



Universidad de la República

Estudio y Desarrollo de Métodos Ópticos Aplicados al Monitoreo Atmosférico

Nicolás Casaballe



Tesis presentada para completar los
requerimientos del grado de Doctor en Física

Orientadora: Erna Frins

Mayo, 2018

Tribunal:

Daniel Ariosa (presidente), Facultad de Ingeniería, UdelaR

Horacio Failache, Facultad de Ingeniería, UdelaR

Gregory Randall, Facultad de Ingeniería, UdelaR

Elian Wolfram, CEILAP, Argentina

Erna Frins (orientadora), Facultad de Ingeniería, UdelaR

Arturo Martí (suplente), Facultad de Ciencias, UdelaR

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue completado con el apoyo de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII), el Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), el Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería y el de la Universidad de la República (UdelaR), con quienes estoy profundamente agradecido.

No puedo menos que reconocer la ayuda recibida a lo largo de todo este trayecto de una gigantesca cantidad de colegas, compañeros, amigos y familiares, sin los cuales esta obra no sería posible. Arriesgándome a omitir un buen número de ellos, quiero agradecer especialmente a todos los integrantes, actuales y pasados, del Grupo de Óptica Aplicada, sobre todo a mi orientadora Erna Frins, quien es la responsable directa de que yo haya podido llegar hasta aquí; también a Matías Osorio, Matías Di Martino, José Ferrari, Javier Ramos, Gastón Ayubi, Ariel Fernández, Julia Alonso, Jeanette Fracchia, Elías Masquil, Gastón Belsterli, Paula Gervasini, Roxana Sagarra, Eugenia Benech, Manuel Astiazarán y Federico Arismendi. Todos los docentes del Instituto de Física merecen también mi agradecimiento, ya que en menor o mayor medida siento que también formaron parte de este proceso, y espero que no se ofendan por no nombrarlos. Además quiero reconocer el apoyo, que muchas veces excedió con creces sus responsabilidades netamente laborales, recibido por los integrantes no docentes del Instituto, especialmente a Amelia Ferrari, Diego Malli y Valeria Rey de la secretaría, Líber Dovat de la administración informática, y a Antonio Saez y Joaquín Fernández del taller de mecánica fina; y el apoyo de Jimena Rodríguez y de Ana Inés Zambrana, de la secretaría de PEDECIBA.

No puedo expresar en palabras cuan agradecido estoy y cuánto le debo a mi familia. Ceci: llegar aquí contigo es un sueño hecho realidad. Mi mamá, Ana, ha hecho tanto para ayudarme que no me ofendería si reclama este trabajo como propio. Gracias a Elena González; gracias a Cono, Feli, Lu, Fede y Maca.

Por último, quiero darle también las gracias a todos los investigadores con los que no solo tuve el honor de compartir trabajo y aprender mucho de ellos, sino que también me ofrecieron su amistad y hospitalidad: a Nicole Bobrowski, Thomas Wagner, Ulrich Platt.

ABSTRACT

The present work studies algorithms to analyze the chemistry and physics of the atmosphere based on Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). Inversion problems are solved from spectra of sunlight scattered in the atmosphere. The first part of the work deals with the calculation of gas flows emitted by point sources (e.g. stacks) from spectra obtained from different measurements platforms. The second part of the work focuses on performing tomographic reconstructions of the atmosphere from solar spectra. Three tomographic reconstruction approaches, adapted to realistic conditions, were analyzed and compared. Since the inversion problem is ill-posed, an initial approach solves a least-squares problem using a modified Tikhonov regularization. A second approach, which solves an optimization problem with the Laplacian of the solution as the regularization term, is proposed; some of the essential physical properties of the solution sought, such as the non-negativity of the trace gases, are taken into account in this approach. The algorithm can be stated as an instance of a convex optimization problem and can be solved numerically using, for example, the CVX toolbox. This approach allows to include physical considerations about the solution of the problem, such as non-negativity of the solution, formulated as additional constraints during the optimization. We analyze the results of the reconstruction algorithms applied to artificial gas distributions under different experimental, which apply to multi-axis DOAS and multispectral measurements. It was observed that the reconstructions of the simulated distributions achieved are in good agreement with the original data. Finally, the algorithms are applied to the reconstruction of the distribution of NO_2 in a plume from real measurements. In addition, for this case, a third approach that uses an adaptive regularization weighting the accuracy of the measurements is proposed.

RESUMEN

El presente trabajo estudia diferentes algoritmos para analizar la química y física de la atmósfera basados en la espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS). Se resuelven problemas de inversión a partir de espectros de la luz solar dispersada en la atmósfera. La primera parte del trabajo aborda el cálculo, mediante espectros adquiridos desde diferentes plataformas, de flujos de gases emitidos por fuentes localizadas. La segunda parte del trabajo se enfoca en la realización de tomografías de la atmósfera a partir de espectros solares. Para ello se proponen algoritmos que permiten obtener, en la sección transversal de una pluma, la distribución de concentración de los gases traza emitidos. Se analizan y comparan tres enfoques de reconstrucción tomográfica adaptados a condiciones realistas. Como el problema de inversión está mal condicionado, un enfoque inicial realiza la inversión resolviendo un problema de mínimos cuadrados basado en la regularización de Tikhonov. Se propone un segundo enfoque que resuelve un problema de optimización con el laplaciano de la solución como el término de regularización; este enfoque toma en cuenta algunas de las propiedades físicas esenciales de la solución buscada, como la no negatividad de las concentraciones de gas traza. El algoritmo se establece como una instancia de un problema de optimización convexa y se puede resolver numéricamente utilizando, por ejemplo, el paquete CVX. Este enfoque permite incluir consideraciones físicas sobre la solución del problema, como la no negatividad a la solución, formuladas como restricciones adicionales durante la optimización. Se analizan los resultados de los algoritmos de reconstrucción aplicados a distribuciones de gas artificiales y bajo diferentes configuraciones experimentales, aplicables a DOAS de multi-eje y mediciones de imágenes multispectrales. Se observa que las reconstrucciones de las distribuciones simuladas logran una buena concordancia con los datos originales. Finalmente, se aplican los algoritmos a la reconstrucción de la distribución de NO_2 en una pluma a partir de medidas reales. Para este caso, además, se propone un tercer enfoque que usa una regularización adaptativa que pondera la exactitud de las mediciones.

ÍNDICE GENERAL

Abstract	v
Resumen	vii
1 INTRODUCCIÓN	1
2 FUNDAMENTOS	7
2.1 Química en la troposfera	10
2.1.1 Dióxido de Nitrógeno	10
2.1.2 Dióxido de azufre	12
2.2 Radiación en la atmósfera	13
2.2.1 Dispersión de Rayleigh	15
2.2.2 Dispersión de Raman	16
2.2.3 Dispersión de Mie	17
3 PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN	21
3.1 La ley de Lambert-Beer	22
3.2 Efectos instrumentales y procesamiento de los espectros	25
3.3 Análisis espectral	29
3.3.1 Procedimiento del análisis	29
3.3.2 Consideraciones de validez	31
3.4 Configuraciones experimentales del método DOAS	33
3.5 Fenómenos que acompañan al método DOAS Pasivo	36
3.5.1 Líneas de Fraunhofer	36
3.5.2 Efecto de Ring	36
3.5.3 Efecto I_0	38
4 INSTRUMENTACIÓN	43
4.1 Calibración espectral	48
5 PRINCIPIOS DE LA MEDICIÓN DE FLUJO	53

5.1	Difusión en la atmósfera	53
5.1.1	Ejemplos de soluciones de la ecuación de difusión	55
5.2	Determinación del flujo gaseoso a partir de medidas remotas	57
5.3	Medidas de flujo con DOAS multi-ejes	58
6	MEDIDAS DE EMISIONES GASEOSAS EN LA ATMÓSFERA	63
6.1	Experimentos en campo	63
6.2	Cálculo del flujo a partir de medidas móviles	65
6.3	Cálculo del flujo a partir de medidas desde puntos fijos	67
6.4	Resultados obtenidos	68
6.4.1	DOAS móvil	69
6.4.2	DOAS estacionario	72
6.4.3	Consumo de combustible	73
6.5	Fuentes de incertidumbre	73
7	TOMOGRAFÍA EN LA ATMÓSFERA	75
7.1	Método	76
7.2	Algoritmos de inversión	78
7.3	Resultados y discusión	81
7.3.1	Comparación entre los enfoques y el efecto de las restricciones	82
7.3.2	Optimización de los parámetros de regularización	85
7.3.3	Estudio de sensibilidad ante perturbaciones	87
7.3.4	Dependencia de la geometría de las observaciones	88
7.3.5	Consideraciones sobre transferencia radiativa	90
7.3.6	Configuración recomendable para las medidas y la reconstrucción	91
7.4	Reconstrucciones tomográficas a partir de datos experimentales	93
7.4.1	Descripción de las medidas	93
7.4.2	Reconstrucción tomográfica con regularización adaptativa	97
7.4.3	Reconstrucción de la distribución de NO ₂ con regularización adaptativa	100
8	CONCLUSIONES	103
9	PUBLICACIONES VINCULADAS A ESTE TRABAJO	107

INTRODUCCIÓN

La atmósfera terrestre es un sistema complejo donde concurren multitud de fenómenos físicos y químicos, con características específicas en todas las escalas, desde la microscópica hasta dimensiones globales. Interactúa con la superficie terrestre y la radiación que proviene del espacio, principalmente del Sol. El estado de la atmósfera es determinante para la vida en el planeta. A su vez, la biosfera tiene la capacidad de alterar la atmósfera y, especialmente, la actividad humana desde la primera revolución industrial han provocado alteraciones drásticas en su equilibrio.

El estudio de la atmósfera presenta varios desafíos interesantes debido a que consiste en un sistema dinámico cuyas condiciones exactas quedan fuera del control del experimentador. Esto implica que no sean aplicables los métodos científicos convencionales, habituales en el laboratorio, para validar hipótesis o teorías, donde un experimento pue-



Espectrómetro miniDOAS midiendo radiación solar para estudiar la composición atmosférica.

de repetirse en numerosas ocasiones variando un pequeño número de parámetros en las condiciones iniciales. La labor principal consiste, en cambio, en el análisis de la acumulación estadística de datos y medidas de diversos orígenes, y en el ensayo de numerosas teorías e hipótesis que permitan dar un orden lógico a la información, explicar los fenómenos y predecir el comportamiento atmosférico. El perfeccionamiento progresivo de las técnicas de medida a lo largo del tiempo conduce al aumento de la precisión de los datos y posibilita entonces una comprensión mejor y cada vez más completa.

Se denominan *gases traza* al conjunto de sustancias presentes en la atmósfera, como por ejemplo el ozono o el dióxido de carbono, cuya abundancia es mucho menor al 1 % del volumen total. A pesar de aparecer en concentraciones comparativamente muy bajas, su presencia es capaz de regular el clima y otros procesos en la atmósfera, debido a su fuerte interacción con la radiación electromagnética. El interés científico en la determinación cuantitativa de estos constituyentes atmosféricos data a los mediados del siglo XIX, cuando Christian Schönbein medía la concentración del ozono en la atmósfera. Desde entonces se ha desarrollado una amplia variedad de métodos analíticos para estudiar las concentraciones de los gases traza. Las técnicas espectroscópicas, introducidas inicialmente alrededor de 1859 por Kirchhoff y Bunsen, han estado en el primer plano de la investigación científica y han hecho contribuciones importantes a muchos aspectos de las ciencias de la atmósfera. Algunos de los primeros hitos incluyen los descubrimientos de la absorción UV por ozono atmosférico alrededor de 1880 por Cornu y Hartley, en 1925 de la capa de ozono por Dobson y Götze, y en 1948 metano y monóxido de carbono por Migeotte. En las últimas décadas del siglo XX, los métodos espectroscópicos han permitido, entre otros hallazgos, elucidar el rol central de los radicales libres, detectar el agujero en la capa de ozono en la Antártida, y la identificación y cuantificación de radicales halógenos como ClO, OClO y BrO.

La espectroscopía óptica de absorción diferencial (*Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS*) ha probado ser uno de los métodos más poderosos para la medición de una amplia variedad de gases traza. Se basa en explotar las estructuras espectrales de la absorción de la radiación electromagnética, que son singulares para cada especie. A través de la medida de absorciones en la atmósfera abierta, este método es particularmente útil para la observación de gases traza altamente reactivos. Ha posibilitado la detección de radicales como el OH, NO₃, OClO, BrO, IO y OIO, tanto en la troposfera como en la estratosfera. El método provee medidas absolutas y es autocalibrado, y la identificación inequívoca de estos y otros gases traza hacen de éste una herramienta única para la investigación de la química y física atmosférica. El desarrollo en años recientes ha introducido nuevas aplicaciones DOAS que abarcan estudios en cámaras de humo y el monitoreo de emisiones volcánicas.

Las experiencias iniciales basadas en DOAS emplean una fuente de luz artificial cuyo espectro abarca los rangos de longitudes de onda en que las sustancia de interés presentan una fuerte absorción. Se produce un haz de luz que pasa a través de una

masa de aire que se desea estudiar, y se recoge en un detector para ser analizado. El camino óptico a través de la atmósfera puede extenderse varios kilómetros, tanto vertical como horizontalmente. Por ejemplo, en la aplicación *Long-Path DOAS* (LP-DOAS), un sistema de telescopios y espejos retrorreflectores permiten analizar la composición del aire sobre una región urbana, situando una potente fuente de luz y los espectrómetros en un mismo sitio de observación (Hartl et al., 2015; Laepple et al., 2004; Pundt et al., 2005).

Como alternativa al método DOAS clásico, es posible utilizar fuentes de luz naturales, principalmente la luz solar; este caso es llamado DOAS pasivo. La principal ventaja es la considerable simplificación de la configuración experimental. Esto implica, a su vez, que los instrumentos usados en el DOAS pasivo pueden ser transportado con mayor facilidad. Además, la radiación solar es de alta intensidad y abarca un rango espectral lo suficientemente extenso como para permitir el estudio de la mayoría de las sustancias de interés. Por otro lado, la utilización de una fuente de luz natural impone cierto número de limitaciones. Como ejemplo, la capacidad de medición está supeditada a las condiciones climáticas y a la disponibilidad de la fuente (es decir, a la hora del día en el caso de luz solar); al utilizar luz natural puede suceder que algunas regiones de la atmósfera sean más o menos sencillas de sondear, por lo que hay que desarrollar técnicas especiales para cada situación; al momento de analizar la información hay que tomar en cuenta que la fuente de luz original posee características espectrales propias, ajenas a los efectos de absorción de los gases traza; para el caso de DOAS pasivo el camino óptico recorrido por la luz en la atmósfera es, a diferencia del LP-DOAS, desconocido en principio puesto que la radiación electromagnética puede sufrir múltiples procesos de dispersión.

Uno de los principales objetivos de la investigación básica actual en DOAS es el de mejorar la precisión del método simplificando las configuraciones de adquisición de los datos. La técnica ToTal-DOAS tiene las ventajas de las aplicaciones basadas en LP-DOAS con respecto a la determinación del camino óptico, basándose en la luz solar dispersada como fuentes de luz natural, y objetos del entorno o características del paisaje (*targets*) que ofician como fuente de luz virtuales (Frins et al., 2008; Lee et al., 2012).

