

Universidad de El Salvador

Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Escuela de Física



Universidad de El Salvador

Hacia la libertad por la cultura

Trabajo de Graduación

“Determinación de niveles de formaldehído en San Salvador con espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS)”

Presentado por

Leonardo Mauricio Antonio Alvarado Bonilla

Para optar al grado de

Licenciado en Física

Docente director

Carlos Ernesto Rudamas Flores

Ciudad universitaria, Mayo de 2011

Aprobación del docente director:

Prof. Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

Autoridades universitarias

Rector:

M.Sc. Rufino Antonio Quezada Sánchez

Secretario General:

Lic. Douglas Vladimir Alfaro Chávez

Fiscal General:

Dr. René Madecadel Perla Jiménez

Decano:

Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto

Director de la Escuela de Física:

M.Sc. Victor Laureano Cortez Lara

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado, por el Consejo de Investigaciones Científicas de la Universidad de El Salvador(CIC-UES) a través del proyecto 05.31 titulado ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ABSORCIÓN DIFERENCIAL (DOAS) PARA LA MEDICIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN EL SALVADOR.

Se agradece al grupo de investigación del profesor Rudamas por la colaboración en la revisión y discusión de los resultados de esta investigación, principalmente al Dr. Carlos Rudamas, Br. Benjamin Mendoza y Br. Carlos Alberti; al señor Alirio Ávalos por donar el material para la construcción del telescopio DOAS; a la Dra. Fátima de Zúniga decana de la Facultad de Medicina por facilitar el ingreso a las instalaciones de la Facultad de Medicina para la realización de las campañas de medida; a los estudiantes de la asignatura Laboratorio Avanzado II, ciclo II/2009 y 2010, por la colaboración en las campañas de medida; al Br. Benjamin Mendoza y Br. Salvador Colorado por la colaboración en parte de la automatización del proceso de análisis con el software DOASIS; al Dr. Rafael Gómez Escoto y M.Sc. Víctor Cortez por autorizar los permisos necesarios para el ingreso a la Universidad de El Salvador en períodos no hábiles y realizar las campañas de medida para la adquisición de datos con la técnica DOAS multi-ejes.

Índice general

Agradecimientos	I
Índice general	II
Índice de figuras	V
Índice de cuadros	X
Resumen	XI
Introducción	XII
1. Fundamento teórico	1
1.1. Física y química atmosférica	1
1.1.1. Estructura de la atmósfera	1
1.1.2. Gases relevantes en la tropósfera	3
1.2. Interacción de la radiación con la materia	9
1.2.1. Absorción	9
1.2.2. Espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS)	11
1.3. Transferencia radiativa en la atmósfera	13

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
1.3.1. Teoría de transferencia radiativa	13
1.3.2. Dispersión Rayleigh	14
1.3.3. Dispersión Raman	15
1.3.4. Dispersión Mie	15
1.3.5. Extinción por los aerosoles	16
1.3.6. Factor de masa de aire (AMF)	16
1.4. Antecedentes y estado del conocimiento	18
2. Experimento	21
2.1. DOAS multi-ejes (<i>MAX – DOAS</i>)	22
2.1.1. Telescopio	24
2.1.2. Espectrógrafo	25
2.2. Determinación de la densidad de columna oblicua diferencial	27
2.2.1. Medición de la densidad óptica	27
2.2.2. Cálculo del espectro teórico utilizando la ley de Beer-Lambert	28
2.2.3. Dispersión de la luz en DOAS: implicaciones y correcciones	31
2.3. Zona de estudio	34
2.4. Condiciones meteorológicas	35
3. Resultados y discusión	37
3.1. Dependencia de la medida con la polarización	37
3.2. Variación temporal de dSCD para el HCHO	39
3.3. Influencia de los los aerosoles en las medidas de O ₄ con DOAS multi-ejes	46

3.4. Relación en el comportamiento de los niveles de HCHO con el O ₄	48
3.5. Error en la medida	49
4. Conclusiones y recomendaciones	50
4.1. Conclusiones	50
4.2. Recomendaciones	51
Bibliografía	52
Anexos	56
4.3. Otros resultados obtenidos	56

Índice de figuras

1.	Variación del número de casos de personas con enfermedades respiratorias agudas en El Salvador en las dos últimas décadas.	XIII
1.1.	Perfil de temperatura en la atmósfera y sus diferentes capas que la componen.	2
1.2.	Transiciones electrónicas del formaldehído (HCHO). Modificada de [31]	4
1.3.	Bandas de absorción del HCHO en un rango espectral de 322nm a 357nm.	6
1.4.	Esquema de procesos que se generan cuando interacciona la radiación con la materia: Fluorescencia, Absorción y Dispersión.	9
1.5.	Esquema de proceso de absorción de un fotón por una molécula con dos estados energéticos, E_1 y E_2	10
1.6.	Esquema que describe la ley de Beer-Lambert. La intensidad después de atravesar la muestra es recolectada por un detector.	11
1.7.	Espectro de absorción medido, la línea roja representa la banda de absorción monótona del espectro y los picos azules representan las variaciones rápidas de absorción. Modificada de [35]	12

1.8. Representación esquemática de la técnica DOAS utilizando el Sol como fuente de luz. La luz entra en la atmósfera con un ángulo ϑ respecto a la dirección vertical y es dispersada hacia la dirección de observación definida por el ángulo de elevación θ . La densidad de columna oblicua (a lo largo de ds), S_i , es mayor que la densidad de columna vertical (a lo largo de dz), V . La figura representa la situación para una capa de gas traza en la estratósfera, donde uno de los posibles perfiles de comportamiento de los gases traza puede ser como la línea roja que se muestra en el esquema.	17
1.9. Series temporales de dSCD para HCHO y O_4 durante los días 12, 13 y 14 de agosto de 2002. Tomada de [5].	19
1.10. Gráfica de promedios anuales para el año 2006 de NO_2 , O_3 , TPS y PM_{10} , en cuatro puntos de la zona metropolitana de San Salvador, estos resultados son comparados con los valores guías establecidos por OMS, la EPA y la normativa de calidad del aire de El Salvador.	19
2.1. DOAS puede aplicarse en diferentes configuraciones, usando lámparas artificiales (A), como también fuentes de luz naturales (B). Tanto la concentración del gas traza, la densidad de la columna oblicua del gas traza y el camino óptico recorrido pueden ser determinados.	22
2.2. Medidas DOAS a diferente ángulo de elevación. Arreglo experimental DOAS multi-ejes.	23
2.3. Esquema de arreglo experimental DOAS multi-ejes. Componentes: Espectrógrafo, fibra óptica y telescopio.	23
2.4. Esquema de telescopio utilizado para las medidas DOAS multi-ejes con sus respectivos componentes ópticos.	24
2.5. Espectro de transmisión del filtro U340. Tomada de [56].	25
2.6. Espectro de atenuación de la fibra óptica. Tomada de [57]	25
2.7. Principales componentes del Espectrógrafo USB4000 de la firma OceanOptics. Tomada de [46]	26
2.8. Respuesta espectral del detector Toshiba TCD1304AP. Tomada de [47]	27

2.9. Esquema montaje experimental DOAS para la medida de gases traza en la atmósfera. La luz emitida por una fuente recorre la atmósfera y llega al espectrógrafo a través de una fibra óptica. a) Un ejemplo de absorción es mostrado, se considera que solo HCHO se tiene en la atmósfera. b) Se muestra el mismo espectro pero convolucionado con la función del espectrógrafo. c) Representa el espectro después de haberle asignado el número discreto de canales. La señal es digitalizada y almacenada en la computadora. Modificada de [48]	29
2.10. Proceso realizado en el software DOASIS para la determinación de la densidad óptica y la realización del ajuste no lineal de mínimos cuadrados.	30
2.11. Offset electrónico medido con 10000 barridos a un tiempo de exposición de 3ms.	32
2.12. Corriente oscura medido con un tiempo de exposición de 15000ms a un barrido.	33
2.13. Espectro Ring medido con una típica resolución DOAS.	34
2.14. Zona en que se estudiaron los niveles de HCHO con DOAS multi-ejes. Tomada de Google Earth.	35
3.1. Montaje experimental para la determinación de la influencia de la polarización en los resultados. a) midiendo directamente con el espectrógrafo. b) utilizando una fibra óptica para coleccionar la señal	38
3.2. Razón de intensidades, coleccionando la señal directamente por el espectrógrafo a diferentes rotaciones de polarización.	39
3.3. Razón de intensidades, coleccionando la señal por medio de una fibra óptica a diferentes rotaciones de polarización.	40
3.4. Secciones eficaces de absorción de los gases traza utilizados en el ajuste DOAS. Estas fueron convolucionadas con la función del instrumento.	41
3.5. Resultados típicos para determinar la dSCD, comparación del experimento (línea azul) con la simulación (línea roja) realizada. A) Espectro de absorción total. B) Espectro obtenido para HCHO. C) Espectro Ring. D) Espectro obtenido para O4. E) Residuo obtenido	42
3.6. Variación de la dSCD con el tiempo durante cuatro días para un ángulo de elevación de 3°	43

3.7. Valores promedios de dSCD para los cuatro días de medida para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	44
3.8. Variación de la dSCD con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	45
3.9. Variación de los valores de dSCD de O ₄ con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	47
3.10. Series temporales de dSCD obtenidas para HCHO y O ₄ durante los días 02, 03, 05 y 06 de febrero de 2011, para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	48
4.1. Resultados típicos para determinar la dSCD, comparación del experimento (línea azul) con la simulación (línea roja) realizada. Espectro de absorción total, residuo, polinomio, espectro obtenido para HCHO, O ₄ , NO ₂ , O ₃ , BrO, OCIO y Espectro Ring. Para un ángulo de elevación de 25°.	56
4.2. Resultados típicos para determinar la dSCD, comparación del experimento (línea azul) con la simulación (línea roja) realizada. Espectro de absorción total, residuo, polinomio, espectro obtenido para HCHO, O ₄ , NO ₂ , O ₃ , BrO, OCIO y Espectro Ring. Para un ángulo de elevación de 10°.	57
4.3. Series temporales de densidad de columna oblicua diferencial (dSCD) obtenidas para HCHO y O ₄ durante los días 19 y 20 de Noviembre de 2010.	58
4.4. Series temporales de densidad de columna oblicua diferencial (dSCD) obtenidas para NO ₂ y O ₃ durante los días 19 y 20 de Noviembre de 2010.	59
4.5. Variación de la dSCD de NO ₂ con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	60
4.6. Variación de la dSCD de O ₃ con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	61
4.7. Variación de la dSCD de HONO con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	62
4.8. Variación de la dSCD BrO con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°	63

4.9. Variación de la dSCD de OCIO con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25° 64

figure

Índice de cuadros

1.1. Gases más relevantes que componen la atmósfera [25]	3
1.2. Estados relevantes y algunas transiciones de la molécula de O_3 [26]	7
1.3. Longitudes de onda y transiciones de las bandas de absorción O_4 en la región espectral ultravioleta-visible [26]	8
1.4. Concentraciones de algunos Compuestos Orgánicos Volátiles medidos en zona metropolitana de San Salvador en el año 2004 por Coello y colaboradores [20].	20
3.1. Secciones eficaces de absorción de los gases traza utilizados como entrada (“input”) en el proceso de ajuste de la teoría con el experimento.	40

Resumen

Con esta investigación se obtuvo información sobre los niveles de contaminación atmosférica en San Salvador, específicamente se determinaron los niveles de formaldehído (*HCHO*) en esta ciudad. Esto se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS: Differential Optical Absorption Spectroscopy).

La investigación consistió en la completa optimización del proceso de medición utilizando el arreglo experimental DOAS multi-ejes (MAX-DOAS: Multi-Axis DOAS) obteniendo como resultado valores de densidad de columna oblicua (dSCD: differential Slant Column Density [$mol.cm^{-2}$]) del HCHO en el ultravioleta-visible. El equipo fue ubicado en el cuarto nivel del edificio de la Facultad de Medicina. Se realizaron dos campañas de medida, una en el 2010 y otra en el 2011. En este trabajo se remiten resultados solamente a la campaña realizada en el 2011, aunque los resultados obtenidos para el 2010 muestra un comportamiento similar y son presentados en los anexos. Los valores promedios de dSCD para el HCHO obtenidos en esta campaña oscilan entre $4.9 \times 10^{16} mol.cm^{-2}$ y $16.7 \times 10^{16} mol.cm^{-2}$. Estos resultados son considerados alarmantes, debido a que son de un orden de magnitud similar a los encontrados por otros autores en ciudades de mayor población que San Salvador [5, 25, 28]. También se presentan valores de dSCD para el tetraoxígeno (O_4), este permitió obtener información del comportamiento de los aerosoles en nuestra tropósfera.

Por otra parte, la evolución temporal de los valores de dSCD para el HCHO y el O_4 durante la campaña de medida fue similar. Esto indica que los niveles para el HCHO pueden ser atribuidos a diferentes factores como reacciones fotoquímicas o emisiones de gases de la industria y no necesariamente al tráfico vehicular. Aunque posiblemente exista una contribución por parte del tráfico vehicular como lo afirma Coello y colaboradores y los informes presentados por el Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales [20, 2, 3, 4].

Introducción

Esta investigación tiene como objetivo la determinación de los niveles de HCHO y sus posibles causas utilizando la técnica DOAS multi-ejes. En los últimos años la contaminación atmosférica se ha convertido en uno de los problemas socio-ambientales más importantes en El Salvador. Estudios realizados por el Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales reportan altos niveles de contaminación en la zona metropolitana de San Salvador [2, 3, 4]. En éstos se han encontrado altos niveles de concentración de ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2), partículas totales suspendidas (TPS) y partículas menores a $10\mu m$ (PM_{10}). Por otra parte, es evidente que observando la ciudad desde un punto lejano, existen altos niveles de smog fotoquímico, como en la mayoría de áreas altamente pobladas. Esto significa altos niveles de ozono troposférico generados probablemente por concentraciones elevadas de óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos, provenientes de fuentes naturales y antropogénicas.

Por otra parte, informes presentados por el Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social (MSPAS) en los últimos años, muestran un incremento alarmante de personas con enfermedades respiratorias agudas, que podrían asociarse a los altos niveles de contaminación atmosférica. En las últimas dos décadas han incrementado el número de casos de personas con enfermedades respiratorias agudas aproximadamente un factor 17 (véase Figura 1). Este incremento de casos puede deberse a muchas causas. Una de estas podría ser atribuida a la contaminación atmosférica en San Salvador [2, 3, 4, 20].

En la atmósfera existe una diversidad de contaminantes. Entre los gases traza más relevantes tenemos: ozono (O_3), los óxidos de nitrógeno (NO_x), tetra-oxígeno (O_4), monóxido de bromo (BrO), compuesto orgánicos volátiles ($VOCs$), metano (CH_4) y el formaldehído ($HCHO$) [8]. Estos contaminantes son muy nocivos para la salud de las personas, ocasionando problemas respiratorios, aumento de la hiperactividad bronquial, disminución de la función pulmonar, cáncer nasal, etc. [21, 22].

El HCHO es uno de los contaminantes más nocivos para la salud de los seres humanos,

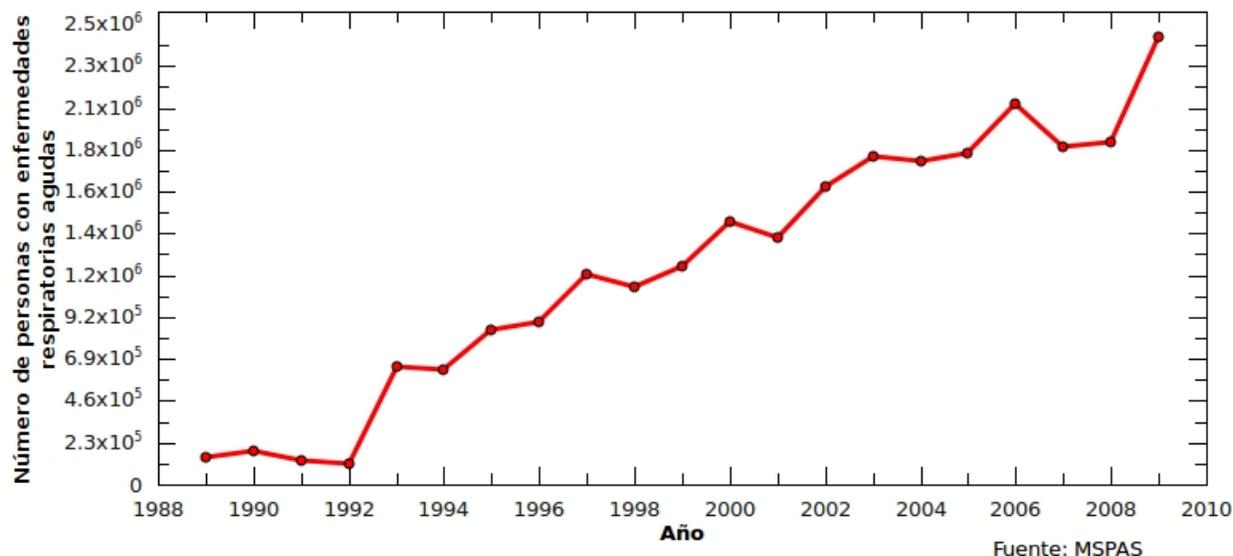


Figura 1: Variación del número de casos de personas con enfermedades respiratorias agudas en El Salvador en las dos últimas décadas.

causando severos traumas en las personas, desde pequeñas irritaciones en los pulmones hasta cáncer nasal [22]. Esto ha dado origen a muchos estudios en ciudades de alta población en diferentes partes del mundo [5, 7, 23, 24, 25]. Dada la importancia de conocer los niveles de HCHO en este trabajo nos enfocamos en su estudio.

En el presente trabajo se estudiaron los niveles de HCHO en la zona metropolitana de San Salvador, debido al importante rol de éste en la contaminación atmosférica. Un aspecto que fue importante para la realización de esta investigación es que en contraste a otros hidrocarburos, las concentraciones de HCHO pueden ser medidas usando técnicas de espectroscopia óptica.

Las concentraciones de HCHO fueron obtenidas utilizando la técnica DOAS. Esta técnica ofrece ciertas ventajas importantes con respecto a otras técnicas de medición puntual, entre estas destacan: la posibilidad de realizar un análisis simultáneo de gases traza que absorben entre el ultravioleta (*UV*) e infrarrojo (*IR*), obteniendo concentraciones de estas especies a lo largo de un camino óptico que puede ser controlado durante la medición. Esto permitió determinar concentraciones más representativas de contaminantes en un área geográfica determinada (Zona metropolitana de San Salvador).

Por otra parte, DOAS es una técnica no-invasiva, con gastos de mantenimiento y operación relativamente bajos con respecto a otras técnicas (por ejemplo LIDAR: Laser Imaging Detection and Ranging) convirtiéndola en una alternativa muy conveniente para el análisis de la calidad del aire en nuestro país. DOAS es una técnica espectroscópica relativamente nueva

que está siendo aplicada en diferentes partes del mundo, para la medida de concentraciones de contaminantes en la atmósfera [5, 7, 23, 24, 25, 26].

Con esta investigación se pretendió dar el primer paso para realizar una caracterización de la tropósfera de San Salvador y obtener información de algunas de las causas que están generando contaminación atmosférica.

El trabajo se ha dividido en cuatro capítulos: fundamentos teóricos, experimento, resultados y discusión, conclusiones y recomendaciones. Cada capítulo se ha elaborado siguiendo las ideas principales sobre la metodología de la investigación y está acorde al formato establecido por la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática.

Capítulo 1

Fundamento teórico

En este capítulo se desarrollan todos los fundamentos teóricos para la realización de esta investigación. Éste se ha dividido en cinco partes. En la primera se describe la física y química de la atmósfera, la segunda los procesos generados de la interacción de la radiación con la materia, en la tercera parte se aborda los fundamentos de espectroscopía óptica de absorción diferencial, luego se aborda la transferencia radiativa en la atmósfera y se finaliza con los antecedentes de la investigación y el estado del conocimiento.

1.1. Física y química atmosférica

1.1.1. Estructura de la atmósfera

La atmósfera es la capa terrestre que juntamente con la hidrósfera constituyen el sistema de capas fluidas de la tierra, cuyas dinámicas están estrechamente relacionadas. La atmósfera se divide en cinco capas. La clasificación mas común de estas capas esta relacionada con la temperatura [6]. Según este esquema la atmósfera puede dividirse en tropósfera, estratósfera, mesósfera, termósfera y exósfera (véase Figura 1.1).

La capa más baja de la atmósfera (tropósfera) se extiende desde la superficie hasta una altura de 10 km a 17 km, que es dependiente de la latitud y temporada. Esta capa está dominado por el vapor de agua [8]. La temperatura disminuye en alrededor de 6 - 10°C por kilómetro cuando aumenta la altura. Una gran parte de la radiación solar que llega a la superficie terrestre es utiliza para evaporar el agua de los ríos, lagos y mares. La energía térmica se

convierte en energía potencial y es liberada posteriormente, durante la formación de nubes. La temperatura disminuye fuertemente alrededor de los 12km de altitud, esta es una región que tiene un comportamiento casi isotérmico. El borde entre la tropósfera y la estratósfera es llamada tropopausa. Dependiendo de la latitud esta es localizada a diferentes alturas [6].

El aumento de la altura afecta la absorción de la radiación solar y disminuye significativamente

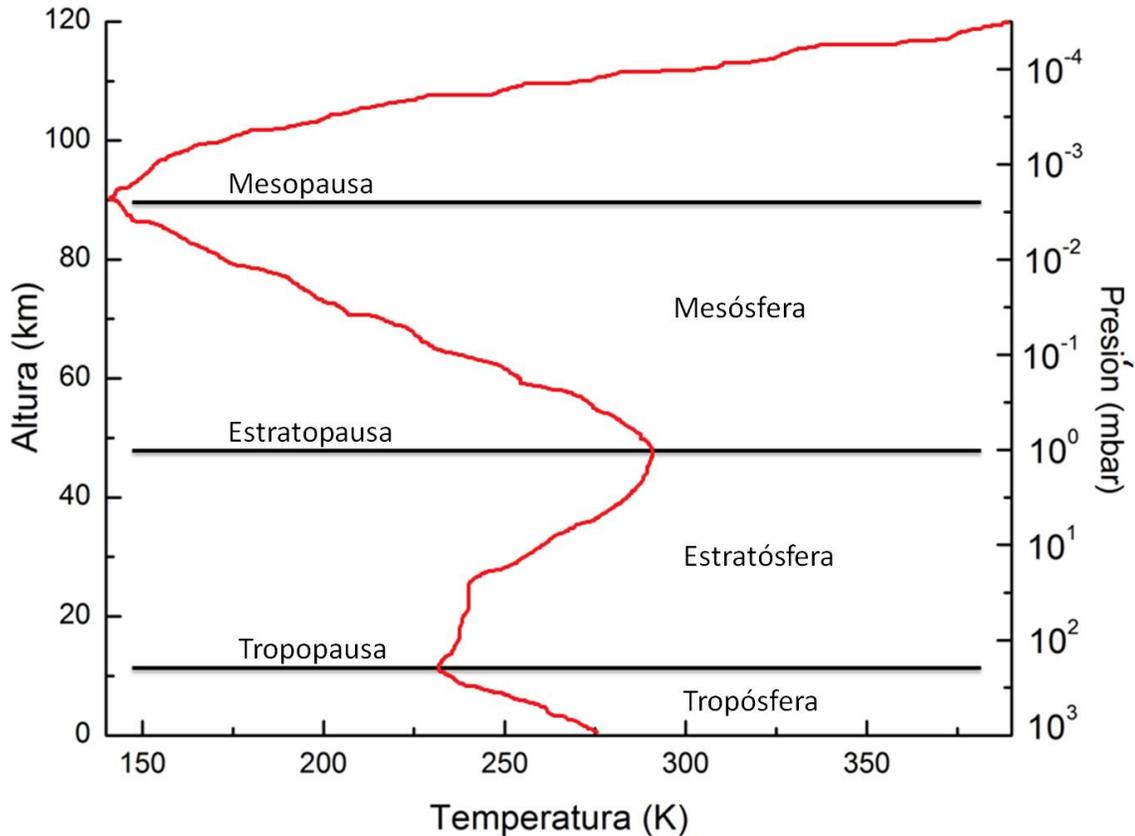


Figura 1.1: Perfil de temperatura en la atmósfera y sus diferentes capas que la componen.

la temperatura de la atmósfera. Esta región pertenece a la estratósfera y es denominada la zona donde está la capa de ozono. Esta es una de las capas más importantes de la atmósfera, se sitúa entre la tropósfera y la mesósfera y se extiende desde unos 12km hasta unos 50km de la superficie. La mesósfera se extiende desde los 50km hasta los 90km , mientras se incrementa la altura en la mesósfera disminuye la temperatura significativamente. Ésta se encuentra entre la estratósfera y termósfera. La termósfera es la capa de la atmósfera terrestre que se encuentra entre la mesósfera y la exósfera. Dentro de esta capa, la radiación proveniente del Sol, provoca la ionización de átomos y moléculas. En dicho proceso los gases que la componen elevan su temperatura continuamente y se extiende desde los 90km hasta los 600km . Por su parte, la exósfera se extiende hasta el espacio exterior, en esta capa los gases se dispersan poco a poco.

La tropósfera, estratósfera, mesósfera, termósfera y exósfera están compuestas por una variedad de gases como, el nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), argón (Ar), dióxido de carbono (CO_2), neón (Ne), helio (He), metano (CH_4), kriptón (Kr), hidrógeno (H_2) (véase cuadro 1.1), además de otra cantidad de gases que se encuentran en menor concentración.

Cuadro 1.1: Gases más relevantes que componen la atmósfera [25]

Gas	Abundancia relativa [%]
Nitrógeno (N_2)	77.9
Oxígeno (O_2)	20.95
Argón (Ar)	0.93
Dióxido de Carbono (CO_2)	0.036
Neón (Ne)	0.0018
Helio (He)	0.0005
Vapor de agua (H_2O)	10^{-4} -4
Metano (CH_4)	0.00017
Kriptón (Kr)	0.00011
Hidrógeno (H_2)	0.00005
Ozono (O_3)	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$

1.1.2. Gases relevantes en la tropósfera

Los gases que se encuentran en menor concentración en la atmósfera se conocen como gases traza, estos gases pueden clasificarse como primarios, si son emitidos directamente de la fuente o secundarios, si son generados debido a reacciones fotoquímicas en la atmósfera, los gases traza más relevantes que se encuentran en la tropósfera en la región del ultravioleta-visible se describen a continuación.

Formaldehído ($HCHO$)

El HCHO puro a temperatura y presión ambiente es un gas incoloro de olor fuerte e irritante. Esta sustancia se conoce con varios nombres; entre ellos está el Metanal, Óxido de Metileno, Oximetileno, Metilaldehído, Oxometano, Formalina (solución con agua), Aldehído Fórmico, Formol [30]. El HCHO es irritante para los ojos y el tracto respiratorio aún en bajas concentraciones (1ppm), causando sensación de ardor a mayores concentraciones; los vapores de soluciones de HCHO son inflamables y explosivos [30]. Esta compuesto por dos átomos de

hidrógeno, uno de carbono y uno de oxígeno, como se muestra en la Figura 1.2. Tiene ángulos de enlace entre átomos de 121° (OCH) y 118° (HCH).

