitadas por acción de las lluvias, o como en el caso de los CFC de origen natural, por reacción con radicales hidroxilo. Únicamente los CFC de origen antropogénico y otros gases, como el óxido nitroso y el metano, no se ven afectados por esos mecanismos de limpieza tradicionales de la atmósfera. De esta forma, los CFC alcanzan las regiones más recónditas y distantes del planeta, como la Antártida. Pero su llegada a la Antártida no tiene ninguna

relación con el agujero de ozono, puesto que por el momento son completamente inocuos. El problema se plantea al llegar al Ecuador, ya que a través de la tropopausa y aprovechando las grandes corrientes ascendentes, tienen lugar continuas inyecciones de aire en la estratosfera. Una vez allí, los mecanismos de mezcla - aunque no son tan efectivos como en la troposfera, dado que las corrientes ascendentes son escasas y débiles - transportan las moléculas de CFC a distintas alturas, hasta que sobrepasan la capa de ozono y reciben radiación UV, disociando sus moléculas y liberando cloro.

A partir de ese momento el cloro puede iniciar los conocidos ciclos de destrucción del ozono, en los que un solo átomo de cloro es capaz de convertir miles de moléculas de ozono en oxígeno molecular. Sin embargo, afortunadamente el cloro no permanece más de dos años activo en la estratosfera, pues sus reacciones con el ozono son interrumpidas por otros gases que lo inactivan. Las principales reacciones de interferencia tienen lugar con el metano y con los compuestos del grupo hidroxilo, que lo convierten en cloruro de hidrógeno inactivando y eliminando el cloro. Un proceso parecido, aunque de menores proporciones, tiene lugar con el dióxido de nitrógeno (de ahí la importancia de su estudio en esta tesis), que convierte la forma activa del cloro en nitrato de cloro (ClONO_2), el cual, junto con el ClH, representa el 99% del cloro contenido en la estratosfera, recibiendo el nombre de compuestos depósitos.

1.4 Balance radiativo atmosférico

La fuente primaria de energía recibida por la atmósfera proviene del Sol, como se mencionó previamente, el cual bombardea continuamente con fotones cuyas longitudes de onda van desde el ultravioleta al infrarrojo. La radiación puede ser dispersada hacia el espacio por algunos gases, las nubes y la superficie terrestre (albedo), o bien, absorbida por ciertas especies moleculares. Así mismo, algunos gases, las nubes y el suelo, emiten y absorben radiación IR alterando el balance radiativo entre una región y otra de la atmósfera. Existen tres caminos fundamentales para cambiar dicho balance:

- ❖ variando la radiación solar que ingresa a la atmósfera (por cambios en la órbita terrestre o en el propio Sol),
- ❖ cambiando la fracción de la radiación solar que es reflejada - llamada “albedo” – (por variaciones en la cobertura nubosa, partículas atmosféricas o vegetación) y

- ❖ modificando la radiación de longitud de onda larga que emite la Tierra hacia el espacio (por cambios en la concentración de los gases de efecto invernadero).

Del 100% de la energía que alcanza el tope de la atmósfera, aproximadamente el 45% logra atravesar la atmósfera y llegar a nivel de la superficie (calentando el suelo) y un 31% es reflejado nuevamente al espacio (21% por las nubes y pequeñas partículas, 3% por la superficie y 7% por reflexión difusa y dispersión). El 24% de radiación restante es absorbida a medida que atraviesa la atmósfera por los diferentes constituyentes atmosféricos y por la superficie (fig. 1.4).

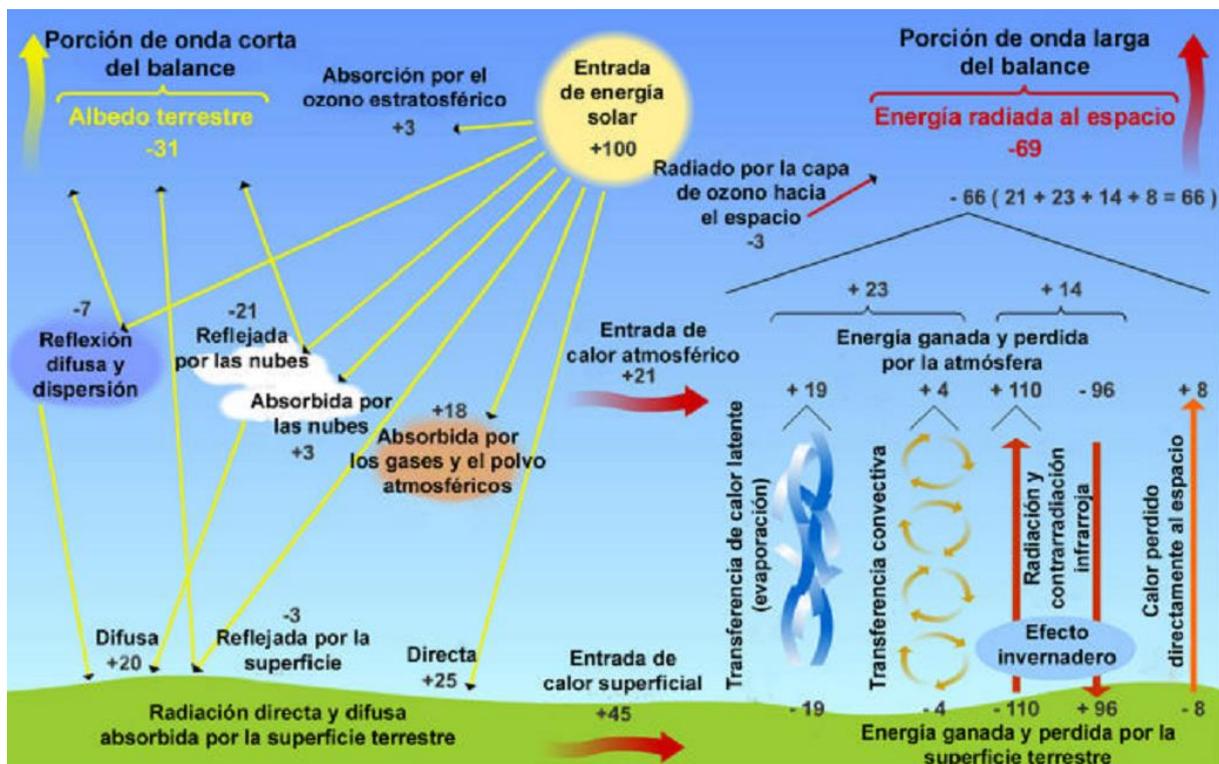


Figura 1.4: Balance radiativo atmosférico

http://www.bioygeo.info/Animaciones/Balance_energetico_atmosfera.swf

Del 45% que llega a nivel de la superficie el 8% se irradia al espacio y el 37% restante se transfiere a la atmósfera de la siguiente manera: 19% en procesos de evapotranspiración, 4% por flujo convectivo y 14% mediante un balance entre radiación y contraradiación debidas al efecto invernadero. De la energía radiada al espacio en el rango infrarrojo, un 24% proviene de la atmósfera (3% desde la estratósfera y 21% desde capas más bajas), un 37% desde la superficie a través de la atmósfera, y 8% directamente desde la superficie, sumando 69%, equilibrando así el balance energético.

1.5 El ozono atmosférico

La formación del ozono tiene lugar en la alta estratósfera por la acción de la radiación solar UV sobre el oxígeno molecular, y ciertas reacciones químicas que involucran otros gases minoritarios. A este nivel, su concentración está determinada fundamentalmente por procesos fotoquímicos mediante los cuales sus moléculas absorben radiación UV, impidiendo que continúe su camino hacia capas más bajas de la atmósfera. En niveles inferiores, las reacciones fotoquímicas disminuyen su importancia relativa, haciendo que la vida media de la molécula de ozono pase de segundos a días, y que su concentración comience a depender de los mecanismos de transporte.

Las zonas tropicales son las que reciben la mayor cantidad de radiación solar de todo el planeta, por lo tanto, es en la alta estratosfera de estas regiones donde se genera la mayor parte del ozono atmosférico. Desde allí, los movimientos circulatorios lo transportan hacia latitudes más altas haciendo que, a pesar de formarse principalmente en los trópicos, la capa de ozono sea más delgada en esta región que en los polos. La mayor parte del ozono (alrededor del 90%) se encuentra localizado entre los 10 - 50 km de altitud y el remanente en la tropósfera (fig. 1.5). El ozono estratosférico es comúnmente conocido con el nombre de “capa de ozono”.

Aún en la estratósfera, el ozono representa una fracción muy pequeña del gas atmosférico total. A pesar de ser un gas minoritario, el ozono juega un rol vital debido a su capacidad de absorber la mayor parte de la radiación solar UV biológicamente dañina (llamada UV-B), permitiendo solamente que una pequeña cantidad alcance la superficie. La absorción de la radiación UV por el ozono crea una fuente de calor, la cual realmente forma la estratósfera. El ozono juega así un rol fundamental en estructura térmica de la atmósfera de la Tierra. A nivel superficial puede ser dañino para los sistemas vivos ya que reacciona fuertemente con otras moléculas (altos niveles de ozono son tóxicos para los organismos vivientes).

En cuanto a su evolución, presenta una periodicidad anual coincidiendo sus valores máximos con el comienzo de la primavera y los mínimos con el otoño. Esta oscilación está causada por el régimen de vientos estratosféricos que están dirigidos hacia el Hemisferio que se encuentra en invierno y se hacen más intensos al finalizar esta estación.

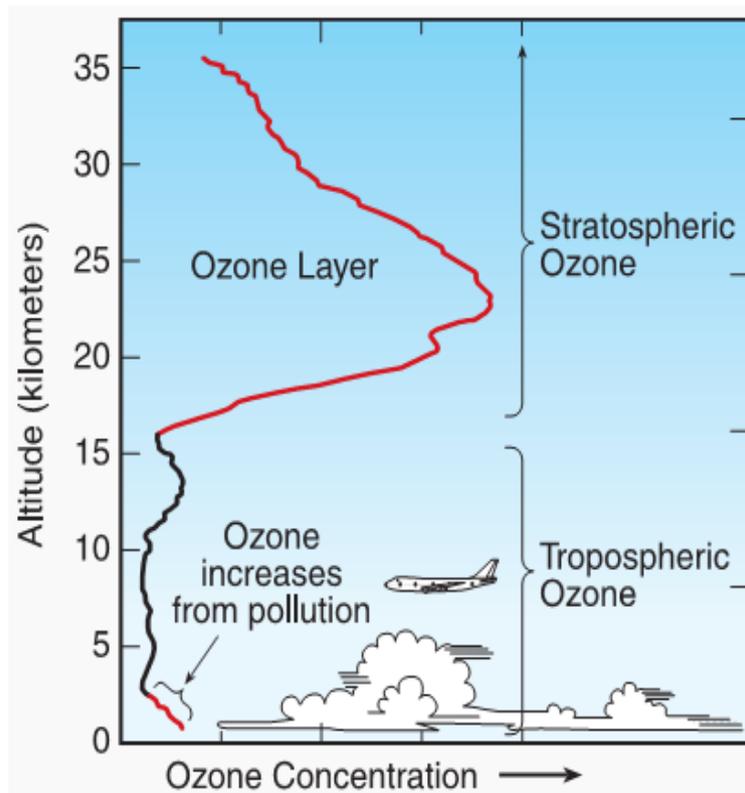


Figura 1.5: Distribución de la concentración de ozono en la atmósfera. La mayor parte del ozono se encuentra en la estratósfera. La tropósfera presenta un incremento en su parte más próxima a la superficie, debido a la polución de origen antropogénico (Fahey, 2007)

1.5.1 ¿Cómo se mide el ozono atmosférico?

La concentración del ozono atmosférico puede determinarse utilizando diferentes instrumentos, los cuales pueden estar localizados en globos, aviones y satélites, o bien, en estaciones de sensado a nivel superficial. Algunos instrumentos necesitan tomar muestras de aire para luego analizarlas, y otros aprovechan el conocimiento de las estructuras de absorción del gas para determinar su concentración (ver capítulos 2 y 3). En estos casos, la luz solar o la radiación generada por una fuente artificial, como por ejemplo, un láser, es cuidadosamente analizada luego de atravesar una porción de la atmósfera conteniendo ozono.

De manera general, las técnicas de medición empleadas a nivel mundial hacen uso de las propiedades ópticas y químicas que son únicas de cada gas (fig. 1.6). Dichas técnicas pueden ser clasificadas en: remotas o directas.

- a) mediciones directas (in situ): requieren que una muestra de aire sea introducida al instrumento. Una vez dentro, el ozono puede ser medido por la absorción de luz UV o

por la corriente eléctrica producida en una reacción química generada por el ozono (como en el caso de los ozonosondeos).

- b) mediciones remotas: la abundancia de ozono se obtiene por detección de la presencia del gas de manera telemétrica (a distancia, sin contacto con el gas). Se emplean fuentes de luz naturales (como el Sol y la Luna) o artificiales (lámparas, láseres, LEDs). Existen diferentes instrumentos, como por ejemplo: sistemas LIDAR, espectrofotómetro Dobson, instrumentos basados en la técnica DOAS (SAOZ, EVA, etc), Brewer, etc. Todos ellos se basan en el análisis de la atenuación de la radiación emitida por una fuente (ya sea en el rango UV, VIS o IR) debida a la interacción con el gas.

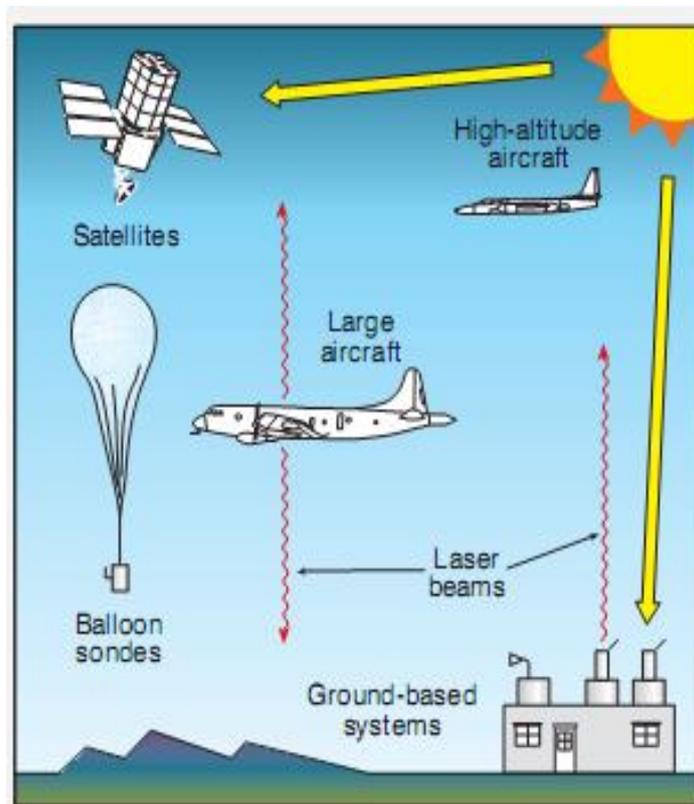


Figura 1.6: Diferentes formas de medir el ozono atmosférico (Fahey, 2007)

1.5.2 Fotoquímica del ozono

La concentración atmosférica del ozono está gobernada por el balance entre su producción permanente - a través de la fotólisis del oxígeno molecular - y su destrucción a través de procesos químicos que involucran numerosos constituyentes minoritarios. En primer lugar,

podemos decir que el oxígeno molecular (O_2) se disocia por acción de la radiación UV de $\lambda < 242$ nm, según la reacción (1.1):



El oxígeno atómico (O) se recombina con oxígeno molecular en presencia de una tercera molécula (generalmente O_2 o N_2), necesaria para disipar la energía liberada en la reacción, formando ozono:



A su vez, el ozono recién formado es rápidamente destruido por radiación solar UV y, en menor medida, por radiación infrarroja:



El oxígeno atómico resultante de esta nueva reacción se recombina para producir ozono según (1.2). Por lo tanto, el proceso (1.3) no puede ser considerado como una pérdida neta de ozono: su único resultado es la total absorción, en la estratosfera, de la radiación UV en el rango 200 - 310 nm, protegiendo así las plantas y la vida animal de los peligrosos efectos de esa radiación. Este ciclo de reacciones se complementaría, según la teoría propuesta por Sydney Chapman en 1930, con una cuarta reacción que supone una doble pérdida, por una parte de ozono y por otra de oxígeno atómico:



A comienzos de los 50's, las discrepancias existentes entre las concentraciones de ozono medidas en la estratosfera y las obtenidas de los cálculos usando modelos computacionales (cuyas cantidades era muy superiores), impulsaron a los investigadores a considerar que la reacción (1.4) no es la única, ni siquiera la más importante para lograr el equilibrio del ozono en la estratosfera, y por ende, tuvieron que incluirse una serie de nuevas reacciones implicadas en ciclos catalíticos que provocan la destrucción de ozono.

En primer lugar se incluyeron las reacciones con radicales de hidrógeno (H, OH, y HO_2) que se forman por fotodisociación del vapor de agua y del metano. Posteriormente se sugirió que el ozono estratosférico también es destruido por los óxidos de nitrógeno (principalmente NO y NO_2), resultantes de la oxidación del óxido nitroso (N_2O) en la estratosfera. Pocos años más

tarde se incorporan a esa destrucción los compuestos clorados y bromados originados en la estratosfera por la disociación fotoquímica de los clorofluorocarburos (CFC) y halones. Todos estos gases (CH_4 , N_2O , CFC y halones) son emitidos en una gran proporción a la troposfera, donde son inertes. Al alcanzar la estratosfera se activan formando compuestos de hidrógeno, nitrógeno, cloro y bromo, que provocan ciclos catalíticos de destrucción de ozono y oxígeno atómico, según las siguientes reacciones en cadena:



y



con el resultado neto de:



donde la molécula X (que puede ser H, OH, Cl o Br, cumpliendo la función de catalizador), inicia la secuencia de reacciones, regenerándose posteriormente para quedar en condiciones de comenzar un nuevo proceso de destrucción de ozono. De este modo, la misma molécula es capaz de repetir el ciclo varios miles de veces antes de quedar inactiva. Esta es la razón por la que, aunque las concentraciones de X sean pequeñas en comparación con las del ozono, sus efectos pueden ser considerables.

Es cierto que estos ciclos pueden interferir entre sí, interrumpiendo la cadena de reacciones y provocando la conversión química de los catalizadores en moléculas inactivas para el ozono, como el ácido nítrico (NO_3H) o el cloruro de hidrógeno (ClH), y pueden descender hasta la troposfera, donde finalmente son eliminadas de la atmósfera por procesos naturales, como pueden ser la precipitación o disolución en mares y océanos.

Las reacciones mencionadas previamente ofrecen una visión muy simplificada de la química que envuelve al ozono, y solamente describen a grandes rasgos el comportamiento real de la atmósfera. Actualmente, los modelos computacionales utilizan más de doscientas reacciones para simular adecuadamente los procesos químicos que gobiernan la producción y destrucción del ozono en la atmósfera.

1.5.3 Estratósfera Antártica. Agujero de ozono.

La *circulación estratosférica* sobre los polos está gobernada por el grado diferente de insolación entre el invierno y el verano, y la aceleración de Coriolis originada en el movimiento rotatorio terrestre. En el verano, la absorción de radiación UV por el ozono durante los seis meses de día polar, hace que la temperatura del aire aumente y se produzca alrededor del polo un ligero flujo de vientos provenientes del Este. Durante los meses de invierno, la ausencia de radiación provoca el progresivo enfriamiento de la atmósfera y, en consecuencia, el descenso del aire. Los vientos estratosféricos adquieren velocidad y comienzan a girar alrededor del casquete polar con una intensidad que aumenta continuamente y que, al llegar la primavera, pueden sobrepasar los 400 km/h. Este cinturón de vientos, que recibe el nombre de vórtice polar, aísla casi por completo el aire de su interior, impidiendo los intercambios con masas de aire procedentes de latitudes más bajas.

Hasta aquí la formación del vórtice es igual para ambos polos, sin embargo, la desigual distribución de tierras y mares sobre los dos Hemisferios condiciona su evolución posterior. De esta manera, al encontrarse la Antártida completamente rodeada por las mayores extensiones de agua del planeta, los vientos giran sin obstáculos a su alrededor, estabilizando el vórtice. No ocurre lo mismo en el polo Norte, encerrado por grandes extensiones de tierra que presentan considerables accidentes orográficos y que perturban el régimen circulatorio rompiendo el vórtice en varias ocasiones durante el invierno, desapareciendo por tanto las condiciones de aislamiento y permitiendo el intercambio de masas de aire con el exterior. Sobre la Antártida, la presencia ininterrumpida del vórtice hace que la temperatura del aire descienda continuamente a lo largo del invierno, llegando a ser entre 10-15 °C inferior a la de la estratosfera ártica invernal. Con la llegada en la primavera de los primeros rayos solares, la atmósfera antártica comienza a calentarse, debilitándose el régimen de vientos hasta que, finalmente, el vórtice se rompe y desaparece a mediados de noviembre.

La concentración de ozono (en columna total) se mide generalmente en unidades Dobson (DU, Dobson Units, en inglés). Típicamente, en promedio global, la concentración de ozono es del orden de 300 DU, existiendo amplias fluctuaciones estacionales. En condiciones estándar de presión y temperatura (1 atmósfera y 15° C), el espesor de la capa de ozono puro sobre la Tierra sería de alrededor de unos 3 mm, siendo el espesor total de la atmósfera, en las mismas condiciones, del orden de los 8 km. En la fig. 1.7 se puede apreciar una imagen del

“agujero” de ozono antártico tomada por NASA, donde en escala de colores se representa la concentración del ozono en columna total expresada en DU.

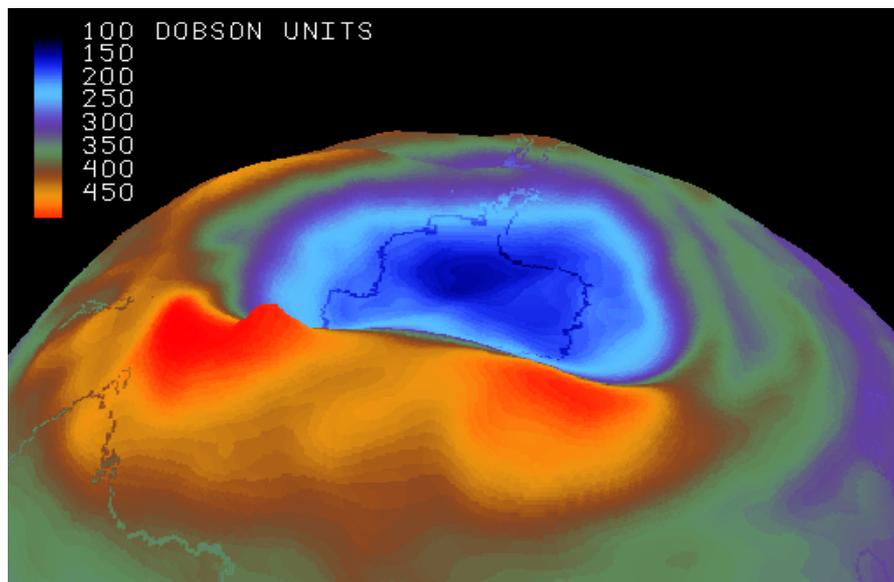


Figura 1.7: Imagen del agujero de ozono polar Antártico. La paleta de colores indica la concentración de ozono en unidades Dobson (Halser, Pierce y Chesters, Laboratory for Atmospheres, Goddard Space Flight Center, NASA).

1.5.4 Nubes estratosféricas polares. Reacciones heterogéneas.

Las nubes estratosféricas polares - aunque no son exclusivas de la Antártida - se encuentran situadas entre los 10 y 20 km de altura, y son estudiadas intensamente debido al importante rol que juegan en la aparición del agujero de ozono. Su existencia está íntimamente ligada a las bajas temperaturas que alcanza la estratósfera antártica durante el invierno. Se pueden distinguir dos tipos de nubes, de efectos claramente diferenciados: las de tipo I y las de tipo II. Las primeras están compuestas básicamente por partículas de ácido nítrico trihidratado y cristales de hielo, y se forman cuando la temperatura disminuye hasta los -75°C , siendo el tamaño de sus partículas cercano a $1\ \mu\text{m}$. Si la temperatura desciende hasta los -80°C , se alcanza el punto de saturación del hielo y se forman las nubes del tipo II, cuyas partículas son cristales de hielo de un tamaño diez veces superior ($10\ \mu\text{m}$) que las de tipo I y que contienen grandes cantidades de agua y ácido nítrico. Sus mayores dimensiones hacen que descienda por acción de la gravedad a una velocidad de $1\ \text{km/día}$, lo que se cree, contribuye eficazmente a la desnitrificación de la estratosfera antártica, una de las condiciones necesarias para que el cloro pueda llevar a cabo las masivas destrucciones de ozono.

Durante la larga noche polar tienen lugar sobre las superficies de las partículas que conforman las nubes estratosféricas polares, una serie de reacciones denominadas heterogéneas, que modifican la composición química de la estratosfera transformando los compuestos clorados “depósitos” (ClH y ClONO₂) - inactivos para el ozono - en cloro activo, y eliminando los óxidos de nitrógeno de la baja estratósfera. De esta forma, al llegar la primavera, la radiación solar activa el cloro molecular el cual inicia la destrucción del ozono sin la presencia de óxidos de nitrógeno que interferirían el proceso. Estudios efectuados en laboratorio, demostraron también que podían darse otros procesos heterogéneos:



Durante la larga noche polar, los óxidos de nitrógeno se van transformando lentamente a pentóxidos de dinitrógeno (N₂O₅) que, al terminar el invierno y recibir los primeros rayos de Sol, se fotodisocian liberando dióxido de nitrógeno cuya concentración aumenta vertiginosamente. Ahora bien, las reacciones (1.8) y (1.9) hacen desaparecer el N₂O₅ de la estratosfera, y sin otras fuentes, la concentración de NO₂ tiene que permanecer normalmente baja, en total acuerdo con las observaciones.

Los compuestos “depósito” de cloro están uniformemente distribuidos por toda la atmósfera. Al comenzar el invierno en el Hemisferio Sur, el vórtice polar aísla la estratosfera antártica de la del resto del planeta, atrapando en su seno los compuestos depósito. Durante el invierno, al descender la temperatura, se inicia la formación de las nubes estratosféricas y comienzan a producirse a gran velocidad las reacciones heterogéneas (1.8), (1.9) y (1.10), que llevan a la deshidratación y desnitrificación de la estratosfera antártica:



También durante el invierno tiene lugar la reacción:



que junto con las (1.8) y (1.10), convierten a los compuestos depósito de cloro (el cloruro de hidrógeno, ClH, y el nitrato de de cloro, ClONO₂), en cloro molecular (Cl₂), hidróxido de cloro (ClOH), nitrito de cloro (ClONO₂) y en ácido nítrico (NO₃H); este último descende por acción de la gravedad y desaparece de la estratosfera quedando al margen de la destrucción

del ozono. Estos tres compuestos (Cl_2 , ClOH y ClONO_2) aparentemente inertes para el ozono, son auténticas bombas de tiempo que se activarán al llegar la primavera. Con una vida media de tan sólo un hora bajo la acción de la luz, pueden ir acumulándose en la estratosfera antártica durante el invierno a medida que se producen (porque la oscuridad de la larga noche polar impide que sean activados) pero al llegar la primavera la radiación solar los disocia en muy corto espacio de tiempo, liberando definitivamente grandes cantidades de cloro activo que comienzan la destrucción de ozono. Se sabe que la reacción catalítica del cloro es interrumpida ante la mínima presencia de dióxido de nitrógeno (NO_2) según la reacción:



Por lo tanto, si se quiere responsabilizar al cloro de la destrucción del ozono antártico, es necesario que la concentración de óxidos de nitrógeno sea muy baja. En efecto, las reacciones (1.8) y (1.9) hacen que desaparezcan de la estratosfera las fuentes de dióxido de nitrógeno.

1.6 El cambio climático y la depresión en la capa de ozono.

Existen claras evidencias que la depresión en la capa de ozono estratosférico y el cambio climático, son fenómenos acoplados. El entendimiento de las conexiones entre ambos fenómenos es aún incipiente, aunque avanza año a año gracias a las observaciones de un gran número de parámetros vinculados a la atmósfera media, por medio de diversas técnicas de sensado remoto. El monitoreo remoto de la estratósfera a través de sistemas LIDAR, instrumentos DOAS, entre otros equipos, aporta información relevante para el entendimiento del acople entre ambas problemáticas de escala global (con impactos regionales).

La recuperación de la capa de ozono se encuentra influenciada no solo por la disminución en el contenido de ciertos gases que la destruyen (como fue requerido por el Protocolo de Montreal), sino también por los cambios en el clima y la composición atmosférica de la Tierra. La disminución de la concentración del ozono estratosférico es causada, principalmente, por la emisión de sustancias de origen antropogénico (producidas por la actividad del hombre) que destruyen dichas moléculas. Estas sustancias persisten el tiempo suficientemente como para mezclarse en la atmósfera baja y luego ser transportadas a la estratósfera, donde la interacción con la radiación solar ultravioleta (muy energética) produce la liberación de cloro y bromo, responsables de la destrucción catalítica del ozono dentro de la atmósfera media.

Como se mencionó en apartados previos, el enfriamiento de la estratosfera antártica en invierno, conlleva a la formación de nubes estratosféricas polares. En ellas se producen reacciones heterogéneas transformando la mayor parte de los componentes halogenados en componentes activos susceptibles de destruir el ozono, mediante ciclos catalíticos muy rápidos que ocurren al inicio de la primavera. Estos procesos químicos producen en la Antártida una disminución de alrededor del 60% del contenido total de ozono en el mes de octubre, con una desaparición casi completa entre los 12 y 20 km de altura. La superficie ocupada por el agujero de ozono antártico ha aumentado regularmente desde la década del '90, llegando a 29,9 millones de km² en el 2000.

Como es bien sabido, la capa de ozono actúa como un escudo protector de la peligrosa radiación solar UV que alcanza la superficie de la Tierra. La depresión de la capa de ozono de alrededor de un 6% en promedio para el Hemisferio Sur y un 50% para la región Antártica (WMO, 2010), produce incrementos significativos de la radiación UV que alcanza la superficie, con consecuencias para la salud humana, los ecosistemas terrestres y los materiales en general.

La capa de ozono y sus cambios también pueden alterar la estructura térmica de la atmósfera y los patrones de circulación relacionados al tiempo y al clima. Las temperaturas medias globales en la estratósfera han disminuido según las observaciones iniciadas en la década de los '60, debido principalmente al decremento del ozono, el incremento del dióxido de carbono y los cambios en el vapor de agua. Sin embargo, existe un mecanismo de retroalimentación entre la temperatura y el contenido de ozono que hace necesario monitorear ambos parámetros de manera independiente.

Las temperaturas en la estratósfera afectan el contenido de ozono a través de procesos químicos y de transporte. Incrementos futuros en los niveles de CO₂ contribuirán al enfriamiento estratosférico global. Por otro lado, los procesos fotoquímicos de destrucción del ozono se ralentizan en ciertas regiones (fuera de la zona Antártica) cuando la temperatura decrece, provocando que la recuperación del ozono pueda verse acelerada. Se prevé que las actividades humanas incrementarán las abundancias futuras de los gases de efecto invernadero (principalmente CO₂, metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O)), que afectan el contenido del ozono estratosférico. Se espera que el cambio climático alterará el tiempo de recupero de la

capa de ozono, y que las sustancias que afectan dicha capa tengan cierta influencia en el cambio climático.

El cambio climático en el Hemisferio Sur ha alterado la circulación atmosférica de varias maneras: aumentando la altura de la tropopausa a nivel global, intensificándose en dirección a los polos la corriente en chorro que proviene del oeste, etc. Mientras que estos cambios han sido extensamente relacionados con el calentamiento antropogénico como resultado del incremento de los gases de efecto invernadero, el vínculo potencial con el enfriamiento estratosférico que resulta de la depresión de la capa de ozono recién ha comenzado a examinarse (Thompson and Solomon, 2002; Thompson et al., 2000)

Estudios recientes empleando modelos químicos-climáticos globales mostraron que el ozono estratosférico afecta la circulación atmosférica completa dentro del Hemisferio Sur, desde las regiones polares hasta las subtropicales, y desde la estratósfera hasta la superficie de la Tierra (Son et al, 2009). Estos cambios en la circulación en el Hemisferio Sur traerían aparejados cambios en la ruta de las tormentas, y por lo tanto, cambios en los regímenes de precipitaciones en latitudes subtropicales y medias (Kang et al, 2011).

Las ondas de gravedad son una de las mayores fuentes de energía dentro de la atmósfera alta. Por encima de la estratopausa, entre los 30 y 90 km de altura, dichas ondas llevan la atmósfera más allá del equilibrio radiativo y crean la circulación global de polo a polo. Este flujo puede hacer descender especies altamente reactivas desde la ionosfera hacia la estratósfera, donde participarían en la destrucción del ozono. Estas ondas pueden ser detectadas por los sistemas LIDAR, a través del uso de los perfiles de temperatura como trazadores.

1.6.1. ¿Cómo se espera que cambie la capa de ozono en las próximas décadas?

A partir de mediciones atmosféricas globales y de modelos de simulación, se determinó que la recuperación de la capa de ozono se alcanzaría aproximadamente para mediados de este siglo (2050), siempre y cuando se cumpla con el Protocolo de Montreal (WMO 2010).

La recuperación ocurrirá a medida que disminuyan en las próximas décadas las sustancias que deplecionan el ozono y los compuestos halogenados reactivos atmosféricos. Además, se espera que la concentración de ozono estratosférico se vea cada vez más influenciada por los esperados cambios en el clima. Durante el largo período de recuperación, las grandes

erupciones volcánicas podrían reducir temporalmente las cantidades de ozono global durante varios años.

Los modelos químicos atmosféricos que tienen en cuenta los cambios en las sustancias que agotan el ozono y en los parámetros climáticos, son ampliamente utilizados para evaluar la evolución de la capa de ozono en el pasado y proyectar su futuro.

El acuerdo existente entre las observaciones experimentales y los resultados de las modelizaciones, incrementa la confianza de las proyecciones realizadas por los modelos y aumenta la comprensión de los procesos involucrados en la destrucción del ozono.

Los valores observados del ozono total global (fig. 1.8 panel superior) y los valores mínimos sobre la Antártida (fig. 1.8 panel inferior) decrecen desde principios de los '80 (fig. 1.8 puntos rojos). El ozono ya no está disminuyendo en otras regiones. Las observaciones se encuentran mayoritariamente dentro del rango de proyecciones derivadas de un grupo de modelos químico-climáticos (fig. 1.8 sombreado azul).

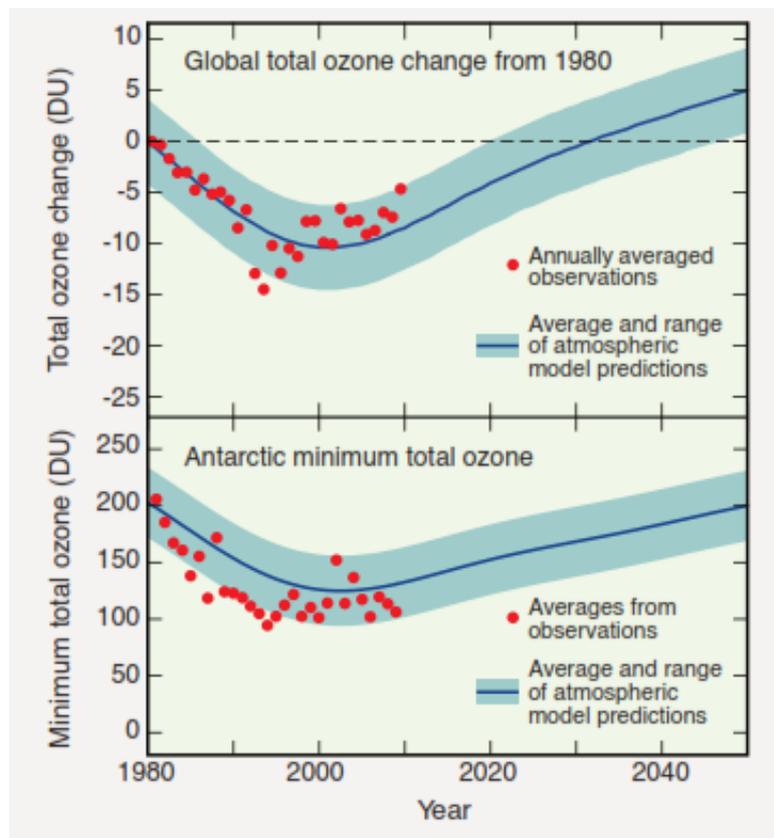


Figura 1.8: Simulaciones de la depleción del ozono estratosférico. Resultados de modelos químicos-climáticos. (Fuente WMO 2010).

Las diferencias encontradas entre los modelos y las observaciones pueden deberse a condiciones meteorológicas inusuales, erupciones volcánicas, cambios en la actividad solar, u otras influencias, que son no plenamente tenidas en cuenta en los modelos. Como la abundancia de las sustancias que agotan el ozono se encuentra en disminución en el siglo XXI, los modelos químicos atmosféricos proyectan que el ozono total global se incrementará sostenidamente y excederá los valores del año 1980, y el mínimo ozono Antártico retornará a los valores de la década de los '80.

1.7 Referencias

Andrews D.G. An introduction to atmospheric physics. Cambridge University Press. 2000.

Brasseur G. y Prinn R. Is the "cleansing capacity" of the atmosphere changing? Global Change Newsletter, (43) 12-13, 2000.

Cacho J. y Sainz de Aja M.J. El agujero de ozono. Ed. Tabpress. 1989.

Cede A. Doctoral Thesis. University of Innsbruck, Austria, 2001.

Fahey D.W. Twenty questions and answers about the ozone layer: 2006 update. Scientific assessment of ozone depletion, Global ozone research and monitoring project report n° 50. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2007.

Finlayson-Pitts B.J. y Pitts J.N. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, San Diego, 2000.

Garstang M. y Fitzjarrald D.R. Observations of surface to atmosphere interactions in the tropics. Oxford University Press, New York, 1999.

Geyer A. The role of the nitrate radical in the boundary layer - Observations and modeling studies. Ph.D. Thesis, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2000.

Iqbal M. An introduction to solar radiation, Academic Press, New York, 1983.

Jiménez R. Tesis Doctoral. Development and Application of UV-Visible and Mid-IR Differential Absorption Spectroscopy Techniques for Pollutant Trace Gas Monitoring. Lausanne, EPFL, 2004.

- Kang S.M., et al. *Science*, 332, 951-954, 2011.
- Kley D. Tropospheric chemistry and transport. *Science* 276: 1043-1045, 1997.
- McIntosh D.H. y Thom A.S. *Meteorología básica*. Alhambra, Madrid, 1983.
- McKinlay A.F. y Diffey B.L. A reference action spectra for ultraviolet introduced erythema in human skin, *Comission Internationale de l'Eclairage (CIE)-J.*, (6) 17-22, 1987.
- Mohanakumar K. *Stratosphere Troposphere Interactions An Introduction*, Springer, ISBN: 978-1-4020-8216-0. 2008.
- NRC/CGER. *Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*. National Academy Press, Washington, 1991.
- Platt, U. Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases. *Phys. Chem.* (1) 5409-5415, 1999.
- Platt U. y Stutz J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications*. Ed. Springer. 2008.
- Seinfeld J.H. y Pandis S.N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition. 2006.
- Son S.W., Tandon N.F., Polvani L.M. y Waugh D.W. Ozone hole and Southern Hemisphere climate change, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L15705, 2009.
- Thekaekara M.P. y Drummond A.J. Standard values for the solar constant and its spectral components. *Nac. Phys. Sci.* (229), 1971.
- Thielmann A. Sensitivity of ozone production derived from field measurements in the Po basin. Ph.D. Thesis, ETHZ, Zurich, 2000
- Thompson D.W.J. y Solomon S. Interpretation of recent Southern Hemisphere climate change, *Science*, 296, 895-899. 2002.
- Thompson D.W.J., Wallace J.M. y Hegerl G.C. Annular modes in the extratropical circulation. Part II: Trends, *J. Clim.*, 13, 1018-1036, 2000.

UNEP, Environmental effects of ozone depletion and its interactions with climate change: 2006 Assessment, United Nations Environment Programme, 2006.

Wagner V., von Glasow R., Fischer H. y Crutzen P.J. Are CH₂O measurements in the marine boundary layer suitable for testing the current understanding of CH₄ photooxidation?: A model study. J. Geophys. Res. 107 (D3): ACH 3 1-14, 2002.

Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press, San Diego, 1988.

World Meteorological Organization (WMO) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 52, 2010.

Capítulo 2

Sensado remoto atmosférico

2.1 Introducción

El estudio de la atmósfera y los procesos químicos que en ella ocurren, requiere de un monitoreo sistemático empleando instrumentos y técnicas específicas. Idealmente, las técnicas de detección remota deben cumplir ciertos requisitos básicos:

- a) Tener una apropiada *sensibilidad* para medir concentraciones del orden de partes por millón (ppm), partes de billón (ppb) o aún menores.
- b) Poseer alta *selectividad* para distinguir diferentes compuestos en una mezcla.
- c) Tener una adecuada *resolución temporal* para efectuar estudios sobre la evolución diaria de los gases analizados.
- d) Ser lo suficientemente *portables* como para poder realizar campañas de medición en diferentes sitios, sin demasiados problemas de logística.

Se entiende por “*sensado remoto*”, la obtención de información de un objeto sin tener contacto con éste. Dicha información se obtiene a partir de observaciones de las variaciones que el objeto produce en el campo físico que lo rodea, ya sea gravitacional, electromagnético, térmico, etc. (Elachi, 1987).

La medición remota surge debido a que muchos fenómenos no pueden ser estudiados in situ (fig. 2.1), ya sea por su distancia (mediciones astrofísicas), peligrosidad o difícil acceso (fumarolas volcánicas, chimeneas industriales, diagnóstico médico, etc.)

Cuando la medida proviene de la interacción del sistema con una fuente natural (el Sol, la Luna o las estrellas) se le da el nombre de *detección pasiva*, contrariamente a la llamada *detección activa*, en cuyo caso la fuente de radiación es artificial (lámpara, láser, LED).



Figura 2.1: Técnicas analíticas clásicas vs. sensado remoto (Jiménez, 2004)

2.2 Técnicas de monitoreo atmosférico

En las últimas décadas, gracias a los avances científicos logrados en física, química, óptica, electrónica, informática, entre otras áreas, se han desarrollado una gran variedad de técnicas de monitoreo atmosférico que pueden clasificarse según las siguientes categorías (Calvo Pérez, 2008):

- Muestreo pasivo.
- Muestreo activo
- Analizadores automáticos
- Biosensores
- Sensores remotos

A continuación se realizará una breve mención de las diferentes técnicas, describiendo con más detalle aquellas relacionadas directamente con la tesis.

2.2.1 Sistemas de muestreo pasivos

Los sistemas de muestreo pasivos son dispositivos - generalmente con forma de tubo o disco - que colectan un contaminante específico por medio de su *adsorción*¹ y *absorción*² en un

¹Adsorción: proceso físico o químico por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.

²Absorción: proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase.

sustrato químico. Luego de su exposición durante un apropiado lapso de tiempo, la muestra regresa al laboratorio donde se efectúa la *desorción*³ del contaminante (Martinez y Romieu, 1997). La toma de muestras no requiere de un aporte energético externo ya que el muestreo se basa en la difusión natural de los gases en estudio. Las principales ventajas de este método son su simplicidad y bajo costo; sin embargo, el tiempo de resolución es limitado y sólo puede proveer información de concentraciones promedio de contaminantes.

2.2.2 Sistemas de muestreo activos

Los dispositivos que realizan muestreo activo, a diferencia de los pasivos, requieren energía eléctrica para bombear aire (usando una bomba de aspiración) a través de un reactivo químico específico o bien hacia un medio físico de recolección. Aunque más caros y complejos que los pasivos, estos sistemas son relativamente fáciles de operar, confiables y proporcionan valiosa información para deducir tendencias a largo plazo.

2.2.3 Analizadores automáticos

A pesar de las ventajas mencionadas de los sistemas de muestreo pasivos y activos, existen aplicaciones donde la respuesta del instrumento debe ser más rápida, del orden de horas o minutos. Para abordar este inconveniente se emplean analizadores automáticos, los cuales se basan en la utilización de alguna propiedad física o química de la sustancia en estudio, que puede ser detectada y cuantificada de forma continua generalmente mediante el uso de métodos óptico-electrónicos.

La muestra de aire se introduce a una cámara de reacción donde - ya sea por una propiedad óptica del gas o por una reacción química que produzca quimiluminiscencia o luz fluorescente - se mide radiación electromagnética por medio de detectores apropiados que producen una señal eléctrica proporcional a la concentración del contaminante muestreado. Como desventaja, estos instrumentos son muy costosos y complejos de operar, además de ser susceptibles a mayores problemas técnicos en comparación con los muestreadores mencionados previamente.

³Desorción: proceso contrario a la adsorción. Eliminación de materia desde un medio adsorbente, usualmente para recuperar material.

2.2.4 Biosensores

El monitoreo mediante biosensores, también conocido como *biomonitorización*, es una técnica que consiste en observar la acción que produce un contaminante sobre algún ser vivo que sea sensible a él. Esta técnica cubre un extenso rango de sistemas de muestreo y análisis, todos ellos con un diferente grado de desarrollo.

2.2.5 Sensores remotos

Los sensores remotos son sistemas que permiten obtener mediciones de diferentes componentes atmosféricos (gases y partículas) a lo largo de una trayectoria específica en la atmósfera (normalmente mayor a 100 m). El abanico de aplicaciones es muy amplio; pueden utilizarse para realizar estudios de contaminación en las cercanías de ciertas fuentes de emisión (chimeneas industriales, volcanes, etc.), mediciones de contaminantes gaseosos atmosféricos (tanto a nivel troposférico como estratosférico) en trayectorias verticales, horizontales o multi-ángulo. Ejemplos de estos últimos son los instrumentos zenith-sky DOAS, direct sun DOAS, Max-DOAS y los sistemas LIDAR, entre otros. Según la fuente que origina la radiación (el Sol, la Luna, un haz láser, una lámpara patrón, etc.) podemos clasificar los instrumentos de sensado remoto en pasivos (fuente natural) y activos (fuente artificial). Estos instrumentos pueden a su vez estar localizados a nivel de superficie (ground-based) o bien, montados en aviones, globos o satélites.

La División LIDAR, perteneciente al Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CEILAP, UNIDEF (CITEDEF-CONICET), ubicada en Villa Martelli, provincia de Buenos Aires (34° 33' S, 58° 30' O, 20 m snm) - donde el doctorando lleva a cabo sus investigaciones - viene realizando desde hace más de 20 años estudios vinculados a la contaminación atmosférica, la capa de ozono, la radiación UV, entre otros temas, empleando un conjunto de instrumentos de monitoreo remoto. A continuación haremos una breve mención de dichos sistemas, poniendo mayor énfasis en aquellos empleados en esta tesis.

2.2.5.1 Sensores remotos pasivos

Como se mencionó previamente, los sensores pasivos no emiten señales a la atmósfera, sino que procesan la información contenida en la radiación que reciben. La División LIDAR posee una serie de instrumentos pasivos (tabla 2.1) entre los cuales podemos mencionar: radiómetros UV-B y UV-A, piranómetros, pirgeómetro, radiómetro multicanal GUV, una red

de fotómetros solares (administrados por NASA) y dos espectroradiómetros (que fueron empleados para desarrollar los sistemas DOAS). Además, nuestro laboratorio cuenta con la presencia de instrumental de otros países: un instrumento SAOZ (de origen Francés) y un espectrofotómetro Brewer (de origen Brasileño).

Tabla 2.1. Descripción de los instrumentos de sensado remoto pasivos que posee la división LIDAR en sus dos sitios de medición (sede Villa Martelli, Buenos Aires y sede Río Gallegos, Santa Cruz). Actualmente la división cuenta con dos sitios más de sensado, localizados en Comodoro Rivadavia y en Bariloche.

Instrumentos	Modelo & Fábrica	Rango Espectral
Radiómetro UV multicanal	GUV-541 (Biospherical Instruments Inc.)	Cinco canales: 305, 313, 320, 340 y 380 nm (ancho espectral 10 nm FWHM)
Radiómetros UV-A	UVA-1 (YES) y UV-A (modelo MS-210A, EKO)	320 – 400 nm
Radiómetros UV-B eritémicos	UV-B1 (YES) y UV-B (modelo MS-210D, EKO)	280 – 320 nm
Piranómetro	CM11 (Kipp & Zonen Holland)	305 - 2800 nm
Pirgeómetro	Eppley Laboratory (modelo PIR)	4 - 50 μm
Fotómetros solar	CIMEL (red AERONET)	1200, 940, 870, 670, 500, 440, 380, 340 nm
Espectrofotómetro Brewer	Brewer MK IV SN-124 (INPE, Brasil)	290-325 nm (resol. 0,5 nm)
Espectrómetro SAOZ	SAOZ-1024 (Service d'Aéronomie)	300-600 nm (resol. 1 nm)
Espectroradiómetros	HR4000 y QE65000, (Ocean Optics)	200-650 nm (resol. 1 nm)

Los radiómetros están compuestos por una óptica de entrada (generalmente un domo difusor de teflón con respuesta angular proporcional al coseno del ángulo cenital), un elemento para seleccionar el rango de longitudes de onda (filtro interferencial de banda angosta o moderada)

y un elemento fotosensible para detectar la señal lumínica y convertirla en electrones. Según la Organización Mundial de Meteorología (WMO, World Meteorological Organization) estos instrumentos pueden clasificarse de acuerdo al rango espectral que sensan en:

Radiómetros de banda ancha (broadband): se caracterizan por integrar la radiación solar que llega al sensor, en un rango espectral de varias decenas de nanómetros (Seckmeyer et al., 2005). Ejemplos de este tipo de instrumentos son los radiómetros UV-A y UVB, los piranómetros y los pirgeómetros.

Radiómetros multicanal de banda angosta (narrowband): efectúan mediciones simultáneas a través de diferentes canales, cada uno centrado en una longitud de onda específica y con un ancho de banda generalmente del orden de 5 a 10 nm FWHM (Full Width at Half Maximum, anchura a media altura). El GUV-541 y el fotómetro solar, son dos ejemplos de este tipo de dispositivos. Típicamente los GUV están compuestos por un difusor de teflón o cuarzo, filtros interferenciales y detectores fotosensibles. Poseen cinco canales de medición centrados en: 305, 313, 320, 340 y 380 nm (Seckmeyer et al, 2010).

Los fotómetros solares (de marca CIMEL) que posee nuestro laboratorio pertenecen a la red mundial AERONET (AErosol RObotic NETwork) administrada por NASA (National Aeronautics and Space Administration), y se emplean para realizar monitoreos sistemáticos de las propiedades ópticas espectrales de los aerosoles presentes en la atmósfera. Se denomina “aerosol” a las partículas de un diámetro medio del orden de 0,01-100 μm , que se encuentran en suspensión en el aire formando mezclas con otros componentes atmosféricos, tanto en fase líquida como gaseosa. La distribución de tamaños, el índice de refracción y la higroscopía, son unas de las características más importantes de los aerosoles.

En general, el tipo de aerosoles y su distribución en el espacio y tiempo, depende de la ubicación geográfica, de las condiciones meteorológicas y de la circulación atmosférica en diferentes escalas. La composición química de los aerosoles afecta directamente la forma en que la atmósfera interactúa con la radiación solar, ya que alteran el índice de refracción global de la atmósfera. Algunos aerosoles son liberados directamente a la atmósfera (emisiones primarias) y otros son emitidos como gases que al reaccionar forman partículas (emisiones secundarias). Según la fuente que los genera podemos hablar de aerosoles naturales (cenizas volcánicas, tormentas de polvo, incendios forestales, etc.) y aerosoles de origen

antropogénicos, es decir, generados por la actividad humana (quema de biomasa, combustión de procesos industriales, combustión de motores de medios de transporte, etc.)

En la fig. 2.2 se pueden apreciar algunos de los instrumentos mencionados en la tabla 2.1, que se encuentran localizados en la estación de sensado de Río Gallegos (denominada CEILAP-RG).



Figura 2.2: Sensores pasivos instalados en la estación de monitoreo de Río Gallegos, Santa Cruz: radiómetro UV-A y UV-B, piranómetro, GUV 541 y un fotómetro solar CIMEL.

Espectrales: pueden detectar radiación solar con una resolución del orden de 1 nm o menor (Seckmeyer et al., 2001). En esta tesis se emplearon dos espectroradiómetros de la empresa Ocean Optics para construir los sistemas DOAS. Estos instrumentos pueden medir un rango espectral amplio (por ejemplo, 200-650 nm), y tomar un espectro completo con tiempos de integración mínimos del orden de microsegundos y tiempos máximos de aproximadamente 1 minuto o más. Otros ejemplos de instrumentos espectrales son: el sistema SAOZ, el espectrómetro EVA, el espectrofotómetro Dobson y el Brewer.

El *espectrómetro SAOZ* (Système d'Analyse par Observation Zénithale) perteneciente al *Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), France* (fig. 2.3), es uno de los sistemas de sensado remoto pasivo utilizados en esta tesis para analizar la variación estacional del contenido de NO₂ y O₃ atmosférico.



Figura 2.3: Instrumento SAOZ localizado en la estación de sensado remoto CEILAP-RG.

El instrumento consiste en un espectrómetro comercial Jobin-Yvon CP200 de campo plano, equipado con una red de difracción cóncava holográfica de 360 líneas/mm y un detector Hamamatsu (array de 1024 diodos) que permite sensar irradiancia espectral solar en el rango UV-Visible (300-600 nm). Posee una ranura de entrada de 50 μm de ancho y 2,5 mm de alto y una resolución espectral del orden de 1 nm FWHM. Se encuentra aislado de las inclemencias del tiempo por medio de un recipiente estanco que tiene una ventana de cuarzo por donde ingresa la luz proveniente del cenit, en un ángulo de visión (FOV, Field Of View) de 20° aproximadamente. El tiempo de exposición se ajusta automáticamente entre 0,1 seg y 60 seg, en orden de optimizar la relación señal/ruido. Fue desarrollado en la década del 80' por el Service d'Aéronomie para monitorear el contenido de O_3 estratosférico en regiones polares y subpolares. Parte de dichos instrumentos son empleados para estudiar la destrucción año a año del ozono antártico, analizar tendencias y validar mediciones satelitales de columna total de O_3 y NO_2 (GOME-2, SCIAMACHY, TOMS y OMI). De todas las estaciones pertenecientes a la red SAOZ sólo unas pocas se encuentran ubicadas en el hemisferio Sur.

El *instrumento EVA*, desarrollado por el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), España, consiste de un monocromador Jobin-Yvon que posee una red de difracción holográfica de 1200 líneas/mm (móvil) y un detector fotomultiplicador Hamamatsu R212. El espectrómetro tiene una longitud focal de 200 mm (configuración Czerny-Turner) y una rendija de 0,25mm, lo que proporciona una resolución espectral del orden de 1,25 nm

(suficiente para detectar estructuras de NO_2 y O_3). Opera en el rango UV-Visible y emplea la técnica DOAS para obtener las columnas totales del dióxido de nitrógeno y ozono, durante los crepúsculos. Los elementos ópticos y electrónicos se encuentran alojados en una caja estanca termostatzada, situada a la intemperie (fig. 2.4).

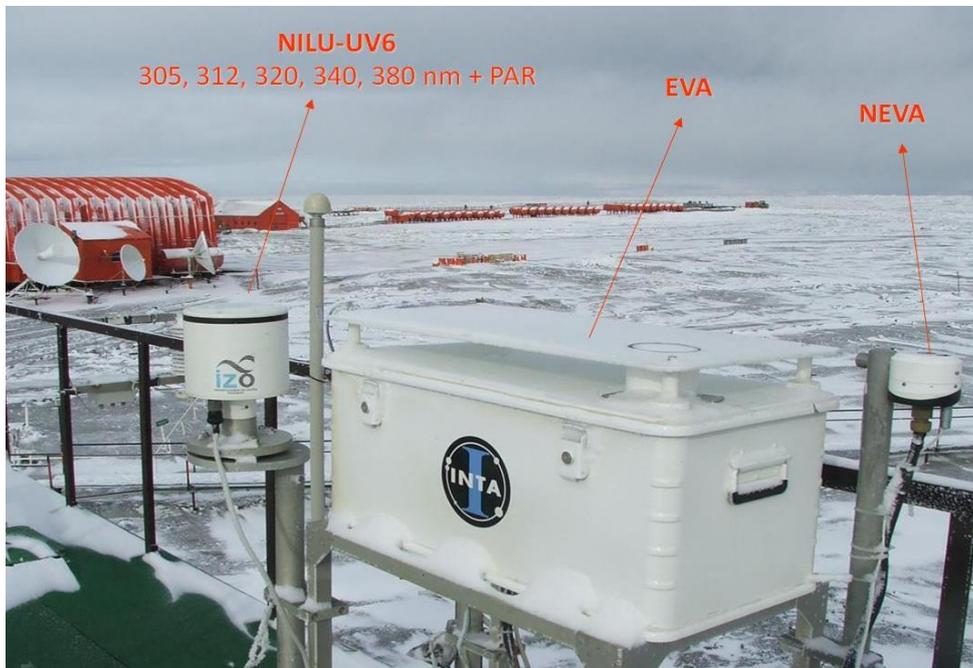


Figura 2.4: Instrumentos de sensado remoto pasivos instalados en el laboratorio científico de la Base Marambio ($64^{\circ} 14' \text{ S}$, $56^{\circ} 39' \text{ O}$), Isla Vicecomodoro Marambio, Mar del Weddell, Antártida. Se puede observar un instrumento NILU-UV6 (dispositivo similar al GUV541), un espectrómetro EVA y su versión más nueva, el espectrómetro NEVA.

Por medio de un espejo a 45° (y a través de una ventana de vidrio Pyrex en forma de domo), el instrumento EVA colecta luz solar para ser enviarla al monocromador. El barrido espectral se lleva a cabo por medio de un motor paso a paso (controlado por la CPU de la unidad de adquisición) que mueve la red de difracción $0,1 \text{ nm/step}$ (para una mayor descripción ver <http://www.spain.oracle-o3.org>). Los datos suministrados por estos instrumentos (SAOZ y EVA) fueron comparados con los provenientes del instrumento ERO-DOAS desarrollado por el tesista (ver capítulo 4). Los tres instrumentos determinan la concentración en columna vertical de gases traza a partir de luz solar dispersa (apuntando al cenit del lugar) durante el ocaso y el amanecer. Posteriormente, dicha información espectral es analizada por un algoritmo de inversión que implementa la técnica DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) (ver capítulo 3), para determinar la concentración en columna total de O_3 , NO_2 , vapor de agua y $\text{O}_2\text{-O}_2$ (dímero de oxígeno).

El *instrumento Brewer* consiste de un espectrofotómetro a prueba de agua y un sistema de seguimiento solar (suntracker). Este dispositivo realiza mediciones de radiación solar en el rango UV (286,5 a 363 nm) apuntando al Sol (Direct Sun, DS) o al cenit del lugar (Zenith Sky, ZS), con una resolución de 0,6 nm. A partir de estos espectros determina la concentración en columna total de ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2) y dióxido de azufre (SO_2). El espectrofotómetro Brewer es muy preciso y fiable, pudiendo trabajar de manera automática en un rango amplio de condiciones de temperatura y humedad; razón por la cual la WMO lo reconoce como un estándar para la medida de ozono atmosférico. La División LIDAR posee en la estación de sensado de Río Gallegos, un instrumento Brewer MK IV (Fig. 2.5) perteneciente al Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, Brasil).



Figura 2.5: Espectrofotómetro Brewer MK IV, instalado en la estación CEILAP-RG.

2.2.5.2 Sensores remotos activos

Este tipo de sistemas emplean fuentes artificiales (láseres, lámparas, ondas milimétricas, LEDs, etc.) para emitir a la atmósfera radiación electromagnética en el rango UV, VIS o IR - en dirección vertical, horizontal o en múltiples ángulos. Dicha radiación interactúa con moléculas y partículas que encuentran en su trayectoria, y mediante ciertos elementos ópticos y sensores ultrasensibles, se recolecta la señal lumínica que resulta de la interacción radiación/materia, para luego ser analizada mediante un algoritmo computacional apropiado. Dentro de esta clasificación encontramos a los sistemas LIDAR y los DOAS activos. Cabe

señalar que nuestro laboratorio cuenta con varios sistemas LIDAR, los cuales son utilizados para diferentes aplicaciones. La técnica LIDAR (**L**ight **D**etection **A**nd **R**anging) permite, por ejemplo, determinar el contenido de *ozono estratosférico* entre los 15 y 45 km, caracterizar los *aerosoles troposféricos* y observar la concentración de *vapor de agua* discriminada en altura, entre otras aplicaciones.

Desde sus comienzos en la década del '70 y gracias a la sinergia y complementariedad con instrumentos pasivos, los sistemas LIDAR fueron utilizados para sondear la atmósfera y estudiar su dinámica. El principio básico de estos sistemas consiste en excitar la atmósfera con pulsos láser (en nuestro caso emitidos en dirección vertical) para luego detectar los fotones retrodispersados (en la misma dirección pero sentido contrario) por medio de telescopios. Los fotones colectados son conducidos hacia detectores especiales (fotomultiplicadores - PMT- y fotodiodos de avalancha - APD) que transforman la señal lumínica en electrones que finalmente son convertidos a números binarios (digitalización) por un sistema combinado de fotoconteo y fotocorriente Licel (Otero et al., 2011), para luego ser almacenados y procesados en una PC.

2.3 Técnicas espectroscópicas para medir gases trazas atmosféricos

La espectroscopía, conocida desde los inicios de la ciencia moderna, ha servido para identificar la composición de una fuente radiante (como el Sol y las estrellas), cuantificar la concentración de sustancias que interactúan con la radiación a lo largo de una trayectoria, estudiar procesos físicos como la emisión, absorción y dispersión de radiación electromagnética, etc. Desde la segunda década del siglo XX, se han empleado técnicas espectroscópicas para monitoreo remoto de ciertos gases, siendo el espectrofotómetro Dobson uno de los primeros instrumentos desarrollados para estudiar el ozono estratosférico. Le siguieron otros investigadores - Noxon (1979), Platt (1979), Perner (1979), Millán (1980), entre otros - que aplicaron y crearon diversas técnicas e instrumentos con los que se han podido sondear los ambientes más inaccesibles, incluso extraterrestres.

Existe una gran variedad de técnicas de medición de gases traza dentro de las cuales podemos mencionar: a) cromatografía gaseosa, b) espectroscopia óptica, c) quimioluminiscencia, d) detección fotoacústica, e) técnicas electroquímicas, etc. De todas estas técnicas solamente haremos mención de la b), por ser la empleada en esta tesis.

Entre los dispositivos capaces de analizar el espectro de la radiación electromagnética se encuentran los **espectroradiómetros**, **espectrofotómetros** o **espectrómetros**, los cuales generan señales cuantificables a partir de la radiación capturada. Existen varias configuraciones de estos instrumentos pero básicamente están constituidos por un sistema de separación de la radiación incidente (mediante prismas, redes de difracción, etc.), un conjunto de elementos ópticos (lentes, espejos, ranuras, polarizadores) y dispositivos de detección/conversión (semiconductor, CCD, tubo fotomultiplicador, etc.), que transforman la señal óptica en señal eléctrica para su posterior procesamiento.

La información obtenida del procesamiento de los espectros adquiridos con un espectrómetro, por ejemplo, permite derivar conclusiones directas referentes a los procesos ocurridos sobre la radiación emitida por una fuente, en su trayectoria hacia el detector. Los primeros instrumentos que realizaron mediciones remotas de gases atmosféricos empleaban *fotometría de absorción diferencial*, esto es, seleccionaban una región del espectro de absorción (de la especie en estudio) fuertemente estructurada y aplicaban la ley de transferencia radiativa en dos longitudes de onda cercanas dentro de ese rango. Esta técnica, en el ultravioleta cercano (310-340 nm), fue empleada por el Físico y Meteorólogo Británico Gordon Miller Bourne Dobson (Dobson y Harrison 1926) para medir el ozono utilizando el espectrómetro en modo fotométrico, es decir, incorporando máscaras para registrar únicamente las longitudes de onda de interés (Komhyr W.D. 1980) e introduciendo una tercera longitud de onda cuya función consistía en eliminar la influencia de los aerosoles en las mediciones efectuadas, reduciendo significativamente los errores.

El *espectrofotómetro Dobson* fue reconocido entre la comunidad científica de los 50's como el instrumento más fiable para medir ozono. Aceptado por la Organización Mundial de Meteorológica (World Meteorological Organization, WMO) como el instrumento estándar para la medida de este gas. Continúa operativa en la actualidad, una red de monitoreo mundial basada en dichos instrumentos, la cual ha registrado la serie de datos más valiosa sobre el ozono. En la década de los 80's Canadá desarrolló un instrumento automático basado también en el mismo principio, que exigía muy poca atención de los operadores. Fue comercializado con el nombre de **Brewer** con la intención de ir sustituyendo progresivamente la red de instrumentos Dobson. En la actualidad, la **red GO₃OS** (Global Ozone Observing System) consta de unos 140 instrumentos, de los cuales 45 son Dobson y 50 Brewer.

2.3.1 Espectroscopía de absorción óptica diferencial

En los últimos años se han identificado más de 200 reacciones de interés para el equilibrio del ozono en la estratosfera, surgiendo la necesidad de observar ciertas moléculas y radicales químicos cuya densidad total en la atmósfera es - en algunos casos - hasta 6 órdenes de magnitud inferior al propio ozono, pero que juegan un papel determinante en el equilibrio de la capa y en su posterior evolución. Aunque la contribución de los instrumentos Dobson y Brewer al estudio de la estratosfera es de suma importancia, dichos equipos son pesados, costosos, y su uso es - en general - complejo y limitado por las condiciones meteorológicas.

Una alternativa muy eficaz para la determinación de algunas especies, es la *espectroscopía de absorción diferencial* en el visible y ultravioleta cercano, empleando la radiación difusa proveniente del cenit de lugar, durante los crepúsculos (zenith sky DOAS, en inglés). La técnica denominada DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), permite medir de manera simultánea la concentración de diferentes especies químicas, bajo un amplio rango de condiciones meteorológicas. Una de las principales dificultades de esta técnica radica en que las absorciones de los gases bajo análisis no representan más de unas décimas por ciento de la señal observada. La técnica se basa en el procesamiento de espectros solares en el rango UV-visible, donde existen moléculas o radicales químicos con transiciones electrónicas que se traducen en absorciones muy variables con la longitud de onda. Generalmente, los espectros de absorción de varias moléculas se encuentran superpuestos en la región espectral en la que se realiza la medida (fig. 2.6), de manera que el algoritmo de procesamiento debe contemplar todas las posibles contribuciones a la absorción observada, además de otros fenómenos como las dispersiones (scattering) Rayleigh, Mie y Raman (efecto RING), los cuales varían suavemente con la longitud de onda.