El presente trabajo estudia diferentes algoritmos para analizar la química y física de la atmósfera basados en la espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS). Se resuelven problemas de inversión a partir de espectros de la luz solar dispersada en la atmósfera. La primera parte del trabajo aborda el cálculo de flujos de gases emitidos por fuentes localizadas, mediante espectros adquiridos desde diferentes plataformas. La segunda parte del trabajo se enfoca en la posibilidad de realizar reconstrucciones tomográficas en la atmósfera a partir de espectros solares. Para ello se proponen algoritmos que permiten obtener, en la sección transversal de una pluma, la distribución de concentración de los gases traza emitidos. Se analizan y comparan dos enfoques de reconstrucción tomográfica adaptados a condiciones realistas.

El cálculo del flujo emitido a partir de las medidas DOAS requiere la utilización de algún modelo y de aproximaciones adecuadas a las condiciones de observación y del sistema físico (Fickel, 2008). Se puede decir que el resultado obtenido sintetiza, de alguna manera, la información contenida en el conjunto de datos recolectados. El cálculo del flujo depende de los valores de concentración del gas traza, los cuales quedan integrados a lo largo del camino óptico cuando realizamos las medidas remotas. Esta característica es favorable para calcular el flujo a partir de los datos del sistema móvil, ya que el propio flujo se define a partir de la integral de la concentración, y la realización experimental coincide prácticamente con su formulación. Sin embargo, el cálculo de esa misma integral del flujo a partir de las medidas del sistema estacionario es más desafiante. Debido a la geometría empleada, que combina lecturas desde un mismo lugar pero con varias líneas de visión que apuntan en distintas direcciones, no es posible calcular exactamente el valor del flujo sin conocer la distribución de la concentración del gas traza en el espacio. Acudiendo a modelos físicos de mayor o menor complejidad para representar esta concentración debida a las emisiones, es posible llevar a cabo el cálculo y obtener, de esta manera, valores de flujo que pueden compararse con los provenientes de las medidas móviles.

Para la plataforma estacionaria, el flujo emitido se puede calcular usando las medidas de una sección transversal de la pluma emitida por una planta industrial, por ejemplo. El modelo que se utiliza en este trabajo para representar la pluma se articula en función de la posición del centro de masa de la distribución de la concentración del gas traza. Los valores de posición utilizados para el cálculo provienen de un *ansatz* basado en una estimación de la propagación de la pluma (a partir de los datos sobre la velocidad del viento) y en el propio conjunto de las medidas DOAS.

A continuación, considerando la riqueza de información que este conjunto de datos posee, es natural perseguir un modelo más cercano a la distribución real del gas, que permita calcular valores más fidedignos del flujo. Es posible explotar aún más la información posicional incluida en este tipo de medidas. Esta búsqueda conduce al campo de la reconstrucción tomográfica.

La reconstrucción tomográfica, desarrollada inicialmente en el área de la investigación médica, tiene como propósito usar el conjunto de las integrales de camino de la densidad (o concentración) de un objeto para determinar su distribución espacial. En medicina, las integrales de camino se pueden obtener a partir de la intensidad de rayos X que pasan a través del sistema. Introducida en los 1970s, el campo de la reconstrucción tomográfica en medicina ha madurado hasta alcanzar un grado de precisión y eficiencia que supera las necesidades médicas para las que fue concebida, mayoritariamente gracias al advenimiento del desarrollo informático que posibilita cálculos numéricos de considerable dificultad.

Desde un punto de vista formal, la tomografía en medicina y en la atmósfera son equivalentes, ya que comparten los principios básicos de la metodología de medición. No obstante, las técnicas de reconstrucción especializadas para el caso médico no son transferibles directamente al caso atmosférico. Un tomógrafo usado en medicina es capaz de tomar muestras en un número inmenso de líneas de visión desde todas las direcciones posibles, de un sistema que se halla prácticamente estático. Esto propicia la implementación de técnicas basadas en la formulación continua del proceso tomográfico*, ya que un muestreo suficientemente denso permite una discretización tan buena como sea necesaria. En cambio, para la situación en la atmósfera, las condiciones de variabilidad y la disponibilidad instrumental limitan enormemente el número de datos independientes disponibles para realizar la reconstrucción. Bajo estas circunstancias, es preciso desarrollar métodos de reconstrucción especializados.

Con un número de datos reducido, la reconstrucción tomográfica en la atmósfera se convierte en un problema de inversión mal condicionado. El punto principal de este trabajo es explorar algunos de los caminos que permiten determinar una solución físicamente aceptable al problema de inversión. En un problema mal condicionado, la dificultad estriba en que el conjunto de datos medidos no define unívocamente la solución, sino que por el contrario, existen un número infinito de realizaciones posibles del sistema que son compatibles con las observaciones. La clave es entonces definir el criterio que permite elegir cuál de estas realizaciones es la adecuada, una vez que se toman en cuenta las propiedades físicas del sistema estudiado y del modelo que lo representa.

Al procedimiento matemático que codifica el modelo subyacente que permite fijar la solución se le llama la regularización del problema. La forma exacta del procedimiento depende de la naturaleza específica del sistema y de las características específicas que son buscadas en la solución. En el área de DOAS aplicado a la volcanología, aparecen en la literatura algunos ejemplos de regularización aplicados a la reconstrucción tomográfica de plumas volcánicas. La técnica más difundida parte del algoritmo llamado *Low Third Derivative* (LTD, Price et al., 2001) y sus variaciones. Si bien los principios matemáticos básicos de los métodos basados en LTD están bien descritos en la literatura, los detalles particulares de su implementación no están accesibles. El resultado de los algoritmos depende de fijar los valores de ciertos parámetros internos (parámetros de regularización), y no es claro cuáles han sido los criterios utilizados en todos los casos. Además no existe en los algoritmos basados en LTD la flexibilidad suficiente como para poder incorporar las hipótesis físicas del modelo de manera satisfactoria. A modo de ejemplo, el resultado de una reconstrucción basada en esos métodos puede rutinariamente dar lugar a valores de concentración negativos en la sección transversal de la pluma.

* *Filtered Back-Projection*, por ejemplo, es una de las técnicas más difundidas, y se basa en las propiedades de la transformada de Fourier de la distribución (Herman, 2009).

Así, el presente trabajo se enfoca en desarrollar esquemas de regularización alternativos, con el fin de poder extraer la mejor solución posible a partir de los datos medidos y de la información adicional proporcionada por el modelo. Como objetivo adicional, se procuró establecer criterios sencillos sistemáticos para optimizar y evaluar la calidad de la reconstrucción tomográfica, a partir del estudio de simulaciones experimentales sintéticas.

El trabajo está organizado de la siguiente forma. El capítulo 2 realiza una breve descripción de las características de la atmósfera y su interacción con la radiación. El capítulo 3 describe los principios del método DOAS y consideraciones para el análisis de los espectros solares. En el capítulo 4 se presentan los instrumentos utilizados en este trabajo. Una breve explicación del cálculo del flujo emitido se presenta en el capítulo 5, y en el capítulo 6 se presentan los resultados de flujo emitido correspondientes a las medidas de una planta eléctrica. El capítulo 7 estudia la reconstrucción tomográfica usando los nuevos esquemas de regularización propuestos. Finalmente, en el capítulo 8 se presentan las conclusiones y perspectivas de esta tesis.

FUNDAMENTOS

En este capítulo se presenta una síntesis de los fundamentos básicos que permiten la aplicación de la técnica DOAS al análisis de la composición de la atmósfera.

La atmósfera terrestre consiste en la capa gaseosa que envuelve al planeta Tierra. Está principalmente formada por nitrógeno molecular, N_2 , en un 78% y por oxígeno molecular, O_2 , en un 21%. Vapor de agua, dióxido de carbono y ozono, junto con otros componentes menores constituyen el 1% restante. Se extiende hasta 10000 km desde la superficie, aunque la mayor parte de su masa está confinada a apenas las primeras decenas de kilómetros de altura.

En general, la presión y densidad del aire decrecen con la altura. La temperatura presenta un perfil más complejo con la altura, siendo capaz de permanecer relativamente constante o incrementar con la altitud en algunas regiones. Esto es debido a los diferentes procesos de intercambio de energía entre las constituyentes atmosféricas y la radiación proveniente del Sol o de la superficie terrestre. El comportamiento de la temperatura provee una métrica útil para distinguir las capas atmosféricas. De esta manera, la atmósfera terrestre puede dividirse en cinco regiones principales que poseen un gradiente térmico característico: troposfera (desde la superficie hasta 12 km), estratosfera (de 12 km a 50 km), mesosfera (de 80 km a 700 km) y exosfera (de 700 km a 10000 km). De acuerdo a las condiciones locales y temporales, se pueden también iden-

Tabla 2.1: Principales componentes del aire seco.

Sustancia		Proporción (%)
Nitrógeno	N_2	78.084
Oxígeno	O_2	20.946
Argón	Ar	0.9340
Dióxido de carbono	CO_2	0.04
Neón	Ne	0.001 818
Helio	He	0.000 524
Metano	CH_4	0.000 179

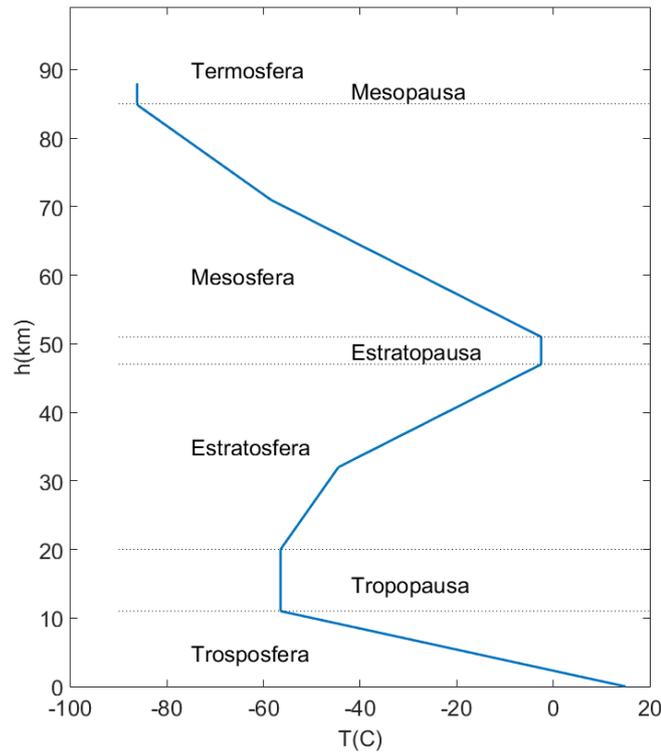


Figura 2.1: Esquema de capas y perfil de temperatura de la atmósfera en función de la altura geopotencial, según el modelo ISA (U.S. Standard Atmosphere, 1976).

tificar regiones intermedias de temperatura casi constante entre estas capas, llamadas respectivamente tropopausa, estratopausa, mesopausa y termopausa. Esta estructura de la atmósfera se muestra en la figura 2.1, que representa la temperatura en función de la altitud geopotencial, de acuerdo con el modelo internacional de la atmósfera estándar (ISA; International Organization for Standardization, 1976). El modelo ISA se basa en las condiciones promedio en latitudes medias. Se ha revisado frecuentemente desde mediados del siglo XX, y se usa como punto de partida para modelos más completos que consideran la humedad del aire, cambios en la presión barométrica debida al viento y variaciones estacionales en la temperatura.

La atracción gravitatoria mantiene la atmósfera unida al planeta y determina su estructura en capas de distinta composición y densidad. Tomando en cuenta el balance de fuerzas aplicado a un fluido que no posee aceleración vertical, se obtiene que la presión p del mismo cumple la ecuación de balance hidrostático,

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \quad (2.1)$$

donde z representa la altura (medida desde el nivel del mar, por ejemplo), g es la aceleración gravitatoria y ρ es la densidad del gas a la altura correspondiente. Esta forma simple de equilibrio es una buena aproximación incluso si la atmósfera está en movimiento, dado que las fuerzas originadas por la presión suelen ser mucho mayores que los términos originados por la aceleración vertical del aire.

La densidad ρ en 2.1 depende de la presión debido a que el aire es un fluido compresible. Los gases en la atmósfera obedecen la ley de los gases ideales gracias a la baja densidad que poseen,

$$p = \frac{nRT}{V} = \rho rT, \quad (2.2)$$

siendo n el número de moles, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la constante universal de los gases, V el volumen, T su temperatura y r la constante específica del gas. Usando la ley de los gases ideales en la ecuación de balance hidrostático, e integrando entre una altura de referencia z_s (superficie) y z obtenemos

$$\frac{p}{p_s} = \exp \left[- \int_{z_s}^z \frac{dz'}{H(z')} \right], \quad (2.3)$$

donde

$$H(z) = \frac{rT(z)}{g} \quad (2.4)$$

es la escala de altura de la presión y p_s es la presión en z_s (presión en la superficie). La escala de altura representa la dimensión vertical característica de la distribución de masa y varía desde alrededor de 8 km cerca de la superficie hasta 6 km en las regiones más frías de la atmósfera. Este comportamiento exponencial de la presión implica que prácticamente el 90% de la masa atmosférica se encuentra comprendida entre la superficie y una altura de 15 km.

Por encima de los 100 km, la presión y la densidad también decaen exponencialmente, pero a una tasa que difiere de aquella por debajo y que varía gradualmente con la altitud. El cambio distintivo de comportamiento próximo a los 100 km marca una transición en los procesos controlando la estratificación de la masa y la composición del aire. El camino libre de las moléculas, determinado por la frecuencia de las colisiones, varía inversamente con la densidad del aire. Consecuentemente, el camino libre medio aumenta exponencialmente con la altura desde alrededor de 1×10^{-7} m en la superficie hasta el orden de 1 m a 100 km. Debido a que controla la difusión molecular, el camino libre medio determina propiedades del fluido tales como la viscosidad y la conductividad térmica; la difusión de momento y de calor, asociados con esas propiedades, amortiguan los movimientos atmosféricos al eliminar los gradientes de velocidad y temperatura.

Por debajo de 100 km, el camino libre medio es suficientemente pequeño como para que los vórtices * turbulentos en la circulación estén solo débilmente amortiguados por la

* *Eddies.*

difusión molecular. A estas altitudes, el transporte de masa por movimientos turbulentos de aire domina sobre el transporte difusivo de los constituyentes atmosféricos. Dado que este movimiento turbulento mezcla gases diferentes con igual eficiencia, las proporciones de mezcla * de los componentes pasivos son homogéneos en esta región y se dice que el aire aparece bien mezclado.

2.1 QUÍMICA EN LA TROPOSFERA

En términos generales, a pesar de los grandes avances científicos logrados en las últimas décadas (y en especial gracias a la información proveniente de instrumentos satelitales), la comprensión de los fenómenos químicos que se dan en la atmósfera no es completa. En esta sección se resumen brevemente las reacciones más importantes que gobiernan los ciclos en la atmósfera de dos gases traza de especial interés para nuestra investigación: el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Ambas sustancias son producidas en la combustión de combustibles fósiles o erupciones volcánicas y presentan absorciones importantes en la región UV del espectro.