En el HCHO el grupo carbonilo (C=O) es el más representativo de la molécula, en el cual se forman dos enlaces debido a orbitales atómicos p de C e H, paralelos (enlaces π) y axiales (enlaces σ). El átomo de oxígeno presenta dos pares electrónicos apareados, identificados como n. Los enlaces C–H se originan por el apareamiento axial de los electrones de los orbitales S del H y los orbitales p del C. Los electrones del doble enlace C=O pueden ser excitados a niveles superiores de energía, identificándose como π^* y σ^* , cuyas transiciones electrónicas están asociadas a las bandas de absorción que se recogen espectralmente.

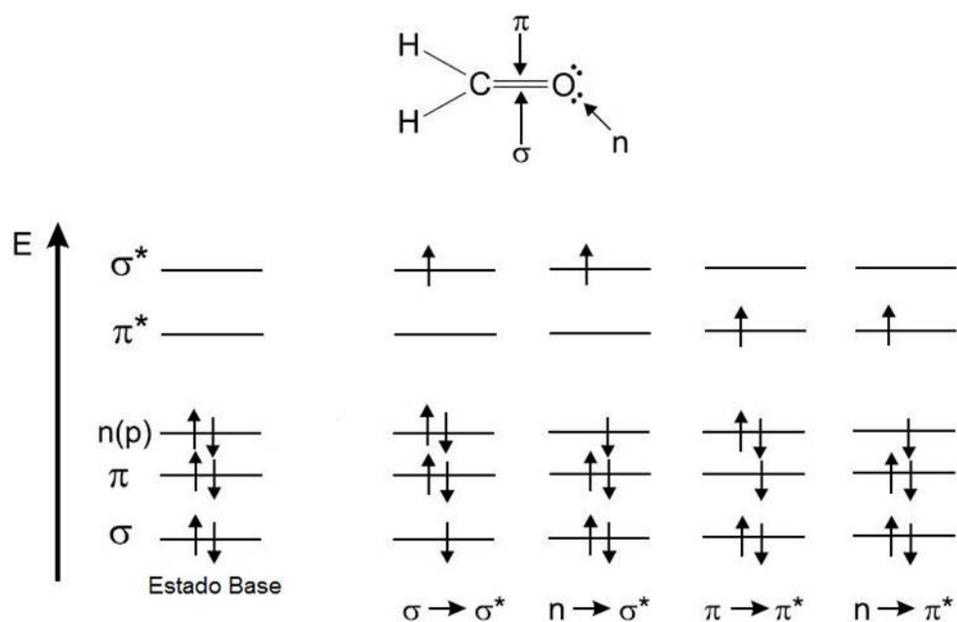
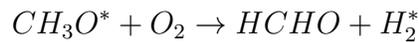
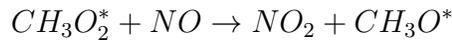
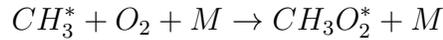
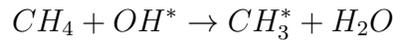


Figura 1.2: Transiciones electrónicas del formaldehído (HCHO). Modificada de [31]

El HCHO es un producto metabólico importante en plantas y animales y por ello está presente en el medio ambiente de forma natural en bajas concentraciones. En la atmósfera se genera a través de la quema de biomasa, actividades humanas, por medio de oxidación fotoquímica de los hidrocarburos en la atmósfera y por ozonólisis.

El proceso de formación de HCHO en la atmósfera se representa como un mecanismo de reacción en cadena como lo reporta Heckel [8]:



Donde M es un catalizador en la reacción. El HCHO es una molécula con $n = 6$ átomos, tiene $3n - 6 = 6$ diferentes modos vibracionales [26]. Sus principales bandas de absorción son encontradas cerca del rango espectral ultravioleta-visible ($260 - 360nm$) y son asociadas a transiciones electrónicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, y $n \rightarrow \pi^*$ (véase Figura 1.2) [31]. Las bandas a $326nm$, $330nm$, $339nm$, $343nm$ y $353nm$ (véase Figura 1.3) son transiciones vibracionales de baja energía que corresponden a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ alrededor de los $303nm$ [33]. Esta estructura ha sido utilizada en numerosos estudios atmosféricos para la determinación de concentraciones con DOAS [5, 28].

Dióxido de nitrógeno (NO_2)

La molécula de NO_2 tiene una banda de absorción continua por debajo de $200nm$ (con un máximo en $170nm$), un “sistema” de onda corta en la región ultravioleta con bandas a $235.0nm$ y $249.1nm$ (transiciones $B^2B_2 \leftarrow X^2A_1$) y un sistema extendido con absorciones desde el ultravioleta (sobre los $320nm$) hasta la región espectral en verde (transiciones $A^2B_1 \leftarrow X^2A_1$). Este sistema es responsable del color café del NO_2 ; este es usado para medidas DOAS de NO_2 en la atmósfera y permite promedios límites de detección en el orden de $10ppt$ en un recorrido óptico de $10km$ [26]. Hay numerosas medidas de secciones eficaces de absorción NO_2 (por ejemplo: Burrows et al., 1998; Voigt et al., 2002; Vandaele et al., 2003; Bogumil et al., 2003). La dependencia de la sección eficaz de absorción con la temperatura ha sido estudiado por Davidson et al. (1988), Burrows et al. (1998), Voigt et al. (2002) y Vandaele et al. (2003). Un punto considerado en la determinación de la sección eficaz de absorción de NO_2 es la formación de N_2O_4 en equilibrio con el NO_2 [13]:



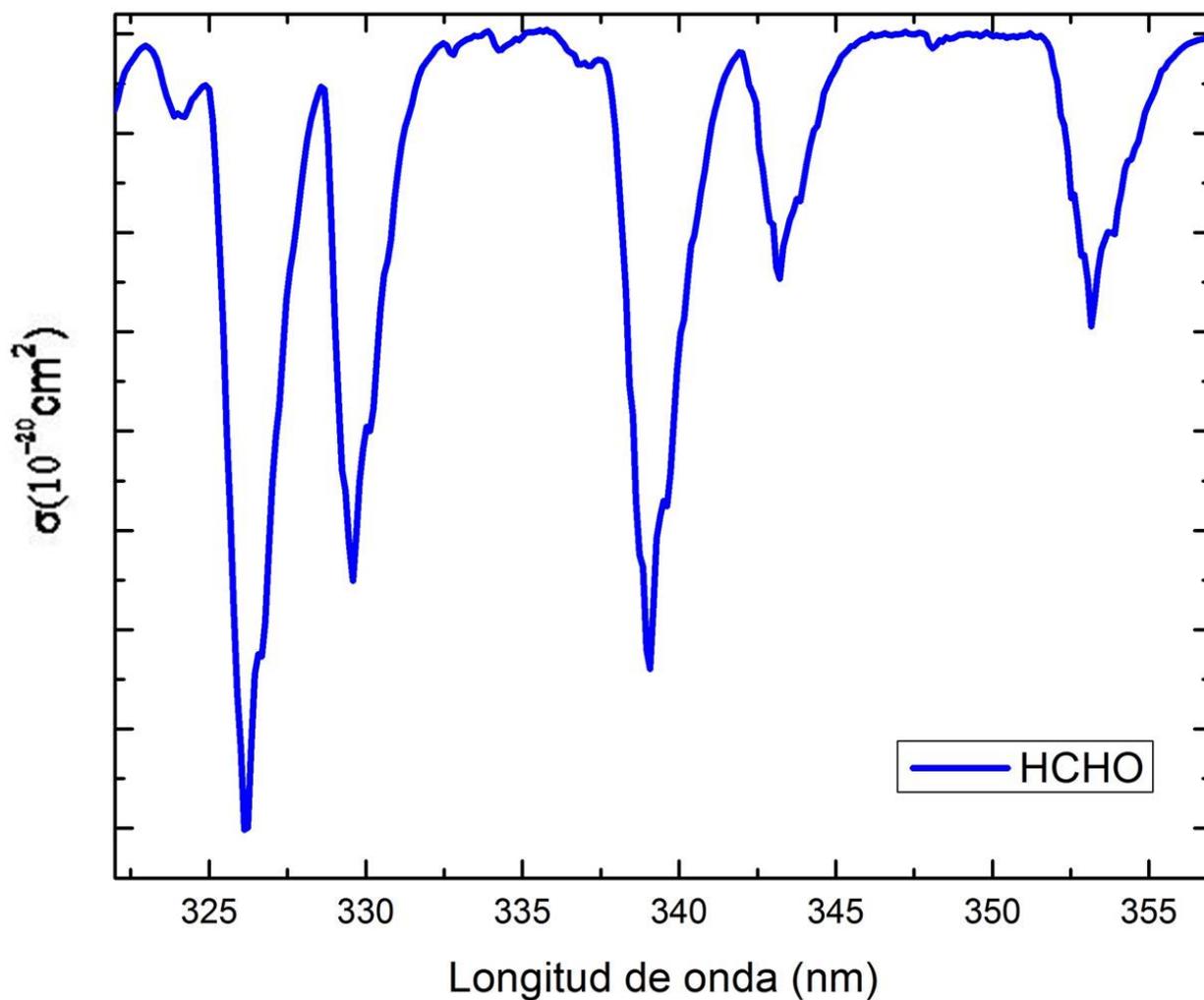


Figura 1.3: Bandas de absorción del HCHO en un rango espectral de 322nm a 357nm.

Mientras el N_2O_4 no es relevante para la atmósfera, pero una alta concentración es usada en el laboratorio para determinar la sección eficaz de absorción de NO_2 [26].

Ozono troposférico (O_3)

Aunque las bandas del Ozono son similares a las de dióxido de azufre (SO_2) en el ancho espectral (aunque es menor en orden de magnitud en un factor dos). El O_3 solo presenta bandas difusas. Hay cuatro sistema de bandas en la región espectral ultravioleta-visible [26]:

- El sistema de Hartley en la región desde 220nm hasta 300nm.

- El sistema de Huggins en la región desde 300nm hasta 374nm.
- El sistema de Chappuis en la región desde 550nm hasta 610nm.
- Además, hay un sistema adicional de transiciones en la región de 400nm a 1000nm [15, 16, 17].

Cuadro 1.2: Estados relevantes y algunas transiciones de la molécula de O_3 [26]

Estados electrónicos	Energía en $\lambda(nm)$	Estados vibracionales en $\lambda(nm)$			Transición desde el estado X^1A_1 hasta el estado base
		v_1	v_2	v_3	
D	303.03		33333.33		Hartley
C	351.53	15723.27	28490.02		Huggins
B^1B_1	601.50	9099.18			Chappuis
A^3B_1	10000.00		17636.68		
X^1A_1	0.00	9009.00	14184.39	9596.92	

El cuadro 1.4 resume los estados electrónicos más relevantes y algunas transiciones de O_3 .

Tetraoxígeno (O_4)

El $(O_2)_2$ tiene bandas de absorción en la región espectral ultravioleta-visible (360nm-630nm), éstas pertenecen a transiciones simultaneas entre dos estados base de la molécula y estados excitados de ambas moléculas de oxígeno como se resume en el cuadro 1.3. A longitudes de onda $[\lambda(nm)]$ grandes, ocurren solamente transiciones desde un estado excitado a un estado base y bajo condiciones atmosféricas en el que N_2 puede servir como pareja en las colisiones [26].

En las bandas de absorción investigadas por Wagner et al., 2002b [19], se encontró que existe un aumento en la absorción con la disminución de la temperatura que va desde $\approx 13\%$ en 477,3nm y 532,2nm, $\approx 20\%$ en 360,5nm y 577,2nm a $\approx 33\%$ en 380,2nm y 630,0nm. Por otra parte, la absorción de de O_4 (excepto para la banda a 380,2nm) resultó ser más grande que en las medidas a mayor temperatura.

Cuadro 1.3: Longitudes de onda y transiciones de las bandas de absorción O_4 en la región espectral ultravioleta-visible [26]

Longitud de onda (nm)	Estados finales de la transición (Desde el estado base) $^3 \Sigma_g^- + ^3 \Sigma_g^-$
343.4*	$^1 \Sigma_g^+ + ^1 \Sigma_g^+ (v = 2)$
360.5	$^1 \Sigma_g^+ + ^1 \Sigma_g^+ (v = 1)$
380.2	$^1 \Sigma_g^+ + ^1 \Sigma_g^+ (v = 0)$
446.7*	$^1 \Sigma_g^+ + ^1 \Delta_g (v = 1)$
477.3	$^1 \Sigma_g^+ + ^1 \Delta_g (v = 0)$
532.2	$^1 \Delta_g + ^1 \Delta_g (v = 2)$
577.2	$^1 \Delta_g + ^1 \Delta_g (v = 1)$
630.0	$^1 \Delta_g + ^1 \Delta_g (v = 0)$

Ácido nitroso (*HONO*)

El ácido nitroso (*HONO*) ejerce una influencia muy grande en la capacidad oxidante de la atmósfera, ya que está involucrado en el ciclo de reacción que da lugar a la formación de radicales OH. El ácido nitroso (*HONO*) representa una fuente de radicales en la fotólisis, en la obtención de OH y NO en longitudes de onda entre 300nm y 405nm. El *HONO* afecta a la capacidad oxidante de la atmósfera [55].

El *HONO* (HNO_2), tiene bandas de absorción en el rango espectral entre los 300nm a los 400nm. Este ha sido ampliamente estudiado aplicando la técnica DOAS [25, 8, 26].

Óxido de bromo (*BrO*)

Las bandas de absorción del *BrO* se encuentran en el rango espectral desde los 310nm hasta los 350nm con transiciones de $A(^2\Pi_3/2) \leftarrow X(^2\Pi_3/2)$ [26].

Dióxido de cloro (*OCIO*)

El *OCIO* tiene bandas de absorción en el rango desde los 300nm hasta los 400nm con transiciones $A^2A_2 \leftarrow X^2B_1$ [26].

1.2. Interacción de la radiación con la materia

Al incidir radiación electromagnética sobre cierto volumen de material se pueden observar tres fenómenos: fluorescencia, absorción y dispersión (veasé Figura 1.4). Esta última se divide en tres tipos, la dispersión Rayleigh ($\lambda \gg$ diámetro de la molécula que dispersa), Mie ($\lambda \approx$ diámetro de la molécula que dispersa) y Raman. Por su parte la fluorescencia es la emisión de luz generada debido a una recombinación luego de la excitación de un sistema molecular.

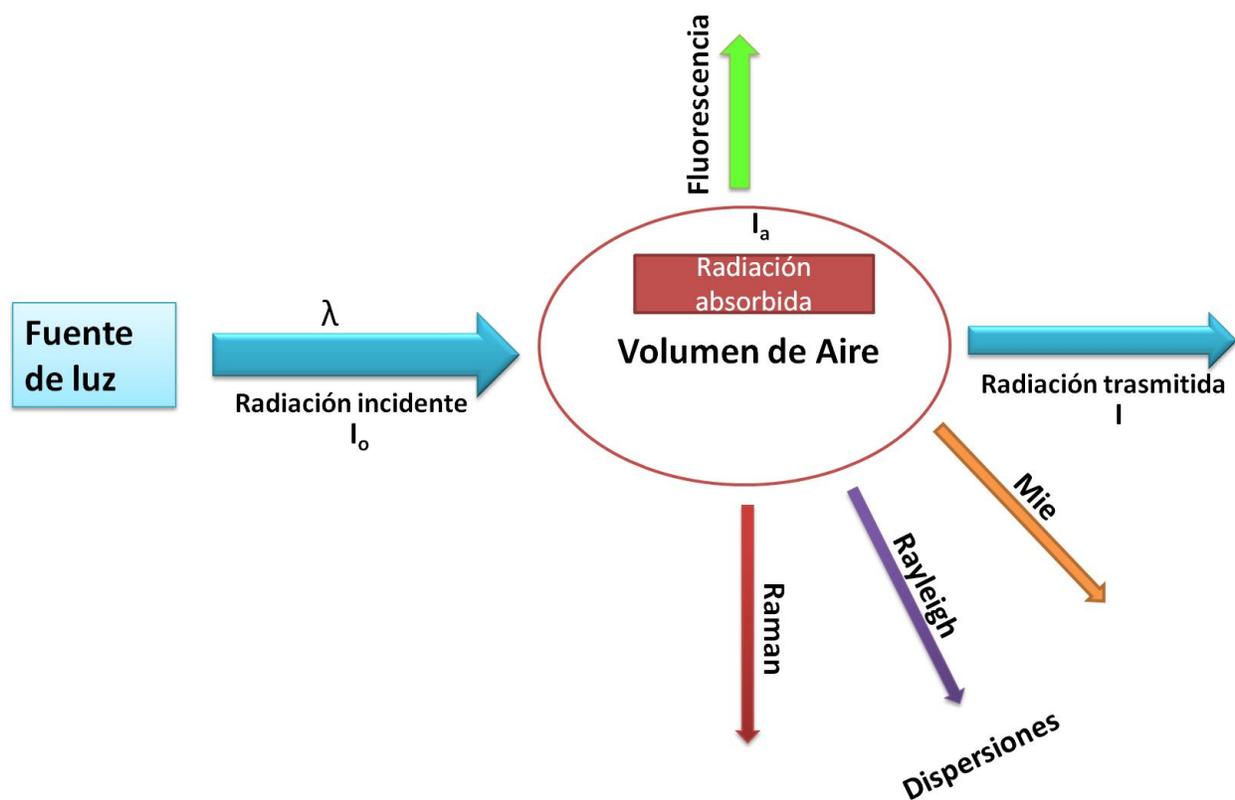


Figura 1.4: Esquema de procesos que se generan cuando interacciona la radiación con la materia: Fluorescencia, Absorción y Dispersión.

1.2.1. Absorción

La absorción de un fotón por una molécula, produce una transición electrónica. Cuando un electrón “salta” de un estado de menor energía E_1 , a otro estado de mayor energía E_2 (véase Figura 1.5). La molécula se encuentra en un estado excitado. Una forma de describir clásica-

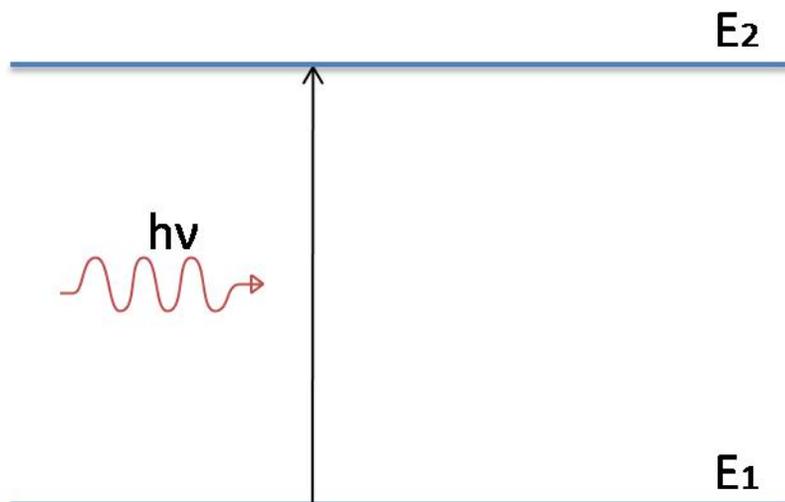


Figura 1.5: Esquema de proceso de absorción de un fotón por una molécula con dos estados energéticos, E_1 y E_2 .

mente el proceso de absorción, es la ley de Beer-Lambert (véase Figura 1.6) [26].

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)\rho s] \quad (1.2)$$

Donde $I(\lambda_0)$ representa la intensidad inicial, $I(\lambda)$ la intensidad después de atravesar la porción de materia, λ la longitud de onda, ρ la concentración uniforme del material, s el camino óptico recorrido o trayectoria y $\sigma(\lambda)$ representa la sección eficaz de absorción, la cual es característica de cada material.

Reescribiendo la ecuación 1.2, obtenemos que la concentración para un material uniforme y homogéneo viene dada por:

$$\rho = \frac{\ln(I_0/I)}{\sigma(\lambda)s} \quad (1.3)$$

La expresión,

$$D = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.4)$$

se conoce como densidad óptica o absorbancia de un material dado. La ecuación 1.4, es la base de la mayoría de aplicaciones de absorción en el laboratorio [26].

En la atmósfera la ecuación 1.2 debe incluir todos los procesos de absorción de todas las moléculas. Además describe los procesos de dispersión de la luz: Rayleigh, Mie y Raman. Ésta última dispersión está relacionada directamente con el efecto Ring. Las dispersiones Rayleigh, Mie y Raman se describen en la siguiente sección. Entonces, la ecuación 1.2 se puede reescribir

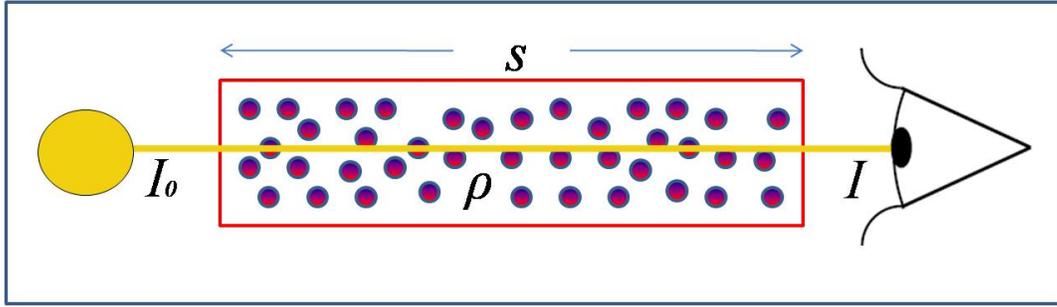


Figura 1.6: Esquema que describe la ley de Beer-Lambert. La intensidad después de atravesar la muestra es recolectada por un detector.

de la siguiente forma,

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left[- \int ds \sum_i \rho_i(s)\sigma_i(\lambda, s) + \rho_{Ray}(s)\sigma_{Ray}(\lambda, s) + \rho_{Mie}(s)\sigma_{Mie}(\lambda, s) + \rho_{Ring}(s)\sigma_{Ring}(\lambda, s)\right] \quad (1.5)$$

donde, i representa el número de partículas absorbentes en el aire.

1.2.2. Espectroscopia óptica de absorción diferencial (DOAS)

DOAS fue utilizada por primera vez en 1979 por U. Platt y D. Perner [24, 25, 26]. Ha sido aplicada frecuentemente para la medida de gases traza en la tropósfera y estratósfera [25]. Esta técnica permite determinar las concentraciones de gases traza con bandas de absorción muy estrechas en el UV y en el visible [24]. Con este método se analiza la intensidad de las bandas de absorción utilizando la ley de Beer-Lambert que fue descrita en la sección anterior. Partiendo de la ecuación 1.5 y no tomando en cuenta la dependencia de la sección eficaz con la distancia (ds) se puede intercambiar el signo integral con el de suma y se puede definir la densidad de columna oblicua (SCD : *Slant Column Density*), S_i , de la siguiente forma:

$$S_i = \int \rho_i(s) ds \quad (1.6)$$

La sección eficaz puede descomponerse ahora en una componente que varía muy lentamente con la longitud de onda, σ_i^0 , y otra componente, σ_i' , que muestra una variación rápida con la longitud de onda (véase Figura 1.7) [34].

$$\sigma_i = \sigma_i' + \sigma_i^0 \quad (1.7)$$

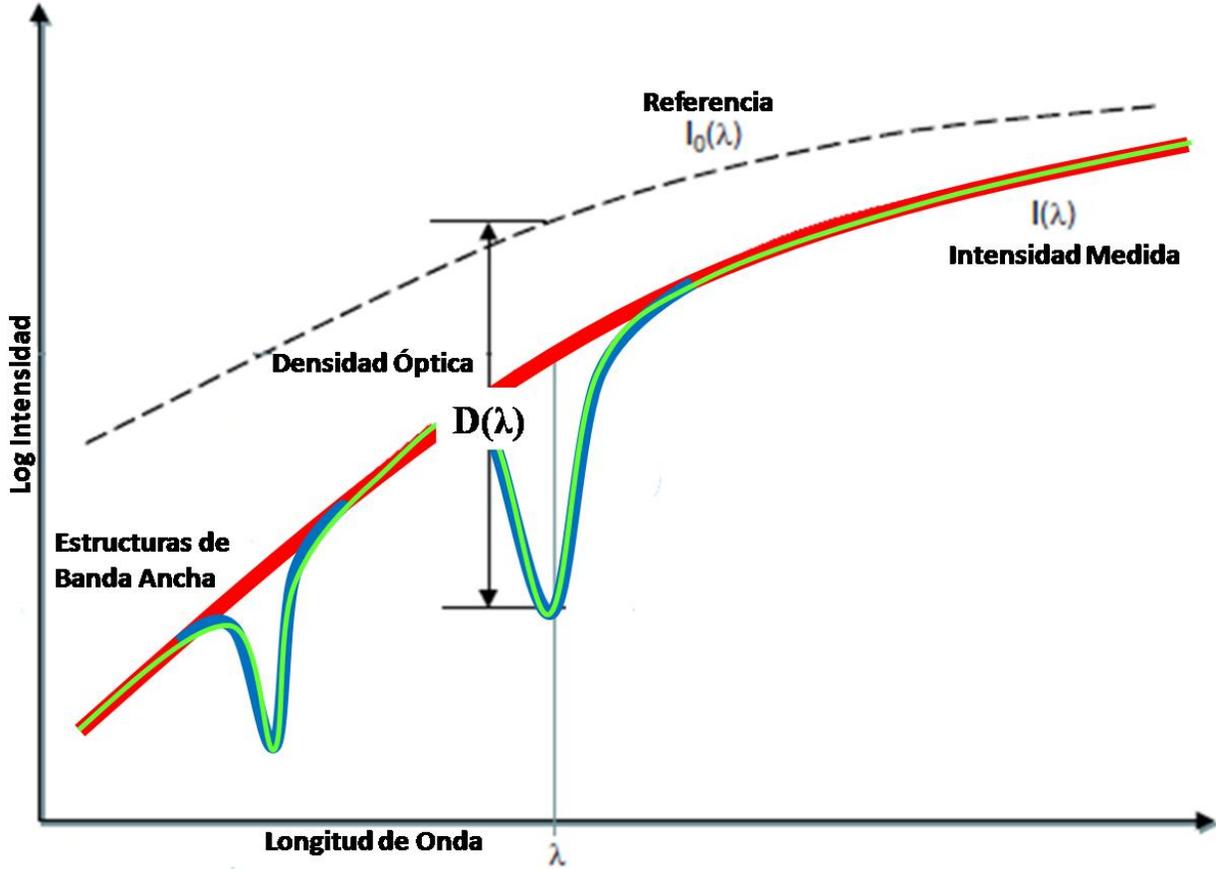


Figura 1.7: Espectro de absorción medido, la línea roja representa la banda de absorción monótona del espectro y los picos azules representan las variaciones rápidas de absorción. Modificada de [35]

La variación rápida σ_i^1 está representada por las bandas estrechas de absorción de los gases traza, mientras que σ_i^0 incluye la variación monótona del espectro de absorción.