Una de las primeras mediciones empleando instrumentos basados en este principio fueron realizadas por el Instituto Max Planck en Mainz, Alemania, utilizando espectrómetros de barrido para medir contaminantes atmosféricos (Platt y Perner, 1979). A su vez, la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) realizaba los primeros estudios de la variación estacional del NO₂ estratosférico (Noxon, 1979). En 1982 el NIWA (National Institute of Water and Atmospheric Research) pone en marcha un instrumento de sensado que continúa funcionando en la actualidad, y en 1988 el CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) presenta los resultados obtenidos en la base antártica Dumont

D'Urville, con un instrumento que tenía un arreglo de diodos como detector (Pommereau y Goutail, 1988). Desde entonces se han ido sumando nuevos equipos e investigadores, extendiéndose el empleo de esta técnica a la observación de otras especies, como el dióxido de cloro, OCIO (Solomon et al., 1990; Perner et al., 1991), el óxido de bromo, BrO (Fish y Jones, 1995), etc. (Gil et al, 1997)

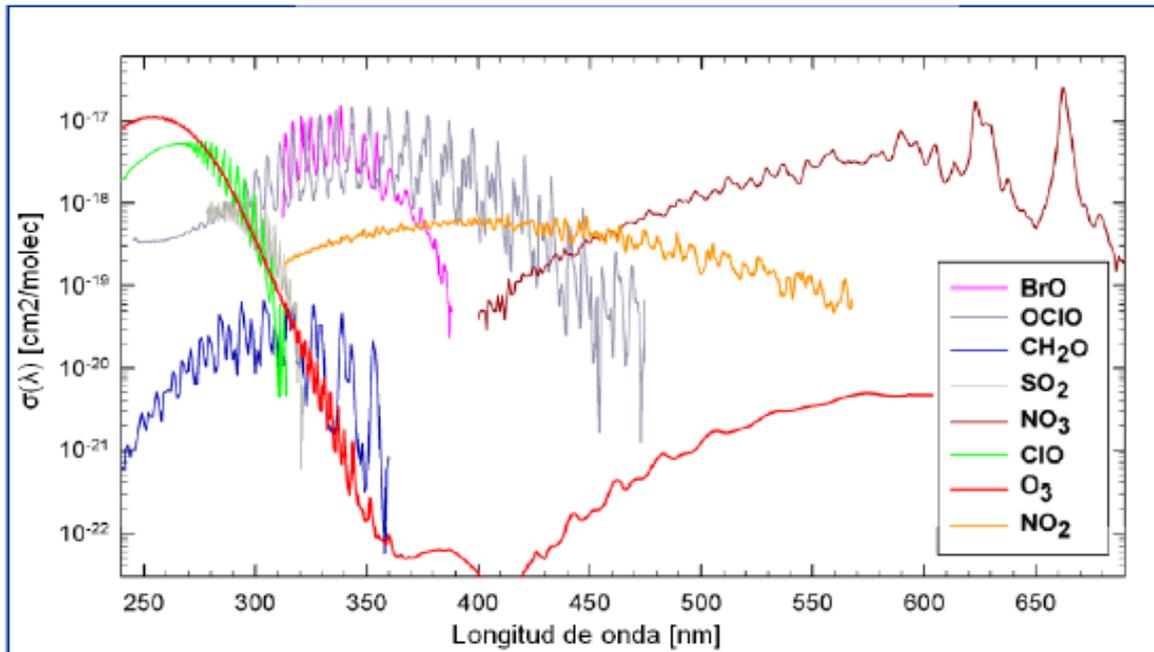


Figura 2.6: Secciones eficaces de BrO, OCIO, NO₂ y O₃. El vapor de agua (no representado en la figura) y el dímero del oxígeno molecular (O₂-O₂) absorben en el visible y deben tenerse en cuenta en el proceso de análisis. (Platt y Stutz, 2008)

Los errores cometidos en la determinación de la concentración del ozono estratosférico empleando la técnica DOAS, son ligeramente más grandes que los producidos por los instrumentos Dobson y Brewer. Sin embargo, los sistemas DOAS tienen la gran ventaja de medir incluso con el Sol bajo el horizonte (ángulos cenitales > 90°), característica especialmente importante en regiones polares y subpolares, concretamente en el cinturón formado por latitudes comprendidas entre 60° y 70°. En estas regiones pueden realizarse observaciones en invierno cuando los sensores UV no reciben radiación suficiente para medir.

El principio DOAS puede ser aplicado en distintas configuraciones experimentales, en las cuales puede variar la fuente de radiación electromagnética, la geometría de observación (diferentes masas de aire), las especies químicas en estudio, la ventana espectral de análisis,

etc. Podemos entonces clasificar los sistemas DOAS según el origen de la radiación procesada en: **activos**, cuando la fuente es artificial, o **pasivos**, cuando la radiación proviene del Sol, la Luna o las estrellas.

2.3.2 DOAS activos

Los instrumentos DOAS activos emplean fuentes artificiales de radiación electromagnética con escasa estructura espectral (ej. lámparas de Xe, láser de distinto tipo, LED de alta intensidad, etc.) que emiten en un cierto rango del espectro (UV, VIS o IR). Por medio de elementos ópticos específicos (espejos retro-reflectores, prismas, telescopios, etc.) la radiación generada por la fuente es enviada a la atmósfera - donde recorre una trayectoria bien definida (horizontal u oblicua) - y recolectada (luego de interactuar con las partículas y gases atmosféricos que encuentra en su camino) por medio de un detector apropiado (espectrómetro). Debido a las bajas concentraciones de los gases trazas atmosféricos, es necesario que la radiación atraviese una importante cantidad de masa de aire, o sea, que el camino óptico sea lo suficientemente largo (varios km) como para que la absorción gaseosa se vea incrementada y pueda ser detectada.

Entre los gases traza que pueden observarse usando las distintas configuraciones, podemos mencionar: OH, HO₂, HONO, HCHO, (CHO)₂, O₃, NO₂, NO₃, ClO, OClO, IO, OIO, I₂, y BrO. La concentración de dichas especies se obtiene aplicando una variante de la ley de Lambert-Beer (ver Capítulo 3). Una de las posibles configuraciones que pueden adoptar dichos instrumentos es conocida con el nombre de DOAS de camino óptico largo (**Long Path DOAS** o LP DOAS) y se basa simplemente en la utilización de una fuente de radiación y un detector, dispuestos co-linealmente y separados una distancia apropiada (fig. 2.7).

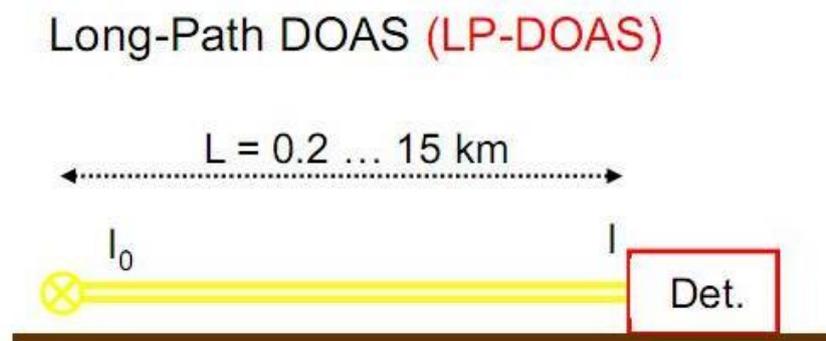


Figura 2.7: Configuración Long-Path DOAS. (Adaptado de Platt and Stutz, 2008)

En aplicaciones donde se requiere detección de gases en volúmenes de aire más pequeños, con alta sensibilidad, se emplea la configuración **Folded-Path DOAS** (Ritz et al., 1992). Debido a que la luz puede atravesar una celda de múltiple reflexión cientos de veces, es posible lograr un gran camino óptico en pequeños volúmenes de aire (fig. 2.8).

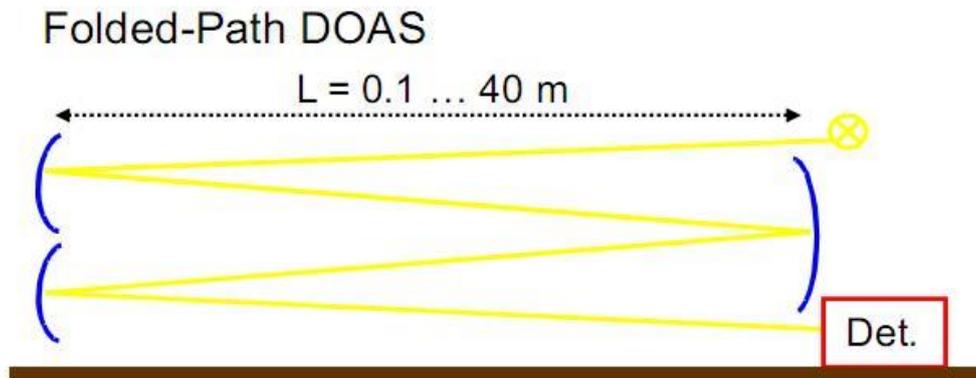


Figura 2.8: Configuración Folded-Path DOAS. (Adaptado de Platt and Stutz, 2008)

Otra configuración posible es aquella conocida con el nombre de **Tomographic DOAS** (DOAS tomográfico) (fig. 2.9), en la cual se emplean múltiples fuentes de radiación y múltiples retro-reflectores para determinar la concentración de gases traza en dos dimensiones (Axelsson et al., 1990).

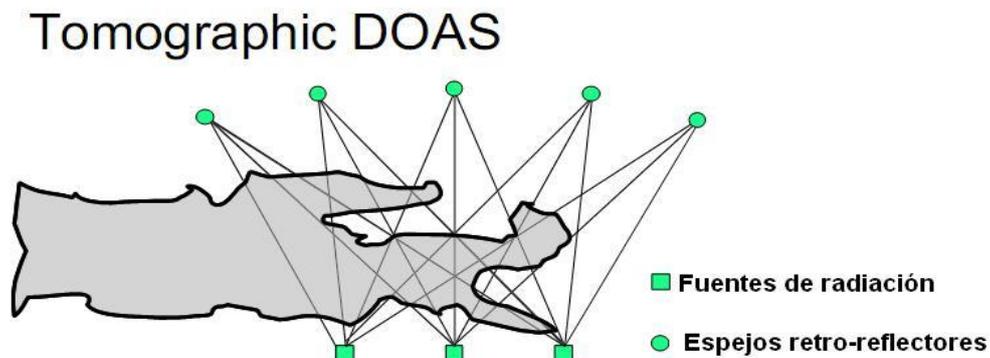


Figura 2.9: Configuración Tomographic DOAS. (Adaptado de Platt and Stutz, 2008)

Si los espejos retro reflectores se disponen en forma vertical, se puede obtener información discriminada en altura dentro de la capa límite atmosférica (fig. 2.10).

Vertical Profiling LP - DOAS



Figura 2.10: Configuración vertical profiling LP-DOAS, para obtener perfiles verticales usando retro-reflectores ubicados en sentido vertical. (Adaptado de Platt and Stutz, 2008)

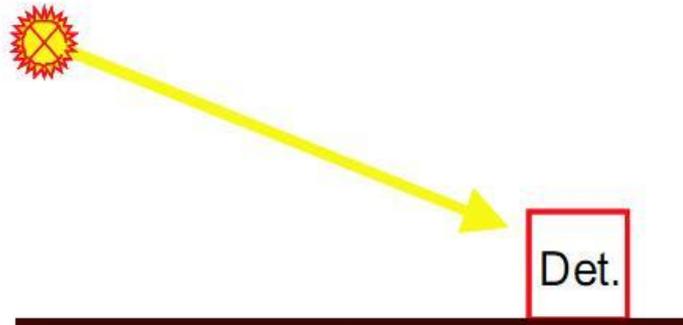
2.3.3 DOAS pasivos

Los sistemas DOAS de tipo pasivos se basan en el análisis de la radiación electromagnética proveniente de una fuente natural, principalmente el Sol, aunque también es factible utilizar la Luna o las estrellas. En estos dos últimos casos las mediciones se efectúan apuntando en dirección a la fuente (haz directo), ya que sólo una muy pequeña cantidad de radiación llega a la superficie terrestre. Si la fuente es el Sol se pueden realizar mediciones tanto de radiación directa como difusa. En la fig. 2.11 se presentan las distintas configuraciones que los sistemas DOAS pasivos pueden adoptar.

Dentro del abanico de posibilidades encontramos:

- a) Dispositivos que miden apuntando directamente al Sol (Direct Sun), ya sea desde la superficie terrestre o a distintas alturas empleando globos,
- b) Sistemas de monitoreo localizados en satélites, que sensan remotamente usando diversas geometrías (Ocultación, Limbo o Nadir),
- c) Dispositivos que determinan la concentración de gases traza estratosféricos empleando DOAS cenital (técnica aplicada en esta tesis),
- d) Instrumentos que realizan observaciones simultáneas en diferentes ángulos posibilitando visualización en 2D de plumas de contaminación (Imaging DOAS),
- e) Sistemas Max-DOAS, con los cuales se obtienen perfiles troposféricos de concentración gaseosa gracias a mediciones en múltiples ángulos de elevación,
- f) Dispositivo AMAX-DOAS, una variante aérea del MAX-DOAS, la cual permite realizar mediciones por encima y por debajo de la línea de vuelo de un avión.

Direct Sunlight DOAS



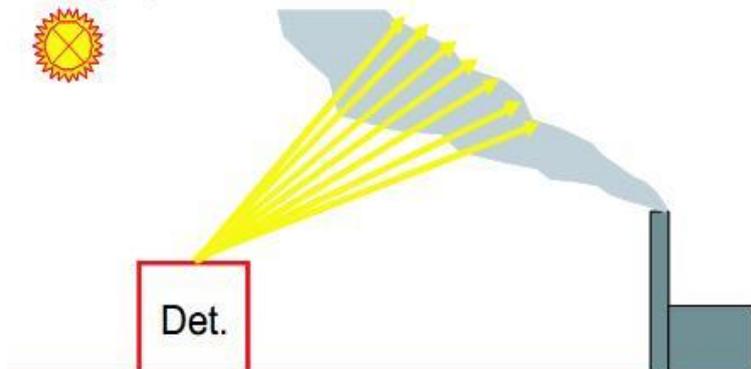
Balloon Borne (direct sunlight) DOAS



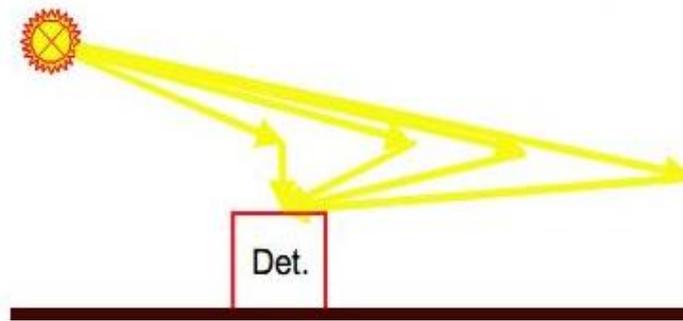
Zenith Scattered Light (ZSL - DOAS)



Imaging DOAS



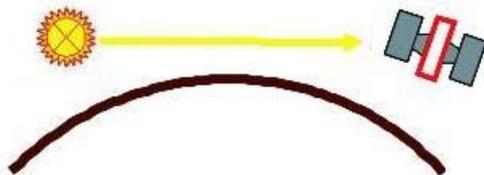
Multi - Axis DOAS (MAX - DOAS)



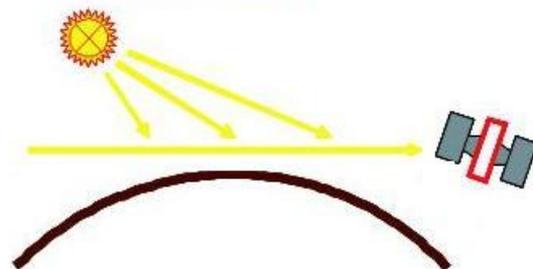
Airborne Multi - Axis DOAS (AMAX - DOAS)



Satellite - Borne DOAS (Occultation)



(Limb Geometry)



(Nadir Geometry)

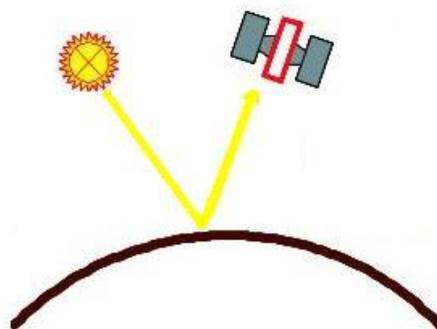


Figura 2.11: Diferentes configuraciones de instrumentos DOAS pasivos empleados en una gran variedad de aplicaciones. Podemos distinguir las mediciones de sol directo y las de

radiación difusa, como así también las realizadas desde el espacio o el aire, y las obtenidas desde la superficie terrestre (ground-based). (Adaptado de Platt y Stutz, 2008)

A diferencia de las fuentes artificiales, el Sol emite un espectro altamente estructurado debido a la absorción de diferentes elementos propios de la fotosfera solar. El espectro solar posee líneas de absorción, conocidas con el nombre de líneas de Fraunhofer, que deben ser removidas para poder detectar absorciones gaseosas de la atmósfera terrestre, las cuales son mucho más débiles (de un orden de magnitud menor que las propias del Sol). Uno de los desafíos más grandes en la interpretación de las mediciones con sistemas DOAS pasivos es la determinación de la longitud del camino óptico, información esencial para convertir las columnas inclinadas (SCDs, Slant Column Densities) a columnas verticales (VCDs, Vertical Column Densities). En el siguiente capítulo se describirá en profundidad la técnica y los algoritmos implementados para determinar la evolución diaria y estacional de diferentes gases traza atmosféricos.

2.4 Referencias

Axelsson H., Galle B., Gustavsson K., Regnarsson P. y Rudin M. A transmitting/receiving telescope for DOAS-measurements using retroreflector technique. In: Digest of topical meeting on optical remote sensing of the atmosphere. OSA 4, 641–644, 1990.

Calvo Pérez, D. Técnicas Instrumentales en Química. Medida en inmisión de la contaminación atmosférica. Editorial UNED, 2008.

Dobson G.M.B. y Harrison D.N. Measurements of the amount of ozone in the earth atmosphere and its relationship to other geophysical conditions. Proc. Roy. Soc. Lond., 1926.

Elachi C. Introduction to Physics and Techniques of Remote Sensing. Ed. John Wiley & Sons. New York, 1987.

Fish D.J., y Jones R.L. Rotational Raman scattering and ring effect in zenith sky spectra. Geophys. Res. Lett, 122, N° 7, 814, 1995.

Gil M., Yela M., Rodriguez S. y Puentedura O. Contribución de la espectroscopia de absorción diferencial al estudio de la estratosfera terrestre. Física de la Tierra, 9, 123-50, 1997.

Jiménez R. Tesis Doctoral: Development and Application of UV-Visible and Mid-IR Differential Absorption Spectroscopy Techniques for Pollutant Trace Gas Monitoring. Lausanne, EPFL, 2004.

Komhyr W.D. Operations Handbook-Ozone observations with a Dobson Spectrophotometer. Prepared for the WMO, 1980.

Martínez, A.P. y Romieu I. Introducción al monitoreo atmosférico. Metepec: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, División de Salud y Ambiente, Organización Panamericana de la Salud, 1997.

Millán M. Remote Sensing of Air Pollutants. A study of some atmospheric scattering effects. Atmospheric Environment. 14, 1241-1253, 1980.

Noxon J.F., Whipple Jr. y Hyde R.S. Stratospheric NO₂. Observational Method and Behavior at Mid-Latitude. J. Geophys. Res. 84, 5047-5064, 1979.

Otero L., Ristori P., Pawelko E., Pallotta J., Quel E. Six-Year Evolution of Multiwavelength Lidar System at CEILAP. Opt. Pura Apl. 44, 13 – 18. 2011.

Perner D.T., et al. Ground-Based UV-Vis spectroscopy: diurnal OCIO profiles during January 1990 above Greenland. Geophys. Res. Lett, 18, 787-790, 1991.

Platt U. y Perner O. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. Geophys. Res. Lett. 6, 917, 1979.

Platt U. y Stutz J. Physics of earth and space environments. Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications. Ed. Springer, 2008.

Pommereau J.P. y Goutail F. Stratospheric O₃ and NO₂ observations at the southern polar circle in summer and fall 1988. Geophys. Res. Lett. 15, 895-897, 1988.

Ritz D., Hausmann M., Platt U. An improved open-path multireflection cell for the measurement of NO₂ and NO₃. In: Schiff, H.I., Platt, U. (eds.) Proceedings Europto series, Optical Methods in Atmospheric Chemistry, SPIE 1715, 200–211, 1992.

Seckmeyer G., et al. Instruments to measure solar ultraviolet radiation. Part 1: Spectral instruments, World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch Publication No. 125, WMO TD No. 1066, Geneva, Switzerland, 2001.

Seckmeyer G., et al. Instruments to measure solar ultraviolet radiation. Part 2: Broadband instrument measuring erythemally weighted solar irradiance, World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch Publication No. 164, WMO TD No. 1289, Geneva, Switzerland, 2005.

Seckmeyer G., et al. Instruments to measure solar ultraviolet irradiance. Part 3: Multi-channel filter instruments, World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch, Report No. 190, WMO TD No. 1537, 55 pp. Geneva, 2010.

Solomon S., Sanders R.W. y Millar H.L. Visible and Near-Ultraviolet Spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica. OCIO Diurnal Photochemistry and Implications for Ozone Destruction. *J. Geophys. Res.* 95, 13807- 13817, 1990.

Capítulo 3

Análisis Espectral

3.1 Ley de Lambert- Beer

La ley de Lambert-Beer, conocida también con el nombre de *Beer-Lambert-Bouguer (BLB)*, fue descubierta independientemente (y por caminos diferentes) por el Matemático y Astrónomo francés Pierre Bouguer (1729), el Filósofo y Matemático alemán Johann Heinrich Lambert (1760) y el Físico y Matemático alemán August Beer (1852). La ley establece que si un haz de luz monocromático (de longitud de onda λ) atraviesa un medio atenuante (fig. 3.1), su intensidad decaerá exponencialmente en función de la longitud del camino óptico (L) y del coeficiente de extinción propio de la sustancia:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)cL) \quad (3.1)$$

donde $I_0(\lambda)$ es la intensidad de la radiación emitida por una fuente, $I(\lambda)$ la intensidad luego de atravesar una capa de absorbente de espesor L [cm] y concentración c uniforme [moléculas/cm³], y $\sigma(\lambda)$ [cm²/moléculas] la sección eficaz de absorción (absorption cross section, en inglés) de la sustancia.

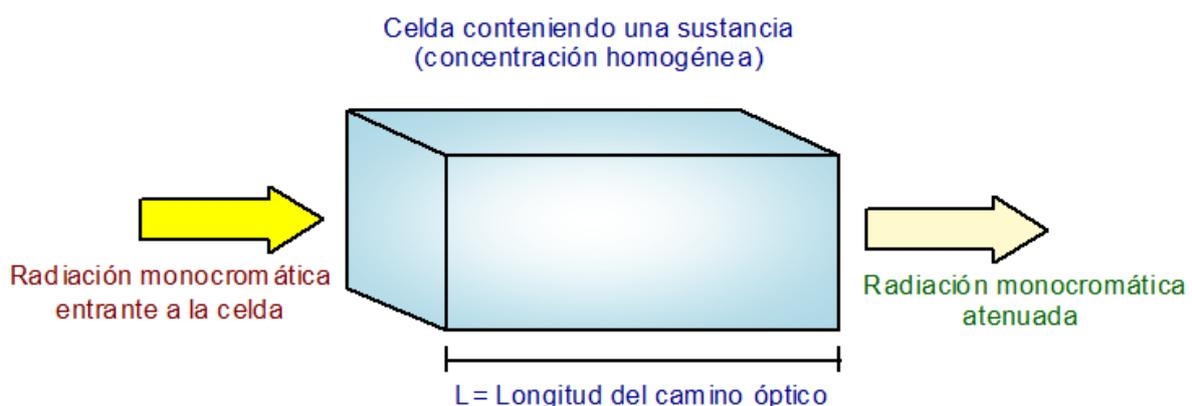


Figura 3.1: Absorción de un haz de radiación electromagnética monocromático que atraviesa una muestra de materia con una concentración c homogénea y una longitud L de camino óptico.

La sección eficaz de absorción representa la probabilidad de una molécula de absorber un fotón de una cierta longitud de onda. Es una propiedad característica de cada especie. El coeficiente de extinción $\epsilon(\lambda)$ es equivalente al producto $\sigma(\lambda) \times c$. Si se conocen las intensidades $I_0(\lambda)$ e $I(\lambda)$, además de la longitud del camino óptico L , puede calcularse la concentración promedio de la sustancia de la siguiente forma:

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

siendo $D(\lambda)$ la **densidad óptica** de la capa de absorbente. La ecuación 3.2 es la base de la mayoría de las aplicaciones de la espectroscopía de absorción realizadas en laboratorio, donde las intensidades $I(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ pueden ser determinadas midiendo el haz de radiación que atraviesa una celda, con y sin absorbente, respectivamente. Para aplicar la ley BLB al estudio de la atmósfera, se debe tener en cuenta la existencia de otros procesos de extinción además de la absorción gaseosa (fig. 3.2) (Platt y Stutz, 2008):

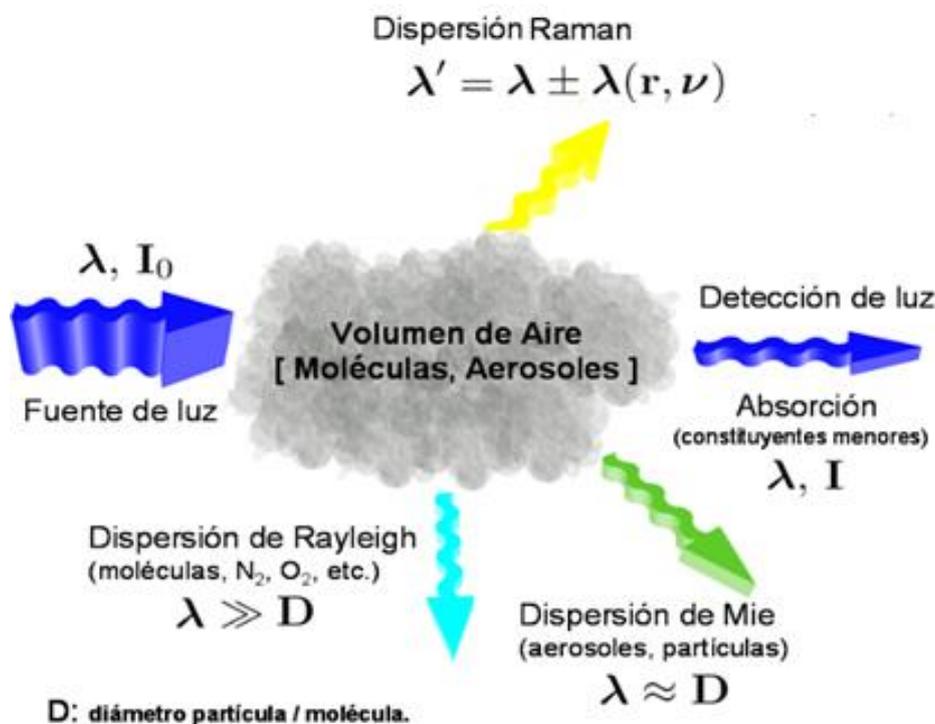


Figura 3.2: Fenómenos de absorción, dispersión y emisión, que contribuyen a la extinción de la radiación electromagnética de una fuente luminosa. (Fuentes et al., 2010).

Entre los fenómenos que ocasionan extinción de la radiación emitida por una fuente podemos mencionar:

- **Absorción:** la radiación es parcialmente absorbida y transformada en otro tipo de energía, como por ejemplo, calor.
- **Scattering elástico:** cambia la dirección de propagación de los fotones incidentes, pero no sus energías. La dispersión (scattering) puede deberse a las moléculas de aire (**scattering Rayleigh**) o a las partículas de aerosoles (**scattering Mie**).
- **Scattering inelástico:** cambia tanto la dirección de los fotones como sus energías (y por ende la frecuencia o longitud de onda del haz). La dispersión inelástica ocasionada por moléculas se conoce con el nombre de **scattering Raman**. Si la energía del fotón dispersado es menor que la del fotón incidente (es decir, se le transfiere energía a la molécula) el scattering se denomina *Stokes*. De manera similar, la energía puede ser transferida desde la molécula (excitada térmicamente) a los fotones; en este caso estaríamos ante la presencia de un scattering *anti-Stokes*.

Otras causas que contribuyen a la atenuación de un haz de radiación en su recorrido a través de la atmósfera son: la **transmisividad** de los componentes ópticos del sistema de sensado (espejos, redes de difracción, fibras ópticas, retro-reflectores) y la **turbidez o turbulencia** del medio (fig. 3.3).

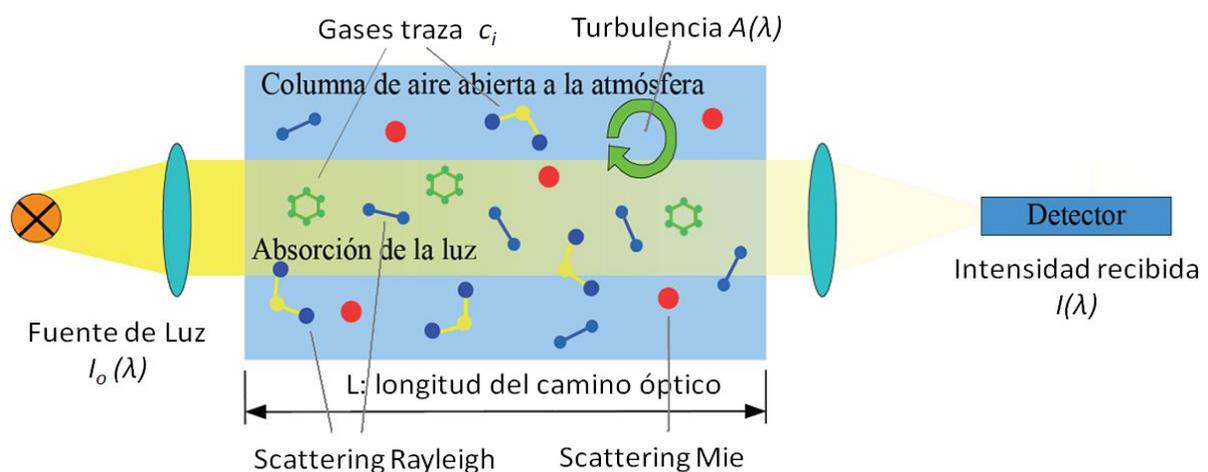


Figura 3.3: Interacción de un haz de luz monocromático con moléculas y partículas presentes en la atmósfera (Adaptado de Fuentes et al., 2010).

Cuando se realizan mediciones de gases traza en la atmósfera, la ecuación 3.1 debe ser modificada para incluir todos los procesos de extinción mencionados previamente, quedando:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma_i(\lambda)c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] A(\lambda) \quad (3.3)$$

siendo:

$\sum_i (\sigma_i(\lambda)c_i)$	Absorción de los gases traza presentes en diferentes concentraciones c_i y con secciones eficaces de absorción $\sigma_i(\lambda)$.
$\varepsilon_R(\lambda)$	Coefficiente de extinción Rayleigh: $\varepsilon_R = 0,008735 \cdot \lambda^{-4,08}$ (Lekner, 1978)
$\varepsilon_M(\lambda)$	Coefficiente de extinción Mie: $\varepsilon_M(\lambda) = \beta \lambda^{-\alpha}$ donde β es el coeficiente de turbidez de Ångström el cual puede variar desde 0.0 hasta 0.5 o aún más, y representa la cantidad de aerosoles presentes en la atmósfera en dirección vertical. La longitud de onda λ debe estar expresada en micrómetros y α es el exponente de Angström que puede variar desde 0 a 4 y está relacionado a la distribución de tamaño de las partículas. Un valor típico es $\alpha=1,3$. Valores grandes de α (cercanos a 4) corresponden a partículas pequeñas (del orden de las moléculas de aire) y valores pequeños, a partículas de grandes dimensiones.
$A(\lambda)$	Transmitancia de los componentes ópticos + efectos de turbulencia del medio

3.2 Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial

Ahora bien, si deseamos aplicar la ley de BLB al estudio de la atmósfera (múltiples absorbentes y dispersores) y empleamos el Sol como fuente de radiación, nos encontraremos con el inconveniente adicional de no conocer la verdadera intensidad $I_0(\lambda)$ que se recibiría en ausencia de moléculas y partículas atmosféricas, es decir, la intensidad a tope de atmósfera. Para solucionar este inconveniente se desarrolló la Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial (DOAS, Differential Optical Absorption Spectroscopy), la cual aprovecha el hecho de que tanto la extinción ocasionada por la presencia de aerosoles, como el fenómeno de turbulencia y muchas de las absorciones gaseosas, presentan características espectrales que varían suavemente con la longitud de onda (broad-band). Por el contrario, otros gases (los cuales serán objeto de nuestro estudio) exhiben estructuras de absorción muy angostas

(narrow-band). La técnica DOAS se basa en la separación de las estructuras espectrales de variación lenta de aquellas que varían rápidamente, en función de la ventana espectral de análisis. Las estructuras de absorción angostas son las que contienen la información deseada. Las secciones eficaces de absorción de los distintos gases en estudio, pueden desagregarse en sus dos componentes, uno de variación suave y otro de variación rápida:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (3.4)$$

donde $\sigma_i(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción de una especie dada, $\sigma_{i0}(\lambda)$ representa las variaciones lentas y $\sigma'_i(\lambda)$ las variaciones rápidas. Realizando un ajuste polinómico de orden $n=4$ (o mayor) a la sección eficaz de absorción, se obtiene la componente de variación lenta, y restando ambas se determina la sección eficaz de absorción diferencial (que contiene las variaciones rápidas). En la fig. 3.4 se puede observar el cálculo de las funciones mencionadas a partir de la sección eficaz de absorción del ozono (O_3).

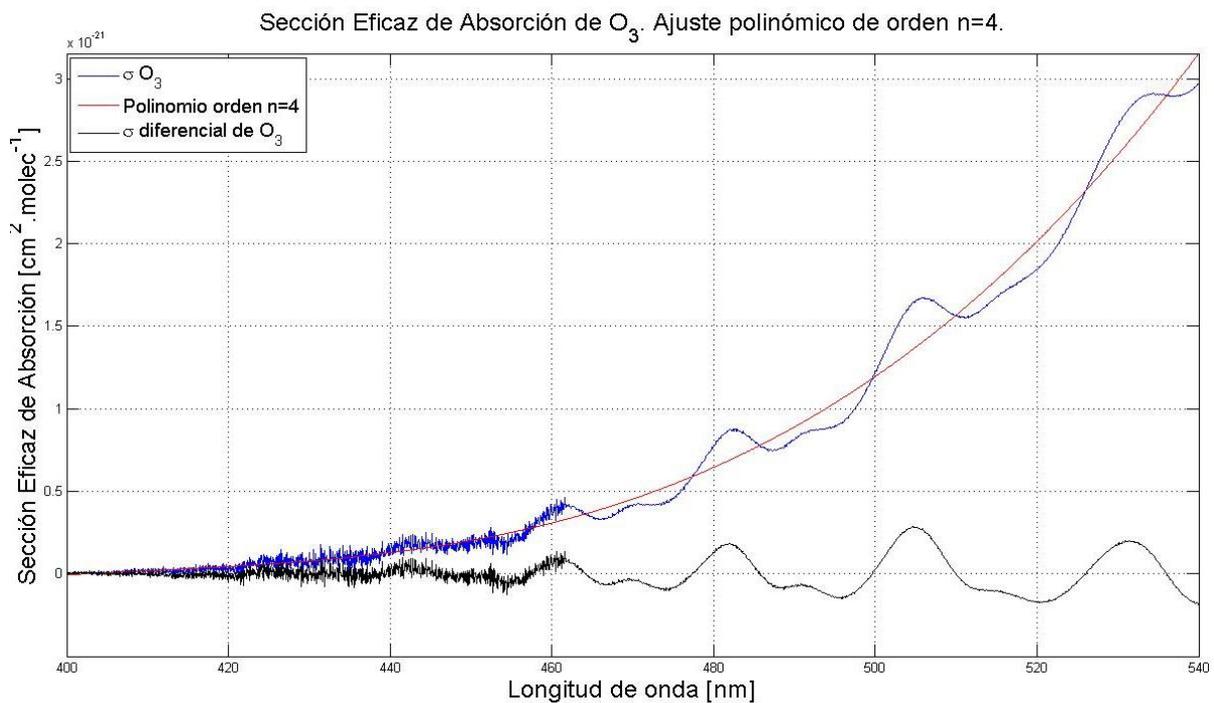


Figura 3.4: Sección eficaz de absorción de O_3 (azul) [S. Voigt and J. P. Burrows, University of Bremen, Institute of Environmental Physics, $T=203$ K y $P=100$ mbar], polinomio de ajuste de orden $n=4$ (rojo) y sección eficaz de absorción diferencial (negro).

Si se sustituye $\sigma_i(\lambda)$ de la ecuación 3.4 en la ecuación 3.3, y se reagrupan términos, se obtiene:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i) \right) \right] \cdot \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] \cdot A(\lambda) \quad (3.5)$$

Características de absorción estrechas (variaciones rápidas)

Características de absorción anchas (variaciones lentas)

La primera exponencial describe la estructura (variaciones rápidas) de la absorción producida por las diferentes especies traza en estudio, y la segunda, las características espectrales de variación lenta. Podemos, entonces, definir un nuevo espectro $I_0^*(\lambda)$ que contenga todos los términos de variación lenta, es decir:

$$I_0^*(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[-L \left(\sum_i \sigma_{i0}(\lambda) c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right) \right] A(\lambda) \quad (3.6)$$

Finalmente obtenemos:

$$I(\lambda) = I_0^*(\lambda) \exp \left[-L \left(\sum_i \sigma'_i(\lambda) c_i \right) \right] \quad (3.7)$$

A partir de la ecuación 3.7 podemos calcular la **densidad óptica diferencial**, que se define como el logaritmo natural del cociente entre la intensidad de la fuente $I_0^*(\lambda)$ (teniendo en cuenta solo la variación lenta) y la intensidad medida $I(\lambda)$ por el sensor:

$$D'(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0^*(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \sum_i (\sigma'_i(\lambda) c_i) \quad (3.8)$$

En la fig. 3.5 se puede apreciar de manera gráfica el cálculo de la densidad óptica diferencial.

Sabiendo que $\sigma_i(\lambda)$ es única para cada especie (como una huella dactilar) y conociendo las cantidades diferenciales $D'(\lambda)$ y $\sigma'_i(\lambda)$, es posible determinar la concentración de una especie gaseosa según:

$$c_i = \frac{D'(\lambda)}{L \sigma'_i(\lambda)} \quad (3.9)$$

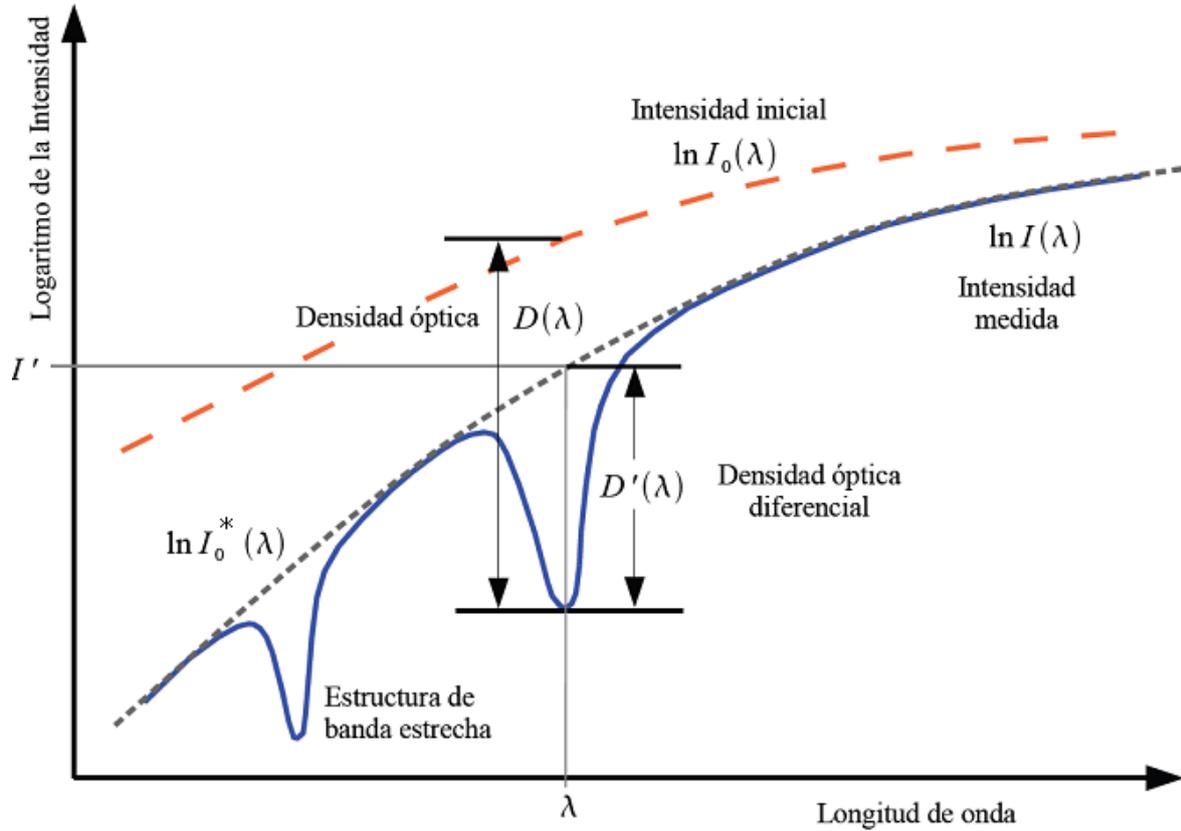


Figura 3.5: Cálculo de la densidad óptica diferencial (Fuentes et al., 2010)

El espectro de variación lenta $I_0^*(\lambda)$ se puede aproximar por un polinomio de orden cuarto o quinto:

$$I_0^*(\lambda) \approx P(\lambda) = \sum_n a_n \lambda^n \quad (3.10)$$

Remplazando dicho polinomio en la ecuación 3.7 obtenemos:

$$\frac{I(\lambda)}{P(\lambda)} = \exp \left[-L \left(\sum_i (\sigma_i'(\lambda) c_i) \right) \right] \quad (3.11)$$

La nueva expresión de la densidad óptica diferencial es entonces:

$$D'(\lambda) = \ln \left(\frac{P(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \approx L \sum_i (\sigma_i'(\lambda) c_i) \quad (3.12)$$

Ahora bien, si deseamos determinar la concentración de la especie i -ésima (c_i) conociendo la longitud del camino óptico (L), debemos aplicar un método de ajuste (regresión de mínimos

cuadrados) entre la sección eficaz de absorción diferencial y la densidad óptica diferencial medida. El coeficiente del ajuste resultante es equivalente a la concentración de la especie en estudio, y en el caso que el camino óptico sea desconocido, lo que se calcula es la *densidad de columna inclinada diferencial o DSCD (Differential Slant Column Density)*, como es el caso de las mediciones empleando un sistema DOAS cenital. El algoritmo de cálculo debe incluir una serie de ajustes, como por ejemplo, correcciones de corrimientos en λ (shift) entre D' y σ'_i , como así también el ensanchamiento o estrechamiento espectral (squeeze).

3.3 Especies medibles con la técnica DOAS

La técnica DOAS permite determinar la concentración de gases atmosféricos que absorben radiación electromagnética en el rango UV-VIS (aproximadamente entre 310-770 nm). En el caso de DOAS cenital, la radiación solar que arriba a la superficie terrestre con longitudes de onda inferiores a 310 nm, es fuertemente atenuada por el ozono y las λ menores a 180 nm son absorbidas casi completamente por el oxígeno atmosférico (Ingle y Crouch, 1988). Es posible utilizar espectroscopía diferencial para $\lambda > 770$ nm, pero dicha técnica está limitada por la fuerte absorción del vapor de agua y del CO₂ en el rango infrarrojo. En la práctica, otro factor limitante es la naturaleza de la fuente de radiación, y por lo tanto, el número de especies que pueden ser estudiadas.

El Max-Planck Institute for Chemistry, Atmospheric Chemistry Division, Mainz, Germany, mantiene una extensa base de datos de especies atmosféricas que absorben radiación en el rango UV-VIS (Keller-Rudek y Moortgat, 2005), aunque gran parte de ellas no pueden ser estudiadas empleando la técnica DOAS. Un gas puede ser fuertemente absorbente o estar presente en la atmósfera en muy alta concentración, pero si carece de fuertes estructuras de absorción (observables en su sección eficaz de absorción), no puede ser determinado empleando los algoritmos DOAS (Beekman, 2010). Como ejemplo, podemos observar en la fig. 3.6 la sección eficaz de absorción del ácido nítrico (HONO₂), para temperatura ambiente (T=298 K).

El ácido nítrico, a pesar de tener una sección eficaz de absorción relativamente grande, carece de estructuras de banda angosta importantes, que permitan aplicar el análisis espectral diferencial.

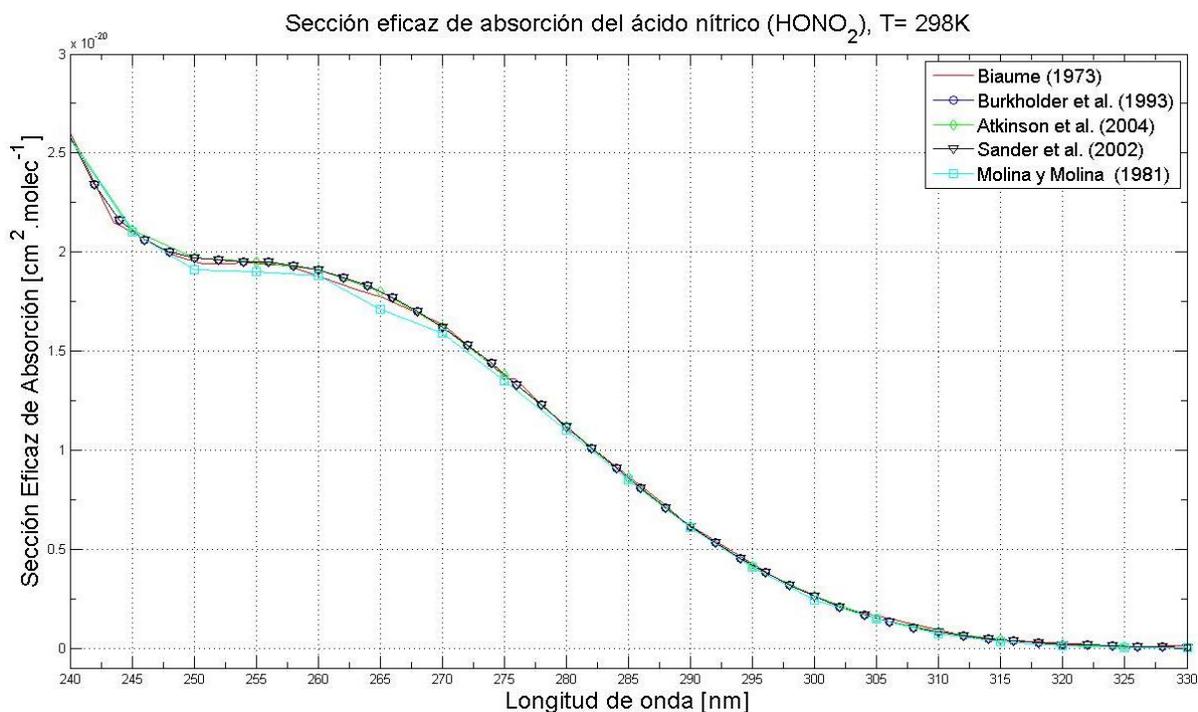


Figura 3.6: Sección eficaz de absorción absoluta del ácido nítrico (HONO₂) a temperatura ambiente (T=298 K) [Biaume, 1973; Burkholder et al., 1993; Atkinson et al., 2004; Sander et al., 2002; Molina y Molina, 1981]. Es claramente evidente la falta de estructura necesaria para el análisis diferencial (UV-VIS Spectral Atlas, <http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2295>, Max-Planck Institute for Chemistry, Atmospheric Chemistry Division, Mainz, Germany)

Muchas especies químicas atmosféricas presentan una absorción similar a la del ácido nítrico, teniendo muy poca o nula estructura. En contraste, existen otras moléculas - como el dióxido de nitrógeno NO₂ - que poseen secciones eficaces de absorción fuertemente estructuradas (fig. 3.7). Del total de especies (contenidas en la base de datos) que absorben radiación en el UV-VIS, sólo unas pocas presentan espectros de absorción con la suficiente estructura para que el análisis DOAS sea efectivo.

En la fig. 3.8 se pueden observar las secciones eficaces de absorción absolutas y diferenciales (ajustando un polinomio n=4) de las especies atmosféricas utilizadas en el algoritmo de inversión implementado en esta tesis.

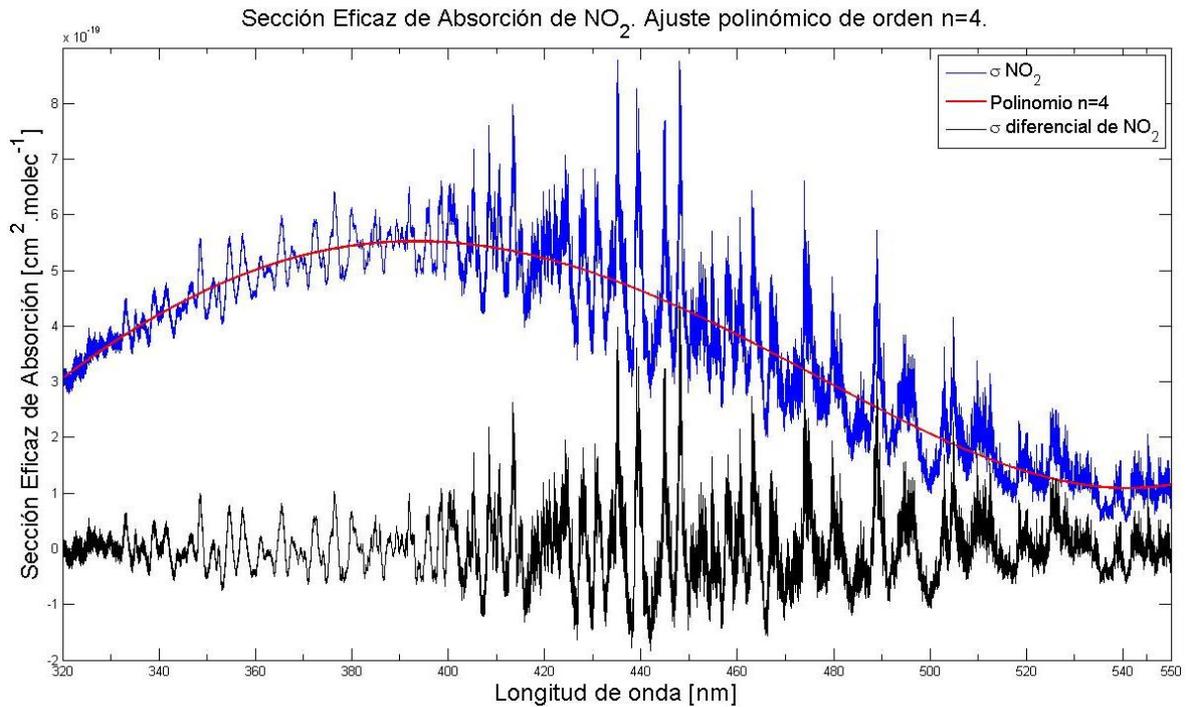
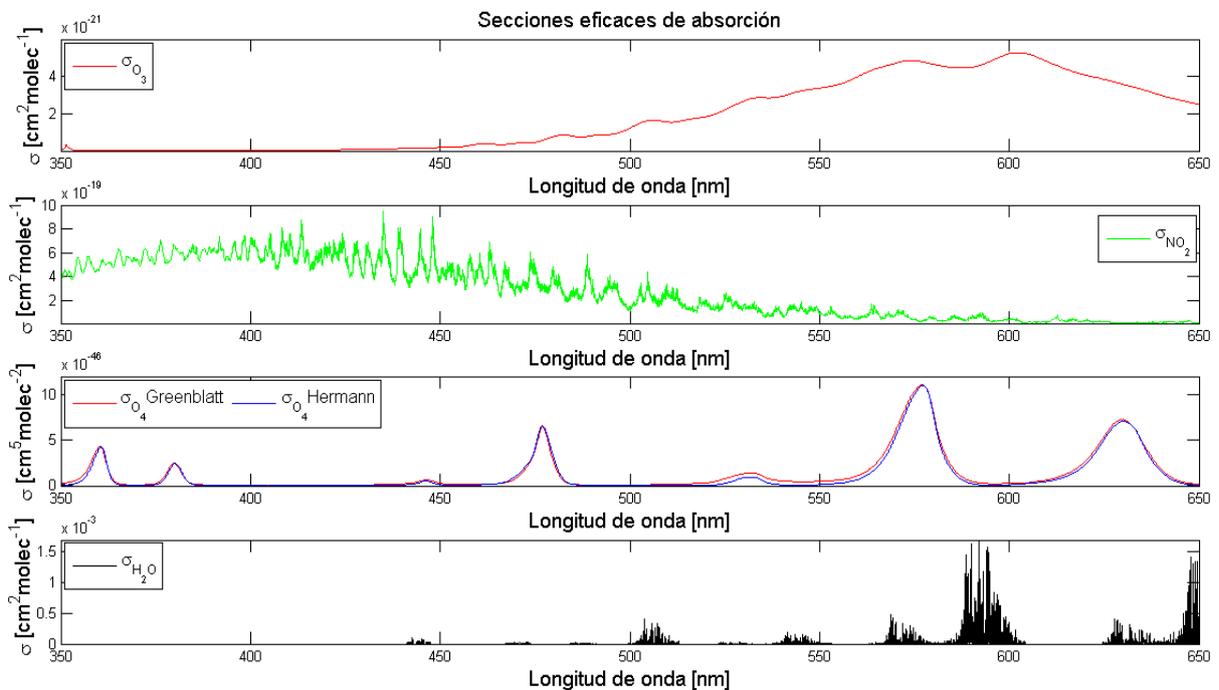
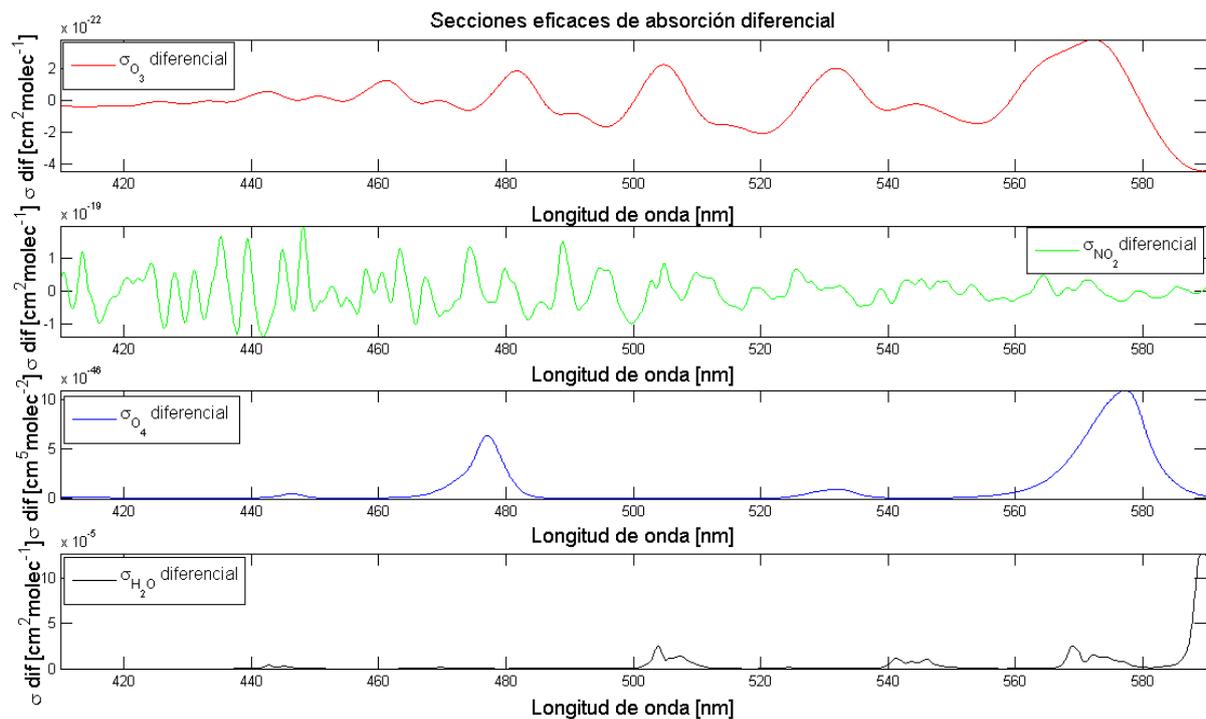


Figura 3.7: Sección eficaz de absorción de NO₂ (azul) [S. Voigt and J. P. Burrows, University of Bremen, Institute of Environmental Physics, T=223 K y P=100 mbar], polinomio de ajuste de orden n=4 (rojo) y sección eficaz de absorción diferencial (negro).



(a)



(b)

Figura 3.8: (a) Secciones eficaces de absorción absolutas, y (b) secciones eficaces diferenciales de absorción (ajuste con polinomio $n=4$) [O_4 , 296 K Greenblatt et al., 1990; NO_2 220 K, Vandaele et al, 1997; H_2O Hitran, 2003; O_3 223 K, Bogumil and Burrows, 2000]

3.4 Selección de la ventana de análisis

Tan importante como la selección de las especies a ser incluidas en el análisis diferencial, es la elección de la ventana espectral donde los gases en estudio deben presentar fuertes estructuras de absorción. Teóricamente, la ecuación 3.8 puede ser aplicada en todo el rango UV-VIS, limitada únicamente por la cobertura espectral del instrumento DOAS. En la práctica, sin embargo, sólo se emplean ventanas acotadas dentro de la región observada por el instrumento. Aunque no hay una regla simple que nos indique cómo seleccionar la ventana espectral, hay algunas recomendaciones a tener en cuenta:

- a) La ventana elegida debe contener una significativa estructura de absorción diferencial de las especies de interés.
- b) Debemos seleccionar regiones espectrales donde haya un mínimo de interferencia entre las especies en estudio. Idealmente debería elegirse un rango de longitudes de onda donde sólo absorban las especies de interés, situación que raramente ocurre. Como ejemplo,

consideremos la absorción del NO_2 , la cual cubre una gran porción del rango UV-VIS. Sería apropiado analizar dicho gas en una región espectral por encima de los 400 nm, basándonos en el hecho que otras especies presentan estructuras de absorción no tan significativas a longitudes de onda mayores. En esta región, sólo el dímero de oxígeno (O_4) genera una interferencia menor.

Aunque la extinción debida a la absorción pondera tanto la magnitud de la sección eficaz de absorción como la concentración de la especie, la selección de la ventana de análisis debe realizarse en función de la presencia de fuertes estructuras en la sección eficaz. Es importante destacar que si una especie no es de nuestro interés pero presenta absorciones con estructura en la ventana de análisis, debe ser incluida en el algoritmo (a pesar que sus concentraciones estén por debajo del límite de detección del instrumento).

- c) En muchos casos, el espectro de emisión de la fuente de luz exhibe una estructura significativa, la cual puede interferir con el análisis diferencial. Si por ejemplo empleamos la luz proveniente del Sol, se debe seleccionar cuidadosamente la ventana espectral de análisis evitando regiones donde existan fuertes líneas de absorción (conocidas con el nombre de líneas de Fraunhofer) propias de la fotosfera (atmósfera solar). Remover estas características espectrales puede ser difícil aun cuando se utilice un espectro solar de referencia para sustraerlo de los datos medidos, debido al ensanchamiento de las líneas solares ocasionadas por el scattering Raman rotacional, también conocido con el nombre de efecto Ring (Fish y Jones, 1995).

En el algoritmo de inversión desarrollado en este trabajo, se seleccionó la ventana espectral 450-540 nm. Dicha selección se efectuó teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los test de sensibilidad realizados sobre el código DOAS (ver apéndice 1) y siguiendo las recomendaciones de la red NDACC (Network for Detection of Atmospheric Composition Change) para el cálculo de la concentración vertical de ozono (ver apéndice 3).

3.5 Procesamiento de las señales espectrales

Existen varios elementos comunes a todos los instrumentos DOAS, como por ejemplo, una fuente de radiación electromagnética (Sol, lámparas patrones, LEDs, láseres, etc.), y elementos ópticos (telescopios, lentes, fibras ópticas, etc.) capaces de recolectar y redirigir la

radiación al interior de un analizador espectral (espectrómetro). En el capítulo 4 se presenta información detallada del sistema DOAS implementado en esta tesis.

Una vez dirigida la radiación hacia el analizador espectral del sistema (en nuestro caso, un mini-espectrómetro HR4000 de la empresa Ocean Optics), la misma es enfocada sobre la ranura de entrada y posteriormente sobre un componente que selecciona el rango de longitudes de onda a observar (prisma, filtro o red de difracción). Nuestro instrumento posee una red de difracción fija (cuyas características se mencionarán en el próximo capítulo) que se encarga de separar los haces de luz en sus componentes de longitudes de onda, dispersándolas sobre el detector (en el plano focal). El detector registra la intensidad de la radiación a intervalos discretos de longitudes de onda, generando una señal digital que será almacenada en la computadora del sistema.

La aplicación de los principios básicos mencionados en las secciones 3.1 y 3.2 al sensado remoto de gases trazas es limitada, debido a la omisión de algunos aspectos importantes del proceso DOAS. En esta sección realizaremos una discusión detallada de los algoritmos desarrollados para la tesis, que fueron empleados en las mediciones de campo con el fin de determinar la concentración en columna vertical total de O_3 y NO_2 para diferentes regiones de nuestro país, incluida la Antártida.

Comenzaremos el análisis considerando la configuración del sistema presentado en la fig. 3.9, en el cual se observa un haz de luz de intensidad $I_0(\lambda)$ emitido por el Sol, que atraviesa la atmósfera y en su trayectoria se va extinguiendo debido a la interacción con las diferentes moléculas y partículas que encuentra en su camino. La intensidad de la radiación al final de su recorrido por la atmósfera, $I(\lambda, L)$, se puede calcular usando la ecuación de BLB, como sigue:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left[- \int_0^L \left(\sum_i \sigma_i(\lambda, p, T) c_i(l) + \varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) \right) dl \right] \quad (3.13)$$

La absorción de la i -ésima especie traza se encuentra caracterizada por su sección eficaz de absorción σ_i (la cual depende de λ , de la presión p y de la temperatura absoluta T) y por su concentración $c_i(l)$ en la posición l a lo largo del camino óptico. La extinción Rayleigh y Mie están descritas por los coeficientes de extinción $\varepsilon_R(\lambda, l)$ y $\varepsilon_M(\lambda, l)$, respectivamente. Por simplicidad se omite la influencia de las características espectrales del instrumento y la turbulencia atmosférica (resumidas en el parámetro $A(\lambda)$).

Debido a la resolución limitada del espectrómetro de nuestro sistema DOAS, la forma original del espectro $I(\lambda, L)$ va a sufrir modificaciones durante el proceso de adquisición. La descripción matemática del cambio de forma de dicho espectro es la convolución entre $I(\lambda, L)$ y la función instrumental:

$$I^*(\lambda, L) = I(\lambda, L) \otimes H(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\lambda', L) H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (3.14)$$

donde $I^*(\lambda, L)$ es el espectro convolucionado y $H(\lambda)$ la función instrumental (slit function).