2.1.1 *Dióxido de Nitrógeno*

El dióxido de nitrógeno (NO_2) forma parte de una familia de gases comúnmente expresados como NO_x ($= \text{NO}_2 + \text{NO}$) dado que NO_2 y el monóxido de nitrógeno (NO) se convierten rápidamente uno en otro en la atmósfera. Esta familia tiene un fuerte impacto en la capacidad oxidativa de la atmósfera porque influyen en la abundancia y particionamiento de los radicales HO_x ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$). Más aún, actúa como un catalizador en la formación de ozono (O_3) en la troposfera. Sin embargo, en la troposfera, los NO_x favorecen la degradación de la capa de ozono. Los NO_x son removidos de la atmósfera en forma de ácido nítrico (HNO_3) el que, junto con el ácido sulfúrico (H_2SO_4), es un componente importante de la lluvia ácida.

El tiempo de vida efectivo del NO_2 depende de la radiación solar, y va de 12 a 33 horas en épocas estivales o invernales respectivamente. Existen muchas fuentes de óxidos de nitrógeno. La mayor, antropogénica, proviene del combustible fósil usado en actividades industriales y en el tráfico; los valores de NO_x son mucho mayores en áreas urbanas que en regiones rurales. El tráfico aéreo, cuyos gases de escape son depositados directamente en las altas regiones de la troposfera, tampoco debe ser ignorado como fuente. La quema de biomasa durante incendios forestales o quema de bosques, así como las emisiones de los suelos provenientes de procesos microbiológicos y de fertilización, también contribuyen al balance de NO_x . Las tormentas eléctricas son una fuente importante de NO_x por el

* *Mixing ratios.*

Fuente	Emisión [TgN/yr]	Incertidumbre [TgN/yr]
Industria y tráfico	22	13–31
Quema de biomasa	7.9	3–15
Suelos	7	4–12
Tormentas eléctricas	5	2–20
Tráfico aéreo	0.8	0.6–1
Difusión estratosférica	0.6	0.4–1

Tabla 2.2: Fuentes principales de NO_x (adaptado de Lee et al., 1997).

intenso calentamiento del aire expuesto a los rayos. Por último, los NO_x se difunden desde la estratosfera hacia la troposfera. La tabla 2.2 lista las fuentes principales de NO_x, junto con su tasa de emisión e incertidumbres correspondientes (Lee et al., 1997).

Las incertidumbres relativamente elevadas de la tabla 2.2 muestran que la comprensión de los procesos que generan NO_x aún está en progreso. A pesar de ello, puede verse fácilmente que más de la mitad de las emisiones son de origen antropogénico. Tales fuentes se concentran en pequeños puntos del planeta, con lo cual pueden darse proporciones de mezcla del orden de magnitud de 100 ppb en áreas especialmente contaminadas. En contraste, las fuentes naturales de NO_x están distribuidas más homogéneamente sobre la Tierra.

Los óxidos de nitrógeno son producidos en la atmósfera cuando el aire es calentado a temperaturas mayores a 2000 K, en procesos de combustión, por ejemplo. En este caso, la energía térmica es suficiente para disociar O₂ en oxígeno atómico, que reacciona con nitrógeno molecular para formar NO:

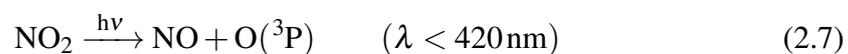


También puede generarse N₂O como derivado de estas reacciones. El N₂O es inerte en la troposfera (con un tiempo de vida de 120 años), y por ende no tiene un rol químico. En cambio, en la estratosfera, la fuerte radiación UV puede disociar N₂O (para $\lambda < 298 \text{ nm}$) produciendo oxígeno atómico para futuras reacciones.

El NO producido según la reacción 2.5 es oxidado rápidamente por ozono para dar NO₂:



La mayor parte del NO₂ producido por la reacción puede ser fotolizada por radiación solar UV por debajo de 420 nm:



Bajo exposición solar directa al mediodía, esto sucede rápidamente y la vida media del NO_2 es de apenas unos minutos. Los átomos excitados $\text{O}(^3\text{P})$ reaccionan rápidamente con O_2 para formar ozono:



donde M es un acompañante de la colisión (N_2 u O_2 , por ejemplo) requerido por la conservación de la energía y del *spin*. Como otras reacciones con $\text{O}(^3\text{P})$ pueden despreciarse, cada molécula de NO_2 conduce a la generación de una molécula de ozono y una de NO. Luego, NO y O_3 forman NO_2 nuevamente, según 2.6. Finalmente se alcanza un estado fotoestacionario en el cual se alcanza la razón de Leighton:

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{j_{\text{NO}_2}}{k_{\text{NO}} [\text{O}_3]} \quad (2.9)$$

donde j_{NO_2} es la frecuencia de fotólisis de NO_2 y k_{NO} es la constante de reacción de ozono con NO (reacción 2.6). La frecuencia de fotólisis j_{NO_2} depende de la radiación solar, por lo que cambia durante el día. La constante de reacción k_{NO} depende de la temperatura; a 298 K vale $k_{\text{NO}} = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Típicamente, la razón de Leighton en la baja troposfera se sitúa entre 0.5 y 1, dependiendo de la concentración de ozono y la frecuencia de fotólisis. La razón aumenta con la altura debido a una mayor frecuencia de fotólisis de NO_2 .

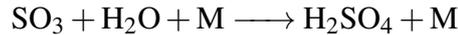
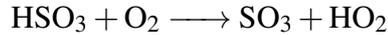
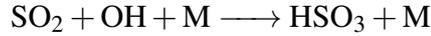
2.1.2 Dióxido de azufre

El dióxido de azufre, SO_2 , juega un rol importante en la calidad del aire, en la formación de lluvia ácida y en el clima. Se genera tanto naturalmente (0.05 % de la corteza terrestre consiste en azufre) como por actividad humana. Las emisiones de SO_2 pueden conducir al *smog* de invierno (como en 1952 en Londres). Convertido en ácido sulfúrico (H_2SO_4), causa la lluvia ácida con sus efectos adversos en los suelos, árboles, lagos, ríos y la fauna involucrada. En altas concentraciones puede ser dañino para la salud humana debido a su toxicidad.

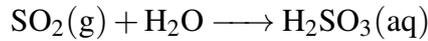
Más de la mitad de las emisiones de SO_2 provienen de fuentes antropogénicas, tales como el uso de combustibles fósiles con alto contenido de azufre. Debido al efecto negativo en el desempeño de los catalizadores, como también en la salud y en el ambiente, está aumentando el uso de combustible desulfurizado. La industria metalúrgica también genera SO_2 cuando produce metales de alta pureza por fundición. El SO_2 se libera además en la producción de petróleo en las refinerías y en la combustión de carbón, ya que el crudo y el carbón tienen un gran contenido de azufre. Los volcanes emiten cantidades significativas de SO_2 , que muchas veces se inyecta directamente en la estratosfera. El SO_2 en la atmósfera también aparece como producto secundario, cuando

especies sulfúricas (como H_2S , OCS , CH_3SCH_3 y CS_2 , que pueden provenir de fuentes naturales) se oxidan rápidamente en presencia de OH , por ejemplo.

El dióxido de azufre es removido de la atmósfera por deposición seca en la superficie o degradado por oxidación. La cadena de degradación más importante es



donde cerca del 30% del SO_2 total se degrada. De este modo, la capacidad oxidativa de la atmósfera no cambia. El SO_2 es soluble en agua dado que es una molécula polar. También reacciona con agua líquida, en nubes por ejemplo, dando un equilibrio de SO_2 en fase gaseosa y SO_3^{2-} en fase acuosa:



H_2SO_3^- y SO_3^{2-} en fase acuosa también pueden oxidarse para dar H_2SO_4 , por reacción con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por ejemplo. Los procesos de oxidación finalmente conducen a sulfatos (SO_4^{2-}) que se conglomeran en partículas, que pueden servir como núcleos de condensación para gotas de nubes. Las partículas de sulfato son luego removidas de la atmósfera por deposición húmeda mediante precipitaciones.

El SO_2 puede afectar el balance radiativo de la Tierra y el clima. Al servir como núcleo de condensación para nubes, favorece la existencia de más nubes y la formación de gotas* más pequeñas, aumentando así el albedo. Además, las partículas de sulfato reflejan más luz solar hacia el espacio que radiación térmica de regreso hacia la Tierra. Esto ocurre especialmente a mayores alturas, como en la estratosfera, induciendo un efecto de enfriamiento en el clima.

2.2 RADIACIÓN EN LA ATMÓSFERA

El estudio del transporte radiativo en la atmósfera es esencial para la interpretación de los datos experimentales y la comprensión de los fenómenos de diversa naturaleza que se presentan. El efecto de gases de efecto invernadero se cuantifica a partir del análisis de la radiación en la atmósfera y por lo tanto es uno de los fundamentos del estudio del cambio climático. Además, la eficiencia de las reacciones fotoquímicas que también

* *Droplets.*

afectan el clima y la contaminación atmosférica queda determinada por el transporte de la radiación. Adicionalmente, la información sobre los gases traza, aerosoles o nubes obtenida a partir de medidas experimentales remotas requieren del conocimiento de las fuentes de radiación electromagnética y de las características de su transporte a través de la atmósfera para una correcta interpretación de los resultados.

Consideremos un flujo de fotones viajando a través de la atmósfera. El flujo de radiación $I(\lambda)$ por unidad de ángulo sólido y longitud de onda λ , es atenuado en la distancia ds por procesos de absorción y de dispersión. Los coeficientes que describen estos procesos son

$$\varepsilon_a(\lambda) = c\sigma_a(\lambda) \quad \text{y} \quad \varepsilon_s(\lambda) = c\sigma_s(\lambda) \quad (2.10)$$

siendo c el número de sustancias o de aerosoles que absorben por unidad de volumen y $\sigma_a(\lambda)$ y $\sigma_s(\lambda)$ las secciones eficaces de absorción y dispersión respectivas. La ecuación de continuidad para la intensidad $I(\lambda)$ que recorre una longitud ds en una atmósfera que contiene una sola especie absorbente será

$$dI(\lambda) = -[\varepsilon_a(\lambda) + \varepsilon_s(\lambda)]I(\lambda) ds = -[\sigma_a(\lambda) + \sigma_s(\lambda)]cI(\lambda) ds \quad (2.11)$$

En la atmósfera hay tres fuentes primarias de radiación que deben ser consideradas: radiación proveniente del sol (u otros cuerpos celestes), emisión térmica debido a la presencia de otras moléculas en la atmósfera o de las superficies (naturales o artificiales) y radiación generada en los procesos de dispersión. De acuerdo a la región espectral de trabajo (infrarrojo, visible o ultravioleta) y a la configuración experimental (satélites, plataformas terrestres, etc) la ecuación de transporte de la radiación que describe el proceso puede variar significativamente. Cuando la región de interés del espectro es la ultravioleta o la visible, el término correspondiente a la radiación térmica puede ser ignorado. En ausencia de nubes y con niveles bajos de aerosoles, la ecuación 2.11 se reduce a

$$dI(\lambda) = -\varepsilon_a(\lambda)I(\lambda) ds = -\sigma_a(\lambda)nI(\lambda) ds \quad (2.12)$$

Esta ecuación puede ser integrada fácilmente y nos lleva a la ley de Lambert-Beer (capítulo 3).

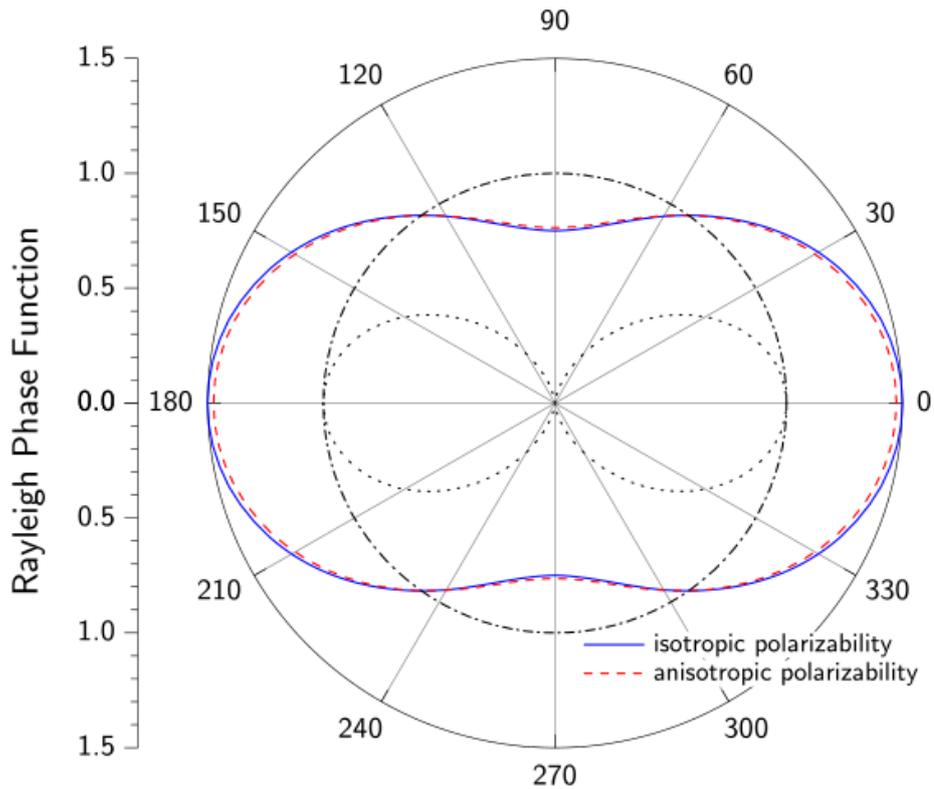


Figura 2.2: Función de fase $\Phi_R(\theta)$ de la dispersión de Rayleigh y sus contribuciones. Tomado de Filsinger (2004).

2.2.1 Dispersión de Rayleigh

Se llama dispersión de Rayleigh a la dispersión* elástica de radiación electromagnética causada por la materia, cuando la longitud de onda de la luz incidente es mucho mayor que la dimensión de las partículas. En el proceso de dispersión un dipolo oscilatorio es inducido por la radiación electromagnética sobre una partícula polarizable, e.g. moléculas de aire.