La sección eficaz σ_i^0 junto a las dispersión Rayleigh ($\sigma_{Ray} \sim \lambda^{-4}$), Mie ($\sigma_{Mie} \sim \lambda^{-k}$, $0 \leq k \leq 2$) y el efecto Ring, pueden agruparse conjuntamente en un polinomio proporcional a λ^p , debido a la variación lenta que presentan con la longitud de onda. Con estas consideraciones se obtiene:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \sum_i \sigma_i^1(\lambda) S_i - \sum_p a^p \lambda^p \right] \quad (1.8)$$

Si se conoce $I(\lambda)$, $I_0(\lambda)$, y la sección eficaz de absorción se puede determinar S_i mediante un proceso matemático de ajuste no lineal de mínimos cuadrados. La sección eficaz de absorción del gas contaminante se puede obtener en la literatura o se puede medir en un laboratorio de espectroscopia óptica/láser. Por otra parte, en la práctica, un espectro tomado al mediodía

y con un ángulo ϑ (conocido como “solar zenith angle”) tendiendo a cero grados respecto al cénit se utiliza como espectro de referencia, $I_0^{M,Z}(\lambda)$. Utilizando este espectro la ecuación 1.8 se convierte en:

$$I(\lambda) = I_0^{M,Z}(\lambda) \exp \left[- \sum_i \sigma_i(\lambda) (S_i - S_i^{M,Z}) - \sum_p a^p \lambda^p \right] \quad (1.9)$$

De esta manera se puede calcular la diferencia entre la densidad de columna oblicua (dSCD) entre los dos espectros, lo que nos proporciona la concentración por longitud.

1.3. Transferencia radiativa en la atmósfera

La transferencia radiativa en la atmósfera describe todos los procesos que influyen en la propagación de la radiación en un medio absorbente y dispersor como la atmósfera. La comprensión de estos procesos es el requisito para la interpretación de las medidas con DOAS pasivo. Como se describió en la sección anterior, del análisis DOAS se obtiene como resultado la dSCD, esta depende del recorrido óptico (o camino óptico recorrido) de la luz s al atravesar la capa absorbente. La absorción por los gases traza y las dispersiones, como por ejemplo, sobre las moléculas de aire y partículas de aerosol, estas alteran el recorrido óptico de la luz y contribuyen en la medida de la absorción. Por tanto, es necesario convertir la dSCD independiente del recorrido óptico de la luz, para esto es necesario introducir un factor, que es llamado factor de masa de aire AMF (“AMF: Air Mass Factor”). El AMF cuantifica todos los procesos antes mencionados y se describe mediante la teoría de transferencia radiativa.

Para una mejor comprensión esta sección se inicia, con una revisión sobre la teoría de transferencia radiativa, antes de describir con más detalle los procesos de interacción de la radiación con la materia.

1.3.1. Teoría de transferencia radiativa

La propagación de la radiación en la atmósfera es un proceso complejo. Es dominado por los procesos de interacción de la radiación con la materia:

- Absorción, por ejemplo, los gases traza remueven los fotones de la atmósfera y convierte su energía en algún otro tipo de energía como el calor.

- Dispersión elástica, por ejemplo, las dispersiones Rayleigh y Mie.
- Dispersión inelástica, por ejemplo, la dispersión Raman, cambia la dirección de los fotones y su energía.
- Emisión térmica de moléculas y aerosoles.

Estos procesos son expresados en la ecuación de transporte radiativo (“RTE:Radiative Transport Equation”). Comprender la RTE implica tener conocimiento en algunas cantidades radiométricas básica. La RTE describe los cambios en la intensidad $I(\lambda)$ cuando pasa en la atmósfera. Esta intensidad puede ser medida con alguna configuración DOAS en una ubicación dada. Cuando aplicamos la RTE en el rango espectral ultravioleta-visible, como se hace en este trabajo, la emisión termina puede ser despreciado y la RTE es dada por [25, 28]:

$$\frac{dI(\lambda)}{ds} = -I(\lambda)\varepsilon(\lambda) + \varepsilon(\lambda)B(\lambda) \quad (1.10)$$

El lado izquierdo de la ecuación es el cambio de la radiación sobre el camino óptico recorrido s . El primer termino del lado derecho describe la atenuación de la radiación debido a la absorción y la dispersión. Donde ε es el coeficiente de extinción, este es la suma de los coeficientes de absorción y dispersión. El segundo termino representa la ganancia por dispersión donde B es la función de la fuente de dispersión. Esta ecuación solo puede ser resuelta cuando las coordenadas de un sistema son definidas [28].

1.3.2. Dispersión Rayleigh

La dispersión Rayleigh denota la dispersión elástica de la luz por las moléculas en la atmósfera, las cuales son pequeñas en comparación a la longitud de onda de la luz dispersada (por ejemplo, moléculas de aire). Los procesos físicos pueden ser descritos por la luz incidente que induce un dipolo oscilante en una molécula de aire polarizada. La intensidad relativa de la luz dispersa es dada por la función de fase de dispersión. La dependencia de la sección eficaz de dispersión Rayleigh con la longitud de onda es muy fuerte y fue derivada por primera vez por Lord Rayleigh [25].

$$\sigma_R \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad (1.11)$$

1.3.3. Dispersión Raman

La dispersión inelástica de los fotones por las moléculas de aire se conoce como dispersión Raman. Esto puede ser descrito como la interacción de la luz con una molécula de aire que cambia su estado de excitación durante un proceso de dispersión. Cualquiera de los fotones transfiere parte de su energía a la molécula (línea de Stokes) o pierde su energía la molécula (línea Anti-Stokes)[25]. El término de dispersión Raman rotacional (DRR) es usado, si es afectada por la excitación rotacional y si el estado cambia a un estado vibracional, es usado el término dispersión Raman rotacional-vibracional (DRVR). Solamente valores discretos de energía dada por la diferencia entre los niveles de excitación discretos, pueden ser transferido entre fotón y molécula. La DRVR es un orden de magnitud menor que la DRR, entonces solamente la DRR es considerada para el cálculo del efecto Ring[25].

1.3.4. Dispersión Mie

La dispersión Mie ocurre cuando la luz es dispersada por una partícula dispersora, la cual es comparable o mayor en tamaño que la longitud de onda de la luz incidente. En la atmósfera comúnmente son aerosoles. Sus rangos de tamaños son alrededor de $0,01 - 10\mu m$ de diámetro, esto explica los efectos de interferencia con la luz. Sobre los continentes las concentraciones promedio de los aerosoles están en el rango de 10^3 (áreas rurales) a 10^5 (áreas urbanas contaminadas) $mol.cm^{-3}$, sobre los océanos van desde 10^2 a 10^3 . En otros casos la concentraciones decrecen con la altura [25]. Existe una amplia variedad de aerosoles de diferente tamaño y forma, el cálculo se puede realizar utilizando la función de fase de dispersión. Este problema puede ser abordado con la teoría Mie, la cual incluye un número de modelos numéricos para calcular la función de dispersión de fase y los coeficientes de extinción para ciertos tipos de aerosoles y distribución de tamaño de partículas dadas[25]. En general las partículas son asumidas como esféricas. La función de dispersión de fase, determina la dirección de dispersión de la luz, depende en general de la razón entre el radio de la partícula y la longitud de onda de la luz dispersada. La diferencia más importante con la dispersión Rayleigh es la débil dependencia con la longitud de onda [25].

$$\sigma_M \propto \frac{1}{\lambda^\alpha} \quad (1.12)$$

Donde α es el exponente de Ångström. Para partículas pequeñas tiene valores grandes α . Para partículas grandes α decrece. Una distribución normal de partículas en la atmósfera tienen un valor característico de $\alpha \approx 1,3$ [25].

1.3.5. Extinción por los aerosoles

Los aerosoles son importante por varias razones en la física y química atmosférica. Éstos en particular tienen efectos en el cambio de la tasa de radiación en la atmósfera [29]. La influencia de los aerosoles en la tasa de radiación en la tierra y en la química atmosférica es compleja, especialmente dependiendo de su composición química, tamaño de distribución y forma de las partículas de aerosoles, los aerosoles no solo dispersan, también absorben luz. Por tanto, debido a su función de dispersión de fase, estos pueden ser caracterizados por un coeficiente de extinción de absorción y uno de dispersión por el albedo. El coeficiente de extinción es una medida de la probabilidad de que la luz se extinga debido a una absorción y una dispersión, mientras la simple dispersión por el albedo representa la fracción de extinción causada por la dispersión [25]. En la práctica, los efectos totales de la extinción por los aerosoles pueden ser notados por una reducción en la visibilidad, esto puede permitir una reducción en la absorción de O_4 [29]. El incremento en múltiples dispersiones, especialmente en el caso de grandes nubosidades, podría en general conducir también a un incremento simultaneo de la absorción de O_4 [29].

1.3.6. Factor de masa de aire (AMF)

El factor de masa de aire, A , conocido también como AMF se utiliza para definir la densidad de columna vertical, V . Esta definición es necesaria debido a que la densidad de columna oblicua, S_i , que se mide, involucra fotones que han podido recorrer diferentes caminos en la atmósfera, lo que significa que S_i solo puede representar el recorrido más probable definido por la estadística del conjunto de fotones registrado por el detector [36]. La densidad de columna vertical, V , se define como la concentración, $c(z)$, del gas contaminante integrado a lo largo del recorrido vertical a través de la atmósfera (véase Figura 1.8) [36]:

$$V = \int c(z)dz \quad (1.13)$$

La densidad de columna vertical solamente depende del perfil del gas traza y es independiente de la dirección de observación [36]. El factor A se define entonces como la razón entre la densidad de columna oblicua y la densidad de columna vertical:

$$A(\lambda, \vartheta, \theta, \phi) = \frac{S(\lambda, \vartheta, \theta, \phi)}{V} \quad (1.14)$$

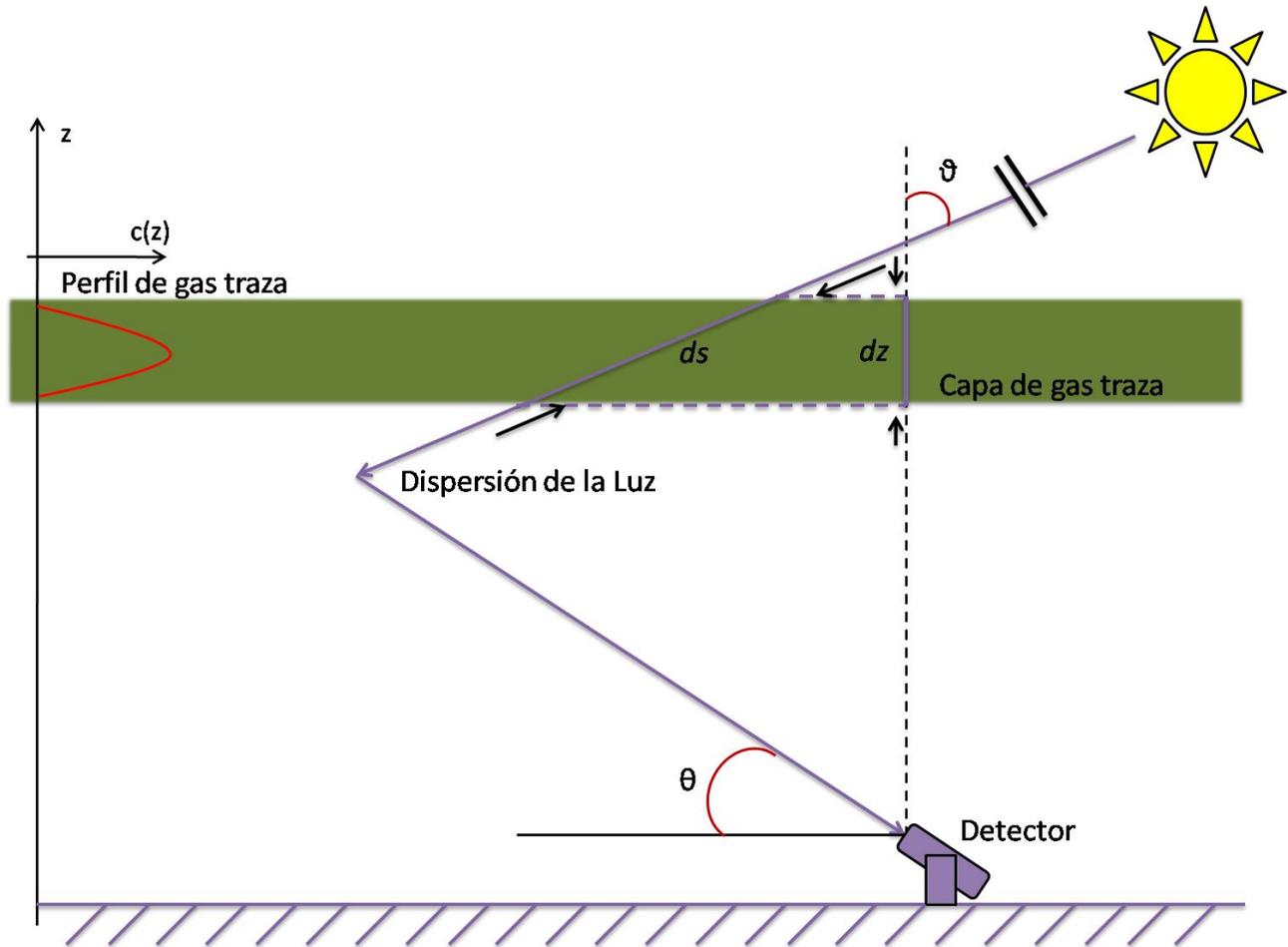


Figura 1.8: Representación esquemática de la técnica DOAS utilizando el Sol como fuente de luz. La luz entra en la atmósfera con un ángulo ϑ respecto a la dirección vertical y es dispersada hacia la dirección de observación definida por el ángulo de elevación θ . La densidad de columna oblicua (a lo largo de ds), S_i , es mayor que la densidad de columna vertical (a lo largo de dz), V . La figura representa la situación para una capa de gas traza en la estratósfera, donde uno de los posibles perfiles de comportamiento de los gases traza puede ser como la línea roja que se muestra en el esquema.

Donde ϑ es el ángulo respecto a la vertical, θ el ángulo de elevación y ϕ el ángulo azimutal. El factor A depende de la transferencia radiativa en la atmósfera y viene determinado por el perfil del gas traza, presión, temperatura, perfiles de ozono y aerosoles, así como también por las nubes, el albedo, etc.[36]. Para el análisis e interpretación de medidas hechas con DOAS usando la luz solar dispersada, el cálculo del factor de masa de aire es importante.

El factor de masa de aire para $\vartheta \gtrsim 70^\circ$, es decir ángulos de elevación que sean mayores $\theta \approx 20^\circ$.

Viene dado por la siguiente expresión [36, 25]:

$$A(\vartheta) = \frac{S_i(\vartheta)}{V_i} = \frac{1}{\cos(\vartheta)} \quad (1.15)$$

La ecuación 1.15 es una muy buena aproximación del factor de masa de aire para medidas de gases en la estratósfera [36, 25].

1.4. Antecedentes y estado del conocimiento

La técnica DOAS se ha aplicado en muchas partes del mundo en estudios sobre calidad del aire [5, 7, 23, 24, 25]. Éstos se realizaron utilizando diferentes configuraciones DOAS, los resultados de estas investigaciones muestran altos niveles de contaminación atmosférica en ciudades muy pobladas. Estos niveles están relacionados con tráfico vehicular, emisión de gases por la industria o reacciones fotoquímicas en la atmósfera [5, 7, 23, 24, 25]. Como por ejemplo el presentado por Heckel y colaboradores [5]. Éste describe el comportamiento de niveles de HCHO y su relación con los niveles de O_4 en el Valle del Po, Italia (véase Figura 1.9).

Por otra parte, investigaciones de calidad del aire en San Salvador han sido pocas y no se tiene conocimiento de estudios realizados utilizando la técnica DOAS. De estas se pueden mencionar los estudios efectuados por el Laboratorio de Calidad Integral de FUSADES (Fundación Salvadoreña para El Desarrollo Económico y Social) bajo contrato con el Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Los estudios se realizaron en los años 2004, 2005 y 2006 en puntos ubicados en las cercanías del Hospital de Maternidad, Soyapango, Santa Elena y Colonia Escalón [2, 3, 4]. Se encontraron valores de concentración de Partículas Totales Suspendidas (*TPS*), Partículas Menores a $10\mu m$ (*PM₁₀*), Ozono (*O₃*) y Dióxido de Nitrógeno (*NO₂*) mayores a los valores guía establecido por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (*EPA*), la Organización Mundial para la Salud (*OMS*) y la normativa de calidad del aire de El Salvador. Partes de estos resultados se muestran en la Figura 1.10. Los niveles de contaminación atmosféricos son atribuidos al tráfico vehicular [2, 3, 4].

Otro estudio realizado en la zona urbana de San Salvador por Coello y colaboradores [20], muestra valores de compuestos Orgánicos Volátiles (*VOCs*) que están claramente por encima de los observados en ciudades de Estados Unidos de América e incluso algunos son superiores a los valores límite permitidos establecidos por la Directiva 2000/69/CE de la Unión Europea [20]. Estos valores se muestran en el Cuadro 1.4.

Por otra parte las grandes concentraciones de *O₃* y *NO_x* encontradas en estos estudios realizados muestran la posibilidad de altas concentraciones de HCHO en San Salvador.

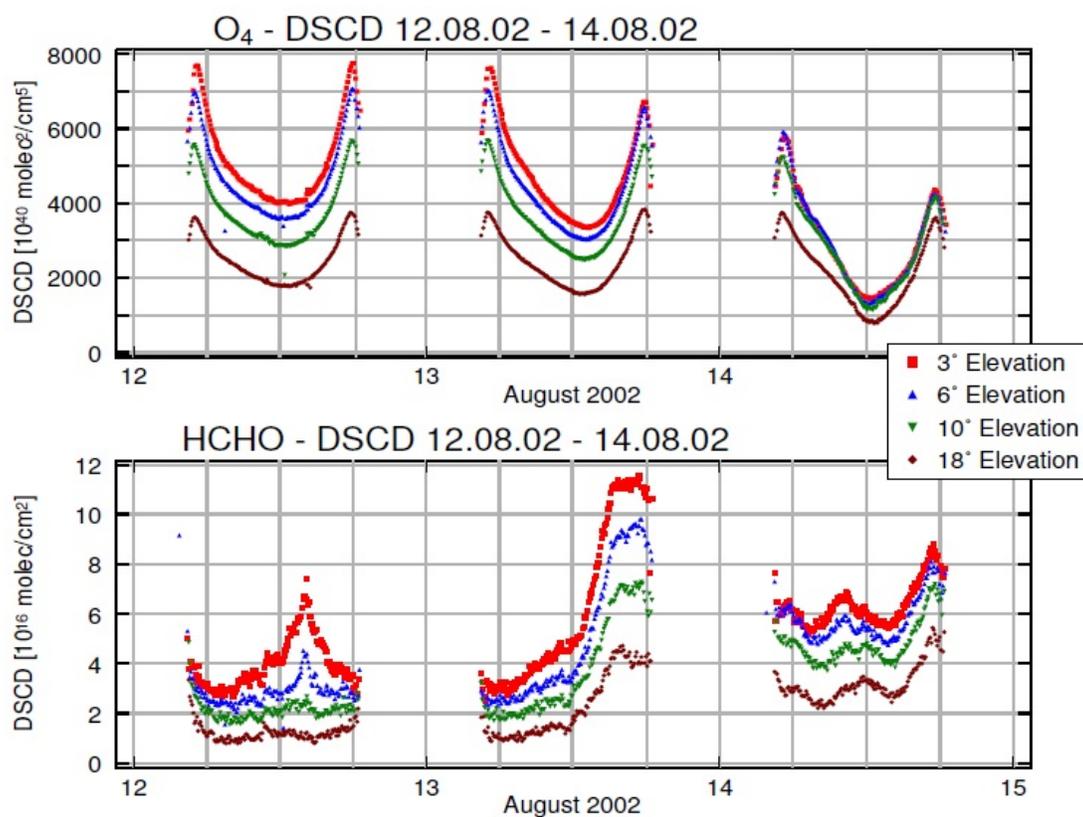


Figura 1.9: Series temporales de dSCD para HCHO y O₄ durante los días 12, 13 y 14 de agosto de 2002. Tomada de [5].

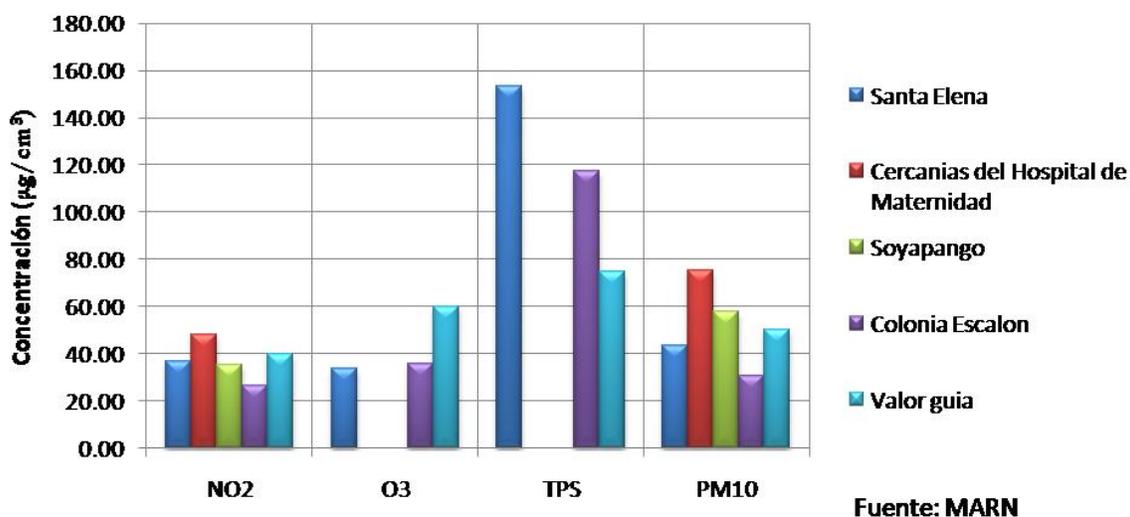


Figura 1.10: Gráfica de promedios anuales para el año 2006 de NO₂, O₃, TPS y PM₁₀, en cuatro puntos de la zona metropolitana de San Salvador, estos resultados son comparados con los valores guías establecidos por OMS, la EPA y la normativa de calidad del aire de El Salvador.

Cuadro 1.4: Concentraciones de algunos Compuestos Orgánicos Volátiles medidos en zona metropolitana de San Salvador en el año 2004 por Coello y colaboradores [20].

VOCs	Concentración (ppm)
Benceno	3.27
Tolueno	28.7
Etilbenceno	1.76
Xilenos	2.8

Capítulo 2

Experimento

Para la determinación de los niveles de contaminación en la atmósfera se encuentran en la actualidad una variedad de técnicas. El presente trabajo se realizó utilizando la técnica DOAS. Ésta puede aplicarse en una gran variedad de configuraciones experimentales que pueden agruparse en DOAS activo y DOAS pasivo [34].

■ DOAS activo

Se denomina DOAS activo cuando en el arreglo experimental se utiliza una fuente de luz artificial como se muestra en la Figura 2.1A. Varios diseños experimentales han sido publicados en los últimos años. Entre estos se puede destacar el presentado por Platt y colaboradores en los años 80 [39]. Éste consiste en una fuente de luz diseñada para emitir un haz de baja divergencia. Después que el haz atraviesa una distancia entre 100m y 10km es colectada por un telescopio y dispersada por la red de difracción de un espectrómetro. La señal es proyectada en el plano focal del espectrómetro y es registrada en un detector como lo describe Balin en su tesis de maestría [39]. Un montaje un poco más avanzado fue publicado por Axelsson y colaboradores [40]. Éste utiliza un telescopio (transmisor y receptor a la vez) al que se le acopla una fuente de luz y un arreglo de retroreflectores para enviar y recibir la luz a recorrer un camino óptico dado.

En general, la mayoría de montajes que utilizan el DOAS activo varían solamente en algunos de los componentes dependiendo de su aplicación. Los cambios se dan principalmente en el diseño óptico que se usa, como por ejemplo en la configuración del telescopio, retroreflectores, fuentes de luz y detectores.

■ DOAS pasivo

Esta configuración utiliza una fuente de luz natural como por ejemplo el Sol. Consiste en

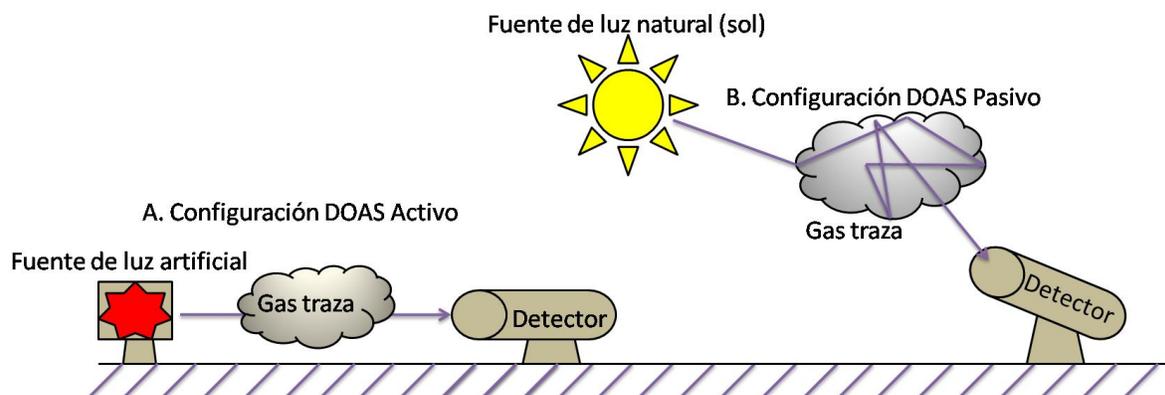


Figura 2.1: DOAS puede aplicarse en diferentes configuraciones, usando lámparas artificiales (A), como también fuentes de luz naturales (B). Tanto la concentración del gas traza, la densidad de la columna oblicua del gas traza y el camino óptico recorrido pueden ser determinados.

observar la luz solar que es dispersada en la atmósfera. Un posible arreglo experimental se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1B. Esta configuración incluye otro arreglo experimental conocido como DOAS multi-ejes o MAX-DOAS (“Multi Axis-DOAS”). Éste representa un avance significativo respecto al DOAS pasivo tradicional como se ha verificado en otros trabajos [24, 25, 43].

En esta investigación se ha utilizado DOAS multi-ejes para la medición de gases traza en la tropósfera.

2.1. DOAS multi-ejes (MAX – DOAS)

La técnica DOAS multi-ejes consiste en la observación de la luz dispersada a diferentes ángulos de elevación (véase Figura 2.2). Ésta es altamente sensible a las especies que absorben en los kilómetros más bajos de la atmósfera, debido a que la luz dispersada realiza un mayor recorrido óptico para ángulos de elevación bajos [25, 36, 44]. Esto hace que los fotones recorran un mayor camino óptico en la tropósfera como se observa esquemáticamente en la Figura 2.2. La Figura 2.3 muestra un esquema del montaje experimental que se utilizó en este trabajo. La luz solar es colectada por el telescopio que está conectado por medio de una fibra óptica al espectrógrafo, la señal es convertida a digital por medio de un convertidor analógico-digital. Ésta es transmitida por una conexión USB a una computadora, donde los datos obtenidos son analizados.