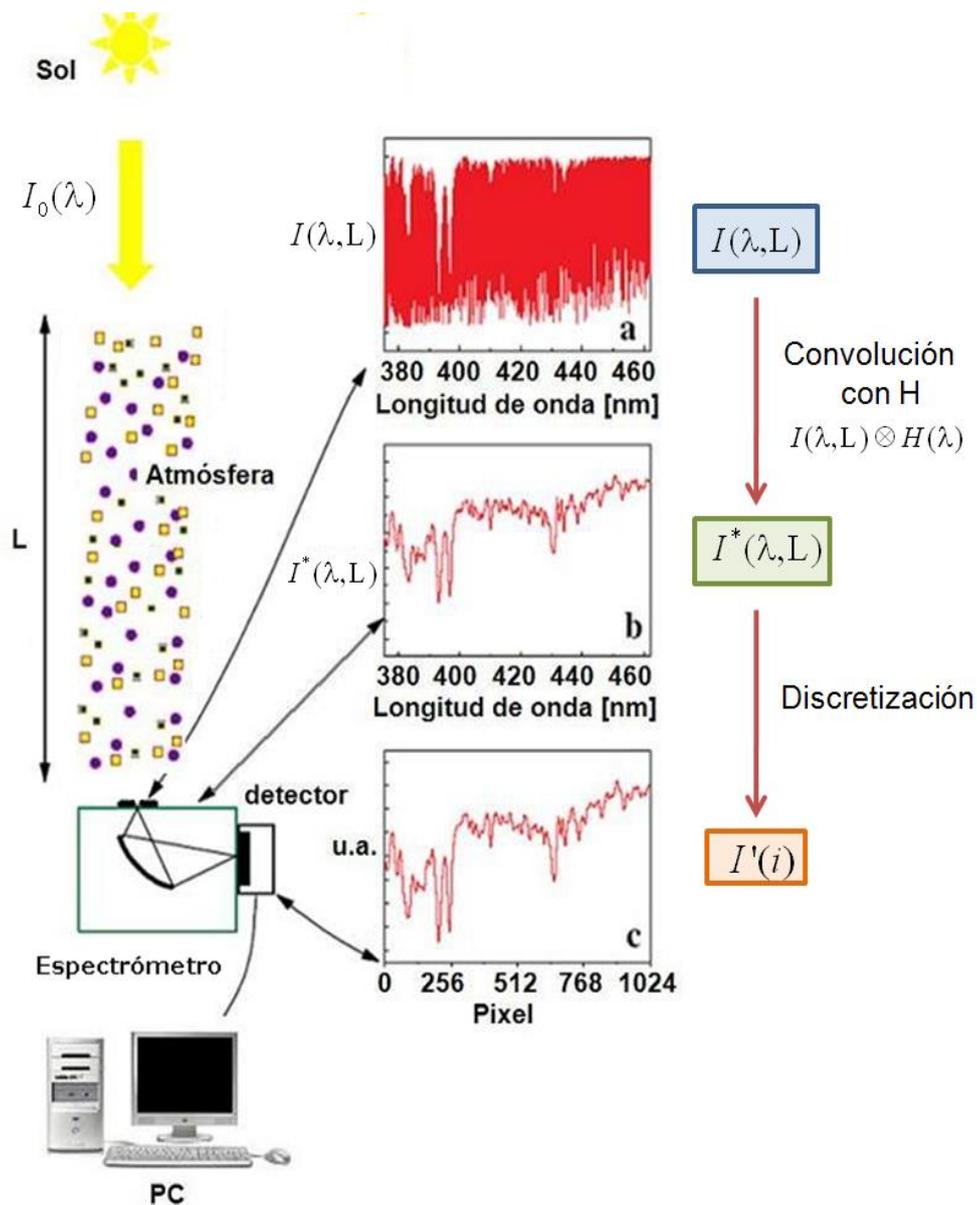


Figura 3.9: Esquema simplificado de un sistema DOAS pasivo, suponiendo que el Sol se encuentra ubicado en el cenit. La radiación solar $I_0(\lambda)$ atraviesa un camino óptico de longitud

L hasta llegar a la entrada del espectrómetro. En este punto tenemos la intensidad $I(\lambda, L)$ (señal original atenuada). La señal $I^*(\lambda, L)$ se obtiene convolucionando la intensidad anterior con la función instrumental $H(\lambda)$. A nivel del detector, la información lumínica se convierte en cuentas (u.a, unidades arbitrarias) realizando un mapeo del espectro sentido sobre un número n de píxeles. (Adaptado de Mettendorf, 2005).

Notar que hasta el momento no se ha realizado distinción alguna entre espectros continuos y espectros discretos. El concepto de discretización se introducirá en un apartado posterior, cuando se analice el procedimiento de captura y muestreo de la intensidad luminosa por parte del sensor. Como se verá más adelante, utilizaremos el subíndice i para hacer referencia a la grilla de longitudes de onda de nuestro espectrómetro, y el subíndice i_{HR} para indicar la grilla correspondiente a las secciones eficaces de absorción (las cuales poseen una resolución en λ mucho mayor que nuestro instrumento). En la fig. 3.10 se presenta un diagrama en bloques resumido, de los principales procesos llevados a cabo por el algoritmo de inversión desarrollado para determinar las concentraciones de gases traza aplicando la técnica DOAS

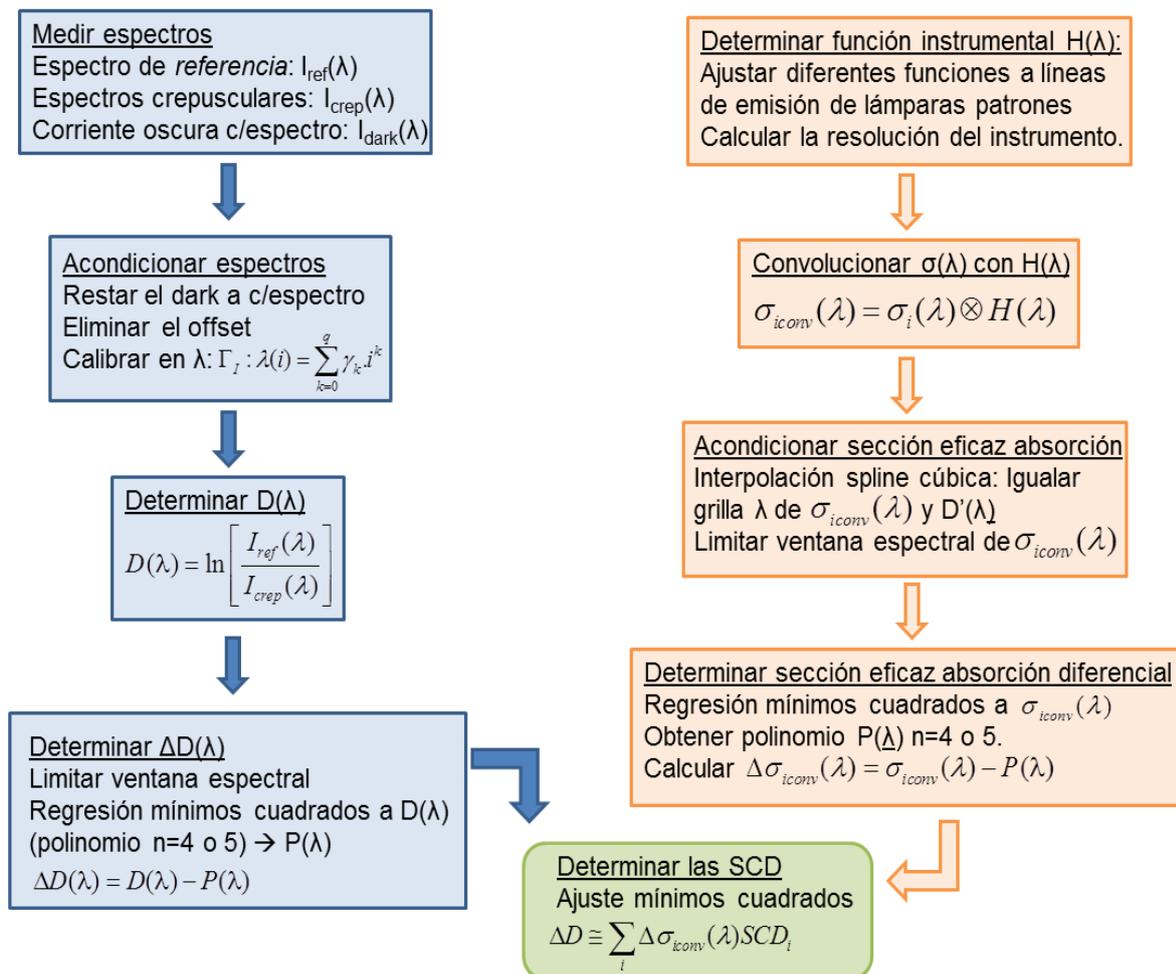


Figura 3.10: Diagrama en bloques del procesamiento empleado para determinar las concentraciones de gases traza, implementando la técnica DOAS. Pre-procesamiento de los espectros medidos (izquierda) y de las secciones eficaces de absorción (derecha).

La función instrumental $H(\lambda)$ es la respuesta del instrumento al ser iluminada por una fuente de radiación monocromática. Puede ser determinada midiendo las líneas de emisión de varias fuentes patrones y ajustando una curva específica (Gaussiana, Lorentziana, etc.) a dichas líneas espectrales.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la caracterización realizada de nuestro sistema DOAS, mediante lámparas patrones. A partir de la función instrumental se determina la resolución espectral de nuestro sistema, calculando el ancho a la mitad de la altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) de la curva de ajuste.

3.5.1 Discretización de espectros. Función mapeo λ -pixel.

La función del detector es la de mapear la señal adquirida en n píxeles discretos (o bins) y enviarla a la unidad de procesamiento para ser almacenada y posteriormente analizada. La señal $I'(i)$ (fig. 3.9) observada por el i -ésimo pixel puede calcularse como:

$$I'(i) = \int_{\lambda(i)}^{\lambda(i+1)} I^*(\lambda', L) d\lambda' \quad (3.15)$$

Cada píxel integra luz en el intervalo $\Delta\lambda = \lambda(i+1) - \lambda(i)$ definido por la función de *mapeo λ -pixel* (Γ_I) del instrumento. Cuando el ancho de la función instrumental H es mucho mayor que el intervalo de longitudes de onda observado por un píxel, la integral de la intensidad recibida por un píxel se puede aproximar, sin cometer grandes errores, por la intensidad $I^*(\lambda(i), L)$ para la longitud de onda central del píxel correspondiente. En el caso de dispersión lineal ($\Gamma_I = \gamma_0 + \gamma_1 i$), el ancho espectral observado por un píxel $\Delta\lambda(i) = \lambda(i+1) - \lambda(i)$ es constante. En general, Γ_I puede ser aproximado por un polinomio:

$$\Gamma_I : \lambda(i) = \sum_{k=0}^q \gamma_k \cdot i^k \quad (3.16)$$

El mapeo λ -píxel se encuentra determinado por un vector de parámetros γ_k que define la correspondencia entre el píxel i -ésimo y su longitud de onda $\lambda(i)$. Un cambio en el parámetro γ_0 causa un desplazamiento del espectro y un cambio en γ_1 resulta en estiramiento o contracción (stretch o squeeze). Variaciones vinculadas a valores de $k > 1$ son responsables de distorsiones de orden superior. Cabe destacar que los espectrómetros utilizados en los sistemas DOAS generalmente poseen una deriva cuando no están térmicamente estabilizados. Usualmente presentan una variación de 1/10 de píxel por cada grado Kelvin. Por lo tanto, pueden ocurrir cambios en γ_k que deberían ser corregidos en el procedimiento de análisis

3.5.2 Cálculo de la sección eficaz de absorción diferencial.

Para obtener la concentración de diversas especies gaseosas (a partir del análisis DOAS de las señales espectrales sensadas) es necesario contar con las secciones eficaces de absorción (de alta resolución) de cada una de ellas, las cuales serán procesadas y posteriormente utilizadas en un algoritmo de ajuste. Las secciones eficaces de absorción pueden ser obtenidas en laboratorio usando el instrumento DOAS, una fuente de luz adecuada y un sistema de manipulación de gases para inyectar al interior de una celda la especie de interés. La ventaja de este método de adquisición es que los espectros recolectados incluirían todos los artefactos introducidos por el propio instrumento, como así también, una resolución y calibración en longitud de onda consistente con los espectros solares registrados. Sin embargo, las experiencias de laboratorio requieren de un sistema de manejo de gases, un dispositivo para controlar temperatura y gases traza estandarizados, lo cual limita, en la mayoría de los casos, la obtención de las secciones eficaces de interés.

Como alternativa a las mediciones de laboratorio, es común en la comunidad científica DOAS utilizar secciones eficaces de absorción publicadas por laboratorios dedicados a la adquisición de espectros de absorción gaseosa de alta resolución (a diferentes temperaturas y presión). Además de poseer una mayor calidad que las que ofrecen los instrumentos DOAS convencionales (los cuales tienen una baja resolución, generalmente del orden de 1 nm), las señales espectrales están disponibles al público general (es decir, son de libre acceso) y son guardadas en bases de datos electrónicas como la que administra el Instituto Max-Planck, División Química Atmosférica, Alemania. En esta tesis se emplearán secciones eficaces de absorción provistas por esta y otras bases de datos internacionales.

La principal desventaja de utilizar dichas señales es que necesitaremos realizar una adecuada caracterización de nuestro instrumento para comprender como modifica los espectros reales. Las secciones eficaces de los gases traza que incorporaremos al algoritmo de análisis, deben convolucionarse con la función instrumental de nuestro sistema DOAS, ocasionando un suavizado de las mismas. La convolución transforma una sección eficaz de absorción de alta resolución $\sigma(\lambda_{\text{HR}})$ en otra de menor estructura, $\sigma(\lambda_{\text{HR}})^*$, la cual es más representativa de los espectros recolectados con nuestro instrumento. En la fig. 3.11 se puede apreciar el resultado de convolucionar la sección eficaz de absorción de NO_2 (de alta resolución) con la función instrumental de nuestro equipo.

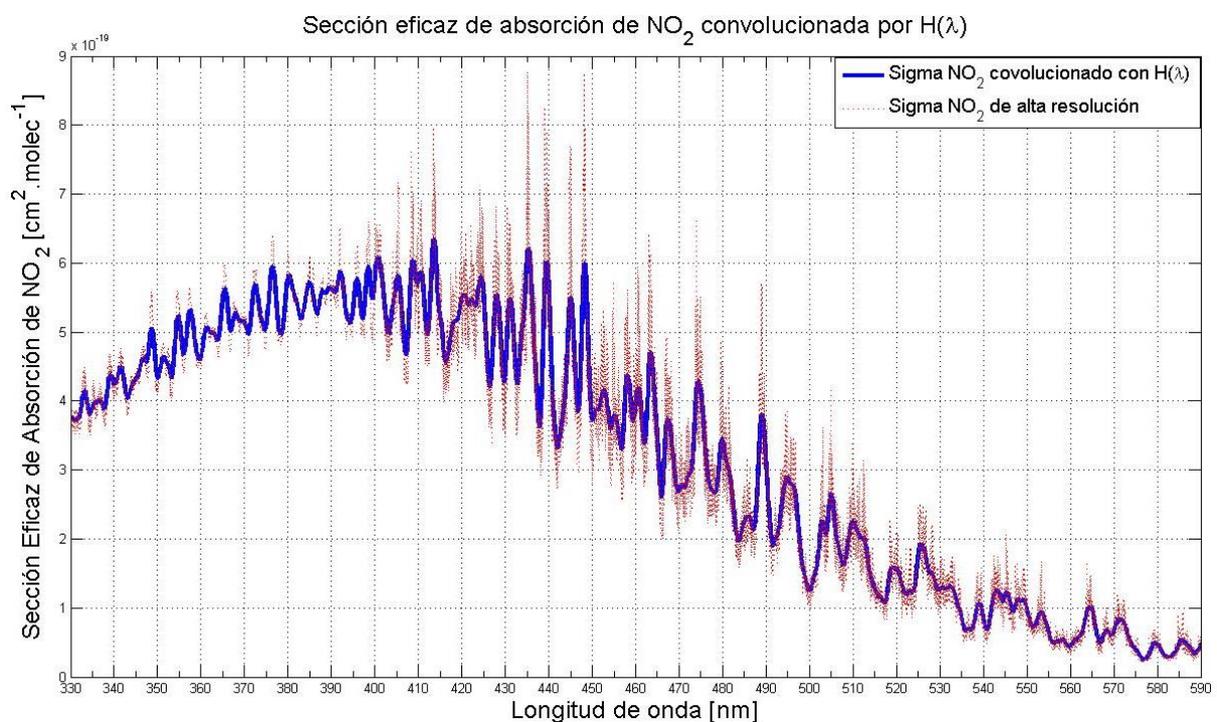


Figura 3.11. Sección eficaz de absorción de NO_2 de alta resolución (rojo) [S. Voigt, J. Orphal, and J. P. Burrows, University of Bremen - Institute of Environmental Physics, T=223 K, P=100 mbar] y sección eficaz convolucionada con la función instrumental del sistema DOAS (azul).

Las secciones eficaces de absorción utilizadas en el algoritmo DOAS, poseen una resolución en longitud de onda mayor que los espectros sensados por nuestro sistema. Los instrumentos empleados por los diferentes laboratorios a nivel mundial para obtener las secciones eficaces de absorción, tienen su propio $H(\lambda)$ cuyo ancho a altura mitad (FWHM) es mucho más estrecho que el de nuestro equipo de medición.

Como se puede comprobar en la fig. 3.12, no es necesario conocer la función instrumental del equipo utilizado para obtener las secciones eficaces de absorción (Platt, 1994). En la figura se puede observar el ensanchamiento de una línea espectral (emitida por una fuente patrón) debida a la convolución con una función instrumental ideal $H(\lambda)$ de tipo Gaussiana y con un $\text{FWHM} = 0,8 \text{ nm}$, y el ensanchamiento de la misma línea espectral ocasionado por un $H(\lambda)$ con un $\text{FWHM} = 0,2 \text{ nm}$. Convolucionando el resultado de las convoluciones anteriores, se puede comprobar que la función instrumental del equipo de alta resolución puede ser despreciada en los cálculos.

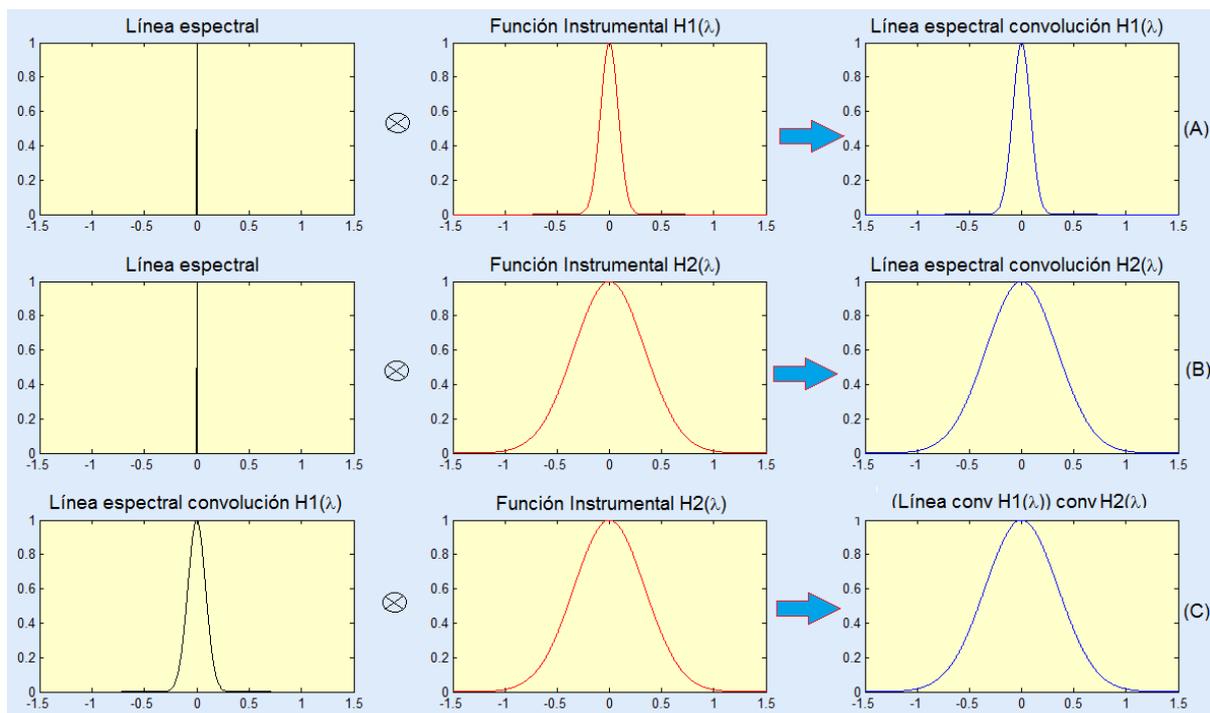
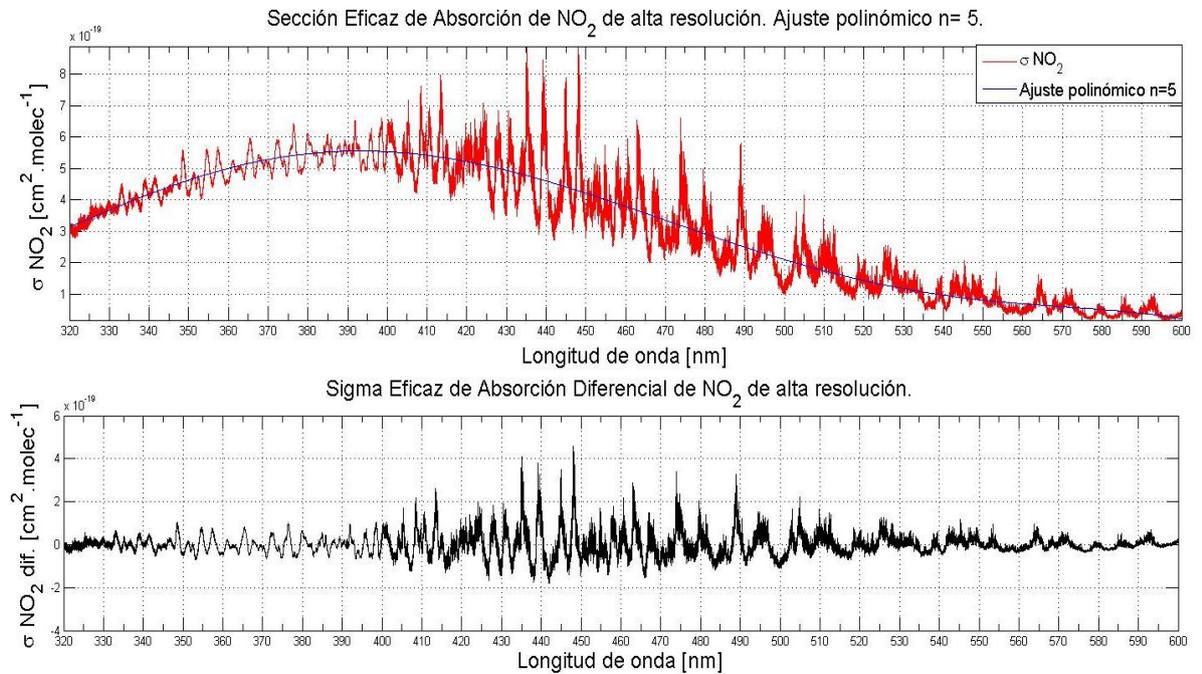


Figura 3.12: Línea de emisión de una fuente patrón convolucionada con distintas funciones instrumentales (Gaussianas con diferente FWHM). a) Línea espectral convolucionada con una función instrumental $H_1(\lambda)$ ($\text{FWHM}=0,2 \text{ nm}$), b) Línea espectral convolucionada con una función instrumental $H_2(\lambda)$ ($\text{FWHM}=0,8 \text{ nm}$), c) Convolución entre el resultado obtenido en a) y la función instrumental $H_2(\lambda)$. Se observa que las señales obtenidas en b) y c) son idénticas, lo que indica que la función instrumental $H_1(\lambda)$ - correspondiente al instrumento de mayor resolución - no necesita ser removida para convolucionar las secciones eficaces con nuestra función instrumental (de menor resolución).

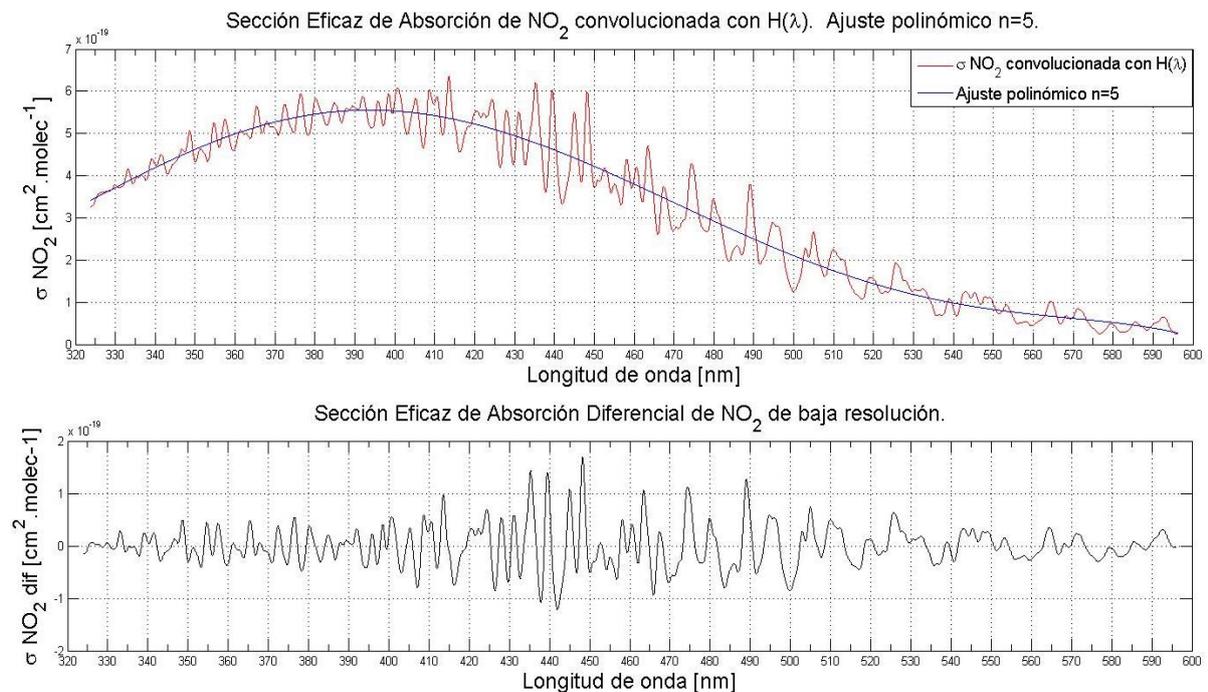
Una vez realizada la convolución con la función instrumental, las secciones eficaces de los gases en estudio deben ser ajustadas por un polinomio de orden 4 o 5 para eliminar la

componente de variación suave de las mismas, y quedarnos con la estructura fina (obteniendo de esta manera las secciones eficaces diferenciales).

En la fig. 3.13 a) y b) se puede apreciar el cálculo del σ_{NO_2} diferencial, a partir de un ajuste polinómico de orden $n=5$ de las σ_{NO_2} de alta resolución y baja resolución, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.13: a) Sección eficaz de absorción de NO₂ de alta resolución (rojo) [S. Voigt, J. Orphal, and J. P. Burrows, University of Bremen - Institute of Environmental Physics, T=223 K, P=100 mbar)], ajuste polinómico n=5 (azul) y sección eficaz de absorción diferencial de NO₂ de alta resolución (negro). b) σ_{NO_2} de alta resolución convolucionada con H(λ) (rojo), ajuste polinómico n=5 y σ_{NO_2} diferencial de baja resolución (negro).

En el algoritmo de inversión DOAS implementado en esta tesis, se optó por la utilización de un polinomio de orden 4 para el cálculo de las secciones eficaces de absorción diferencial.

3.5.3 Interpolación a la grilla del espectrómetro

Como se vio en la fig. 3.9, el paso final en el registro de un espectro es su discretización, es decir, convertir la señal continua en discreta a través del muestreo efectuado por los píxeles del detector del sistema. En el caso de las secciones eficaces de absorción de alta resolución, los espectros fueron muestreados por el arreglo de píxeles que posee el detector del instrumento utilizado en laboratorio, generando un espaciado en λ mucho más fino que el de los espectros adquiridos con nuestro instrumento DOAS. Además, la función de mapeo λ -pixel del sensor de alta resolución es diferente a la de nuestro detector. Por lo tanto, será necesario incorporar al algoritmo de inversión, un apropiado método de interpolación para remapear las secciones eficaces de absorción a la grilla de λ de nuestro equipo.

El algoritmo DOAS desarrollado en esta tesis, incorpora una rutina de *interpolación spline cúbica* que provee un medio relativamente rápido para estimar el valor de un punto cualquiera usando valores de sus vecinos, además de ser bastante robusta frente a no linealidades presentes en el mapeo λ -pixel del detector (Stutz y Platt, 1996). Una rigurosa investigación sobre los errores cometidos en la interpolación fue realizada por un grupo de investigadores (Roscoe, Fish y Jones, 1996) los cuales determinaron que el algoritmo spline cúbico era superior a la interpolación lineal y cuadrática, sobre un amplio rango de resoluciones teóricas de espectrómetros y no linealidades de las funciones mapeo λ -pixel.

La interpolación de las secciones eficaces a la grilla de longitud de onda del espectrómetro DOAS, es un paso necesario en el proceso de análisis espectral, ya que las mismas deben ser ajustadas al espesor óptico diferencial usando métodos apropiados.

3.5.4 Determinación de la Densidad Óptica

El dispositivo desarrollado en esta tesis es un sistema pasivo de monitoreo cenital que implementa la técnica DOAS. Los algoritmos implementados para obtener las concentraciones de los diferentes gases traza atmosféricos en estudio, se basan en el análisis de espectros solares adquiridos durante los crepúsculos (ángulo cenital solar entre 87° y 91°), observando el cielo en dirección al cenit del lugar. Bajo estas condiciones, el camino de los rayos solares en la atmósfera (antes de alcanzar al detector) es aproximadamente 20 veces mayor que el que tendríamos si observamos nuestra estrella de manera directa, cuando está en su máxima elevación (Gil et al., 1996). Por este motivo, la mayor contribución a los espectros crepusculares proviene de la estratosfera, capa de la atmósfera que deseamos estudiar.

En la fig. 3.14 se puede observar un esquema simplificado (y fuera de escala) del recorrido óptico de un rayo de luz proveniente del sol cuando el astro se encuentra en su máxima elevación sobre la superficie terrestre (es decir, al medio día solar) y con un ángulo cenital grande (próximo a los crepúsculos). S_1 y S_2 representan los puntos de scattering de los respectivos haces de luz, siendo la altura de dispersión de los rayos crepusculares mayor que la de los provenientes del sol en condiciones de ángulo cenital pequeño. Con el disco solar por encima del horizonte más de 10° , el máximo de scattering tiene lugar en el primer kilómetro de la atmósfera, en cambio, cuando el sol subtiende un ángulo cenital de 90° el máximo se produce a unos 20 km, después que los rayos hayan realizado un gran recorrido por el interior de las capas de gases estratosféricos que nos interesa estudiar (O_3 , NO_2 , BrO , ClO , etc.)

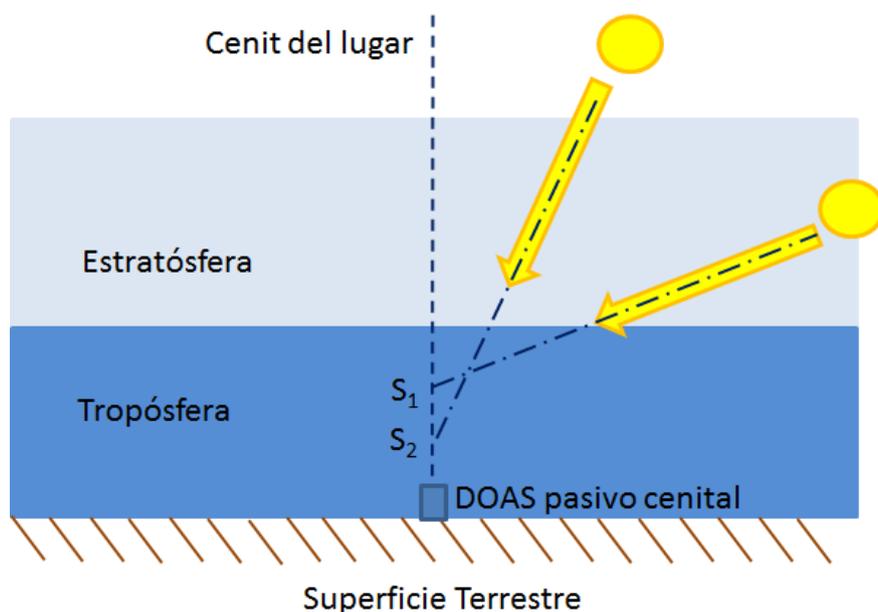


Figura 3.14: Diagrama esquemático que representa el recorrido de dos haces de luz que arriban al instrumento DOAS cenital. Uno de los rayos es obtenido con el sol en su momento de máxima elevación, y el otro cuando el disco solar posee un ángulo cenital grande. S_1 y S_2 son los puntos de scattering correspondientes a cada haz de luz.

Los espectros obtenidos con los sistemas DOAS pasivos, consisten en estructuras de absorción de diferentes moléculas atmosféricas superpuestas con el espectro solar. Los espectros de luz dispersa medidos apuntando al cenit del lugar en el rango UV/VIS, están dominados por las fuertes líneas de Fraunhofer (generadas por la propia atmósfera solar) las cuales pueden presentar en el UV cercano, densidades ópticas que exceden a veces la unidad. De esta manera, para determinar la concentración de gases traza (de nuestra atmósfera) con débiles estructuras de absorción (densidades ópticas del orden de 10^{-3}), un prerequisite indispensable es la remoción de las estructuras espectrales solares.

Generalmente los espectros de absorción de varias moléculas se encuentran superpuestos en la región espectral en estudio, de manera que el algoritmo de procesamiento debe contemplar todas las posibles contribuciones a la absorción observada, además de otros fenómenos ya mencionados, como la dispersión Rayleigh, y Mie (que varían suavemente con la longitud de onda). Para eliminar las estructuras de Fraunhofer se realiza el cociente entre el espectro de referencia y los espectros crepusculares. El algoritmo de cálculo minimiza los residuos del ajuste realizado a la ley de Beer-Lambert-Bouguer modificada (ec. 3.17) teniendo como incógnitas las columnas inclinadas SCD_i (Slant Column Densities) de las especies a determinar:

$$D = \ln \left[\frac{I_{ref}(\lambda)}{I_{crep}(\lambda)} \right] = \sum_i (\sigma_i(\lambda) \otimes H) SCD_i \quad (3.17)$$

donde D es la **densidad óptica**, $I_{ref}(\lambda)$ el espectro de referencia (tomado al mediodía solar, apuntando al cenit de lugar), H la función instrumental, $I_{crep}(\lambda)$ el espectro crepuscular (al amanecer o al atardecer) para un ángulo cenital dado, $\sigma_i(\lambda) \otimes H$ la sección eficaz de absorción de la especie i -ésima convolucionada con H y SCD_i la densidad de columna inclinada de la especie i -ésima (estrictamente la diferencia entre la columna inclinada medida y la de referencia).

El cociente de espectros es generalmente suficiente para remover esos rasgos espectrales asociados con la fuente de luz y separarlos de aquellas características asociadas a los procesos de extinción, tales como el scattering y la absorción. En la fig. 3.15 se puede observar la densidad óptica calculada a partir de los espectros obtenidos en Villa Martelli, Buenos Aires, durante el ocaso del día 19 de agosto de 2009.

Para espectros recolectados en la atmósfera abierta, el espesor óptico contiene no sólo características de absorción de banda angosta sino también aquellos rasgos asociados con extinciones de banda ancha y scattering. Estas características son claramente visibles en la fig. 3.15 como una inclinación global o tendencia en la curva. Las características de banda ancha asociadas al scattering Rayleigh y Mie, como así también algunas absorciones, son removidas antes de realizar el ajuste de mínimos cuadrados para determinar las concentraciones deseadas.

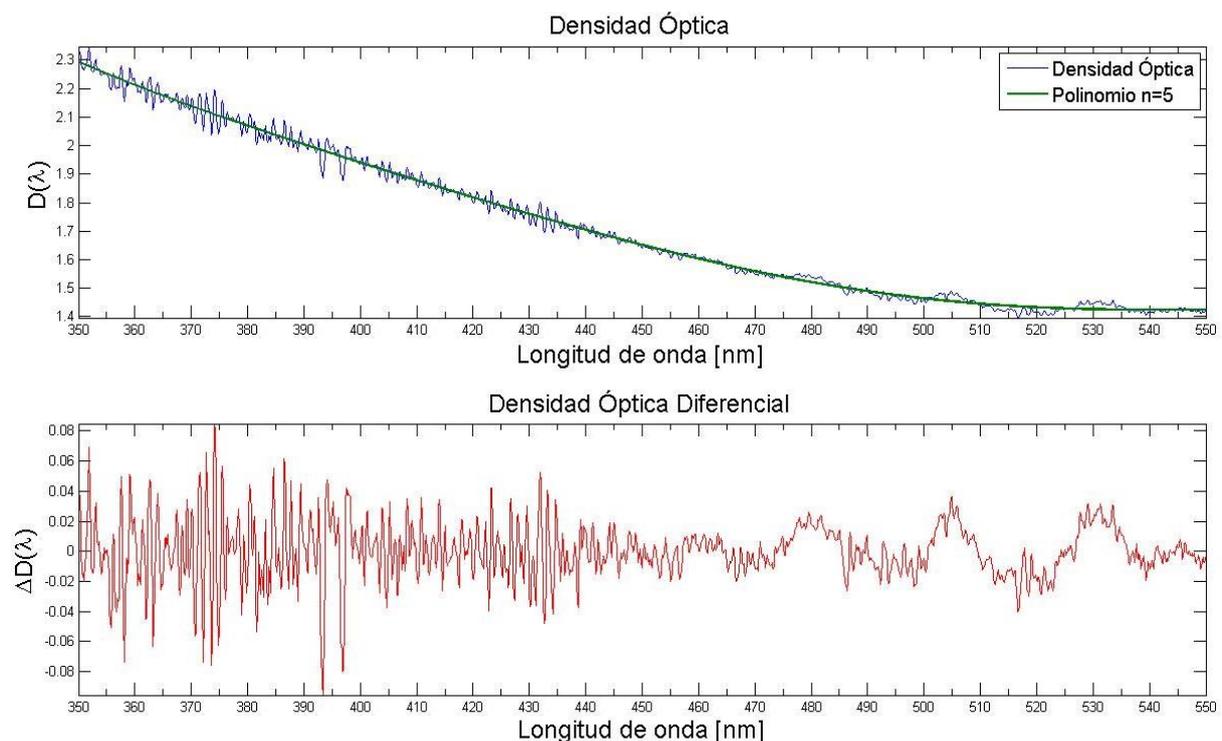


Figura 3.15: Densidad óptica calculada mediante el logaritmo del cociente entre el espectro de referencia y un espectro crepuscular. La fuerte inclinación de la curva es resultado del scattering Rayleigh y Mie, como así también los componentes de variación más lentos debidos a absorción atmosférica.

3.5.5 Determinación de la Densidad Óptica Diferencial

A partir de la densidad óptica se calcula la *densidad óptica diferencial*, realizando el siguiente cálculo:

$$\Delta D \cong \sum_i \Delta \sigma_{Hi}(\lambda) SCD_i \quad (3.18)$$

donde

$$\Delta D = D - f_{LP}(D) \quad (3.19)$$

siendo f_{LP} un polinomio de ajuste de orden 4 y

$$\Delta \sigma_{Hi}(\lambda) = (\sigma_i(\lambda) \otimes H(\lambda)) - f_{LP}(\sigma_i(\lambda) \otimes H(\lambda)) \quad (3.20)$$

A través del análisis se determina la concentración en columna inclinada (SCD) de las especies en estudio, que luego son transformadas en columna vertical (VCD). El factor de conversión entre los valores inclinados y los verticales en función del ángulo cenital se denomina factor de masa de aire (Air Mass Factor, AMF) (Gil y Cacho, 1992).

3.5.6 Densidad de columna inclinada y vertical (SCD y VCD)

El concepto clásico de la espectroscopía de absorción como método analítico, se basa en el conocimiento de la longitud del camino óptico y en la suposición de que las condiciones a lo largo de la trayectoria recorrida por la radiación, no varían. Para los sistemas DOAS que sensan radiación difusa cenital o directa (los haces de luz recorren grandes caminos en la atmósfera que pueden ser inclinados o verticales), esta suposición generalmente no es válida. Por lo tanto, se deberán incorporar nuevos conceptos para interpretar dichas mediciones. Históricamente, la concentración en columna vertical (VCD) ha sido definida como la concentración de un gas traza integrada verticalmente sobre toda la extensión de la atmósfera:

$$VCD = \int_0^{\infty} c(z) dz \quad (3.21)$$

donde $c(z)$ es la concentración del gas a una cierta altura z . Las primeras aplicaciones atmosféricas de la espectroscopía de absorción se basaban en mediciones de la *radiación*

directa solar o lunar. Como consecuencia del movimiento del disco solar o lunar en el cielo, la longitud del camino óptico empleada en los cálculos varía en función de la posición instantánea de dichos cuerpos celestes. Se necesita entonces, determinar las coordenadas espaciales de la fuente natural (en nuestro caso el Sol), con el objetivo de conocer el camino óptico instantáneo. Para ello se definirán dos parámetros: el ángulo formado entre el cenit de lugar y el sol (**ángulo cenital solar**) y el ángulo determinado por la proyección de la posición del Sol sobre la superficie terrestre y el norte geográfico (**ángulo acimutal solar**). Para este último se tendrán ángulos positivos al desplazarnos en sentido horario, o sea, siguiendo el movimiento de las agujas del reloj (desde el Norte hacia el Este).

La concentración en columna inclinada (SCD) se define, al igual que la VCD, como la integral de la concentración del gas a lo largo del camino recorrido en la atmósfera, pero a diferencia de la ecuación 3.21, el elemento del camino ds no es vertical:

$$SCD = \int_0^{\infty} c(s) \cdot ds \quad (3.22)$$

Para ángulos cenitales pequeños ds (trayectoria inclinada) se calcula como:

$$ds = 1/\cos(\theta) dz \quad (3.23)$$

El concepto de SCD, sin embargo, puede generar problemas de interpretación en las observaciones de luz dispersa (DOAS cenital), puesto que la columna vista por el instrumento es una columna “aparente”, un promedio sobre un número infinito de diferentes caminos a través de la atmósfera. Por lo tanto, definiremos la SCD de manera más general como el cociente entre la densidad óptica diferencial medida (D') y una sección eficaz de absorción diferencial (σ') conocida:

$$SCD = D'/\sigma' \quad (3.24)$$

3.5.7 Factor de masa de aire (AMF)

El factor de proporcionalidad entre la concentración en columna inclinada y la concentración en columna vertical se denomina AMF (Air Mass Factor) o factor de masa de aire, y se calcula como:

$$AMF_i(\theta, \lambda) = \frac{SCD_i(\theta, \lambda)}{VCD_i(\lambda)} \quad (3.25)$$

Para ángulos cenitales suficientemente pequeños, se pueden despreciar los efectos de la curvatura de la Tierra y la refracción de la atmósfera y calcular el AMF a través del cociente entre la longitud del camino inclinado y la longitud del cambio vertical, obteniendo la siguiente relación:

$$AMF \approx \frac{1}{\cos \theta} \quad (3.26)$$

Esta aproximación es buena para ángulos cenitales $\theta < 75^\circ$; por encima de este valor se deben considerar los efectos mencionados previamente. Cabe destacar que la refracción en la atmósfera es causada por la variación del índice de refracción del aire, el cual depende de la temperatura, la presión y por lo tanto, de la altitud.

En los cálculos realizados por el algoritmo de inversión del ERO-DOAS, se tuvieron en cuenta las recomendaciones efectuadas por la red NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), para homogenizar las mediciones de O₃ y NO₂ total (ver apéndice 2). Esta red internacional propuso el empleo de herramientas (climatologías) especialmente diseñadas para determinar los AMF O₃ y de NO₂. Solamente se tuvieron en cuenta las recomendaciones para el ozono ya que no estaban disponibles las del NO₂ al momento de realizar los procesamientos de los datos generados durante las diferentes campañas de medición.

Para determinar la absorción de ciertas especies gaseosas basados en luz dispersa, es necesario determinar la posición del Sol en cada instante de medición, y para esto se debe conocer el ángulo cenital solar (θ) o de elevación (α) y el ángulo acimutal (φ).

Históricamente, la geometría de observación cenital ($\theta=0^\circ$) ha sido una de las aplicaciones más exitosas de los sistemas DOAS pasivos. En estos dispositivos, la irradiancia solar recibida por el detector proviene de haces de luz dispersados por partículas y moléculas localizadas a lo largo de la dirección de observación. Se asumirá, por el momento, que ocurre una única dispersión entre el Sol y el detector (single-scattering). Ahora bien, existen dos procesos que se deben tener en cuenta para comprender como está compuesta la radiación sensada por el detector:

- a) En primer lugar, es necesario considerar la **eficiencia de dispersión** de la luz solar desde su dirección original hacia el detector.
- b) En segundo lugar se debe tener en cuenta la **extinción** producida por la **absorción** de gases traza o por la **dispersión Rayleigh** a lo largo de **diferentes caminos ópticos**. El principal fenómeno que produce un cambio en la dirección del haz de luz (en condiciones de cielo despejado y limpio) es el scattering Rayleigh, el cual depende fundamentalmente de la densidad del aire, es decir, del número de moléculas dispersantes. La eficiencia de la dispersión será mayor cuanto más cerca de la superficie terrestre estemos, y decrecerá exponencialmente a medida que ascendemos (fig. 3.16).

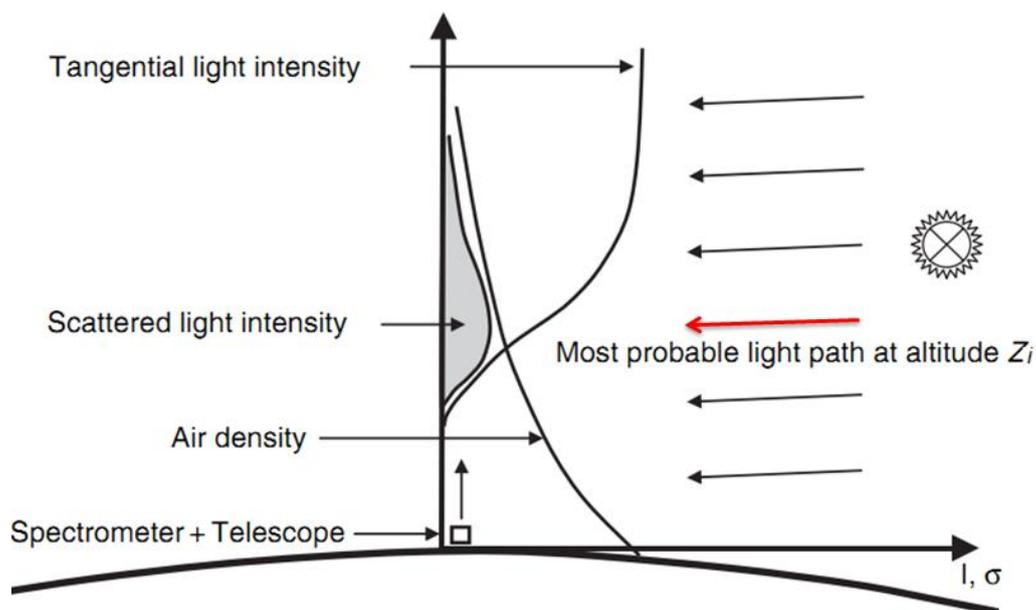


Figura 3.16: Geometría de observación del sistema DOAS cenital. Existen infinitos caminos ópticos posibles, sin embargo, a ángulos cenitales alrededor de 90° (durante los crepúsculos) la luz observada por el espectrómetro mayoritariamente proviene desde un cierto rango de altitud alrededor de z_i (Adaptado de Platt y Stutz, 2008)

Considerando una capa delgada de atmósfera localizada a una altitud z' , la intensidad de la luz dispersada hacia el detector (I_s) desde un punto de esa capa, dependerá tanto de la intensidad que arriba a dicho sitio de scattering, como de la sección eficaz de la dispersión Rayleigh $\sigma_R(\lambda)$ y de la densidad del aire a esa altura $\rho(z')$ (Solomon et al. 1987):

$$I_s(\lambda, z') = I_0(\lambda, z')\sigma_R(\lambda)\rho(z')dz' \quad (3.27)$$

La extinción a lo largo de la trayectoria del haz de luz dependerá de la longitud de cada camino óptico en la atmósfera, de la concentración de moléculas de aire, y en el caso de absorbentes fuertes, de la concentración de estos gases, es decir:

$$I_s(\lambda, z) = I_0(\lambda, z) \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') AMF(z', \theta) dz'\right) \quad (3.28)$$

donde $AMF(z', \theta)$ es el factor de masa de aire para el caso de sol directo, es decir, para la luz antes de dispersarse a la altura z'

Debido a que el AMF depende del ángulo cenital solar, la longitud de cada camino óptico también dependerá de dicho ángulo. Esto conduce a un decremento en la intensidad $I(z)$ con el ángulo cenital. La dependencia del scattering Rayleigh con la densidad del aire, indica que la intensidad de la luz en el punto donde es dispersada (ubicado en la vertical del lugar) será baja cerca de la superficie y se incrementará con la altitud. Combinando estos dos efectos, los cuales muestran dependencias opuestas con respecto a la altitud, obtenemos como resultado una distribución de intensidad de luz dispersada que es pequeña a nivel del suelo, se incrementa hasta un máximo y luego decrece nuevamente con la altitud (fig. 3.16). Dicho máximo representa la altura más probable del origen de la luz observada por el detector de nuestro instrumento DOAS. La contribución del scattering en una capa fina a una altitud z para la intensidad observada por el detector será entonces:

$$I_s(\lambda, z) = \sigma_R(\lambda) \rho(\lambda) I_0(\lambda) \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_z^\infty \rho(z') AMF(z', \theta) dz'\right) \quad (3.29)$$

$$\times \exp\left(-\sigma_R(\lambda) \int_h^z \rho(z') dz'\right)$$

El último término en esta ecuación es la extinción Rayleigh en el camino de la luz desde la altura de scattering hasta el detector ($AMF=1$), el cual se asume a una altitud h . Esta ecuación permite la discusión de la dependencia del scattering con el ángulo cenital. A ángulos cenitales grandes, los caminos de la luz en la atmósfera se vuelven más extensos. La altura de scattering más probable se incrementa a medida que aumenta el ángulo cenital solar. Dicha altura también depende de la longitud de onda debido a la dependencia del scattering

Rayleigh con λ . La altura más probable del origen de la luz (z_i) típicamente varía desde aproximadamente 26 km (para $\lambda=327$ nm) hasta 11 km ($\lambda=505$ nm) a un ángulo cenital de 90° .

En presencia de un gas traza absorbente, la ecuación anterior se expande incluyendo la sección eficaz de absorción del gas y su concentración discriminada en altura:

$$I_s^A(\lambda, z) = I_s(\lambda, z) \exp\left(-\sigma(\lambda) \int_z^\infty C(z') AMF(z', \theta) dz'\right) \quad (3.30)$$

$$\times \exp\left(-\sigma(\lambda) \int_h^z C(z') dz'\right)$$

Las trayectorias de los haces de luz durante los crepúsculos son muy largas, por ejemplo, para $\theta=90^\circ$ y $\lambda= 327$ nm, la longitud del camino óptico a través de la estratósfera es 600 km aproximadamente. La luz que llega al detector del espectrómetro es un promedio de un conjunto de haces, cada uno tomando una trayectoria a través de la atmósfera un poco diferente de los demás. El detector, por lo tanto, mide la intensidad promedio ponderada de la absorción a lo largo de diferentes caminos ópticos que llega al telescopio o a la fibra óptica acoplada al espectrómetro. Esta densidad de columna “aparente” es, por razones históricas, también llamada SCD aunque no es igual a la columna inclinada de las mediciones Sol directo.

En la fig. 3.17 se presenta el AMF para un absorbente estratosférico (NO_2) y una longitud de onda de $\lambda=445$ nm. Se observa, como se esperaba, incrementos del AMF con el ángulo cenital (SZA, Solar Zenithal Angle) debido a que la trayectoria del haz de luz en la estratósfera se vuelve más extensa y la altura de scattering más probable se desplaza hacia altitudes mayores. El decrecimiento a ángulos cenitales grandes ocurre cuando Z_i se mueve por encima de la altura de absorción. Otros procesos físicos como el scattering debido a partículas aerosólicas, refracción y múltiple scattering, deben ser considerados en los cálculos.

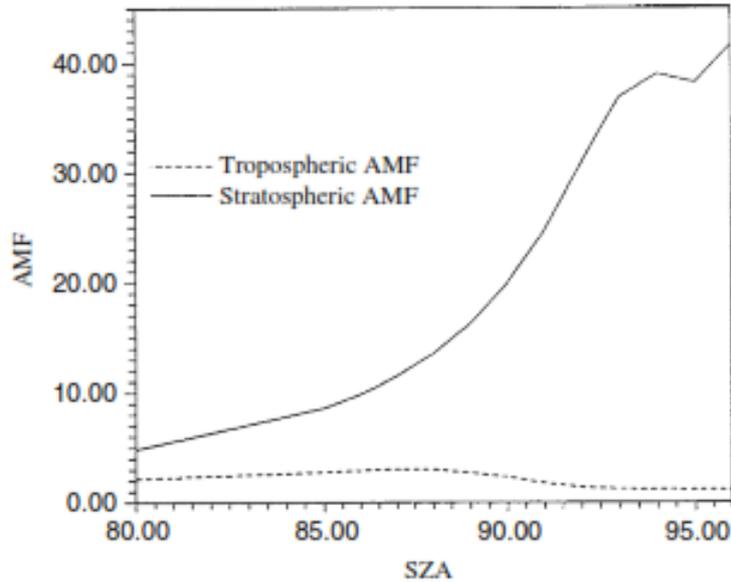


Figura 3.17: AMF de NO₂ troposférico y estratosférico, a $\lambda=445$ nm determinado usando un modelo de transferencia radiativa de single scattering (Platt y Stutz, 2008).

3.6 Efecto Ring

La espectroscopía de absorción (utilizando radiación solar dispersada) se ha vuelto un método ampliamente utilizado para medir la variación diaria y estacional de diferentes gases traza atmosféricos. Dichas observaciones son afectadas principalmente por dos efectos:

- a) La contribución de la luz dispersada inelásticamente (scattering Raman) a la intensidad total, conduce a una modificación que se puede observar como un efecto de relleno de las líneas de Fraunhofer. Este efecto dificulta la eliminación completa de las estructuras propia de la atmósfera solar, y se le dio el nombre de efecto Ring, en honor a su descubridor (Grainger y Ring, 1962)
- b) La limitada resolución espectral de los instrumentos DOAS, generalmente produce interferencia entre las estructuras de Fraunhofer y de las secciones eficaces de absorción de los gases traza atmosféricos.

Un espectro medido es básicamente la suma de procesos de scattering elástico (scattering Rayleigh y Mie) y procesos de scattering inelástico (scattering Raman), es decir:

$$I_{medido} = I_{elástico} + I_{inelástico} \quad (3.31)$$

Para remover las fuertes estructuras de Fraunhofer en el espectro medido, normalmente lo que se hace es dividir dicho espectro por otro tomado apuntando directamente al sol o mirando al cenit cuando el astro celeste subtiende un ángulo cenital pequeño (al mediodía solar). Este último espectro comúnmente se lo conoce con el nombre de espectro de Fraunhofer. El cociente de espectro lamentablemente no elimina completamente las estructuras de la atmósfera solar. Especialmente en la región espectral UV, las estructuras solares remanentes (hasta un 10%) exceden las estructuras de absorción débiles de los absorbente atmosféricos (como el BrO y el OClO).

Mientras que en un principio las mediciones de absorciones en el UV-VIS no eran corregidas por el efecto Ring, actualmente se aplican correcciones utilizando diferentes métodos. Uno de dichos métodos utiliza el recíproco de un espectro de Fraunhofer como espectro Ring (Johnston y McKenzie, 1989); un segundo método plantea el cálculo del espectro Ring usando un modelo de transporte radiativo atmosférico de single scattering (Bussemer, 1993). Desde entonces, varios códigos similares y mejorados fueron utilizados por diferentes grupos (Fish y Jones, 1995; Vountas et al., 1998; Sioris y Evans, 2000; Aben et al., 2001). Otro grupo emplea un espectro Ring determinado a partir de pasar un filtro pasa alto a un espectro de Fraunhofer (Van Roozendaal et al., 1995)

Usualmente, el efecto Ring puede corregirse de manera aproximada considerando un espectro adicional (llamado espectro Ring) en el proceso de ajuste DOAS. Esta aproximación fue introducida por Solomon (Solomon et al, 1987), y desde entonces fue posible corregir el efecto Ring y observar absorbentes menores con absorciones $\ll 1\%$. El logaritmo del espectro medido puede ser aproximado por:

$$-\ln(I_{\text{medido}}) = -\ln(I_{\text{elástico}} + I_{\text{inelástico}}) \approx -\ln(I_{\text{elástico}}) + \frac{I_{\text{inelástico}}}{I_{\text{elástico}}} \quad (3.32)$$

siendo

$$I_{\text{Ring}} = \frac{I_{\text{inelástico}}}{I_{\text{elástico}}} \quad (3.33)$$

I_{Ring} debe incluirse en el algoritmo de ajuste espectral (Solomon et al., 1987; Bussemer, 1993). En esta tesis se utiliza un espectro Ring (pseudo sección eficaz) calculado a partir del cociente

de un espectro solar de alta resolución y un espectro Raman, ambos normalizado y convolucionados con el $H(\lambda)$ de nuestro instrumento, como lo sugiere la metodología planteada por Chance y Spurr (Chance y Spurr, 1997) (ver apéndice 3).

3.7 Regresión de mínimos cuadrados para derivar las SCDs

El concepto de ajustar simultáneamente - utilizando técnicas de mínimos cuadrados - varias secciones eficaces de absorción diferencial (de diferentes gases traza en estudio) al espesor óptico diferencial medido, fue introducida en la década del 80 (Platt y Perner, 1983; Solomon et al., 1987). Las primeras técnicas eran algoritmos puramente lineales para resolver la ecuación 3.24, proceso que puede ser pensado como un modelado del espesor óptico diferencial medido a través de una combinación lineal de diferentes secciones eficaces de absorción. La ecuación 3.18 puede ser modelada usando:

$$y(x) = \sum_{k=1}^M a_k X_k(x) \quad (3.34)$$

donde $X_1(x), \dots, X_M(x)$ son funciones básicas (que en el modelo DOAS representan a las secciones eficaces de absorción diferencial de las especies traza), y el vector y corresponde a la densidad óptica diferencial. Mientras que las funciones de base pueden ser completamente no lineales con respecto a x , el término lineal describe la dependencia del modelo sobre los parámetros a_k . Podemos definir una función de mérito o de costo para el modelo como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - \sum_{k=1}^M a_k X_k(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (3.35)$$

Donde σ_i es una medida del error del dato i -ésimo (y_i). En el caso especial que estos errores sean desconocidos, puede setearse a un valor constante unitario. El algoritmo de ajuste es implementado para minimizar la función de mérito o costo, de manera iterativa. Siguiendo una representación matricial, construiremos la matriz A utilizando las M funciones bases que poseen N puntos x_i :

$$A_{ij} = \frac{X_j(x_i)}{\sigma_i} \quad (3.36)$$

En el contexto DOAS, la matriz A contendría las secciones eficaces de absorción diferencial de las especies traza en estudio, las cuales han sido convolucionadas por la función instrumental del instrumento DOAS e interpolada a una grilla de λ apropiada (como se mencionó en apartados previos). El vector b de longitud M se define como:

$$b_i = \frac{y_i}{\sigma_i} \quad (3.37)$$

El vector b contiene los datos medidos (y_i). El tercer vector (a) contiene los parámetros a ser ajustados (a_k). Es necesario ahora examinar la función de mérito, cuyos mínimos ocurren donde la derivada de la función Chi cuadrado con respecto a los parámetros, es igual a cero. La derivada de la función de mérito está dada por:

$$0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[y_i - \sum_{k=1}^M a_k X_j(x_i) \right] X_k(x_i) \quad (3.38)$$

Reagrupando términos y sustituyendo las matrices y vectores por sus valores, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$\sum_{j=1}^M \alpha_{kj} a_j = \beta_k \quad (3.39)$$

Donde α está definida como:

$$\alpha_{kj} = \sum_{i=1}^N \frac{X_j(x_i) X_k(x_i)}{\sigma_i^2} \quad (3.40)$$

y β como:

$$\beta_k = \sum_{i=1}^N \frac{y_i X_k(x_i)}{\sigma_i^2} \quad (3.41)$$

Las ecuaciones 3.40 y 3.41 pueden ser expresadas como operaciones matriciales, con α siendo:

$$\alpha = A^T A \quad (3.42)$$

y β como:

$$\beta = A^T b \quad (3.43)$$

De manera similar, las ecuaciones 3.42 y 3.43 pueden ser sustituidas en la ecuación 3.39 y reagrupando obtenemos:

$$a = (A^T A)^{-1} A^T \beta \quad (3.44)$$

Esta última es la representación usual de las ecuaciones de mínimos cuadrados. En el contexto del análisis DOAS, los coeficientes representan la concentración (SCD) de las especies traza analizadas. El espectro modelado es calculado como la suma de las funciones básicas multiplicadas por sus respectivos parámetros a_k .

Examinar los residuos (diferencia entre los datos medidos y modelados) puede servir como un medio para identificar absorbentes adicionales que pueden estar presente. La capacidad de detectar absorbentes atmosféricos desconocidos, es una poderosa ventaja de la técnica DOAS sobre técnicas más tradicionales de caracterización atmosférica.

En el apéndice 1 se presentan los resultados obtenidos de diferentes test de sensibilidad realizados al algoritmo DOAS implementado en esta tesis. En el apéndice se pueden observar los errores debidos a la variación de diversos parámetros que intervienen en los cálculos mencionados en este capítulo. El algoritmo de inversión DOAS se basa en el método de **Levenberg y Marquardt** para determinar los mínimos del ajuste multivariado. Este método es una mezcla de dos algoritmos, el algoritmo de Gauss-Newton y el del gradiente descendiente.

3.8 Referencias

Aben I., Stam D.M. y Helderman F. The Ring effect in skylight polarisation, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 519-522, 2001.

Atkinson R. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461-1738, 2004.

Beekman C.P. Tesis Doctoral: Differential Optical Absorption Spectroscopy of Trace Gas Species and Aerosols in the Upper Ohio River Valley. Ohio State University, 2010.

Biaume F. Nitric acid vapour absorption cross-section spectrum and its photodissociation in the stratosphere, *J. Photochem.* 2, 139-149, 1973.

Burkholder J.B. et al. Temperature dependence of the HNO₃ UV absorption cross sections. *J. Geophys. Res.* 98, 22937-22948, 1993.

Bussemer M. Der Ring-Effekt: Ursachen und Einfluß auf die spektroskopische Messung stratosphärischer Spurenstoffe, *Diploma thesis, University of Heidelberg, 1993.*

Chance K.V. y Spurr R.J.D. Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum. *Applied Optics*, Vol. 36, Issue 21, 5224-5230, 1997.

Fish, D.J. y Jones R.L. Rotational Raman scattering and the Ring effect in zenith-sky spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 811-814, 1995.

Fuentes R. et al. An optical spectroscopy technique for remote measurements of atmospheric trace gases concentration. Informe presentado en la Universidad de la Frontera, Temuco, Chile, 2010.

Gil M., Yela M., Rodríguez S. y Puentedura O. Contribución de la espectroscopía de absorción diferencial al estudio de la estratósfera terrestre. *Física de la Tierra*, (9)123-149, 1996.

Grainger J.F. y Ring J. Anomalous Fraunhofer line profiles, *Nature*, 193, 762, 1962.

Ingle J. D. y Crouch S.R. *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, Upper Sadle River, New Jersey, 1988.

Johnston P.V. y McKenzie R.L. NO₂ observations at 45°S during the decreasing phase of solar cycle 21, from 1980 to 1987, *J. Geophys. Res.*, 94, 3473-3486, 1989.

Keller-Rudek H. y Moortgat G. K. UV-VIS spectral atlas of gaseous molecules: A data base including numerical data and graphical representations. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 7, 04250, 2005.

Leckner B. The spectral distribution of solar radiation at the earth's surface – elements of a model. *Sol. Energy* 20 (2), 143-150, 1978.

Mettendorf K.U. Doctoral Thesis, University of Heidelberg, 2005.

Molina L.T. y Molina M.J. UV absorption cross sections of HO₂NO₂ acid vapor, *J. Photochem.* 15, 97-108, 1981.

Platt U. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*; M. W. Sigrist, Ed.; John Wiley and Sons, New York, 27-84. 1994.

Platt U. y Perner D. Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy. *Springer Ser. Opt. Sci.*, 39, 95-105, 1983.

Platt U. y Stutz J. *Physics of earth and space environments. Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications.* Ed. Springer, 2008.

Roscoe H. K., Fish D. J. y Jones R. L. Interpolation errors in UV-visible spectroscopy for stratospheric sensing: implications for sensitivity, spectral resolution, and spectral range. *Applied Optics*, Vol. 35, Issue 3, pp. 427-432, 1996.

Sander S.P. et al. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.* Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25, 2002.

Sioris C.E. y Evans W.F.J. Impact of rotational Raman scattering in the O₂ A band *Geophys. Res. Lett.*, 27, 4085-4088, 2000.

Solomon, S, Mount, G., Sanders, R.W. y Schmeltekopf, A. Visible spectroscopy at McMurdo station, Antarctica. Observation of OCIO. *J. Geophys. Res.* 92, 8329-8338, 1987.

Solomon S., Schmeltekopf A. L. y Sanders R. W. On the interpretation of zenith sky absorption measurements, *J. Geophys. Res.*, 92, 8311-8319, 1987.

Stutz J. y Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods *Applied Optics*, Vol. 35, Issue 30, pp. 6041-6053, 1996.

Van Roozendaal et al. Ground based measurements of stratospheric OCIO, NO₂ and O₃ at Harestua, Norway (60°N, 10°E) during SESAME, *Proceedings 12th ESA Symposium on Rocket and Balloon programmes & related research*, ESA SP-370, 1995.

Vountas M., Rozanov V.V. y Burrows J.P. Ring effect: Impact of rotational Raman scattering on radiative transfer in earth's atmosphere. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60 (6), 943-961, 1998.

Capítulo 4

Sistema DOAS cenital desarrollado

4.1 Introducción

El desarrollo de sistemas de sensado remoto compactos, portátiles y de bajo costo, es fundamental a la hora de realizar campañas de medición de múltiples gases atmosféricos a lo largo de una región o del país, sin demasiados inconvenientes logísticos. En este capítulo se describirá el sistema DOAS desarrollado en el marco de la tesis, haciendo mención a sus componentes principales, al proceso de calibración, al diseño y elaboración del software de control y automatización, entre otros temas.

4.2 Componentes del Sistema

El sistema DOAS cenital (desde ahora ERO-DOAS) desarrollado en el transcurso de la tesis doctoral, está compuesto por un mini-espectrómetro comercial (HR4000, de la empresa Ocean Optics, <http://www.oceanoptics.com/Products/hr4000.asp>), dos fibras ópticas (de 6 m y 25 cm de longitud, ambas con núcleo de 400 μm de diámetro), un obturador mecánico y una unidad de control (notebook) (fig. 4.1). Se diseñó y elaboró una interfaz visual que controla el funcionamiento del sistema, implementada usando Labview.