La función de fase $\Phi_R(\theta)$ de la dispersión de Rayleigh mostrada en la figura 2.2 describe la intensidad relativa de la luz dispersada. θ representa el ángulo entre la dirección de propagación incidente y la dirección luego del evento de dispersión. La línea punteada negra es la contribución de luz con polarización paralela al plano de dispersión, que exhibe la dependencia $\sim \cos^2 \theta$ de un dipolo hertziano (en este caso el eje del dipolo está orientado $\pi/2 - \theta$ con respecto al vector de Poynting de la luz incidente). En contraste, la línea raya-punto muestra la contribución de la luz polarizada

* *Scattering* en inglés, que puede también traducirse por esparcimiento.

perpendicularmente al plano de dispersión*, que no depende de θ . La línea continua indica la superposición de ambas contribuciones, la función de fase de la dispersión de Rayleigh $\Phi_R(\theta)$ para luz incidente no polarizada, dada por

$$\Phi_R(\theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta). \quad (2.13)$$

o, tomando en cuenta la anisotropía de la polarizabilidad (línea entrecortada),

$$\Phi_R(\theta) = 0,7629(1 + 0,9324 \cos^2 \theta). \quad (2.14)$$

Una característica importante de la dispersión de Rayleigh es su fuerte dependencia de la longitud de onda; la sección eficaz de Rayleigh σ_R cumple aproximadamente

$$\sigma_R \propto \frac{1}{\lambda^4}. \quad (2.15)$$

El valor exacto para σ_R se calcula mediante

$$\sigma_R = \frac{3.9993 \times 10^{-32} x^4}{1 - 1.069 \times 10^{-2} x^2 - 6.681 \times 10^{-5} x^4} \text{m}^2 \quad (2.16)$$

con $x = 1 \times 10^{-6} \text{m}\lambda^{-1}$. La probabilidad de dispersión para luz azul es un orden de magnitud mayor que para la luz roja, lo que explica el color azul del cielo durante el día cuando el sol está en lo alto, y rojizo al amanecer y al atardecer, cuando el camino de la luz en la atmósfera es extraordinariamente largo. No obstante, durante el día, el máximo de la luz dispersada se ubica en la región ultravioleta del espectro, que no es visible por el ojo humano.

2.2.2 Dispersión de Raman

La dispersión de Raman hace referencia al caso de dispersión inelástica causada por las partículas. El efecto de ésta es un pequeño porcentaje en comparación con la dispersión de Rayleigh, dependiendo de la longitud de onda. En la atmósfera, la dispersión de Raman puede describirse como la interacción de la luz con una molécula de aire que cambia su estado de excitación durante el proceso. El fotón emergente tiene energía diferente a la del incidente de acuerdo a si se transfiere energía hacia o desde la molécula (líneas de Stokes o Anti-Stokes, respectivamente). Cuando solo la excitación rotacional es afectada, se le llama dispersión de Raman rotacional (RRS); si el estado vibracional también cambia, se usa el término dispersión de Raman rotacional-vibracional (RVRS). Solo cantidades discretas de energía pueden transferirse entre el fotón y la molécula, dadas por las diferencias energéticas entre los niveles de excitación cuánticos.

* Este y el caso anterior son los denominados *s-polarized* y *p-polarized* respectivamente en inglés.

Para moléculas de aire (principalmente oxígeno y nitrógeno) pueden ocurrir desplazamientos de frecuencia RRS de hasta $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$, que corresponden a varios nanómetros en el rango UV/Vis del espectro. Para el caso RVRS hay que añadir un desplazamiento vibracional de $\pm 2331 \text{ cm}^{-1}$ para el nitrógeno y $\pm 1555 \text{ cm}^{-1}$ para el oxígeno. Como el RRS es un orden de magnitud mayor que el RVRS, domina la dispersión de Raman. RVRS puede despreciarse par el cálculo del espectro de Ring (sección 3.5.2).

2.2.3 Dispersión de Mie

La dispersión de Mie ocurre si la luz se dispersa en aerosoles cuyas dimensiones son similares o mayores que la longitud de onda de la luz incidente. Durante el proceso de dispersión los componentes del aerosol son excitados coherentemente y emiten radiación. La luz dispersada muestra características de interferencia que provienen de las dimensiones comparables con la luz incidente, y aparecen tanto mínimos como máximos, según el ángulo θ de dispersión; en la dispersión de Mie prevalece la dirección hacia adelante. La teoría de Mie solo se aplica estrictamente al caso de partículas esféricas. No obstante, la dispersión de Mie es una buena descripción en la mayoría de los casos no esféricos.

Los aerosoles difieren bastante en forma y tamaño naturalmente, por lo que la determinación de la sección eficaz de dispersión de Mie puede resultar muy compleja. Este problema es atendido por la teoría de Mie, que incluye una variedad de modelos numéricos para el cálculo de las funciones de fase y coeficientes de extinción, para un tipo de aerosol y una distribución de tamaños de partícula dados. La función de fase de la dispersión, que determina la dirección e intensidad de la luz dispersada, depende del parámetro de tamaño del aerosol x ,

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (2.17)$$

donde r es el radio del aerosol y λ la longitud de onda de la luz. La figura 2.3 muestra la función de dispersión de Mie $\Phi_M(\theta)$ para gotas de agua con parámetros de tamaño $x = 1$, $x = 3$ y $x = 10$. Cuanto mayor es el tamaño de la partícula, más dominante resulta la dirección de dispersión hacia adelante.

La dependencia con la longitud de onda cambia con el parámetros de tamaño de los aerosoles, lo que queda expresado en el coeficiente de Angström α . La sección eficaz de Mie verifica

$$\sigma_M \approx \frac{1}{\lambda^\alpha} \quad (2.18)$$

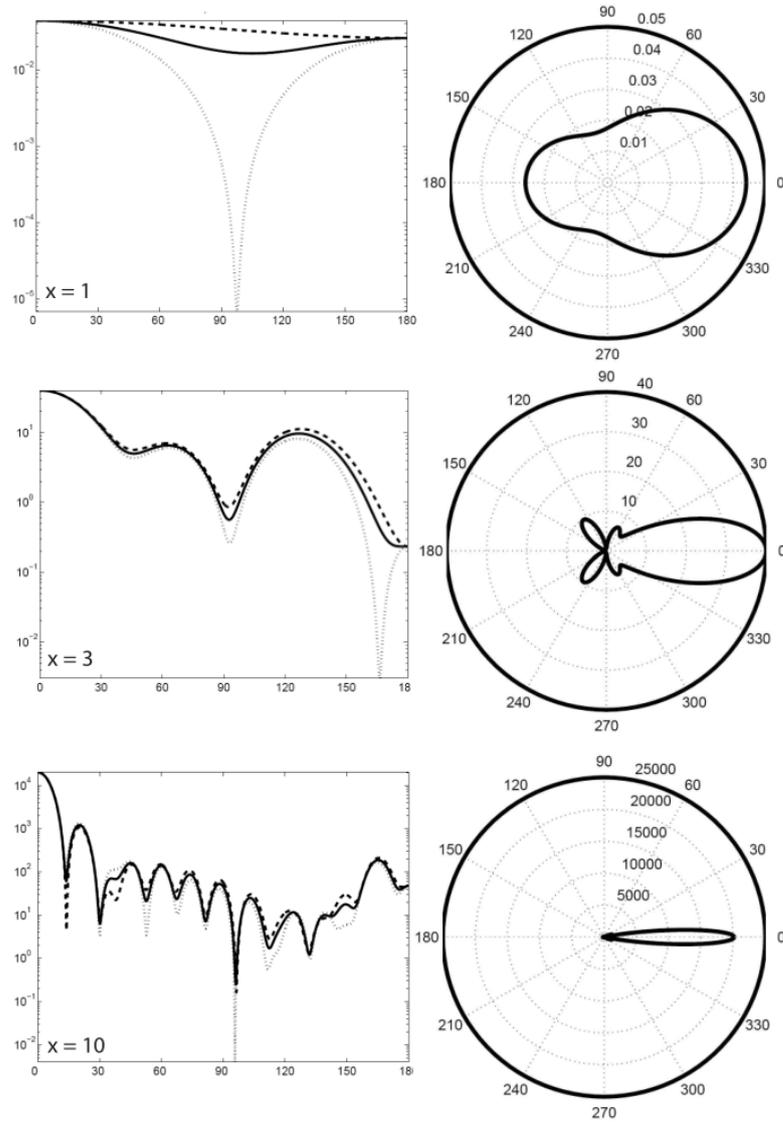


Figura 2.3: Función de fase de la dispersión de Mie para gotas de agua y longitud de onda de 550 nm, con parámetros de tamaño $x = 1$ (arriba), $x = 3$ (centro) y $x = 10$ (abajo), en escala logarítmica (izquierda) y lineal (derecha). Tomado de Sanghavi et al. (2003).

donde α aumenta para los parámetros de tamaño menores. La dispersión de Rayleigh puede considerarse un caso especial de Mie alcanzando $\alpha = 4$ (para $x \rightarrow 0$). Para aerosoles atmosféricos típicos, el coeficiente de Angström se sitúa alrededor de 1.3, indicando una dependencia pequeña con la longitud de onda.

PRINCIPIOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

La espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés) es un método de medición para la detección de gases traza en la atmósfera, ampliamente utilizado. Fue introducido por Platt y Perner a finales de la década de los 70 para medir gases traza atmosféricos con una fuente de luz artificial. Desde entonces, DOAS es un método establecido y ha permitido medir por primera vez, por ejemplo, OH por Perner et al. (1979), HONO por Platt et al. (1979), NO₃ por Platt et al. (1980), BrO en la estratosfera por Sanders et al. (1988) y BrO en la troposfera por Hausmann et al. (1994), IO por Alicke (2003), y CHOCHO por Volkamer et al., 2005a. Una variedad de otros gases traza con absorción en las regiones UV y visible del espectro pueden ser también detectados, como por ejemplo NO₂, ClO, O₃, SO₂, CS₂, HCHO, OClO, H₂O y NO₃.

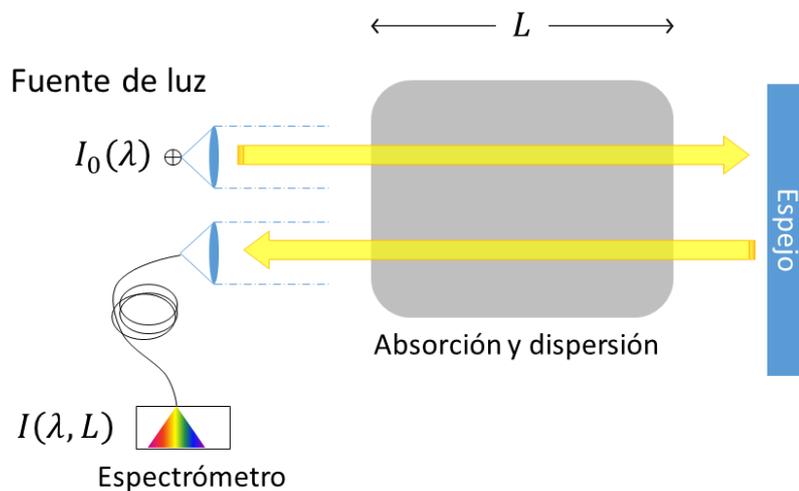


Figura 3.1: Representación de la configuración de DOAS activo. La fuente de luz $I_0(\lambda)$ emite radiación que pasa a través de una sustancia absorbente y es reflejada de regreso hacia un detector. L es el largo total del camino óptico. La luz $I(\lambda, L)$ es recogida y analizada por un espectrómetro.

El método DOAS está basado en la absorción de la luz que atraviesa un volumen de gas, siendo atenuada de forma característica por cada gas traza en ese volumen. Los gases traza pueden ser identificados y cuantificados a partir del conocimiento de su espectro de absorción característico. Gracias a que el método DOAS es capaz de medir la composición del aire ambiente en la atmósfera abierta sin interacciones causadas por el proceso de medición, puede también detectar especies altamente reactivas, tales como los radicales libres OH, NO₃, NO₂, BrO, ClO e IO. Además DOAS es capaz de medir varios gases traza simultáneamente, reduciendo el tiempo de medición y permitiendo el análisis de diferentes compuestos químicos en la masa de aire observada.

La implementación experimental del método DOAS puede llevarse adelante utilizando fuentes de luz artificiales, lo que se denomina DOAS activo, o también pasivamente con fuentes de luz naturales. El Sol es la fuente de luz natural más comúnmente usada. El DOAS pasivo puede utilizar radiación directa o dispersada, de acuerdo a si los instrumentos de observación se apuntan a la fuente de luz o a otra región de la atmósfera diferente. Las configuraciones activas suelen usar lámparas de arco de xenón de alta presión, pero recientemente se han utilizado LEDs (*light emitting diodes*). Estos usan considerablemente menos energía, tienen una vida útil mucho mayor, son más fáciles de manipular, poseen menos estructuras espectrales, y producen menos luz parásita* en el espectrómetro que las lámparas de arco de xenón tradicionales. No obstante, su rango de longitudes de onda es mucho más limitado (Kern et al., 2006).

3.1 LA LEY DE LAMBERT-BEER

La ley de Lambert-Beer, en la que se basa la espectroscopía de absorción, describe cómo la luz es absorbida por la materia. Tres parámetros determinan la atenuación de la luz a medida que atraviesa un medio: la concentración del material capaz de absorber radiación eléctrica, su sección eficaz de absorción y la longitud del camino óptico. La intensidad de la luz luego de un trayecto de largo L a través del material de concentración homogénea c y sección eficaz de absorción $\sigma(\lambda)$ es:

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

donde $I_0(\lambda, L)$ es la intensidad de la luz incidente, antes de la atenuación. En el presente trabajo, el Sol es la fuente de luz cuya radiación atraviesa las masas de aire presentes en la atmósfera. Al atravesarla, la luz solar es dispersada y absorbida por los diferentes gases presentes en ella. Los procesos de dispersión que allí ocurren pueden ser descritos por la teoría de Mie si las partículas son grandes (de dimensiones $r \gg \lambda$), o por la teoría de Rayleigh en el caso de dispersión por moléculas o partículas pequeñas (ver sección

* *Stray light*.

2.2). Una porción de la luz incidente $I_0(\lambda)$ llega finalmente al detector con intensidad $I(\lambda, L)$:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^L \left[\sum_j \sigma_j(\lambda, T, p) c_j(l) + \varepsilon_M(\lambda, l) + \varepsilon_R(\lambda, l) \right] dl \right\} \quad (3.2)$$

donde $I_0(\lambda, L)$ e $I(\lambda)$ denotan las intensidades antes y después de pasar por la atmósfera, respectivamente. $I(\lambda, L)$ depende de la longitud de onda λ y también del largo del camino óptico en la atmósfera, puesto que más absorción y dispersión sucede cuanto mayor sea este. $\sigma_j(\lambda, T, p)$ son las secciones eficaces de los diferentes gases traza j ($j = \text{NO}_2, \text{O}_3, \text{SO}_2, \dots$), que dependen de λ , de la temperatura T y, en menor medida, de la presión p . $c_j(l)$ son las concentraciones de los gases traza a lo largo del camino óptico. $\varepsilon_M(\lambda, l)$ y $\varepsilon_R(\lambda, l)$ simbolizan los coeficientes de extinción de la dispersión de Mie y de Rayleigh respectivamente, los que dependen de λ . La integral de camino en el exponente de la ecuación 3.2 contempla la inhomogeneidad de la masa de aire en estudio (o sea, en este caso, de la atmósfera), y sigue la trayectoria de propagación de la radiación.