DOAS multi-ejes debe cumplir ciertos requerimientos técnicos, como por ejemplo, una sufi-

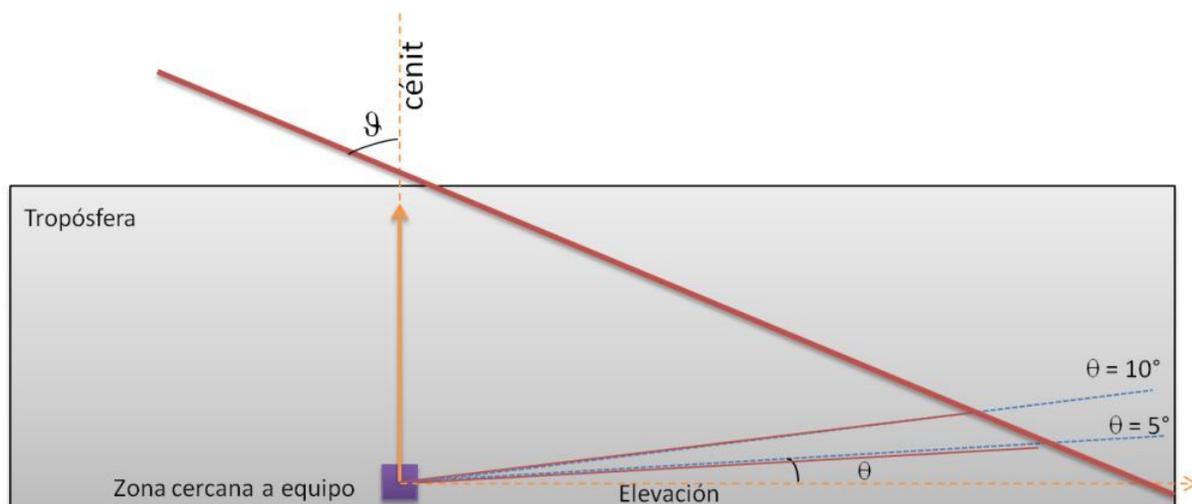


Figura 2.2: Medidas DOAS a diferente ángulo de elevación. Arreglo experimental DOAS multi-ejes.

ciente resolución espectral para poder resolver todas las bandas de absorción de interés, un campo de visión del telescopio suficientemente pequeño para evitar saturaciones en el detector. Por otro parte, el instrumento debe permitir tomar medidas a diferentes direcciones de observación (ángulos de elevación) para obtener información espacial de los gases traza en la tropósfera. Algunos detalles técnicos de los componentes del montaje experimental se describen a continuación.

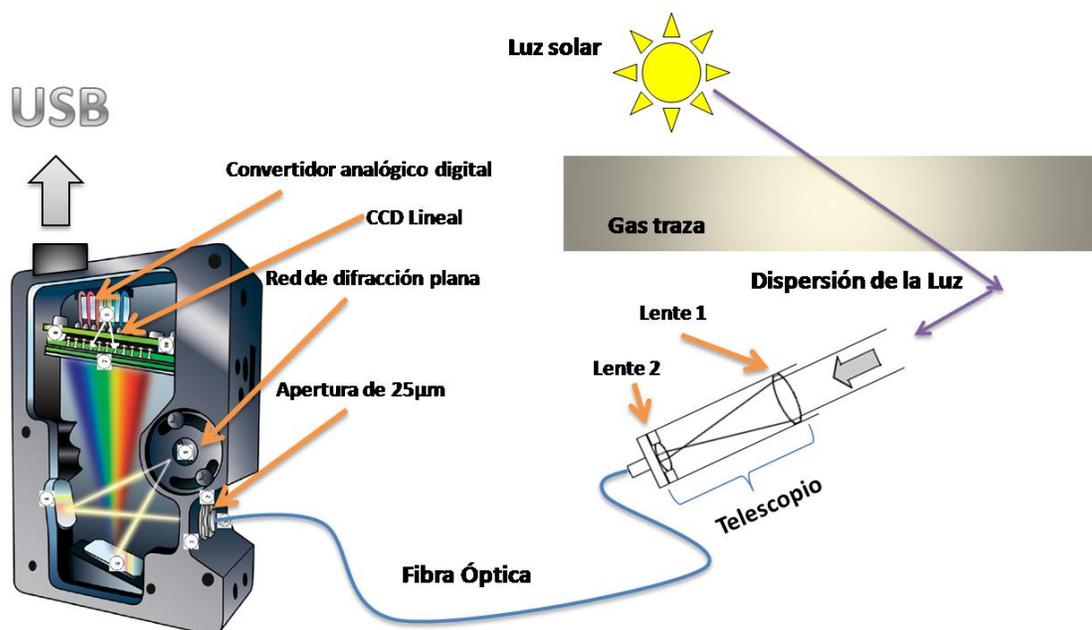


Figura 2.3: Esquema de arreglo experimental DOAS multi-ejes. Componentes: Espectrógrafo, fibra óptica y telescopio.

2.1.1. Telescopio

El telescopio utilizado fue fabricado con un diseño propio (véase Figura 2.4). La óptica que lo compone consiste de dos lentes. La primera lente define el campo de visión del telescopio, mientras la segunda actúa como una lente de campo y desacopla la imagen del cielo que viene de la entrada del telescopio. Esto elimina el riesgo de que una falta de uniformidad en la iluminación del campo de visión del telescopio (causada por diferentes nubosidades) se transfiera a los elementos del detector [45]. Un filtro pasa banda (*U340* de la firma Edmund Optics que deja pasar la luz de $260nm$ a $390nm$) es utilizado para delimitar la región espectral de interés y reducir la intensidad de luz sobre el detector. La transmisión de este filtro se muestra en la Figura 2.5. Utilizando una máscara, que reduce el diámetro efectivo de la primera lente, se obtiene un campo de visión de aproximadamente $1,5^\circ$. La luz es transferida del telescopio al espectrógrafo por medio de una fibra óptica de poliamida con longitud de $2m$ y un diámetro de $400\mu m$. El espectro de atenuación de la fibra se muestra en la Figura 2.6.

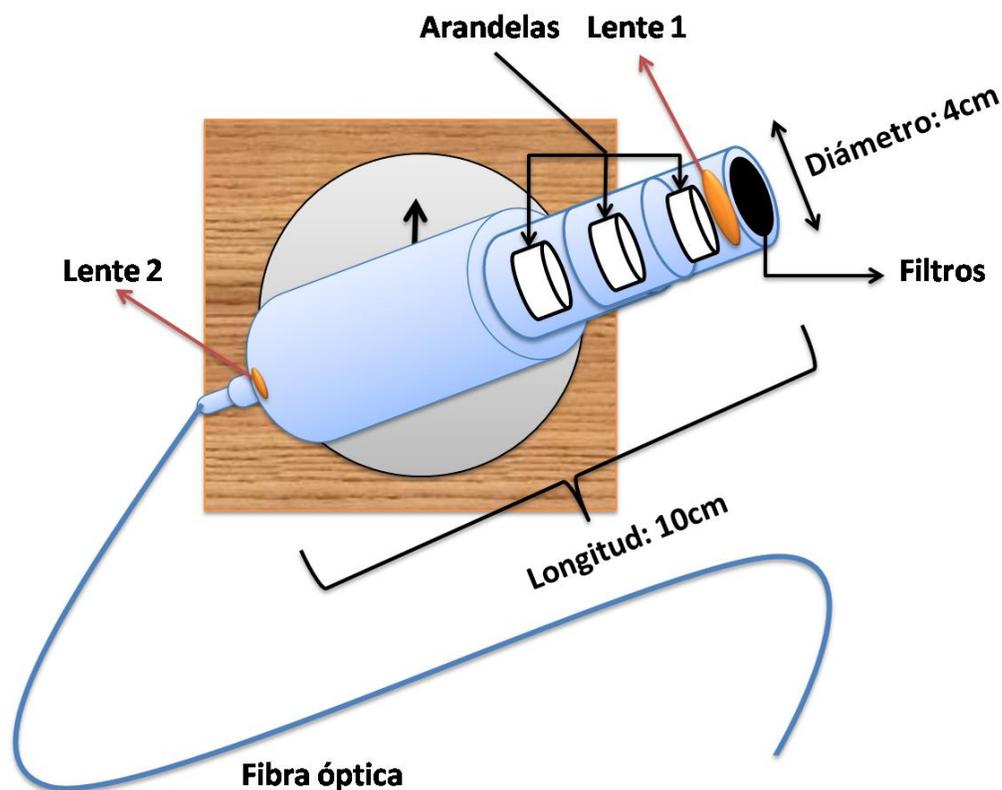


Figura 2.4: Esquema de telescopio utilizado para las medidas DOAS multi-ejes con sus respectivos componentes ópticos.

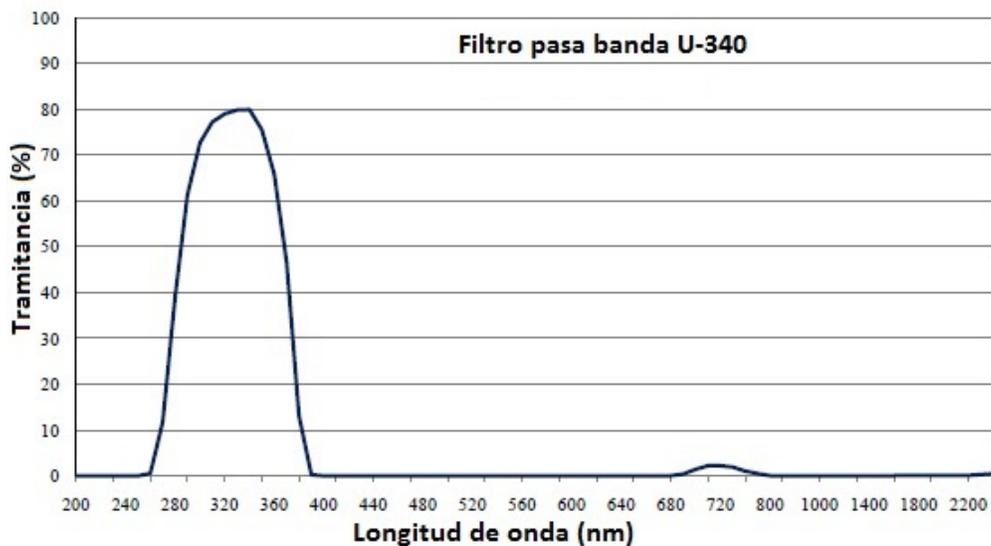


Figura 2.5: Espectro de transmisión del filtro U340. Tomada de [56].

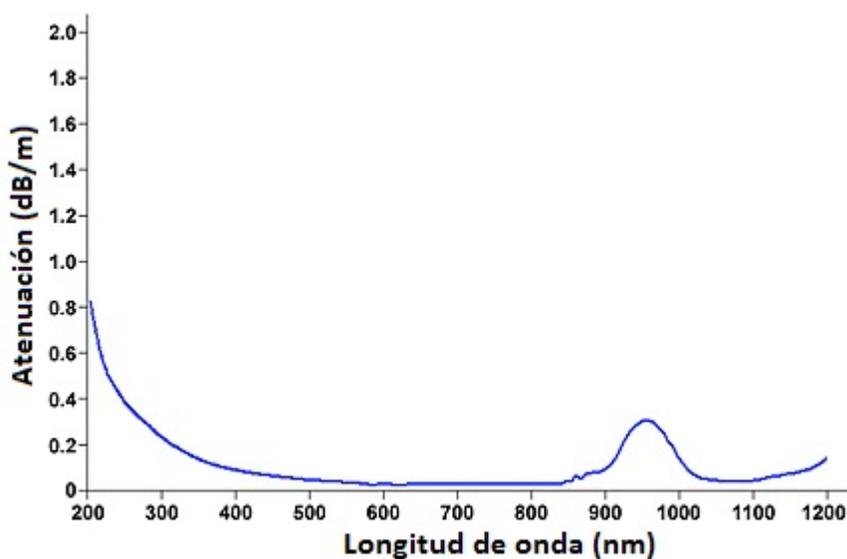


Figura 2.6: Espectro de atenuación de la fibra óptica. Tomada de [57]

2.1.2. Espectrógrafo

El espectrógrafo utilizado es el USB4000 de la firma OceanOptics (véase Figura 2.7). Éste utiliza una configuración Czerny-Tuner con una distancia focal de 42mm (“input”) y 68mm (“output”) [46]. Tiene una red de difracción plana de mayor eficiencia entre 300 y 400nm , lo cual combinado con una apertura de $50\mu\text{m}$, dan una resolución espectral de $\sim 1,5\text{nm}$ en el

rango de $200 - 850\text{nm}$. Una lente cilíndrica plana convexa es utilizada para reducir la imagen al tamaño de la apertura del detector. El detector opera a temperatura ambiente y tiene una CCD lineal (Toshiba TCD1304AP de silicio) de 3648 fotodiodos [46]. El tamaño de cada elemento es $8\mu\text{m}$ (ancho) x $200\mu\text{m}$ (largo). En la Figura 2.8 se muestra la respuesta espectral del detector CCD. El espectrógrafo se controló utilizando el software DOASIS desarrollado por la universidad de Heidelberg [35].

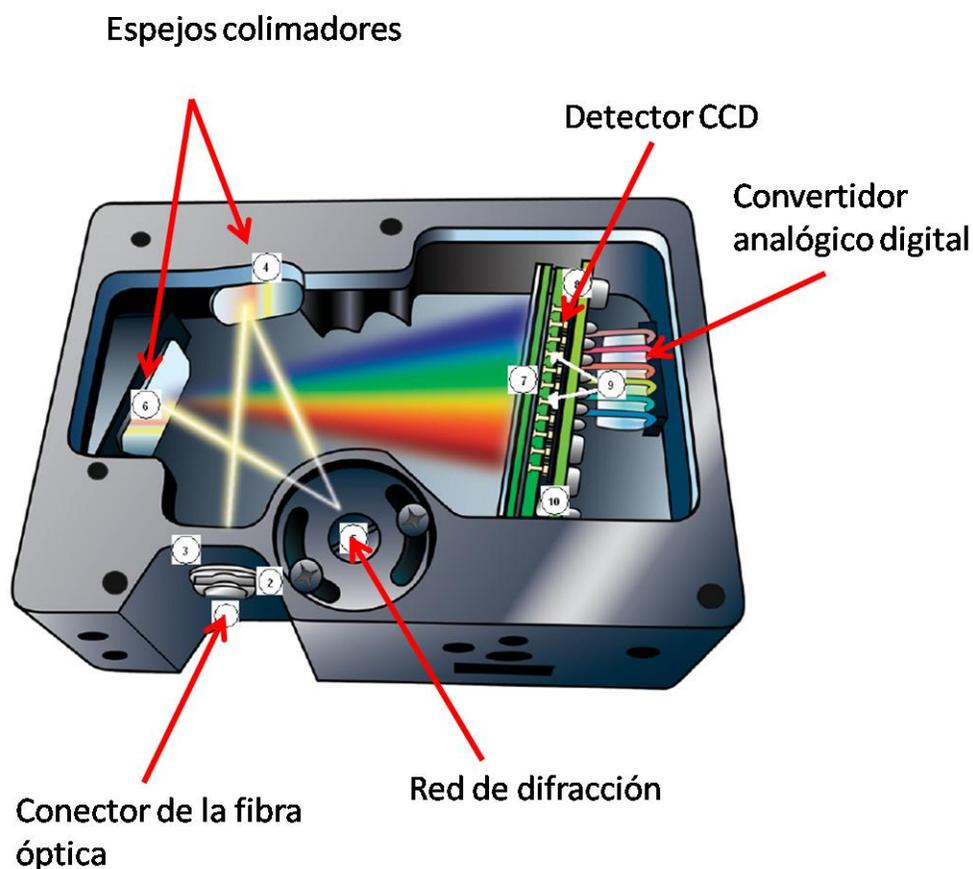


Figura 2.7: Principales componentes del Espectrógrafo USB4000 de la firma OceanOptics. Tomada de [46]

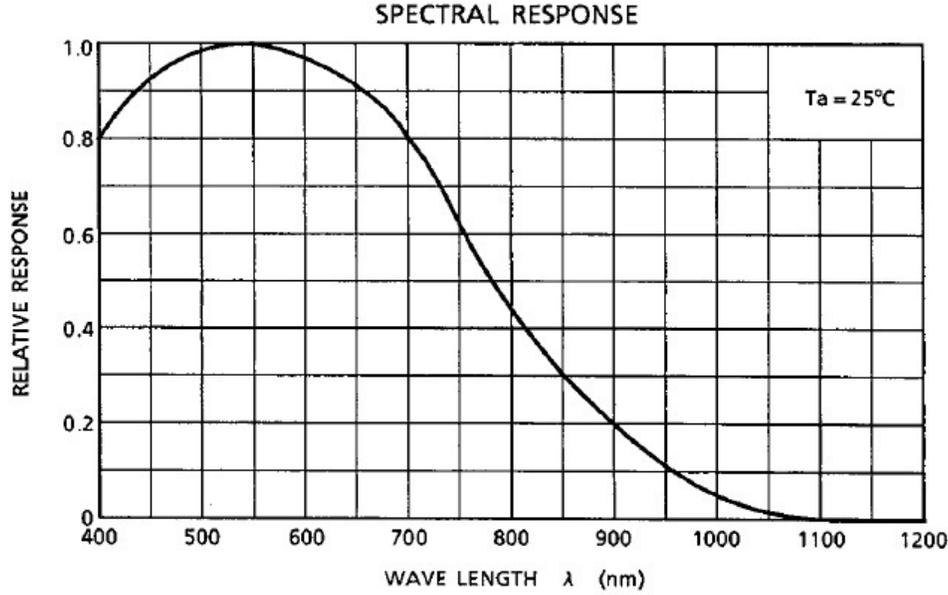


Figura 2.8: Respuesta espectral del detector Toshiba TCD1304AP. Tomada de [47]

2.2. Determinación de la densidad de columna oblicua diferencial

2.2.1. Medición de la densidad óptica

La Figura 2.9a muestra la absorción obtenida en el proceso de medición del HCHO $I(\lambda, s)$. Esta absorción es afectada por la resolución del espectrógrafo. Matemáticamente este proceso es descrito como la convolución de $I(\lambda, s)$ con la función H del espectrógrafo[48]:

$$I(\lambda, s) * H \quad (2.1)$$

La señal llega a un detector multi canal (véase Figura 2.9b) que tiene un número discreto k de canales (pixel) y es almacenado en una computadora como $I^+(k)$ para su respectivo análisis (véase Figura 2.9c). Cada canal k integra la luz en un intervalo de longitudes de onda desde $\lambda(k)$ a $\lambda(k+1)$ [48]:

$$I^+(k) = \int_{\lambda(k)}^{\lambda(k+1)} I^*(\lambda^+, s) d\lambda \quad (2.2)$$

Donde las longitudes de onda son asignadas a los números de canales del detector. En general la asignación de las longitudes de ondas número de canales del detector (discretización), C_I ,

puede ser descrito con un polinomio [25, 48]:

$$C_I : \lambda(k) = \sum_{i=0}^m c_i \cdot k^i \quad (2.3)$$

Donde c_i es el vector que determina el canal asignado a la correspondiente longitud de onda $\lambda(k)$. Un cambio en el valor de c_0 describe un corrimiento espectral, mientras que un cambio en el valor de c_1 genera un squeeze (contracción) o un estiramiento en el espectro en forma lineal y un c_i con valores altos de i describe una distorsión en la escala de la longitud de onda de ordenes altos.

El espectro almacenado se utilizó para la determinación de la densidad óptica. El proceso consiste en la realización de las correcciones del offset electrónico y corriente oscura al espectro de referencia (medida a un ángulo respecto al cenit $\vartheta = 35^\circ$) y el espectro medido a cierto ángulo de elevación. Se aplica un filtro paso alto al resultado del cociente entre el espectros medido a cierto ángulo de elevación con la referencia, para eliminar el comportamiento monótono o lento de las estructuras de absorción y preparar el espectro experimental para el ajuste con el espectro teórico simulado. Posteriormente se aplica un filtro paso bajo para disminuir la cantidad de ruido en la señal. Luego se aplica el logaritmo natural al cociente para determinar la densidad óptica de mi espectro medido.

2.2.2. Cálculo del espectro teórico utilizando la ley de Beer-Lambert

La determinación de dSCD se basa comúnmente en la solución de la ecuación 1.9. Ésta permite en un intervalo adecuado de longitudes de onda determinar la dSCD de los gases traza de interés por medio del ajuste del espectro teórico con el espectro experimental. El ajuste se realiza utilizando un método iterativo que se basa en el algoritmo *Levenberg-Marquard* [35, 48]. Éste permite describir la parte lineal y no lineal de la absorción del gas traza de interés [35]. En la práctica el número de secciones eficaces de absorción utilizadas para la simulación del espectro teórico con la ley de Beer-Lambert, está determinado por el rango de interés y la configuración DOAS utilizada. El número de secciones eficaces de absorción de gases traza incluidos en este trabajo son 7 y el rango de interés depende de la estructuras de absorción en estudio.

Es importante mencionar que el residuo R de un proceso de ajuste es definido como la diferencia

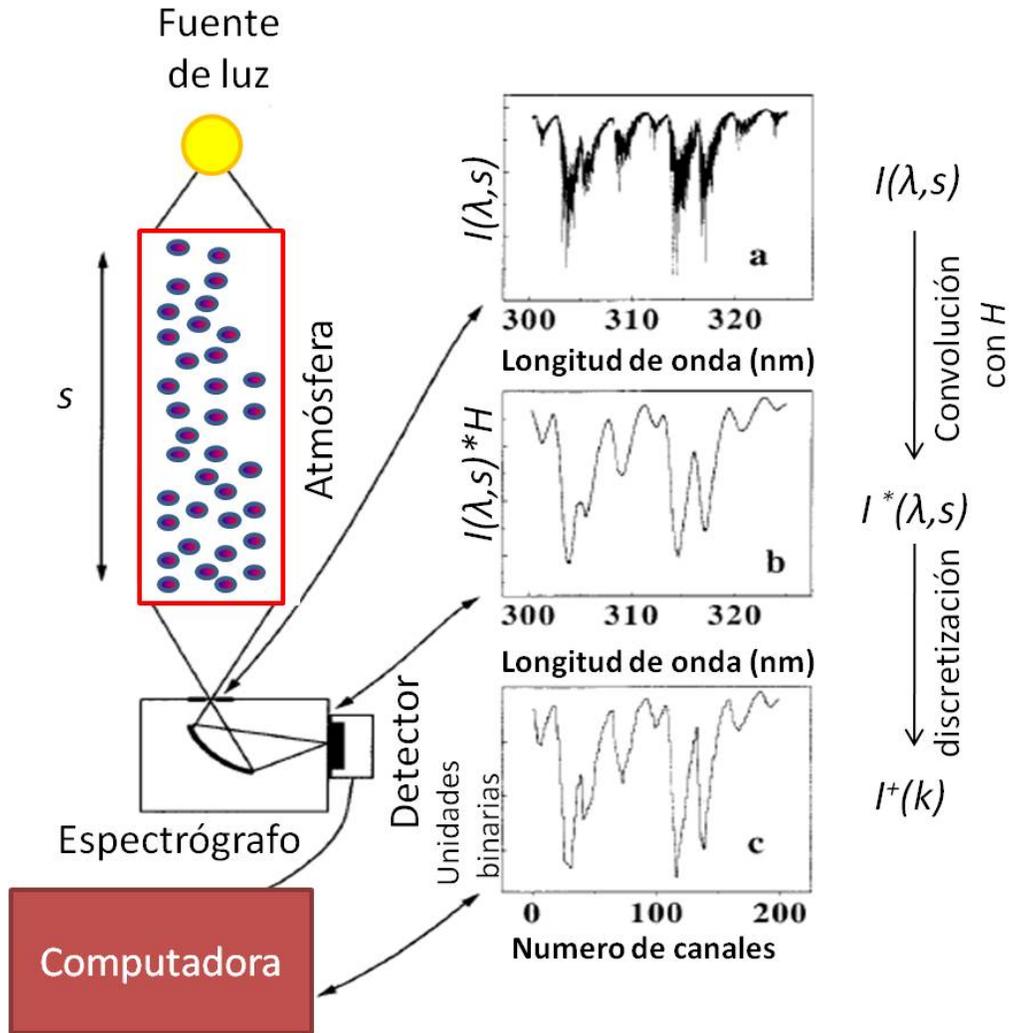


Figura 2.9: Esquema montaje experimental DOAS para la medida de gases traza en la atmósfera. La luz emitida por una fuente recorre la atmósfera y llega al espectrógrafo a través de una fibra óptica. a) Un ejemplo de absorción es mostrado, se considera que solo HCHO se tiene en la atmósfera. b) Se muestra el mismo espectro pero convolucionado con la función del espectrógrafo. c) Representa el espectro después de haberle asignado el número discreto de canales. La señal es digitalizada y almacenada en la computadora. Modificada de [48]

entre la densidad óptica de la medida y la del espectro modelado[25]:

$$R_j = \ln(I(\lambda_j)) - \ln(I_0^{M,Z}(\lambda_j)) + \sum_i \sigma_i(\lambda_j) (S_i - S_i^{M,Z}) - \sum_{p=0}^q a^p \lambda_j^p \quad (2.4)$$

Otro parámetro importante es χ^2 , el cual al ser minimizado en un proceso de iteración indica el buen ajuste entre el espectro teórico simulado y el espectro experimental.

R_j y χ^2 son una medida de la buena calidad del ajuste. Una medida ideal y un perfecto ajuste

entre la simulación del espectro teórico y el espectro experimental podría dar un residuo que solo consiste en ruido. En la practica diferentes factores (la calibración de las longitudes de onda con el número de canales, la sección eficaz de absorción, la resolución espectral del espectrógrafo, el offset electrónico y la corriente oscura) pueden causar un mayor residuo [25].

El análisis de los datos se realizó utilizando el software DOASIS, el cual permite determinar la densidad óptica y realizar el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para obtener valores de dSCD. DOASIS es un software libre desarrollado por el Instituto de Física Ambiental de la universidad de Heidelberg, Alemania. En este trabajo se escribieron ciertas rutinas en el lenguaje de programación Jscip para facilitar el proceso de análisis con DOASIS. Estas rutinas permiten realizar cálculos de densidad óptica y el ajuste no lineal de mínimos cuadrados para obtener valores de dSCD. El tiempo máquina para el análisis de una medida es aproximadamente $5min$. El total de medidas realizadas y analizadas fueron 1800 para este trabajo. El Proceso para la determinación de los valores de dSCD se resume en la Figura 2.10.

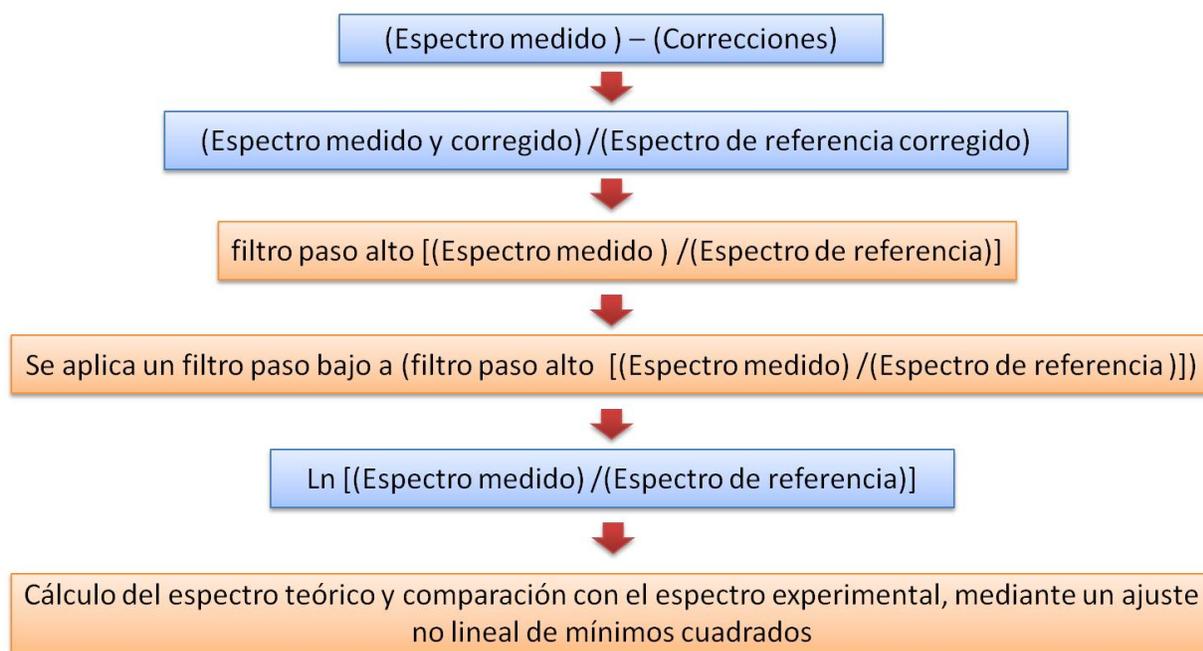


Figura 2.10: Proceso realizado en el software DOASIS para la determinación de la densidad óptica y la realización del ajuste no lineal de mínimos cuadrados.