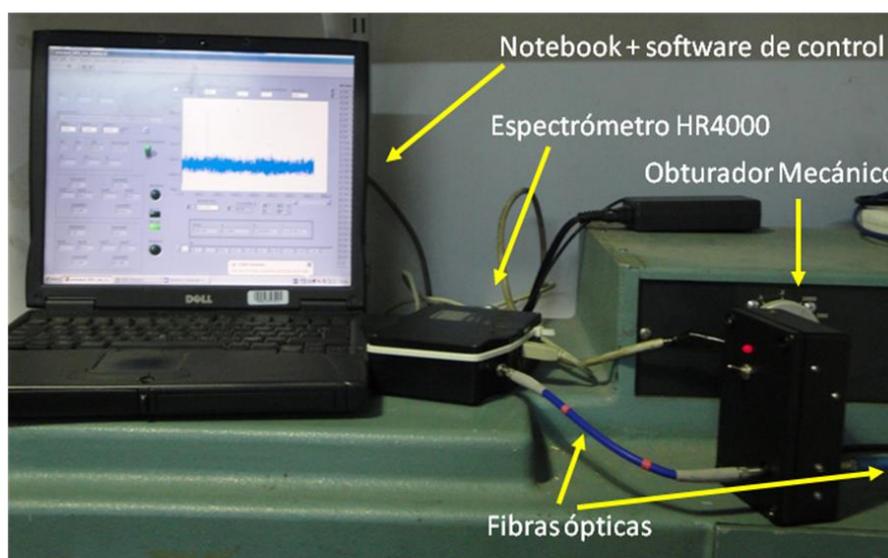


Figura 4.1. Componentes del sistema DOAS cenital.

El obturador mecánico (shutter) es accionado de manera automática vía puerto paralelo, con el fin de bloquear o permitir el pasaje del haz de luz - recolectado por la fibra óptica de 6 m (que apunta al cenit del lugar) - hacia el interior del analizador espectral (a través de la fibra óptica de 25 cm de largo). Mediante una interfaz especialmente diseñada utilizando Labview (acrónimo de Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench), se controla el funcionamiento de todo el sistema. Dicha interfaz determina en cada instante de medición el tiempo de exposición de la CCD, con el fin de maximizar la relación señal/ruido de los espectros medidos. Un algoritmo basado en MATLAB efectúa la inversión de la señal, convirtiendo los espectros solares en concentraciones (VCD) (ver capítulos previos).

El HR4000 es un espectrómetro equipado con una red de difracción fija (de 600 líneas/mm y 400 nm de blaze), un sensor CCD (arreglo lineal de 3648 píxeles) y una ranura de entrada de 25 μm de ancho (fig. 4.2). El instrumento es capaz de sensor irradiancia espectral solar en el rango 290-650 nm con una resolución de 1 nm aproximadamente. En la tabla 4.1 se describen los diferentes componentes internos del espectrómetro utilizado en la implementación del sistema ERO-DOAS

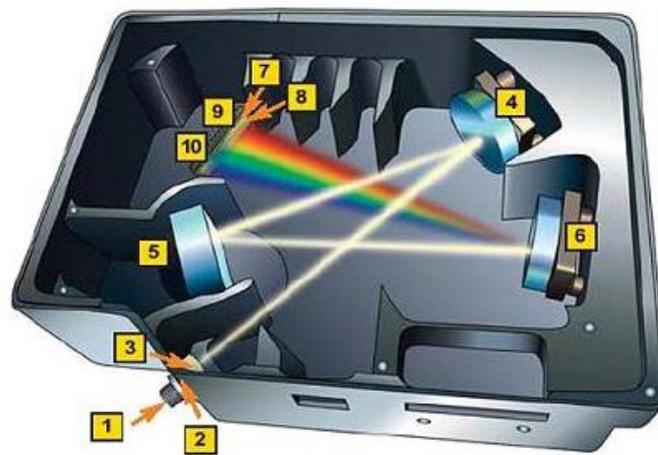


Figura 4.2. Componentes internos del espectrómetro HR4000 de Ocean Optics.

Tabla 4.1: Componentes del espectrómetro HR4000.

Item	Nombre	Descripción
1	Conector SMA	Conecta la fibra óptica a la entrada del espectrómetro.

2	Ranura de entrada	Pieza de material con una apertura rectangular que se monta directamente detrás del conector SMA. El tamaño de la apertura (ranura o slit) regula la cantidad de luz que ingresa al banco óptico del espectrómetro y determina la resolución espectral del instrumento.
3	Filtro	Restringe la radiación a una región específica del espectro. La luz atraviesa el filtro antes de ingresar al interior del espectrómetro.
4	Espejo colimador	Enfoca la luz que ingresó al interior del espectrómetro, sobre la red de difracción del mismo.
5	Red de difracción	Difracta la luz recibida desde el espejo colimador y la direcciona hacia el espejo de enfoque. Las redes de difracción se caracterizan por su densidad de líneas (líneas/mm) y su blaze. Estos parámetros junto con las dimensiones de la ranura de entrada, determinan el rango de λ cubierto por el espectrómetro y la resolución espectral del instrumento.
6	Espejo de enfoque	Recibe la luz difractada por la red de difracción y la enfoca sobre el detector del espectrómetro (en nuestro caso una CCD).
7	Lente L2	Componente óptico unido al detector. Enfoca la luz que atraviesa la ranura de entrada sobre los píxeles de la CCD. Es recomendable su uso con slits de diámetros grandes o en aplicaciones con bajo niveles de luz. Mejora la eficiencia reduciendo los efectos del stray light.
8	Detector CCD (UV-VIS)	Colecta la luz recibida desde el espejo de enfoque y convierte la señal óptica en señal digital. Cada pixel responde a un cierto $\Delta\lambda$.

En la tabla 4.2 se presentan las características principales del detector CCD, y en el tabla 4.3 las del espectrómetro HR4000.

Tabla 4.2: Características del sensor CCD.

Especificaciones	Valor
Detector	CCD Toshiba TCD1304AP arreglo lineal
N° de elementos	3648 píxeles
Sensibilidad	100 fotones por cuenta @800 nm
Tamaño de pixel	8 μm x 200 μm
Relación señal/rudio	300:1 (señal completa)
Resolución A/D	14 bits
Dark noise	8 RMS cuentas
Linealidad corregida	> 99,8%
Mámxima pixel rate	Tasa de digitalización de los píxeles: 1 MHz

Tabla 4.3: Principales características del espectrómetro HR4000.

Especificación	Valor
Dimensiones	148,6 mm x 104,8 mm x 45,1 mm
Peso	570 gr
Consumo de energía	450 mA @ 5 VDC
Rango espectral	200-650 nm
Detector	CCD arreglo lineal de 3648 elementos

Red de difracción	600 líneas /mm y 400 nm de blaze
Slit de entrada	25 μm de ancho
Longitud Focal	f/4, 101 mm
Resolución óptica	1 nm
Stray Light	< 0,05% a 600 nm, < 0,10% a 435 nm
Conector de fibra óptica	SMA 905 para fibras de 0,22 NA
Pixel well depth	~100.000 electrones
Tasa de transferencia de datos	Full scans en memoria c/4 mseg (USB 2.0) o c/600 mseg (puerto serie).
Tiempo de exposición	3,8 ms – 60 s

4.3 Registrando un espectro solar

A la hora de obtener un espectro se deben tener en cuenta dos importantes parámetros: el tiempo de exposición (o integración) de la CCD y el número de escaneos. El primero (dado generalmente en milisegundos) representa el tiempo durante el cual el detector se encuentra expuesto a la radiación. El número de escaneos, por otro lado, especifica cuantos espectros se deben tomar y promediar en cada serie de mediciones, en un determinado momento del día.

Cabe destacar que los espectros obtenidos están conformados por diferentes señales superpuestas (Platt y Stutz, 2008):

1. **Background:** señal obtenida bloqueando la entrada de luz al espectrómetro, mediante el accionamiento del obturador mecánico. Esta señal a su vez está compuesta por:
 - a. Offset electrónico: nivel de tensión continua (denominado offset electrónico) agregado a cada espectro por la propia electrónica del detector, para evitar valores negativos en el conversor analógico/digital. El espectrómetro HR4000 tiene un ADC de 14 bits, que convierte la señal analógica generada por los fotones impactando sobre el chip CCD, en

una señal digital que luego será procesada por el algoritmo DOAS. Si la foto-señal analógica es producida por el ruido propio del detector (pudiendo existir valores negativos), ésta no puede ser interpretada por el conversor. Para resolver dicho problema se agrega un nivel de offset, y puesto que se agrega a cada espectro, el offset total es proporcional al número de escaneos registrados y promediados.

- b. Corriente oscura (dark current): para la detección de fotones, el espectrómetro HR4000 posee una CCD con un arreglo lineal de píxeles, los cuales pueden considerarse como capacitores con una descarga proporcional al número de fotones entrantes. Sin embargo, bajo condiciones de oscuridad, es decir, cuando el detector no se encuentra expuesto a la luz, la excitación térmica de los electrones hace que algunos alcancen la banda de conducción generando una corriente oscura que es proporcional al factor de Boltzmann:

$$I_{DC} \propto e^{-\Delta E/k.T} \quad (4.1)$$

donde I_{DC} es la corriente oscura, ΔE es el salto de energía del silicio en [eV], T es la temperatura absoluta de la CCD en [K] y k la constante de Boltzmann [$8,62 \times 10^{-5}$ eV/K]. El dark current es una señal exponencialmente decreciente con la disminución de la temperatura del detector, por lo tanto, enfriando el detector se reduce la corriente oscura. Para una temperatura constante, esta contribución es proporcional al tiempo de exposición.

2. **Espectro de Fraunhofer**: es el espectro solar que arriba al tope de la atmósfera. Contiene fuertes estructuras de absorción (líneas de Fraunhofer) generadas por los elementos propios de la atmósfera solar (fotosfera).
3. **Absorción debida a gases traza**: los gases minoritarios o traza presentes en la atmósfera terrestre, crean fuertes estructuras de absorción características en el espectro medido. El objetivo del algoritmo de inversión DOAS es identificar y aislar estas estructuras, las cuales poseen típicamente espesores ópticos del orden de 10^{-3} a 10^{-1} .
4. **Efectos de la dispersión**: los instrumentos DOAS pasivos miden generalmente luz solar dispersada (scattered). Como los procesos de scattering que tienen lugar en la atmósfera son dependientes de λ , el espectro registrado será influenciado por estos procesos

(scattering Rayleigh, scattering Mie y scattering Raman o efecto RING). Estos procesos fueron explicados en capítulos previos.

Cuando se registra un espectro es importante usar todo el rango dinámico del detector del instrumento. Si el tiempo de exposición es demasiado corto, el espectro consistirá casi exclusivamente de offset electrónico. Por otro lado, si el tiempo de exposición es demasiado grande, el detector estará sobresaturado y el pico del espectro será recortado. En nivel de saturación (S) de un pixel (p) del detector puede calcularse como:

$$S(p) = \frac{C}{N \cdot q_{\max}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

donde C es el número de cuentas registradas en un pixel específico p (que será proporcional a la cantidad de fotones recibidos en ese pixel), N es el número de escaneos realizados y q_{\max} es el número de cuentas máximas que pueden ser registradas (es el valor máximo, por encima de este valor, se satura). Cuando el nivel de saturación es mayor a 80%, la sensibilidad del detector CCD comienza a caer, y por lo tanto, la señal medida ya no es proporcional a los fotones entrantes. Para evitar esto, típicamente se utiliza un nivel de saturación del orden del 75% para realizar las mediciones.

4.3.1 Corrección del offset electrónico

Como se mencionó en el capítulo 3, sobre los espectros obtenidos se deben realizar una serie de procesamientos (con el fin de acondicionarlos) antes de incorporarlos al algoritmo de inversión DOAS. Por ejemplo, se debe corregir el offset electrónico y la corriente oscura en cada espectro antes de comenzar el análisis.

El offset es una señal electrónica que se suma a la generada por los fotones en cada pixel y para cada tiempo de exposición. Puede determinarse registrando señales con un tiempo de exposición muy bajo, impidiendo que la luz llegue al interior del espectrómetro (shutter cerrado). De esta manera, la señal sensada consistirá casi exclusivamente de offset. Para minimizar el ruido, sin embargo, es mejor registrar muchos scans. Para el cálculo del offset electrónico de nuestro equipo se empleó un tiempo de exposición de 10 mseg y se realizaron 1000 scans. En la fig. 4.3 se puede observar la señal de offset determinada para el espectrómetro HR4000.

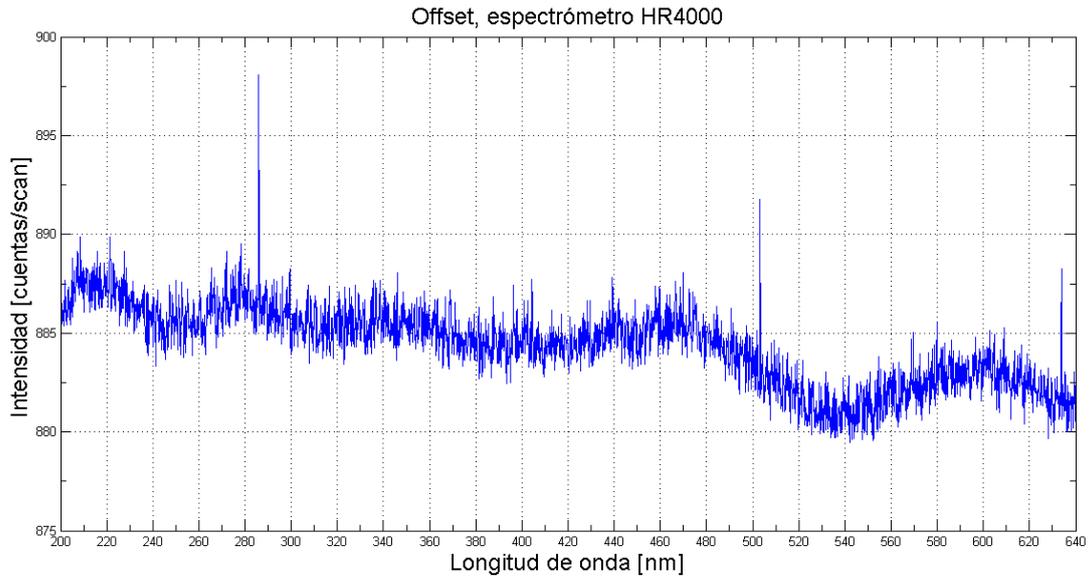


Figura 4.3: Offset electrónico registrado con el espectrómetro HR4000 utilizando un tiempo de exposición de 10 mseg y 1000 escaneos. El nivel de offset promedio es de 884 [cuentas/scan]. Puesto que el nivel máximo de intensidad medible es de aproximadamente 16.000 cuentas y el nivel de saturación de una medición típica es del orden del 75%, el offset será entonces 7,36% de la señal medida.

Como el offset se adiciona a cada scan, el espectro resultante debe primero ser escalado por el número de escaneos antes de ser sustraído:

$$I_{\text{offset_corregido}}(n) = I(n) - \frac{N_{\text{scans_medidos}}}{N_{\text{scans_offset}}} O(n) \quad (4.3)$$

donde $I(n)$ es la intensidad medida en el pixel n , $O(n)$ es el offset electrónico y N el número de escaneos con los cuales los respectivos espectros fueron registrados.

4.3.2 Corrección de la corriente oscura

La corriente oscura es causada por electrones excitados térmicamente, y por ende, su contribución a la señal medida depende de la temperatura del detector. En muchos espectrómetros los detectores son enfriados para mantener la corriente oscura en un nivel bajo. Esto es especialmente importante para los modernos espectrómetros que utilizan detectores con adelgazamiento posterior (backthinned), donde la corriente oscura es muy alta.

Para una temperatura constante, la corriente oscura es proporcional al tiempo de exposición; a grandes exposiciones más electrones alcanzan la banda de conducción en el chip del detector y son interpretados como cuentas. Para medir la corriente oscura es mejor, por lo tanto, emplear tiempos de exposición grandes y un único espectro, para que el offset se adicione una sola vez. En la fig. 4.4 se presenta la corriente oscura registrada con el espectrómetro HR4000 a una temperatura de 23 °C, empleando un tiempo de exposición de 30 seg.

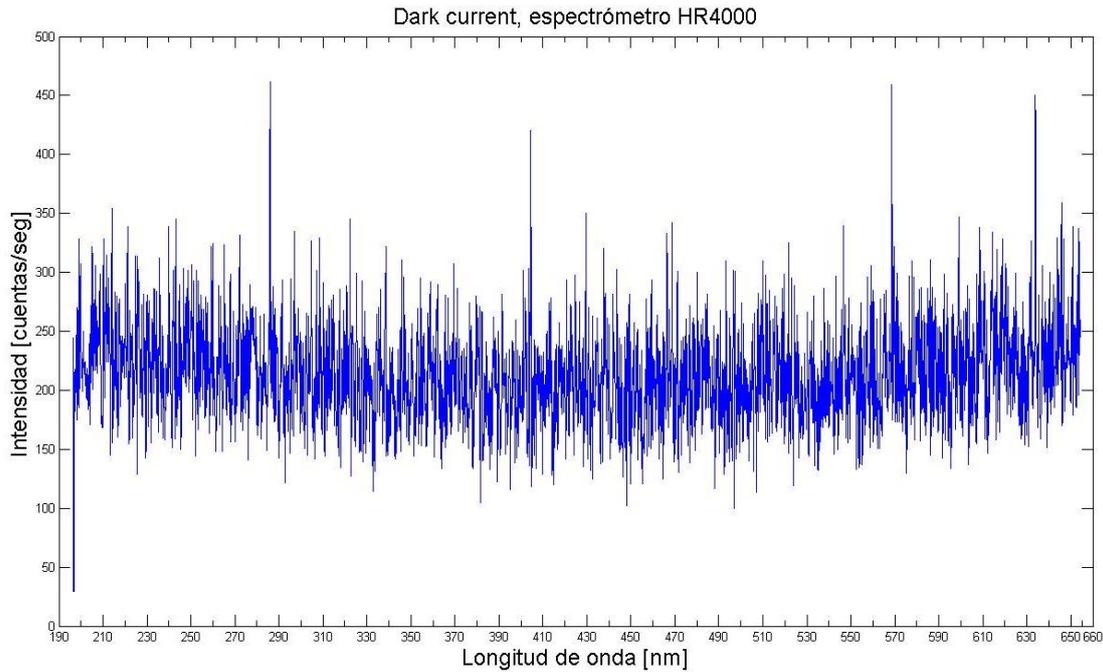


Figura 4.4: Corriente oscura registrada para el espectrómetro HR4000 con un tiempo de exposición de 30 seg. El valor medio de la señal es aproximadamente 214 [cuentas/seg] y la desviación standard del orden de 41 [cuentas/seg]. Existen algunos píxeles que poseen valores muy diferentes al valor medio, que se conocen con el nombre de píxeles calientes (hot pixel).

Cuando se corrige la corriente oscura en los espectros medidos, la señal de dark debe ser escalada al tiempo de exposición de la medición antes de ser sustraída:

$$I_{dark_corregido}(n) = I(n) - \frac{t_{medición}}{t_{dark}} D_{offset_corregido} \quad (4.4)$$

donde $I(n)$ es la intensidad medida en cada píxel (n) y D es la medida de la corriente oscura después de corregirle el offset electrónico. Antes de sustraer ésta, debe ser multiplicada por la

relación entre el tiempo de exposición de la medición y el tiempo de exposición de la señal de oscuridad.

4.3.3 Obturador mecánico

El obturador mecánico permite al sistema determinar la corriente oscura en cada medición y removerla posteriormente de los espectros obtenidos. Fue diseñado y construido utilizando un bobina con vástago móvil, vinculada a una pieza no magnetizable (tipo lengüeta) que bloquea el paso de luz cuando circula corriente por la bobina y deja pasar radiación cuando no es accionado el obturador. Así mismo, posee un soporte (holder) con dos conectores del tipo SMA 905 para alinear y acoplar las dos fibras ópticas (con un espacio virtual en el medio donde se desliza la lengüeta). Ambos conectores tienen una lente que cumple la función de enfocar la luz transmitida por la fibra a la que están vinculados, con el fin de no perder luz en el acople.

En la fig. 4.5 se pueden observar los componentes internos del obturador mecánico. El control de este dispositivo se hace vía el puerto paralelo de la notebook, sincronizado con el control de las mediciones del espectrómetro.

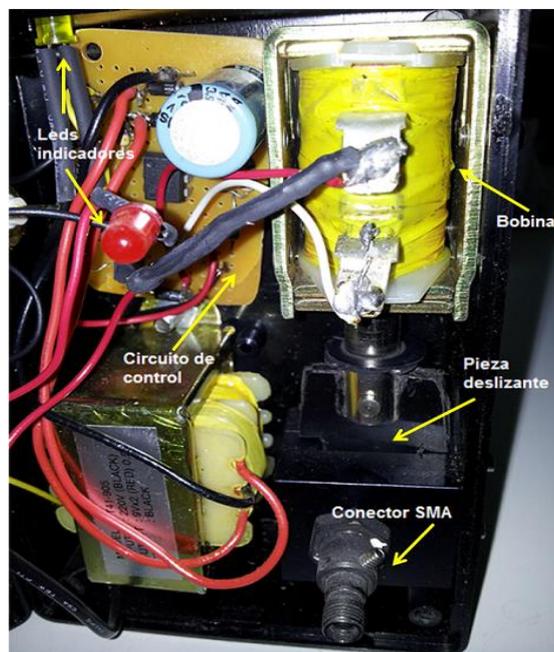


Figura 4.5: Componentes internos del obturador mecánico desarrollado: bobina, pieza deslizante no magnetizable, conectores SMA 905 para vincular el obturador con las dos fibras ópticas, circuito de control de la bobina y leds indicadores.

4.3.4 Ruido

Dos espectros solares obtenidos uno a continuación del otro, bajo las mismas condiciones atmosféricas y seteo de parámetros, nunca serán perfectamente idénticos. Esto se debe a que siempre hay ruido superpuesto en todas las mediciones. Las herramientas provistas por la estadística pueden ayudarnos a conocer y cuantificar el nivel de ruido propio de las señales medidas. Un espectro solar está compuesto por una señal de fondo o background (B) y una señal inducida por los fotones incidentes (P):

$$S = B + P \quad (4.5)$$

Si múltiples espectros son registrados bajo las mismas condiciones, ambas contribuciones fluctuarán alrededor de un valor medio. Realizando una propagación del error Gaussiano, obtendremos que el ruido total σ en la señal medida es:

$$\sigma_S = \sqrt{\sigma_B^2 + \sigma_P^2} \quad (4.6)$$

El ruido de fondo (background noise) σ_B es una propiedad del instrumento, y por lo tanto es a menudo referido como ruido instrumental. Está compuesto por fluctuaciones en el offset electrónico y en la corriente oscura.

El ruido fotónico σ_P es un fenómeno físico que determina la precisión con la cual se puede medir la radiación electromagnética. El número de fotones medidos en un cierto intervalo de tiempo varía, incluso si la luz que ingresa al instrumento tiene una intensidad perfectamente constante. El número de fotones sensados se distribuye de acuerdo con la distribución de Poisson. Si M fotones son registrados en promedio para un intervalo de tiempo determinado, el *valor cuadrático medio (root mean square, rms)* de la distribución obtenida será:

$$rms = \sqrt{M} \quad (4.7)$$

Los instrumentos de espectroscopía están diseñados para que el ruido fotónico, y no el ruido instrumental, limite la precisión del instrumento. Por lo tanto, el ruido fotónico domina el ruido total si la saturación del detector es la adecuada. Para medir tanto el ruido instrumental como el fotónico se deben registrar dos espectros S_1 y S_2 en una sucesión rápida, entonces la magnitud de las contribuciones de ruido en los dos espectros se pueden asumir iguales. Si los espectros se restan, el ruido de la diferencia σ_D se calcula como:

$$\sigma_D = \sqrt{\sigma_{S1}^2 + \sigma_{S2}^2} = \sqrt{2\sigma_S^2}$$

$$\Rightarrow \sigma_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_D \quad (4.8)$$

4.4 Calibración en longitud de onda

Con el fin de calibrar en longitud de onda nuestro sistema, se realizaron experiencias de laboratorio con lámparas patrones en el *Instituto Tecnológico de Buenos Aires* (ITBA), con la participación del Prof. Horacio Rinaldi (ITBA) y el Tec. Óptico Osvaldo Vilar (CEILAP). Se utilizaron lámparas patrones de Helio (He), Hidrógeno (H), Criptón (Kr), Neón (Ne) y vapor de mercurio (Hg) (fig. 4.6).

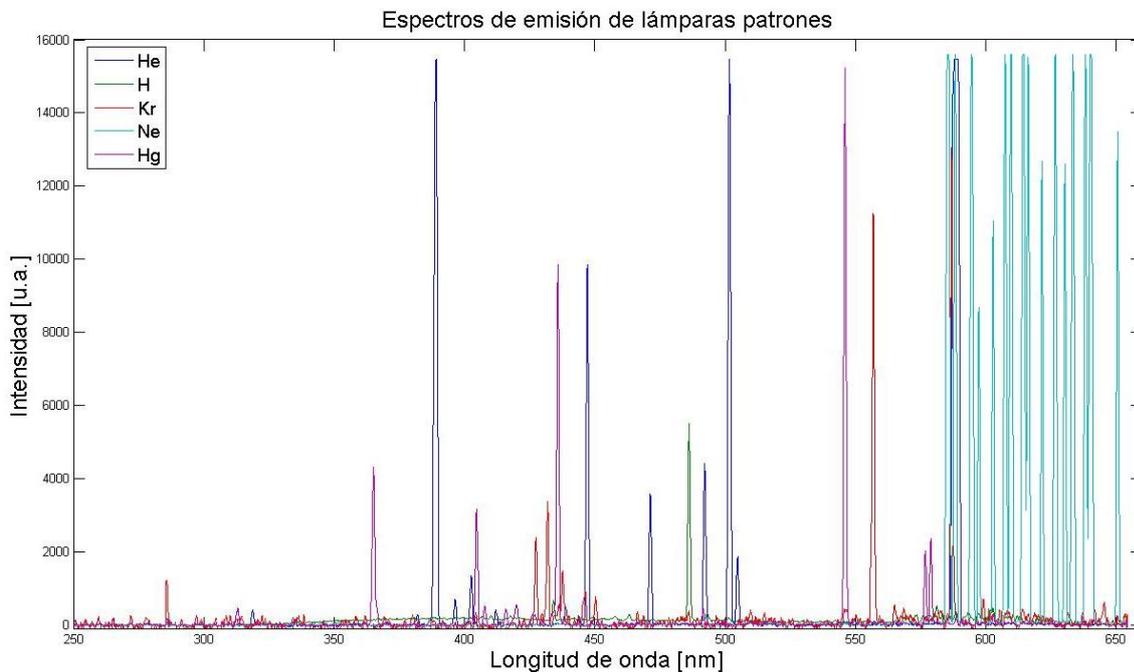


Figura 4.6: Espectros de emisión de diferentes lámparas patrones.

Utilizando los espectros medidos y tablas con datos experimentales que nos informan sobre la ubicación de las diferentes líneas de emisión (las más energéticas) de las lámparas empleadas, se calcularon los coeficientes de calibración (coeficientes de un polinomio de ajuste, o función de mapeo λ -pixel) que será usado para la corrección en longitud de onda de nuestros espectros. Los coeficientes obtenidos y sus errores asociados son

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>
γ_0	196,318611	0,735768363
γ_1	0,133609573	0,001109881
γ_2	-2,06336E-06	5,06591E-07
γ_3	-4,12074E-11	7,25693E-11

En la fig. 4.7 se puede observar el setup de medición armado para realizar las experiencias en el laboratorio de Física del ITBA. Entre los componentes de dicho setup podemos mencionar: un zócalo para conectar las respectivas lámparas patrones, un soporte para orientar el extremo distal de la fibra óptica hacia la lámpara, la fuente de tensión regulada de las lámparas, el espectrómetro HR4000 y la notebook para registrar los espectros.

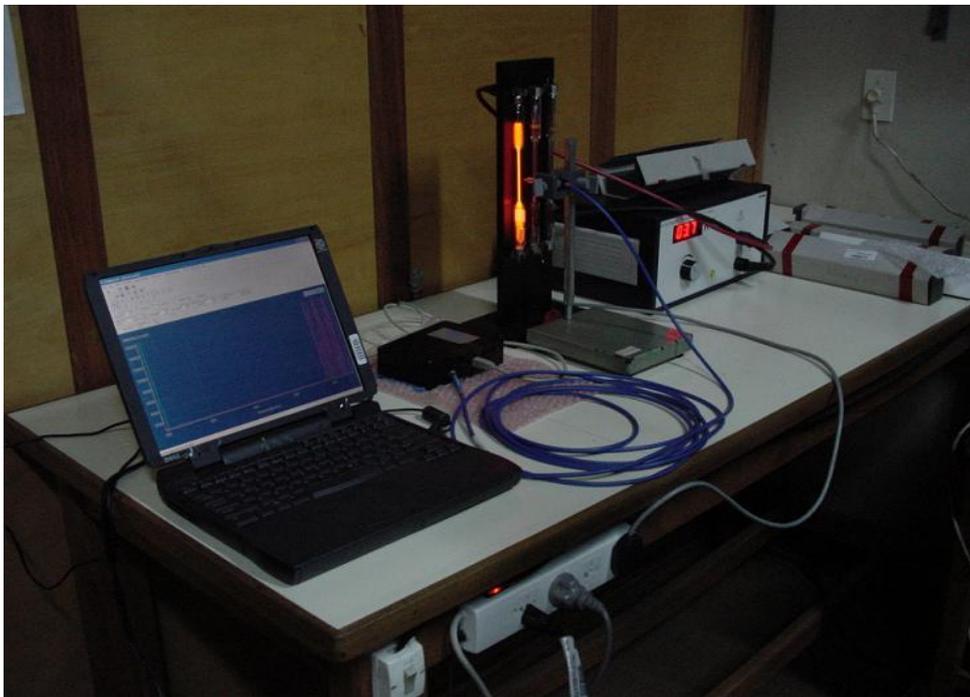


Figura 4.7: Dispositivo empleado para obtener espectros de emisión de diferentes lámparas patrones con el objetivo de determinar la función mapeo pixel- λ .

Como resultado de la experiencia se detectó un corrimiento de aproximadamente -1.55 nm respecto a lo que venía indicado en la hoja de calibración de la fábrica (fig. 4.8).

La función que mapea los respectivos píxeles a sus correspondientes longitudes de onda, será entonces:

$$\Gamma_I : \lambda(i) = \sum_{k=0}^3 \gamma_k \cdot i^k = \gamma_0 + \gamma_1 \cdot i + \gamma_2 \cdot i^2 + \gamma_3 \cdot i^3 \quad (4.9)$$

Como se mencionó en el capítulo 3 sección 5.1, un cambio en el parámetro γ_0 causa un desplazamiento del espectro, un cambio en γ_1 resulta en estiramiento o contracción (stretch o squeeze), y variaciones vinculadas a valores de $k > 1$ son responsables de distorsiones de orden superior.

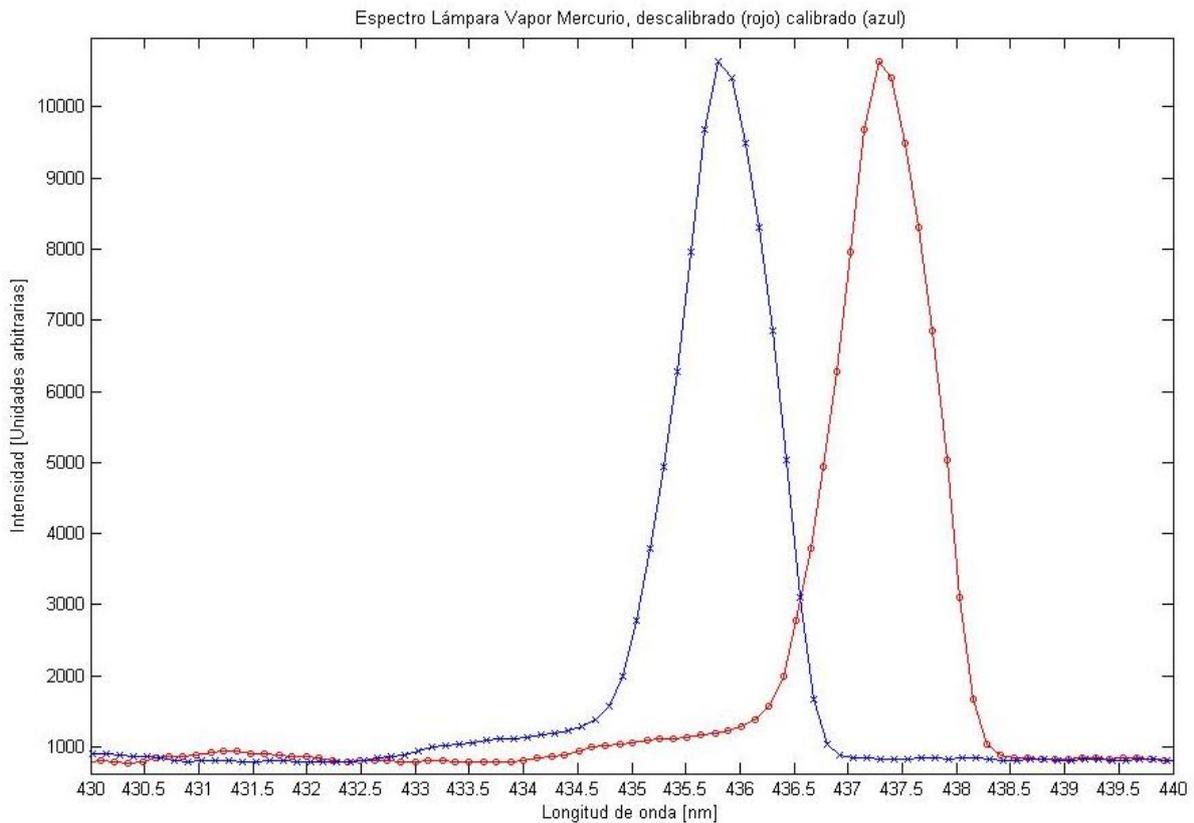


Figura 4.8: Calibración en longitud de onda del espectrómetro HR4000. El corrimiento encontrado fue $\Delta\lambda = -1.55$ nm.

4.5 Función instrumental y resolución del sistema

La función instrumental (o slit function) es una información crucial en los dispositivos DOAS ya que debe ser empleada para convolucionar las secciones eficaces de absorción de los diferentes gases traza, para luego ser incorporados al algoritmo de inversión y obtener las concentraciones en columna vertical de las especies en estudio.

Para determinar la función instrumental se utilizó el espectro de emisión de una de las lámparas de baja presión empleadas en la experiencia de calibración. Se seleccionó una de las líneas de emisión de la lámpara de He, la más simétrica y de intensidad apropiada, y se le ajustó un perfil tipo Voigt (también se realizaron pruebas de ajuste con perfiles Gaussianos y Lorentzianos). La línea de emisión seleccionada está ubicada aproximadamente en $\lambda = 447$ nm dentro de la ventana espectral de análisis utilizada en el algoritmo DOAS (fig. 4.9).

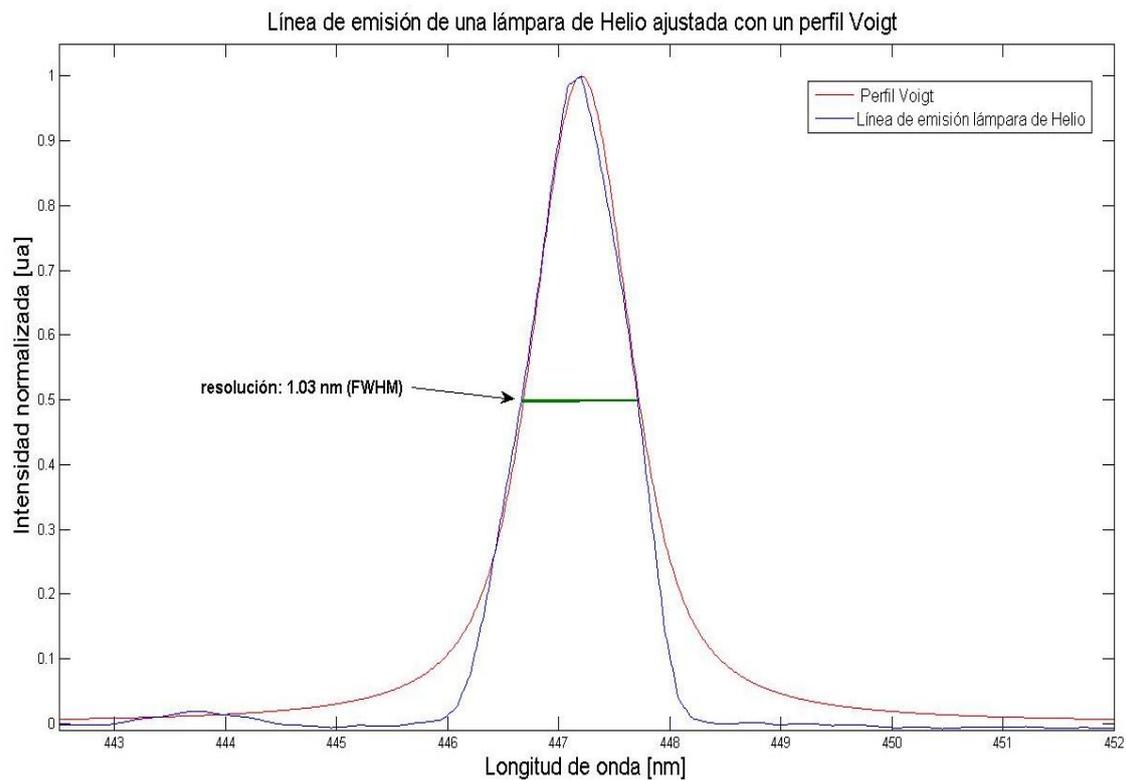


Figura 4.9: Perfil Voigt (función instrumental) ajustando una línea de emisión de la lámpara de helio (@ 470 nm) sensada por el espectrómetro HR4000.

La resolución del sistema fue determinada usando espectros de lámparas patrones de baja presión (principalmente de vapor de mercurio y helio). Utilizando las líneas de emisión más intensas de dichas lámparas, se realizó un ajuste con perfiles tipo Voigt para calcular el ancho a la mitad de la altura máxima (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) de cada función de ajuste, en distintas zonas del espectro electromagnético observado por el HR4000 (fig. 4.10). Se calculó un FWHM promedio del orden de los **1,05 nm**, que será de ahora en más la resolución del instrumento

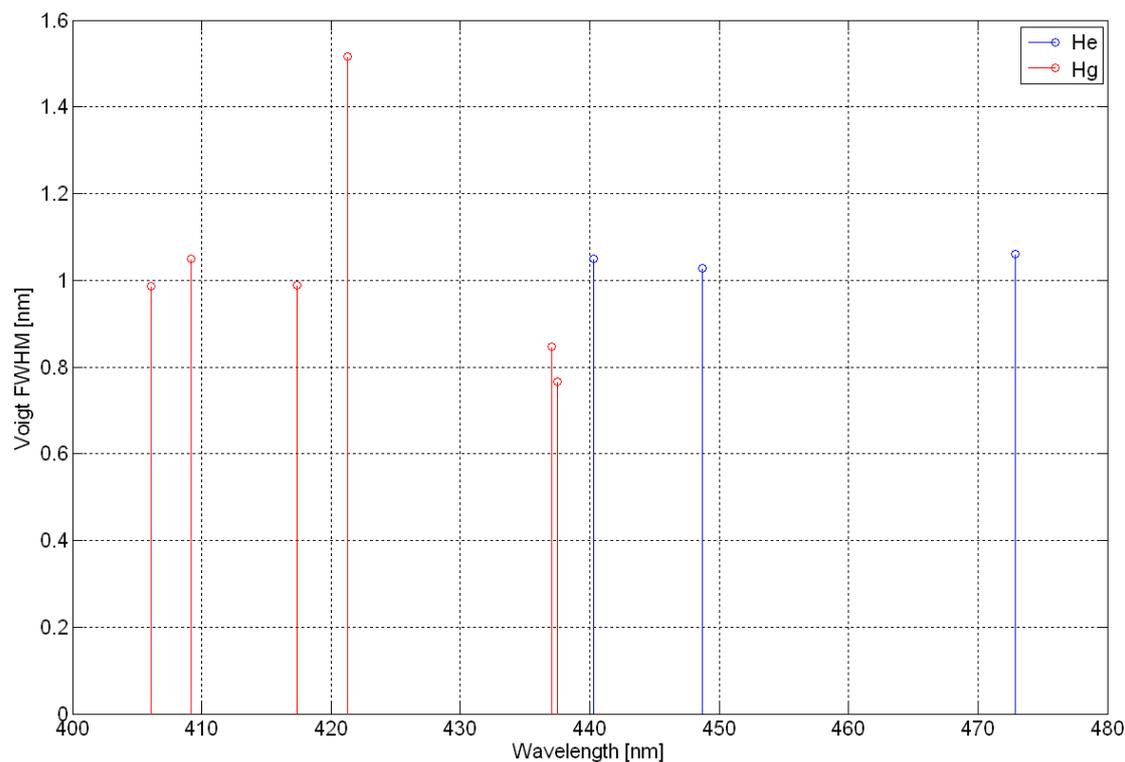


Figura 4.10: Mediciones de los FWHM de los perfiles de ajuste Voigt de las distintas líneas de emisión de las lámparas de vapor de mercurio y helio.

4.6 Estabilidad térmica

Como se mencionó previamente, las variaciones de temperatura afectan las mediciones, incrementándose el ruido del sistema con el aumento de la temperatura. Para controlar la temperatura del ERO-DOAS, regulándola a un nivel apropiado, se diseñó y construyó un sistema de refrigeración microcontrolado. En una primera experiencia se utilizó una celda Peltier apoyada sobre la carcasa del espectrómetro.

Para poder obtener temperaturas del orden de los 5°C se ubicó el espectrómetro dentro de una caja de poliestireno expandido (telgopor), y en contacto con la carcasa metálica del mismo se adhirió una celda Peltier por medio de una pasta con adecuado coeficiente de transmisión de calor. Se agregaron unos saquitos con sílica gel para disminuir la humedad del recinto donde se aloja el espectrómetro y evitar que se genere la indeseada condensación. En la fig. 4.11 se pueden apreciar los componentes del sistema de refrigeración.



Figura 4.11: Componentes del sistema de refrigeración del espectrómetro HR4000: fuente switching, cooler, disipador, espectrómetro, celdas Peltier, recipiente de poliestireno expandido y pieza de aluminio para acople térmico.

Se realizaron experiencias empleando una celda cerámica Peltier de 4x4 cm TEC1 - 12706 marca HB. La temperatura del conjunto se pudo determinar empleando el sensor LM 35, el cual se ubicó próximo a la unidad de enfriamiento. En primera instancia se llegó a los 10°C, en un lapso de tiempo de aproximadamente 45 min. Con el fin de disminuir aún más dicha temperatura y acelerar el tiempo de arribo al régimen permanente, se empleó un arreglo de dos celdas Peltier en configuración paralelo. Esta disposición permitió llegar a 0°C a la mitad de tiempo (del orden de 20 min). Uno de los problemas encontrados fue la humedad condensada sobre las paredes del espectrómetro, que no pudo evitarse con el sólo hecho de utilizar un reservorio con silica gel.

Como resultado de las experiencias, se optó por mantener constante la temperatura en $10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual impide derivas térmicas durante las mediciones y no genera una condensación exagerada de gotas de agua en el espectrómetro. De esta manera, pudo disminuirse el ruido

electrónico de la CCD (que es proporcional a la temperatura) con respecto al sistema sin refrigerar (temperatura ambiente).

Se utilizó una pieza de aluminio de sección circular para acoplar térmicamente las dos celdas Peltier y el disipador. Mediante ventilación forzada (usando un ventilador potente) se disipó al ambiente el calor generado por las celdas. Las celdas Peltier consumen alrededor de 5 A y se las alimenta con 12 V DC. Para poder energizar las mismas fue necesario utilizar una fuente switching que soporte semejante consumo de corriente. Se seleccionó una fuente de 600W que es capaz de entregar 12V DC – 22 A max, además de los 5V DC necesarios para alimentar el circuito de control microcontrolado (fig. 4.12). Este tipo de fuentes son empleadas en PC que cumplen funciones de servidores.



Figura 4.12: Circuito de control de temperatura diseñado para el sistema ERO-DOAS.

En la fig. 4.12 se pueden observar los componentes del sistema de control de temperatura (no se incluye en la imagen el sensor LM35). En el frente de la caja se encuentran tres conectores cilíndricos; el de la derecha (junto a la llave de encendido) se utiliza para alimentar las celdas Peltier (12V DC y aprox. 6 A), el relé de accionamiento, el LM35 y su etapa de ganancia conformada por un AO CA3140. Así mismo, el circuito alimenta (luego de pasar por un regulador 7805 y obtener 5V estables) los demás componentes: el microcontrolador de 8 bits (PIC 16F877), el display (WH1602-YGH-STK, dos líneas y 16 caracteres c/u), el MAX232 que convierte las señales de un puerto serie RS-232 a señales compatibles con los niveles TTL, etc. La unidad de control de temperatura se conecta vía un puerto serie (COM) con la

notebook del sistema. A través de este puerto se le informa al microcontrolador cual es la temperatura seteada por el usuario. El microcontrolador envía al display LCD esta información junto con la temperatura sensada.

En la fig. 4.13 se puede observar como la variación de temperatura del instrumento ERO-DOAS modifica los espectros (en todos los casos se capturaron espectros con la entrada del espectrómetro tapada) registrados secuencialmente y empleando el mismo tiempo de exposición (500 mseg). A medida que la temperatura asciende, el nivel de ruido y el offset electrónico se incrementan.

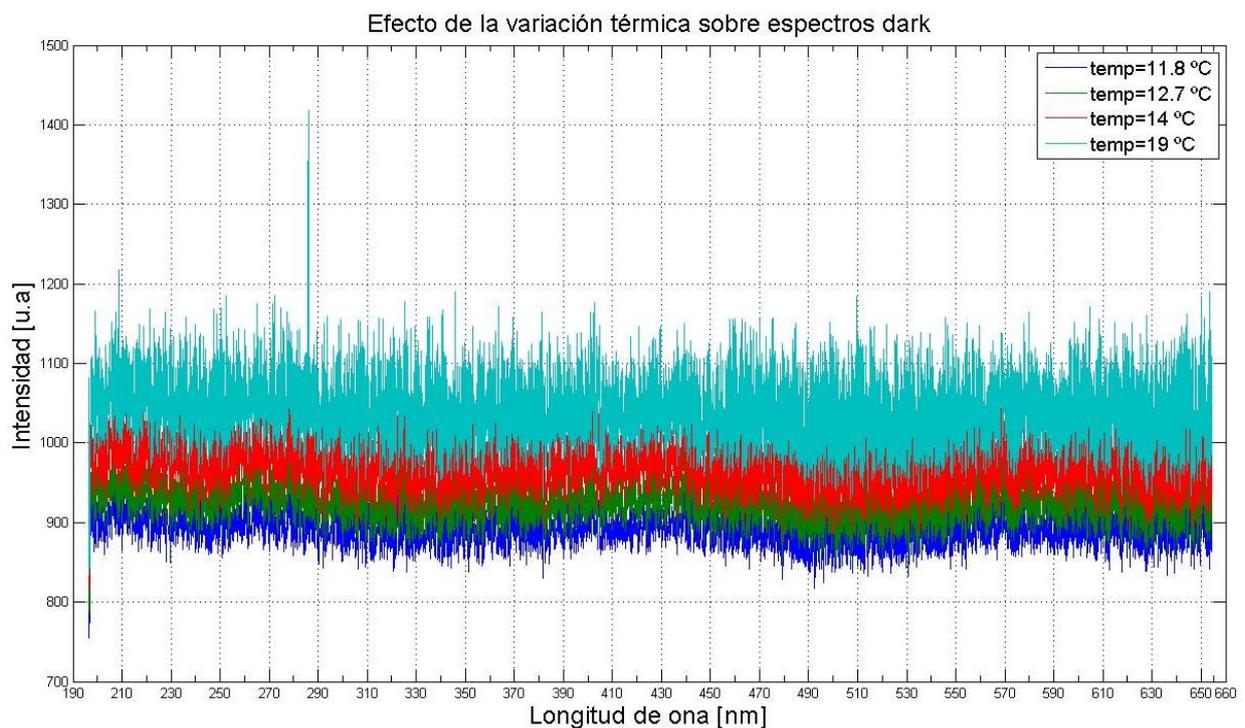


Figura 4.13: Espectros tomados con la entrada del espectrómetro bloqueada (espectros dark), usando un tiempo de exposición fijo de 500 mseg y variando la temperatura del sistema empleando el circuito microcontrolado de refrigeración.

Este sistema de control de temperatura fue pensado sólo para enfriar, no para calentar, pero podría ser modificado para que - por medio de un elemento apropiado - otorgue calor al espectrómetro. El circuito de control compara la temperatura medida por el sensor LM35 (que viene calibrado de fábrica en °C) y la temperatura seteada por el usuario. Si es necesario enfriar, el rele cierra un circuito que permite el pasaje de corriente a las celdas Peltier, las cuales enfriarán de un lado de sus caras y calentarán del otro. La cara de la celda Petier más

cerca al espectrómetro enfriará el mismo, y la cara de otra celda calentará el disipador, el cual por medio de cooler transmitirá ese calor al medio ambiente. El microcontrolador trabaja con un clock externo de 20 MHz.

4.7 Software de Control (LABVIEW)

En la fig. 4.14 se puede observar la interfaz de control del sistema DOAS, implementada usando Labview (<http://www.ni.com/labview/esa/>). El software fue diseñado para que maximice en todo momento la relación señal/ruido, variando el tiempo de integración de la CCD. Gracias a esta interfaz, el sistema trabaja de manera automática sin necesidad de la presencia del usuario, y tiene la capacidad de poder controlar cualquiera de los espectrómetros que la empresa Ocean Optics tiene a la venta.

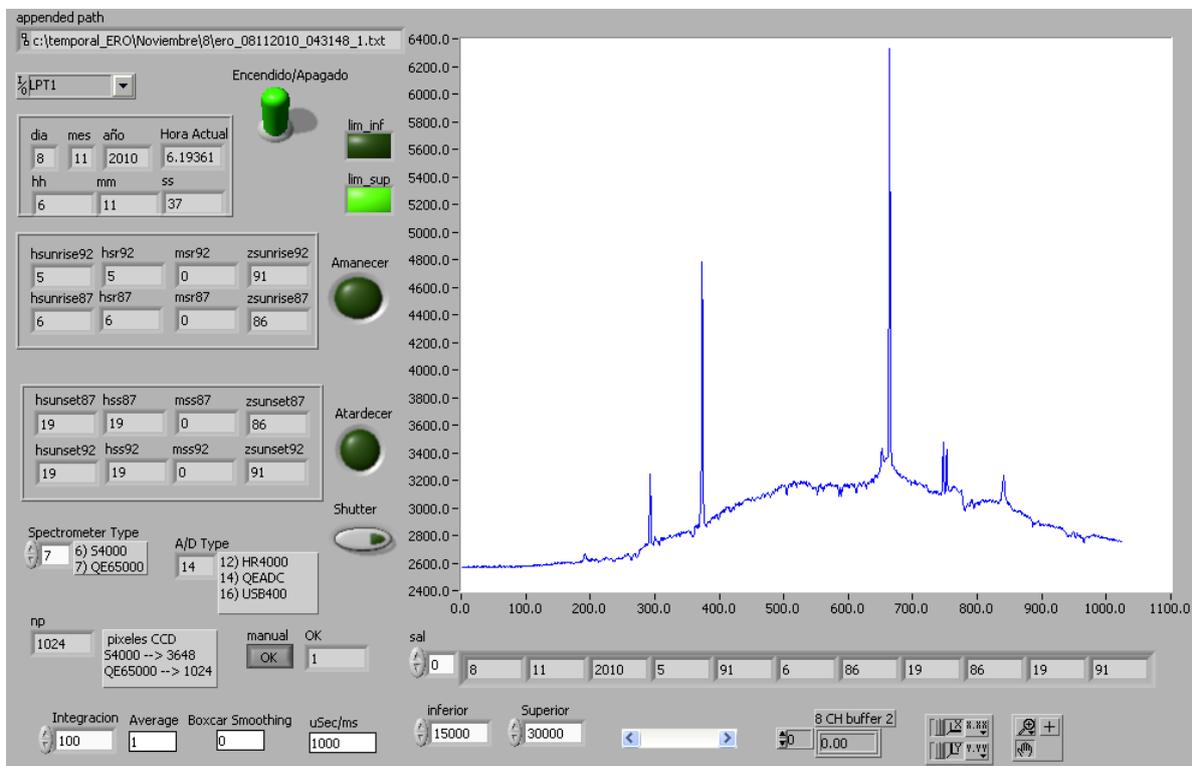


Figura 4.14: Interfaz de control del sistema DOAS cenital desarrollado empleando Labview.

La interfaz controla el funcionamiento del espectrómetro y del obturador, y un algoritmo escrito usando MATLAB®, efectúa la inversión de la señal (conversión de los espectros solares a concentraciones en columna vertical total). El software accede a una base de datos creada para cada sitio de medición, usando un algoritmo escrito en Matlab, donde se encuentra disponible la información necesaria para coordinar el inicio y fin de las mediciones crepusculares. El reloj interno de la computadora es diariamente actualizado para evitar

posibles derivas temporales, que imposibilitarían calcular exactamente el tránsito solar a lo largo del día, y por ende, conocer con precisión el horario de inicio y fin de cada serie de mediciones. La interfaz fue escrita en lenguaje G (propio de Labview) e incorpora rutinas de Matlab en su diagrama de bloques, además de los bloques de control del espectrómetro RH4000 brindados por la empresa Ocean Optics (fig. 4.15).

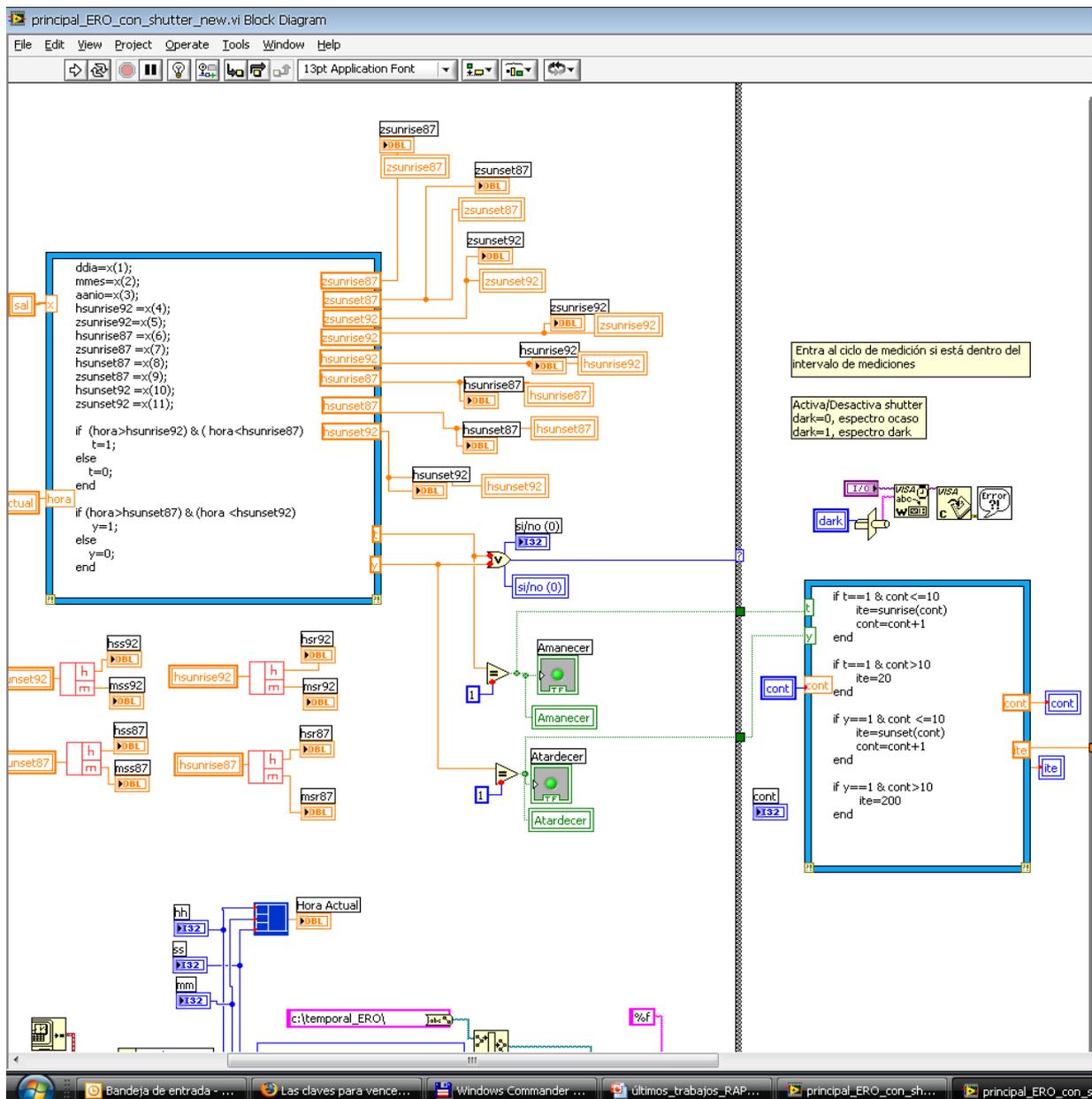


Figura 4.15: Vista del código desarrollado en lenguaje G, que realiza el control completo del sistema DOAS cenital.

4.8 Referencias

HR4000 High-Resolution Spectrometer <http://www.oceanoptics.com/Products/hr4000.asp>

Platt U. y Stutz J. “Physics of earth and space environments. Differential Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications”. Ed. Springer, 2008.

National Instrument, Labview. <http://www.ni.com/labview/esa/>

Capítulo 5

Mediciones de gases traza en Argentina

5.1 Introducción

En el marco de la tesis doctoral y con el fin de estudiar la evolución estacional del ozono y del dióxido de nitrógeno estratosférico, se realizaron tres campañas de medición en diferentes sitios de nuestro país (a diferentes latitudes), incluyendo regiones ubicadas dentro del vórtice polar, en la frontera y fuera del mismo. Los emplazamientos seleccionados fueron:

- 1) Laboratorio científico de Base Marambio ($64,2^{\circ}$ S; $56,7^{\circ}$ O), Isla Vicecomodoro Marambio, Mar del Weddell, Antártida. Este sitio es administrado por el Instituto Antártico Argentino, Dirección Nacional del Antártico (IAA/DNA) y la Fuerza Aérea Argentina. Se encuentra dentro del vórtice polar.
- 2) Laboratorio científico de la División LIDAR, estación CEILAP-RG, localizado en la Base Aérea Militar de Río Gallegos ($51,6^{\circ}$ S; $69,3^{\circ}$ O), provincia de Santa Cruz. Se encuentra próximo al borde del vórtice. A partir del 23 de marzo de 2011 dicha estación de monitoreo se convierte en Observatorio Atmosférico de la Patagonia Austral (OAPA) al ser inaugurada por la Sra. Presidente de la Nación, con la presencia de altas autoridades nacionales.
- 3) Laboratorio científico de la División LIDAR, CEILAP-CITEDEF ($34,5^{\circ}$ S; $58,5^{\circ}$ O), Villa Martelli, Buenos Aires. Se encuentra fuera del vórtice.

Las mediciones realizadas con el instrumento ERO-DOAS, fueron comparadas con los datos provistos por los siguientes equipos:

- a) Instrumento EVA (Espectrómetro Visible por Absorción), de origen español, administrado por el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), localizado en el laboratorio científico de Base Marambio.

- b) Espectrómetro SAOZ (*Système d'Analyse par Observation Zénithale*), de origen Francés, provisto por el *Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS)*, y ubicado en la estación CEILAP-RG.
- c) Espectrofotómetros Dobson pertenecientes al Servicio Meteorológico Nacional (SMN) Argentino. Uno de ellos localizado en Base Marambio y el otro en Villa Ortúzar, CABA, ubicado a unos pocos km del laboratorio de Villa Martelli.
- d) Instrumentos satelitales: **OMI** (*Ozone Monitoring Instrument*, satélite EOS-AURA), **SCIAMACHY** (*Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography*, satélite ENVISAT), **GOME** (*Global Ozone Monitoring Experiment*, satélite ERS-2) y **GOME-2** (*Global Ozone Monitoring Experiment-2*, satélite MetOp de Eumetsat.).

Los resultados obtenidos en las campañas de medición fueron presentados en diferentes congresos nacionales e internacionales, workshops, y publicados en revistas, libros, anales, proceedings, etc.

Las mediciones fueron realizadas en el marco de tres campañas:

- i. Campaña SOLAR
- ii. Campaña UVO₃ Patagonia
- iii. Campaña Antártica de Verano (CAV 2008)

Las dos primeras fueron financiadas por la Agencia de Cooperación Internacional de Japón (JICA, Japan International Cooperation Agency). Para realizar la campaña Antártica se contó con el apoyo logístico del IAA/DNA, que posibilitó el acceso a las instalaciones del laboratorio científico de Base Marambio y el traslado aéreo en un avión C130 Hércules de la Fuerza Aérea, tanto del equipamiento como del personal.

5.2 Campaña antártica

5.2.1 La estratósfera antártica

Durante la ocurrencia del mal llamado “agujero de ozono antártico”, se desencadenan una serie de reacciones químicas muy complejas y poco conocidas. El vórtice polar sella la

atmósfera de la Antártida durante este período, creando lo que en esencia es un enorme reactor químico, en cuyo interior se producen una gran variedad de reacciones. La frontera de este gigantesco reactor es la pared del vórtice polar, formada por vientos huracanados (denominados, catabáticos) de varios cientos de km/h. Durante el período de existencia del vórtice, ningún gas sale o entra a él. Como consecuencia, la composición química de la estratósfera cambia a medida que uno pasa del exterior al interior del vórtice. Las concentraciones de algunos gases caen abruptamente (como en el caso del vapor de agua, los óxidos de nitrógeno y el oxígeno), pero al mismo tiempo, las concentraciones de otros gases (como el monóxido de cloro, ClO) aumentan significativamente.

Como se mencionó en el capítulo 1, en la atmósfera terrestre existen especies químicas en muy bajas concentraciones, las cuales participan en reacciones fotoquímicas vinculadas a la destrucción y formación del ozono estratosférico, gas clave en la supervivencia de los organismos terrestres.

Las especies de nitrógeno más importantes emitidas a la atmósfera son el óxido nitroso (N_2O), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el amoníaco (NH_3). El N_2O es un importante gas de efecto invernadero, el cual es emitido naturalmente por bacterias (tanto del suelo como del mar) y también producido por actividades humanas, principalmente la agricultura. El óxido nítrico (NO) y el NO_2 - que en conjunto se los denomina NO_x - son dos importantes contaminantes primarios a nivel troposférico. De ellos, el que se emite en mayor proporción es el NO pero sufre una rápida oxidación a NO_2 , siendo este último el que predomina en la atmósfera. Los NO_x juegan un rol fundamental en la formación del smog fotoquímico, e influyen en las reacciones de formación y destrucción del ozono, tanto troposférico como estratosférico. En altas concentraciones producen daños a la salud y a las plantas, y corroen tejidos y materiales diversos.

Los NO_x estratosféricos se forman por la reacción de átomos de oxígeno excitados (O^1D) con el N_2O , el cual puede ser considerado como una especie de transporte de nitrógeno oxidado en la estratósfera. Al igual que en la tropósfera, se establece un estado foto-estacionario entre el NO, el NO_2 y el O_3 , y se convierte NO_2 en N_2O_5 . El rol de los NO_x en la estratósfera fue un descubrimiento muy importante, producido en gran medida gracias a los avances en las técnicas de medición remota de las últimas décadas.

El desarrollo de sistemas de sensado remoto de moléculas y radicales químicos claves, es vital para comprender los fenómenos dinámicos que ocurren en nuestra atmósfera. La disponibilidad de espectrómetros compactos, de bajo costo y apropiada resolución espectral, permite actualmente realizar mediciones continuas de gases minoritarios, extendiendo la capacidad de sensado remoto más allá del ozono.

Como se mencionó en capítulos previos, una de las técnicas de sensado remoto más reciente y novedosa, es la técnica DOAS. La misma permite realizar mediciones simultáneas de diferentes especies gaseosas en un amplio rango de condiciones meteorológicas, a partir del procesamiento de señales espectrales. Cabe destacar que la extinción de la luz proveniente de diferentes fuentes de radiación (tales como lámparas patronas, láseres, LEDs, el Sol, la Luna e incluso las estrellas), es producida por la interacción de la radiación con la materia (procesos de scattering y de absorción).

Particularmente, la técnica DOAS cenital - que es la utilizada por nuestro sistema - se basa en el análisis de espectros solares adquiridos durante los crepúsculos (ángulos cenitales solares entre 87° y 91°) con la fibra óptica apuntando al cenit del lugar. Bajo estas condiciones, la longitud del camino óptico recorrido por los rayos solares en la atmósfera antes de alcanzar el punto de scattering - donde los haces son dispersados hacia el detector - es varias veces mayor al que tendríamos al observar el astro celeste cuando éste se ubica justamente en el cenit del lugar. A pesar de la muy baja concentración de los gases en estudio, la gran extensión del camino óptico permite que el método empleado sea lo suficientemente sensible como para cuantificar la concentración de dichas especies traza.

5.2.2 Logística de la campaña

En el año 1994 el IAA-DNA inició un programa de monitoreo sistemático de la columna total de NO₂ y O₃ en Antártida y regiones sub-antárticas, en colaboración con el INTA (España) y otras instituciones nacionales e internacionales. A través de convenios de cooperación se concretó la instalación de espectrómetros EVA en Ushuaia, Base Marambio y Base Belgrano II, para observar la dinámica de la estratósfera y estudiar la evolución del agujero de ozono. En el marco de la tesis doctoral se realizó una campaña de medición de NO₂ y O₃, durante los meses de enero y febrero de 2008, localizando el instrumento ERO-DOAS en la terraza del laboratorio científico de Base Marambio (fig. 5.1), junto al instrumento EVA.



Figura 5.1: Laboratorio científico de Base Marambio, Antártida.

El Instituto Antártico Argentino junto a la Fuerza Aérea se encargó de la logística de la campaña de verano CAV2008. El IAA brindó la indumentaria y los accesorios apropiados para la vida en la Antártida, además de coordinar la estadía y el traslado a la Isla Vicecomodoro Marambio. Cabe destacar que el doctorando, desde octubre de 2007 a octubre de 2008, fue personal contratado del IAA/DNA (Res. 48/02, Nivel C Grado 0), desempeñando funciones de investigador en el *Departamento Ciencias de la Atmósfera*, lo que facilitó el viaje y la estadía de más de 30 días en Base Marambio (09/01/2008 - 11/02/2008). Dentro de las tareas desarrolladas en la estancia podemos mencionar:

- a. Determinación de la protección visual de anteojos y antiparras de uso común en las bases antárticas argentinas, frente a la radiación UVB y UVA.
- b. Sensado remoto de irradiancia eritémica multiángulo.
- c. Determinación de gases trazas estratosféricos utilizando la técnica DOAS.
- d. Relevamiento y control del funcionamiento del instrumental localizado en el laboratorio científico (LAMBI).