La densidad óptica $\tau(\lambda)$ se define a partir del logaritmo del cociente entre las intensidades antes y después de atravesar la masa de aire:

$$\tau(\lambda) \equiv \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, L)} \right) \quad (3.3)$$

El cálculo de τ requiere el conocimiento de ambas intensidades. $I(\lambda, L)$ e $I_0(\lambda)$ pueden medirse fácilmente en el caso de DOAS activo, pero no es sencillo para el caso pasivo. En la mayoría de los casos no es posible medir $I_0(\lambda)$ directamente. Además, los procesos de dispersión mencionados previamente también afectan los espectros, dificultando la recuperación de las concentraciones de los gases traza. Ambas limitaciones pueden superarse al separar las secciones eficaces en una parte de alta frecuencia y una de baja frecuencia, $\sigma_j^A(\lambda, T, p)$ y $\sigma_j^B(\lambda, T, p)$, respectivamente:

$$\sigma(\lambda, T, p) \equiv \sigma_j^A(\lambda, T, p) + \sigma_j^B(\lambda, T, p) \quad (3.4)$$

La figura 3.2 ilustra la sección eficaz de absorción del ozono $\sigma_{abs}(\lambda)$ y su componente $\sigma^A(\lambda)$, calculada usando un filtro pasa-altos en este caso.

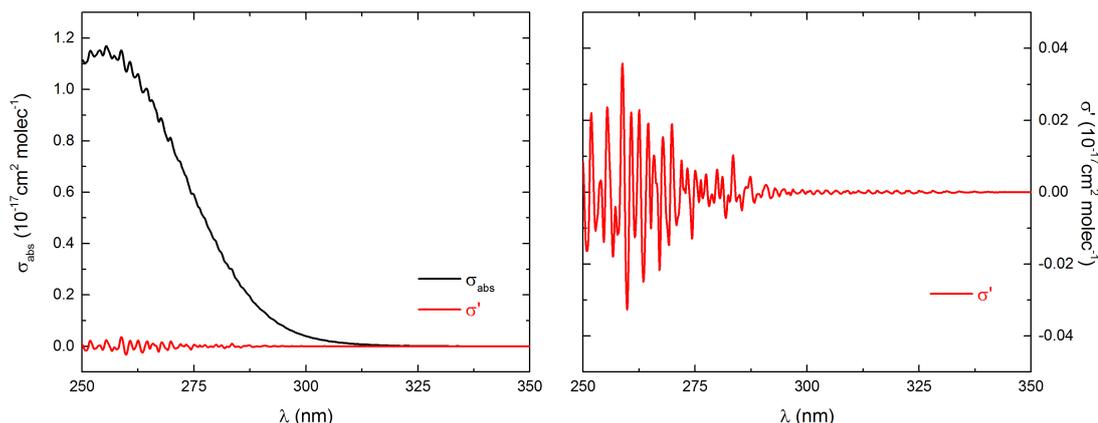


Figura 3.2: Izquierda: sección eficaz de absorción del ozono $\sigma_{abs}(\lambda)$ y su sección eficaz diferencial $\sigma'(\lambda)$. $\sigma'(\lambda)$ puede extraerse sustrayendo la parte de baja frecuencia de $\sigma_{abs}(\lambda)$. Derecha: ampliación de $\sigma'(\lambda)$.

Mediante la ecuación 3.4, la ley de Lambert-Beer puede escribirse como

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^L \left[\sum_j \left(\sigma_j'(\lambda, T, p) + \sigma_j^B(\lambda, T, p) \right) c_j(l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \epsilon_R(\lambda, l) \right] dl \right\} \quad (3.5)$$

$$= I_0'(\lambda, L) \exp \left\{ - \int_0^L \left[\sum_j \sigma_j'(\lambda, T, p) c_j(l) \right] dl \right\} \quad (3.6)$$

donde $I_0'(\lambda, L)$ agrupa la intensidad inicial con la estructura de baja frecuencia debida a la absorción de los gases traza presentes en la atmósfera y a las dispersiones de Mie y de Rayleigh. $I_0'(\lambda, L)$ puede hallarse a partir del espectro medido $I(\lambda, L)$ mediante la aplicación de un filtro pasa-bajos. Las secciones eficaces diferenciales $\sigma_j'(\lambda, T, p)$ pueden obtenerse al aplicar un filtro pasa-altos a las secciones eficaces de absorción $\sigma_j(\lambda, T, p)$.

En forma similar, a partir de 3.6 se define la densidad óptica diferencial $\tau'(\lambda)$,

$$\tau'(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0'(\lambda, L)}{I(\lambda, L)} \right). \quad (3.7)$$

Gracias a que el método DOAS utiliza solo las secciones eficaces diferenciales, no es necesaria una calibración (en intensidad absoluta) de $I_0(\lambda, L)$. Los gases traza pueden medirse meramente al observar los valores diferenciales. Esta característica esencial es la razón por la cual el método resulta atractivo.

La cantidad primaria de una medida DOAS es la SCD (densidad en columna sesgada, *Slant Column Density*) S_j , es la concentración de gas $c_j(l)$ integrada en el camino óptico,

$$S_j = \int_0^L c_j(l) dl. \quad (3.8)$$

S_j se mide en molec cm^{-2} . En el caso de una única sustancia absorbente, S_j se relaciona sencillamente con la densidad óptica diferencial y la sección eficaz diferencial:

$$S_j = \frac{\tau'(\lambda)}{\sigma'(\lambda, T, p)} \quad (\text{única especie de gas } j). \quad (3.9)$$

En el caso de medidas de luz dispersada, el análisis DOAS se aplica al cociente entre el espectro medido $I(\lambda)$ y un espectro de referencia $I_0(\lambda)$ seleccionado, que también puede incluir ciertas cantidades de absorción de los gases traza. La referencia se elige de acuerdo a los criterios adecuados para los objetivos de la medición. La cantidad detectada en el DOAS pasivo es en efecto la densidad en columna diferencial (dSCD), es decir, la diferencia de la SCD del espectro observado con respecto a la del espectro de referencia.

3.2 EFECTOS INSTRUMENTALES Y PROCESAMIENTO DE LOS ESPECTROS

En la figura 3.3 se ilustra un proceso de medición de una configuración DOAS simplificada. Luz con intensidad inicial $I_0(\lambda)$ atraviesa la masa de aire bajo observación (atmósfera) de largo L . A lo largo del camino óptico, la luz se ve afectada por extinción debido tanto a procesos de absorción como de dispersión por moléculas y aerosoles, previo a la recolección de $I(\lambda, L)$ por un telescopio (cuadro a). En este ejemplo solo se considera un absorbente. El telescopio enfoca la luz sobre la rendija de entrada de un espectrómetro que registra el espectro de la luz dispersada por una red de difracción. Debido a la resolución limitada del espectrómetro (determinada por el tamaño de la rendija y las propiedades de la red), la resolución espectral de $I(\lambda, L)$ se ve degradada (cuadro b). La descripción matemática de este proceso es una convolución con la función de transferencia del instrumento H , produciendo la señal $I^*(\lambda, L)$ proyectada por el espectrómetro sobre el detector:

$$I^*(\lambda, L) = H * I(\lambda, L) = \int I(\lambda') H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (3.10)$$

El espectro se proyecta sobre el detector, formado por n píxeles discretos identificados por un índice i . Sobre cada píxel se integra la intensidad luminosa en un pequeño rango de longitudes de onda entre λ_i y λ_{i+1} (cuadro c):

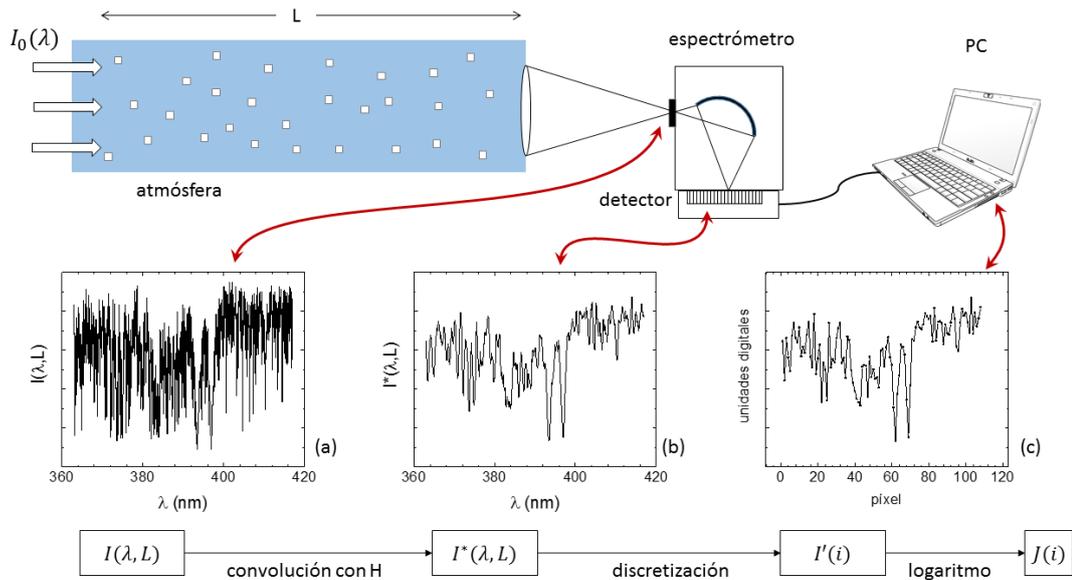


Figura 3.3: Componentes de una configuración DOAS simplificada. La luz cruza una masa de aire, siendo atenuada de forma característica por gases traza en la atmósfera (formaldehído en este ejemplo). (a) muestra el espectro respectivo con la estructura de absorción del formaldehído. En (b) la luz ha sido convolucionada por el espectrómetro y (c) muestra el mapeo a través del detector. Posteriormente, el espectro discretizado es registrado en una PC.

$$I'(i) = \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} I^*(\lambda', L) d\lambda' \quad (3.11)$$

La lectura de estos píxeles proporciona una versión digitalizada del espectro, que posteriormente es registrado mediante una PC. $J(i)$ representa el logaritmo de $I'(i)$ en la figura 3.3. La correlación entre las longitudes de onda $\lambda(i)$ y los números de píxel i del espectrómetro puede aproximarse por un polinomio de orden bajo,

$$\lambda(i) = \sum_{k=0}^1 \gamma_k \cdot i^k \quad (3.12)$$

donde la correspondencia está dada por los coeficientes γ_k y se conoce como función píxel-longitud de onda* o *calibración del espectro*. En particular, γ_0 denota un corrimiento espectral, mientras que γ_1 representa una compresión o estiramiento de todo el espectro. Los coeficientes γ_k con $k \geq 2$ indican una distorsión del espectro y un ancho espectral desigual para los píxeles; en contraste, una función lineal produce un ancho espectral constante para los píxeles. El conjunto de coeficientes γ_k cambia fácilmente si

* *Wavelength-pixel mapping*.

Molécula	Fuente para $\sigma_j(\lambda, T, p)$
O ₃	Burrows (1999)
SO ₂	Hermans et al. (2009)
NO ₂	Vandaele (2002)
HONO	Stutz et al. (2000)
CHOCHO	Volkamer et al. (2005b)
HCHO	Chance et al. (2011)
BrO	Fleischmann et al. (2004)
O ₄	Thalman et al. (2013)
H ₂ O	Rothman et al. (2009)

Tabla 3.1: Referencias para algunas secciones eficaces.

las condiciones de medida no son estables. Como ejemplo, una temperatura variable en el espectrómetro conduce usualmente a un corrimiento de la calibración espectral, lo cual debe ser evitado, o corregido posteriormente en forma acorde (ver capítulo 4).

Luego de realizar la calibración espectral apropiada, también debe aplicarse a las secciones eficaces diferenciales de los gases traza $\sigma'_j(\lambda, T, p)$ de modo que la función píxel-longitud de onda del espectro medido y de las secciones eficaces coincidan. Más aún, $\sigma'_j(\lambda, T, p)$ tiene que llevarse a la misma resolución que el espectrómetro. Ambas restricciones quedan inherentemente satisfechas cuando las secciones eficaces se miden con el mismo espectrómetro. Sin embargo, típicamente las secciones eficaces usadas provienen de medidas de laboratorio realizadas con instrumentos diferentes que poseen, en general, una resolución espectral mucho mayor. Por consiguiente, deben ser convolucionadas también con la función de transferencia del instrumento H :

$$\sigma^*(\lambda, T, p) = H * \sigma(\lambda, T, p) = \int \sigma(\lambda', T, p) H(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (3.13)$$

En la figura 3.4 se muestran las secciones eficaces de absorción de algunos de los gases traza detectables en la troposfera y estratosfera, entre 290 nm y 460 nm. Las distintas funciones $\sigma_j(\lambda, T, p)$ usadas en la comunidad son medidas bajo condiciones controladas en el laboratorio con instrumentos de muy alta resolución (ver tabla 3.1). Durante el análisis espectral, que es un proceso numérico que se describe a continuación, pueden detectarse múltiples gases traza simultáneamente en un único espectro.

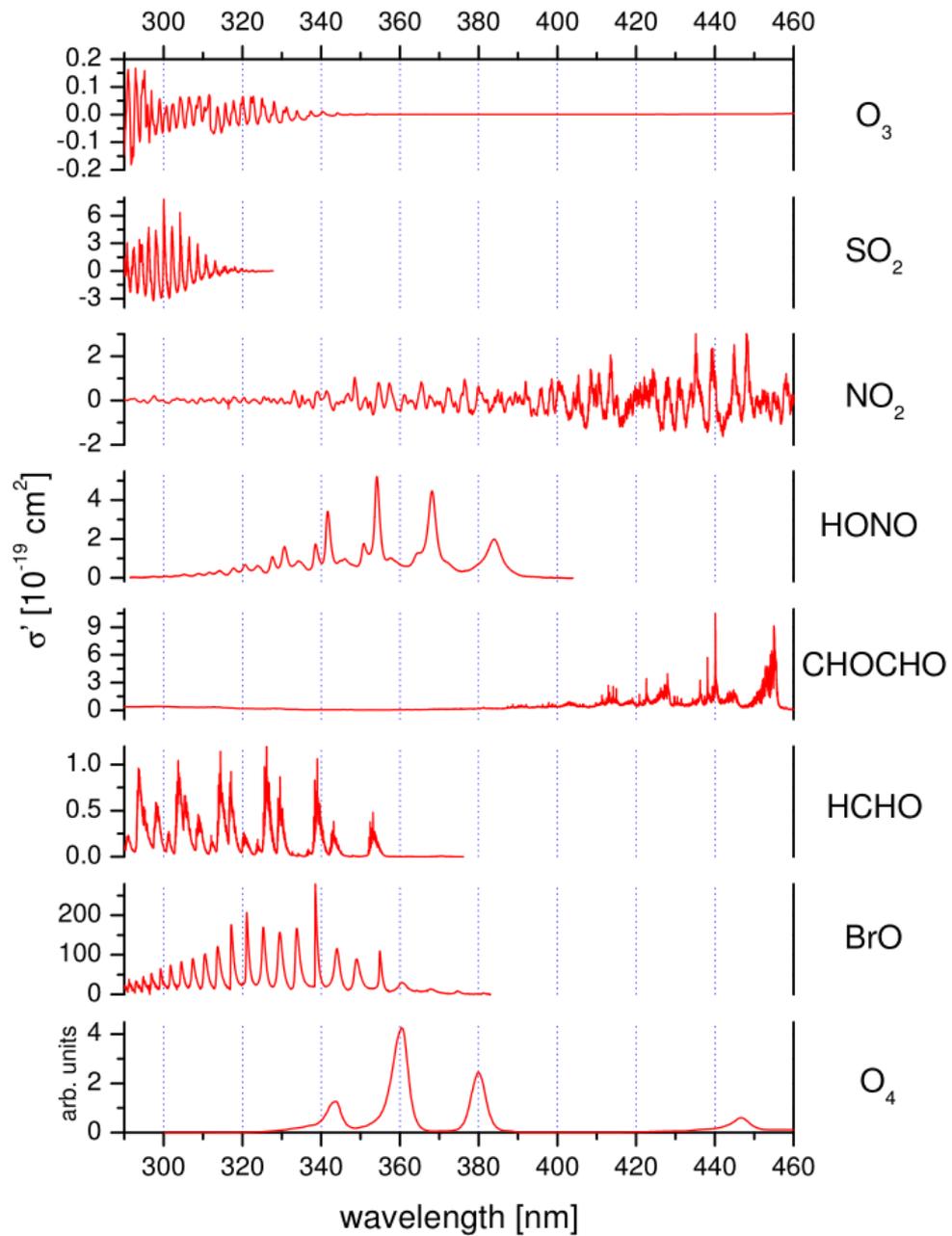


Figura 3.4: Secciones eficaces de alta resolución para algunos de los gases traza hallados en la atmósfera, con absorción en la región espectral de 290 nm a 460 nm (ver referencias en la tabla 3.1).