2.2.3. Dispersión de la luz en DOAS: implicaciones y correcciones

En el proceso de análisis de las medidas de este trabajo es necesario considerar ciertas correcciones que se describen a continuación.

Correcciones de offset y corriente oscura

El offset electrónico y la corriente oscura componen la señal de fondo medida cuando no entra luz al espectrógrafo y se describen a continuación:

- *Offset electrónico*($O(\lambda)$): Esta es una señal electrónica. Es una señal de compensación que es añadida a cada espectro por la electrónica del detector, para evitar valores negativos que puedan generar problemas en la conversión analógico-digital. Éste es proporcional al número de barridos. Comúnmente se mide con un bajo tiempo de exposición y con muchos barridos. En nuestras medidas se utilizó un número de barridos igual a 10000 en un tiempo de exposición de 3ms. Como el offset es agregado en cada barrido. Éste debe ser sustraído a cada espectro medido como se describe en la ecuación 2.5 [35].

$$I_c(\lambda) = I(\lambda) - \frac{i_s}{o_s} O(\lambda) \quad (2.5)$$

Donde i_s : número de barridos en el espectro medido

o_s : número de barridos en el espectro de offset

En la Figura 2.11 se muestra un offset medido en nuestro estudio.

- *Corriente oscura*: Es causada por la excitación térmica de los electrones. Esta contribución a la señal de la medida depende de la temperatura del detector CCD. En muchos espectrógrafos el detector es enfriado para tener una señal de corriente oscura baja. Para una temperatura constante la señal de corriente oscura es proporcional al tiempo de exposición. Para la medida de la corriente oscura es mejor utilizar un tiempo de exposición grande para reducir los efectos del ruido en la señal. Esta se midió a un tiempo de integración de 15000ms (véase Figura 2.12). Como la corriente oscura es agregado en cada medida, entonces debe ser sustraída a cada espectro medido, como se describe en la ecuación 2.6 [35]:

$$I_c(\lambda) = I(\lambda) - \frac{i_e}{c_e} C(\lambda) \quad (2.6)$$

Donde i_e : tiempo de exposición en el espectro medido.

c_e : tiempo de exposición en el espectro de corriente oscura.

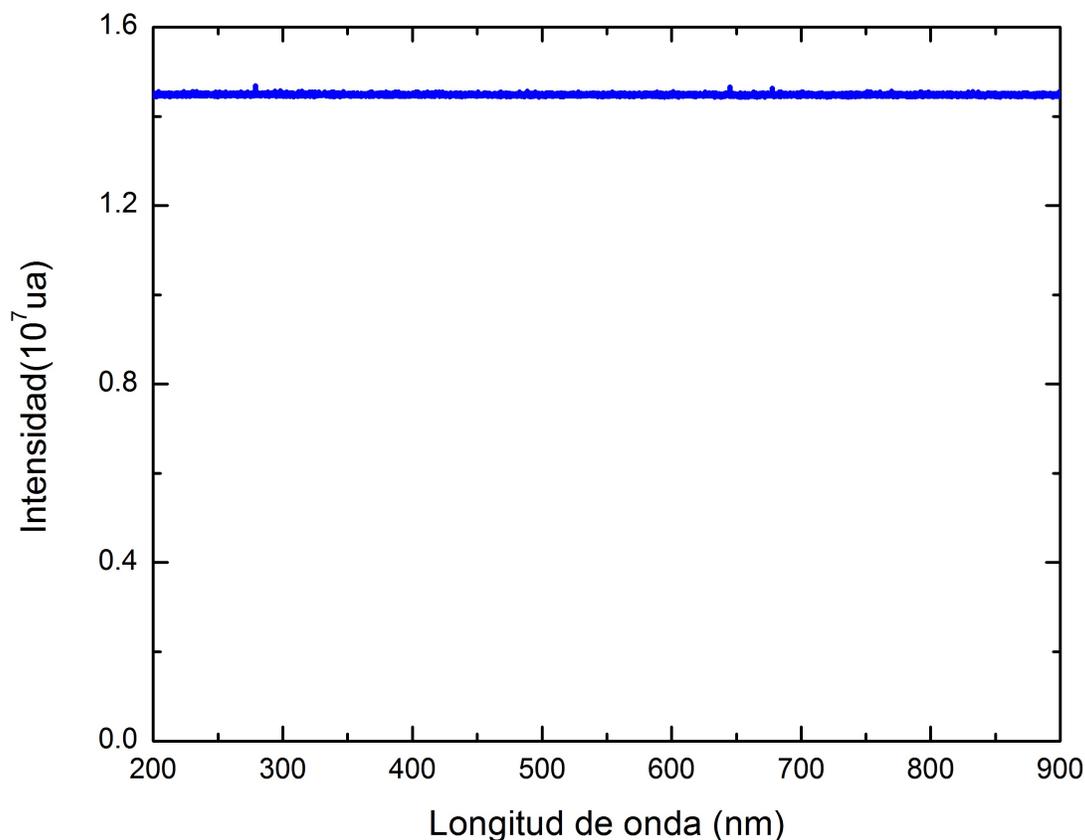


Figura 2.11: Offset electrónico medido con 10000 barridos a un tiempo de exposición de 3ms.

Espectro de referencia de Fraunhofer

En las medidas DOAS multi-ejes se recolecta la luz dispersada en la atmósfera. Este espectro contiene estructuras de absorción de la atmósfera, incluso si no está en la trayectoria de la luz. La fotosfera del Sol absorbe parte de la luz emitida por sí mismo. Estas absorciones se llaman líneas de Fraunhofer.

Para corregir estas absorciones se mide un espectro de Fraunhofer observando el sol directamente o a un ángulo pequeño respecto al cenit, debido que aquí se asume que no hay absorción de gases traza. Esta corrección se realiza dividiendo el espectro medido a cierto ángulo de elevación con el espectro de Fraunhofer (espectro de referencia). Esto permite eliminar las estructuras que absorben en fuente de luz. Otra forma de realizar la corrección es utilizando el espectro de Fraunhofer como una sección eficaz en la evaluación del proceso de ajuste. En este trabajo la corrección se realizó dividiendo los espectros como se describió anteriormente.

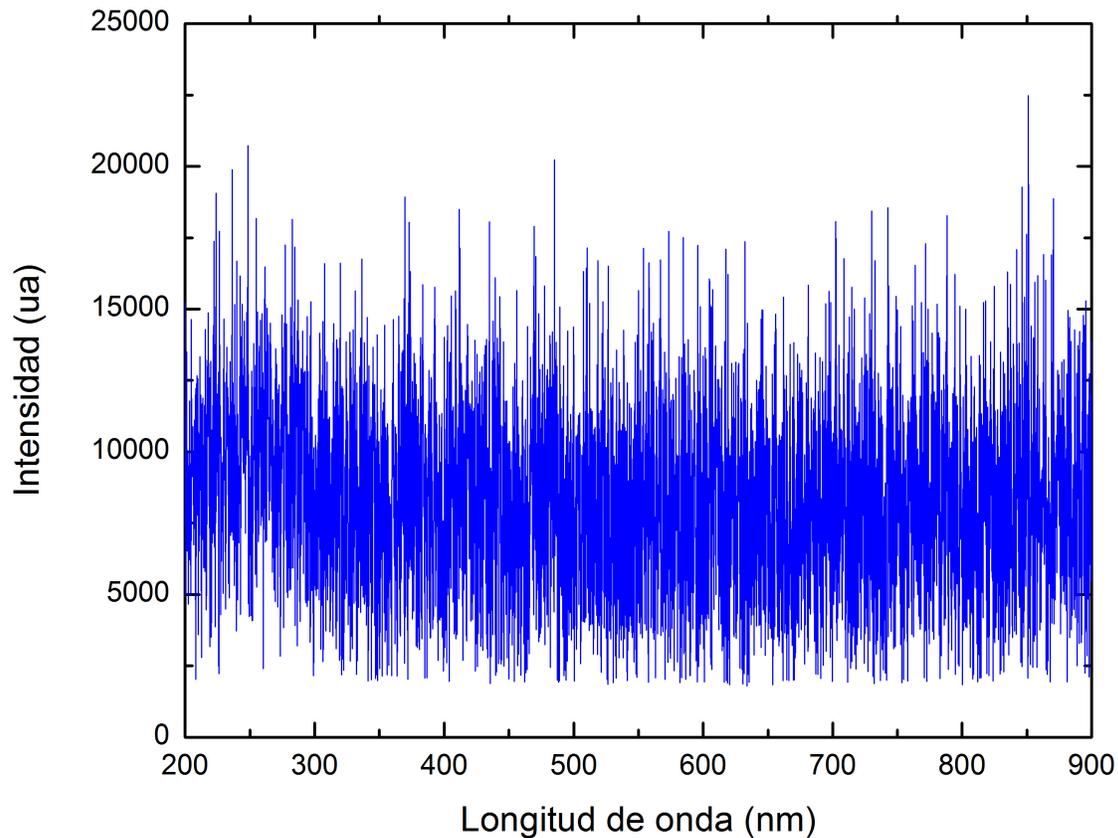


Figura 2.12: Corriente oscura medido con un tiempo de exposición de 15000ms a un barrido.

Efecto Ring

Cuando se observa la luz del Sol dispersada en la atmósfera, la densidad óptica de las líneas de Fraunhofer se ven reducidas si se compara con la luz observada directamente del Sol. La corrección de Fraunhofer no es siempre la mejor, por lo que es necesario realizar otra corrección. Esta corrección se conoce como efecto Ring y consiste en un aparente “llenado” de las líneas de Fraunhofer, porque se aprecia una reducción en la intensidad de éstas y es causado por la dispersión Raman, debido a la dispersión inelástica en las moléculas de aire. Como resultado de la interacción entre los fotones y una molécula de rotación, el fotón cambia su longitud de onda [25]. Este efecto debe ser corregido durante la evaluación.

Normalmente un espectro Ring se calcula a partir del espectro de referencia Fraunhofer medido como lo describe Kraus [35]. Este espectro de Ring se utilizará como otra referencia adicional o sección eficaz de absorción. Un típico espectro Ring es como el que se muestra en la Figura 2.13.

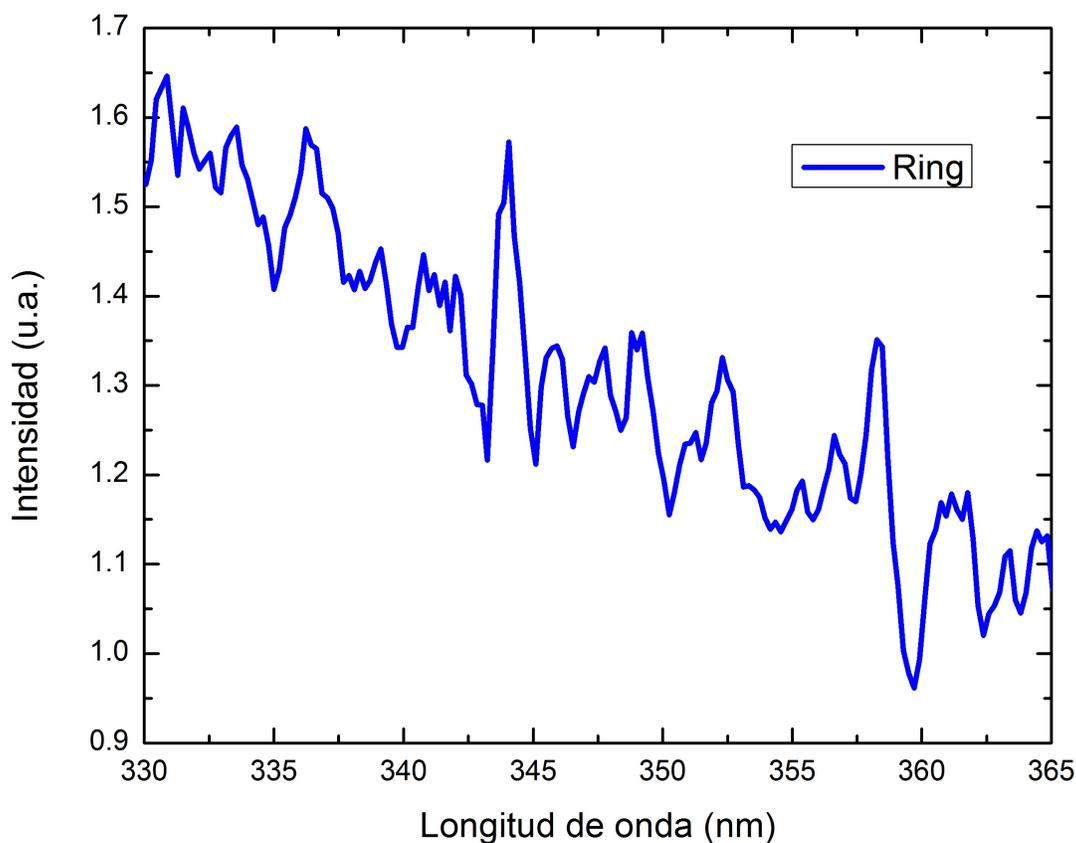


Figura 2.13: Espectro Ring medido con una típica resolución DOAS.

2.3. Zona de estudio

Las medidas con DOAS multi-ejes se realizaron en la zona metropolitana de San Salvador. El instrumento se situó dentro del campus de la Universidad de El Salvador en el cuarto nivel del edificio de la facultad de medicina (Longitud $89^{\circ}12'8.8''$ y Latitud $13^{\circ}43'0.1''$) a una altura de $723m$ sobre el nivel del mar. La Figura 2.14 muestra una ampliación de la zona de medida y la dirección en la que se orientó el telescopio (135° respecto al norte).

Las medidas se realizaron del 30 de agosto hasta el 05 de septiembre del 2010 y los días 02, 03, 05 y 06 de febrero de 2011 con ángulos de elevación 3° , 5° , 10° y 25° .



Figura 2.14: Zona en que se estudiaron los niveles de HCHO con DOAS multi-ejes. Tomada de Google Earth.

2.4. Condiciones meteorológicas

Las condiciones climáticas reportadas por Weather Underground para la campaña de medida realizada entre el 02 y el 06 de febrero de 2011 son las siguientes [49].

El 02 de febrero hubo una temperatura media de 25° con una humedad promedio de 79% y una velocidad de vientos promedio de 3km/h. Por la mañana no hubieron vientos y desde las 11:00 hasta 17:50 horas los vientos tuvieron velocidades entre 5.5km/h hasta 10.0km/h con dirección del viento desde el sur hasta el este y finalizando la tarde hacia el sur. Este día no se observaron precipitaciones, la visibilidad promedio fue de 10km. Durante el período de 6:00 hasta 8:50 horas el cielo estuvo completamente claro, luego desde las 9:50 hasta 17:50 horas el cielo estuvo parcialmente nublado y en ocasiones se observó dispersión de nubes para este

día.

El 03 de febrero hubo una temperatura media de 26° con una humedad promedio de 69% y una velocidad de vientos promedio de 9km/h. Las velocidades de viento oscilaron entre 5.6km/h hasta 15.0km/h con dirección del viento norte por la mañana y desde las 9:50 hasta las 18:00 horas cambiaron norte-oeste, sur-este, oeste-norte y este. Este día no se observaron precipitaciones, la visibilidad promedio fue de 10km. Durante el período de 6:00 hasta 12:50 horas el cielo estuvo completamente claro, luego desde 1:50 hasta 17:50 horas el cielo estuvo parcialmente nublado.

El 05 de febrero hubo una temperatura media de 26° con una humedad promedio de 68% y una velocidad de vientos promedio de 11km/h. Las velocidades de viento oscilaron entre 3.7km/h hasta 18.0km/h con dirección del viento al norte y norte-oeste durante todo el día. Este día no se observaron precipitaciones, la visibilidad promedio fue de 10km. Durante el período de 6:00 hasta 9:55 horas el cielo estuvo completamente claro, luego desde 10:50 hasta 18:50 horas el cielo estuvo parcialmente nublado, se observó dispersión de nubes y en ocasiones muy nublado.

El 06 de febrero hubo una temperatura media de 25° con una humedad promedio de 76% y una velocidad de vientos promedio de 7km/h. Las velocidades de viento oscilaron entre 5.6km/h hasta 15.0km/h con dirección del viento al norte y norte-oeste entre las 6:00 y las 9:50 horas de este día, posteriormente la dirección cambió este-norte, sur-este, este-sur y norte para el resto del día. Este día no se observaron precipitaciones, la visibilidad promedio fue de 10km. Durante este día el cielo estuvo completamente claro.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la campaña de medidas realizada el 02, 03, 05 y 06 de febrero de 2011. Los resultados obtenidos en la campaña realizada del 30 de agosto hasta el 05 de septiembre del 2010 muestran un comportamiento relativamente similar por lo que no se discutirán en este trabajo. Sin embargo, éstos son presentados en los anexos. Debido a la gran influencia que la polarización de la luz puede tener en los resultados obtenidos en este tipo de experimentos se inicia el capítulo con una descripción de la dependencia de los resultados con la polarización de la luz. A continuación se describen los niveles obtenidos para HCHO en la tropósfera de San Salvador. También se discute la relación que existe entre estos niveles con los de O_4 . Este proporciona información sobre el comportamiento de los aerosoles en la trapósfera los cuales posiblemente contribuyan en los niveles de HCHO. En este trabajo no se discuten resultados obtenidos para otros gases traza (NO_2 , O_3 , HONO, BrO y OCIO) por razones de tiempo y espacio. Sin embargo, en los anexos se presentan algunos resultados obtenidos.

3.1. Dependencia de la medida con la polarización

Algunos instrumentos ópticos son sensibles a los cambios en la polarización de la luz, como ha sido descrito en otros estudios [41, 42]. La respuesta espectral del instrumento DOAS multi-ejes puede ser influida por la luz polarizada. Para conocer esta influencia en nuestro instrumento se midió la razón de intensidades de la luz a diferentes polarizaciones y consiste en coleccionar la señal directamente por el espectrógrafo como se muestra en la Figura 3.1a. Se utilizó como fuente de luz una lampara de Deuterio (115V, 50/60Hz y 1.4 Amps) y un polarizador. Con

los espectros obtenidos se determinó la razón de intensidad entre los espectros medidos a diferentes rotaciones de polarización (30° , 60° y 90°) y el espectro medido a una polarización de 0° . Éste resultado se muestra en la Figura 3.2. En esta se observan, en el rango de 335nm a 360nm, cambios en la razón de intensidades a las diferentes polarizaciones de la luz lo que permite concluir que la polarización de la luz puede influir grandemente en los resultados. Otros autores han verificado que el uso de un paquete de fibras ópticas (contiene varias fibras ópticas independientes) reduce la polarización de la luz [41, 42]. En la Figura 3.1b se presenta el montaje experimental utilizando una fibra óptica, los resultados obtenidos de estas medidas se presentan en la Figura 3.3.

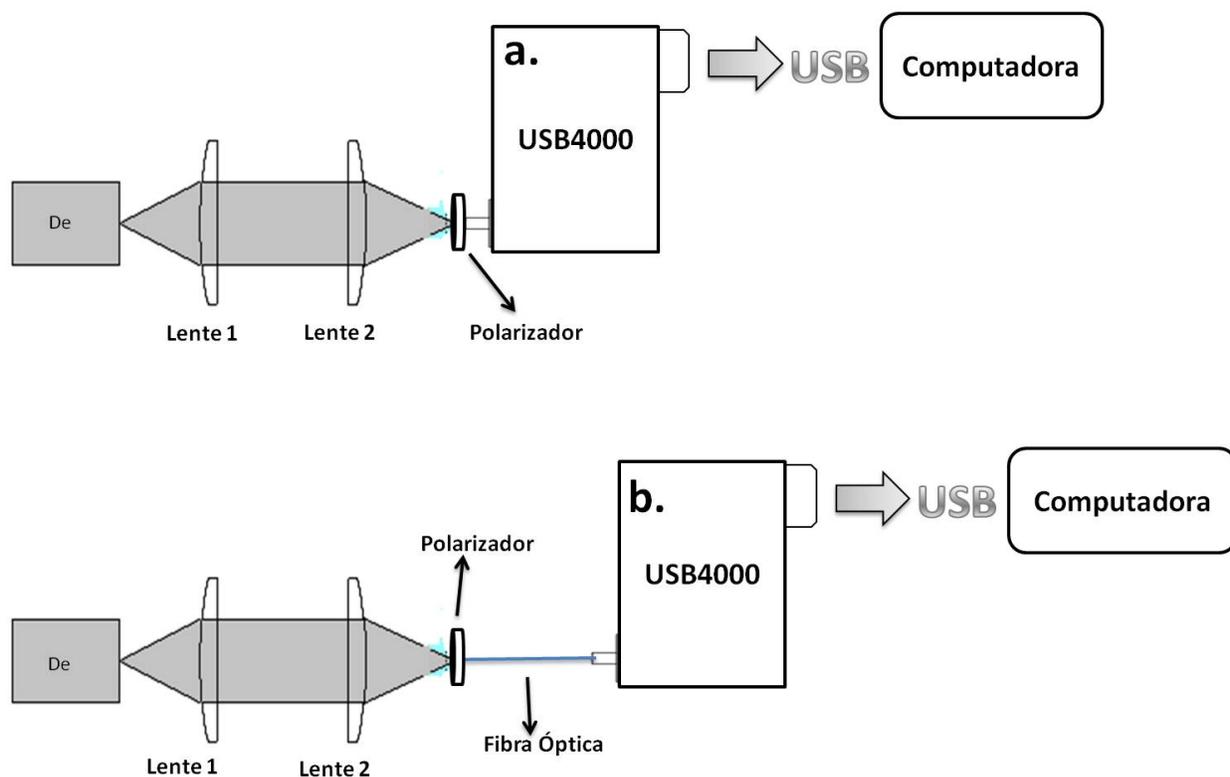


Figura 3.1: Montaje experimental para la determinación de la influencia de la polarización en los resultados. a) midiendo directamente con el espectrógrafo. b) utilizando una fibra óptica para colectar la señal

Es evidente que con el uso de una fibra óptica se reduce la influencia de la polarización (en el rango 328nm a 360) de forma similar a lo observado por otros autores que utilizan un paquete de fibras ópticas.

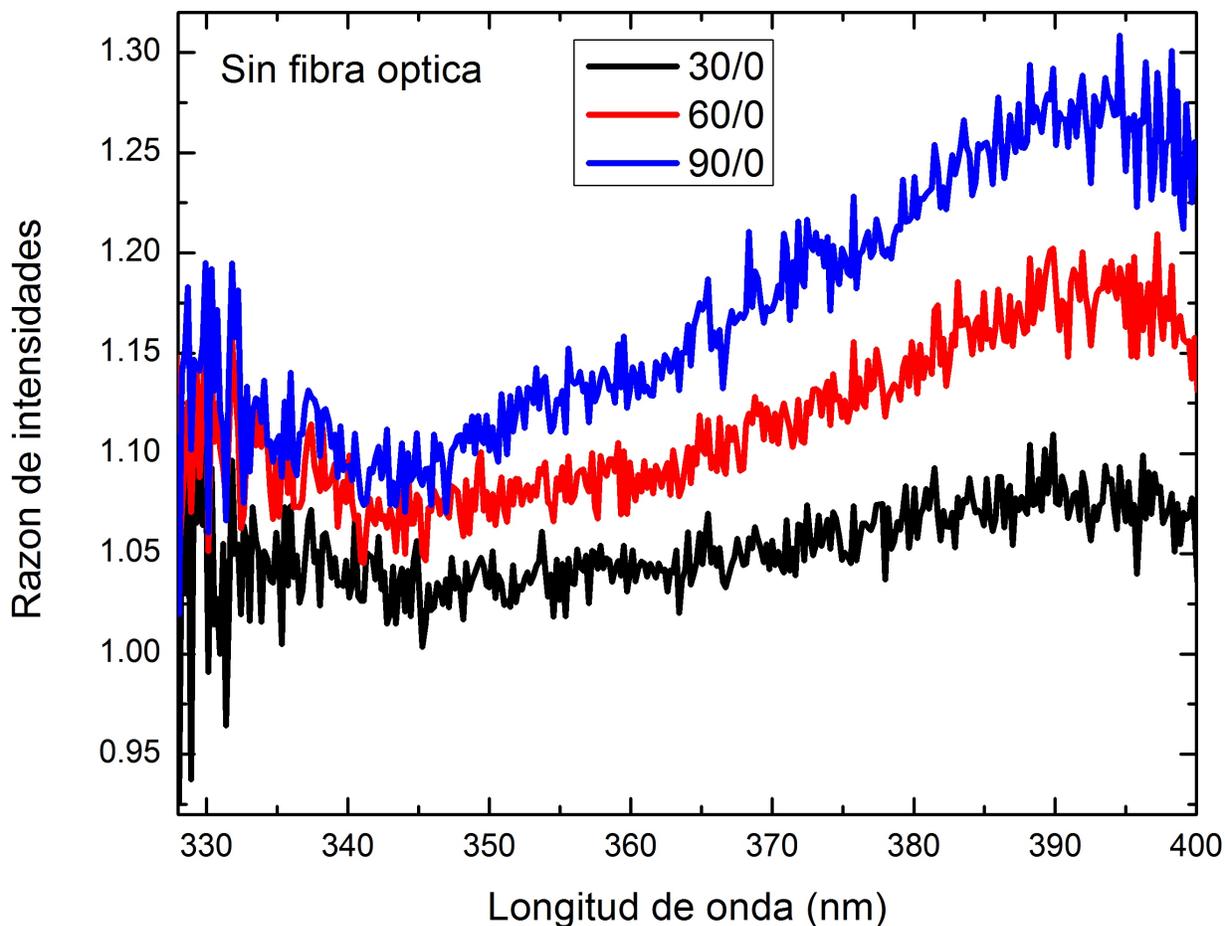


Figura 3.2: Razón de intensidades, colectando la señal directamente por el espectrógrafo a diferentes rotaciones de polarización.