Los resultados de las investigaciones realizadas en el marco de la campaña CAV08, fueron presentados a las autoridades del IAA/DNA, a través de dos informes:

- ❖ Informe Científico N°1 CAV08 (Memo N°: 44/2008, Letra: DCA): **Medición de la protección solar de anteojos y antiparras de uso habitual, en Marambio, Antártida Argentina.** Autores: Marcelo M. Raponi, Rubén D Piacentini. Ministerio de Relaciones Exteriores, Comercio Internacional y Culto – DNA/IAA, 11 de Junio de 2008. Observación: a partir de los resultados obtenidos, el IAA incorpora en las especificaciones de la compra de anteojos y antiparras, las indicaciones efectuadas en dicho documento.
- ❖ Informe Científico N°2 CAV08 (Memo N°: 50/2008, Letra: DCA): **Medición de la concentración vertical de NO₂ atmosférico en Base Marambio, Antártida, mediante la técnica DOAS.** Autores: Marcelo M. Raponi, Rodrigo Jimenez, Jorge Tocho, Eduardo Quel. Ministerio de Relaciones Exteriores, Comercio Internacional y Culto – DNA/IAA, 6 de Agosto de 2008.

5.2.3 Instrumentos

Los datos obtenidos con el sistema ERO-DOAS fueron comparados con los provistos por los instrumentos EVA (INTA, España) y Dobson (espectrofotómetro del SMN, Argentina). Todos los instrumentos se encontraban localizados en el laboratorio científico de Base Marambio (fig. 5.2).

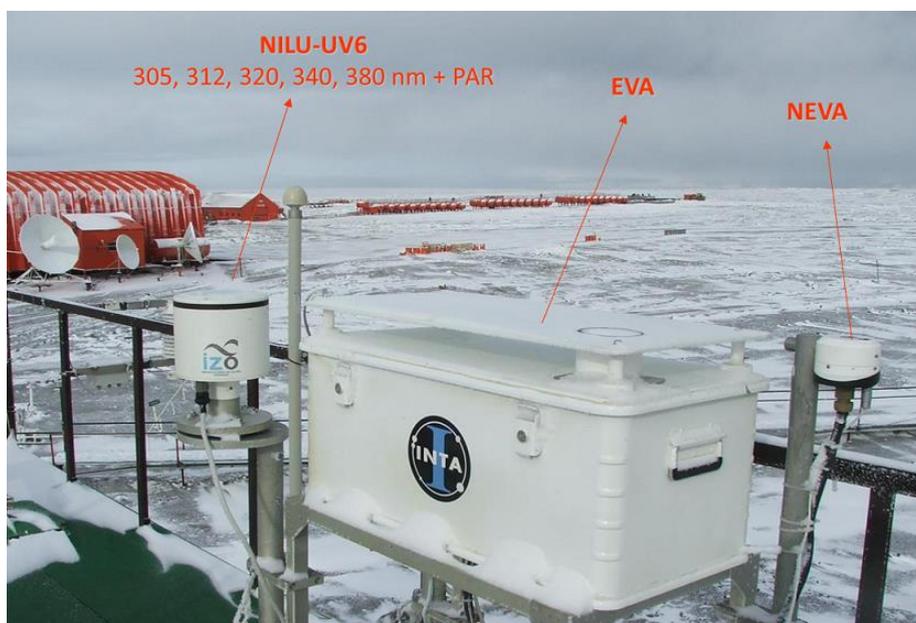


Figura 5.2: Espectrómetro EVA y NEVA (la nueva versión del EVA) y radiómetro multicanal NILU-UV6, localizados en la terraza del laboratorio científico de Base Marambio

En la fig. 5.3 se puede observar al personal del SMN realizando mediciones de la concentración en columna vertical de ozono, empleando el espectrofotómetro Dobson. El instrumento es ubicado en una plataforma anexa al laboratorio, al aire libre. Posterior a la medición, se lo coloca en el interior del edificio debido a que el intenso frío puede afectar su funcionamiento (no es un instrumento que permanece a la intemperie). En la imagen se puede apreciar una manta térmica cubriendo el equipo con el fin de mantener constante la temperatura durante la medición.

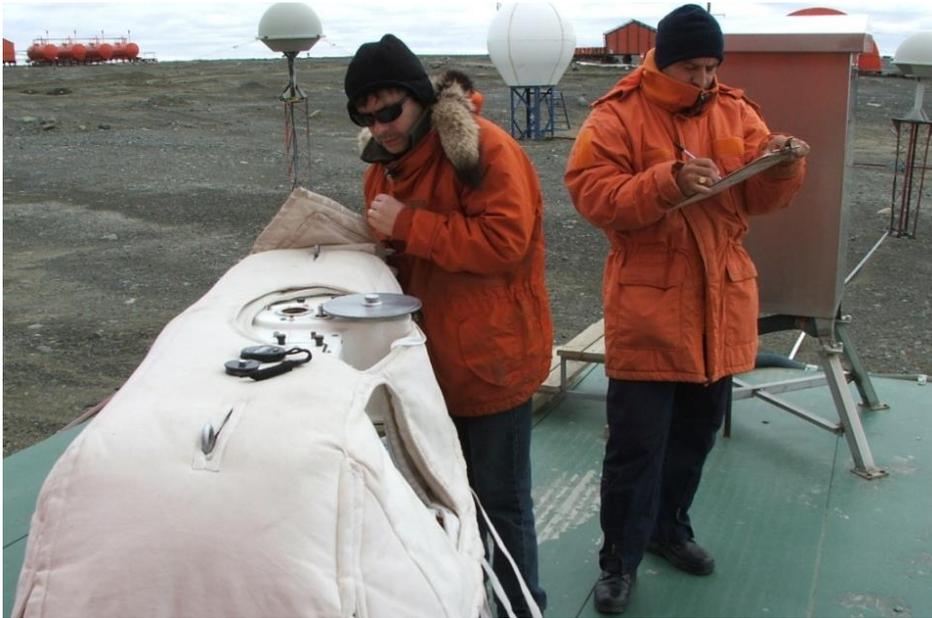


Figura 5.3: Espectrofotómetro Dobson de Base Marambio, administrado por personal del SMN, Argentina.

Como se mencionó previamente, además de los datos obtenidos a nivel de superficie se emplearon datos satelitales provenientes de los instrumentos OMI/AURA, SCIAMACHY/ENVISAT, GOME/ERS-2 y GOME-2/MetOp. El instrumento OMI se encuentra localizado en el satélite AURA (tercer satélite del Sistema de Observación Terrestre, *Earth Observing System*) administrado por NASA (<http://aura.gsfc.nasa.gov/instruments/omi.html>). Dicho satélite fue lanzado en Julio de 2004 y está dedicado a la observación del O₃, el NO₂, la calidad del aire y el clima, entre otros parámetros. Se encuentra en una órbita heliosincrónica, con un periodo de unos 100 minutos. OMI continúa con el registro del ozono total y otros parámetros atmosféricos relacionados con la química del ozono y el clima, iniciado por su antecesor, el instrumento TOMS. Emplea imágenes hiperespectrales para observar la radiación solar retrodispersada, en el rango UV-VIS. Las capacidades hiperespectrales mejoran la exactitud y precisión de las cantidades de

ozono total y también permiten una auto-calibración radiométrica y en longitud de onda precisa.

El instrumento SCIAMACHY a bordo del satélite ENVISAT (Environmental Satellite) de la ESA (European Space Agency) (<https://earth.esa.int/web/guest/missions/esa-operational-eo-missions/envisat/instruments/sciamachy>), se encuentra en operación desde el año 2002. Dicho instrumento es un espectrómetro cuyo objetivo principal es el sensado de gases traza troposféricos y estratosféricos (O_3 , BrO, OCIO, ClO, SO_2 , H_2CO , NO_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2O , N_2O) además de la detección de nubes y aerosoles. SCIAMACHY opera con tres geometrías de visión diferentes: nadir, horizonte y ocultación solar o lunar. En el modo nadir se puede observar la distribución global (valores de columnas totales) de gases y aerosoles.

El instrumento GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) es un espectrómetro UV-VIS también con geometría de observación nadir, utilizado para monitorear el ozono y el dióxido de nitrógeno atmosférico, a nivel global. Está localizado en el satélite ERS-2 (European Remote Sensing) que fue lanzado en abril de 1995 (<https://earth.esa.int/web/guest/missions/esa-operational-eo-missions/ers>).

El GOME-2 (Global Ozone Monitoring Experiment-2) es uno de los instrumentos Europeos de nueva generación, localizado en el satélite MetOp (Meteorological Operational satellite Programme,) el cual continuará el monitoreo atmosférico a largo plazo del ozono y otros gases traza, iniciado por el GOME y el SCIAMACHY (http://www.esa.int/Our_Activities/Observing_the_Earth/The_Living_Planet_Programme/Meteorological_missions/MetOp/About_GOME-2).

5.2.4 Resultados

A partir de los datos obtenidos por los diferentes instrumentos satelitales, se realizó un análisis sobre la evolución estacional de la densidad en columna vertical (VCD) de O_3 y NO_2 en Marambio, a lo largo de varios años. En la fig. 5.4 se presenta la información obtenida por el instrumento OMI/AURA (VCD de O_3 en unidades Dobson, DU), pudiéndose observar cómo el fenómeno del agujero de ozono afecta la concentración en columna vertical de dicho gas, aproximadamente durante los meses de agosto a diciembre de cada año, recobrándose posteriormente. Se aprecia una marcada variabilidad de la VCD de O_3 durante dichos meses

del año, alcanzando un desvío estándar máximo del orden de 88,66 [DU] a fines de octubre y un mínimo de 4,46 [DU] a principios de junio (fig. 5.5).

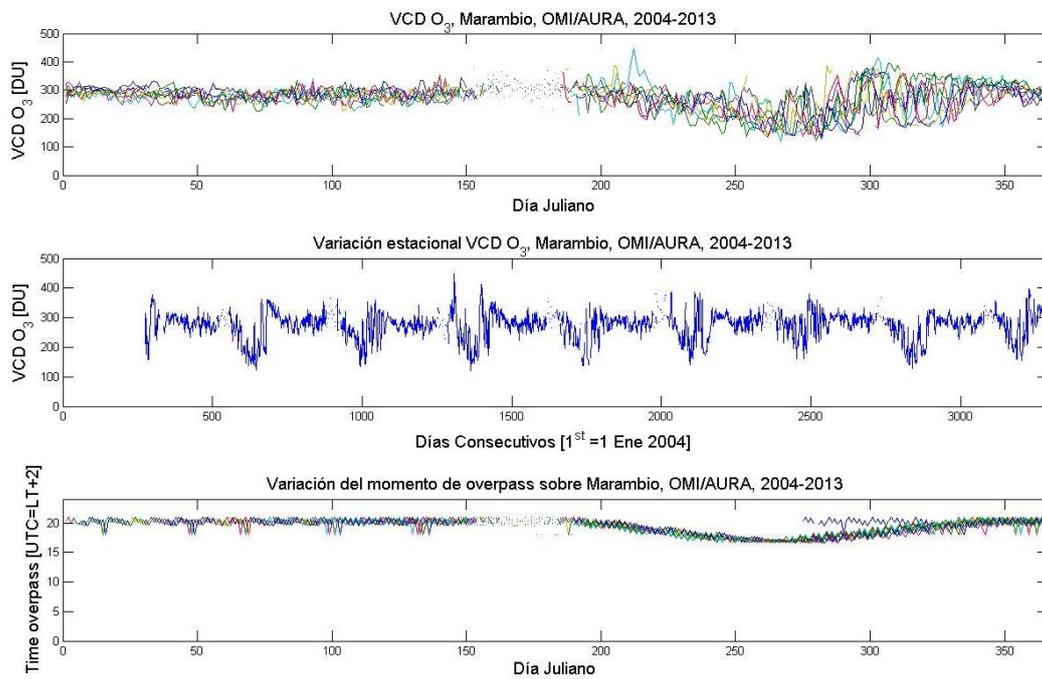


Figura 5.4: Variación a lo largo del año de la VCD O₃, medida por el instrumento OMI/AURA sobre Marambio. Se presentan mediciones desde el año 2004 al 2013.

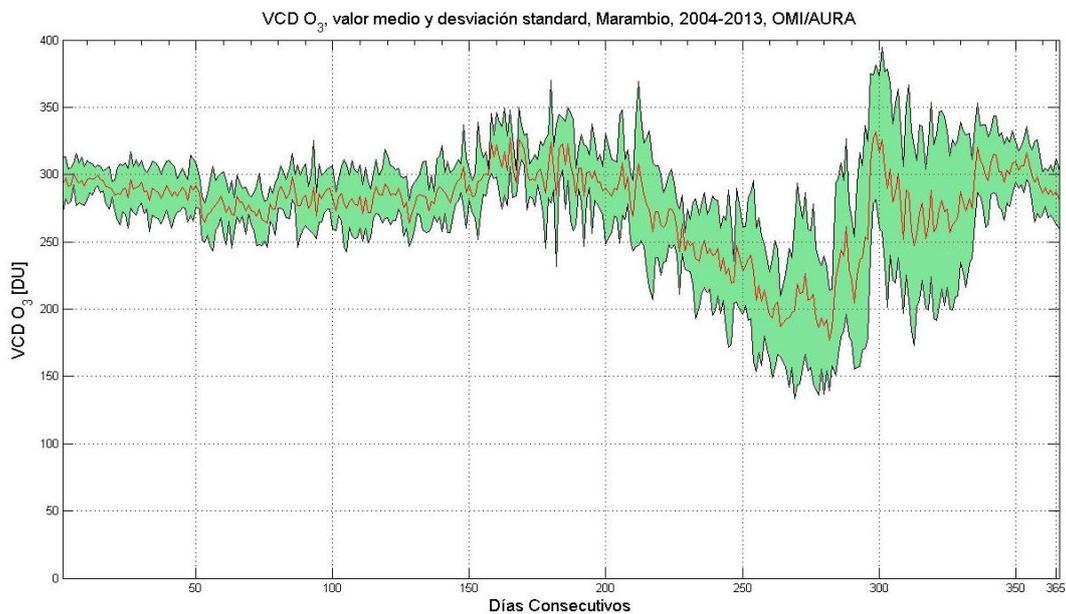


Figura 5.5: Valor medio y desviación estándar de la VCD de O₃ medidas por el instrumento OMI (satélite AURA) sobre Marambio, durante los años 2004-2013.

Se analizaron también los datos provenientes de otros dos instrumentos satelitales, el SCIAMACHY (fig. 5.6) y el GOME (fig. 5.7), observándose un comportamiento similar

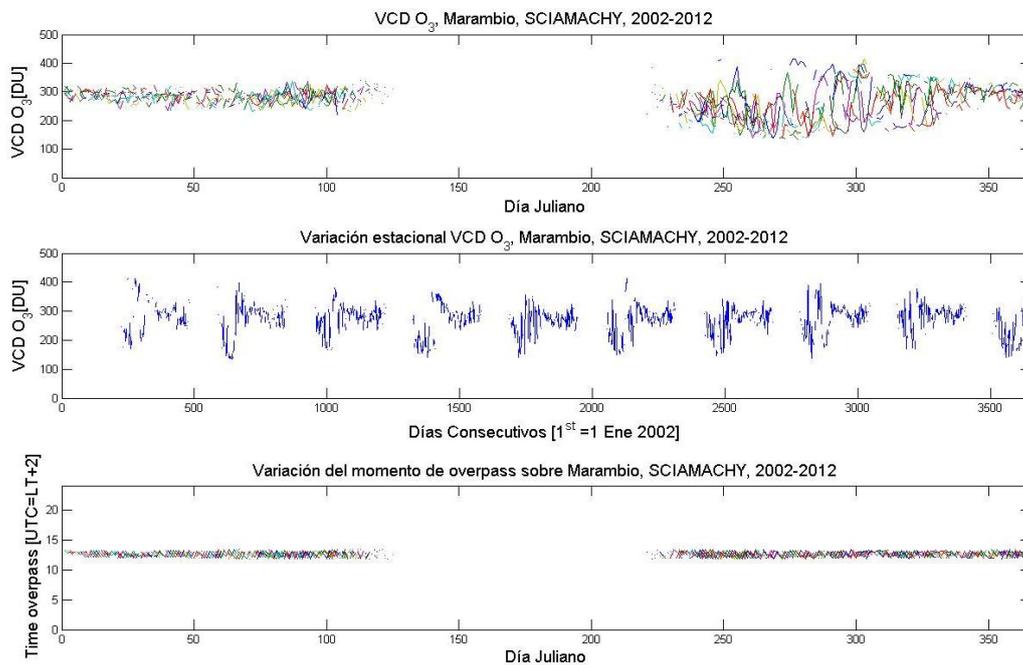


Figura 5.6: Variación estacional de la VCD de O₃ medida por el instrumento SCIAMACHY sobre Marambio. Se presentan mediciones desde el año 2002 al 2012.

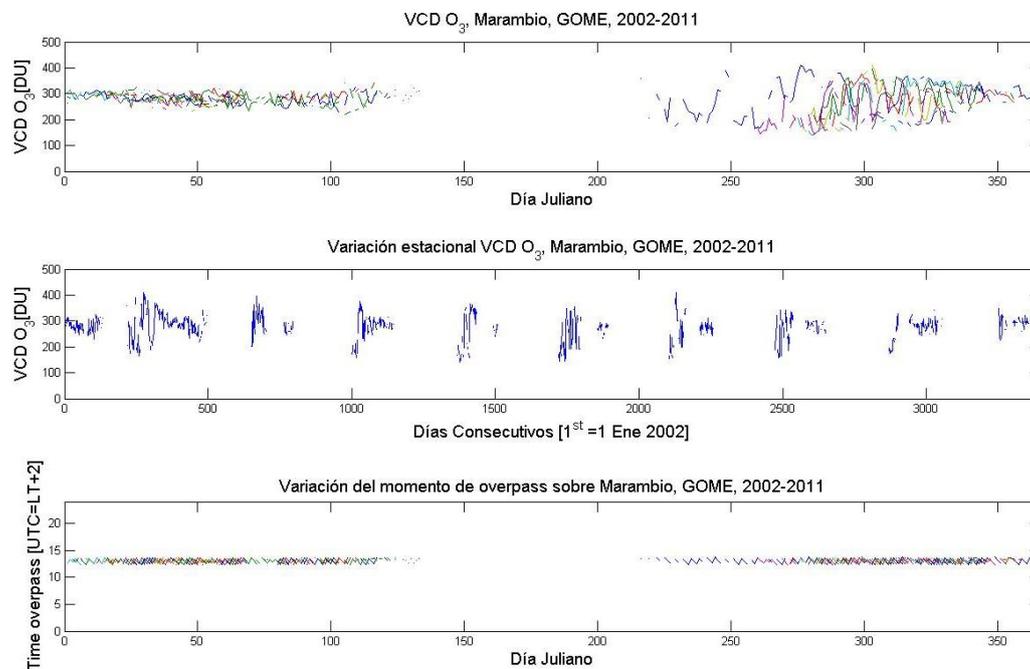


Figura 5.7: Variación estacional de la VCD de O₃ medida por el instrumento GOME sobre Marambio. Se presentan mediciones desde el año 2002 al 2011.

A partir de los datos de los tres satélites se determinaron las concentraciones máximas, mínimas, los valores medios y los desvíos estándar de la concentración en columna vertical de ozono sobre Marambio (tabla 5.1).

Tabla 5.1: Análisis estadístico de la concentración en columna vertical de O₃ obtenida por instrumentos localizados en diferentes satélites.

Gas en estudio	Instrumentos Satelitales		
	OMI (2004-2013)	SCIAMACHY (2002-2012)	GOME (2002-2011)
VCD O ₃ media [DU]	274,00	271,02	277,08
VCD O ₃ desvío [DU]	45,74	49,48	47,27
VCD O ₃ mínimo [DU]	119,80	133,30	140,00
VCD O ₃ máximo [DU]	449,55	414,00	411,50

Cabe destacar que los instrumentos SCIAMACHY y GOME fundamentalmente, en el transcurso de varios meses (pertenecientes a las estaciones otoño e invierno) no logran medir las concentraciones de los gases en estudio, debido a la geometría de visión del equipo, el tipo de sensor empleado y la falta de luz en esas latitudes en el período mencionado.

Otro dato importante a destacar es el momento, en hora local (LT, Local Time) de sobrevuelo (overpass) del satélite sobre nuestra estación de monitoreo. Este dato es clave a la hora de intercomparar la información sensada por los equipos en superficie (ground-based) con los datos provistos por instrumentos satelitales.

A continuación se realiza un análisis similar al del ozono para el gas NO₂. En la fig. 5.8 se presenta el comportamiento de la VCD de NO₂ sensada por el instrumento OMI/AURA, observándose una gran variabilidad en la segunda parte del año. Se determinó (para el NO₂) un desvío estándar máximo del orden de $1,15 \times 10^{15}$ [molec/cm²] a fines de octubre y un mínimo de $0,698 \times 10^{14}$ [molec/cm²] a mediados de abril (fig 5.9).

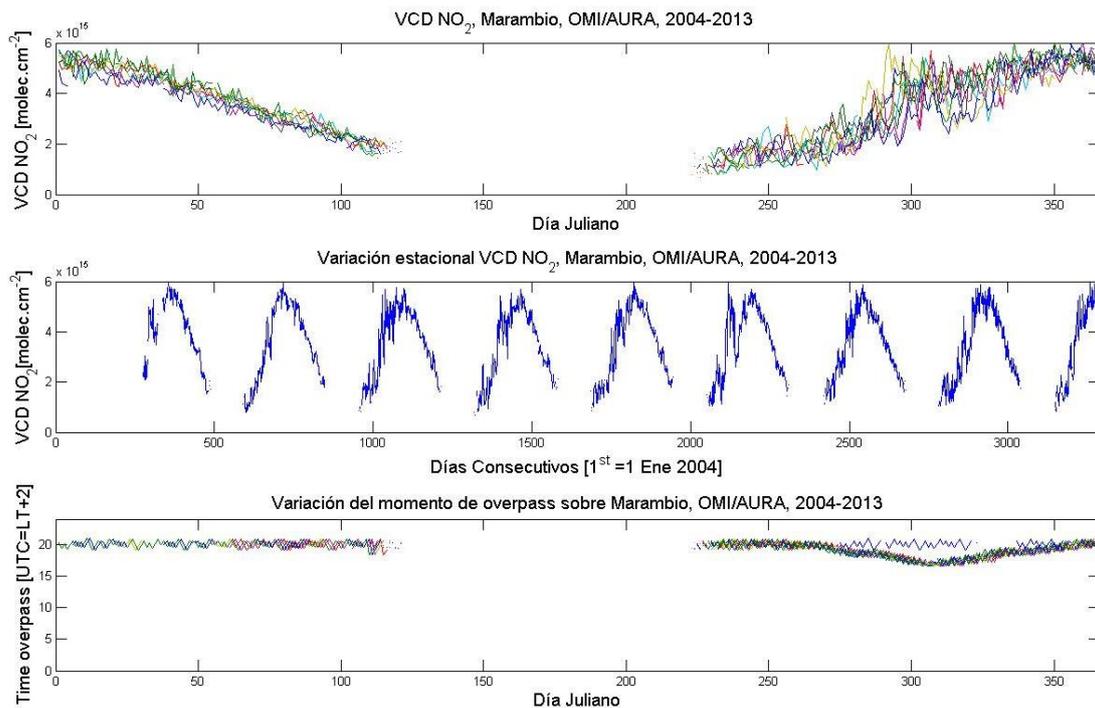


Figura 5.8: Variación estacional de la VCD de NO₂ medida por el instrumento OMI/AURA sobre Marambio. Se presentan mediciones desde el año 2004 al 2013.

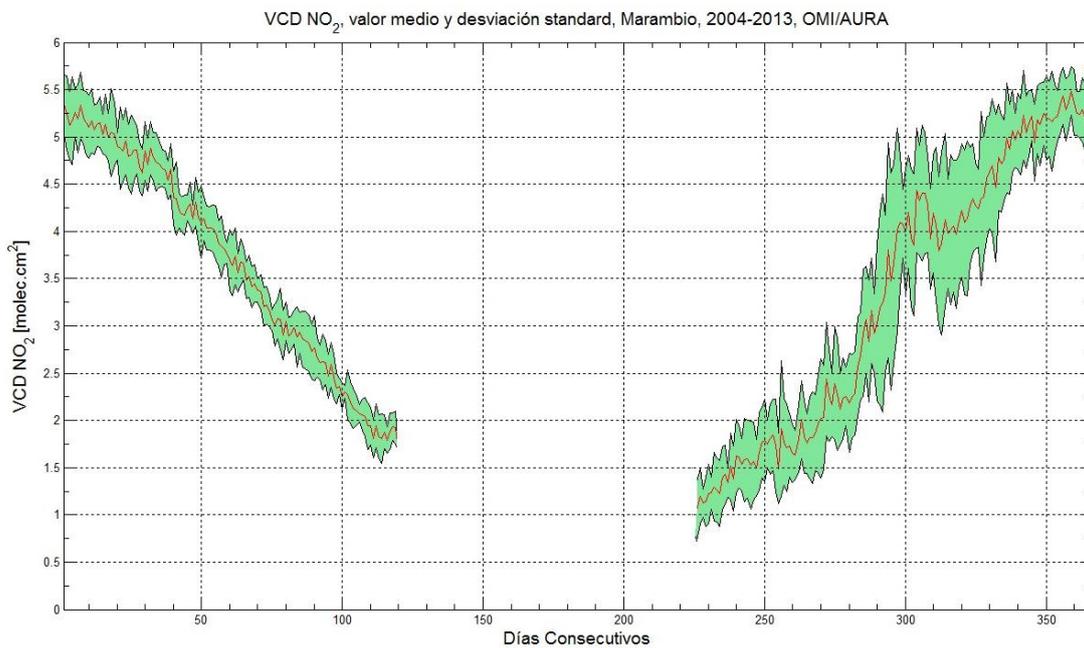


Figura 5.9: Valor medio y desviación estándar de la VCD de NO₂ medidos por el instrumento OMI (satélite AURA) sobre Marambio, durante los años 2004-2013.

Al igual que con el ozono, se analizaron datos provenientes del instrumento SCIAMACHY (fig. 5.10) y del GOME-2 (fig. 5.11), observándose un comportamiento similar.

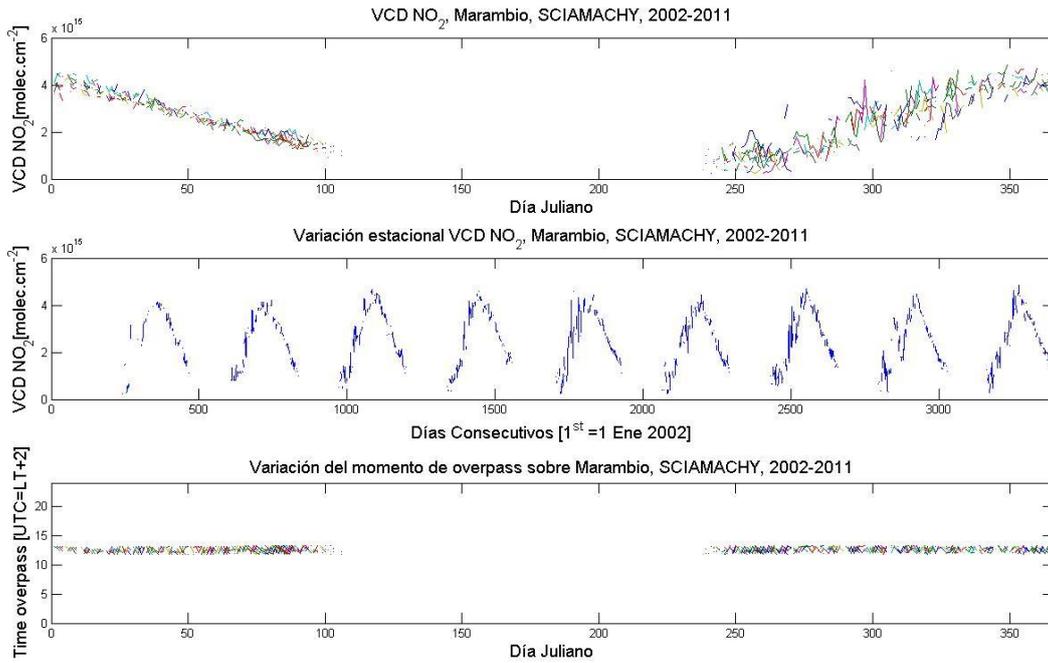


Figura 5.10: Variación estacional de la VCD de NO₂ medida por el instrumento SCIAMACHY sobre Marambio. Se presentan mediciones desde el año 2002 al 2011.

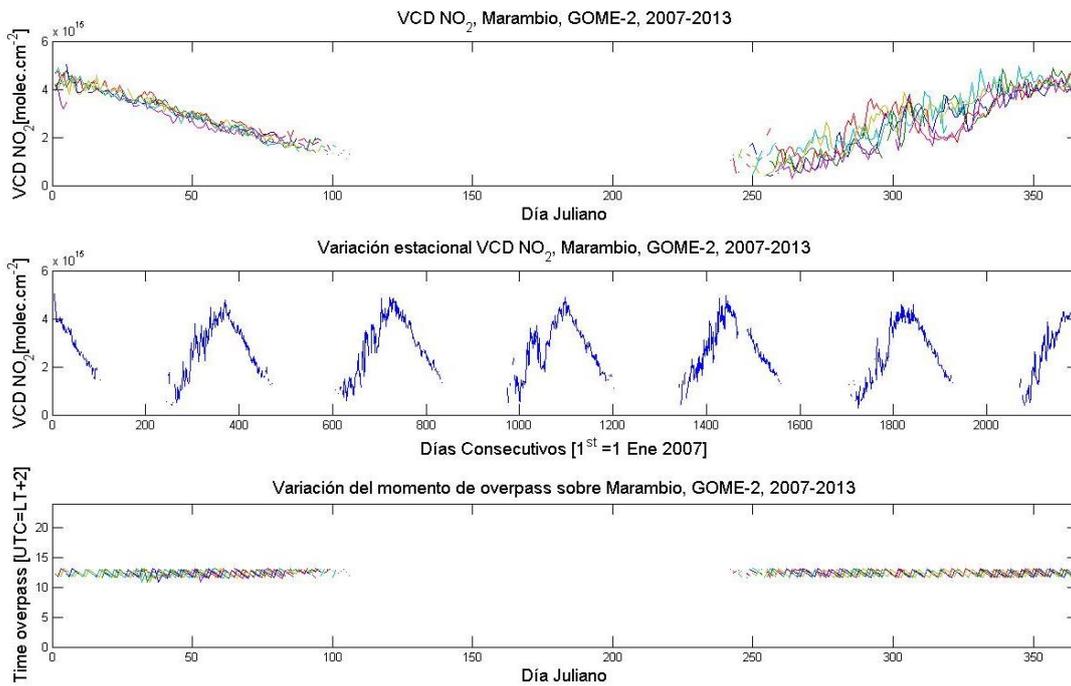


Figura 5.11: Variación estacional de la VCD de NO₂ medida por el instrumento GOME-2 sobre Marambio. Se presentan mediciones desde el año 2007 al 2013.

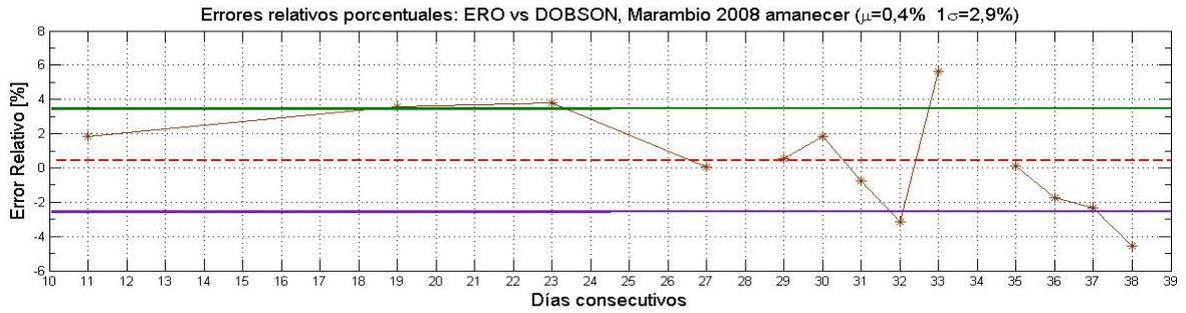
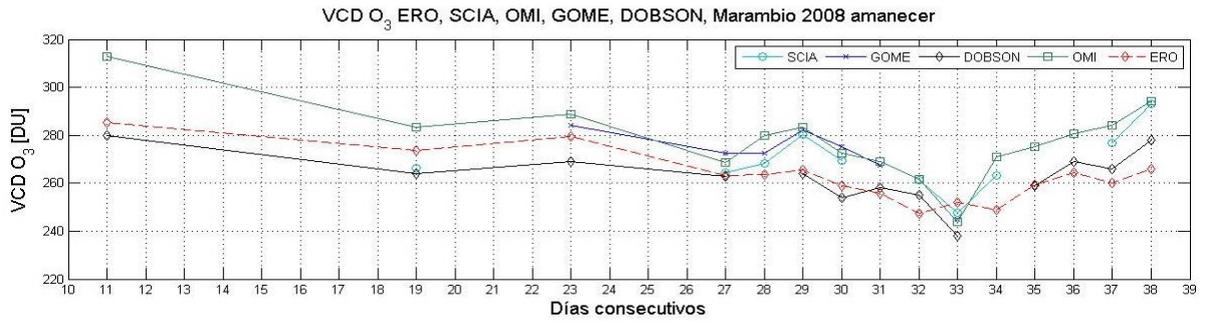
Se determinaron las concentraciones máximas, mínimas, los valores medios y los desvíos estándar de la columna vertical total de NO₂ a partir de los datos generados por los tres satélites mencionados previamente (tabla 5.2).

Tabla 5.2: Análisis estadístico de la concentración en columna vertical de NO₂ obtenida por instrumentos localizados en diferentes satélites.

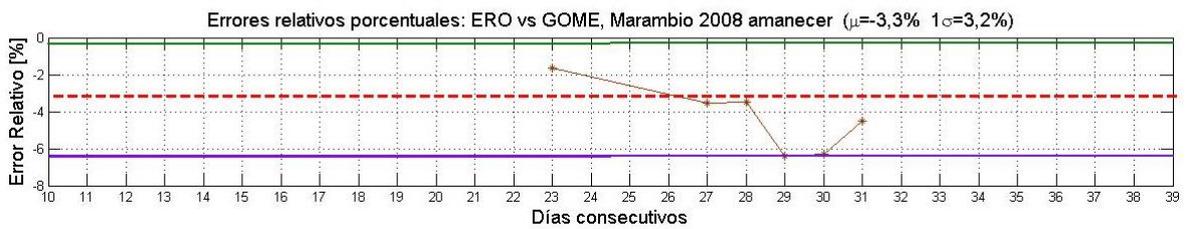
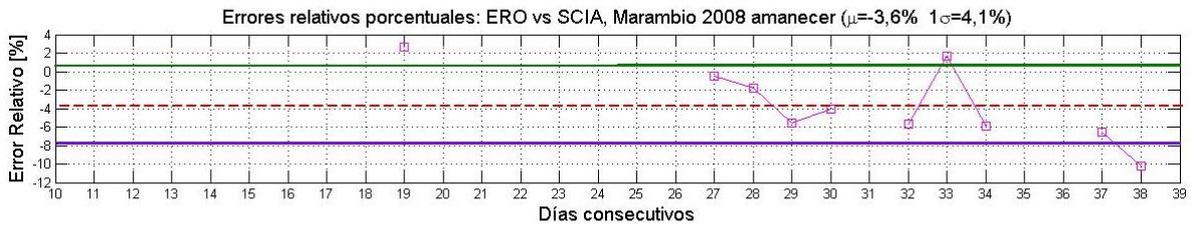
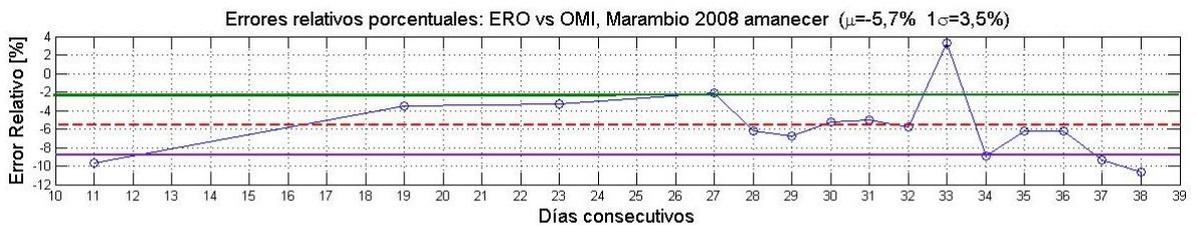
Gas en estudio	Instrumentos Satelitales		
	OMI (2004-2013)	SCIAMACHY (2002-2011)	GOME-2 (2007-2013)
VCD NO ₂ media [x10 ¹⁵ molec/cm ²]	3,54	2,49	2,77
VCD NO ₂ desvío [x10 ¹⁵ molec/cm ²]	1,37	1,13	1,11
VCD NO ₂ mínimo [x10 ¹⁵ molec/cm ²]	0,67	0,23	0,30
VCD NO ₂ máximo [x10 ¹⁵ molec/cm ²]	6,06	4,87	5,03

A continuación (fig. 5.12) se presenta la variabilidad diaria de la concentración en columna vertical de O₃ medida por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY, OMI GOME y Dobson, durante los crepúsculos (amanecer y atardecer) sobre Marambio.

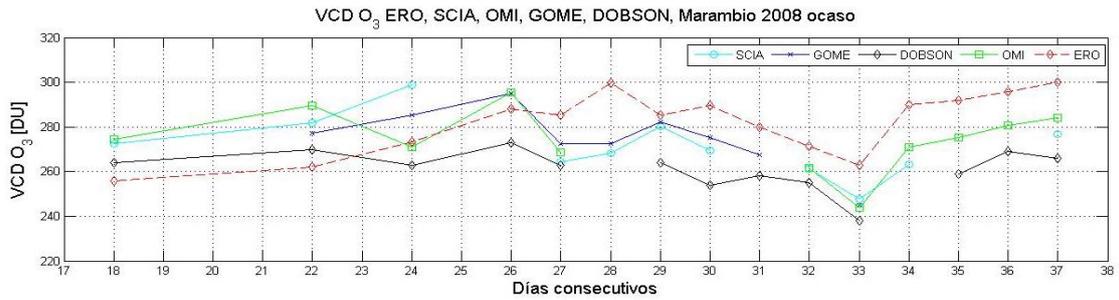
Se calculan los errores relativos porcentuales entre los datos y se determina el valor medio del error (μ) y su desviación estándar (1σ). Se agregaron a las gráficas de los errores tres líneas horizontales: una indicando el valor medio (línea entrecorrida de color rojo), otra indicando el valor $\mu+1\sigma$ (verde), y una de color violeta para indicar el valor $\mu-1\sigma$.



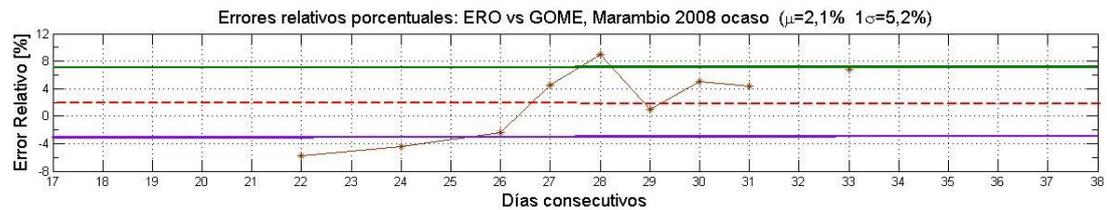
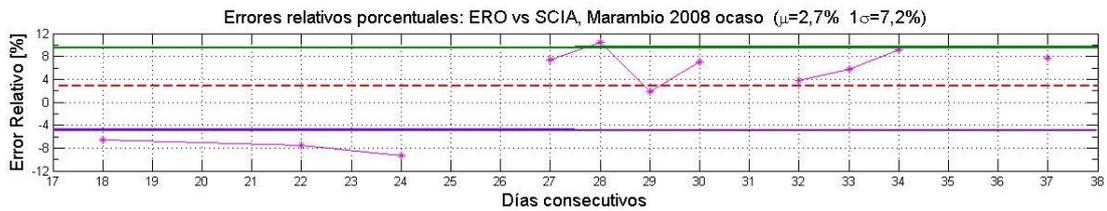
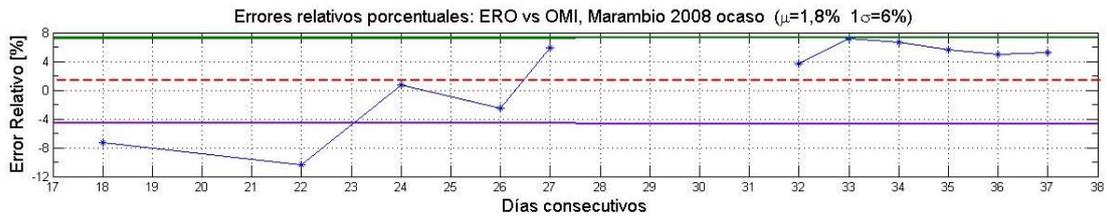
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.12: Columna vertical de O₃ sobre Base Marambio, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY, OMI, GOME y DOBSON al amanecer (a y b) y al ocaso (c y d) durante enero y febrero de 2008. Se determina el error relativo % entre las mediciones obtenidas con el ERO-DOAS y los datos de los diferentes instrumentos superficiales y satelitales.

En la figuras anteriores se puede observar una buena concordancia entre las concentraciones de ozono determinadas por los diferentes instrumentos, tanto superficiales como satelitales. Los errores relativos porcentuales obtenidos en las intercomparaciones son presentados en la tabla 5.3.

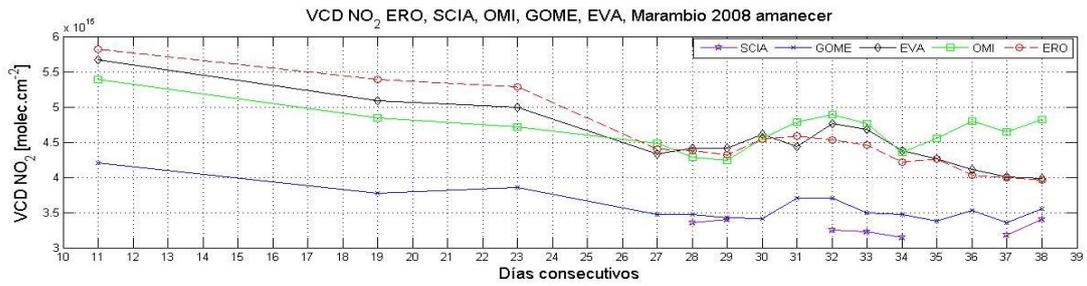
Tabla 5.3: Errores relativos porcentuales obtenidos en las intercomparaciones realizadas entre las VCD O₃ de los diferentes instrumentos analizados en la campaña antártica.

Instrumentos	Amanecer		Ocaso	
	Valor medio (μ)	Desvío (1σ)	Valor medio (μ)	Desvío (1σ)
ERO vs Dobson	0,4%	2,9%	6,6%	4,9%
ERO vs OMI	-5,7%	3,5%	1,8%	6%
ERO vs SCIA	-3,6%	4,1%	2,7%	7,2%
ERO vs GOME	-3,3%	3,2%	2,1%	5,2%

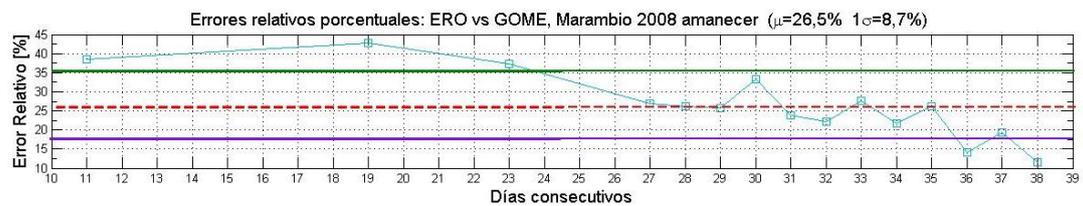
En la fig. 5.13 se presenta la evolución diaria de la concentración en columna vertical de NO₂, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY, OMI, GOME y EVA, durante los crepúsculos de enero y febrero de 2008. Se observa un buen acuerdo entre las mediciones del ERO-DOAS y el EVA (ver tabla 5.4). Al comparar con los datos satelitales, se aprecia un mejor acuerdo al amanecer que al atardecer, debiéndose esto a que el momento de sobrevuelo de los satélites sobre el sitio de medición, se encuentran más próximo a las mediciones del amanecer que al atardecer. Dentro de los instrumentos satelitales, el que mejor se ajusta a los datos superficiales, en general, es el OMI/AURA.

Tabla 5.4: Errores relativos porcentuales obtenidos en las intercomparaciones de las VCD NO₂ realizadas entre los diferentes instrumentos analizados en la campaña antártica.

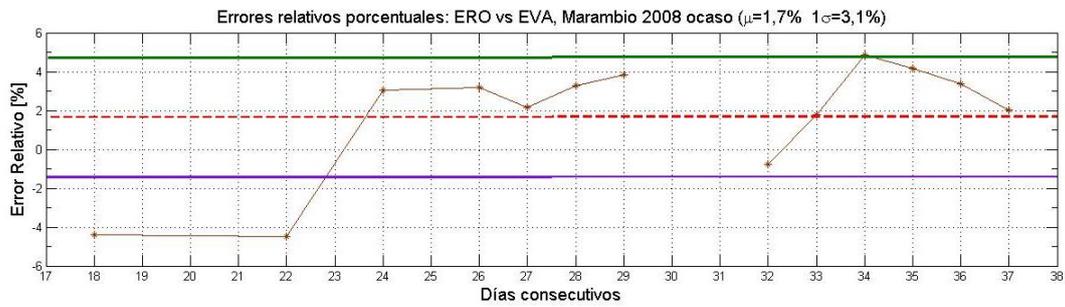
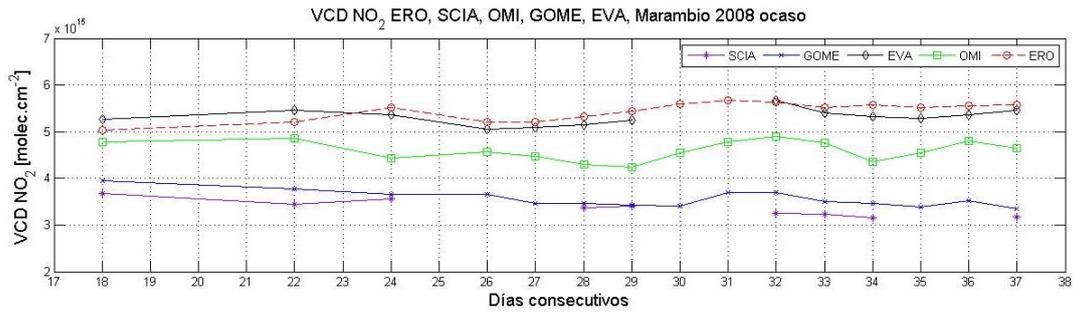
Instrumentos	Amanecer		Ocaso	
	Valor medio (μ)	Desvío (1σ)	Valor medio (μ)	Desvío (1σ)
ERO vs EVA	-0,1%	3,4%	1,7%	3,1%
ERO vs OMI	-2,8%	9,1%	18,5%	6,8%
ERO vs SCIA	30,2%	7,9%	62,0%	13,2%
ERO vs GOME	26,5%	8,7%	53,1%	10,4%



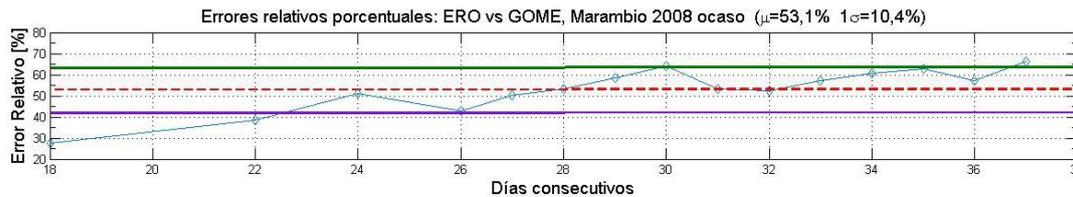
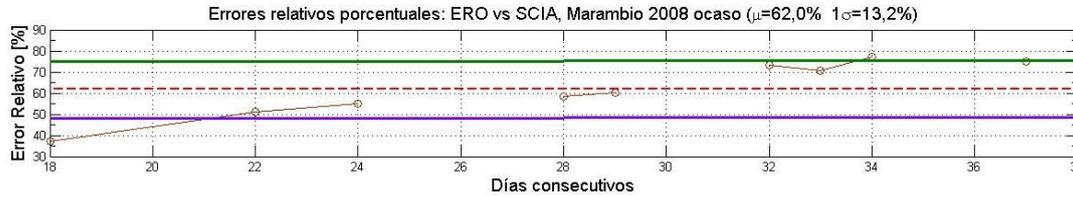
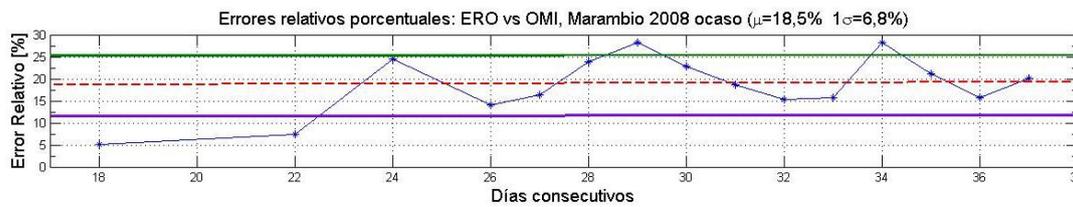
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.13: Columna vertical de NO_2 medida en Base Marambio por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY, OMI, GOME y EVA, al amanecer (a y b) y al ocaso (c y d), enero y febrero de 2008.

A modo de ejemplo, en la fig. 5.14 se presenta un esquema de la variación en la concentración del NO_2 a lo largo de un día, y los momentos en los cuales ocurre la medición del ERO-DOAS (crepúsculos en Base Marambio) y el instante en el cual el satélite AURA sobrevuela

la estación de sensado. Se puede apreciar que las concentraciones que observaría el satélite se encuentran más próximas a las medidas durante el amanecer realizadas por el ERO-DOAS, que al atardecer. Esto puede explicar el error relativo mayor encontrado en el atardecer entre los datos superficiales y los del satélite.

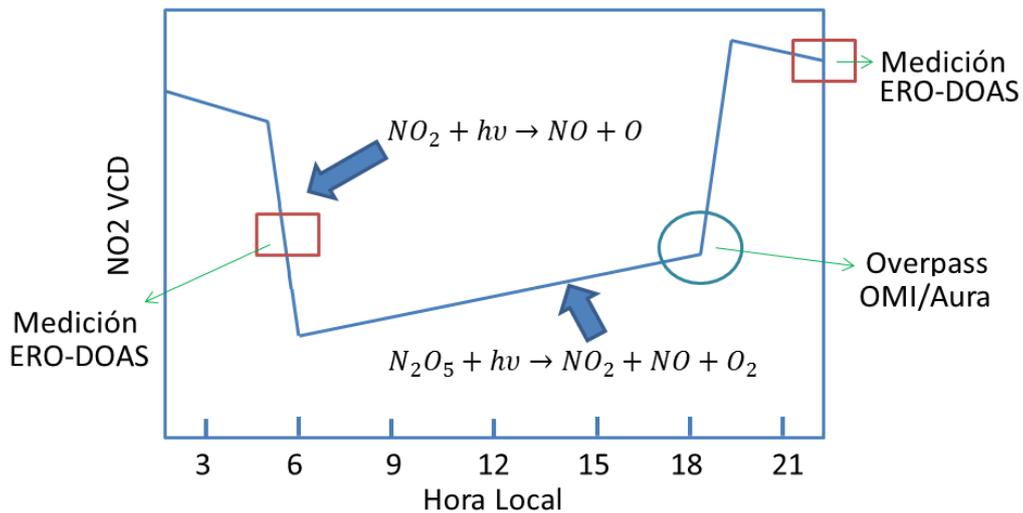


Figura 5.14: Variabilidad de la VCD de NO₂ durante el transcurso del día.

Dentro de las fuentes de incertidumbre encontradas en la comparación realizada entre datos superficiales y satelitales, podemos mencionar: (a) el ciclo diurno de los NO_x, (b) la variabilidad natural del NO₂, (c) la sensibilidad al NO₂ troposférico en las medidas efectuadas por los satélites en su configuración NADIR, etc. (Lambert et al. 2004).

En el caso de Marambio, este último punto no tiene relevancia ya que se trata de un sitio no contaminado y con valores de NO₂ troposférico muy bajos. El NO₂ tiene una fuerte variabilidad fotoquímica durante el día, mostrando valores diferentes entre el crepúsculo de la mañana y el de la tarde, lo que también estaría influenciado por la época del año. Este control es ejercido por el ciclo solar, por la distribución vertical de los NO_x, la temperatura en las capas altas de la atmósfera y algunas veces, en latitudes altas, de otras especies activas (Gil et al., 2007).

Es importante destacar que durante la noche, se establece un balance entre las concentraciones de NO y NO₂ a través de la reacción del primero con el O₃ (ec. 5.1) y una rápida fotólisis (ec. 5.2), y con átomos de oxígeno el segundo (ec. 5.3):



La ecuación 5.3 efectivamente determina la tasa a la cual estas reacciones destruyen oxígeno impar ($\text{O}+\text{O}_3$) ya que las primeras dos constituyen un ciclo nulo. Por la noche, la fotólisis del NO_2 cesa (ec. 5.2) y todo el oxígeno impar en la estratósfera es convertido en ozono, entonces hay un cambio cuasi instantáneo en la concentración de NO_2 durante los crepúsculos cuando NO se convierte en NO_2 (en la tarde) o cuando el NO es creado por fotólisis (en la mañana). A la noche, el NO_2 es convertido primero a radical nitrato (NO_3) (ec. 5.4) y vía un tercer cuerpo de reacción, al reservorio dinitrogenopentóxido (N_2O_5) (ec. 5.5):



Esto causa un incremento del N_2O_5 durante la noche seguido por una liberación lenta durante el siguiente día a través de fotólisis. La variación diurna del NO_2 , por lo tanto, tiene un máximo inmediatamente después del ocaso, seguido por un leve decremento a lo largo de la noche y una caída abrupta hasta un mínimo al amanecer. Además de dicha variación diurna, el NO_2 estratosférico presenta una variación estacional a latitudes medias, debido a un efecto combinado de fotoquímica y transporte atmosférico.

Durante el otoño y el invierno, el NO_2 es convertido a su forma reservorio de largo plazo (ácido nítrico HNO_3) y nitrato de cloro (ClNO_3), a través de reacciones de fase gaseosa (ej. $\text{NO}_2+\text{OH}+\text{M}\rightarrow\text{HNO}_3+\text{M}$) o por hidrólisis del N_2O_5 efectuada en partículas de aerosoles. Un mínimo en la concentración de NO_2 ocurre en invierno, a veces exacerbado, particularmente en el vórtex polar, por una rápida conversión de N_2O_5 a HNO_3 en las nubes estratosféricas polares. En primavera y verano las especies reservorios son fotolizadas o destruidas por el radical hidroxilo (OH) regenerando NO_2 , el cual, por lo tanto, alcanza un máximo alrededor de la mitad del verano (Gil et al. 2007). En Base Marambio, la VCD de NO_2 muestra una fuerte variación estacional que va desde un máximo en el verano (6×10^{15} molec/cm²) hasta casi cero en invierno y principios de primavera. En septiembre, cuando la tasa de depleción

del ozono es máxima, el NO_2 comienza a incrementarse debido a la fotodisociación del HNO_3 .

5.2.5 Referencias

Lambert, J.C. et. First Ground-based Validation of SCIAMACHY V5.01 O_3 Column, ESA Publications, SP-562, 8 pp. 2004

Gil, M., Yela, M., Gunn, L. N., Richter, A., Alonso, I., Chipperfield, M. P., Cuevas, E., Iglesias, J., Navarro, M., Puentedura, O. y Rodríguez, S. NO_2 climatology in the northern subtropical region: diurnal, seasonal and interannual variability. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 15067-15103, 2007.

5.3 Campaña en Río Gallegos

A nivel de la estratósfera existen especies químicas en muy bajas concentraciones que participan en reacciones - tanto homogéneas como heterogéneas - asociadas a la formación y destrucción de la capa de ozono. Dicha capa cumple un rol clave en nuestro planeta, que es el de proteger a los organismos vivientes de la radiación solar ultravioleta (filtrando completamente los rayos UV-C y parcialmente los UV-B). La distribución vertical del O_3 presenta un máximo alrededor de los 25 km de altitud (dependiendo de la latitud, época del año, entre otros factores), donde la relación producción/destrucción es máxima.

El contenido de O_3 en la tropósfera no representa más de un 10% de la columna vertical total (valor integrado en altura). Por este motivo, para efectuar análisis de los fenómenos asociados al O_3 estratosférico se emplean generalmente mediciones de la concentración en columna vertical total (VCD). A partir de mediciones satelitales se pudo observar que durante la primavera polar, la acción de las ondas planetarias desplazan el agujero de ozono hacia regiones pobladas del hemisferio Sur, incrementando en dichos lugares, la intensidad de los rayos solares UV. De ahí la importancia de las mediciones efectuadas en la ciudad de Río Gallegos.

5.3.1 Instrumentos empleados

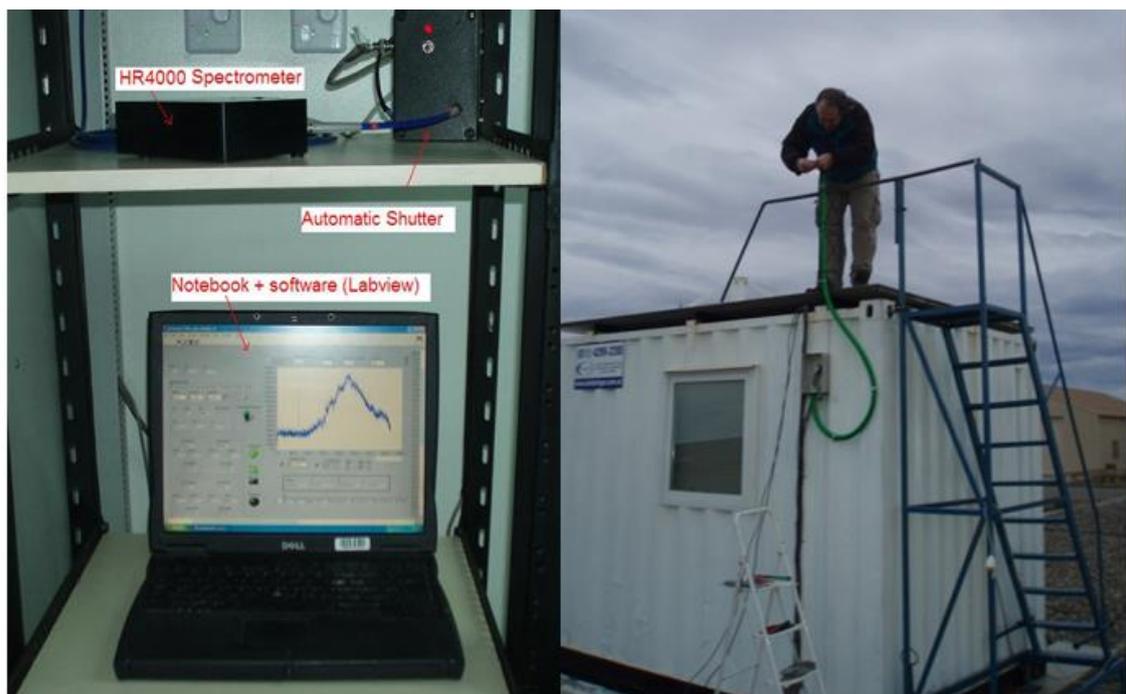
La división Lidar perteneciente al Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CEILAP (CITEDEF-CONICET), posee en Río Gallegos, provincia de Santa Cruz un estación de sensado remoto atmosférico (denominada Observatorio Atmosférico de la Patagonia

Austral, OAPA), donde se efectúan estudios relacionados con el agujero de ozono, la contaminación troposférica y los efectos de la radiación UV sobre los organismos vivientes (Piacentini et al., 2005). En dicha estación, se determinan de manera sistemática y simultánea, diversos parámetros atmosféricos como por ejemplo: la concentración en columna vertical total de ozono y dióxido de nitrógeno (Raponi et al., 2008 y 2009), la concentración de O₃ discriminada en altura (perfiles obtenidos entre los 15 y 45 km aproximadamente), la irradiancia solar en el rango UV-B y UV-A, etc. (ver sitio web www.division-lidar.com.ar).

La ciudad de Río Gallegos se ve afectada cada primavera por una disminución significativa del contenido de O₃ estratosférico que produce un incremento de las radiaciones solares UV respecto a las esperadas para esa época del año. En esta sección se analizará la variación estacional del contenido de NO₂ y O₃ atmosférico, medida por un espectrómetro SAOZ (Système d'Analyse par Observation Zénithale) perteneciente al *Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), France*, el cual aplica la técnica DOAS para determinar las concentraciones de los gases traza mencionados.

Como se mencionó en la sección 2.2.5.1, el instrumento SAOZ consiste en un espectrómetro Jobin-Yvon de campo plano, equipado con una red de difracción cóncava holográfica y un detector Hamamatsu de 1024 diodos, utilizado para capturar luz solar dispersada proveniente del cenit del lugar, durante el ocaso y el amanecer (ángulos cenitales entre 87° y 92°). Posteriormente, dicha información es analizada por un algoritmo de inversión que implementa la técnica DOAS, para determinar finalmente la concentración en columna vertical total de O₃, NO₂, vapor de agua y O₂-O₂ (dímero de oxígeno). De todas las estaciones pertenecientes a la red SAOZ, el instrumento de la estación CEILAP-RG es uno de los pocos localizados en el hemisferio Sur.

El instrumento ERO-DOAS desarrollado en la tesis fue instalado en dicha estación, en un contenedor ubicado muy próximo al espectrómetro SAOZ. En la fig. 5.15 se pueden apreciar los componentes y la instalación de nuestro instrumento.



(a)



(b)

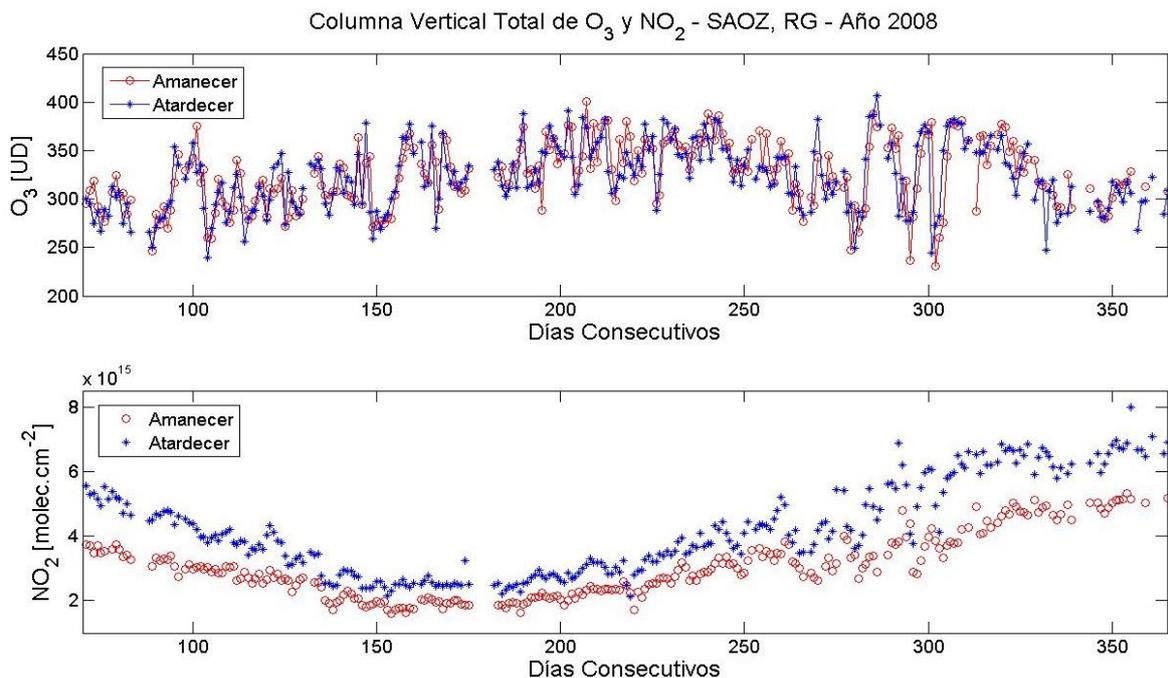
Figura 5.15: (a) Componentes del sistema ERO-DOAS: notebook, software (basado en Labview®), espectrómetro HR4000, obturador automático y fibras ópticas. Instalación del instrumento en un contenedor. (b) Fibra óptica apuntando al cenit del lugar. Se puede observar cómo fue colocada dentro de una manguera y sellada con espuma su salida.