3.3 ANÁLISIS ESPECTRAL

3.3.1 Procedimiento del análisis

El objetivo del análisis espectral es obtener las SCD de los gases traza en la masa de aire observada. Consideremos el logaritmo aplicado a la Ley de Lambert-Beer, ecuación 3.5:

$$\ln I(\lambda, L) = \ln I_0(\lambda) - \int_0^L \left[\sum_j \left(\sigma'_j(\lambda, T, p) + \sigma_j^B(\lambda, T, p) \right) c_j(l) + \varepsilon_M(\lambda, l) + \varepsilon_R(\lambda, l) \right] dl \quad (3.14)$$

La separación en partes de baja y alta frecuencia puede conseguirse al agrupar en un polinomio la dependencia espectral de baja frecuencia, esto es, la porción de baja frecuencia asociada a la absorción de los gases traza $\sum_j \sigma_j^B(\lambda, T, p) c_j(l)$, el coeficiente de dispersión de Mie $\varepsilon_M(\lambda, l)$ y el coeficiente de dispersión de Rayleigh $\varepsilon_R(\lambda, l)$. Así, permanecen los términos asociados a las secciones diferenciales de los gases traza $\sigma'_j(\lambda, T, p)$:

$$\ln I(\lambda, L) = \ln I_0(\lambda) - \int_0^L \sum_j \sigma'_j(\lambda, T, p) c_j(l) dl - \sum_{m=0}^p \alpha_m \lambda^m \quad (3.15)$$

y con un polinomio $\alpha_0 + \alpha_1 \lambda + \dots + \alpha_p \lambda^p$ que debe determinarse de acuerdo a la estructura de las componentes de baja frecuencia.

En general $\sigma'_j(\lambda, T, p)$ no tiene una fuerte dependencia del camino óptico, ya que es poco sensible a las variaciones de T y p que suceden a través de la masa de aire observada, por lo que se pueden excluir de la integración e intercambiar el orden de las operaciones,

$$\begin{aligned} \ln I(\lambda, L) &= \ln I_0(\lambda) - \sum_j \left[\sigma'_j(\lambda, T, p) \int_0^L c_j(l) dl \right] + \sum_{m=0}^p \alpha_m \lambda^m \\ &= \ln I_0(\lambda) - \sum_j \sigma'_j(\lambda, T, p) S_j - \sum_{m=0}^p \alpha_m \lambda^m, \end{aligned} \quad (3.16)$$

usando la definición 3.8. En la ecuación 3.16 las incógnitas son los S_j y los coeficientes α_m , y pueden encontrarse a través de un ajuste de mínimos cuadrados. El procedimiento consiste en combinar el método de regresión lineal y el método no lineal de Levenberg-Marquardt; este último es un procedimiento de minimización iterativo que parte del resultado del ajuste lineal.

El ajuste de mínimos cuadrados procura reproducir numéricamente $\ln I(\lambda, L)$ tan próximo como sea posible, buscando los valores de S_j y del polinomio que minimizan la diferencia cuadrática χ^2 entre ambos lados de la ecuación 3.16:

$$\chi^2 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left[\ln I(\lambda, L) - \ln I_0(\lambda) + \sum_j \sigma'_j(\lambda, T, p) S_j + \sum_{m=0}^p \alpha_m \lambda^m \right]^2 d\lambda \quad (3.17)$$

donde las longitudes de onda λ_1 y λ_2 determinan el rango espectral en el que el análisis se lleva adelante. Esta región espectral debe incluir características diferenciales fuertes de la absorción de los gases traza de interés. Puesto que el resultado de la medición es, de hecho, la versión discretizada del espectro continuo, la integral puede reemplazarse por una sumatoria. Utilizando la calibración espectral 3.12, se obtiene

$$\chi^2 = \sum_{i_1}^{i_2} \left[\ln I(\lambda(i), L) - \ln I_0(\lambda(i)) + \sum_j \sigma'_j(\lambda(i), T, p) S_j + \sum_{m=0}^p \alpha_m \lambda(i)^m \right]^2 \quad (3.18)$$

siendo i_1 e i_2 los píxeles correspondientes a λ_1 y λ_2 respectivamente. La expresión analítica para los valores que minimizan 3.18 puede encontrarse a través de las derivadas parciales de χ^2 con respecto a S_j y a α_m . Esto da lugar a un sistema de ecuaciones lineales (sobredeterminado) resoluble mediante operaciones matriciales.

En la práctica, no existe una solución tal que se verifique $\chi^2 = 0$ exactamente. Esto es debido a la presencia inevitable de ruido durante el proceso de medición. La fuente más importante de ruido es que, inclusive con una intensidad constante de la fuente de luz, el número de fotones detectados oscila alrededor de un valor medio. Además de este ruido fotónico, también aparece ruido instrumental, lo que significa que variaciones estadísticas de la electrónica aparecen superpuestas a la señal medida. Sobrevive, por lo tanto, un residuo R correspondiente a la diferencia entre el valor medido $\ln I(\lambda(i), L)$ y el ajuste hallado.

El valor cuadrático medio* del residuo es una medida de la calidad del resultado (χ y RMS son proporcionales entre sí). Cuanto menor sea el RMS, mejor se puede considerar el análisis espectral. Un análisis espectral ideal lleva a un residuo solamente ruidoso y sin estructuras. Un mal alineamiento de la calibración espectral, la inclusión de secciones eficaces imprecisas u omitir algún absorbente podrían, en cambio, causar la aparición de estructuras sistemáticas en el residuo.

El proceso de ajuste lineal, por ejemplo, lógicamente no es capaz de incluir efectos no lineales como alteraciones en la calibración. El análisis espectral es muy sensible a estas alteraciones, especialmente para aquellas moléculas con muy baja densidad óptica. Corrimientos en la longitud de onda de incluso un pequeño porcentaje de un píxel pueden llevar a la aparición de estructuras sistemáticas en el residuo. Si se permite un

* *Root mean square*, RMS.

desplazamiento y una compresión o estiramiento del espectro, es posible compensar los cambios de su calibración de longitud de onda. Para ello, se puede añadir un polinomio a la grilla original de longitudes de onda $\lambda(i)$ para crear una nueva con longitudes de onda $\lambda'(i)$,

$$\lambda'(i) = \lambda(i) + s_0 + s_1(\lambda(i) - \lambda_c) + s_2(\lambda(i) - \lambda_c)^2 \quad (3.19)$$

donde λ_c corresponde a la longitud de onda central del rango espectral investigado, s_0 al parámetro de desplazamiento, s_1 al estiramiento o compresión, y s_2 a correcciones de mayor orden (pueden considerarse incluso términos de orden superior, en caso de ser necesario). Luego, se reemplaza la señal original $I(\lambda(i))$ por $I(\lambda'(i))$.

Adicionalmente puede aparecer una señal ajena superpuesta a la intensidad $I(\lambda)$, proveniente de, por ejemplo, luz errática dentro de la carcasa del instrumento, de un comportamiento no lineal entre la señal del detector y la intensidad de luz, o de electrónica inestable en el detector. Normalmente este tipo de señales adicionales tienen una variación lenta con respecto a la longitud de onda, y pueden ser modeladas por un polinomio P_{ad} de grado bajo añadido a la intensidad original. De esta manera, $I(\lambda(i))$ en 3.18 es sustituida por

$$I(\lambda'(i)) = I(\lambda(i)) - P_{ad} \quad (3.20)$$

La incorporación del polinomio aditivo P_{ad} precede al paso de tomar el logaritmo en el análisis; P_{ad} no está relacionado con el polinomio introducido en la ecuación 3.16, el cual da cuenta de las estructuras de baja frecuencia de la radiación solar medida.

Estos efectos no lineales son resueltos por el algoritmo de Levenberg-Marquardt, que varía la calibración espectral y el polinomio aditivo numéricamente para alcanzar el mejor ajuste de las SCDs en los espectros medidos.

3.3.2 Consideraciones de validez

El ajuste por mínimos cuadrados en el análisis espectral provee los mejores resultados y responde a la mayoría de los errores si las siguientes suposiciones son válidas (Albritton et al., 1976):

- *Los errores en los píxeles deben tener varianza finita.* Dado que la fuente de ruido dominante es normalmente el ruido de fotones, para los cuales el error se distribuye de acuerdo a una estadística poissoniana, esta suposición se cumple.
- El ajuste de mínimos cuadrados normalmente presupone que *los errores de intensidad de los píxeles individuales son independientes.* Sin embargo la función de transferencia del instrumento de medida se extiende sobre al menos unos cuantos píxeles. En consecuencia, píxeles adyacentes no pueden considerarse independientes y la suposición no es estrictamente válida.

Esto puede llevar a estructuras estadísticas en el residuo que no son causadas por el ruido. En la mayor parte de los casos, estas estructuras ocurren aleatoriamente y varían de forma continua; en un residuo de ruido puro, el ancho de cualquier estructura sería de apenas un píxel, indicando intensidades de píxel independientes. Pero aquí, las intensidades de grupos de píxeles adyacentes parecen cambiar simultáneamente en los residuos de forma azarosa. Para cuantificar el efecto estadístico de estructuras residuales en el error de la evaluación DOAS, puede aplicarse un enfoque basado en métodos de Monte Carlo (Hausmann et al., 1999), o se pueden multiplicar los errores en el ajuste por un factor apropiado para el análisis espectral respectivo (Stutz et al., 1996). En todo caso, tales estructuras deben ser evaluadas cuidadosamente en términos de la calidad del ajuste y de estimaciones de la incertidumbre.

En contraste, estructuras residuales estables no pueden ser descritas por métodos estadísticos, y son causadas por errores sistemáticos en el análisis (tales como omitir alguna de las sustancias absorbentes o no considerar las características específicas del instrumento).

- *El error medio (de cada píxel) es cero.* Esto equivale a exigir que no aparezca un error sistemático, y depende del instrumento de medida si esto se cumple o no. Los distintos píxeles de algunos detectores no tienen la misma sensibilidad, por lo que pueden haber variaciones de uno a otro. Los errores sistemáticos pueden introducir un sesgo en las estimaciones por mínimos cuadrados; puede usarse una fuente de luz de espectro ancho para medirlos y poder efectuar una compensación.
- *La densidad óptica de la columna en la dirección de observación del gas traza de interés es constante dentro del rango espectral del análisis.* Se puede usualmente asumir que esto se satisface para absorbentes débiles, incluso si la dispersión de Rayleigh, altamente dependiente de la longitud de onda, tiene un impacto en la densidad de columna. En el caso de absorbentes fuertes (como algunos de los gases traza presentes en emisiones volcánicas), la dependencia de la sección eficaz con la longitud de onda tiene un efecto no despreciable, dado que influye en el camino óptico a través de la atmósfera. La SCD queda afectada por la fuerte absorción del propio gas traza, como por ejemplo es el caso del ozono en las longitudes de onda más cortas del rango UV. Esto puede incluso tener impacto sobre las densidades de columna de otros gases traza en el mismo rango espectral. Este efecto puede tomarse en cuenta y corregirse mediante el empleo de modelos de transporte radiativo.
- *La resolución espectral finita del instrumento de medida tiene un efecto despreciable en el análisis espectral.* La resolución espectral típica de un instrumento DOAS va de unas décimas a unos pocos nanómetros en el rango UV y visible. Esto es mucho mayor que el ancho de banda natural de las absorciones atmosféricas.

cas. Esta discrepancia es resuelta durante el análisis convolucionando la sección eficaz $\sigma_j(\lambda, T, p)$ con la función de transferencia del instrumento H , obteniendo entonces $\sigma_j^*(\lambda, T, p) \simeq \sigma_j(\lambda, T, p)$ (esta identidad se obtiene si H es próxima a una función delta de Dirac en la ecuación 3.13).

No obstante, como vimos en la sección 3.2, la baja resolución proviene de las características del espectrómetro (determinada por la rendija de entrada o fibra óptica y por la red de difracción) y por lo tanto es la intensidad la que de hecho resulta afectada. Para el caso simplificado de la atenuación debida a un único absorbente, la ecuación 3.10 queda expresada como

$$I^*(\lambda, L) = H * I(\lambda, L) = H * \left(I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda, T, p)S] \right), \quad (3.21)$$

que conduce a la densidad óptica $\tau(\lambda)$

$$\tau(\lambda) = \ln \left[\frac{H * I_0(\lambda)}{H * \left(I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda, T, p)S} \right)} \right] \quad (3.22)$$

En el caso de absorción débil, el argumento del logaritmo está próximo a la unidad, gracias a lo cual se puede aproximar la expresión para $\tau(\lambda)$ usando los primeros términos del desarrollo de Taylor. Esto equivale en este caso a intercambiar el orden entre la convolución y el logaritmo,

$$\tau(\lambda) \simeq H * \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda, T, p)S}} \right] = H * \sigma(\lambda, T, p)S = \sigma^*(\lambda, T, p)S \quad (3.23)$$

que corresponde a la operación matemática explicada previamente. Para el caso de absorbentes ópticamente densos, en cambio, este intercambio de las operaciones no es posible. Aquí las SCDs no pueden recuperarse directamente, pero se pueden aplicar métodos iterativos como en Frankenberg et al. (2005).

La resolución espectral finita del instrumento puede, por consiguiente, tener un efecto en el análisis. En las aplicaciones que veremos más adelante, se cumple que las densidades ópticas son lo suficientemente bajas de tal manera que la suposición es válida.