3.2. Variación temporal de dSCD para el HCHO

En esta sección se describe la evolución temporal de los valores de dSCD del HCHO obtenidos en este trabajo. Uno de los parámetros de entrada utilizado para determinar estos valores son las secciones eficaces de absorción de HCHO, O₄, NO₂, O₃, HONO, BrO y OClO (véase cuadro 3.1) y se muestran en la Figura 3.4. También se introdujo como parámetro de entrada el espectro Ring como se describió en el capítulo anterior. Otro parámetro de entrada utilizado para la simulación del espectro que se ajustó con el espectro experimental es el rango espectral, para el HCHO es de 327,5nm a 345,5nm y O₄ de 337,0nm a 355,0nm. Además, se utilizó un polinomio de orden 0 debido a que a nuestro experimento le aplicamos un filtro paso alto como se describió en el capítulo anterior. El resultado del ajuste del espectro teórico (línea roja) con el experimento (línea azul) se muestra en la Figura 3.5. Es evidente la buena concordancia

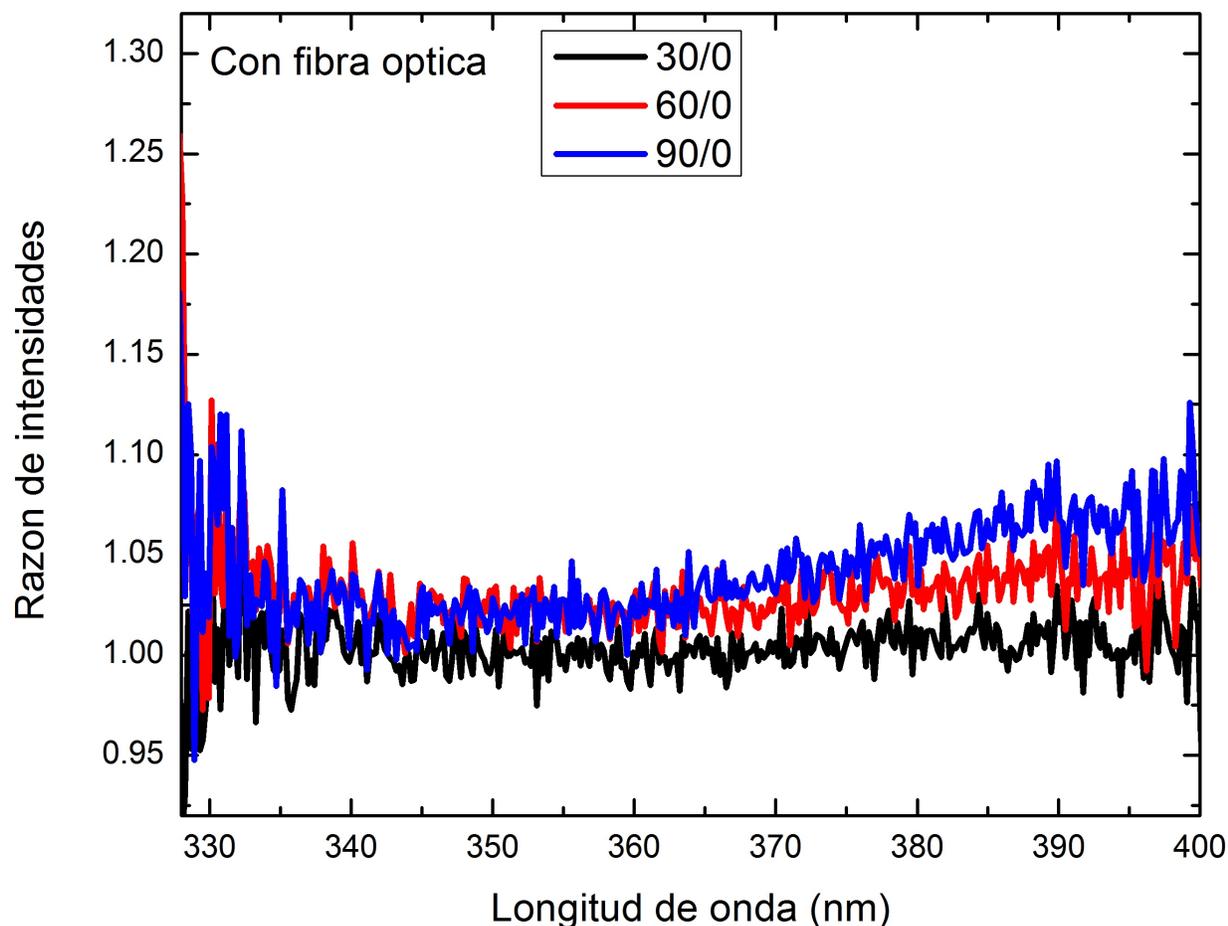


Figura 3.3: Razón de intensidades, colectando la señal por medio de una fibra óptica a diferentes rotaciones de polarización.

Cuadro 3.1: Secciones eficaces de absorción de los gases traza utilizados como entrada (“input”) en el proceso de ajuste de la teoría con el experimento.

Molécula	Referencia bibliográfica
HCHO	Bogumil <i>et al.</i> (2003) 293 K [12]
HONO	Stutz <i>et al.</i> (2000) 298 K [18]
NO ₂	Burrows <i>et al.</i> (1998) 293 K [9]
O ₄	C. Hermans. (2002) 293K [50]
O ₃	Burrows <i>et al.</i> (1999) 293 K [15]
OCIO	Bogumil <i>et al.</i> (2003) 293 K [12]
BrO	Fleischmann <i>et al.</i> (2004) 298K [51]

entre el espectro teórico y el experimental (véase Figura 3.5A). También el buen acuerdo entre el espectro de absorción medido para HCHO y O₄ y sus correspondientes simulaciones

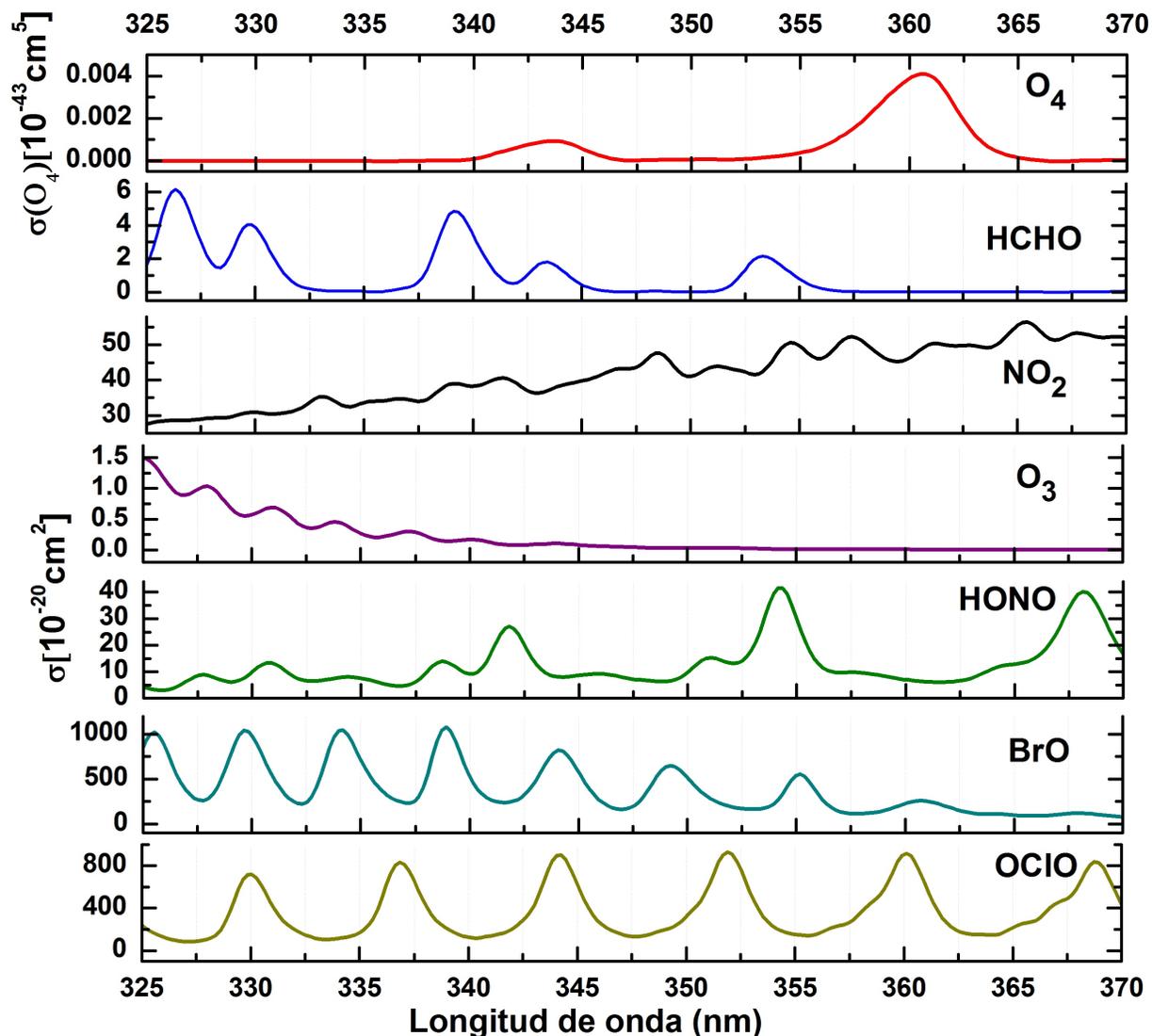


Figura 3.4: Secciones eficaces de absorción de los gases traza utilizados en el ajuste DOAS. Estas fueron convolucionadas con la función del instrumento.

(que se obtuvieron con una deconvolución del espectro total) es evidente como se muestra en la Figura 3.5B y D. Tres bandas de absorción con máximos a 330nm, 339nm y 343nm se observan claramente en nuestro experimento. Estas se asocian a transiciones vibraciones que corresponden a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ alrededor de los 303nm como se describió en el capítulo 1. Las bandas con máximos a 326nm y 330nm no se observan, debido a que están fuera de la ventana espectral utilizada en el ajuste. Para el O₄ se observa una banda espectral con un máximo a 343,4nm que es asociada a una transición $^1 \Sigma_g^+ + ^1 \Sigma_g^+ (v = 2)$ como se describió en los fundamentos teóricos. Las otras bandas de absorción no son observadas debido al rango espectral que se utilizó en el ajuste. En la Figura 3.5 no se muestran los correspondientes

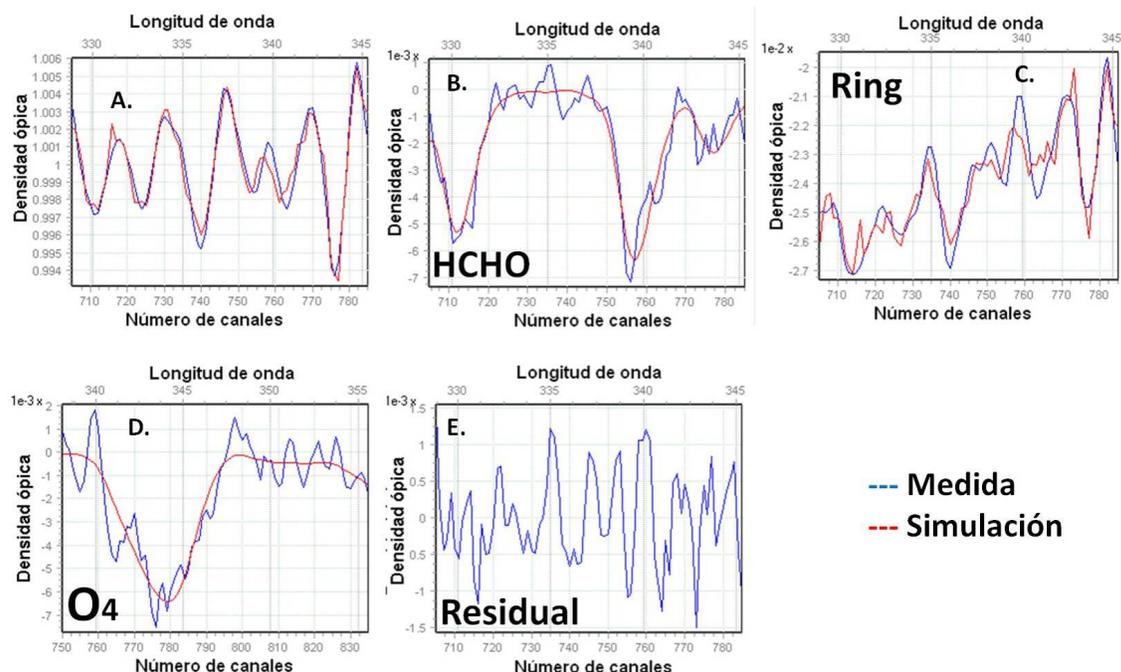


Figura 3.5: Resultados típicos para determinar la dSCD, comparación del experimento (línea azul) con la simulación (línea roja) realizada. A) Espectro de absorción total. B) Espectro obtenido para HCHO. C) Espectro Ring. D) Espectro obtenido para O₄. E) Residuo obtenido

ajustes para el resto de gases utilizados en el cálculo del espectro teórico por razones de espacio. Sin embargo estos se presentan en los anexos, donde se puede observar el buen acuerdo entre la teoría y el experimento. En la Figura 3.5C se presenta el buen ajuste obtenido para el espectro Ring extraído de la deconvolución del espectro total. Los bajos valores obtenidos del residuo (véase Figura 3.5E) indican la buena correlación entre la teoría y el experimento.

En la Figura 3.6 se presenta la evolución temporal de los valores de dSCD para el HCHO obtenidos del ajuste realizado para un ángulo de elevación de 3° durante los cuatro días de medida. Esta evolución temporal muestra un comportamiento en forma de “U” para el miércoles 02 de febrero. Este es un resultado típico para medidas con DOAS multi-ejes debido a las variaciones durante el día del ángulo cenital, lo que provoca que el recorrido óptico de los fotones en las horas de la salida y puesta del Sol, sea mayor. Este mismo comportamiento se observa para los cuatro días.

En general los niveles de HCHO durante estos cuatro días son diferentes para un ángulo de elevación de 3° (véase Figura 3.6). El 03 de febrero existe un incremento en los valores de dSCD con respecto al 02 de febrero, luego se observa una disminución para los días 05

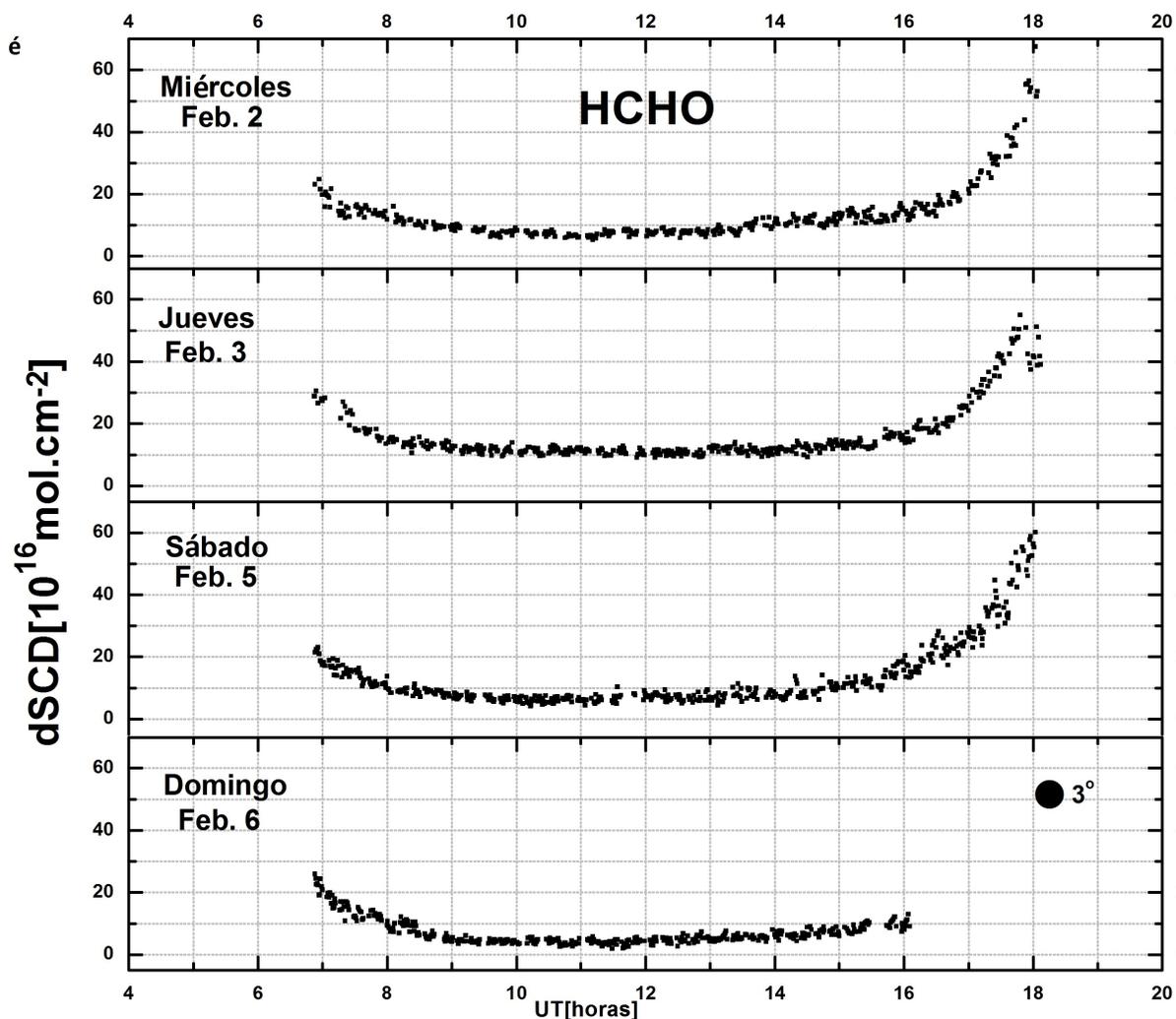


Figura 3.6: Variación de la dSCD con el tiempo durante cuatro días para un ángulo de elevación de 3°

y 06 de febrero. Esto se muestra en la Figura 3.7. Este mismo comportamiento se obtiene para los valores promedio de cada día para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25° (véase Figura 3.7). Los valores promedios para un ángulo de elevación de 3° son mayores que los obtenidos para los otros dos ángulos. Esto se debe posiblemente a un mayor recorrido óptico de los fotones en la tropósfera para ángulos de elevación bajos. Estos promedios se encuentran dentro del rango de valores de dSCD obtenidos por otros autores en otras ciudades del mundo de mayor población. El estudio realizado por B. Dix utilizando DOAS multi-ejes y midiendo desde un avión (“Airborne MAX-DOAS”) reporta valores de dSCD para el HCHO en el rango desde $0.1 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ a $3.5 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ para China central y desde $0.5 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ a $30.0 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ para medidas realizadas en Sur América entre las ciudades de São Paulo de Brasil y Santiago de Chile [25]. Otro estudio es el realizado F. Wittrock utilizando DOAS

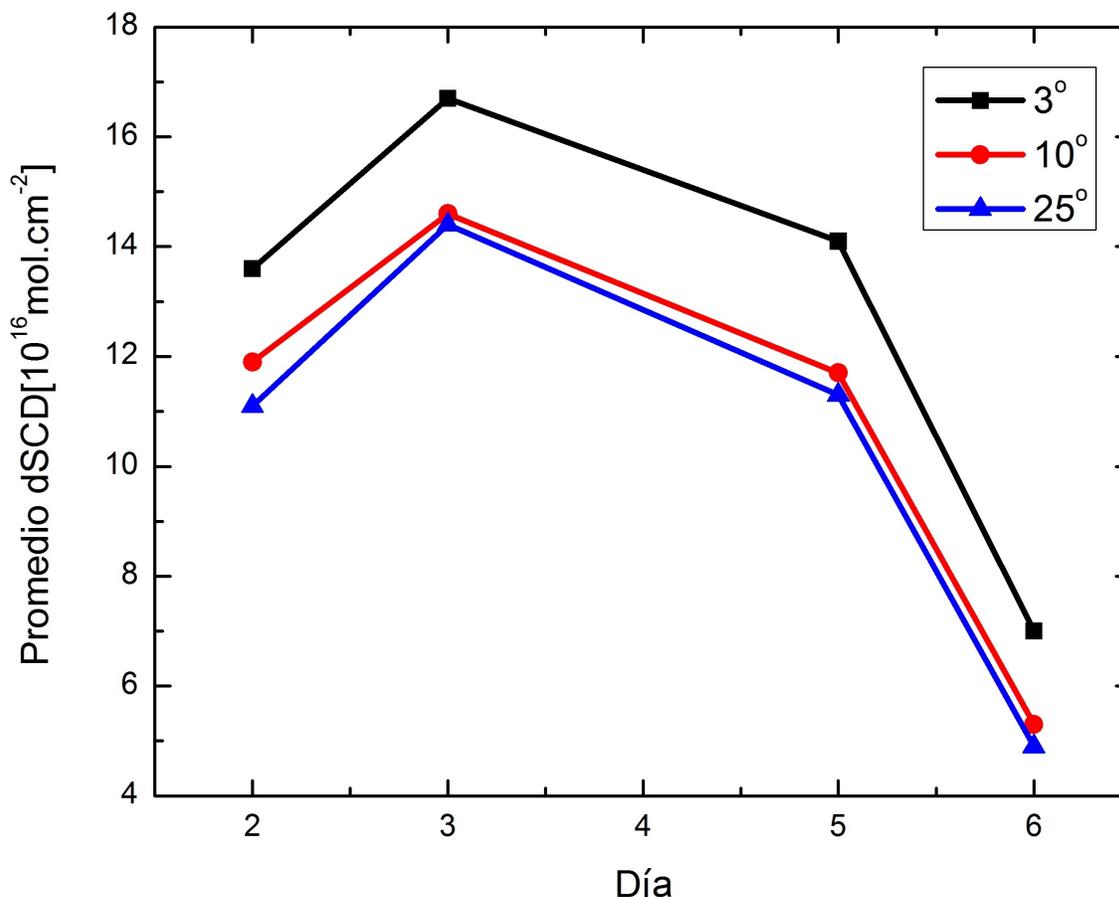


Figura 3.7: Valores promedios de dSCD para los cuatro días de medida para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25° .

satelital para la ciudad de Cabauw, Países Bajos, obtuvo valores de dSCD que oscilan entre $0.1 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ y $12.0 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ en las fechas del 18 al 20 de junio de 2005 [28]. Un estudio realizado A. Heckel y colaboradores, utilizando DOAS multi-ejes desde un punto fijo en el Valle del Po, Italia, obtuvo valores de dSCD que oscilan entre $3.5 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ y $11.5 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ para el 13 de agosto de 2002 [5].

Por otra parte, la nubosidad para el jueves 03 y el domingo 06 de febrero fue menor que los otros dos días. Por lo tanto, se esperarían niveles similares de HCHO para ambos días, debido a que los fotones no son dispersados por las nubes y el recorrido óptico en la tropósfera es mayor. Sin embargo, se observa una disminución en los niveles de HCHO para el domingo 06 de febrero. Esto podría deberse a que el domingo existe una evidente disminución del tráfico vehicular en San Salvador. Esto estaría en buen acuerdo a lo reportado por Coello y colaboradores en el año 2004 para San Salvador [20].

También se observó que el 05 de febrero entre las 16 y 18 horas hubo mayor dispersión de los valores de dSCD con respecto a los resultados obtenidos para otros días. Esto podría

estar relacionado con los cambios en la dirección del viento que se tuvieron para estas horas [53, 54]. Es evidente que la evolución temporal para los diferentes ángulos de elevación (3° , 10° y 25°) es similar (véase Figura 3.8). La diferencia de los valores de dSCD para cada ángulo de elevación es pequeña. Este es un típico resultado para una atmósfera relativamente brumosa o con mucha nubosidad. Este hecho está en acuerdo a las condiciones climáticas para estos días en San Salvador. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores en el valle del Po (Italia) [5, 8].

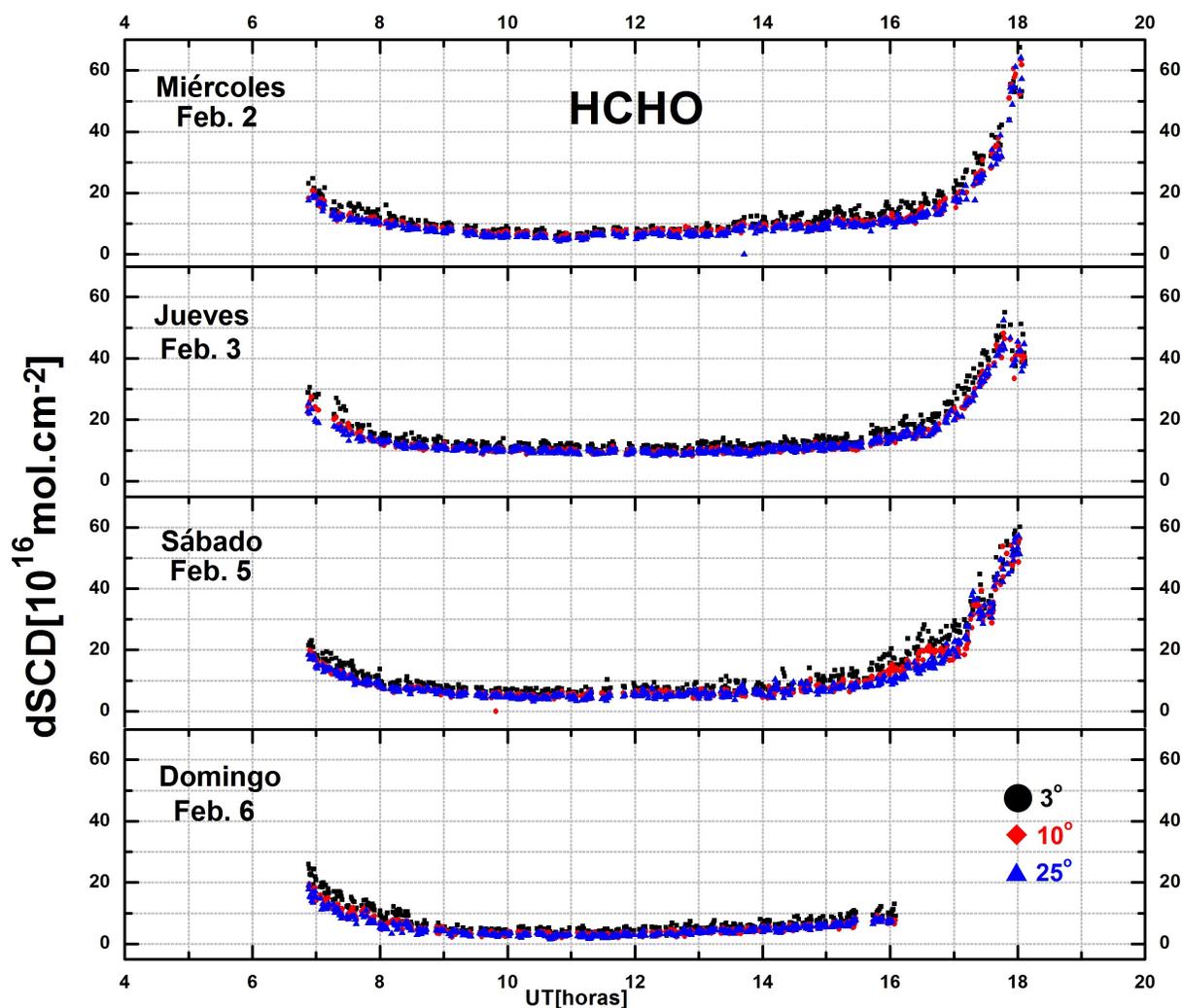


Figura 3.8: Variación de la dSCD con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25°

3.3. Influencia de los los aerosoles en las medidas de O_4 con DOAS multi-ejes

Medidas realizadas de O_4 con DOAS multi-ejes pueden servir para obtener información de los aerosoles en la atmósfera. Este método es principalmente sensible a la extinción de la luz por parte de los aerosoles en los kilómetros bajos de la tropósfera [29]. Esto se debe a que en los kilómetros cercanos a la tierra el perfil de O_4 no cambia. La luz proveniente del Sol es dispersada al viajar a través de la atmósfera, por lo tanto, los caminos recorridos por las luz varían. En ocasiones para comprender e interpretar con detalle la dispersión se aplican modelos de transferencia radiativa [52].