5.3.2 Pre-campaña

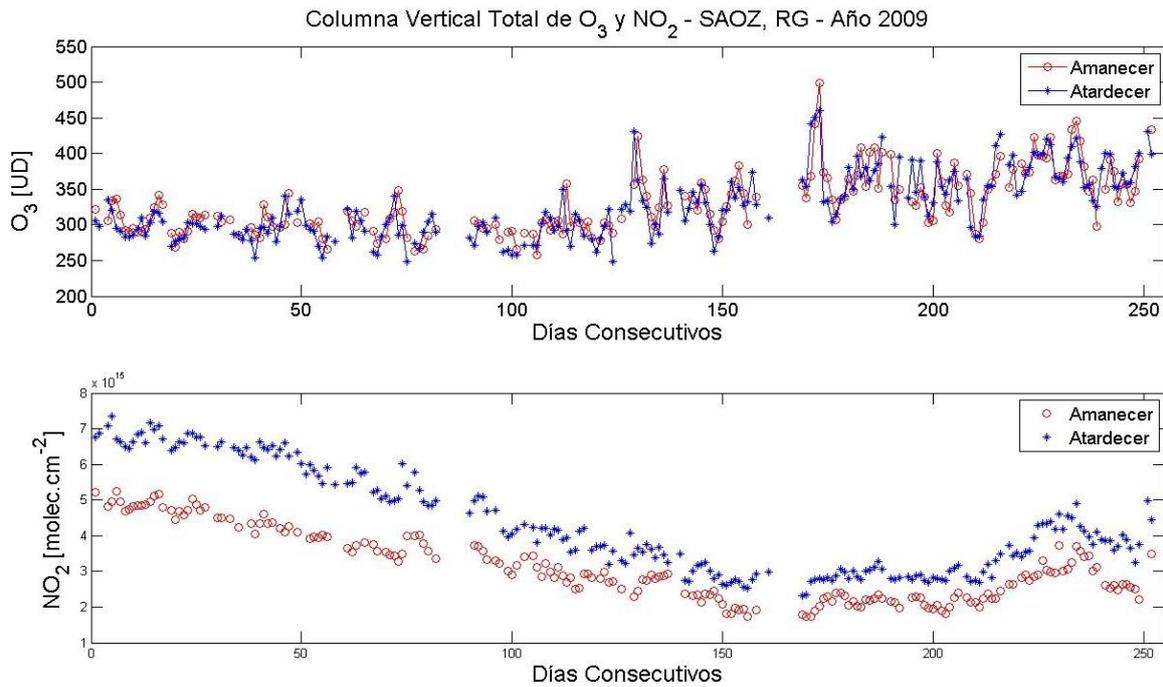
Previamente a la campaña de medición, se realizó un estudio detallado (pre-campaña) sobre la variación estacional de la VCD de O_3 y NO_2 empleando el espectrómetro SAOZ, analizándose la correlación existente entre la concentración de ambos gases y el comportamiento de los

mismos en situación de agujero de ozono. Internacionalmente se establece que una región se encuentra en situación de agujero de ozono, cuando la concentración en columna vertical total de dicho gas, es inferior a 220 DU (unidades Dobson). En este trabajo consideraremos concentraciones de O_3 muy disminuidas, cuando las mismas sean inferiores a 250 DU, ya que el contenido promedio sobre Río Gallegos para los meses de septiembre y octubre (en condiciones normales) es de orden de 340 DU (Wolfram et al., 2006).

Analizando los datos provistos por el instrumento SAOZ se registraron entre el 1 de agosto y el 30 de noviembre de 2008, tres días con valores menores a 250 DU durante el amanecer (5, 21 y 28 de octubre), y dos días al atardecer (6 y 27 de octubre), pero ninguno de ellos estuvo por debajo de 220 DU, o sea, en verdadera condición de agujero de ozono. En la fig. 5.16 se puede observar el contenido total de NO_2 y O_3 obtenido por el instrumento SAOZ en Río Gallegos, desde el año 2008 (cuando fue instalado y puesto en operación) hasta 2009 (días previos a la instalación del ERO-DOAS en la estación CEILAP-RG).



(a)



(b)

Figura 5.16: Columna vertical total de O₃ y NO₂ para Río Gallegos, determinadas por el instrumento SAOZ, durante los años (a) 2008 y (b) 2009.

Se puede apreciar una muy buena correspondencia entre los valores de VCD O₃ entre el amanecer y atardecer, y una diferencia significativa entre ambos crepúsculos en la medición de la VCD de NO₂. En la fig. 5.17 se presenta la correlación existente entre la variación estacional del O₃ y el NO₂, durante los años 2008 y 2009.

Para los días mencionados (condición cuasi agujero de ozono) la concentración en columna vertical total de NO₂ presenta una dispersión superior respecto a días previos y posteriores. Suponemos que esta perturbación se encuentra asociada a una disminución importante del contenido de O₃ estratosférico ocasionada por el pasaje del vórtice polar sobre la estación de sensado remoto.

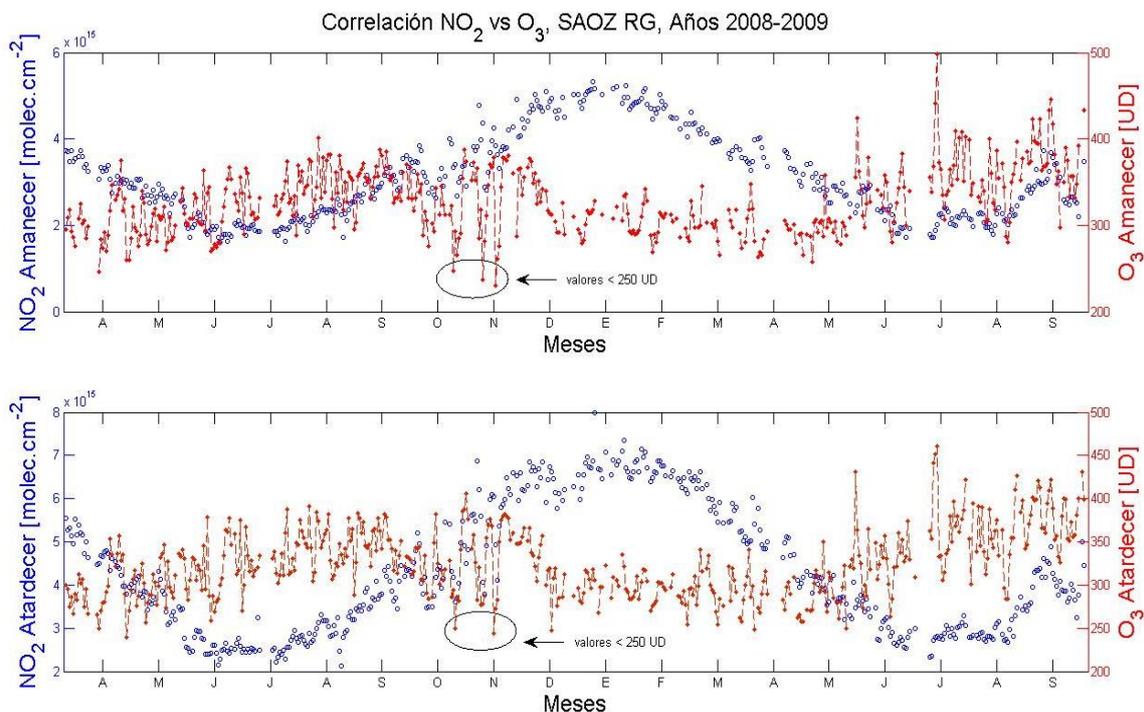


Figura 5.17: Variación estacional de la columna vertical total de O_3 y NO_2 sobre Río Gallegos, durante los años 2008 y 2009, determinadas por el instrumento SAOZ localizado en la estación CEILAP-RG.

El fenómeno observado en el análisis anterior, es confirmado por las imágenes satelitales obtenidas con el instrumento OMI/AURA (fig. 5.18).

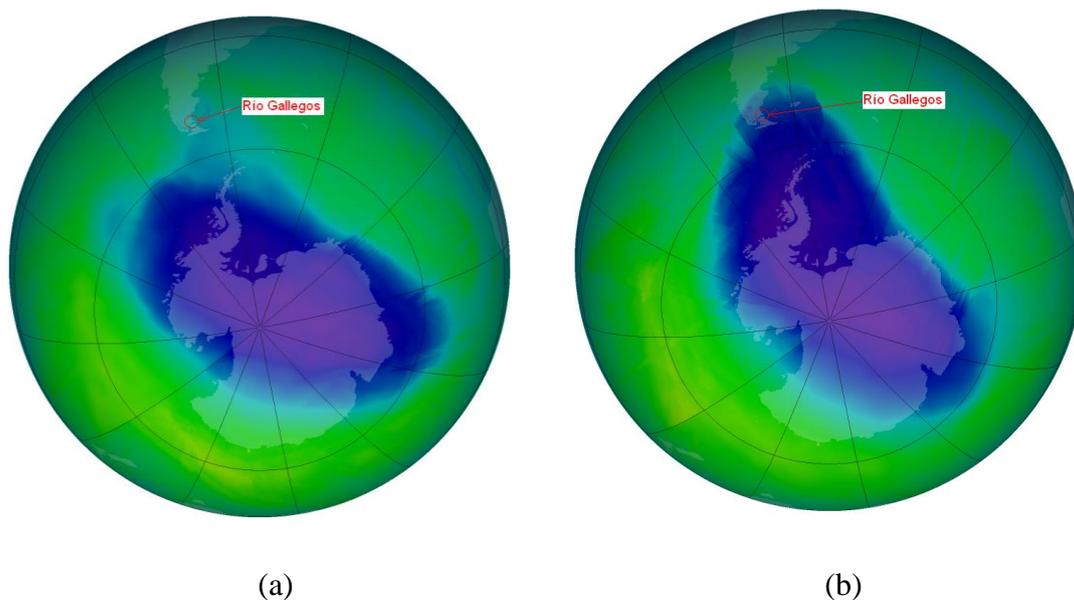


Figura 5.18: Concentración de O_3 obtenidas por el OMI/AURA los días 27 (a) y 28 de octubre de 2008 (b).

De las imágenes se observa una importante disminución del contenido de O₃ (colores oscuros) en la masa de aire que circula sobre Río Gallegos, comparando el día 28 de octubre con el día anterior. Cabe destacar que el día 28 de octubre presentó el contenido de O₃ más pequeño del año 2008. En la tabla 5.5 se indican los valores extremos (mínimos y máximos) de la columna vertical total de O₃ y NO₂ obtenidos por el espectrómetro SAOZ, durante los crepúsculos (amanecer y atardecer), para los años 2008 y 2009.

Tabla 5.5: Valores extremos de la concentración en columna vertical de NO₂ y O₃, determinados por el instrumento SAOZ, en Río Gallegos, durante los años 2008-2009.

O ₃ [DU] Amanecer	O ₃ [DU] Atardecer	NO ₂ [molec/cm ²] Amanecer	NO ₂ [molec/cm ²] Atardecer
Min: 230.3	Min: 239.1	Min: 1.61x10 ¹⁵	Min: 2.12x10 ¹⁵
Max: 498.6	Max: 460.5	Max: 5.33x10 ¹⁵	Max: 7.99x10 ¹⁵

En la fig. 5.19 se presenta la variación estacional de la columna vertical total de NO₂ obtenida por el instrumento OMI/AURA, en el período 2004-2009. Se observan valores máximos y mínimos durante los meses de enero-febrero y junio-julio, respectivamente.

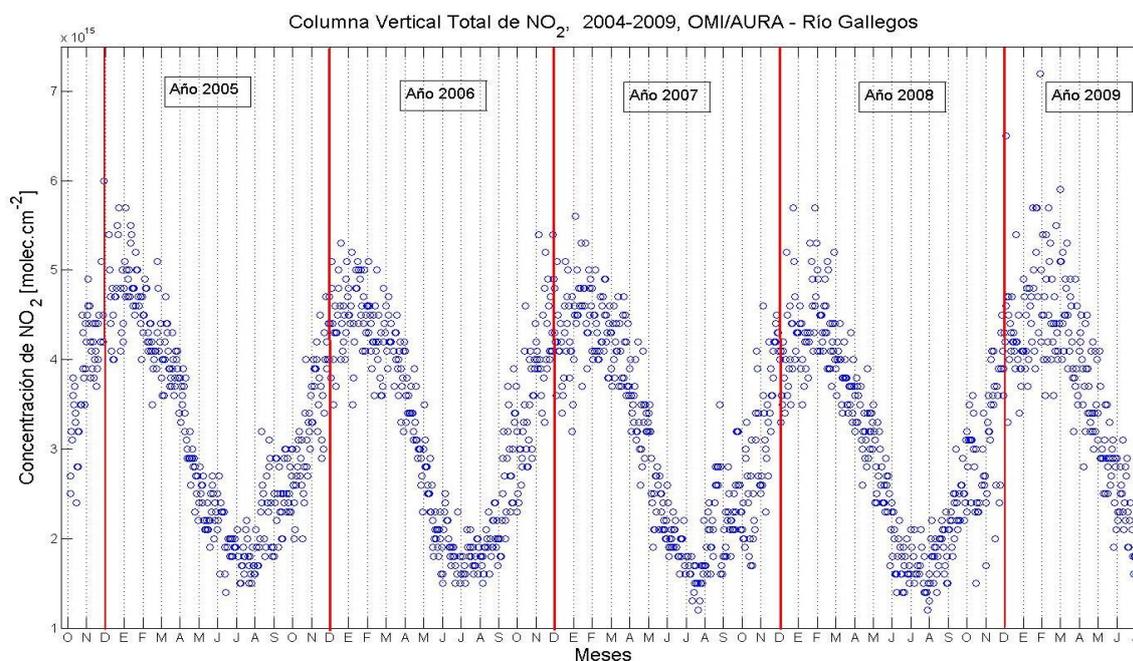


Figura 5.19: Variación estacional de la columna vertical total del NO₂ observada por el instrumento OMI/AURA, desde el año 2004 a 2009.

En la fig. 5.20 se puede apreciar la muy buena correspondencia entre los valores de O_3 obtenidos por el instrumento SAOZ y los provistos por el OMI/AURA.

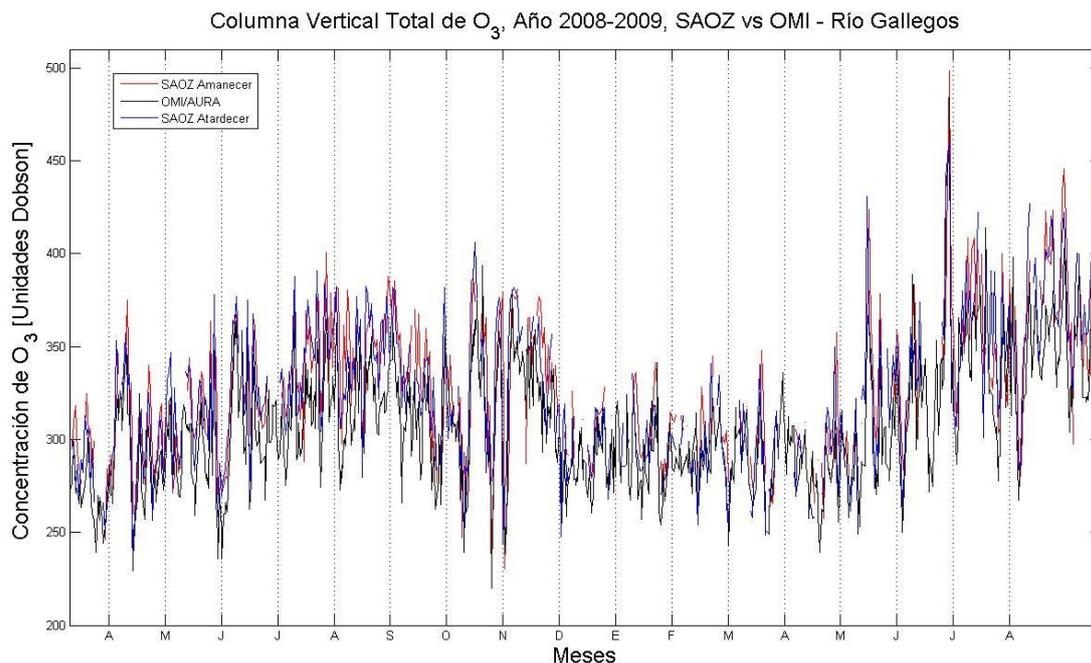


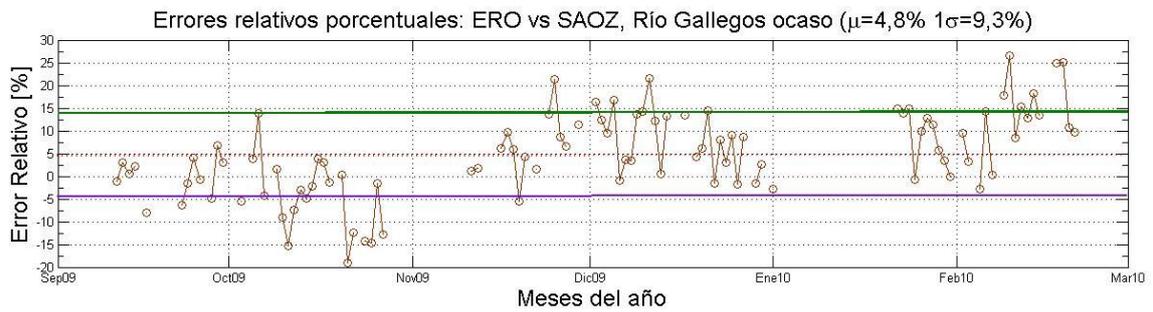
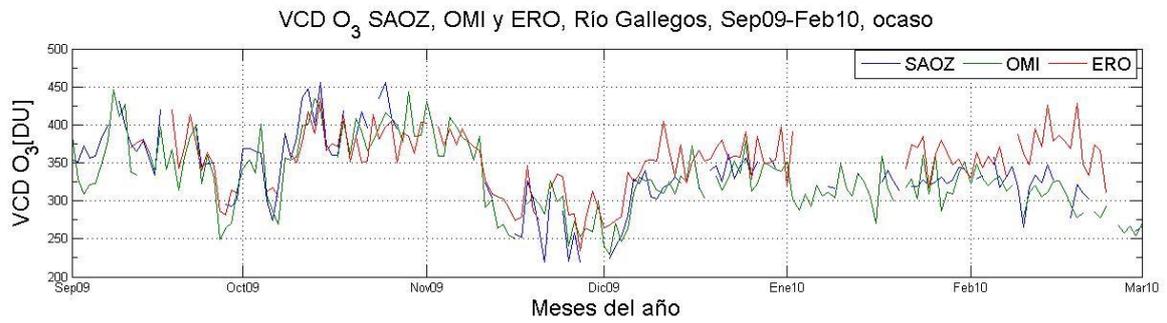
Figura 5.20: Variación estacional de la VCD O_3 observada por el espectrómetro SAOZ y el instrumento OMI/AURA, durante 2008 y 2009, sobre Río Gallegos.

De los datos obtenidos en la pre-campaña, se pudo determinar una anticorrelación (defasada unos 40 días) entre la concentración de ozono y de dióxido de nitrógeno, y observar como la circulación de masas de aire con bajo contenido de O_3 afecta la concentración de NO_2 . Se determinaron los valores extremos (concentraciones mínimas y máximas) de cada gas durante el amanecer y el atardecer. No se observa una diferencia significativa en el contenido de O_3 para ambos momentos, como era de esperar. En el caso del NO_2 , por ser una especie de tiempo de vida fotoquímico corto, presenta una significativa variabilidad diaria claramente observable en las curvas de contenido vertical total para ambos crepúsculos (Gil et al., 2007).

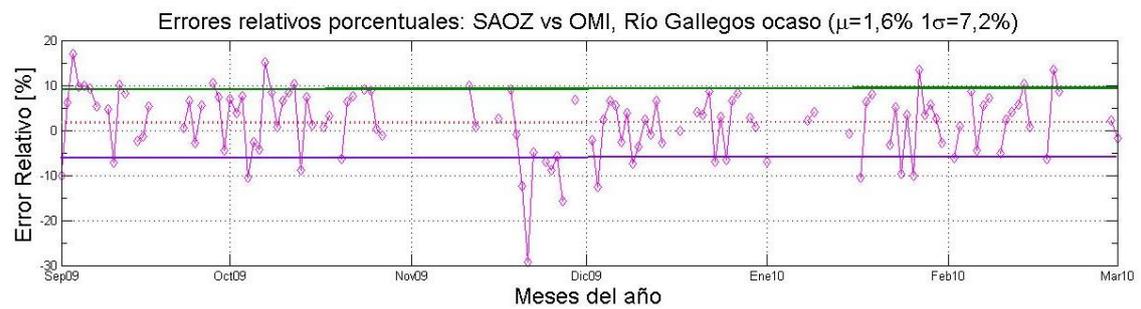
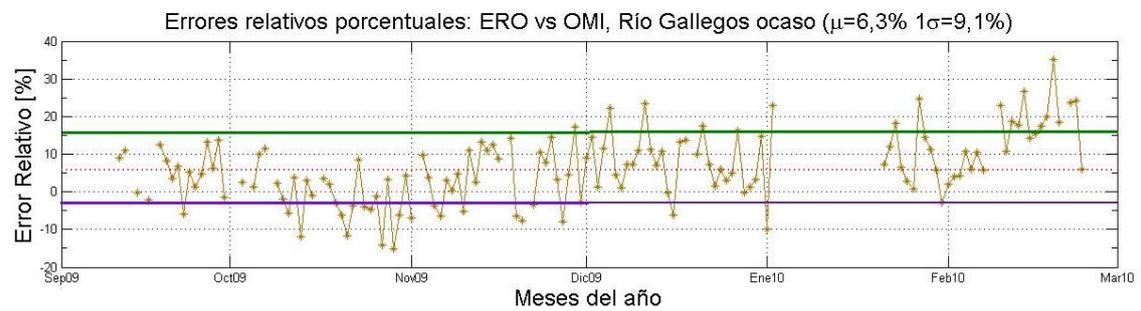
5.3.3 Resultados de la campaña

En este apartado se presenta un estudio comparativo de los datos de VCD de O_3 y de NO_2 , obtenidos por el espectrómetro SAOZ, el instrumento OMI/AURA y nuestro sistema (ERO-DOAS), durante el período septiembre 2009 - febrero 2010. En la fig. 5.21 se puede observar la evolución estacional de la VCD de O_3 determinada por los instrumentos mencionados. Se calcularon los errores relativos % entre los datos obtenidos por los diferentes equipos y se determinaron los valores medios (μ) y las desviaciones estándar (1σ) de los respectivos

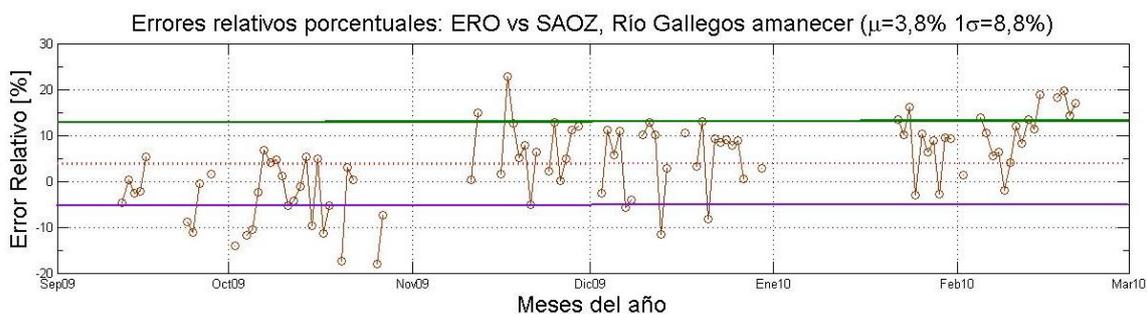
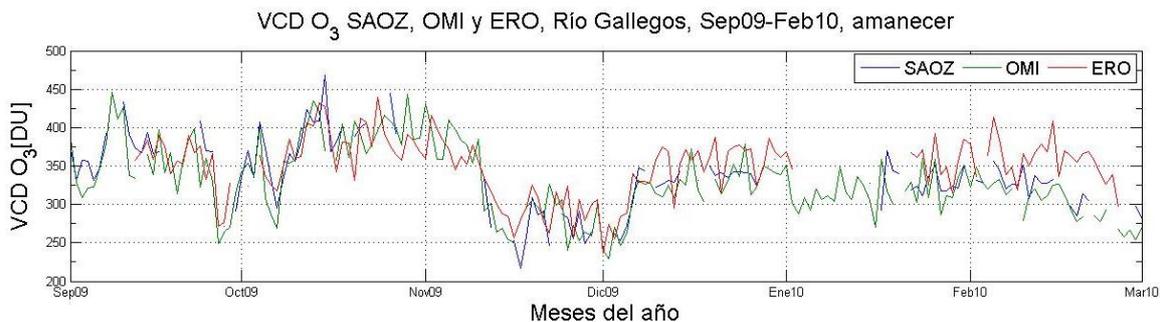
errores. Con líneas horizontales de diferentes colores se representan los valores $\mu+\sigma$ (verde), μ (rojo) y $\mu-\sigma$ (violeta). Cálculos similares se realizaron sobre las VCD NO₂ (fig. 5.22).



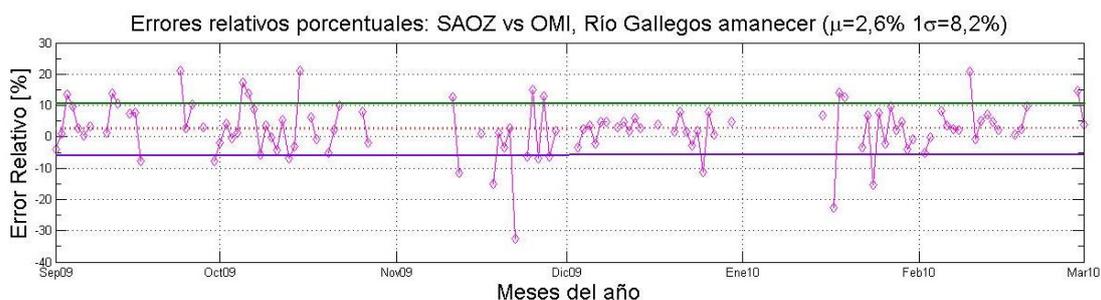
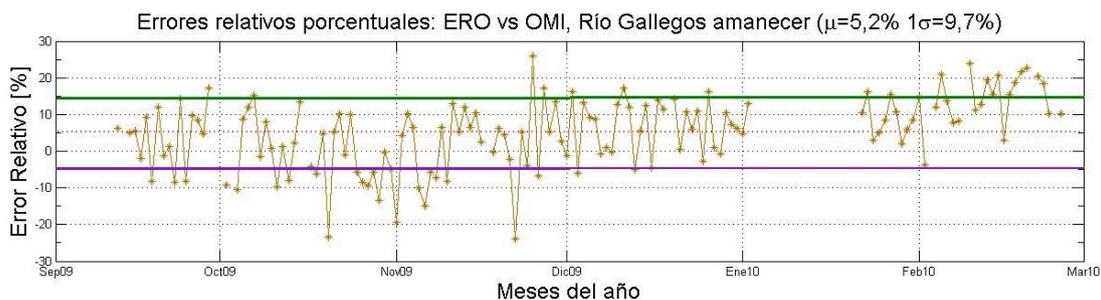
(a)



(b)



(c)



(d)

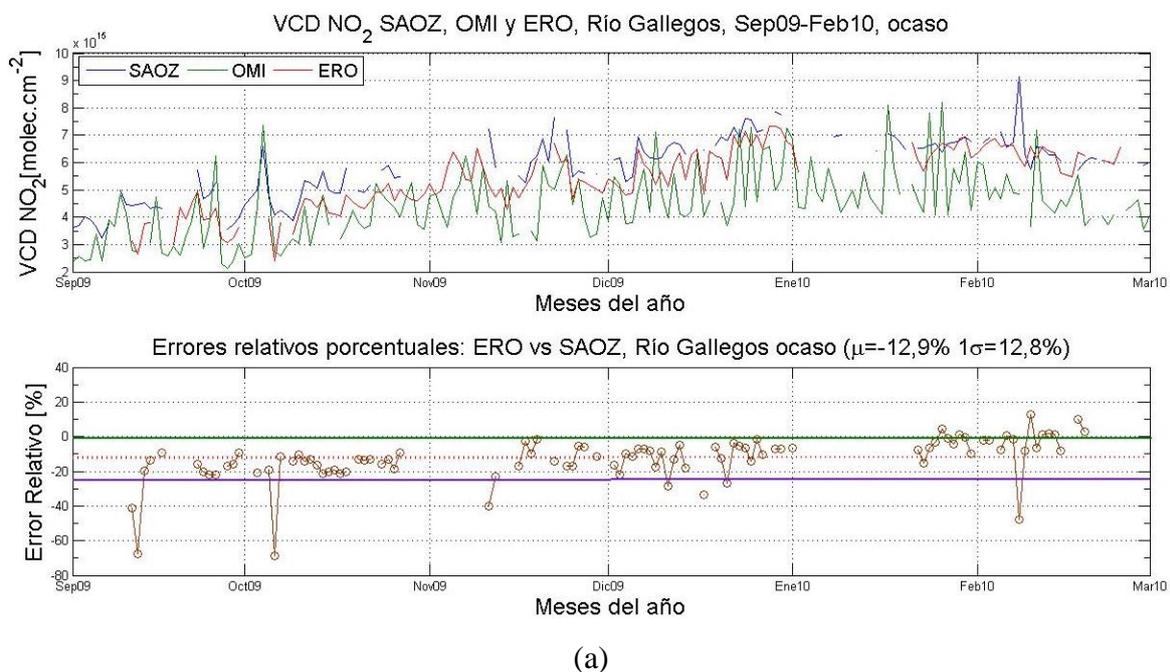
Figura 5.21: Variación estacional de la VCD de O₃ en Río Gallegos, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SAOZ y OMI/AURA, al ocaso (a y b) y al amanecer (c y d), en el período septiembre 2009 - febrero 2010. Error relativo porcentual entre los datos provistos por los diferentes instrumentos.

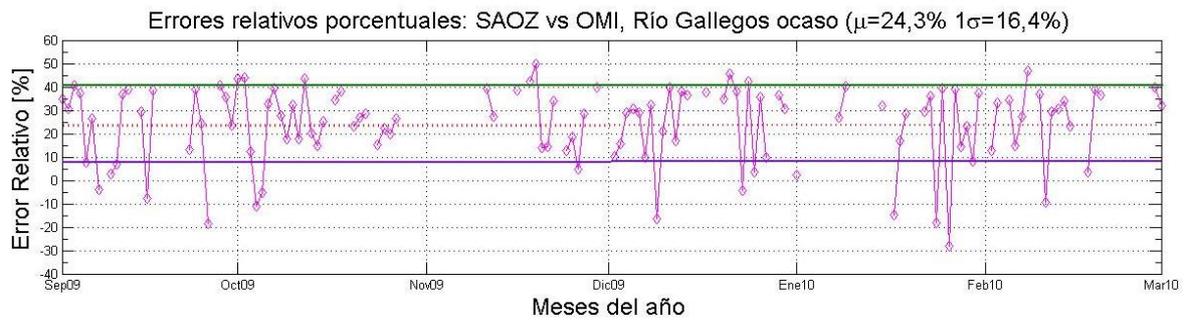
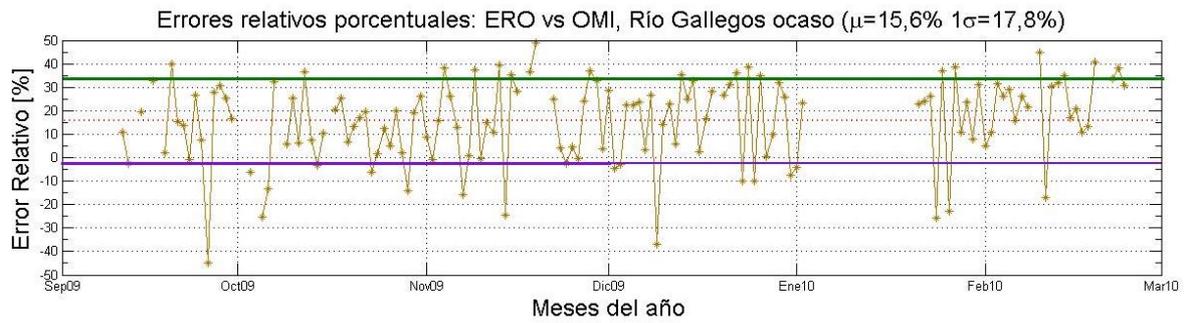
Se observa una muy buena correspondencia entre los datos obtenidos por los diferentes instrumentos. Los errores relativos porcentuales calculados para las VCD de O₃ son presentados en la tabla 5.6.

Tabla 5.6: Errores relativos porcentuales obtenidos en las intercomparaciones de las VCD de O₃ medidas en Río Gallegos por los diferentes instrumentos analizados.

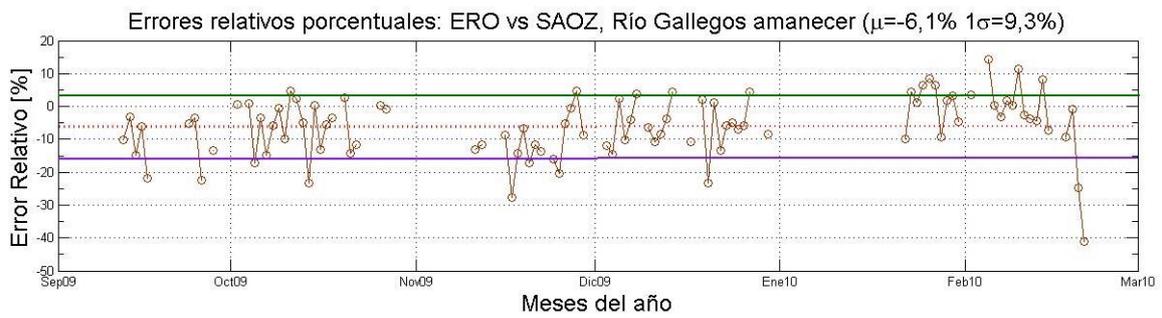
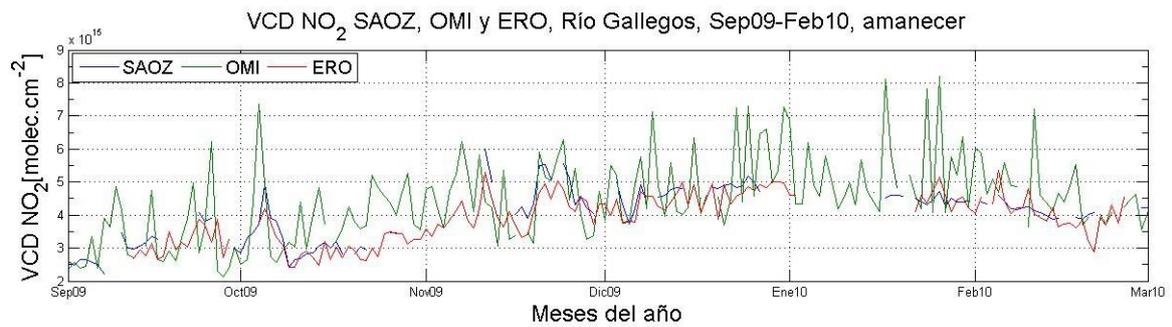
Instrumentos	Ocaso		Amanecer	
	Media (μ)	Desvío (1σ)	Media (μ)	Desvío (1σ)
ERO vs SAOZ	4,8%	9,3%	3,8%	8,8%
ERO vs OMI	6,3%	9,1%	5,2%	9,7%
SAOZ vs OMI	1,6%	7,2%	2,6%	8,2%

El O₃, es una molécula muy estable con poca variabilidad diaria salvo que ocurra alguna perturbación en la atmósfera, como puede ser un episodio de agujero de ozono afectando el sitio de medición. En la fig. 5.22 se presenta la VCD de NO₂ medida por los instrumentos ERO-DOAS, SAOZ y OMI/AURA, sobre Río Gallegos, en el período mencionado previamente. En el caso del NO₂, se observa un mejor acuerdo entre los datos al amanecer que al atardecer.





(b)



(c)

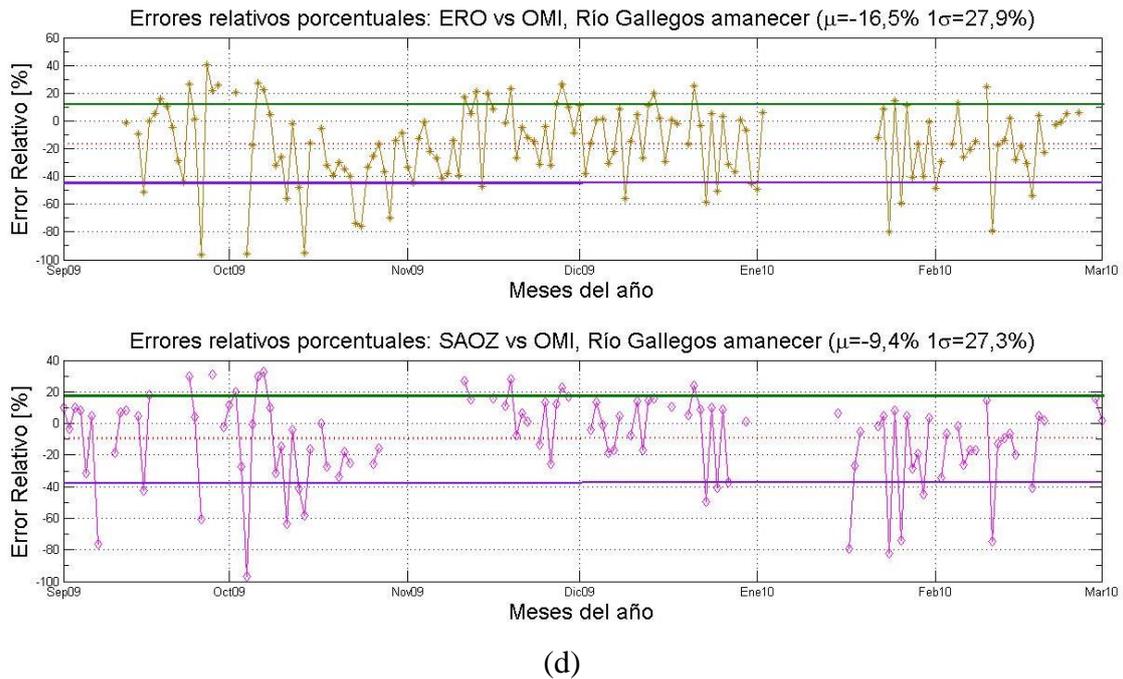


Figura 5.22: Variación estacional de la VCD de NO₂ en Río Gallegos, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SAOZ y OMI/AURA, en el período septiembre de 2009 a febrero de 2010, durante los ocasos (a y b) y los amaneceres (c y d). Error relativo porcentual entre los datos provistos por los diferentes instrumentos.

Los errores relativos porcentuales calculados para las VCD de NO₂ en las diferentes intercomparaciones son presentados en la tabla 5.7.

Tabla 5.7: Errores relativos porcentuales obtenidos en las intercomparaciones de las VCD de NO₂ determinadas por los diferentes instrumentos analizados.

Instrumentos	Ocaso		Amanecer	
	Media (μ)	Desvío (1σ)	Media (μ)	Desvío (1σ)
ERO vs SAOZ	-12,9%	12,8%	-6,1%	9,3%
ERO vs OMI	15,6%	17,8%	-16,5%	27,9%
SAOZ vs OMI	24,3%	16,4%	-9,4%	27,3%

Se observan errores relativos porcentuales mayores a los calculados para el O₃. La desviación estándar en las comparaciones de los equipos superficiales (ERO-DOAS y SAOZ) con el OMI son más grandes al amanecer que al ocaso, debido al momento del sobrevuelo del satélite AURA sobre el cielo de Río Gallegos (el cual es más próximo al ocaso que al amanecer).

5.3.4 Referencias

Gil, M., Yela, M., Gunn, L. N., Richter, A., Alonso, I., Chipperfield, M. P., Cuevas, E., Iglesias, J., Navarro, M., Puentedura, O. y Rodríguez, S. NO₂ climatology in the northern subtropical region: diurnal, seasonal and interannual variability. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 15067-15103, 2007.

Piacentini R.D, Salum G.M, Micheletti M.I, Wolfram E, Raponi M, Quel E. *Transactions on Biology and Biomedicine*, Issue 2, 2, 243-248, 2005.

Raponi, M., Wolfram, E., Quel, E., Pedroni, J., Rosales, A. y Tocho, J.O. Stratospheric NO₂ concentration determined by DOAS using compact spectrographs. En: N.U. Wetter and J. Frejlich (edt.), *AIP Conference Proceedings*, Issue 1, **992**, 9-14, 2008.

Raponi M., R. Jiménez, J.O. Tocho y E.J. Quel. *Current problems in atmospheric radiation*, Proceedings of the International Radiation Symposium (IRC/IAMAS). *AIP Conference Proceedings*, **1100**, 319-322, 2009.

Wolfram E., Salvador J., Pallotta J., D'Elia R., Pazmiño A., Godin-Beeckmann S., Quel E. Stratospheric ozone profiles monitoring with DIAL technique in Río Gallegos. *ANALES AFA*, **18**, 321-326, 2006.

5.4 Campaña en Buenos Aires

Como se mencionó al comienzo de este capítulo, se realizaron mediciones en Villa Martelli, provincia de Buenos Aires, empleando el sistema DOAS desarrollado. A continuación se presentan los resultados obtenidos durante los años 2009 (fig. 5.23), 2010 (fig. 5.24) y 2011 (fig. 5.25) al amanecer, donde se puede apreciar una muy buena correspondencia entre los datos medidos por nuestro instrumento y los datos superficiales (instrumento Dobson del SMN) y satelitales (OMI/AURA y SCIAMACHY/Envisat).

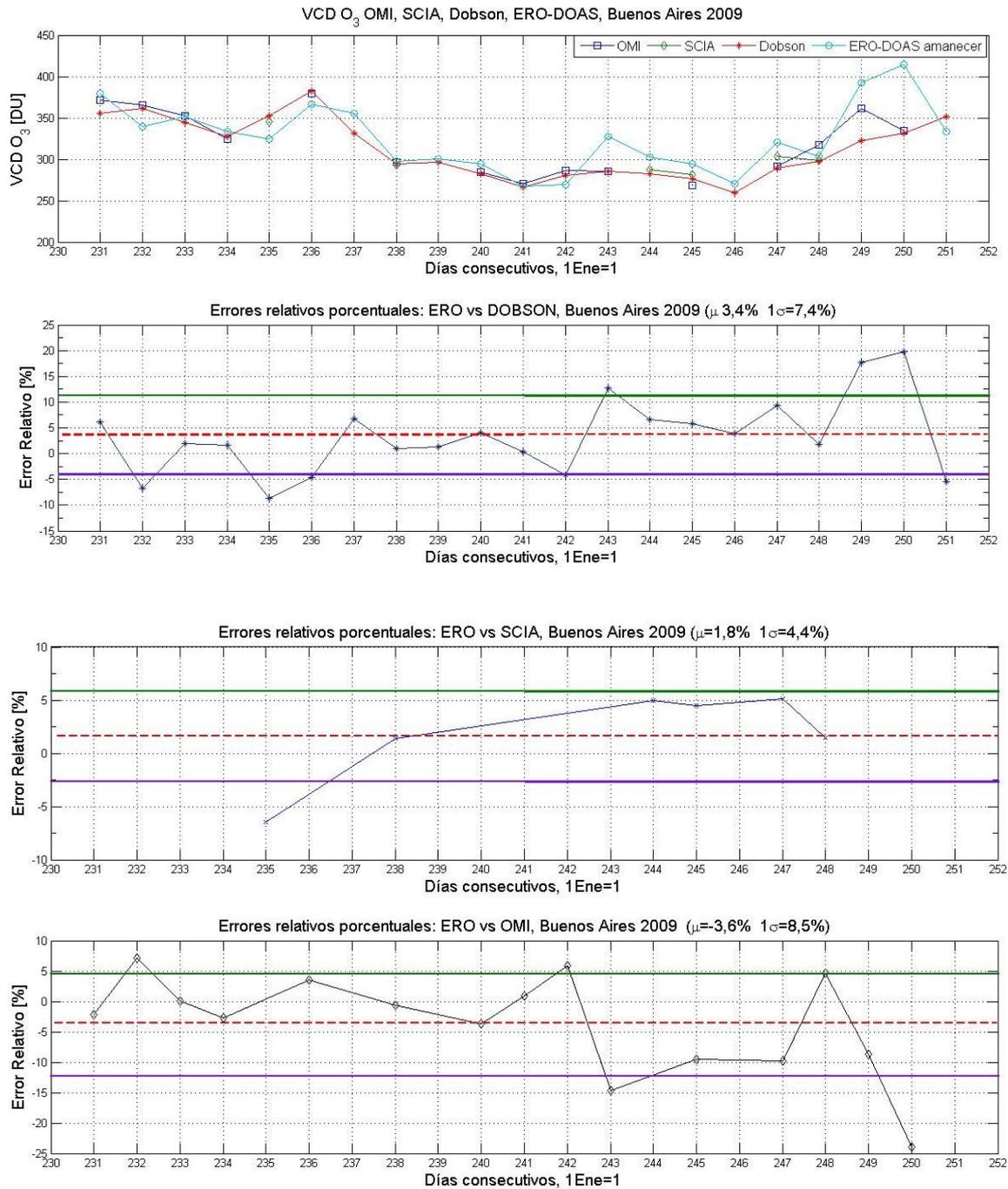


Figura 5.23: Variación estacional de la VCD de O₃ en Villa Martelli, Buenos Aires, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY/Envisat y OMI/AURA, durante el año 2009. Error relativo porcentual entre los datos comparados.

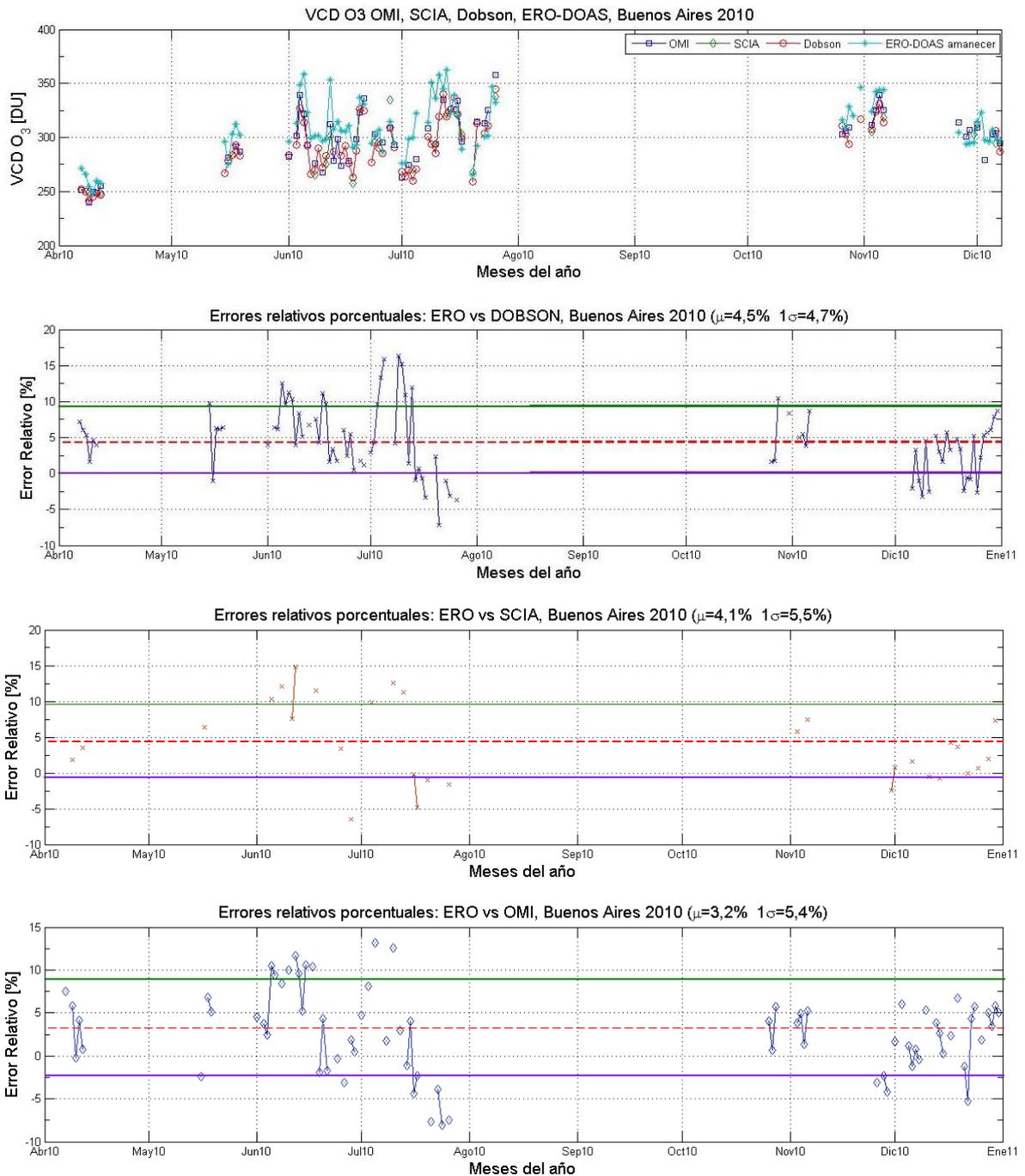


Figura 5.24: Variación estacional de la VCD de O₃ en Villa Martelli, Buenos Aires, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY/Envisat y OMI/AURA, durante el año 2010. Error relativo porcentual entre los datos comparados.

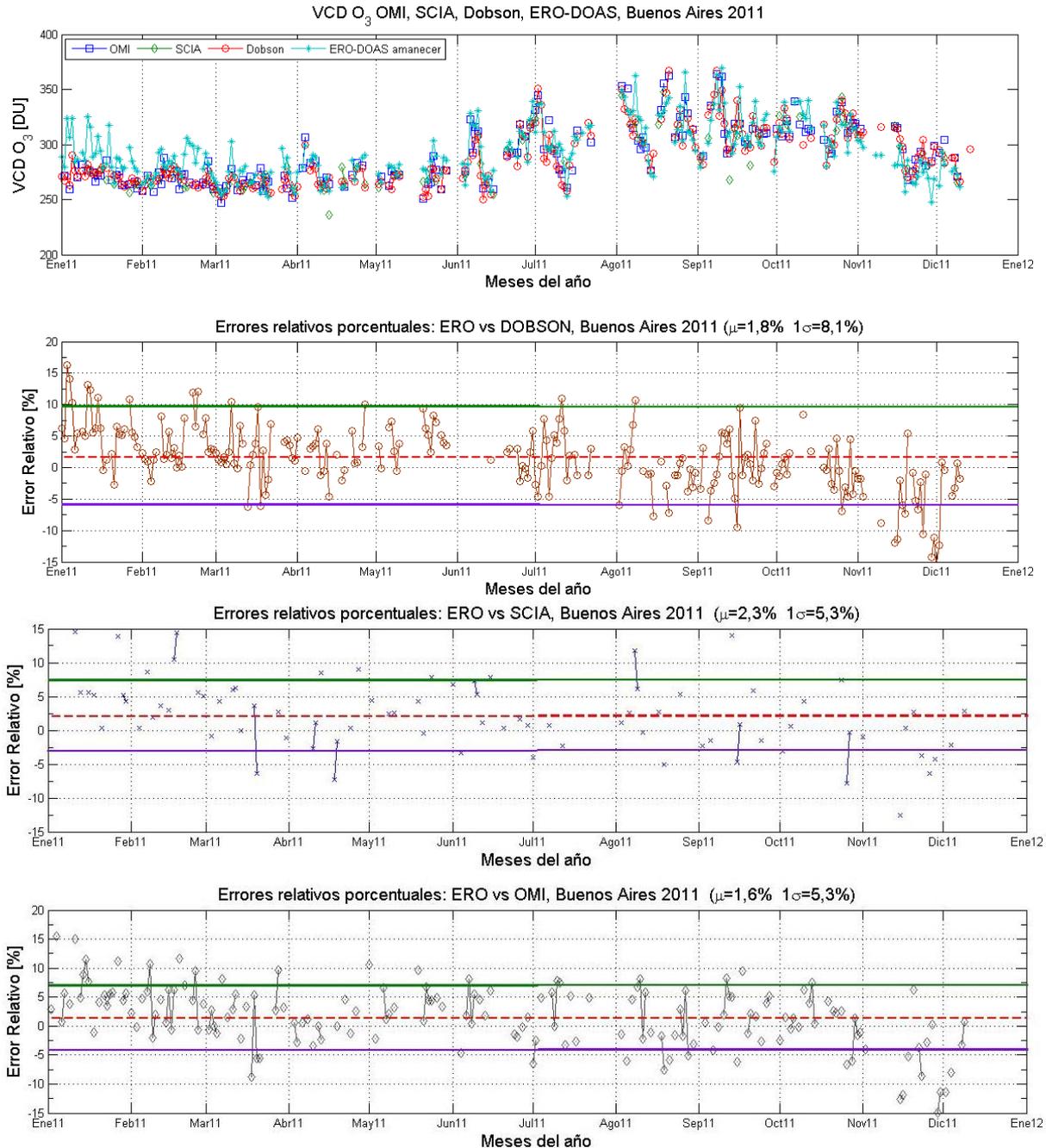


Figura 5.25: Variación estacional de la VCD de O₃ en Villa Martelli, Buenos Aires, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SCIAMACHY/Envisat y OMI/AURA, durante el año 2011. Error relativo porcentual entre los datos comparados.

Los errores relativos porcentuales calculados para las VCD O₃ durante el amanecer y en el período 2009-2011, son presentados en la tabla 5.8.

Tabla 5.8: Errores relativos porcentuales obtenidos en las intercomparaciones de las VCD de O₃ al amanecer, determinadas por los diferentes instrumentos en Buenos Aires.

Instrumentos	2009		2010		2011	
	Media (μ)	Desvío (1σ)	Media (μ)	Desvío (1σ)	Media (μ)	Desvío (1σ)
ERO vs DOBSON	3,4%	7,4%	4,5%	4,7%	1,8%	8,1%
ERO vs SCIA	1,8%	4,4%	4,1%	5,5%	2,3%	5,3%
SAOZ vs OMI	-3,6%	8,5%	3,2%	5,4%	1,6%	5,3%

Del análisis realizado entre los datos provistos por el sistema ERO-DOAS y los instrumentos Dobson, OMI y SCIAMACHY, se puede observar que la máxima desviación estándar de los errores relativos [%] es menor a 8,5%.

Por otro lado, analizando los datos del instrumento OMI en el período 2009-2013 (fig. 5.26 y 5.27), se determinaron los valores mínimo (228,8 DU el 12 de mayo de 2010), máximo (387 DU el 9 de septiembre de 2009), promedio (286,22 DU) y desviación estándar (25,7 DU) de la VCD de O₃ sobre Buenos Aires.

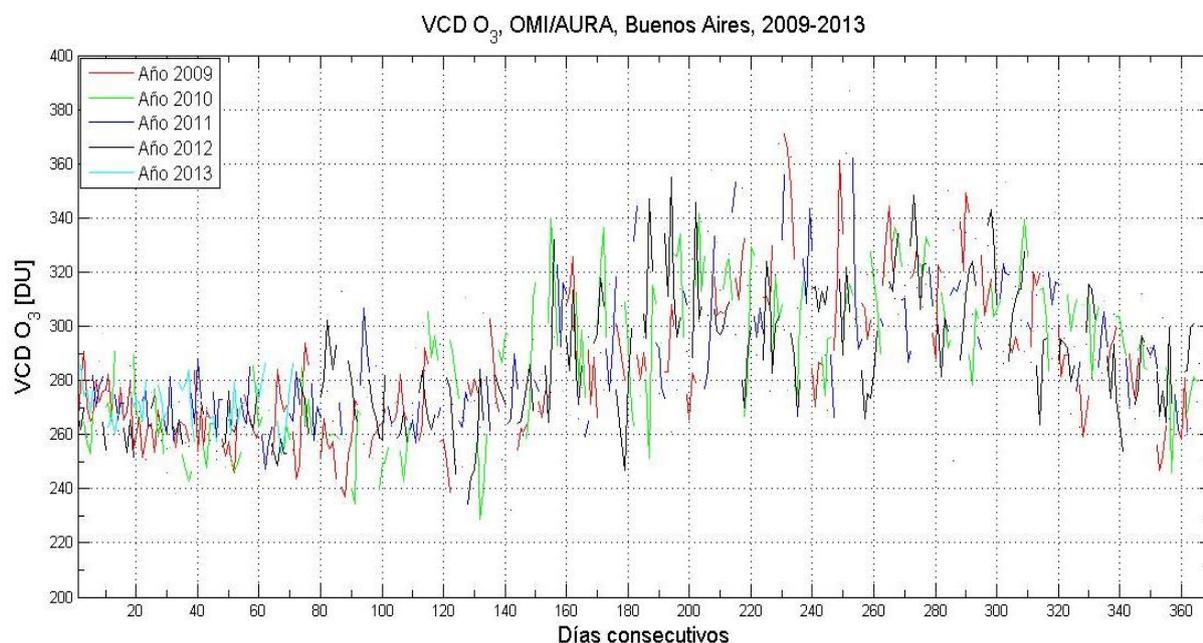


Figura 5.26: Variación anual de la VCD de O₃ en Villa Martelli, Buenos Aires, determinada el instrumento OMI/AURA, durante los años 2009 a 2013.

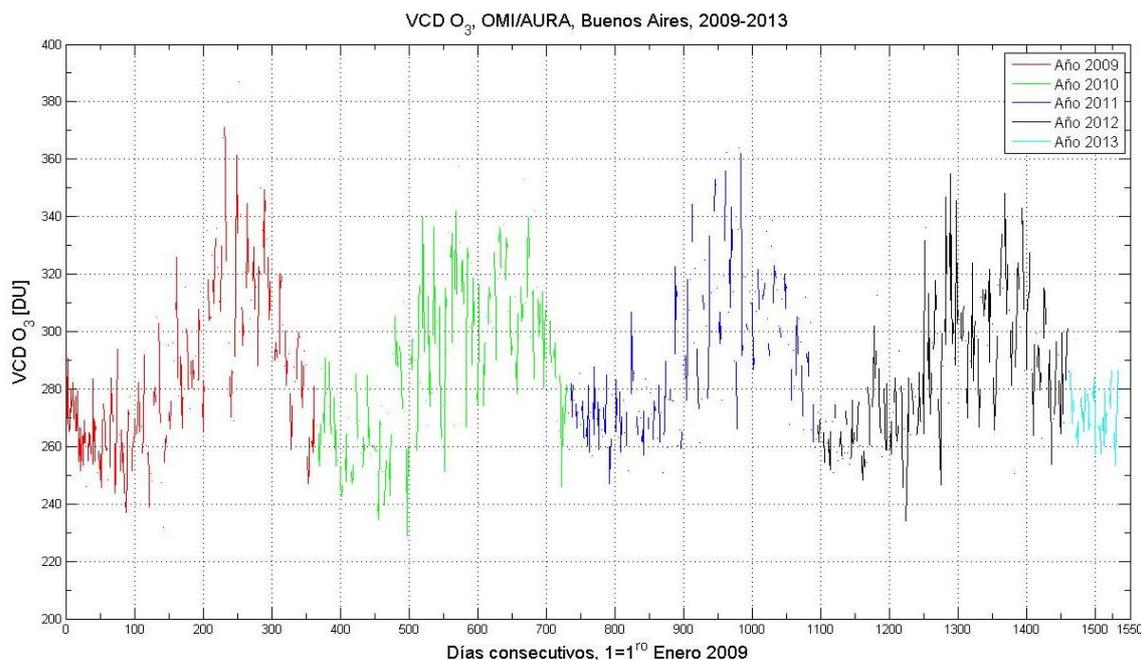


Figura 5.27: Evolución de la VCD de O₃ en Villa Martelli, Buenos Aires, a lo largo del período 2009-2013, determinada por el instrumento OMI/AURA.

Volcando la información del análisis estadístico anterior a un gráfico (fig.5.28) se puede apreciar una marcada variabilidad de la VCD de O₃ desde mayo a octubre, con un desvío estándar máximo de 62,6 DU (a fines de agosto) y valores pequeños (de alrededor de 8-10 DU promedio) durante los meses de enero y febrero principalmente.

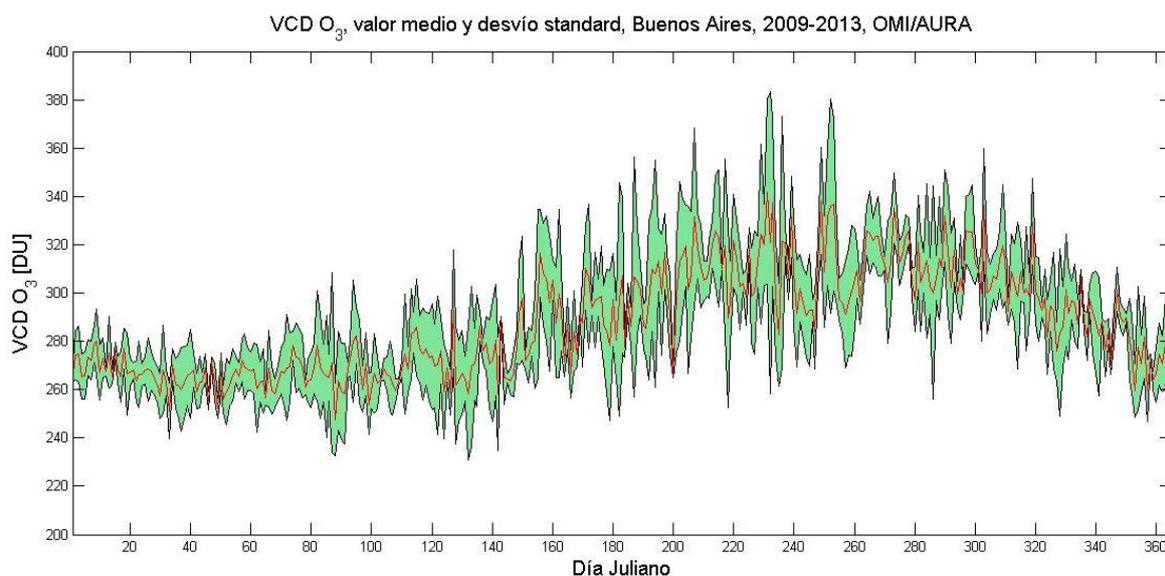


Figura 5.28: Valor medio y desviación estándar de la VCD de O₃ medidos por el instrumento OMI/AURA sobre Villa Martelli, Buenos Aires, durante los años 2009-2013.

En la tabla 5.9 se presentan los resultados del análisis estadístico realizado con los datos de los instrumentos mencionados previamente.

Tabla 5.9: Análisis estadístico de la concentración en columna vertical de O₃ obtenida por los instrumentos satelitales OMI y SCIAMACHY, y el espectrofotómetro DOBSON del SMN.

Gas en estudio	Instrumentos Satelitales		
	OMI (2009-2013)	SCIAMACHY (2009-2012)	DOBSON (2009-2012)
VCD O ₃ media [DU]	286,22	284,21	282,27
VCD O ₃ desvío [DU]	25,63	25,11	25,82
VCD O ₃ mínimo [DU]	228,80	225,60	226,00
VCD O ₃ máximo [DU]	387,00	365,10	390,00

Para el instrumento SCIAMACHY se determinó un desvío estándar máximo de 41,01 DU (20 de julio) y para el espectrofotómetro Dobson del SMN, 48,04 DU (21 de agosto).

Cabe destacar que no se presenta información sobre la evolución estacional de la VCD de NO₂ en Buenos Aires, ya que no se cuenta a la fecha, con datos provistos por instrumentos satelitales o superficiales, por lo cual no se pueden comparar nuestros datos con los de otros dispositivos.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas futuras

El enfoque científico de esta tesis surgió debido a la necesidad de cuantificar la concentración de O_3 y NO_2 estratosférico, en diferentes regiones de nuestro país. La determinación de dichas concentraciones a través de mediciones extendidas en el tiempo, nos permitió analizar la interrelación existente entre ellos, sus valores extremos, promedios, desvíos estándar, ciclos anuales, etc.

En el transcurso de la tesis se pudo comprobar la hipótesis planteada en el plan de trabajo elevado a la comisión de doctorado de la UTN-FRBA: La misma postulaba: “empleando un instrumento dispersivo convencional (a red de difracción y detector uni o bidimensional) de bajo costo y portátil, es posible realizar sensado remoto de gases trazas - como el NO_2 y el O_3 estratosférico - y estudiar su variación diaria y estacional”.

En este sentido, se desarrolló un instrumento de sensado remoto de gases traza atmosféricos, de tipo pasivo (en configuración cenital), portátil y de bajo costo, basado en la técnica DOAS. El instrumento fue construido y testeado en el laboratorio de la División LIDAR (Villa Martelli, Buenos Aires) y posteriormente trasladado a otras regiones de nuestro país con el fin de realizar dos campañas de medición: una en Base Marambio (Antártida) y otra en Río Gallegos (provincia de Santa Cruz).

Para construir el instrumento DOAS se optó por el espectrómetro HR4000 de Ocean Optics por sus características constructivas: compacto, portable, de relativo bajo costo y, fundamentalmente por ofrecer la posibilidad de seleccionar sus elementos internos (red de difracción, ranura de entrada, etc.) y de esta manera adaptarlo a las necesidades de nuestro trabajo. Para configurar el espectrómetro se siguieron las recomendaciones del Dr. Alexander Cede (NASA/Goddard Space Flight Center Greenbelt, MD, USA), quien nos informó de las ventajas de este dispositivo frente a otros ofrecidos en el mercado internacional y nos guió en la selección de los componentes internos.

Una vez puesto en marcha el espectrómetro, se realizó su calibración en longitud de onda empleando diferentes fuentes patrones. Se determinó un corrimiento en λ , respecto a lo

informado por fábrica, del orden de 1,55 nm. Esta información fue vital a la hora de procesar los espectros, ya que un corrimiento de esta magnitud produciría graves errores en los resultados generados por el algoritmo DOAS. Además, se obtuvo la función instrumental del sistema que fue utilizada para convolucionar las secciones eficaces de absorción de los diferentes gases traza, con el fin de ser incorporadas al algoritmo de inversión. Se seleccionaron las líneas de emisión más simétricas e intensas de las diferentes lámparas, y se realizó un procedimiento de ajuste de varias funciones. Finalmente se calculó la resolución promedio (en el rango de estudio) a partir de las mediciones del FWHM de cada función de ajuste. Por ser la técnica DOAS autocalibrada, no se requirió calibración en intensidad para convertir unidades arbitrarias en unidades de irradiancia. Esta es una gran ventaja respecto a otros sistemas que necesitan calibraciones periódicas.

Para obtener la corriente oscura, y debido a que los productos comerciales eran muy costosos, se diseñó y construyó un obturador mecánico automático. Dicho elemento juega un papel primordial en la adquisición de los espectros, ya que bloquea o deja pasar los haces de luz al interior del espectrómetro, permitiendo determinar la corriente oscura en cada medición, para removerla posteriormente.