3.4 CONFIGURACIONES EXPERIMENTALES DEL MÉTODO DOAS

La lista a continuación da una visión general de las configuraciones DOAS más comunes:

LONG-PATH DOAS usa fuentes de luz artificiales. Típicamente, la luz es emitida a través de un telescopio newtoniano y es reflejada por un arreglo de retrorreflectores,

usualmente a varios kilómetros de distancia, antes de ser recibida de nuevo. Por consiguiente las medidas quedan confinadas a las partes más bajas de la atmósfera. Con esta configuración es simple derivar concentraciones y tasas de mezcla de gases, y también posibilita medidas nocturnas. No obstante, la operación de instrumentos Long-Path DOAS requiere un esfuerzo relativamente grande. La combinación de varios instrumentos de largo camino juntos puede proporcionar información tomográfica sobre la distribución espacial de gases traza. Celdas de reflexión múltiple (e.g. celdas White y sucedáneas; Robert, 2007) repliegan el camino óptico muchas veces y, por lo tanto, pueden medir gases traza en pequeñas porciones de aire. El método recientemente desarrollado para estudios atmosféricos de espectroscopía mejorada por cavidad, *Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*(CEAS) usa este principio.

DOAS SATELITAL posibilita el acceso a una imagen global de la distribución espacial de gases traza atmosféricos. Instrumentos tales como el *Global Ozone Monitoring Instrument* (GOME) a bordo del satélite ERS-2, el *Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography* (SCHIAMACHY) a bordo del Envisat, el *Ozone Monitoring Instrument* (OMI) a bordo del NASA/EOS AURA, y finalmente GOME2 a bordo del METOP, miden la luz solar reflejada en la superficie de la Tierra y dispersada en la atmósfera (modo *nadir*), y luz solar directa que atraviesa la atmósfera (modo *limbo*). Uno de los principales desafíos para las mediciones satelitales es que requieren una validación independiente, a partir de medidas desde la superficie por ejemplo.

IMAGING DOAS permite recuperar imágenes bidimensionales de la distribución de gases traza. Se ha aplicado a emisiones de plumas en la industria y en volcanes.

DOAS EN GLOBOS miden luz solar dispersada o directa. Este último caso requiere un buen alineamiento con el Sol aún en presencia de turbulencia atmosférica. Estas medidas proporcionan perfiles de altura de gases traza atmosféricos hasta la estratosfera.

MULTI-AXIS(MAX)- Y ZENITH-SKY-DOAS miden luz solar dispersada, mayoritariamente desde el suelo, y proveen información de los gases traza en la atmósfera integrando a lo largo del camino óptico. Los instrumentos en Zenith-Sky-DOAS apuntan sólo al cenit y son apropiados para la investigación de absorbentes estratosféricos. En contraste, las medidas MAX-DOAS varían la dirección de observación y son sensibles a los gases en la troposfera y pueden proporcionar información sobre la distribución de los gases traza en el espacio. Los dispositivos MAX-DOAS llevan un mantenimiento sencillo y también son apropiados para medidas de largo plazo.

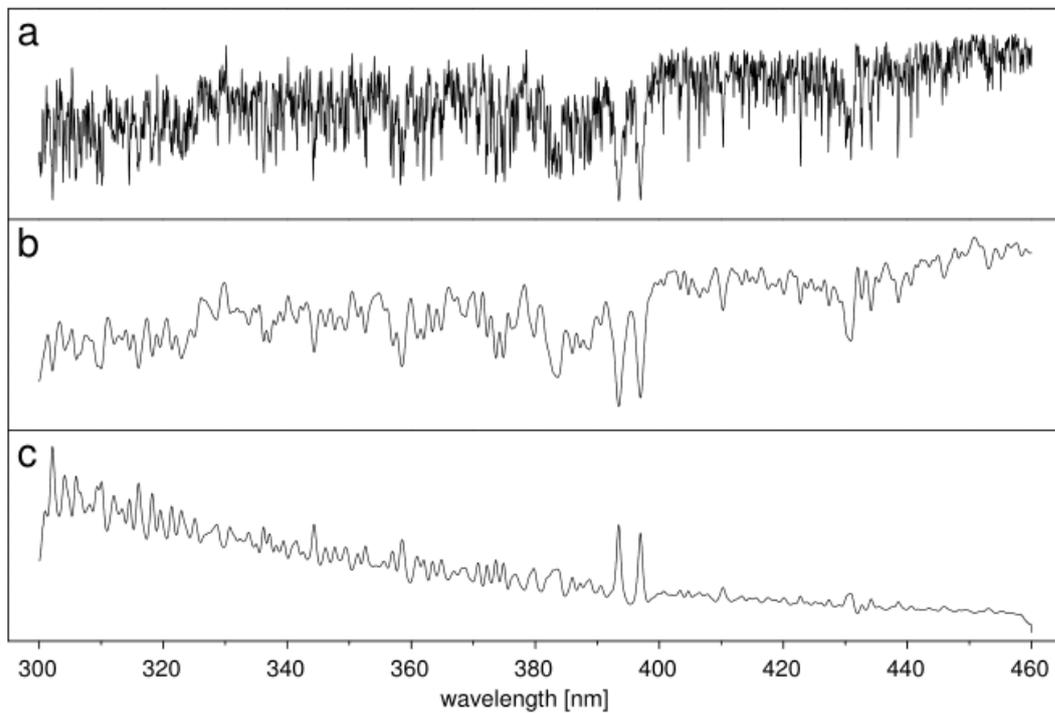


Figura 3.5: (a) Espectro solar de alta resolución en el rango de longitudes de onda de 300 nm a 400 nm. Las líneas de Fraunhofer se superponen al espectro continuo. (b) El espectro de (a) convolucionado con una función de transferencia gaussiana de 0.7 nm FWHM, que es una resolución típica para medidas DOAS. (c) Espectro de Ring modelado a partir de (b). Donde el espectro solar presenta líneas de absorción, el espectro de Ring exhibe picos, y viceversa, ilustrando el proceso de llenado.

Estos instrumentos se han instalado recientemente en distintas plataformas móviles, como aeronaves, buques y vehículos terrestres, lo que amplía las posibilidades de investigación de la atmósfera.

TOTAL-DOAS Y TOMOGRAFÍA DE LA ATMÓSFERA brindan, a través de la combinación de las lecturas provenientes de distintas direcciones de observación en múltiples ubicaciones, el campo de concentraciones de componentes químicos en una región de interés.

3.5 FENÓMENOS QUE ACOMPAÑAN AL MÉTODO DOAS PASIVO

3.5.1 *Lineas de Fraunhofer*

El Sol es la fuente de luz habitual para DOAS pasivo. Su espectro es el resultado de los procesos físicos que ocurren en la atmósfera solar. Puede considerarse, en primera aproximación, como el espectro de emisión de un cuerpo negro con una temperatura en la superficie de 5778 K. A este espectro continuo se le superponen una gran cantidad de intensas líneas de absorción, que provienen de absorciones y reemisiones discretas de la radiación en la fotosfera del Sol (figura 3.5a). Estas estructuras de absorción son conocidas como líneas de Fraunhofer (descubiertas por Josef Fraunhofer, 1787 - 1826) y producen fuertes variaciones en la intensidad del espectro solar. La forma y tamaño de las líneas de Fraunhofer no es constante, sino que varían de a poco y dependen de la región del disco solar observada. Esto juega un papel importante para medidas solares directas, mientras que para el caso de luz dispersada, la variación se promedia y tiene un efecto despreciable.

La densidad óptica de las líneas de Fraunhofer en el rango UV-Vis son típicamente de dos o tres órdenes de magnitud mayores que las densidades ópticas de los gases traza de la atmósfera de la Tierra. Las líneas de Fraunhofer pueden, por tanto, distorsionar fácilmente los valores de una medida si no son removidas exhaustivamente en el análisis espectral. Por esta razón debe incluirse un espectro de referencia de Fraunhofer (FRS), que también hace las veces de espectro I_0 . Este FRS corresponde a una medición desde el espacio, libre de las influencias de la absorción por parte de la atmósfera de la Tierra. Enviar un instrumento con el único propósito de medir este FRS puede considerarse un esfuerzo excesivo por un lado, mientras que además sería necesario promediar las líneas de Fraunhofer sobre el disco solar. En consecuencia, en la práctica el FRS es adquirido desde el sitio de medición, usando una configuración tal que las absorciones en la atmósfera terrestre sean lo más baja posibles. Por ejemplo, orientando el instrumento en el suelo observando hacia el cenit, el camino óptico a través de las capas atmosféricas es menor cerca del mediodía solar. A través de este procedimiento se acepta que las señales de absorción de los gases traza obtenidas aparecen reducidas en una pequeña cantidad que está incluida en el propio FRS.

3.5.2 *Efecto de Ring*

El efecto de Ring - nombrado así por Grainger y Ring - lleva a la reducción de la densidad óptica observada de las líneas de Fraunhofer, y proviene de la dispersión inelástica de Raman rotacional de fotones que interactúan con moléculas de aire (Chance et al., 1997; Sioris et al., 1999; Wagner et al., 2001). Estos procesos de dispersión pueden

provocar un cambio en la longitud de onda del fotón debido a la interacción entre la rotación molecular y un campo eléctrico oscilatorio. Como resultado de la baja intensidad luminosa correspondiente a las longitudes de onda de las líneas de Fraunhofer en comparación con la intensidad de las adyacentes, los eventos de dispersión inelástica de fotones hacia las líneas de Fraunhofer son más probables que en el sentido contrario. Por esta razón, las líneas solares de Fraunhofer en luz dispersada tienen menor profundidad que en observaciones extraterrestres. Al efecto de Ring también se le llama efecto de *llenado* de las líneas.

El efecto de Ring debe corregirse completamente al aplicar el método DOAS, porque las absorciones en la atmósfera llegan a ser uno o dos órdenes de magnitud menores. La magnitud del efecto de Ring aumenta con el camino óptico y, por consiguiente, con mayores valores del ángulo solar cenital. Para tomar en cuenta el efecto de Ring adecuadamente, se incluye un espectro de referencia de Ring en el proceso de ajuste, al medir radiación solar dispersada.

La intensidad de la luz solar dispersada I_{meas} observada en las mediciones DOAS en una longitud de onda determinada puede separarse en una componente $I_{\text{el}}(\lambda)$ proveniente de procesos de dispersión elásticos (como por ejemplo dispersión de Rayleigh o de Mie) y una componente $I_{\text{in}}(\lambda)$ proveniente de procesos de dispersión inelásticos (como el caso de la dispersión de Raman)

$$I_{\text{meas}}(\lambda) = I_{\text{el}}(\lambda) + I_{\text{in}}(\lambda) \quad (3.24)$$

Podemos interpretar que $I_{\text{el}}(\lambda)$ incluye la contribución de aquellos fotones que han experimentado solamente procesos elásticos al atravesar la atmósfera, de manera que mantienen su longitud de onda λ . En cambio, $I_{\text{in}}(\lambda)$ incorpora la contribución de los fotones de diferentes longitudes de onda en la luz solar incidente que son dispersados inelásticamente a la longitud de onda λ , menos aquellos que (de manera contraria) proviniendo del Sol con esa longitud de onda llegan al detector con otra distinta (Wagner et al., 2010). Para el análisis DOAS se considera el logaritmo de el espectro medido, obteniendo

$$\begin{aligned} \ln I_{\text{meas}}(\lambda) &= \ln \left(I_{\text{el}}(\lambda) + I_{\text{in}}(\lambda) \right) \\ &= \ln I_{\text{el}}(\lambda) + \ln \left(1 + \frac{I_{\text{in}}(\lambda)}{I_{\text{el}}(\lambda)} \right) \\ &\simeq \ln I_{\text{el}}(\lambda) + \frac{I_{\text{in}}(\lambda)}{I_{\text{el}}(\lambda)}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

a partir de que identificamos el espectro de Ring I_{Ring} como

$$I_{\text{Ring}} = \frac{I_{\text{in}}}{I_{\text{el}}}. \quad (3.26)$$

Los enfoques para determinar el espectro de Ring pueden estar basados en mediciones o modelos:

ESPECTRO DE RING MEDIDO :

El espectro de Ring puede medirse usando diferentes propiedades de los procesos de dispersión en términos de la polarización. En la dispersión de Rayleigh por moléculas, el grado de polarización de la luz es mayor para ángulos de dispersión en el entorno de 90° , mientras que el mismo efecto es mucho más débil para el caso de dispersión de Raman rotacional. La intensidad de la dispersión de Raman, y de ahí el espectro de Ring, resulta de medir espectros con distintas orientaciones de polarización (Solomon et al., 1987). La dispersión en aerosoles (dispersión de Mie) tiene también una dependencia débil en la longitud de onda y contribuye a la fracción de luz no polarizada, dando lugar a algunas estructuras en el espectro de Ring que en realidad no le pertenecen. La medición debería efectuarse en ausencia de aerosoles para llegar a una buena exactitud, pero esta no es una condición realista bajo condiciones normales. Otra dificultad adicional es que el camino óptico en la atmósfera depende de la dirección de la polarización. Esto puede conducir a estructuras de absorción de gases traza en el espectro de Ring.

ESPECTRO DE RING MODELADO :

El espectro de la luz dispersada inelásticamente puede modelarse conociendo los estados rotacionales del oxígeno y nitrógeno, que son los dos principales constituyentes de la atmósfera. El modelado del espectro de Ring puede superar los defectos de la medición y muestra muy buen acuerdo con observaciones atmosféricas de alta resolución (Aben et al., 2001). Puede efectuarse basado en un espectro solar tomado del conjunto de datos que se analiza, o basado en un espectro solar de alta resolución que deberá convolucionarse con la función de transferencia del instrumento H , para que coincida la resolución espectral.

El espectro de Ring usado en este trabajo para evaluar los datos experimentales fue modelado a partir de espectros solares medidos.

3.5.3 Efecto I_0

Las fuertes variaciones en intensidad, causadas por las líneas de Fraunhofer, dan lugar a un espectro solar I_0 altamente estructurado, afectando por lo tanto el análisis DOAS; esto es llamado efecto I_0 solar. Puesto que la resolución espectral típica de un instrumento DOAS va de unas décimas a unos cuantos nanómetros en la región UV-Vis, las líneas de Fraunhofer no quedan resueltas. Pueden, por consiguiente, ocurrir discrepancias entre las estructuras de absorción del gas traza observadas en el espectro de luz solar dispersada y su sección eficaz de absorción (convolucionada), que típicamente es determinada en el laboratorio con una fuente de luz sin estructuras.

Para compensar el efecto I_0 solar, deben calcularse las secciones eficaces de absorción corregidas $\sigma_{I_0}^*(\lambda, T, p)$:

$$\sigma_{I_0}^*(\lambda, T, p) = -\frac{1}{S} \ln \frac{I^*(\lambda)}{I_0^*(\lambda)} \quad (3.27)$$

donde S representa la densidad óptica de columna del gas traza correspondiente, que inicialmente debe estimarse usando valores típicos esperados en las medidas. $I_0^*(\lambda)$ es la convolución de un espectro solar de alta resolución $I_0(\lambda)$ con la función de transferencia del instrumento H . $I^*(\lambda)$ es un espectro sintético calculado a partir de $I_0(\lambda)$ y la absorción del gas traza, de acuerdo con S , y convolucionado:

$$I^*(\lambda) = H * I(\lambda) = H * \left(I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda, T, p)S} \right) \quad (3.28)$$

donde $\sigma(\lambda, T, p)$ es la sección eficaz de alta resolución respectiva.