Esta sección tiene como objetivo iniciar una discusión de la influencia de los aerosoles en las medidas de O_4 con DOAS multi-ejes y que posteriormente se utilizará para la interpretación de los resultados para HCHO. Los principales efectos de los aerosoles en nuestras medidas se describen a continuación.

- 1 Reducción de la visibilidad: los aerosoles reducen la visibilidad de la atmósfera. Esto genera una reducción en el recorrido óptico de la radiación incidente a lo largo de la línea de visión del telescopio. Este efecto en general una aparente reducción en los resultados obtenidos para las absorciones de O_4 como lo describen Wagner y colaboradores [29].
- 2 Incrementa la probabilidad de múltiple dispersión: los aerosoles incrementan el número de eventos de dispersión, especialmente en el caso de extensión de nubes. Este efecto puede en general conducir a un incremento simultáneo de la absorción de O_4 para todos los ángulos de visión del telescopio [29].
- 3 Modificación de la intensidad recibida: la dispersión de los aerosoles incrementa la cantidad total de los fotones dispersados y por tanto, en general mejora la intensidad observada. Para altas concentraciones de aerosoles (especialmente para nubes espesas) este efecto, sin embargo, puede ser compensado por la extinción por parte de los aerosoles a lo largo de la línea de visión del telescopio. Especialmente para la absorción de los aerosoles la intensidad de luz es reducida. En contraste a la dispersión Rayleigh, la dispersión de aerosoles por lo general prefiere la dirección de avance. Por lo tanto, el efecto de dispersión de aerosoles es significativamente diferente para telescopios observando a diferentes ángulos de elevación y especialmente a diferentes ángulos azimutales [29].

Esta modificación en el recorrido óptico de los fotones, cambia la composición relativa de los recorridos ópticos que han experimentado diferentes absorciones de O_4 y por lo tanto hace

3.3. INFLUENCIA DE LOS LOS AEROSOLES EN LAS MEDIDAS DE O_4 CON DOAS MULTI-EJES47

que las medidas con DOAs multi-ejes sean particularmente sensibles a la distribución de las cantidades de aerosoles en la atmósfera [29].

Por otra parte, los resultados de las medidas de los niveles de O_4 para los cuatro días fueron diferentes como se observa en la Figura 3.9. Es evidente un incremento de los niveles de O_4 para el 03 de febrero con respecto al 02 de febrero. Posteriormente estos niveles disminuyen para el 05 y 06 de febrero. Este comportamiento fue observado para los tres ángulos de elevaciones. Esto implica que posiblemente la cantidad de aerosoles para estos dos últimos días incrementó y generó una aparente reducción de los niveles de O_4 en San Salvador debido a la extinción de la luz por parte de los aerosoles. Comportamientos similares han sido observados por Heckel y Wagner en estudios realizados en otras ciudades del mundo [5, 29]. También se observa que la diferencia en los niveles de O_4 para los diferentes ángulos de elevación es insignificante. Esto indica que debido al aumento de la dispersión por los aerosoles los diferentes recorridos ópticos de la luz a lo largo de la línea de visión del telescopio, llegan a ser casi independientes del ángulo de elevación. Es interesante mencionar que los niveles de O_4 el 02 de febrero por la mañana son menores que el 03 de febrero. Esto podría estar relacionado con la cantidad de nubosidad de ambos días. Sin embargo, el 02 de febrero por la tarde presenta mayores niveles de O_4 que el 03 de febrero a pesar que la cantidad de nubes en ese intervalo de tiempo son similares. Esto podría estar relacionado con los cambios en la dirección del viento para el 03 de febrero, permitiendo un posible desplazamiento de los gases cercanos a la tropósfera.

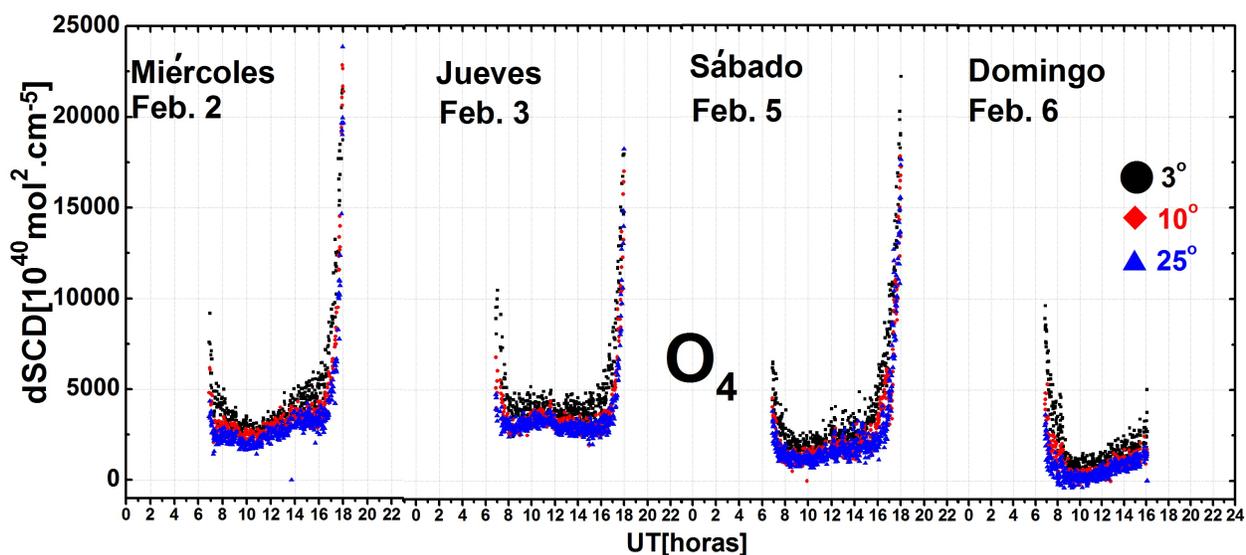


Figura 3.9: Variación de los valores de $dSCD$ de O_4 con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25°

3.4. Relación en el comportamiento de los niveles de HCHO con el O_4

En esta sección se pretende hacer énfasis en la relación de los niveles de HCHO con el O_4 , esto permite realizar una caracterización de los niveles de HCHO en San Salvador durante los días de campaña.

El comportamiento observado en los niveles de HCHO y O_4 son similares durante los días de medida (véase Figura 3.10). Para los días 05 y 06 de febrero se observa una disminución en los niveles de ambos gases con respecto al 03 de febrero. Esto indica que la aparente reducción en los niveles de HCHO sea posiblemente a la extinción de la luz por parte de los aerosoles y no necesariamente a una reducción en la emisión por de gases por fuentes locales. Esto esta en buen acuerdo a lo observado por Heckel y colaboradores en el Valle del Po, Italia [5]. Sin embargo, esta en contraste con lo presentado por Coello y colaboradores que atribuye los niveles de contaminación atmosférica en San Salvador al tráfico vehicular [20]. Aunque posiblemente los niveles de HCHO en San Salvador tenga en parte una contribución por fuentes locales como lo afirma Coello y colaboradores y los informes presentados por el MARN [2, 3, 4, 20].

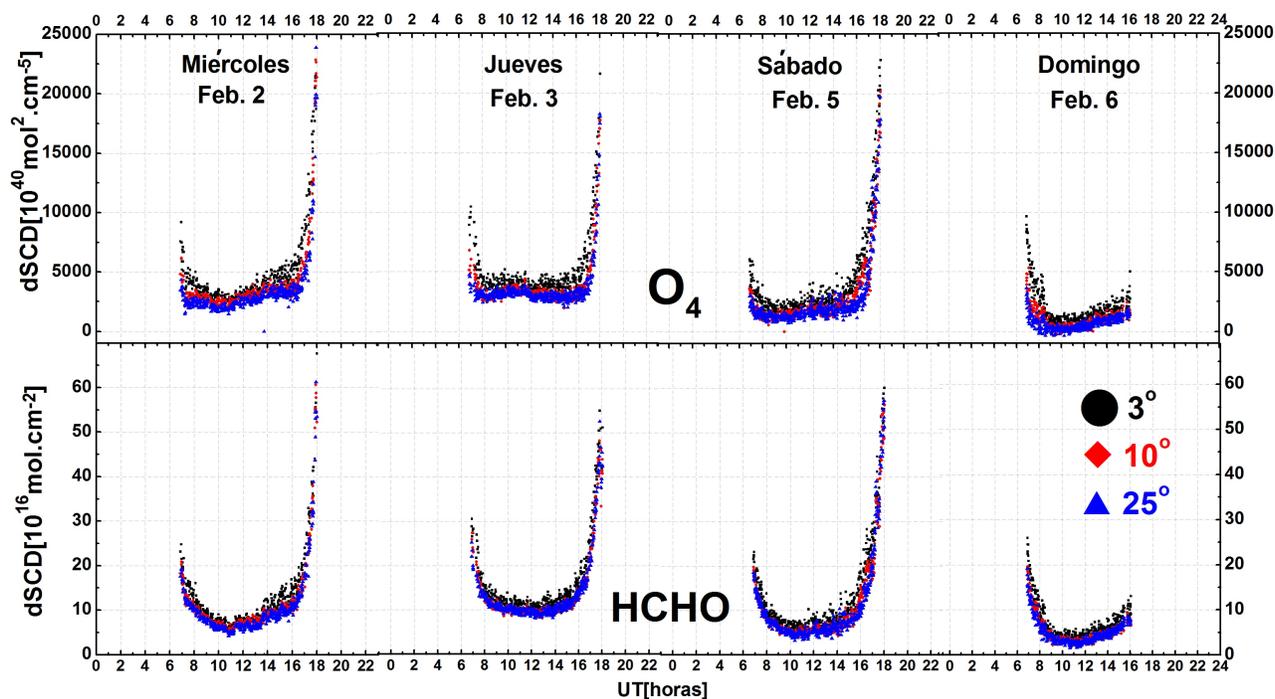


Figura 3.10: Series temporales de $dSCD$ obtenidas para HCHO y O_4 durante los días 02, 03, 05 y 06 de febrero de 2011, para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25° .

3.5. Error en la medida

La calidad de la medida esta íntimamente relacionado con los errores producidos durante el experimento y el proceso de cálculo. El χ^2 y espectro del residuo son parámetros que indican esta calidad. Esto significa que en el ajuste de la simulación del espectro teórico con el experimento es bueno, cuando el residuo es solamente ruido como el que se muestra en la Figura 3.5E y χ^2 tiene valores cercanos a cero como los obtenidos en nuestros resultados.

Otra fuente de error son los errores sistemáticos que principalmente son introducidos por los parámetros de entrada y el proceso de adquisición de datos. Por ejemplo la sección eficaz de absorción introduce un error del orden del 5% [25]. Este error se propaga en el proceso de cálculo de los valores de dSCD. Sin embargo, la determinación cuantitativa de estos errores sistemáticos esta lejos de ser simple.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos en nuestro estudio, además se presentan las principales recomendaciones para investigaciones futuras.

4.1. Conclusiones

Durante la realización de este trabajo se ha puesto a punto en el montaje experimental para la aplicación de técnica DOAS para la medida de contaminación atmosférica.

Con la configuración DOAS multi-ejes se han obtenido valores de dSCD para el HCHO en San Salvador. Los valores promedios de dSCD obtenidos en este trabajo oscilan entre $4.9 \times 10^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$ y $16.7^{16} \text{ mol.cm}^{-2}$. Estos valores se encuentran dentro del rango de valores obtenidos por otros autores en China central, São Paulo de Brasil, Santiago de Chile, ciudad de Cabauw, Países Bajos y el Valle del Po, Italia. Algunas de estas ciudades tienen una mayor población que San Salvador. Por lo tanto, los valores obtenidos para HCHO en nuestro estudio se consideran alarmantes. Estos niveles pueden estar contribuyendo al aumento de una variedad de enfermedades respiratorias en la población salvadoreña.

Los niveles de HCHO en San Salvador podrían ser atribuidos a diferentes factores como reacciones fotoquímicas o emisiones de gases de la industria y no necesariamente solo al tráfico vehicular esto podría estar en desacuerdo con lo obtenido por Coello y colaboradores para compuestos orgánicos volátiles.

Con los niveles de O_4 obtenidos se pudo obtener información sobre el comportamiento de los aerosoles en la tropósfera de San Salvador.

En este trabajo se ha observado que las condiciones climáticas y la cantidad de aerosoles en la atmósfera tienen influencia importante en la medida de los niveles de HCHO con DOAS multi-ejes.

4.2. Recomendaciones

Para realizar una caracterización más completa de la tropósfera de San Salvador. Es recomendable realizar campañas de medida que incluya días claro y nubosos. Además es importante iniciar las medidas desde salida hasta la puesta del Sol. Esto permitiría hacer un análisis de la variación diurna de las cantidades de dSCD para el gas en estudio.

Es recomendable utilizar un paquete de fibras ópticas para reducir todo el efecto de la polarización de la luz en las medidas con DOAS multi-ejes.

Sería recomendable utilizar algún modelo de transferencia radiativa en la atmósfera para obtener información acerca de los perfiles verticales de los diferentes gases traza en la tropósfera.

Es necesario automatizar el proceso de medición.

Bibliografía

- [1] R. Sampieri, Metodología de la Investigación, McGraw-Hill, México (1997).
- [2] Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe final “Monitoreo de la calidad de aire en el Gran San Salvador, Año 2004”, San Salvador (2005).
- [3] Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe final “Monitoreo de la calidad de aire en el Gran San Salvador, Año 2005”, San Salvador (2006).
- [4] Ministerio de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe final “Monitoreo de la calidad de aire en el Gran San Salvador, Año 2006”, San Salvador (2007)
- [5] A. Heckel, A. Richter, T. Tarsu, F. Wittrock, C. Hak, I. Pundt, W. Junkermann, y J. P. Burrows, Atmos. Chem. Phys.. **5**, 909 (2005)
- [6] FP18/FP38, Atmospheric Trace Gas, University of Heidelberg, (2008)
- [7] W. Lei¹, M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, M. J. Molina y L. T. Molina, Atmos. Chem. Phys., **9**, 2607 (2009)
- [8] A. Heckel, MSc Thesis, University of Bremen, Germany (2003)
- [9] J. P. Burrows, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, A. Richter, S. Voigt y J. Orphal, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 1025 (1998)
- [10] S. Voigt, J. Orphal y J.P. Burrows, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **149**, 1 (2002)
- [11] A. C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, M.-F. Mérienne, A. Jenouvrier, y R. Colin J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **76**, 373 (2003).
- [12] K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O. C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Bov-ensmann, J. Frerick, y J. P. Burrows, J. of Photochem. and Photobio. A: Chemistry **157**, 167 (2003)

- [13] M. H. Harwood, R.L. Jones, J. Geophys. Res. **99**, 22.955 (1994)
- [14] C.T. Hall and F.E. Blacet, J. Chem. Phys. **20**, 1745 (1952)
- [15] J.P. Burrows, A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **61**, 509 (1999).
- [16] S. Voigt, J. Orphal*, K. Bogumil, J.P. Burrows, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **147**, 1 (2001)
- [17] J. Orphal, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **157**, 185 (2003)
- [18] bJ. Stutz, E. S. Kim, U. Platt, P. Bruno, C. Perrino, and A. Febo, J. Geophys. Res. D **105**, 14585 (2000)
- [19] T. Wagner , C. Leue, M. Wenig, K. Pfeilsticker, y U. Platt,, J. Geophys. Res. **106**, 24225 (2001)
- [20] C. Coello, D. Nolasco, V. Pérez, R. Gómez Escoto, R. Pichinte, P.A. Hernandez y N. M. Pérez, Geophys. Res. Abst. **7**, 07633 (2005)
- [21] Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, NTP 590, España.
- [22] Organización Mundial para la Salud, Rev Esp Patol, **38**, 62 (2005)
- [23] M. Grutter, E. Flores, G. Andraca-Ayala, A. Báez, Atmos. Environ. **39**, 1027(2005)
- [24] G. Honninger, C. von Friedeburg y U. Platt, Atmos. Chem. Phys. **4**, 231 (2004)
- [25] B. Dix, PhD Thesis, University of Heidelberg (2007)
- [26] U. Platt y J. Stutz, *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008), p. 137-138, 144, 573-578, 581-584, 589-591.
- [27] U. Platt, *Diferential optical absorption spectroscopy (DOAS)*, in: *Air monitoring by spectroscopic techniques*, edited by Sigrist M. W., Vol. 127, Chem. Anal. Ser., John Wiley, New York, 1994
- [28] F. Wittrok, PhD Thesis, University of Bremen, Germany (2006)
- [29] T. Wagner, B. Dix, C. v. Friedeburg, U. Frieß, S. Sanghavi, R. Sinreich, y U. Platt, J. Geophys. Res., **109**, D22205 (2004)

- [30] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Formaldehyde [en línea]. Julio de 1999 [citado 24 de marzo de 2010]. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111.html>
- [31] B. Valeour, *Molecular Fluorescencia: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Toronto, 2003, p. 21.
- [32] K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S.T. Voigt, P. Spietz, O. C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Bovensmann, J. Frerik y J.P. Burrows, *J. Photochem. Photobiol. A.: Photochem.* **157**, 167 (2003)
- [33] G. H. Dieke and G. B. Kistiakowsky, *Phys. Rev.*, **45**, 4 (1934)
- [34] U. Platt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5409 (1999)
- [35] S. Kraus, PhD Thesis, University of Mannheim (2006)
- [36] G. Honninger, PhD Thesis, University of Heidelberg (2002)
- [37] D. Perner, D. H. Ehhalt, H. W. Paetz, U. Platt, E. P. Roth, and A. Volz, *Geophys. Res. Lett.* **3**, 466 (1976)
- [38] D. Perner D. Perner y U. Platt, *Geophys. Res. Lett.* **6**, 917 (1979)
- [39] I. Balin, Differential Postgraduate Cycle in Environmental Sciences, EPFL/LPAS, Lausanne (1998)
- [40] Axelsson, Hakan, Eilard, Anders, Emanuelsson, Annika, Galle, Bo, Edner, Hans, Regnarsson Par y Kloo Henrik, *Applied Spectroscopy*, **49**. No. 9., pp. 1254 (1995)
- [41] D. Adukpo, MSc Thesis, University of Bremen, Germany (2003)
- [42] A. Richter, PhD Thesis, University of Bremen (1997)
- [43] U. Platt, D. Perner, and H. W. Patz, *J. Geophys. Res.* **84**, 6329 (1979)
- [44] U. Platt, D. Perner, J. Schrdder, C. Kessler, and A. Tönnissen, *J. Geophys. Res.* **85**, 7453 (1980)
- [45] B. Galle, C. Oppenheimer, A. Geyer, A. McGonigle, M. Edmonds, L. Horrocks, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **119**, 241 (2002)
- [46] Ocean Optics, Installation and Operation Manual, Halma Group Company, USA (2008)

- [47] Ocean Optics, USB Optical Bench Options [en línea]. Febrero de 2011 [citado 20 de febrero de 2011]. Disponible en <http://www.oceanoptics.com/technical/detectortoshibatcd1304ap.pdf>.
- [48] J. Stutz y U. Platt, *Applied Optics*. **35**, No. 30 (1996)
- [49] Weather Underground. History for San Salvador, El Salvador [en línea]. febrero de 2011 [citado 20 de febrero de 2011]. Disponible en <http://english.wunderground.com/history/airport/MSSS/2011/2/2/DailyHistory.html>.
- [50] C Hermans. Belgian Institute for Space Aeronomy [en línea]. 2002 [citado 10 de febrero de 2011]. Disponible en <http://spectrolab.aeronomie.be/o2.htm>.
- [51] O.C. Fleischmann, M. Hartmann, J.P. Burrows, J. Orphal, *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* **168**, 117 (2004)
- [52] A. Rozanov, H. Bovensmann, A. Bracher, S. Hrechanyy, V. Rozanov, M. Sinnhuber, F. Stroh y J. Burrows, *Adv. Space. Res.* **36**, 1015 (2005)
- [53] L. M. A. Alvarado, B. L. Mendoza y C. Rudamas, *Proceedings de el I Congreso Centroamericano de Investigacion CADAN:R 2010, San Jose, Costa Rica, septiembre, 2010.*
- [54] B. L. Mendoza, L. M. A. Alvarado y C. Rudamas, *I Congreso Centroamericano de Investigacion CADAN:R 2010, San Jose, Costa Rica, septiembre, 2010.*
- [55] L. Székely, *Environmental Engineering Diploma Work*, EPFL, University of Vezprem, Lausanne, 2000
- [56] Edmund Optics, Colored Glass Bandpass Filters [en línea]. Marzo de 2011 [citado 10 de marzo de 2011], Disponible en http://www.edmundoptics.com/techsupport/resource_center/product_docs/curv_46096.pdf
- [57] Ocean Optics, Optical Fiber Attenuation Spectra [en línea]. Marzo de 2011 [citado 10 de marzo de 2011] Disponible en <http://www.oceanoptics.com/Products/fiberattenuation.asp#uvvis>

Anexos

4.3. Otros resultados obtenidos

En esta sección se presentan diferentes resultados obtenidos en este estudio que por razones de tiempo y espacio no se discutieron.

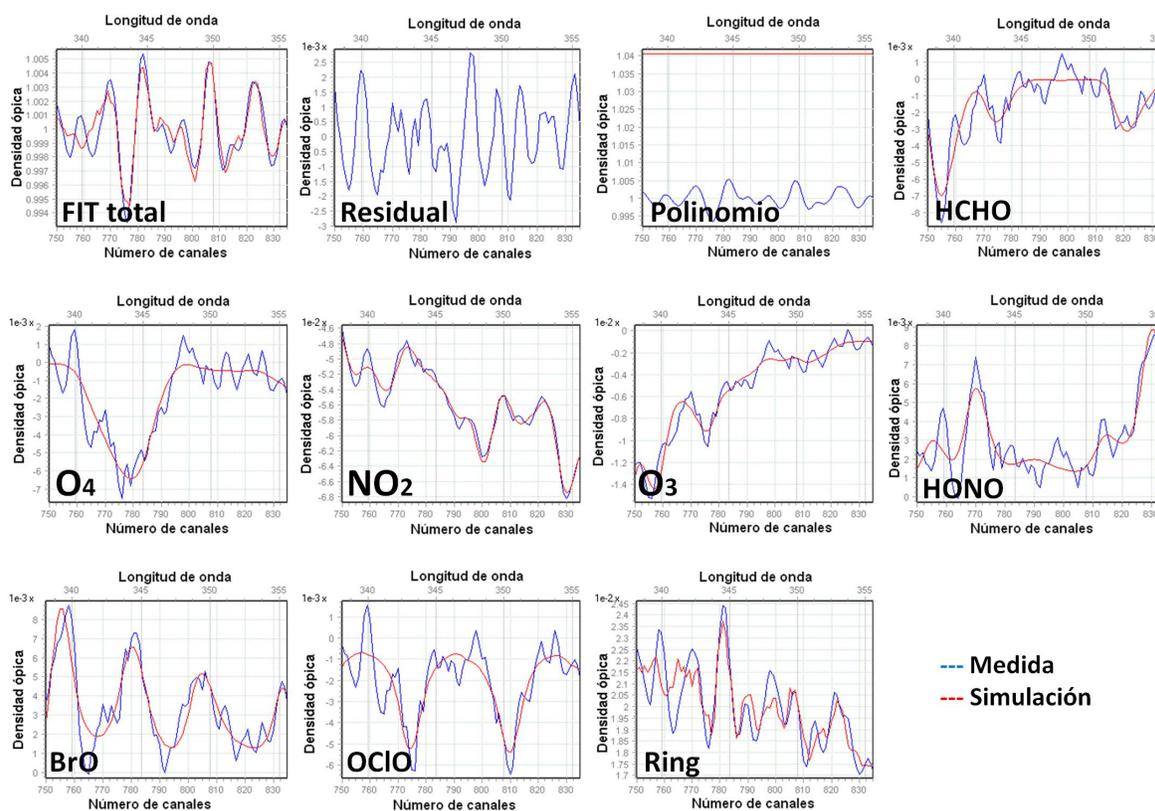


Figura 4.1: Resultados típicos para determinar la dSCD, comparación del experimento (línea azul) con la simulación (línea roja) realizada. Espectro de absorción total, residuo, polinomio, espectro obtenido para HCHO, O₄, NO₂, O₃, BrO, OCIO y Espectro Ring. Para un ángulo de elevación de 25°.

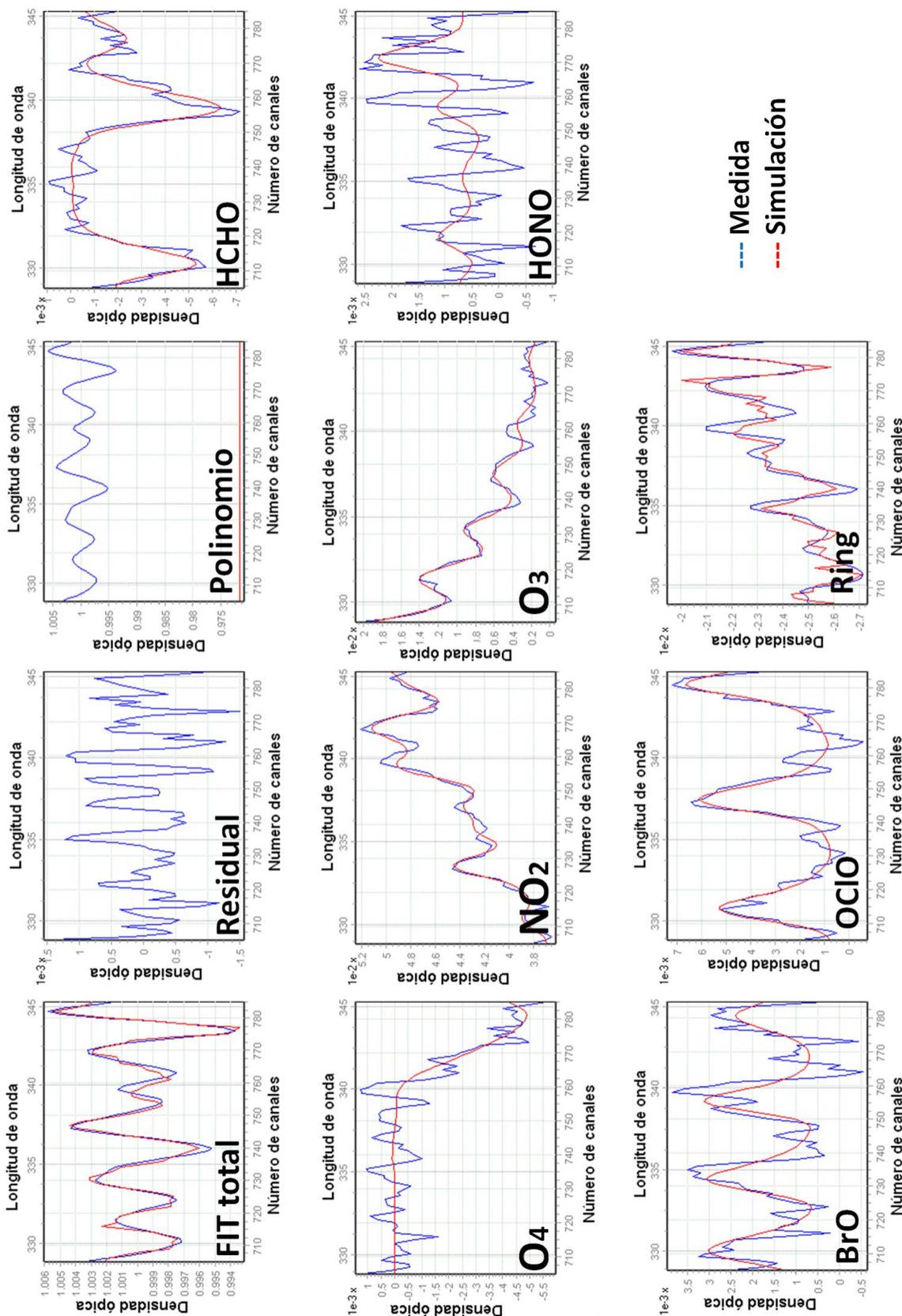


Figura 4.2: Resultados típicos para determinar la dSCD, comparación del experimento (línea azul) con la simulación (línea roja) realizada. Espectro de absorción total, residuo, polinomio, espectro obtenido para HCHO, O₄, NO₂, O₃, BrO, OCIO y Espectro Ring. Para un ángulo de elevación de 10°.