La estabilidad térmica del sistema fue una de las principales preocupaciones a la hora de diseñar y construir el instrumento DOAS. Se sabe que una variación de temperatura durante las mediciones, produce deformaciones de los espectros (ensanchamiento o compresión) o desplazamientos en λ . Así mismo, un aumento de temperatura produce un incremento del ruido electrónico en la CCD, afectando la relación señal/ruido.

Para regular la temperatura del ERO-DOAS se diseñó y construyó un sistema de refrigeración conformado por dos celdas Peltier (en configuración paralela), un sensor de temperatura y un circuito microcontrolado. Debido a la alta humedad relativa en promedio de Buenos Aires, al enfriar el espectrómetro se producía condensación de gotas de agua sobre sus paredes, que no pudo evitarse con el sólo hecho de utilizar un reservorio de silica gel. Se optó entonces por mantener constante la temperatura en $10^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, lo cual impidió por un lado que se produzcan las indeseadas derivas térmicas durante las mediciones, y por otro, que se genere una condensación importante sobre la carcasa del HR4000. Así mismo, se logró disminuir el ruido electrónico en la CCD con respecto al sistema sin refrigerar (temperatura ambiente). Cabe destacar que este sistema de control de temperatura fue pensado para enfriar y no para

calentar, aunque podría modificarse para entregar calor al espectrómetro mediante un elemento apropiado.

Para controlar el funcionamiento global del sistema se diseñó una interfaz visual usando Labview, que permitió una comunicación fluida entre la notebook y el espectrómetro/obturador. Fue diseñado para maximizar en todo momento la relación señal/ruido, variando el tiempo de integración de la CCD y evitando la saturación de la señal obtenida por el sensor. Gracias a esta interfaz, el sistema trabaja de manera automática sin necesidad de la presencia de un técnico.

Para analizar los datos registrados se elaboró un programa basado en MATLAB que se encargó de convertir los espectros solares en concentraciones gaseosas (VCD) aplicando la técnica DOAS (proceso conocido con el nombre de inversión de señales). Se utilizó Matlab en lugar de Labview debido a la enorme potencia computacional que ofrece el primero y la gran complejidad que implicaría efectuarlo con el segundo. Como mejora sugerida para trabajos futuros, se propone unificar ambas interfaces en una sola, siendo el lenguaje de programación Python, uno de los mejores candidatos para esta tarea (es gratuito, multiplataforma, de alto nivel, potente y de código abierto, muy utilizado por Google, NASA y otras instituciones mundialmente reconocidas).

La sincronización del reloj de la notebook con uno atómico fue necesaria para evitar derivas temporales que impedirían calcular la posición exacta del Sol a lo largo del día y, por ende, conocer con precisión el horario de inicio y finalización de cada serie de mediciones. Para resolver este problema se instaló en la notebook el programa clocksync que permite actualizar la hora mediante un reloj atómico (time.nist.gov) al cual se accede vía internet.

Para estudiar la evolución estacional del O_3 y NO_2 estratosférico, se realizaron tres campañas de medición a diferentes latitudes, incluyendo regiones dentro del vórtice polar, en la frontera y fuera del mismo. Las concentraciones de NO_2 y O_3 determinadas por el ERO-DOAS fueron comparadas con las obtenidas por instrumentos satelitales (OMI, SCIAMACHY, GOME, GOME-2) y por equipos con base en tierra co-localizados (SAOZ, EVA y Dobson). Se pudo determinar que las VCDs obtenidas por nuestro sistema muestran un buen acuerdo con los valores obtenidos por los otros instrumentos mencionados previamente. En el capítulo 5 se pueden observar todas las mediciones y los errores relativos % encontrados en el análisis.

En Base Marambio se pudo observar cómo el fenómeno del agujero de ozono afectaba la concentración en columna vertical de dicho gas, evidenciándose una gran variabilidad (dispersión) de los datos durante los meses de agosto a diciembre de cada año, recobrándose posteriormente. Del análisis estadístico realizado con los datos satelitales (OMI, SCIAMACHY y GOME) se determinaron valores de VCD O₃ promedios entre 271,02 y 277,08 DU, desvíos estándar entre 45,74 y 49,48 DU, mínimos entre 119,8 y 140 DU y máximos entre 411,50 y 449,55 DU. Por el lado del NO₂, uno de los resultados más importantes fue el cálculo de los valores extremos, en el período 2002-2013: un mínimo de 0.23×10^{15} molec/cm² y un máximo del orden de $6,06 \times 10^{15}$ molec/cm².

Cabe destacar que los instrumentos satelitales en el transcurso de varios meses (estaciones otoño e invierno) se encuentran imposibilitados de cuantificar la concentraciones de dichos gases. Por otro lado, cuando se realiza la comparación de los datos obtenidos a nivel de la superficie con los satelitales, se debe tener en cuenta el momento de sobrevuelo del satélite sobre el sitio de medición, ya que este dato es clave para tener buenos resultados. Como se mencionó en capítulos previos, el NO₂ presenta una variabilidad diaria muy marcada debido a su fotoquímica, por lo tanto, si el sobrevuelo del satélite (overpass) sobre Marambio difiere temporalmente del instante en que se efectuaron las mediciones desde tierra, los errores se incrementarán significativamente.

Al comparar los datos provistos por el ERO-DOAS con los satelitales, se aprecia un mejor acuerdo al amanecer que al atardecer, debiéndose esto a que el momento de sobrevuelo de los satélites sobre el sitio de medición se encuentran más próximo a las mediciones del amanecer que al atardecer. Dentro de los instrumentos satelitales, el que mejor se ajustaba a los datos superficiales era el OMI/AURA.

A partir de los datos de NO₂ provistos por el ERO-DOAS se pudo observar una importante diferencia entre las mediciones realizadas al amanecer respecto a las del atardecer (siendo estas últimas de mayor magnitud), cosa que no ocurre con el O₃, por ser un gas mucho más estable y no presenta variaciones significativas entre los crepúsculos, salvo que el fenómeno del agujero de ozono perturbe la masa de aire del lugar.

En Río Gallegos se pudo determinar la variación estacional de la VCD de O₃ y NO₂, (pre-campaña) empleando un espectrómetro SAOZ y analizar la correlación existente entre ambos gases, observando sus comportamientos en situación de agujero de ozono. Se consideró un

umbral de 250 DU para indicar concentraciones de O₃ muy bajas, ya que el contenido promedio sobre Río Gallegos para los meses de septiembre y octubre (cuando se realizó la campaña) es de orden de 340 DU. Se registraron entre el 1 de agosto y el 30 de noviembre de 2008 varios días con concentraciones inferiores a 250 DU, aunque ninguno estuvo por debajo de 220 DU.

Se observó (como en Base Marambio) una muy buena correspondencia entre los valores de VCD O₃ del amanecer y el atardecer, y una diferencia significativa entre ambos crepúsculos para la VCD NO₂. Se determinó una anticorrelación (defasada unos 40 días) entre la concentración de O₃ y de NO₂, además de observar como la circulación de masas de aire con bajo contenido de O₃ afectaba la concentración de NO₂. Los días con valores de O₃ por debajo del umbral mostraban una perturbación importante en la concentración de NO₂ (una dispersión superior respecto a días previos y posteriores), que suponemos está asociada a una disminución importante del contenido de O₃ estratosférico ocasionada por el pasaje del vórtice polar sobre la estación de sensado. Este fenómeno se pudo confirmar con las imágenes satelitales del OMI/AURA que muestran una importante disminución del contenido de O₃ en la masa de aire que se desplaza por encima de Río Gallegos.

De los datos de NO₂ provisto por el instrumento OMI/AURA (período 2004-2009) se pudo apreciar la variación estacional de dicho gas, observándose valores máximos durante los meses de enero-febrero y mínimos entre junio-julio.

En Río Gallegos se realizó un estudio comparativo entre las VCD O₃ y NO₂, obtenidos por los instrumentos SAOZ, OMI/AURA y ERO-DOAS, desde septiembre 2009 a febrero 2010. Se pudo observar una buena correspondencia entre los datos, y en el caso del NO₂, un mejor acuerdo entre los datos al amanecer que al atardecer.

En Buenos Aires se realizó también un análisis comparativo entre las mediciones de nuestro sistema y las de los instrumentos Dobson, OMI y SCIAMACHY. A partir de los datos satelitales (período 2009-2013) se determinaron los valores mínimo, máximo, media y desvío estándar de ambos gases. Se pudo apreciar una marcada variabilidad de la VCD O₃ desde mayo a octubre, con un desvío estándar máximo de 62,6 DU (a fines de agosto) y valores pequeños de orden de 8-10 DU promedio (durante los meses de enero y febrero principalmente).

Debido a los resultados y logros obtenidos en la campaña SOLAR, la agencia japonesa (JICA) decidió financiar una segunda campaña de mediciones, denominada UVO₃PATAGONIA, que se realizó en conjunto con el laboratorio de ozono y radiación UV de la Universidad de Magallanes, Punta Arenas, Chile. En el marco de esta nueva campaña, se adquirió un segundo espectrómetro y diversos elementos ópticos y electrónicos que serán empleados para la construcción de un sistema DOAS multiángulo (denominado ERO-MAX-DOAS), cuyo desarrollo se encuentra fuera del alcance de esta tesis. El nuevo sistema, estará compuesto por:

- ✓ un sistema de posicionamiento espacial (montura azimutal) basado en dos motores paso a paso que realizan los movimientos en azimut y elevación.
- ✓ un tubo colimador para limitar el campo de visión (FOV) del sistema a un ángulo sólido de 2°.
- ✓ un trípode para sostener el suntracker y el tubo colimador
- ✓ un sistema de selección automática de filtros y una a rueda de filtros
- ✓ filtros neutros de diferente densidad óptica
- ✓ piezas mecánicas de acople
- ✓ un espectrómetro

Para capturar irradiancia solar directa (DOAS sol directo) o difusa (DOAS multiángulo) es necesario posicionar la fibra óptica y su tubo colimador, en una dirección específica del espacio. Esto puede lograrse utilizando un suntracker (también conocido como Pan-Tilt-Unit) compuesto por dos motores paso a paso que permiten movimientos tanto en azimut como en elevación. El dispositivo utilizado en el nuevo sistema es el modelo PTU-D46-17 de la empresa Direct Perception (fig. 6.1), el cual posee un cuerpo de aluminio que le da rigidez al conjunto, y fue diseñado para efectuar movimientos muy precisos (de hasta 0.01° de resolución), alcanzar velocidades máximas de 300 °/seg y soportar cargas de hasta 2,7 Kg. Su funcionamiento se controla a través de un puerto serie empleando unos pocos comandos.



Figura 6.1: Unidad de posicionamiento espacial PTU-D46-17 de la empresa Direct Perception.

Se seleccionó el espectrómetro QE65000 de Ocean Optics (fig. 6.2) que posee un detector Hamamatsu S7031-1006 (back-thinned FFT-CCD, 1024 x 58 píxeles), una red de difracción de 600 líneas/mm y 400 nm de blaze, una rendija de entrada de 25 μm de ancho, determinando un rango espectral de 280-700 nm y una resolución del orden de 1 nm.



Figura 6.2: Espectrómetro QE65000 de Ocean Optics.

Las columnas del detector pueden sumarse y de esta manera minimizar el ruido. El detector puede enfriarse a -15°C a través de una celda Peltier incorporada a la parte trasera del sensor, con el fin de reducir el ruido y la corriente oscura. El tiempo de integración de la CCD puede seleccionarse entre 8 mseg y 15 min. La combinación de un detector con bajo ruido y un conversor A/D de 16 bits, proveen al instrumento un rango dinámico de 25000:1 y una relación señal-ruido $>1000:1$.

El sistema de selección de filtros (fig. 6.3) permite elegir entre 8 filtros neutros de diferente densidad óptica, usando una rueda de filtros y un motor paso a paso. Estos elementos son muy útiles para lograr una buena entrada de luz a la CCD sin que ocurra saturación cuando el instrumento realiza mediciones sol directo.



Figura 6.3: Rueda de filtros, sistema selector automático de filtros y piezas de aluminio diseñadas a medida para alinear las dos fibras ópticas ubicadas a cada lado del filtro seleccionado.

En la fig. 6.4 se pueden apreciar varios de los componentes del sistema ERO-MAX-DOAS: dos fibras ópticas (una de 6 m y otra de 25 cm de largo), el tubo colimador, el espectrómetro QE65000, la rueda de filtro, el sistema de selección de filtros y las piezas de acople de ambas fibras.



Figura 6.4: Componentes del sistema DOAS multiángulo

En la fig. 6.5 se puede observar la interconexión entre los componentes mencionados previamente, además del suntracker y el trípode.



Figura 6.5: Sistema DOAS multiángulo desarrollado (falta la notebook).

Este nuevo sistema se comenzó a desarrollar en el marco de la tesis, pero se terminará de poner en marcha posterior a la culminación de la misma. Este tipo de sistema es altamente recomendable para realizar mediciones remotas de gases volcánicos o estudiar la evolución temporal de la pluma de cenizas que puede arribar a un aeropuerto y perturbar el correcto funcionamiento del mismo. Se sabe que los volcanes emiten gases y aerosoles a la atmósfera durante (y entre) las erupciones. Las principales moléculas emitidas incluyen: H_2O , CO_2 , SO_2 , HF, HCl, H_2 , S_2 , H_2S , CO y SiF_4 . Los gases volcánicos son una parte fundamental de la actividad volcánica y juegan un papel importante en el comportamiento de un volcán. La vigilancia de los aerosoles y gases volcánicos proporciona importantes conocimientos respecto a los procesos magmáticos, hidrotermales y atmosféricos. Las mediciones de SO_2 (dióxido de azufre) nos ofrecen información sobre los cambios en la actividad eruptiva de los volcanes. Este gas está presente en la atmósfera terrestre, principalmente en la troposfera, emitido por los volcanes activos y por actividades antropogénicas. También está presente en la estratosfera luego de vigorosas explosiones volcánicas.

Actualmente la división LIDAR se encuentra abocada a la puesta en marcha de cinco estaciones de sensado remoto localizadas en diferentes aeropuertos (Bariloche, Comodoro Rivadavia, Trelew, Río Gallegos, Buenos Aires) para monitorear el desplazamiento de

partículas volcánicas, como ocurrió recientemente con el volcán Puyehue. A la fecha se encuentran operativas las dos primeras estaciones, las cuales cuentan con instrumentos de diferente complejidad: centrales meteorológicas automáticas, piranómetros, radiómetros UVA y UVB, fotómetros solares CIMEL, contadores de partículas y sistemas LIDAR Raman multilongitud de onda (UV-VIS-NIR). Una vez puesto en marcha, el sistema ERO-MAX-DOAS será instalado junto a los demás instrumentos para completar la información brindada a los encargados del control aéreo.

Durante una típica medición, estos sistemas escanean horizontalmente la pluma volcánica obteniendo la concentración total en la sección transversal de la pluma. Cuando estos datos se combinan con las mediciones de la velocidad del viento, se pueden derivar los flujos de SO_2 (normalmente expresado en toneladas por día o en kilogramo por segundo).

Otra aplicación importante de los sistemas DOAS desarrollados en esta tesis, es el estudio de gases minoritarios a nivel troposférico. A modo de ejemplo, podemos mencionar el análisis de las columnas inclinadas (SCD) de O_3 y NO_2 troposféricos, y vincularlo a fenómenos cotidianos como son las tormentas y los rayos. Como se mencionó en capítulos previos, los óxidos de nitrógeno activos ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) juegan un rol primordial en la fotoquímica del ozono, tanto a nivel troposférico como estratosférico (Crutzen, 1970). En la troposfera, el NO_x puede generar o destruir ozono en función de las concentraciones de los precursores de este último (CO, CH_4 , compuestos orgánicos volátiles, VOC), así como de la cantidad de luz solar disponible. Las fuentes de NO_x en la troposfera son numerosas e incluyen: quema de combustibles fósiles, quema de biomasa, emisiones del suelo, oxidación de NH_3 , emisiones de aeronaves, etc. (Price et al., 1997) Otra fuente de NO_x en la troposfera media y alta son las descargas eléctricas o rayos. La gran cantidad de energía liberada por los relámpagos puede romper las moléculas de O_2 y N_2 , que luego se recombinarán para formar NO. Las moléculas de NO recién formadas, pueden reaccionar con el ozono para generar NO_2 (Zel'dovitch y Raizer, 1966).

En días tormentosos, según las observaciones, las SCD de O_3 medidas por los instrumentos DOAS se ven incrementadas debido a que la radiación solar describe una trayectoria más extensa que la de un día de cielo despejado, gracias al fenómeno del scattering múltiple en el interior de la gruesa capa de nubes. Por otro lado, las SCD de NO_2 también sufren un incremento que puede atribuirse a la producción de NO_x debido a las descargas eléctricas

(Fraser et al., 2007). Los rayos generan la mayor parte del NO_x en la troposfera superior a bajas latitudes (Lamarque et al, 1996) con consecuencias importantes para la química atmosférica y el clima (WMO, 1999; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001). Sin embargo, aún existe una considerable incertidumbre en la magnitud de esta fuente natural de NO_x (Price et al., 1997; Nesbitt et al., 2000; Schumann y Huntrieser, 2007). La distribución vertical de las emisiones de NO_x debidas a los relámpagos, también requiere de más estudios que permitan analizar dicho fenómeno (Sioris et al., 2007)

Por otro lado, hay que tener en cuenta que si el instrumento DOAS se encuentra en un área con contaminación troposférica (una megaciudad), el incremento de NO_2 debido a las descargas eléctricas atmosféricas, puede ser difícil de extraer de la contaminación propia de la tropósfera.

Disponer de información sobre la actividad eléctrica en el territorio nacional es fundamental para la vigilancia atmosférica, que incluye cuestiones de seguridad, defensa, alerta temprana ante crisis y generación de datos estadísticos para la planificación de proyectos de infraestructura. La división LIDAR viene realizando desde hace algunos años, estudios relacionados a las descargas eléctricas atmosféricas utilizando una serie de antenas que integran la red global terrestre WWLLN (World Wide Lightning Location Network). Dicha red posee estaciones de monitoreo en Córdoba, Río Gallegos y Trelew, que proporciona una importante cobertura de nuestro territorio y permite la creación de mapas de descargas denominados mapas isoceráunicos (Nicora et al, 2010). Queda en evidencia, entonces, la clara sinergia entre los datos provistos por esta red de antenas y nuestros equipos DOAS para encarar trabajos futuros.

Referencias

Crutzen P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 96, 320–325, 1970.

Fraser A., et al. Lightning-produced NO_2 observed by two ground-based UV-visible spectrometers at Vanscoy, Saskatchewan in August 2004 *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1683–1692, 2007

Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate change 2001: The scientific basis*, 881 pp., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.

Lamarque J. F., et al. Three-dimensional study of the relative contributions of the different nitrogen sources in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22 955–22 968, 2006.

Nesbitt S.W., Zhang R. y Orville R.E. Seasonal and global NO_x production by lightning estimated from the Optical Transient Detector (OTD), *Tellus*, 52B, 1206–1215, 2000.

Nicora M.G., et al. Mapas isoceraúnicos de la República Argentina, utilizando la red WLLN. XXV Reunión Científica de la Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas, ISBN 978-987-25291-2-3, pp. 157, 2010.

Price C., Penner J. y Prather M. NO_x from lightning. Global distribution based on lightning physics, *J. Geophys. Res.*, 102, 5929–5941, 1997.

Sioris C.E., et al. Vertical profiles of lightning-produced NO₂ enhancements in the upper troposphere observed by OSIRIS. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4281–4294, 2007

Schumann U. y Huntrieser H. The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 2623–2818, 2007.

World Meteorological Organization, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Geneva, Switzerland, 1999.

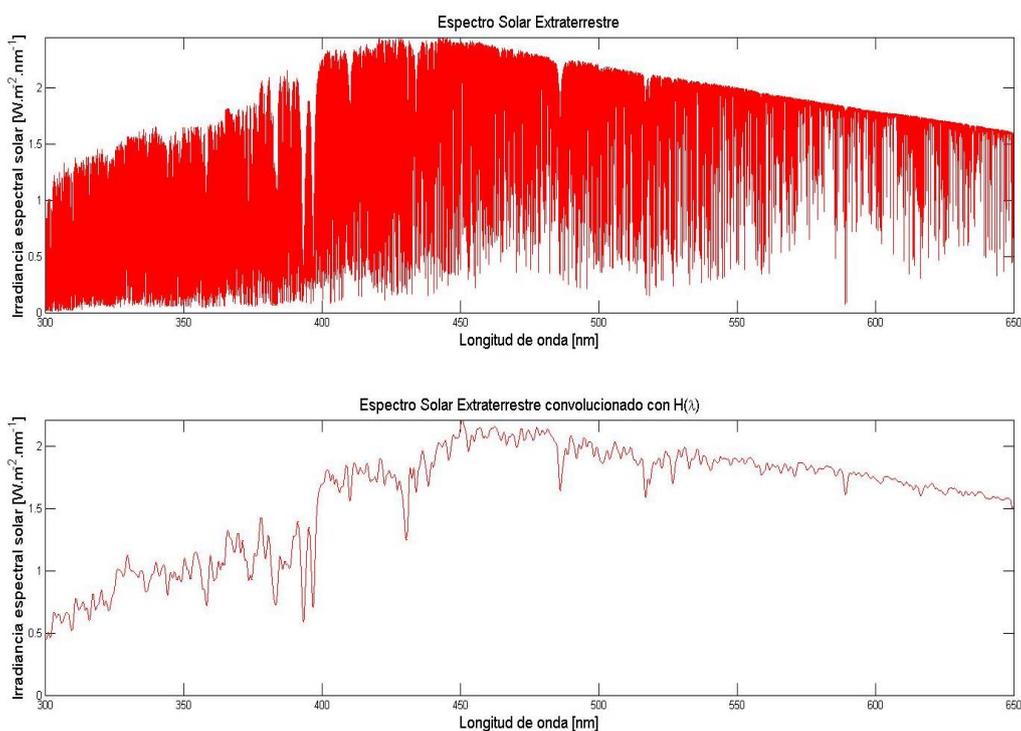
Zel'dovitch Y.B. y Raizer Y.P. Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena, 445 pp., Academic, San Diego, CA, 1966.

Apéndice I

Test de sensibilidad del algoritmo de inversión DOAS

Se realizaron una serie de test de sensibilidad al algoritmo de inversión DOAS implementado, que consistieron en la variación de diferentes parámetros de entrada y la determinación de los errores relativos porcentuales cometidos en el cálculo de las columnas inclinadas (SCD) de O_3 y NO_2 . Para llevar a cabo esta tarea se generaron espectros sintéticos (de referencia y crepusculares para diferentes ángulos cenitales solares, SZA) a los cuales se le agregó una concentración de ozono y de dióxido de nitrógeno fijas (300 DU y $3,5 \times 10^{15} \text{ molec/cm}^2$, respectivamente). Se tuvieron en cuenta, también, la contribución de los scattering Rayleigh y Mie a la transmitancia atmosférica.

Cabe destacar que los cálculos efectuados en los diferentes test de sensibilidad son aproximados, y deben mejorarse utilizando modelos matemáticos más complejos que resuelvan la ecuación de transferencia radiativa atmosférica y determinen la componente difusa de la radiación solar que recibiría, proveniente del cenit, un instrumento zenith-sky DOAS durante los crepúsculos. Para sintetizar los espectros se utilizó un atlas solar de alta resolución (espectro solar extraterrestre, Kurucz et al. 2005), el cual fue convolucionado con la función instrumental $H(\lambda)$ del sistema ERO-DOAS, obteniéndose:



Los parámetros de entrada del algoritmo que sintetiza los espectros a utilizarse en el análisis de sensibilidad son: concentración de ozono y dióxido de nitrógeno, ángulo cenital solar, ventana espectral de análisis, entre otros. Entonces, lo primero que hacemos es especificar la concentración de los gases que deseamos incorporar al espectro extraterrestre.

```
%Concentración de O3 expresada en unidades Dobson [DU].
DU=300;
vcd_o3=DU*(2.6867*10^16); %convierto [DU] en [molec/cm²]

%Concentración de NO2 expresada en [molec/cm²]
vcd_no2=3.5*10^15; % [molec/cm2]
```

Se especifica el ángulo cenital solar (SZA), el cual puede variar entre 88°-91°, y los límites de la ventana espectral de análisis:

```
%SZA: ángulo cenital solar
sza=88;

%Ventana espectral de análisis: intervalo [linf,lsup]
linf=450;
lsup=540;
dlim=4;
```

A partir de estos datos se calcula la masa de aire óptica relativa (parámetro que depende de la distribución de la densidad de moléculas y del índice de refracción atmosférico con la altura) utilizando dos ecuaciones:

- a) Si $SZA \leq 70^\circ$ (ignorando la curvatura de la Tierra y asumiendo una atmósfera no refractiva y completamente homogénea) se utilizará la secante del ángulo cenital solar,
- b) Si $SZA > 70^\circ$, se empleará la ecuación propuesta por Kasten (1996).

El error cometido en la primera ecuación por no considerar la curvatura de la Tierra y la refracción de una atmósfera real, es de 0,25% para un ángulo de 60° y de 10% para 85°.

La ecuación de Kasten - para mediciones con base en tierra (ground-based) - tiene una exactitud mejor que 0,1% para $SZA < 86^\circ$, siendo la mayor desviación (1,25%) correspondiente a 89,5°. Esta ecuación es aplicable para presión atmosférica estándar (1013,24 mbar) a nivel del mar; para otras presiones debe ser modificada (Iqbal, 1983).

Entonces, para calcular la masa de aire relativa (m_r) hacemos:

```

%Cálculo de la masa de aire (mr)
if sza<=70
    mr=1/cos(sza*pi/180); %Valida para SZA pequeños y medianos
else
    mr=((cos(sza*pi/180)+0.15*(93.885-sza)^(-1.253))^-1); %Kasten
end

```

Posteriormente se calculan los factores de masa de aire (AMF) de O₃ y de NO₂ a partir de una base de datos (climatología, ver apéndice 3)

```

%Calculan los AMF según el SZA
[amfo3, amfno2]=simula_amf(sza);

```

Seguidamente se calculan las columnas inclinadas (SCD) de O₃ y NO₂ a partir de las columnas verticales (VCD) y los respectivos AMF.

```

%Concentración en columna inclinada (SCD)
scd_o3=vcd_o3*amfo3; %[molec/cm2]
scd_no2=vcd_no2*amfno2; %[molec/cm2]

```

A continuación se carga el espectro extraterrestre (guardado en la variable *data*) y la función instrumental (variables *H* y *wv*):

```

%Lee espectro ET de alta resolución
load data
et=data(:,1); %Intensidad
let=data(:,2); %Grilla λ

%Lee la función instrumental: H(λ)
load H; %Amplitud
load wv; %Grilla λ

```

Luego se cargan las secciones eficaces de absorción de O₃ y NO₂ para procesarlas.

```

%Lee las secciones eficaces de absorción de los diferentes gases
[lo3,so3]=read_sigma(path,'o3',0); %sección eficaz de O3
[lno2,sno2]=read_sigma(path,'no2',0);%sección eficaz de NO2
[lring1,sring1]=read_sigma(path,'ring1',0);%espectro RAMAN normalizado
(RING1)
[lring2,sring2]=read_sigma(path,'ring2',0);%espectro solar normalizado
(RING2)

%Recorta el rango espectral y remuestrea para unificar las grillas λ de
todas las secciones eficaces de absorción
li=(linf-dlim):0.0008:(lsup+dlim);
so3i=spline(lo3,so3,li);
sno2i=spline(lno2,sno2,li);
sring1i=spline(lring1,sring1,li);
sring2i=spline(lring2,sring2,li);

```

Para calcular la sección eficaz de Ring, se debe realizar el cociente entre las señales RING1 y RING2, como lo recomienda la red NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) en su protocolo de uniformización (ver apéndice 3).

```
sringi=sring1i./sring2i; %Calcula la pseudo-sección eficaz de Ring
```

Posteriormente se selecciona el orden del polinomio de ajuste para calcular las secciones eficaces diferenciales de absorción y la densidad óptica diferencial. En nuestro caso es n=4.

```
%Orden del polinomio de ajuste
n=4;

%Calcula las secciones eficaces de absorción diferencial
[ld,so3d]=sigma_dif(li,so3i,'o3',n,0);
[ld,sno2d]=sigma_dif(li,sno2i,'no2',n,0);
[ld,sringd]=sigma_dif(li,sringi,'ring',n,0);
```

Luego se convolucionan las secciones diferencial con la función instrumental $H(\lambda)$:

```
%Convoluciona las secciones eficaces de absorción diferencial con H(λ)
step=ld(2)-ld(1);
wvn=wav(1):step:wav(end);
Hn=interp1(wv,H,wvn);
Hn=Hn/trapz(Hn); % renormalizo para que el área sea 1
N=length(Hn);
m=floor(length(Hn)/2);

convol1=conv(so3d,Hn');
so3dc=convol1(2*m:end-2*m);
convol2=conv(sno2d,Hn');
sno2dc=convol2(2*m:end-2*m);
convol3=conv(sringd,Hn');
sringdc=convol3(2*m:end-2*m);
ldc=ld(m:end-m);
```

Con los datos previamente calculados o fijados, se determinan los espectros sintéticos (de referencia y crepuscular, *esr* y *esc*, respectivamente) utilizando la siguiente función:

```
[esrf,escf,lf]=sintetiza_new(mr,ld,sza,let,et,so3d,sno2d,vcd_o3,scd_o3,vcd_
no2,scd_no2);
```

El primer cálculo que realiza dicha función es el de la transmitancia de Mie, utilizando la siguiente ecuación:

$$T_{Mie} = e^{-(\varepsilon_{Mie} * mr)} \quad \text{donde } \varepsilon_{Mie} = \beta \lambda^{-\alpha}, \text{ con un } \beta=0,1 \text{ y un } \alpha=1,3$$

```

%Calcula Transmitancia MIE
beta=0.1; %km^-1  visibilidad de unos 28 km
alfa=1.3; %valor típico de alfa
t=ld/1000; %como ld está en nm, se lo divide por 1000, para que quede
expresada en µm
EM=beta*(t.^(-alfa)); %EM*mr=AOT; lambda es un vector de longitud de onda
TMie_r=exp(-1*EM); %mr=1, sza=0°, TMie para el camino vertical
TMie_c=exp(-1*EM*mr); %TMie para el camino inclinado

```

De la misma manera, se calcula la Transmitancia de Rayleigh:

$$T_{Ray} = e^{-(\varepsilon_{Ray} * mr)} \quad \text{donde } \varepsilon_{Ray} = 0,008735\lambda^{-4,08}$$

```

%Transmitancia Rayleigh
ERay=0.008735*(t).^(-4.08);
TRay_r=exp(-1*ERay); %mr=1, sza=0°, TRay para el camino vertical
TRay_c=exp(-1*ERay*mr); %TRay para el camino inclinado

```

Posteriormente se determina la absorbancia del ozono y del dióxido de nitrógeno para el camino inclinado y el vertical (nuestra referencia). A partir de la absorbancia se calcula las transmitancias para los respectivos gases:

$$T_{O_3} = e^{-(Abs_{O_3})} = e^{-(\sigma_{O_3} VCD_{O_3})} \quad \text{y} \quad T_{NO_2} = e^{-(Abs_{NO_2})} = e^{-(\sigma_{NO_2} VCD_{NO_2})}$$

donde σ es la sección eficaz de absorción del gas en cuestión. Se utilizaba VCD para el caso del camino vertical (la masa de aire es unitaria), y para el camino inclinado se reemplaza la densidad de columna vertical por la SCD:

```

%%%% Ozono %%%%%%%%%%%%%%
abs_o3r=so3d*vcd_o3; %referencia->zi=0° (vertical), se uso la VCD
abs_o3c=so3d*scd_o3; %crepúsculo-> zi entre 88-91°
TO3_r=exp(-abs_o3r);
TO3_c=exp(-abs_o3c);

%%%% NO2 %%%%%%%%%%%%%%
abs_no2r=sno2d*vcd_no2;
abs_no2c=sno2d*scd_no2;
TNO2_r=exp(-abs_no2r);
TNO2_c=exp(-abs_no2c);

```

A continuación se sintetizan los espectros de referencia (esr) y crepuscular (esc) utilizando la TRay, TMie y las transmitancias del NO₂ y el O₃. La transmitancia total de la atmósfera será entonces el producto de las transmitancias calculadas previamente y el espectro extraterrestre.

Antes de realizar el producto se debe interpolar el espectro extraterrestre para unificar la grilla en λ con el resto de las transmitancias :

```
%interpolo ET para poder multiplicar
etn=interp1(let,et,ld);

%Sintetiza los espectros de referencia y crepuscular (para un SZA)
esr=etn.*TRay_r.*TMie_r.*TO3_r.*TNO2_r;%espectro de referencia
esc=etn.*TRay_c.*TMie_c.*TO3_c.*TNO2_c;%espectro crepuscular
```

Finalmente, se deben convolucionar los espectros sintetizados con la función instrumental:

```
%Carga H( $\lambda$ )
load H;load wv;

%Convierte H a la grilla de los espectros sintéticos
step=ld(2)-ld(1);
wvn=wv(1):step:wv(end);
Hn=interp1(wv,H,wvn);
Hn=Hn/trapz(Hn);
N=length(Hn);
m=floor(length(Hn)/2);

convol=conv(esr,Hn');
esrf=convol(2*m:end-2*m);
convo2=conv(esc,Hn');
escf=convo2(2*m:end-2*m);
lf=ld(m:end-m);
```

Volviendo al programa principal, el paso siguiente es acotar la ventana espectral de análisis y modificar la frecuencia de muestreo (la fijamos en 0,1 nm) de los espectros sintetizados y las secciones eficaces diferenciales convolucionadas con $H(\lambda)$, para disminuir la cantidad de datos que incorporaremos al algoritmo de inversión. Luego se convierten dichas señales a un formato especial (una estructura) utilizando el comando xy2S:

```
%Interpolar grilla y acotar ventana
v=linf:0.1:lsup;
esrn=spline(lf,esr,v);
escn=spline(lf,esc,v);

so3v=spline(ldc,so3dc,v);
dxso3=xy2S(v',so3v');

sno2v=spline(ldc,sno2dc,v);
dxsno2=xy2S(v',sno2v');

sringv=spline(ldc,sringdc,v);
dxsring=xy2S(v',sringv')
```

Posteriormente calculamos la densidad óptica (D) y la densidad óptica diferencial (DOD) empleando un polinomio de orden n=4

```
D=log(esrn./escn); %Densidad óptica
p=polyfit(v,D,n);
j=polyval(p,v);
DOD=D-j; %Densidad óptica diferencial
Sdd=xy2S(v',DOD');
```

Toda la información obtenida previamente es incorporada al algoritmo de inversión que implementa la metodología planteada por **Levenberg y Marquardt**, para determinar los mínimos del ajuste multivariado. Este método es una mezcla de dos algoritmos, el de Gauss-Newton y el del gradiente descendiente:

```
%Algoritmo Levenberg-Marquardt, ventana 450-540 nm, gases tenidos en cuenta
en el ajuste: O3 y NO2 (además del efecto RING)
[t1,t2]=normS(dxso3);
[t3,t4]=normS(dxsno2);
[t5,t6]=normS(dxsring);
spec=Sdd;
```

La función *fit2NLS3* determina los mejores coeficientes del ajuste (*b_j*, *dwvl* y *m*) del modelo no lineal, usando el método propuesto por Levenberg-Marquardt para minimizar una función de mérito (χ^2 =suma de los residuos cuadrados pesados). Sólo vamos a explicar el encabezado de la función:

```
%[b,SDb,r2,dwvl,m,S,R] = fit2NLS3(S0,w0,S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7,S8,S9);
%S=f(S0,dwl,m)=b1*S1+...+bj*Sj
%b: coeficientes de combinación lineal del mayor ajuste
%SDb: desviación estandar de los coeficientes lineales
%r2: coeficiente de correlación [-]
%dwvl: corrimiento (shift) en lambda (puede ser + o -)
%m: compresión/estiramiento (stretch: m > 1; shrink: m < 1)
%R: espectro residual (R=S-(b1*S1 + ... + bj*Sj))
%S0: espectro dependiente (nuestra densidad óptica diferencial)
%Sj: espectros independientes (nuestras secciones eficaces de absorción
diferencial)

[b,SDb,r2,dwvl,m,S,R]=fit2NLS3(Sdd,1,normS(dxso3),normS(dxsno2),normS(dxsri
ng));
scdo3=b(1)/t2;
scdno2=b(2)/t4;
scdring=b(3)/t6;

%suma ponderada de las secciones eficaces de absorción diferencial
spec.X=dxso3.X*scdo3+dxsno2.X*scdno2+dxsring.X*scdring;
rmse=sqrt(sum((R.X).^2)/length(R.X));
```

Para calcular la densidad de columna vertical (vcdo3 y vcdno2) debo tener en cuenta la densidad de columna inclinada (scdo3 y scdno2), los factores de masas de aire de los gases (amfo3 y amfno2) y las concentraciones en el espectro de referencia (vcd_o3 y vcd_no2)

```
vcdo3=(scdo3+vcd_o3)/amfo3;  
DUc=vcdo3/(2.6867*10^16); %convertimos [molec/cm2] en [DU]  
vcdno2=(scdno2+vcd_no2)/amfno2;
```

Posteriormente calculamos los errores relativos porcentuales cometidos al aplicar el algoritmo de inversión:

```
%calculamos el error relativo porcentual entre el dato seteado y el  
calculado usando el algoritmo  
eDU=100*(DU-DUc)/DU;  
eno2=100*(vcd_no2-vcdno2)/vcd_no2;
```

Luego de esta breve explicación del método para sintetizar los espectros, presentaremos de manera resumida los resultados obtenidos en los diferentes test de sensibilidad.

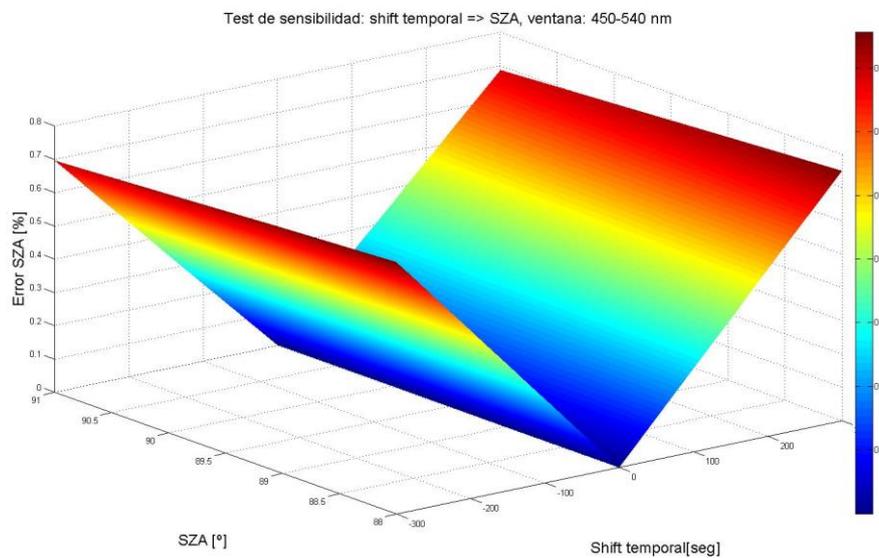
Test 1: Determinar la ventana de análisis más apropiada para la aplicación del algoritmo de inversión

Se efectuaron una serie de cálculos para determinar el ancho de la ventana espectral de análisis más apropiada para aplicar el algoritmo de inversión. Se dejó fijo el extremo inferior (450 nm) y se fue variando el ancho de la ventana a pasos de 10 nm hasta que el extremo superior del intervalo llegó a 600 nm. Como resultado, se determinó que la ventana 450-540 nm es la mejor opción para efectuar los próximos test de sensibilidad, ya que el algoritmo produce el menor de los errores en este rango, del orden de 1,78% para la VCD O₃ y 0,11% para la VCD NO₂.

Test 2: Determinar los errores generados por un corrimiento en la hora local en los cálculos del ángulo cenital solar (SZA), los factores de masa de aire (AMF) y las concentraciones verticales (VCD)

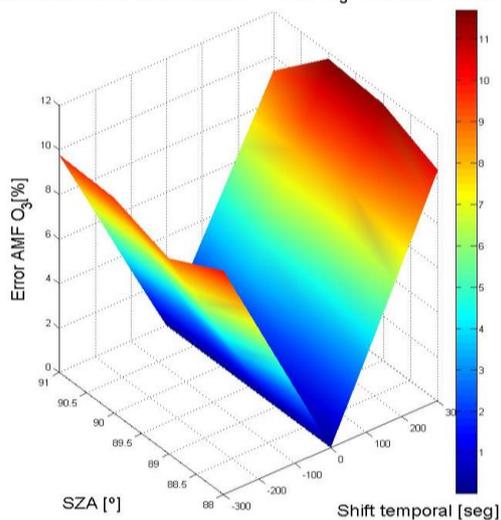
Para realizar este test, se simularon corrimientos en la hora local de hasta 300 seg (5,5 min), con pasos de 30 seg. Como se explicó en el capítulo 3, es de vital importancia conocer con exactitud la hora local real, para obtener de esta manera la correcta posición solar y determinar posteriormente los factores de masa de aire en cada instante de medición. A continuación se presentan los resultados obtenidos en los diferentes cálculos. En primer lugar

se encontró que el mayor error observado en el cálculo del ángulo cenital solar (SZA) debido a un corrimiento horario, fue del orden de 0,8% para un desfase de 300 seg.

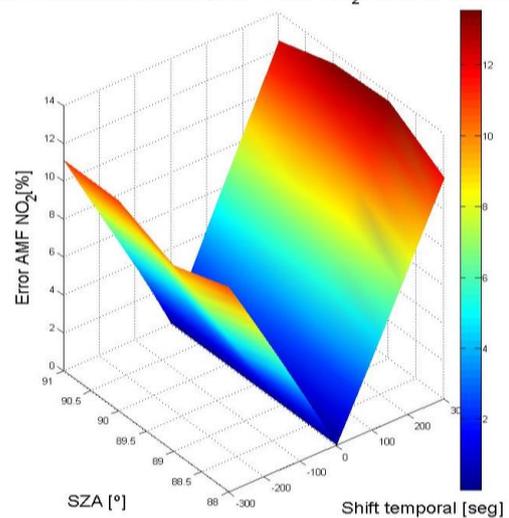


Luego se determinó el error en el cálculo de los AMF de O_3 y NO_2 asociado al corrimiento en el clock de la máquina del sistema:

Test de sensibilidad: shift temporal => AMF O_3 , ventana: 450-540 nm



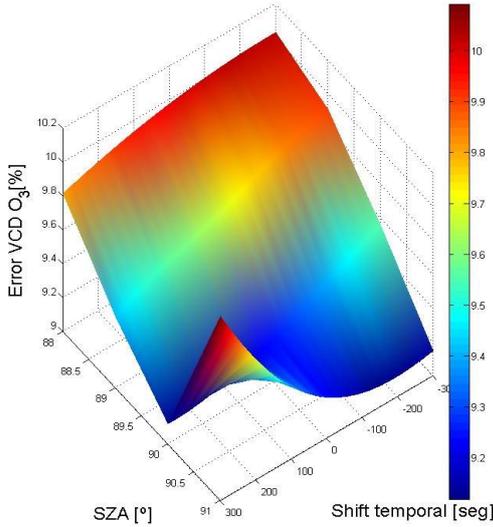
Test de sensibilidad: shift temporal => AMF NO_2 , ventana: 450-540 nm



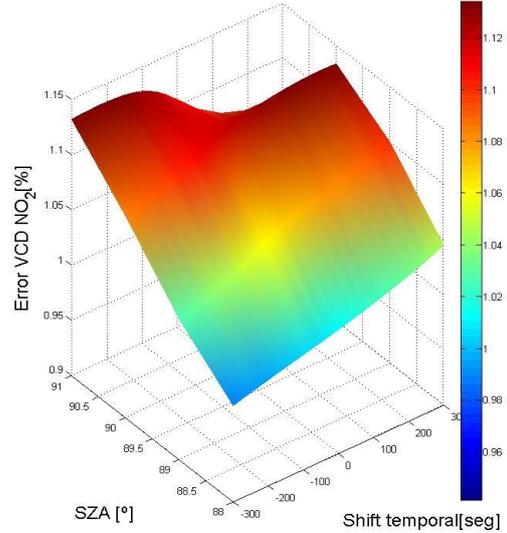
Se pudo observar que el error encontrado en el cálculo de los AMF de O_3 y NO_2 es, en ambos casos, menor que 14%, correspondiente al máximo desfase temporal.

Posteriormente se calcularon los errores generados al calcular las VCD de O_3 y NO_2 debidos al corrimiento (shit) temporal, obteniéndose las siguientes gráficas:

Test de sensibilidad: shift temporal => VCD O₃, ventana: 450-540 nm



Test de sensibilidad: shift temporal => VCD NO₂, ventana: 450-540 nm

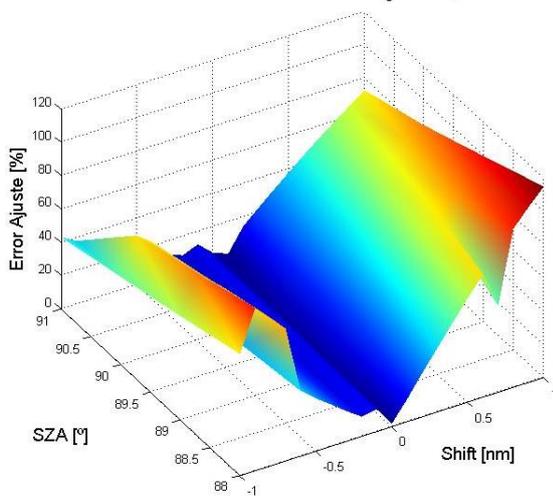


El error máximo determinado en el cálculo de la VCD de O₃ es < 10,1% y en la VCD de NO₂ < 1,13%.

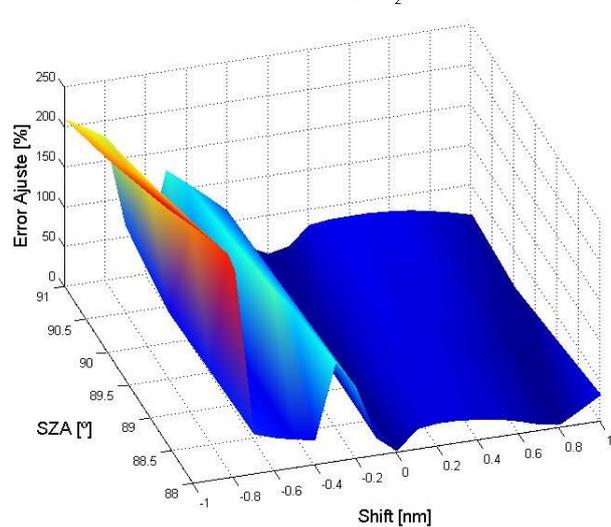
Test 3: Error en el cálculo de la VCD de O₃ y NO₂ ocasionado por un shift en longitud de onda (corrimiento en los espectros)

Se aplicaron una serie de corrimientos en λ de hasta 1 nm (en ambos sentidos), con pasos de 0,1 nm. Los errores mínimos encontrados en los cálculos de las VCD de O₃ y NO₂ se obtuvieron cuando el corrimiento fue nulo. Se encontraron valores máximos menores a 120% para O₃ y menores a 250% para NO₂, principalmente en aquellos lugares donde el corrimiento era grande.

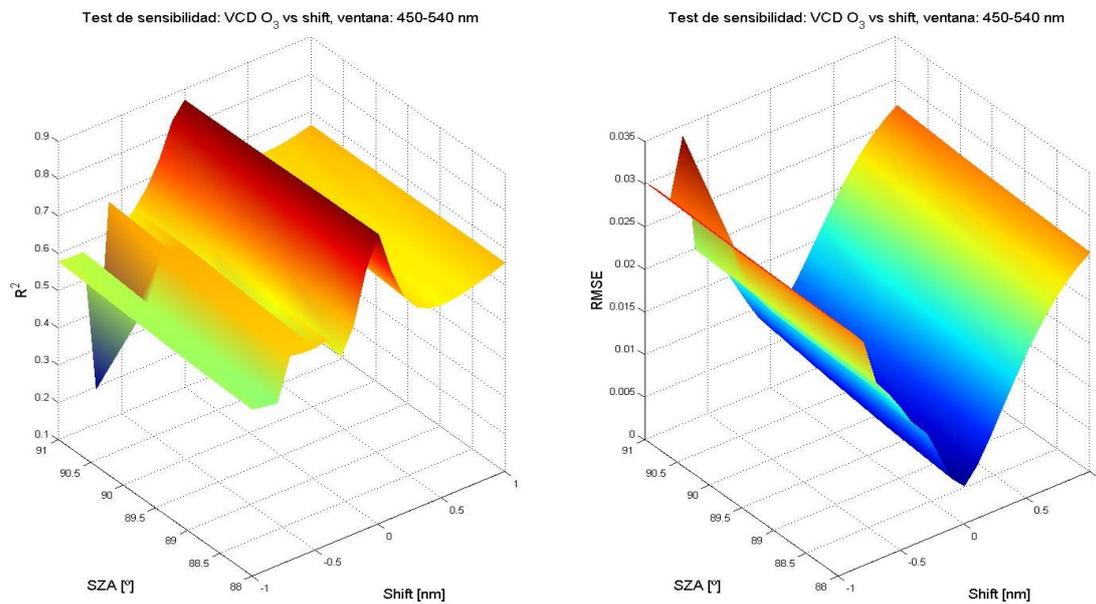
Test de sensibilidad: VCD O₃ vs shift



Test de sensibilidad: VCD NO₂ vs shift



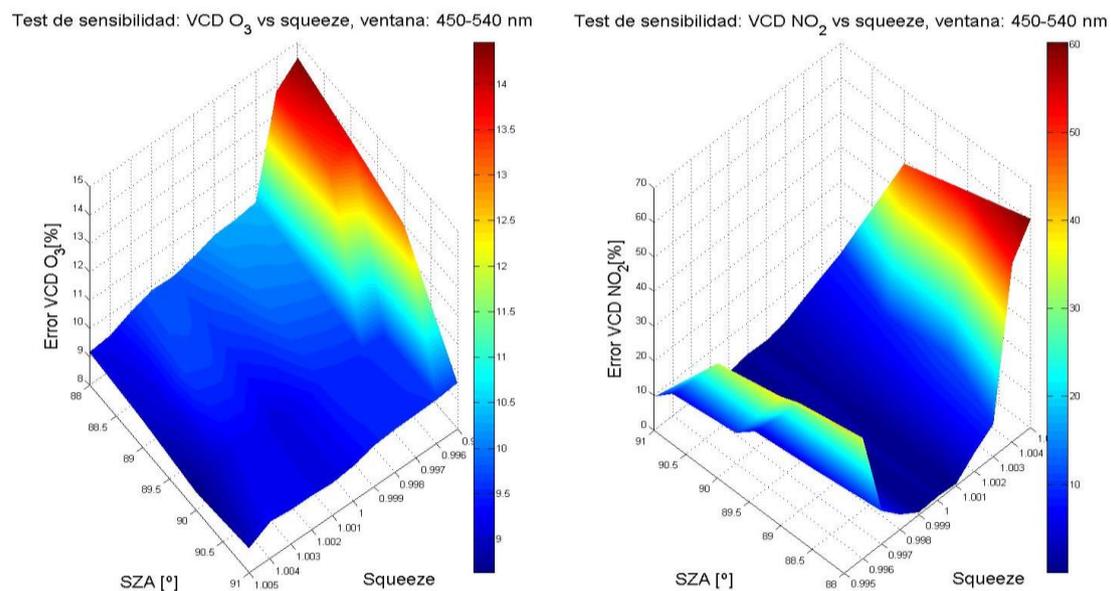
Se calcularon también los valores de R^2 y RMSE (Root Mean Square Error) para el test de sensibilidad del shift en λ . A continuación se presentan los resultados obtenidos para el ozono:



En las figuras anteriores se puede observar que el R^2 máximo (muy cercano a 1) corresponde a shift en λ nulos, coincidiendo con los mínimos valores de RMSE calculados.

Test 4: Error en el cálculo de la VCD de O₃ y NO₂ ocasionado por una compresión o dilatación en los espectros utilizados

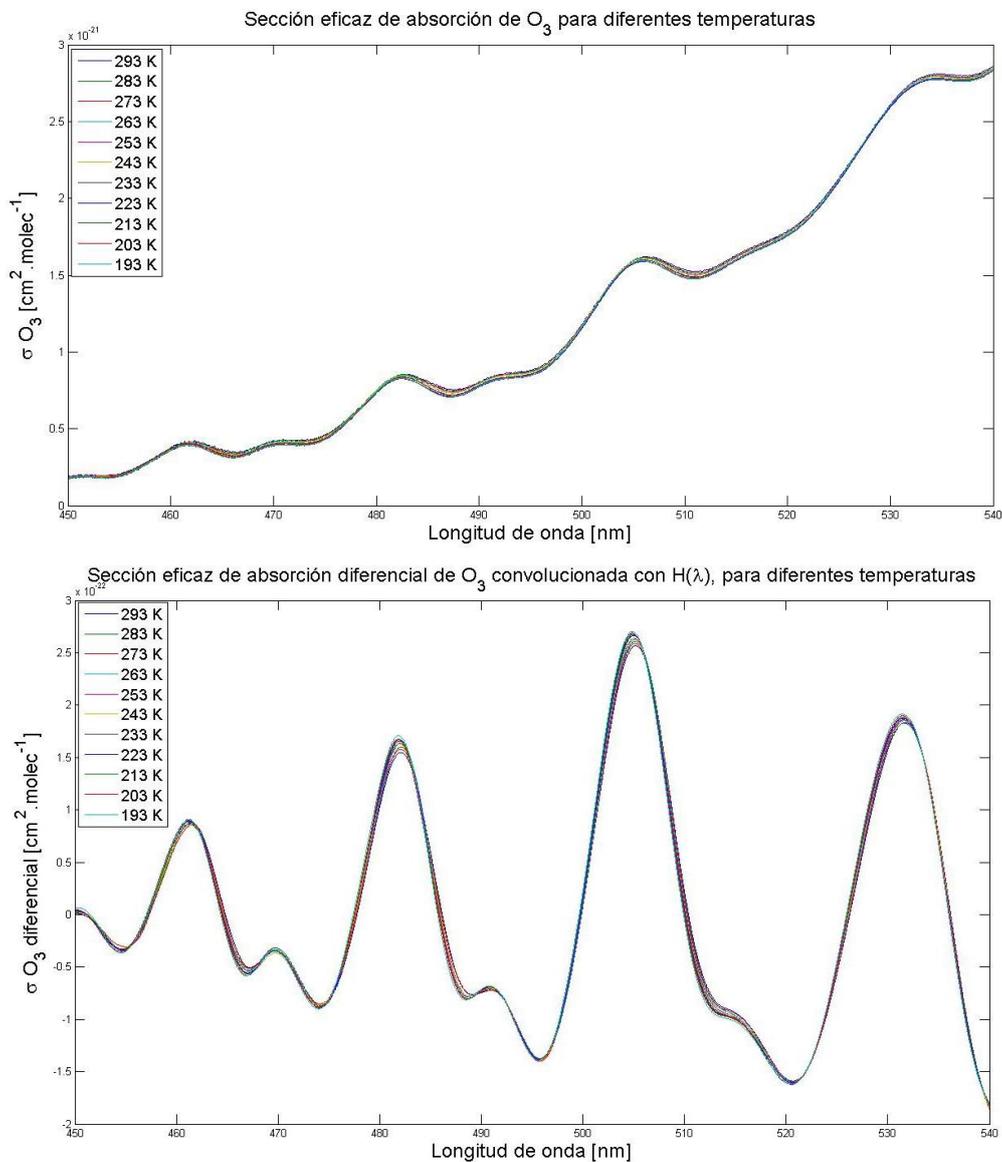
A continuación se presentan los resultados obtenidos al variar el parámetro m (compresión $m < 1$ o estiramiento $m > 1$), desde un mínimo de 0,995 hasta 1,005 con pasos de 0,001.

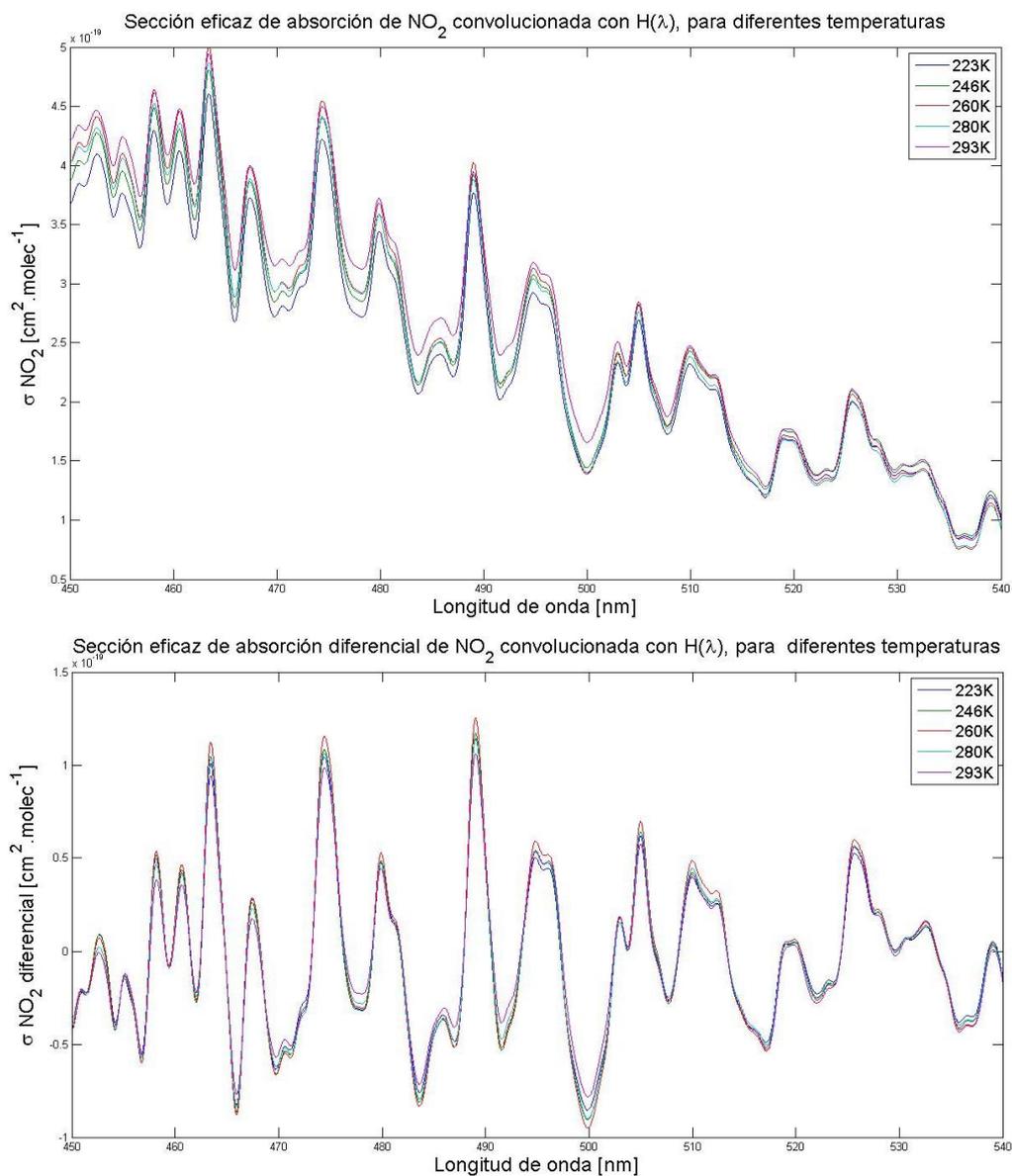


Los errores máximos encontrados en la determinación de la VCD de O₃ y de NO₂ para la ventana 450-540 nm son respectivamente, menor al 15% y menor al 60%, correspondientes a valores extremos de m.

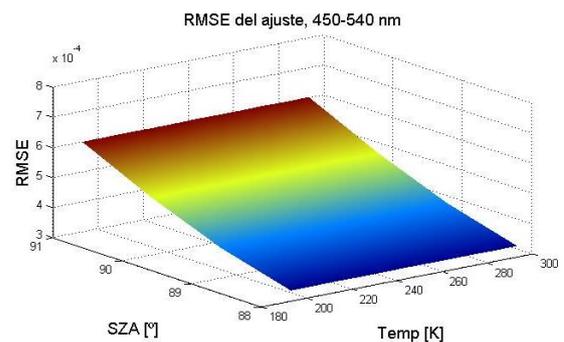
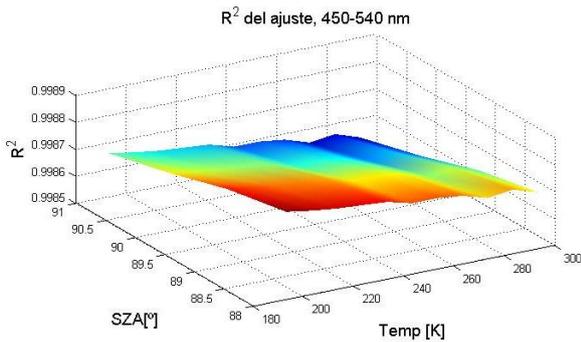
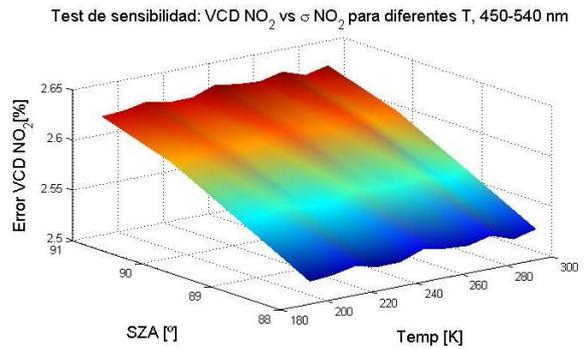
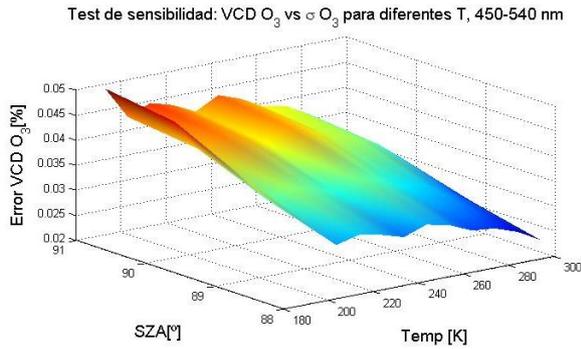
Test 5: Error en el cálculo de la VCD de O₃ y NO₂ ocasionado por una variación en la temperatura de las secciones eficaces de los gases en estudio

Se utilizaron secciones eficaces de absorción de O₃ y NO₂ con diferentes temperaturas y se calcularon los errores obtenidos en el ajuste para ambos gases. A continuación se muestran las secciones eficaces de absorción absolutas y diferenciales (calculadas usando un polinomio n=4) utilizadas en el test de sensibilidad:





De las figuras anteriores se puede observar que al variar la temperatura, varía la profundidad o altura de los picos característicos de las secciones eficaces, pero no la posición en λ de los mismos. A continuación se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de las VCD de O₃ y NO₂ variando las secciones eficaces de absorción:



Se encontraron errores máximos en la VCD de O₃ < 0,05% y para la VCD de NO₂ < 2,65% debidos a cambios en la temperatura de la sección eficaz utilizada. El R² es mayor (aprox. 0,988) para temperaturas inferiores y el RMSE máximo obtenido fue < 8x10⁻⁴.

Conclusiones finales:

Observando los resultados obtenidos en los diferentes test de sensibilidad realizados al algoritmo de inversión, teniendo en cuenta una atmósfera conteniendo solamente O₃ y NO₂ (además del efector Ring), se estimó que en el rango espectral 450-540 nm, los errores totales en la determinación de las VCD de O₃ y NO₂ serían:

Parámetros modificados	VCD O ₃	VCD NO ₂
Selección ventana de análisis (450-540nm)	1,78%	0,11%
Deriva temporal de la PC (suponemos 1 min de desfase)	9,2%	1,05%
Corrimiento de λ (suponemos máximo 0,2 nm, según apéndice 2)	10%	20%
Compresión/Dilatación espectral (0,9993<m<1,0003, según apéndice 2)	10%	8%
Variación en la sección eficaz de absorción por cambios de temperatura	0,05 %	2,5%
SUBTOTAL	31,03%	31,66%

Estos errores fueron minimizados al implementar ciertas herramientas computacionales en el algoritmo de inversión, como por ejemplo, el alineamiento de los espectros crepusculares y de

referencia (ver apéndice 2). En este ajuste, se calculan los parámetros m y $d\lambda$ (shift en λ) de cada espectro crepuscular respecto al de referencia, para minimizar los errores. La deriva temporal de la PC se debe a un problema de agotamiento de la pila interna de la computadora, pudiendo desfasarse en una semana, alrededor de 1 min si no se corrige. Por esta razón, el sistema ERO-DOAS desarrollado en esta tesis posee un software que actualiza cada 1 hr el reloj de la pc, sincronizándolo con un reloj atómico (en un servidor externo). Por lo tanto, no se esperan corrimientos temporales significativos en las mediciones, a lo sumo, unos pocos segundos.

Referencias:

Iqbal M. An Introduction to Solar Radiation. Academic Press Canada, 1983.

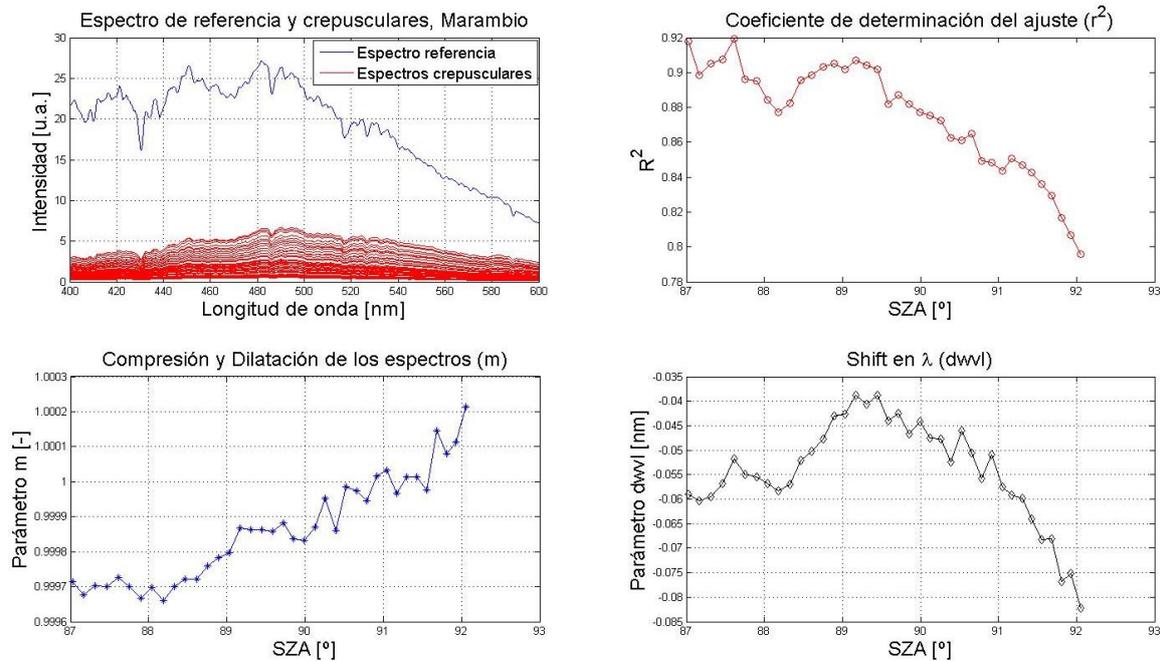
Kasten F. A new table and approximate formula for relative optical air mass. *Arch. Meteorol. Geophys. Bioklimatol. Ser. B* **14**, 206-223, 1966.

Apendice II

Determinación de los errores en las SCD y VCD de O₃ y NO₂

En este apéndice se presenta la estimación de los errores cometidos al determinar las SCD y VCD de O₃ y NO₂, debidos a las incertezas en diferentes parámetros atmosféricos que intervienen en los cálculos. En primer lugar se presenta el ajuste que debe realizarse sobre los espectros crepusculares para corregir el desfase en λ y la compresión/dilatación de los mismos, teniendo como referencia un espectro tomado al medio día solar (con ángulo cenital solar pequeño). A continuación se pueden observar los resultados obtenidos en el ajuste mencionado, para diferentes días y estaciones de monitoreo.

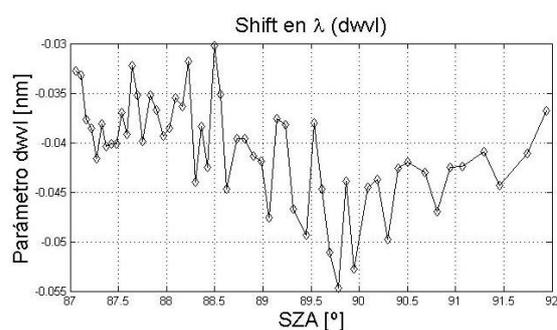
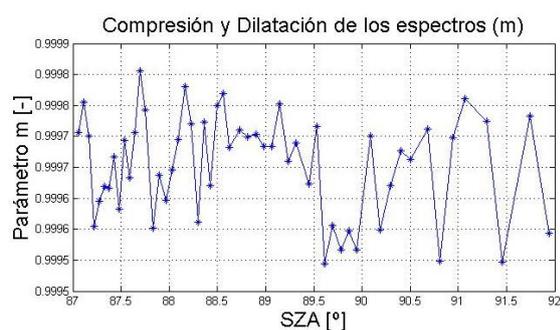
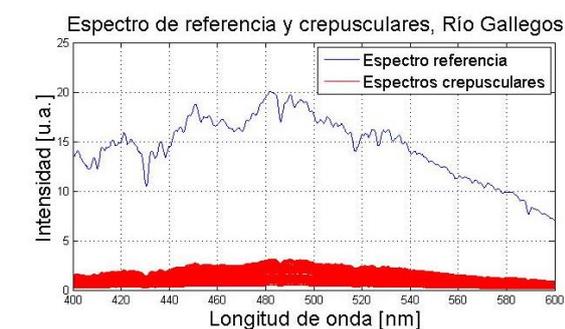
Marambio



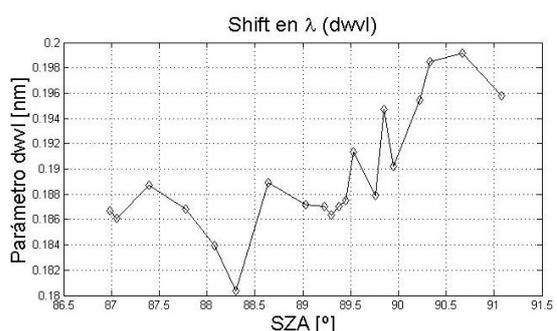
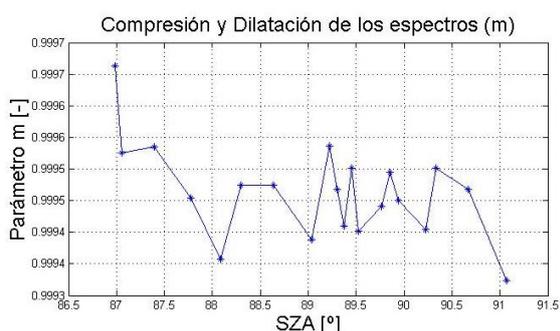
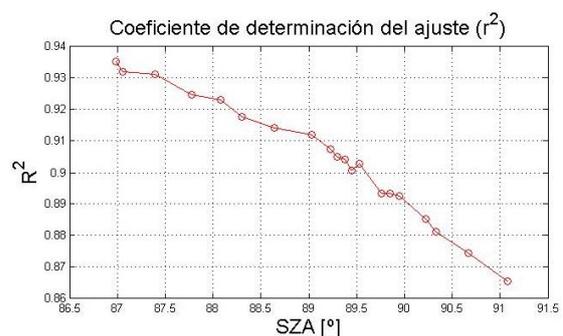
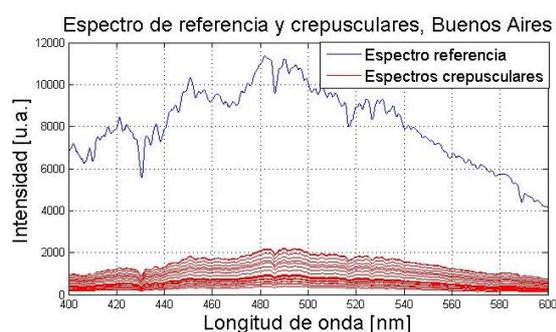
En la figura anterior se puede apreciar la diferencia de magnitud existente entre los espectros crepusculares y de referencia. Es importante destacar que cada señal es afectada (dividida) por el tiempo de exposición con la cual fue adquirida, a manera de normalización. También, se observa la variación del coeficiente r^2 del ajuste y los parámetros m y $dwvl$ en función del ángulo cenital solar (SZA) correspondiente a cada instante de medición.

De manera similar, se obtuvieron resultados para Río Gallegos y Buenos Aires (completando las tres estaciones de monitoreo utilizadas en la tesis).

Río Gallegos



Buenos Aires



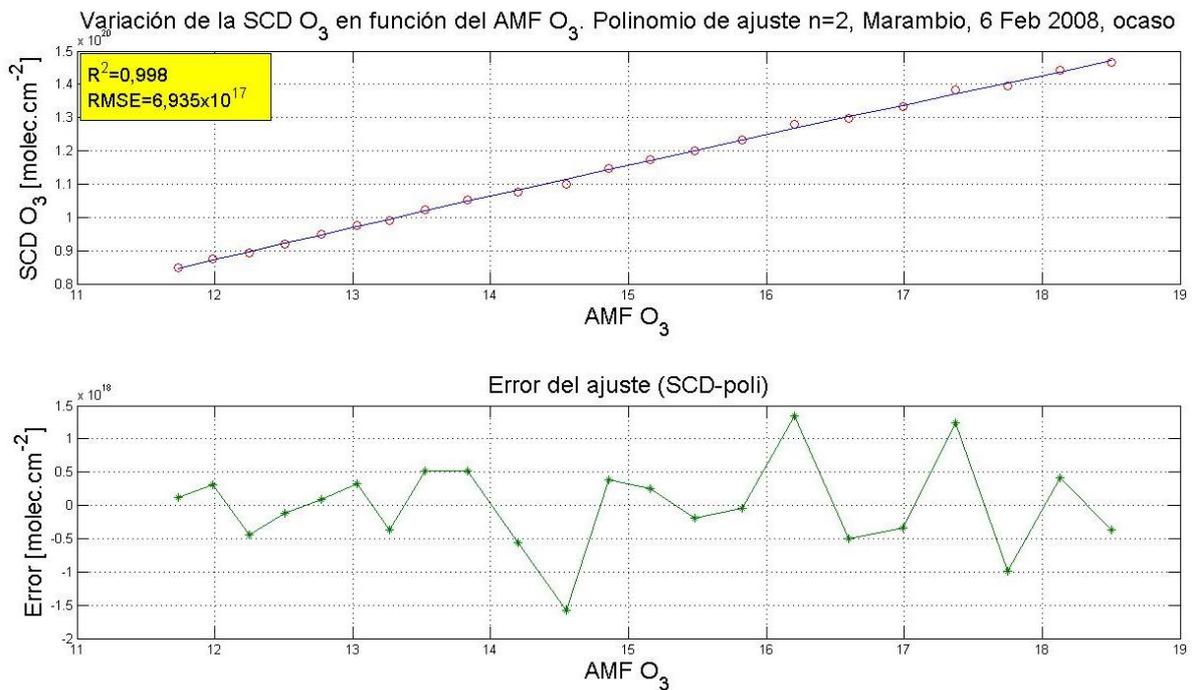
Se pueden apreciar resultados similares en las tres estaciones de sensado remoto y se observó que el coeficiente r^2 disminuía en todos los casos con el ángulo cenital solar (SZA). Esto podría estar asociado a la débil señal registrada durante los crepúsculos para ángulos cenitales solares grandes, con un alto contenido de ruido.

Por otro lado, el parámetro que tiene en cuenta las compresiones y dilataciones de los espectros, se observó que varía generalmente entre $0,9993 < m < 1,0003$. En el test de sensibilidad del apéndice 1 se utilizaron valores de m en un intervalo más amplio: $0,995 < m < 1,005$.

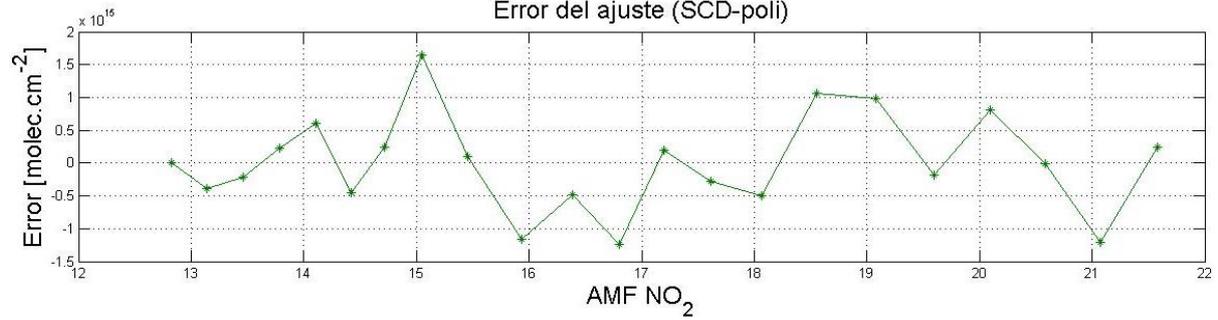
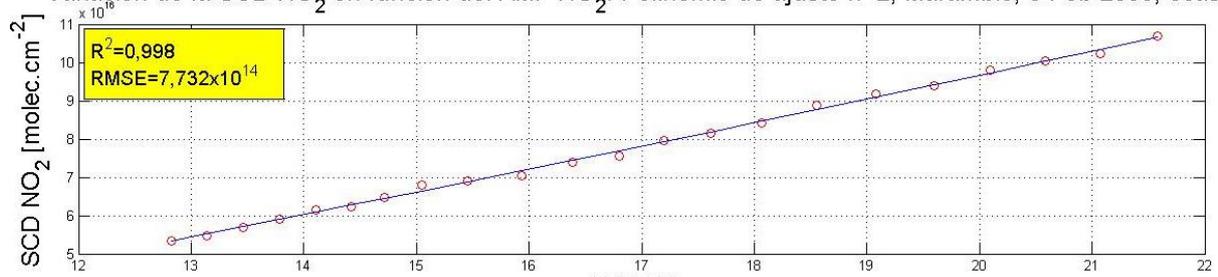
Se determinó también que el parámetro vinculado al corrimiento espectral (shift en λ , $d\lambda$) puede tomar valores tan grandes como 0,2 nm. En los test de sensibilidad se emplearon variaciones más exageradas, de hasta 1nm (positivas o negativas con pasos de 0,1nm).

Una vez alineados los espectros, se prosigue con el resto del código de inversión y se obtienen las columnas inclinadas de los gases en estudios. Si graficamos las SCD de O_3 y NO_2 determinadas por el algoritmo DOAS en función de los AMF correspondientes, obtenemos curvas (con más o menos dispersión de puntos) como las que se presentan a continuación para las distintas estaciones de monitoreo:

Marambio

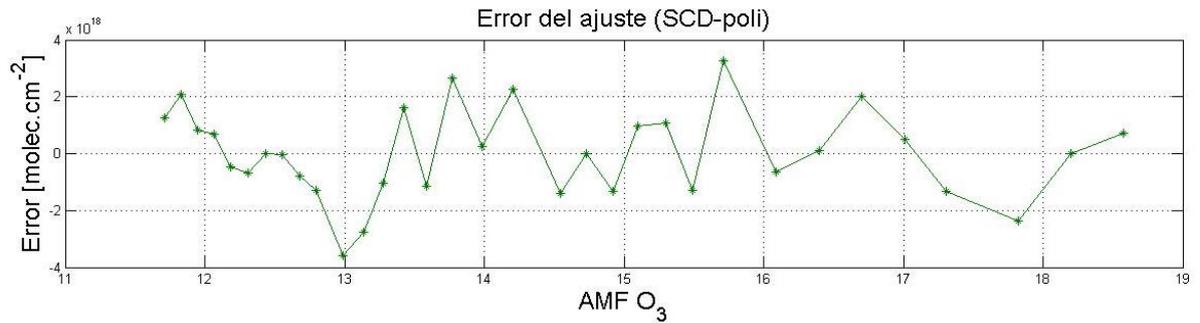
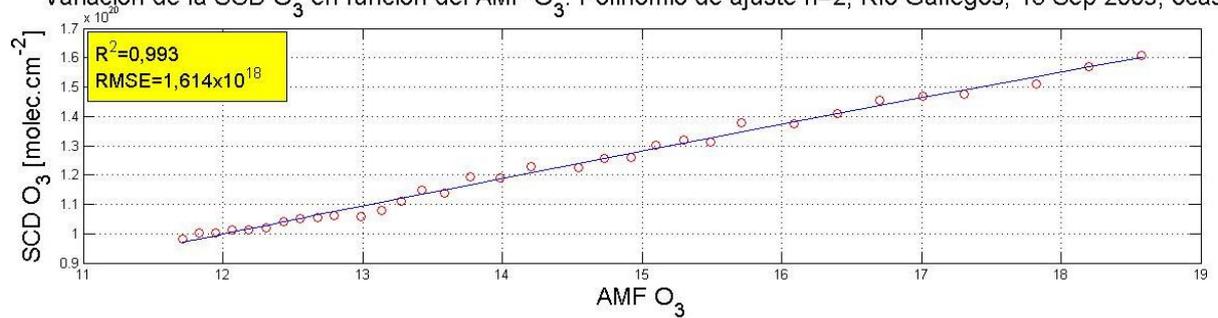


Variación de la SCD NO₂ en función del AMF NO₂. Polinomio de ajuste n=2, Marambio, 6 Feb 2008, ocaseo

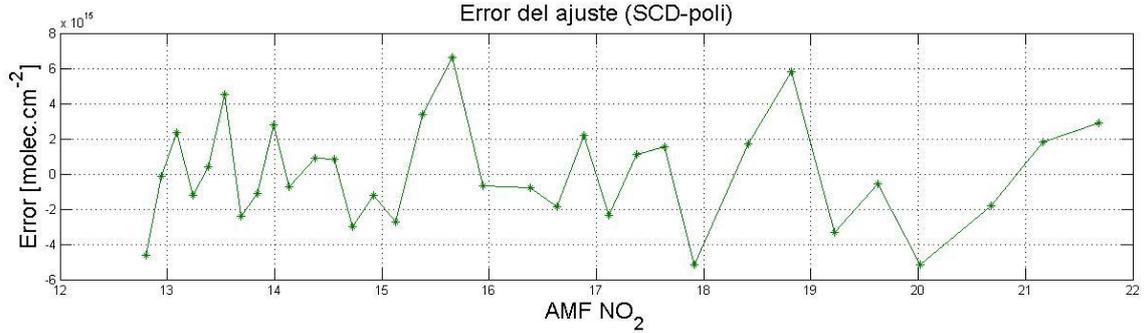
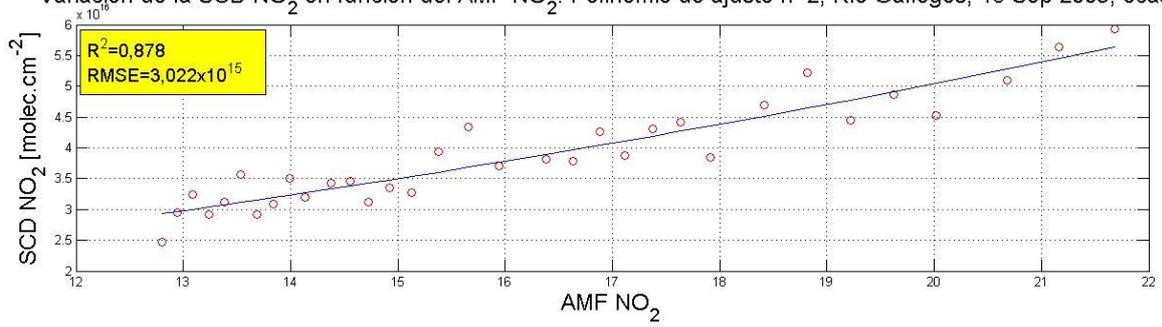


Río Gallegos

Variación de la SCD O₃ en función del AMF O₃. Polinomio de ajuste n=2, Río Gallegos, 13 Sep 2009, ocaseo

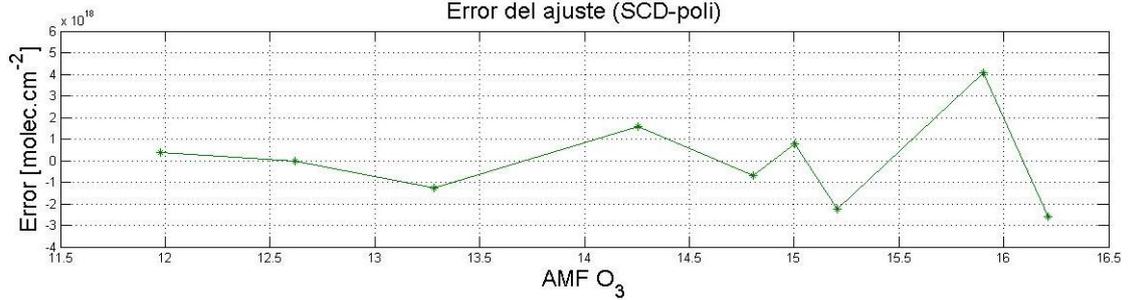
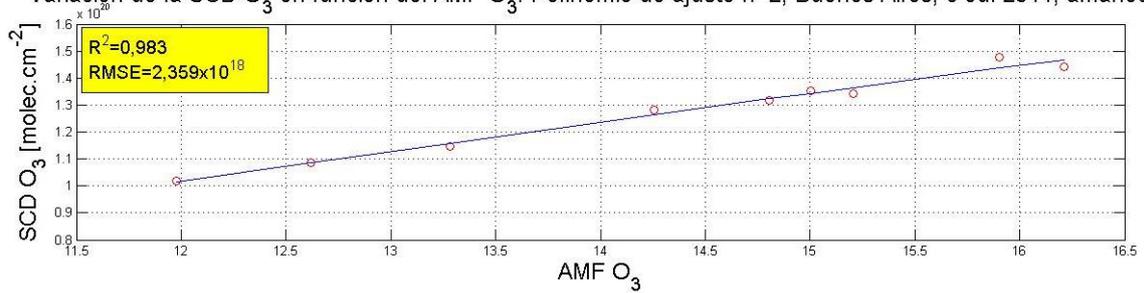


Variación de la SCD NO₂ en función del AMF NO₂. Polinomio de ajuste n=2, Río Gallegos, 13 Sep 2009, ocaso

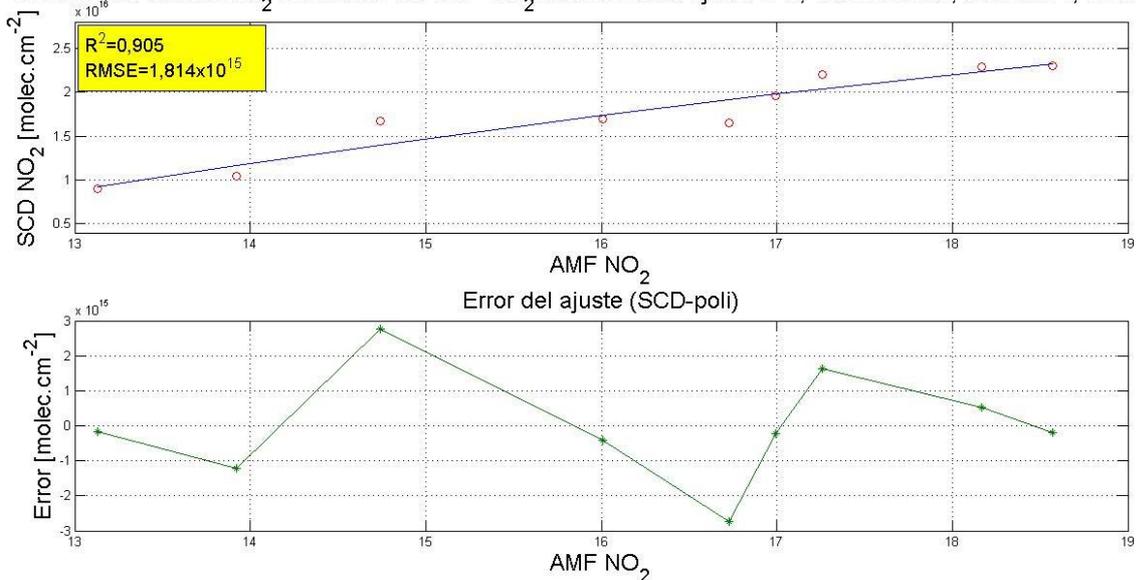


Buenos Aires

Variación de la SCD O₃ en función del AMF O₃. Polinomio de ajuste n=2, Buenos Aires, 3 Jul 2011, amanecer



Variación de la SCD NO₂ en función del AMF NO₂. Polinomio de ajuste n=2, Buenos Aires, 3 Jul 2011, amanecer



Realizando un ajuste de tipo polinómico de orden n=2 a los datos graficados para las tres estaciones de monitoreo, se pudo obtener el coeficiente r^2 y el RMSE (Root Mean Square Error) de las SCD de O₃ y NO₂. El RMSE obtenido en cada caso representaría la precisión de las SCD medidas. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Estación de monitoreo	Error SCD O ₃	Error SCD NO ₂
Marambio	$6,935 \times 10^{17}$	$7,732 \times 10^{14}$
Río Gallegos	$1,614 \times 10^{18}$	$3,022 \times 10^{15}$
Buenos Aires	$2,359 \times 10^{18}$	$1,814 \times 10^{15}$

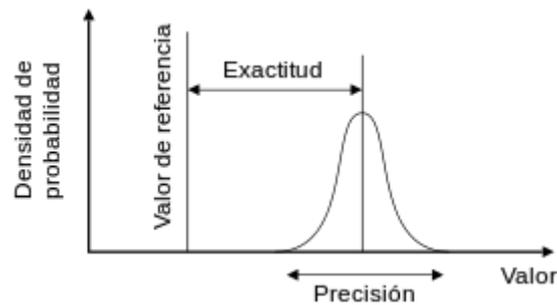
De los datos recolectados en la tabla se puede concluir que la medición realizada en Marambio fue la de menor incerteza (poca dispersión de puntos), por lo cual representa el valor de precisión del instrumento ERO-DOAS para ambos gases. La mayor dispersión de puntos observada en Río Gallegos y Buenos Aires tiene origen en las variaciones propias de la atmósfera y no son provocadas por el instrumento (como en el caso de Marambio).

Antes de continuar con el análisis, debemos hacer una breve aclaración sobre dos conceptos que vamos a utilizar a la hora de estimar errores (Skoog, 2009):

Precisión: es la dispersión del conjunto de valores obtenidos en mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión mayor es la precisión. Una medida común de la

variabilidad es la desviación estándar de las mediciones y la precisión se puede estimar como una función de ella. También puede utilizarse el cálculo de RMSE en lugar del desvío estándar.

Exactitud (accuracy en inglés): se refiere a cuán cerca del valor real se encuentra el valor medido. En términos estadísticos, la exactitud está relacionada con el sesgo de una estimación. Cuanto menor es el sesgo, más exacta es una estimación.



Las mediciones realizadas con los instrumentos DOAS, se ven afectadas tanto por errores sistemáticos como aleatorios. Los *errores sistemáticos* son aquellos que tienen aproximadamente el mismo tamaño y signo, es decir, la causa del error es constante y son siempre bien por exceso o bien por defecto. Los errores sistemáticos pueden tener origen en múltiples causas, como por ejemplo: defectos de fabricación de los aparatos, mala calibración de los mismos, envejecimiento de los sensores, errores de operación del experimentador, etc. Los *errores aleatorios* varían en tamaño y signo cada vez que medimos. Estos errores se deben a causas irregulares y son mayores o menores, por exceso o por defecto.

A continuación se presenta una estimación de los errores asociados a las columnas totales de ozono ($VCD\ O_3$) medidas por instrumentos zenit-sky DOAS (como los sistemas SAOZ, EVA y ERO-DOAS). Los errores cometidos en dichas mediciones pueden estimarse considerando las diferentes fuentes de error que afectan la determinación de las columnas inclinadas (SCD, o para ser más exactos, DSCD, Differential Slant Column Densities), la cantidad residual en el espectro de referencia (RCD) y los factores de masa de aire (AMF) (Hendrick et al., 2011). Como se planteó en el capítulo 3, las columnas inclinadas y las verticales se encuentran relacionadas según la siguiente ecuación:

$$VCD(\theta) = \frac{DSCD(\theta) + RCD}{AMF(\theta)}$$

Por lo tanto, para estimar el error cometido en la determinación de las VCD, debemos estimar los errores sistemáticos y aleatorios de la DSCD, la RCD y el AMF correspondiente, para luego hacer una propagación de errores.

Los errores asociados al ajuste de mínimos cuadrados utilizado para determinar las DSCD, se deben principalmente al ruido intrínseco del detector del sistema, a imperfecciones instrumentales (pequeños cambios en la resolución instrumental, no linealidades del detector, luz residual dispersada o stray-light, etc.), como así también a incertezas en el modelado de la señal (efecto Ring, absorbentes no considerados en el algoritmo de inversión, dependencia en longitud de onda de los AMF, etc.) Hasta cierto punto, estos errores son pseudo-aleatorios en su naturaleza, y como tales, pueden ser estimados estadísticamente.

Basados en resultados obtenidos durante varias campañas de medición e intercomparación (Van Roozendaal et al, 1998; Vandaele et al, 2005; Roscoe et al, 2010), Hendrick y sus colaboradores determinaron una incerteza del orden de **3%** en el cálculo de las DSCD O₃. A este error deben sumarse las incertidumbres sistemáticas de las secciones eficaces de absorción de O₃ y la dependencia (muy pequeña) de las mismas con la temperatura, generando un error del orden del **3%** en el rango espectral 450-550 nm (Orphal, 2003).

El error sistemático cometido en la determinación de la cantidad residual de O₃ (RCD), está limitado por el método utilizado para derivar la concentración gaseosa en el momento de la adquisición de espectro de referencia. Utilizando el método propuesto por Langley (Langley-plot), se estima que el error asociado al cálculo de la RCD es pequeño, del orden del **2%** (Hendrick et al., 2011).

Por el lado del AMF O₃, una fuente potencial de incertidumbre está asociada al uso de la climatología de perfiles O₃ TV8 (ver apéndice 3), originalmente diseñada para mediciones de luz retrodispersada desde el espacio, empleando geometría nadir. Con el fin de probar la validez de esta climatología, Hendrick y sus colaboradores compararon los AMF O₃ extraídos de las tablas de búsqueda (LUT, Look-Up Table, ver apéndice 3) con los datos obtenidos utilizando perfiles de O₃ medidos con ozonosondas y/o a través de sistemas Lidar, en varias estaciones NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), representativas de un amplio rango de condiciones (trópicos, latitudes medias y altas). Los perfiles LIDAR fueron completados por debajo de su límite inferior de altitud, con la climatología TV8. Los perfiles de presión y temperatura fueron tomados de una atmósfera

tipo AFGL cuando no se disponía de datos Lidar. El perfil de extinción de los aerosoles es el mismo que se utiliza para el cálculo de las LUT (ver apéndice 3). Como resultado de las intercomparaciones se obtuvo que la diferencia relativa promedio de los nueve casos considerados, fue del orden de **-1±1,3%**, mostrando que la climatología TV8 reproducía adecuadamente las variaciones estacionales y latitudinales de los perfiles de O₃, y por lo tanto, los cálculos de los AMF O₃ son suficientemente precisos.

La elección del perfil de extinción aerosólico es también una fuente de incertidumbre en los cálculos de AMF O₃. El modelo de transferencia radiativa usado por la red NDACC (ver apéndice 3) es el UVSPEC/DISORT, el cual incluye una climatología de aerosoles (Shettle, 1989) que consiste en un conjunto de perfiles de extinción correspondientes a diferentes condiciones volcánicas (de fondo o background, moderada, alta y extrema). En el estudio realizado por Hendrick et al. (2011), se seleccionó el modo de extinción de aerosol que corresponde a las condiciones de fondo, con una visibilidad superficial de unos 40 km (configuración estándar). Con el fin de dar un límite superior a la incertidumbre relacionada con la elección de la configuración de aerosol, se calcularon los AMF O₃ correspondientes a condiciones volcánicas moderadas y se los compararon con los AMF O₃ obtenidos con una configuración estándar. La diferencia relativa promedio en el rango de SZA 86-91° fue de **0,6%**.

Por otro lado, fue también investigado por este grupo el impacto de las nubes en los cálculos del AMF O₃, utilizando el modelo de nubes de agua incluido en UVSPEC/DISORT. La manera de inicializar este modelo es especificar el perfil vertical del contenido de agua líquida y el radio eficaz de las gotas de agua. Las propiedades microfísicas de las nubes de agua son luego convertidas a propiedades ópticas de acuerdo con la parametrización de Hu y Stamnes (1993).

Los AMF O₃ fueron calculados para condiciones de cielo cubierto y despejado, utilizando los perfiles de O₃ de la climatología TV8. En condiciones de nubosidad, los valores de los parámetros del modelo de nube son: contenido de agua 0,3 [g/m³], radio efectivo de las gotas 5 μm, espesor y altura de la capa de nubes: 1 km entre 1 y 2 km. Dado que estos valores corresponden a nubes grandes tipo stratus (Shettle, 1989), el test de sensibilidad da un límite superior del impacto de las nubes en el cálculo de los AMF O₃. Los AMF O₃ calculados para cielo nublado son sistemáticamente mayores que los determinados para cielo despejado,

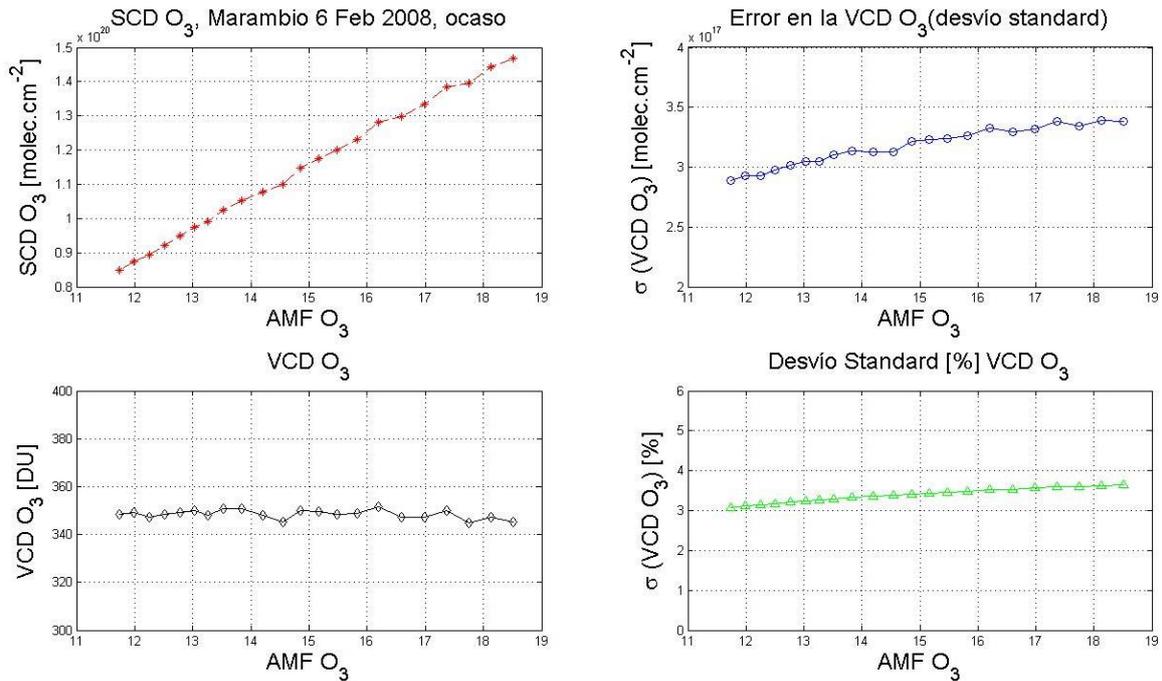
aproximadamente 5-8% para $SZA=86^\circ$ y 2% para 91° . La diferencia relativa media en el rango $86^\circ-91^\circ$ es de **3,3%**. El pequeño impacto de las nubes en las mediciones de O_3 usando instrumentos zenith-sky DOAS durante los crepúsculos, se debe al hecho que la capa de scattering promedio se encuentra generalmente situada a mayor altura que la de las nubes.

Otra fuente de incertidumbre que debe estudiarse es el impacto del albedo superficial. En los cálculos con el modelo mencionado, los investigadores utilizaron un albedo fijo en 0,04 (mar libre de hielo) y en 1 (nieve fresca o hielo marino). En el rango de $SZA 86^\circ-91^\circ$, el impacto de albedo superficial es más bien bajo, con una diferencia relativa media entre los albedos 1,0 y 0,04 del orden de **0,7%** para diferentes perfiles de O_3 seleccionados.

Una última fuente de incerteza es el impacto de los modelos de transferencia radiativa utilizados en los cálculos de los AMF. Aunque estudios previos (Hendrick et al., 2006; Wagner et al., 2007) demostraron que el modelo UVSPEC/DISORT muestra muy buena consistencia con otros modelos a la hora de calcular los AMF, un análisis más detallado comparando este modelo con el SCIATRAN v2.2 determinó que ambos modelos presentan un excelente acuerdo con diferencias relativas menores a 1,5%. Dentro del intervalo $86^\circ-91^\circ$ la diferencia relativa promedio fue **0,7%**. A continuación, a modo de resumen, se presenta una tabla con las estimaciones de los errores mencionadas previamente:

Fuentes de error		Error [%]
Ajuste espectral de las DSCD, incluyendo efectos de interferencia		3,0
AMF O_3	Climatología TV8	1,0
	Nubes	3,3
	Aerosoles	0,6
	Albedo	0,7
	Modelos transferencia radiativa	0,7
Sección eficaz de absorción de O_3		3,0
Columna residual (RCD)		2,0

Ahora bien, partiendo de la ecuación planteada al principio de este apéndice, la cual vincula las columnas inclinadas con las verticales, se realizó una propagación de errores utilizando las DSCD de O_3 (determinadas por ej. en Marambio, para un día despejado y limpio), la RCD de O_3 y los AMF O_3 correspondientes a cada SZA , y se pudo estimación el error en las VCD O_3 que fue del orden de **3,5%** en promedio. En la siguiente figura se pueden observar los resultados obtenidos en los cálculos mencionados.



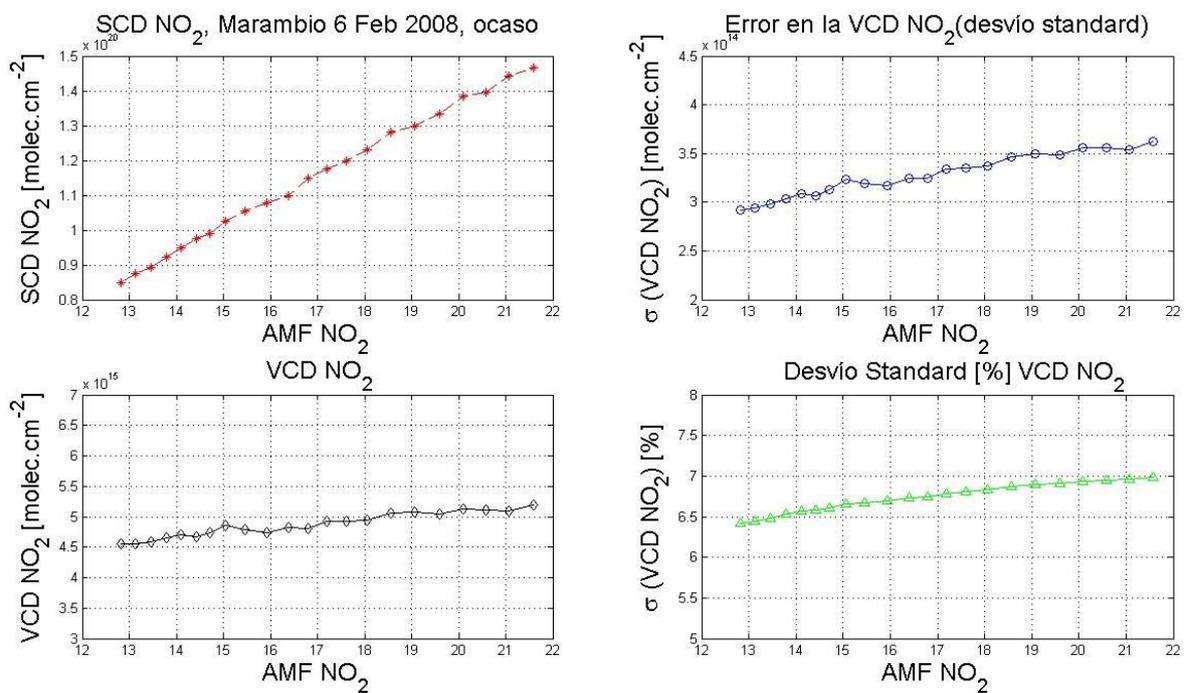
Para estimar los errores en la VCD de NO₂ se tendrá en cuenta la estimación de errores realizada por Gil et al. (2008). Estos investigadores plantean que las incertezas en las mediciones utilizando espectrometría UV-Vis cenital durante los crepúsculos, provienen de varias fuentes: errores en el algoritmo de inversión (retrieval), incertezas en las secciones eficaces de absorción de NO₂, en el contenido del espectro de referencia y en el cálculo de los AMF. Errores típicos en el ajuste oscilan entre 1-2% (para cielo despejado) y 2-3% (para condiciones de nubosidad). La incertidumbre en la sección eficaz de absorción de NO₂ utilizada (Vandaele et al., 1998) se estima menor a **2%**.

La incertidumbre en la cantidad de NO₂ en el espectro de referencia determinada a través del método Langley-plot modificado, estimando la desviación estándar de la ordenada al origen (intercept) para un conjunto de días, es del orden del **2%**.

El AMF depende de la forma de la distribución del perfil de NO₂. El perfil de NO₂ cambia desde el amanecer hasta el ocaso, y de invierno al verano, debido a su fotoquímica. Para obtener la VCD NO₂ con buena exactitud, se requieren AMFs calculados diariamente usando perfiles de NO₂ reales. Por razones prácticas se usa un único conjunto de AMF para todo el año. El AMF fue calculado por el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, España) usando perfiles AFGL para un escenario tropical empleando código de transferencia radiativa de single-scattering y atmósfera esférica. El modelo se aplicó para la salida y la puesta del sol

durante los solsticios para estimar el error introducido por esta aproximación. Se utilizaron perfiles de la climatología armónica NO₂ de Lambert et al. (2000) basada en los datos HALOE v19 y POAM-III. Las diferencias en los AMF entre esta climatología y la AFGL-tropical (usada como referencia para el verano-invierno y am-pm en el rango de SZA 89°-91°), son del orden del 5%. El error debido a la aproximación de dispersión simple (single scattering) en dicho rango de SZA, fue inferior a 1%. La incertidumbre total debida al cálculo del AMF se estima en **6-7%**.

Ahora bien, utilizando estas estimaciones y realizando la propagación de los errores (como se hizo con el O₃) se obtuvo un error promedio en la VCD NO₂ de aproximadamente **6,5%**. En la gráfica siguiente se presentan los resultados de los cálculos realizados:



Referencias

Gil M., et al. NO₂ climatology in the northern subtropical region: diurnal seasonal and interannual variability. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1635-1648, 2008.

Hendrick F., et al. Intercomparison exercise between different radiative transfer models used for the interpretation of ground-based zenith-sky and multi-axis DOAS observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 93–108, 2006.

Hendrick F., et al. NDACC/SAOZ UV-visible total ozone measurements: improved retrieval and comparison with correlative ground-based and satellite observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5975-5995, 2011.

Hu Y.X. y Stamnes K. An accurate parameterization of the radiative properties of water clouds suitable for use in climate models, *J. Climate*, 6, 728–742, 1993.

Lambert J.C., et al. Global Behavior of Atmospheric NO₂ as Derived from the Integrated Use of Satellite, Ground-based Network and Balloon Observations, *Atmospheric Ozone, XIX Quadrennial Ozone Symposium*, Sapporo, Hokkaido, Japan, 3–8. July 2000.

Orphal J. A critical review of the absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the 240-790 nm region, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 157, 185–209, 2003.

Shettle E.P. Models of aerosols, clouds, and precipitation for atmospheric propagation studies, in: *NATO AGARD Conference Proceedings No. 454: Atmospheric propagation in the UV, visible, IR and mm-region and related system aspects*, Neuilly sur Seine, France, 1989.

Skoog D.A. *Principios de Análisis Instrumental* (6 edición). PARANINFO, S.A. pp. 965, 2009, ISBN 9789-70686-829-9.

Vandaele A.C., et al. Measurements of the NO₂ absorption cross-sections from 42000cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 K and 294 K, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 59, 171–184, 1998.

Wagner T., et al. Comparison of box-airmass-factors and radiances for Multiple-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) geometries calculated from different UV/visible radiative transfer models, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1809–1833, 2007.

Apéndice III

Recomendaciones de la red NDACC para la determinación de las VCD O₃

El objetivo de este apéndice es presentar las recomendaciones sugeridas por la red NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), para homogenizar las mediciones de O₃ y NO₂ total. La red tiene por objetivo asegurar que los datos entregados periódicamente por los diferentes instrumentos que la componen, sean de alta calidad y estén disponibles para la comunidad científica. Los diferentes grupos de trabajo de dicha red internacional, elaboran para tal fin, protocolos referidos a la adquisición y evaluación de los datos (Van Roozendaal y Hendrick, 2009). En la reunión del grupo de trabajo UV-Vis realizada en noviembre de 2007 en el British Antarctic Survey (BAS), uno de los centros de investigación del medio ambiente más importantes del mundo (responsable de las actividades científicas del Reino Unido en la Antártida), se reconoció que los datos de ozono total entregados a la base de datos, poseían inconsistencias debidas principalmente a:

Diferencias en las secciones eficaces de absorción utilizadas en el algoritmo de inversión.

- 1) Falta de homogeneidad en los factores de masa de aire (AMF) aplicados para convertir las columnas inclinadas (SCD) en verticales (VCD).

Como se mencionó en el capítulo 3, para la determinación de las VCD O₃ a partir de los espectros crepusculares sensados por el sistema ERO-DOAS, se tuvieron presentes las sugerencias de la red NDACC, y se emplearon las herramientas de cálculo del AMF O₃ (climatología). En la tabla siguiente se resumen las recomendaciones para el ozono:

	Seteo recomendado	Comentarios
Intervalo espectral de ajuste	450-550 nm	Esta ventana espectral provee buenas estructuras de absorción diferencial de O ₃ y evita la fuerte contaminación de las bandas de absorción del dímero de oxígeno (O ₄) y del vapor de agua.
Calibración en longitud de onda	Calibración basada en un atlas solar de referencia	Se recomienda que los espectros medidos sean alineados de acuerdo a las líneas de Fraunhofer de un espectro solar de alta resolución, como el de Chance y Spurr (1997) o el de Kurucz (1984).
Secciones eficaces de absorción		
O ₃	Bogumil et al. (2003), 223K	Sección eficaz de absorción de ozono obtenida como parte de la calibración realizada al

		instrumento satelital SCIAMACHY. Posee una excelente relación señal/ruido en las bandas Chappuis y una buena coherencia con los valores en las bandas de Huggins
NO ₂	Vandaele et al. (1997), 220K	Sección eficaz que por su baja temperatura es adecuada para la determinación del NO ₂ estratosférico
H ₂ O	Hitran (Rothman et al., 2005)	Sección eficaz generada usando la última versión de la base de datos HITRAN www.cfa.harvard.edu/hitran/
O ₄	Greenblatt et al, 1990	Sección eficaz generalmente aceptada. Una buena alternativa es la de Hermans et al. http://spectrolab.aeronomie.be/spectrolab/o2.htm
Método de corrección del efecto Ring	Espectro generado por NDACC	Se recomienda el uso de una “sección eficaz de Ring” de alta resolución generada siguiendo el método de Chance y Spurr (1997). Luego debe ser convolucionada con la función instrumental del equipo DOAS empleado.
Ajuste Polinómico	Polinomio de orden 3 hasta 5 máximo	Este filtro elimina la atenuación atmosférica de banda ancha (broad-band) debida al scattering de moléculas y partículas, pudiendo compensar también las estructuras generadas por cambios en la respuesta instrumental.
Corrección del offset	Depende del instrumento	La importancia de esta corrección depende en gran medida de la capacidad de rechazo del stray-light del espectrómetro.
Cálculo del AMF	Look-up table de AMF O ₃ generada por NDACC	Se utiliza una LUT (Look-Up-Table, o tabla de consulta) de AMF O ₃ , generada en el Belgian Institute for Space Aeronomy (IASB-BIRA) para NDACC. Esta tabla se construyó utilizando climatologías de perfiles de O ₃ provistos por el instrumento TOMS versión 8.
Determinación de la concentración de O ₃ en el espectro de referencia	Langley plot	Si es posible (dependiendo de la estabilidad del instrumento a largo plazo), se recomienda el uso de un único espectro de referencia obtenido a un alto ángulo de elevación solar, en condiciones estables de ozono, con cielo despejado y limpio. La concentración en el espectro de referencia se determina como lo recomienda Vaughan et al. (1997).
Rango de SZA utilizado para promediar las VCD	SZA entre 86°- 91°	El mejor compromiso entre exactitud y precisión se consigue en el rango 86°-91°.

La red NDACC generó una climatología de AMF O₃ con el objetivo de homogeneizar y consolidar las series temporales de ozono total producidas por espectrómetros SAOZ y UV-VIS. Según algunos estudios realizados (Sarkissian et al., 1995, 1995b, Van Roozendaal et al., 1998) las diferencias en el modelo de transferencia radiativa, en los perfiles de presión y de temperatura, en la forma del perfil de la capa de ozono, entre otros parámetros, pueden tener un impacto significativo (hasta de un 5-10%) en los valores de AMF O₃ resultantes. La base de datos de AMF O₃ propuesta por NDACC se basa en la climatología mensual-zonal de perfiles de temperatura y ozono del instrumento satelital TOMS v8 (Total Ozone Mapping Spectrometer, versión 8) (Barthia et al., 2004). Se ha utilizado ampliamente para determinar el ozono total global a partir de observaciones satelitales de tipo NADIR en el rango UV-VIS realizadas por EE.UU. y Europa (Barthia et al., 2004, Coldewey-Egbers et al., 2005, Van Roozendaal et al., 2006, Eskes et al., 2005).

Los parámetros considerados en la construcción de las LUT son: longitud de onda, albedo de suelo, altitud de la estación y ángulo cenital solar. En la tabla siguiente se resumen los diferentes parámetros y sus valores correspondientes.

Parámetro	Valores
Climatología de temperatura y ozono, TOMS v8	Latitudes: 85°S - 85°N, pasos de 10° Meses: 1 (Enero) - 12 (Diciembre), pasos de a 1 Ozono: 125-575 DU, pasos de 50 DU (grilla O ₃ TOMS)
Grilla de altitud	0 - 120 km, pasos de 1 km
Longitud de onda	440 - 580 nm, pasos de 35 nm
Albedo superficial	0 - 1
Altitud de la estación	0 - 4 km
SZA	30, 50, 70, 80, 82.5, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91 y 92°

Los AMF O₃ se calculan utilizando el modelo de transferencia radiativa UVSPEC/DISORT que incluye dispersión múltiple y geometría pseudo-esférica de la atmósfera. Este modelo ha sido validado a través de varias intercomparaciones (Hendrick et al., 2006; Wagner et al., 2007). Se utilizó para el cálculo de los AMFs un perfil de extinción de aerosoles que corresponde a las condiciones de fondo (background), el cual fue construido a partir del modelo de aerosol de Shettle (1989) incluido en UVSPEC/DISORT. Por lo tanto, la climatología de AMF O₃ no sería adecuada para condiciones volcánicas, como en el caso del Monte Pinatubo en 1991.

La climatología consiste de 18 LUT, cada una correspondiente a una latitud (tabla #1: 85° S, tabla #18: 85° N). Una rutina de interpolación (escrita en FORTRAN77 y en DOS) fue desarrollada para extraer los AMFs de O₃ apropiadamente. Además, una climatología mensual global del albedo superficial fue acoplada a la rutina de interpolación para obtener valores de albedo más realistas. Esta climatología de albedo fue extraída de la base de datos del instrumento satelital GOME (Koelemeijer et al., 2003) y consiste de 12 LUT, una para cada mes del año. La longitud de onda que corresponde a estas LUT es de 494 nm y los valores de albedo están dados para una grilla de 1°x1° (latitud: -89,5° a 89,5°, longitud: -179,5° a 179,5°).

Para hacer uso de la climatología de AMF O₃, se emplea un archivo ejecutable en DOS y dos archivos de entrada para seleccionar algunos parámetros (λ , latitud, longitud, albedo y altitud de la estación). Finalmente, los datos de AMF O₃ son almacenados en un archivo de texto que puede ser leído por el algoritmo de inversión desarrollado en esta tesis.

Recomendaciones de la red NDACC para la determinación de las VCD NO₂

Estudios de validación satelital han mostrado que el conjunto de datos de VCD NO₂ provistos por instrumentos zenith-sky DOAS y enviados a la base de datos de la red NDACC, poseen (al igual que los datos de ozono) inconsistencias debidas a las secciones eficaces de absorción de NO₂ utilizadas (diferentes fuentes y diversas temperaturas), y a la falta de homogeneidad en los AMF NO₂ empleados para convertir las columnas inclinadas en verticales. Las recomendaciones que se plantearán a continuación son preliminares (muy recientes) y están abierta a discusión. Se tuvo conocimiento de las mismas recién en el mes de julio de 2013 a raíz de una comunicación personal con la Dra. Andra Pazmino (LATMOS, CNRS, Francia), luego de haber finalizado los procesamientos de las señales de esta tesis. Dichas recomendaciones serán tenidas en cuentas en futuros reprocesamientos de los datos obtenidos en las diferentes campañas.

Las siguientes sugerencias se basan en experiencias realizadas en ejercicios de intercomparación, en particular en la campaña CINDI (Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide Measuring Instruments) realizada en 2009 (Roscoe et al., 2010; Piters et al., 2011).

	Seteo recomendado	Comentarios
Intervalo espectral de ajuste	425-490 nm	Ventana espectral adecuada para determinación simultánea de NO ₂ y O ₄ . La gran banda de absorción del vapor de agua a 510 nm es evitada.
Calibración en longitud de onda	Calibración basada en un atlas solar de referencia	Los espectros deberían ser alineados respecto a líneas solares de un atlas apropiado. Una buena referencia es Chance y Kurucz (2010).
Secciones eficaces de absorción		
NO ₂	Vandaele et al. (1997), 220K	Sección eficaz que por su baja temperatura es adecuada para la determinación del NO ₂ estratosférico. Un ajuste fino de los efectos de la temperatura pueden eventualmente realizarse en una etapa de post-procesamiento
H ₂ O	Hitran (2012)	Se recomienda el uso de la base de datos HITRAN recientemente actualizada. www.cfa.harvard.edu/hitran/
O ₄	Hermans et al., (2003)	Actual sección eficaz de O ₄ de referencia para regiones en el UV-VIS.
Método de corrección del efecto Ring	Espectro generado por NDACC	El efecto Ring es debido al scattering Raman inelástico de las moléculas (O ₂ y N ₂) que genera un alisado de las líneas de Franhoufer. Este método no tiene en cuenta el impacto del efecto Ring sobre la absorción de NO ₂ , lo cual conduce a una sobrestimación sistemática de las SCD NO ₂ , de aproximadamente 5%.
Cálculo del AMF	Look-up table de AMF NO ₂ generada por NDACC	Una climatología genérica de AMF NO ₂ fue generada en el Belgian Institute for Space Aeronomy (IASB-BIRA) para NDACC. Esta tabla se construyó utilizando la climatología armónica de perfiles estratosféricos de NO ₂ provista por Lambert et al. (1999; 2000), completada a bajas altitudes (menores a 17km) por una climatología derivada de sondeos con balones del SAOZ. La fotoquímica

		crepuscular del NO ₂ no ha sido tomada en cuenta, lo cual puede introducir un bias (sesgo) en las VCD de entre 5-10%.
Determinación de la concentración de O ₃ en el espectro de referencia	Langley plot modificado	Si es posible, se recomienda el uso del método modificado de Langley plot para calcular la cantidad de NO ₂ residual en el espectro de referencia.

Los demás seteos son iguales a los presentados para el O₃. Como se ha reportado en la literatura (Sarkissian et al., 1995; Van Roozendaal et al., 1994) las diferencias en el modelo de transferencia radiativa, en los perfiles de presión y de temperatura, en la forma del perfil de la capa de NO₂, entre otros parámetros, pueden tener un impacto significativo (hasta de un 10-15%) en los valores de AMF NO₂ resultantes. Con el fin de homogeneizar los datos de NO₂, la red NDACC propone el uso de una base de datos multi-entrada de AMF NO₂ aplicable a escala global, que se basa en una climatología armónica de perfiles estratosféricos de NO₂ desarrollada por Lambert et al. (1999, 2000). Esta climatología consiste de una descomposición armónica de Fourier de perfiles de NO₂ registrados por UARS HALOE v19 (Upper Atmosphere Research Satellite – Halogen Occultation Experiment; <http://haloe.gats-inc.com/home/index.php>) y SPOT-4 POAM-III v2 (Polar Ozone and Aerosol Measurement III - Système Pour l'Observation de la Terre; <http://eoedu.belspo.be/en/satellites/spot.htm>).

Para calcular el AMF NO₂, la concentración de NO₂ entre 20 y 60 km de altitud es obtenida de la climatología de Lambert et al., y entre 12-17 km los perfiles de NO₂ son complementados por la climatología derivada de observaciones con globos (realizadas por la red SAOZ). Por debajo de los 12 km de altitud, la concentración de NO₂ es fijada a cero.

Los parámetros considerados en la construcción de la climatología de AMF NO₂ son: longitud de onda, albedo de suelo, altitud de la estación y ángulo cenital solar. En la tabla siguiente se resumen los diferentes parámetros y sus valores correspondientes:

Parámetro	Valores
Climatología de perfiles de NO ₂ (Lambert et al., 1999, 2000)	Latitudes: 85°S - 85°N, pasos de 10° Meses: 1 (Enero) - 12 (Diciembre), pasos de a 1 Amanecer (sunrise) y atardecer (sunset) Rango de altitud: 20-60 km
Climatología de perfiles de NO ₂	Latitud: trópicos, latitudes medias y altas

provista por globos de la red SAOZ	Estaciones: primavera, verano, otoño e invierno Rango de altitud: 12-20 km
Longitud de onda	350-550 nm, pasos de 40 nm
Albedo superficial	0 - 1
Altitud de la estación	0 - 4 km
SZA	10, 30, 50, 70, 80, 82.5, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91 y 92°

Los AMF NO₂ han sido calculados utilizando el modelo de transferencia radiativa UVSPEC/DISORT que incluye el tratamiento del scattering en una geometría pseudo-esférica. La climatología de AMF NO₂ consiste en 2 LUT, una para el amanecer y otra para el ocaso. Una rutina de interpolación (escrita en FORTRAN77 y en DOS) fue desarrollada para extraer los AMF NO₂ apropiadamente. Además, una climatología mensual global del albedo superficial a dos longitudes de onda (380 y 494 nm), fue acoplada a la rutina de interpolación para obtener valores de albedo más realistas. Esta climatología de albedo fue extraída de la base de datos del instrumento satelital GOME (Koelemeijer et al., 2003) y consiste de 24 (12x2) LUT, una para cada mes del año y cada longitud de onda.

Recomendaciones de la red NDACC tenidas en cuenta en el algoritmo DOAS desarrollado:

En primer lugar, cabe destacar que se utilizaron las secciones eficaces de absorción y la climatología de AMF O₃ recomendadas por la red NDACC. En lo que respecta a la ventana espectral de análisis, se seleccionó un rango de longitudes de onda levemente diferente (450-540 nm en lugar de 450-550 nm). Se optó por este rango (más acotado) porque el algoritmo de inversión implementado (basado en el método Levenberg-Marquardt), generó mejores resultados en los test de sensibilidad (presentados en el apéndice 1) en dicha ventana en comparación con el rango espectral sugerido por NDACC.

El algoritmo de inversión de los instrumentos SAOZ pertenecientes a la red NDACC (como el localizado en Río Gallegos), emplea un método iterativo con ventanas de diferentes tamaños para determinar las SCD de NO₂ y O₃. En nuestro caso, el algoritmo de inversión utiliza una sola ventana de análisis obteniéndose buenos resultados según las intercomparaciones observadas en el capítulo 5.

Para calibrar en longitud de onda no se utilizaron las líneas de Fraunhofer de un espectro extraterrestre como lo sugiere NDACC, sino que se empleó la información obtenida en una experiencia de calibración con diferentes lámparas patrones de baja presión. Como el

instrumento ERO-DOAS fue estabilizado térmicamente, se supone que la calibración en longitud de onda permitiría obtener, al medio día solar, un espectro de referencia apropiado, con líneas de Fraunhofer profundas y no deformadas por el efecto Ring. Por lo tanto, el ajuste para determinar el corrimiento (shift) en λ y el factor de compresión/dilatación de los espectros, se realizó entre el espectro de referencia y los crepusculares.

Para la determinación de la sección eficaz de Ring, el cálculo del offset y la concentración de O_3 en el espectro de referencia, se siguieron las recomendaciones de la red. El polinomio empleado para determinar las densidades ópticas diferenciales y las secciones eficaces de absorción diferencial fue de orden 4.

Para la determinación de la concentración de NO_2 en el espectro de referencia se utilizó la metodología sugerida por la responsable de la red de instrumentos SAOZ, la Dra. Andrea Pazmino (Pazmino, 2012), que plantea el cálculo de dicha concentración de tal manera que las curvas VCD NO_2 vs AMF NO_2 sean lo más plana posibles.

Para la campaña Antártica se emplearon los mismos AMF de O_3 y NO_2 que utilizaba el instrumento EVA (INTA, España). Al estar este equipo localizado muy próximo al ERO-DOAS y al medir en los mismos momentos del día (crepúsculos), hubo que hacer simplemente una interpolación de dichos datos para los instantes que midió el DOAS desarrollado en esta tesis.

A la hora de analizar los datos de las campañas realizadas en Río Gallegos y Buenos Aires, no se contaba con las recomendaciones NDACC para el NO_2 ni con la climatología de AMF NO_2 , por lo cual se utilizó la provista por el instrumento EVA. Serán necesarios en futuros trabajos, realizar post-procesamiento de los datos obtenidos con el ERO-DOAS, teniendo en cuenta las climatologías de NO_2 recomendadas por NDACC.

Referencias

Barthia P. K., Wellemeyer C.G., Taylor S.L., Nath N. y Gopalan A. Solar Backscatter (SBUV) Version 8 profile algorithm, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 2004, edited by C. Zerefos, pp. 295-296, Athens, Greece, ISBN, 960-630-103-6, 2004.

Bogumil K. et al. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY Pre-Flight Model: Instrument characterization and reference spectra for atmospheric remote sensing in the 230-2380 nm region, *J. Photochem. Photobiol. A*, 157, 167-184, 2003.

Chance K. y Spurr R.J.D. Ring effect studies: Rayleigh scattering including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum, *Applied Optics*, 36, 5224-5230, 1997.

Chance K. y Kurucz R.L. An improved high-resolution solar reference spectrum for Earth's atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared, <http://www.cfa.harvard.edu/atmosphere>, 2010.

Coldewey-Egbers M., Weber M., Lamsal L.N., de Beek R., Buchwitz M. y Burrows J.P. Total ozone retrieval from GOME UV spectral data using the weighting function DOAS approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1015–1025, 2005.

Eskes H. J., et al. Retrieval and validation of ozone columns derived from measurements of SCIAMACHY on Envisat, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 4429–4475, 2005.

Greenblatt G.D., Orlando J.J., Burkholder J.B. y Ravishankara A.R. Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm, *J. Geophys. Res.*, 95(D11), 18577-18582, 1990.

Hendrick F., et al. Intercomparison exercise between different radiative transfer models used for the interpretation of ground-based zenith-sky and multi-axis DOAS observations, *Atm. Chem. Phys.*, 6, 93-108, 2006.

Hermans C., et al. Absorption cross-section of the collision-induced bands of oxygen from the UV to the NIR, in: *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere*, Fontevraud, France, 24 April-2May 2002, eds C. Camy-Peyret and A.A. Vigasin, Kluwer Academic Publishers, Boston, NATO Science Series IV Earth and Environmental Sciences, vol 27, pp 193-202, 2003.

Koelemeijer R.B.A., de Haan J.F. y Stammes P. A database of spectral surface reflectivity in the range 335-772 nm derived from 5.5 years of GOME observations, *J. Geophys. Res.*, 108 (D2), 2003.

Kurucz R.L., Furenlid I., Brault J. y Testerman L. Solar flux atlas from 296 nm to 1300 nm, National Solar Observatory Atlas No. 1, 1984.

Lambert J.C., et al. A climatology of NO₂ profile for improved Air Mass Factors for ground-based vertical column measurements, in Stratospheric Ozone 1999, N.R.P. Harris, M. Guirlet, and G.T. Amanatidis (Eds.), Air Pollution Research Report 73 (CEC DG XII), 703-706, 1999.

Lambert J.C., et al. Global Behaviour of Atmospheric NO₂ as Derived from the Integrated Use of Satellite, Ground-based Network and Balloon Observations, in Atmospheric Ozone - 19th Quad. Ozone Symp., Sapporo, Japan, 2000, Ed. by NASDA, 201-202, 2000.

Pazmino A. LATMOS, CNRS and University of Versailles Saint Quentin, Guyancourt, France. Comunicación personal del 21 de Enero de 2011.

Piters A.J.M., et al. The Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide Measuring Instruments (CINDI): Design, Execution, and First Results, Atmos. Meas. Tech. Discuss., 4, 5935-6005, 2011.

Roscoe H.K., et al. Intercomparison of slant column measurements of NO₂ and O₄ by MAX-DOAS and zenith-sky UV and visible spectrometers, Atmos. Meas. Tech., 3, 1629-1646, 2010.

Rothman L.S., et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. J. Quant. Spectrosc. Ra., 96, 139-204, 2005

Sarkissian A., et al. Ozone and NO₂ air-mass factors for zenith-sky spectrometers: intercomparison of calculations with different radiative transfer models, Geophys. Res. Lett., 22, 1113-1116, 1995.

Sarkissian A., Roscoe H.K. y Fish D.J. Ozone measurements by zenith-sky spectrometers: an evaluation of errors in air-mass factors calculated by radiative transfer models, JQSRT, 54, 471480, 1995b.

Shettle E.P. Models of aerosols, clouds, and precipitation for atmospheric propagation studies, AGARD Conference Proceedings No. 454: Atmospheric propagation in the UV, visible, IR and mm-region and related system aspects, 1989.

Vandaele A.C., et al. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 K and 294 K, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 59, 171-184, 1997.

Van Roozendael M. y Hendrick F. Recommendations for total ozone retrieval from NDACC zenith-sky UV-VIS spectrometers. Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), 2009.

Van Roozendael M., De Mazière M. y Simon P. Ground-based visible measurements at the Jungfraujoch station since 1990, *J. Quant. Radiat. Transfer*, 52, 231-240-83, 1994.

Van Roozendael M. y Hendrick F. Recommendations for NO₂ column retrieval from from NDACC zenith-sky UV-VIS spectrometers. Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB), 2012.

Van Roozendael M., et al. Validation of Ground-Based Visible Measurements of Total Ozone by Comparison With Dobson and Brewer Spectrophotometers, *J. Atm. Chem.*, 29, 55-83, 1998.

Van Roozendael M., et al. Ten years of GOME/ERS-2 total ozone data-The new GOME data Processor (GDP) version 4: 1 Algorithm description, *J. Geophys. Res.* 111, D14311, 2006.

Vaughan G., et al. An Intercomparison of ground-based UV visible sensors of ozone and NO₂, *J. Geophys. Res.*, 102, 1411-1422, 1997.

Wagner T., et al. Comparison of box-air-mass-factors and radiances for multiple-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) geometries calculated from different UV/visible radiative transfer models, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1809-1833, 2007.