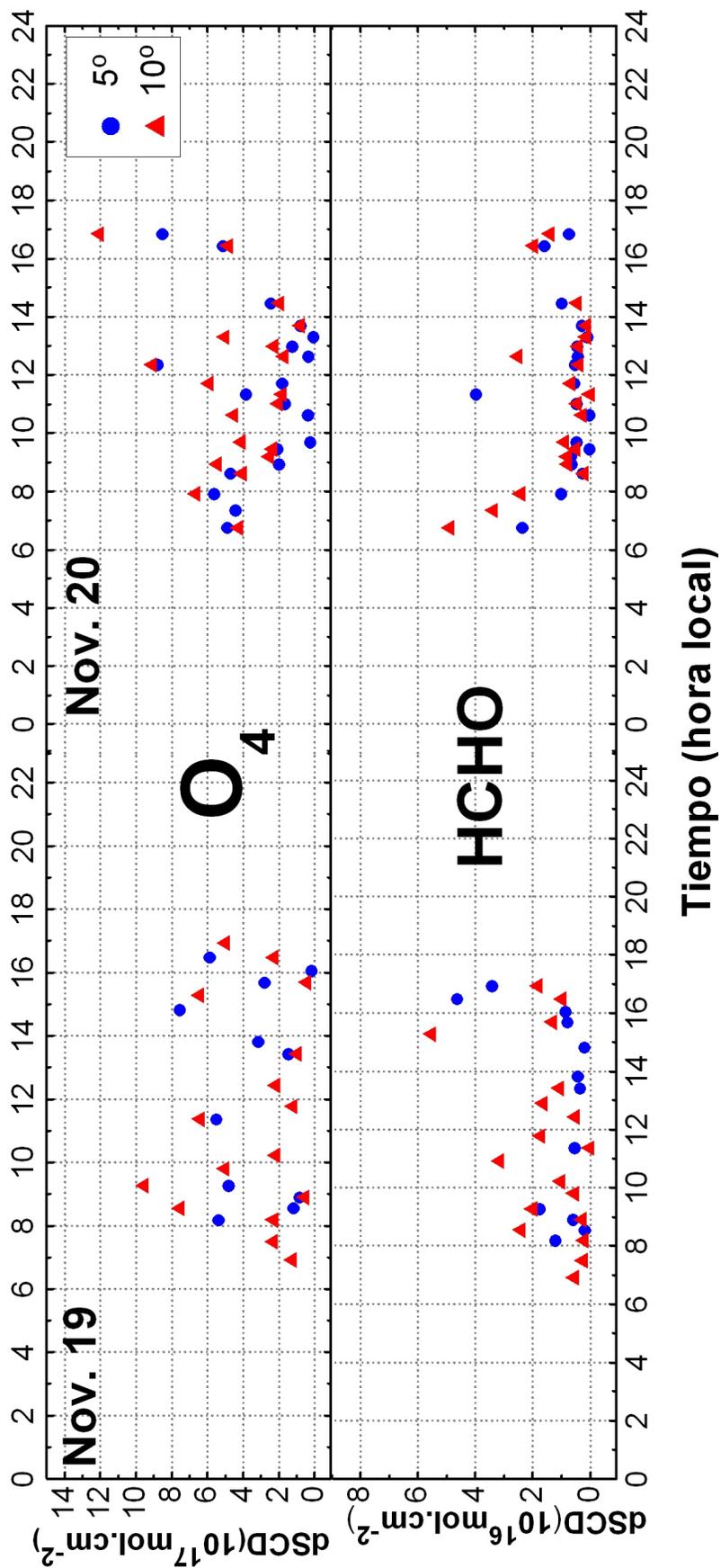


Figura 4.3: Series temporales de densidad de columna oblicua diferencial (dSCD) obtenidas para $HCHO$ y O_4 durante los días 19 y 20 de Noviembre de 2010.

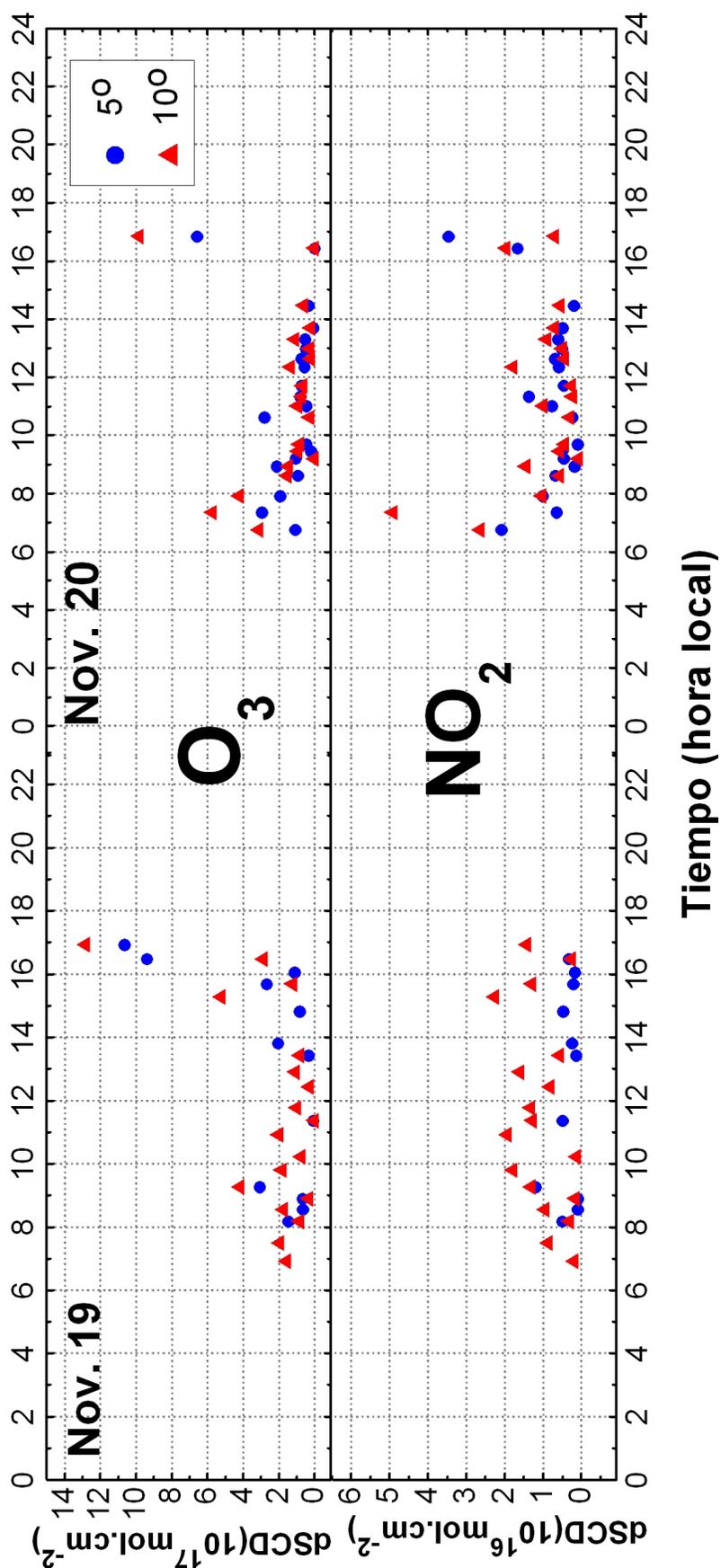


Figura 4.4: Series temporales de densidad de columna oblicua diferencial (dSCD) obtenidas para NO_2 y O_3 durante los días 19 y 20 de Noviembre de 2010.

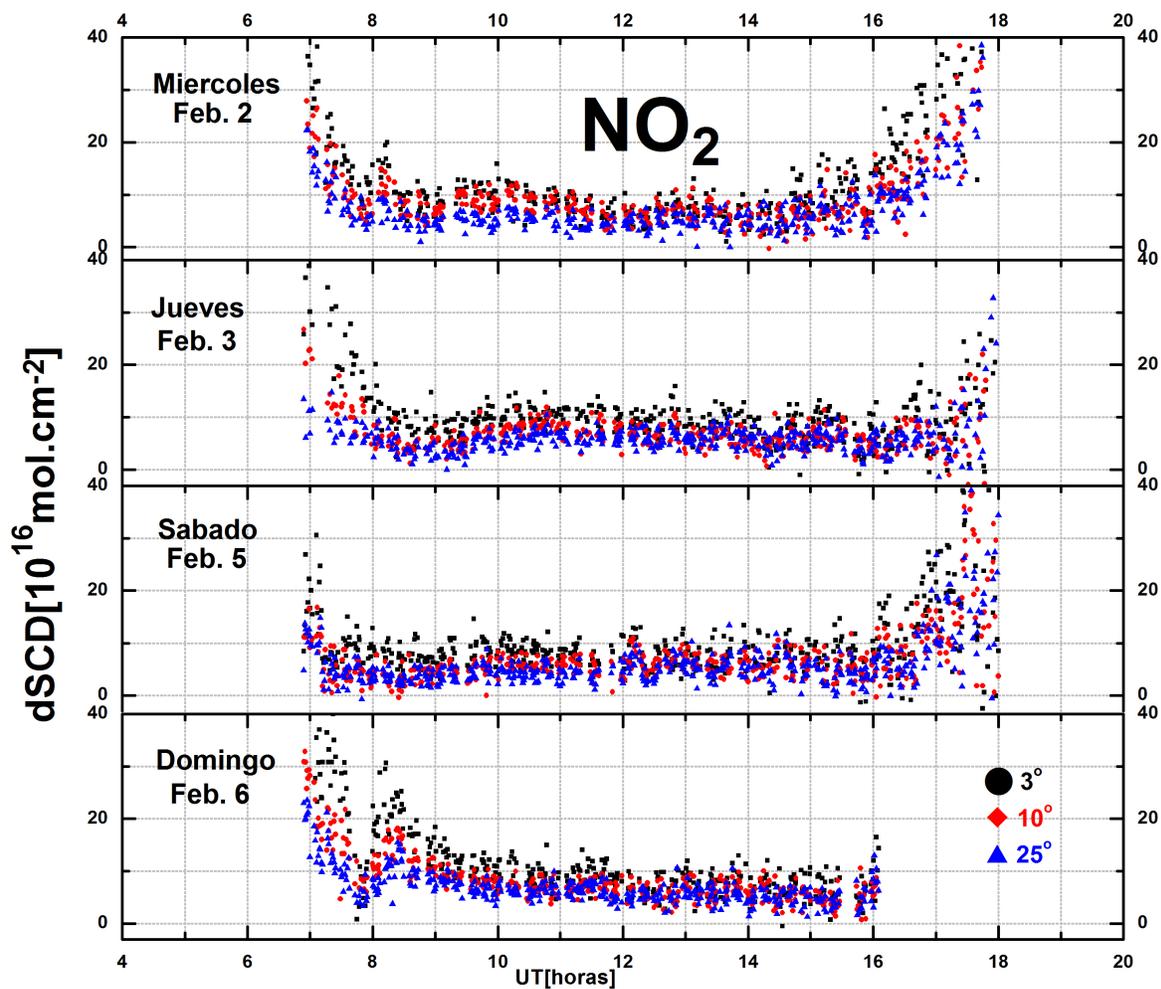


Figura 4.5: Variación de la dSCD de NO_2 con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25°

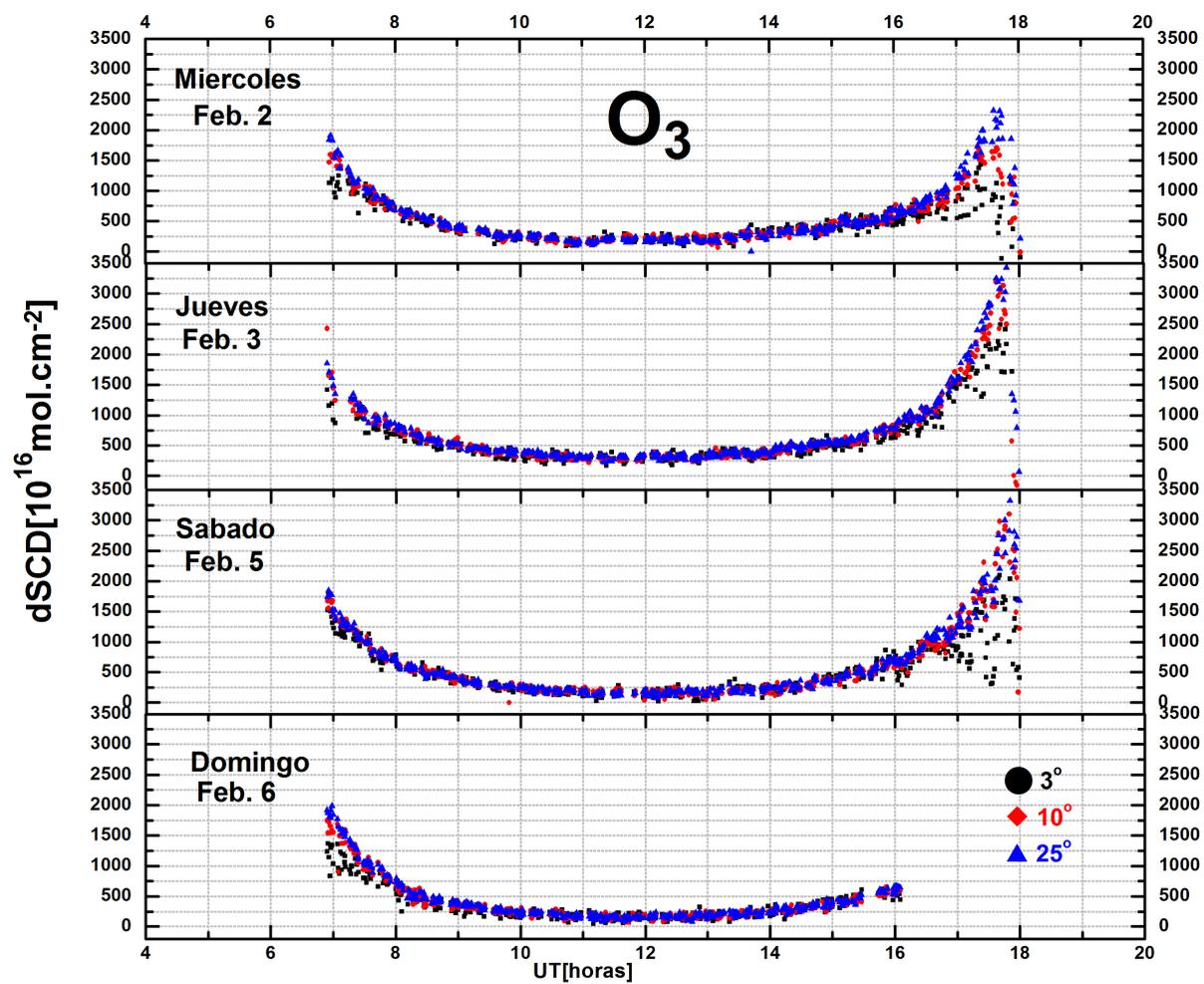


Figura 4.6: Variación de la $dSCD$ de O_3 con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3° , 10° y 25°

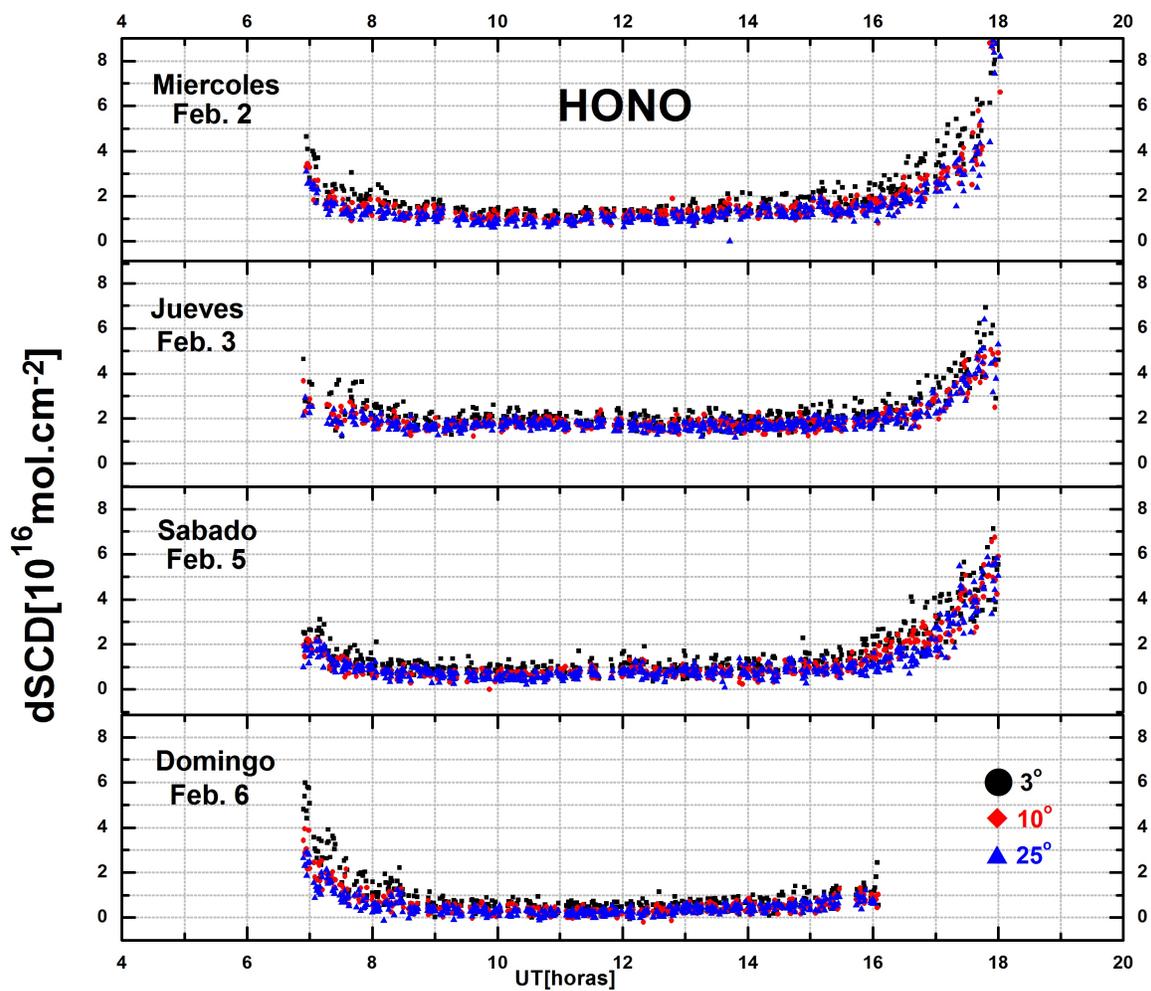


Figura 4.7: Variación de la dSCD de HONO con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°

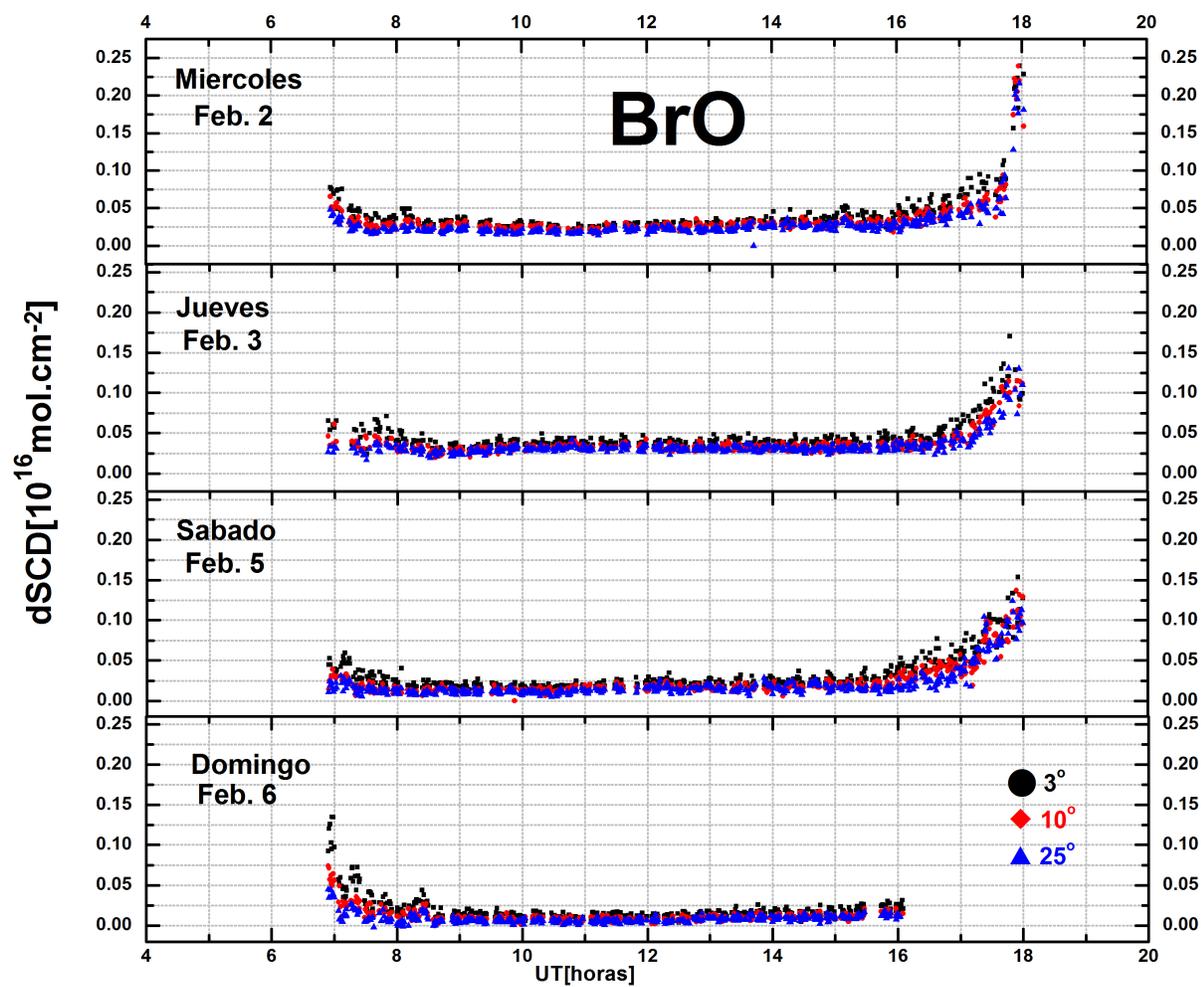


Figura 4.8: Variación de la dSCD BrO con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°

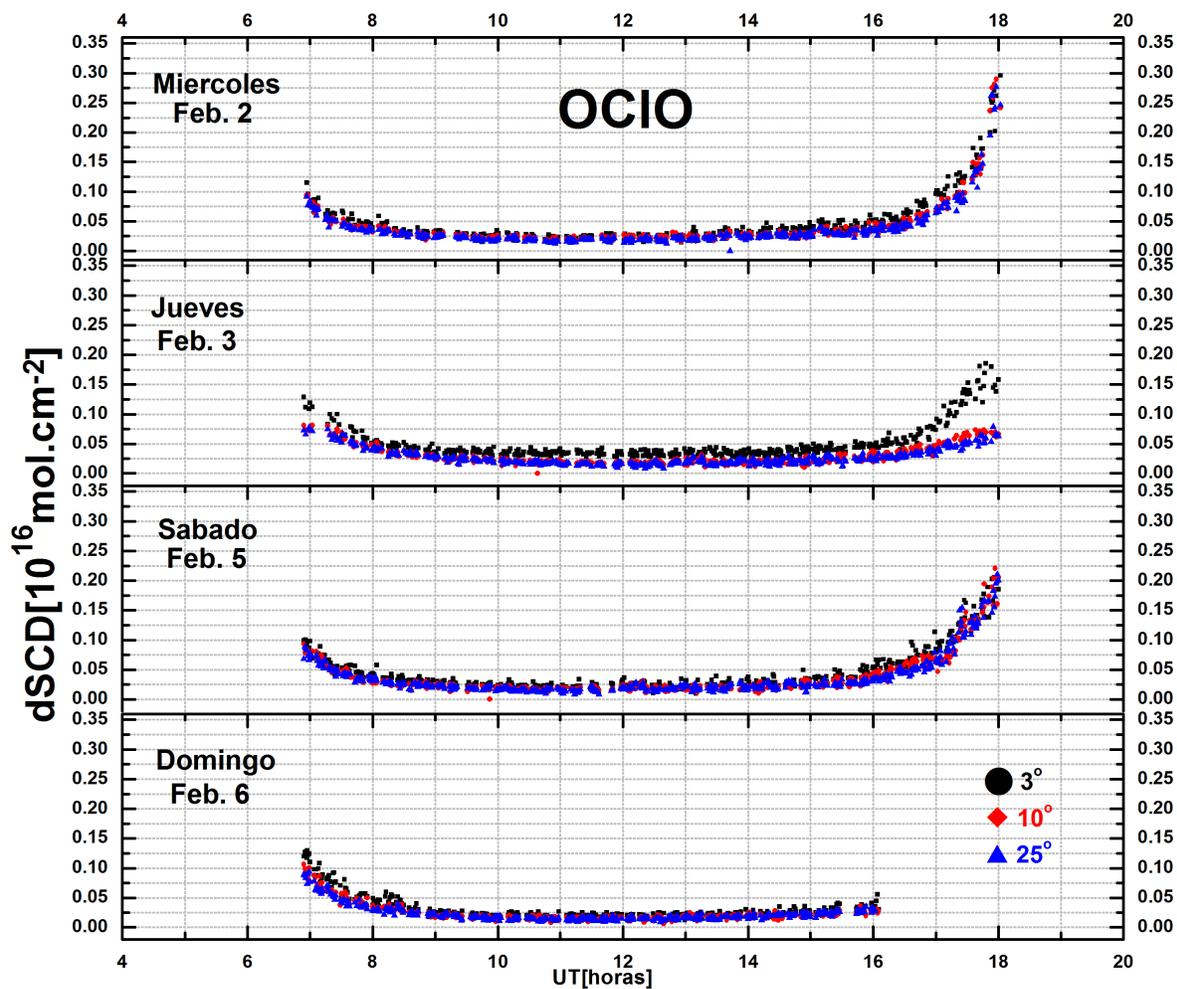


Figura 4.9: Variación de la dSCD de OClO con el tiempo durante cuatro días para ángulos de elevación de 3°, 10° y 25°