Las secciones eficaces corregidas $\sigma_{I_0}^*(\lambda, T, p)$ concuerdan con las absorciones en el espectro medido perfectamente solo si el valor de SCD asumido coincide con el de la medida. De todas maneras, pequeñas discrepancias entre estos no tienen un efecto significativo.

En general el efecto I_0 solar es mayor para absorbentes fuertes como el ozono. En estos casos, la SCD obtenida para absorbentes débiles puede resultar afectada significativamente si el efecto I_0 no es corregido. Por otro lado, para absorbentes débiles que no poseen características espectrales de alta resolución, el efecto I_0 solar es suficientemente pequeño y puede despreciarse. Para el análisis de los datos experimentales más adelante, se hicieron las correcciones de las secciones eficaces del NO_2 y O_3 con valores de S de 1×10^{16} molec cm^{-2} y 1×10^{20} molec cm^{-2} respectivamente, próximos a los valores típicos que surgen de las propias medidas.

La figura 3.6 muestra un ejemplo del resultado de la evaluación para un espectro, elegido arbitrariamente, medido durante el estudio de emisiones, utilizando el software WinDOAS (Fayt et al., 2001). Aquí se toman en cuenta todas las consideraciones discutidas anteriormente. Las líneas rojas indican las curvas ajustadas a los valores deseados, representados por las líneas negras. El rango espectral seleccionado va de 430 nm a 460 nm, donde la sección eficaz diferencial del NO_2 presenta estructuras particulares que facilitan su identificación. En el primer cuadro se muestran el espectro analizado y el espectro de referencia utilizado. A continuación aparece el residuo de la evaluación DOAS, que corresponde a la diferencia entre la densidad óptica diferencial medida y la obtenida mediante el ajuste. Luego se muestra el ajuste de las distintas secciones eficaces contempladas (NO_2 , O_4 , H_2O , O_3 y espectro de Ring) a la parte correspondiente de la densidad óptica diferencial, con los valores optimizados de sus respectivas SCD. Por

último también se muestra el polinomio que describe la porción de variación lenta de la densidad óptica diferencial. En este ejemplo, el mejor ajuste sucede con NO_2 , que es la sustancia que se desea investigar, y los otros componentes dan cuenta de procesos de absorción de radiación menos significativos. La curva del residuo, irregular, se comporta como ruido en la medida, lo cual es una buena indicación de que todos los absorbentes importantes han sido efectivamente considerados (en caso contrario, el residuo exhibiría cierta estructura regular asociada a alguna sección eficaz omitida).

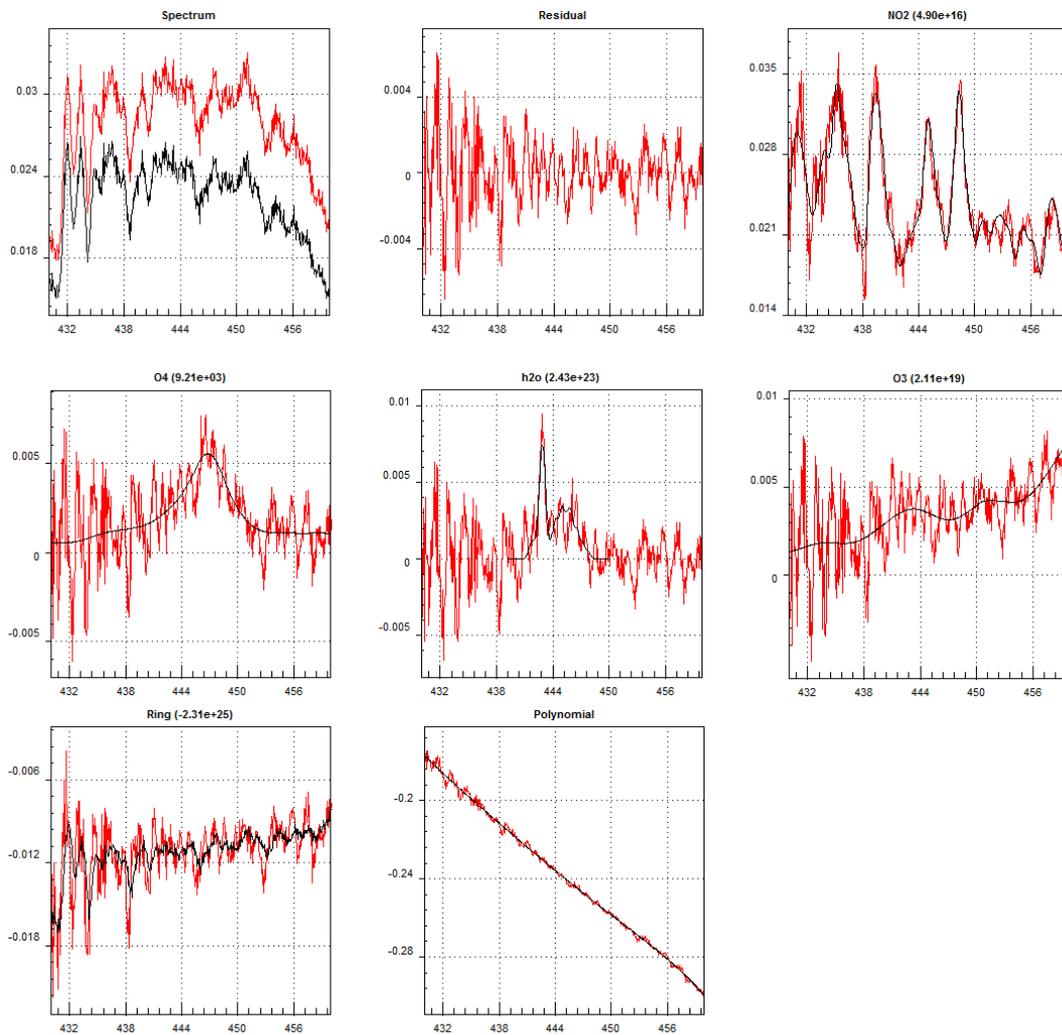


Figura 3.6: Ejemplo de evaluación de un espectro mediante el método DOAS, para obtener las SCDs de varios componentes. Las curvas en negro corresponden a los datos ajustados a los valores experimentales, mostradas en rojo. El primer cuadro muestra el espectro de referencia y el espectro evaluado. El siguiente cuadro muestra el residuo del análisis. Las siguientes figuras muestran el ajuste de las secciones eficaces a la parte correspondiente de la densidad óptica. El polinomio que describe las dependencias de variación lenta se muestra en la última figura.

INSTRUMENTACIÓN

Los instrumentos utilizados en este trabajo para adquirir los espectros para ser analizados por absorción diferencial son del tipo MAX-DOAS. Son desarrollados por el *Institut für Umweltphysik* de la universidad de Heidelberg junto con la empresa Hoffman Messtechnik GmbH (figura 4.1). Estos equipos consisten en un sistema integrado, que combina un espectrómetro digital, un sistema óptico de entrada, un motor eléctrico de pasos que permite elegir la elevación de la línea de visión y un sistema de control de temperatura interna. Su diseño prevé las aplicaciones MAX-DOAS (*Multi-AXis DOAS*) y la posibilidad de realizar medidas automatizadas con *scripts* por medio de una computadora externa. Su tamaño compacto simplifica su transporte para medidas en campo. Los equipos pueden ser montados en un trípode o soporte, o acoplados a plataformas móviles (vehículos terrestres, buques, aeronaves, etc.).

Estos dispositivos contienen un espectrómetro digital de tipo Czerny-Turner cruzado miniaturizado, fabricado por Ocean Optics Inc., modelos USB2000 o USB2000+, diseñados para aplicaciones DOAS. La luz entrante se descompone por medio de una red de difracción y de acuerdo a su longitud de onda, es proyectada sobre un detector CCD unidimensional de 2048 píxeles (ver figura 4.2). El rango espectral de los instrumentos usados en este trabajo abarca de 315 nm a 460 nm y la resolución espectral es del entorno de 0.5 nm, adecuada para la discriminación de los diferentes gases traza en el análisis DOAS (Platt et al., 2008).

Cuando la luz incide sobre un píxel del CCD, este adquiere una carga eléctrica por efecto fotoeléctrico, lo cual permite digitalizar la intensidad de la luz. En cada espectro adquirido, el arreglo de sensores del CDD repite un número prefijado de barridos de la señal eléctrica, en cada uno de los cuales se registra la señal luminosa integrada durante un tiempo también prefijado. La lectura final resulta de la adición de la señal proveniente de todos los barridos efectuados, y corresponde a la intensidad de la luz en unidades arbitrarias dadas por el conversor analógico-digital. La adición de múltiples barridos mejora la relación señal-ruido de la lectura. La calibración en intensidad luminosa de los espectros no es necesaria dado que en el análisis espectroscópico posterior solo intervienen los cocientes de las intensidades. El tiempo de exposición típico de



Figura 4.1: Instrumento MAX-DOAS en posición de realizar medidas. Está situado sobre un trípode y conectado a una batería de alimentación y a una computadora portátil. Al variar su línea de visión, realiza observaciones de diferentes regiones de la atmósfera. Su motor de pasos le permite variar el ángulo de elevación.

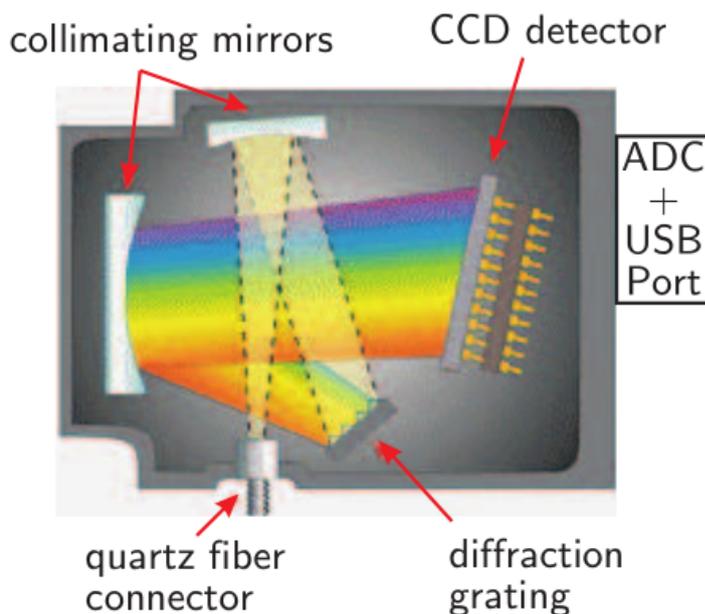


Figura 4.2: Esquema del espectrómetro modelo USB2000 de Ocean Optics utilizado por los instrumentos MAX-DOAS. La luz entra por el conector de fibra óptica de cuarzo, que incluye una rendija de entrada. Mediante espejos, es conducida a la red de difracción y luego al detector CCD (ilustración tomada del fabricante).

cada barrido va de unos pocos milisegundos a cerca de un segundo, de acuerdo a si la iluminación del instrumento es elevada o baja. Para garantizar buenos resultados durante la evaluación DOAS, existe un mínimo para el tiempo total de adquisición de un espectro, próximo a una decena de segundos para los gases traza que nos interesan (tiempo total = número de barridos \times tiempo de exposición individual). Sin embargo, en condiciones de suficiente estabilidad atmosférica, es preferible que el tiempo total de adquisición sea al menos del orden de un minuto.

La luz es recogida y enfocada por el instrumento mediante una lente de cuarzo (distancia focal de 40 mm); el campo visual es de aproximadamente 0.8° gracias al uso de un tubo opaco colocado en la pupila de la lente. Un haz de fibra óptica de cuarzo de cerca de 1 m de largo conduce la luz hacia el espectrómetro; en el conector, un manojo de cuatro fibras ópticas de cuarzo, de $200\ \mu\text{m}$ cada una, junto con una rendija de entrada de $50\ \mu\text{m}$ de ancho, resultan en una resolución relativamente buena maximizando el pasaje de la luz.

Los espectrómetros en el interior del MAX-DOAS son estabilizados térmicamente mediante una celda Peltier a una temperatura estable de hasta $10\ ^\circ\text{C}$ por debajo de la temperatura ambiente, de manera de reducir cambios en las propiedades del espectrómetro y al mismo tiempo reducir el ruido electrónico (ver corriente de oscuridad a continuación).

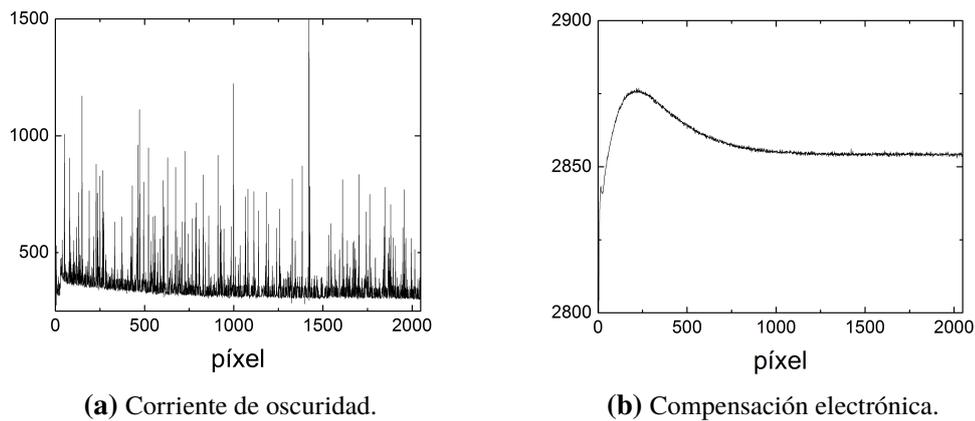


Figura 4.3: Espectros de corrección registrados por el espectrómetro USB2000 de Ocean Optics (unidades arbitrarias).

Para evitar la condensación de vapor de agua, el espectrómetro se encuentra en una caja sellada que incluye un agente de secado.

El motor de pasos está adosado a la caja estanca que contiene el espectrómetro, el sistema de control de temperatura y las interfaces electrónicas.

Un circuito integrado dentro de la caja estanca controla el sistema de refrigeración y el motor de pasos. Todas las funciones, incluyendo la lectura del detector, pueden controlarse a través de una conexión USB con una PC. El puerto USB provee la energía necesaria para el funcionamiento del espectrómetro, mientras que el movimiento del motor y el sistema de control de temperatura utilizan una fuente de energía externa (una batería de auto de 12 V, por ejemplo). El programa DOASIS (DOAS Intelligent System; Kraus, 2006) permite operar con el dispositivo MAX-DOAS tanto en modo manual o con rutinas automatizadas en lenguaje JScript, controlando todos los aspectos del instrumento. Por ejemplo, el tiempo de adquisición de los espectros puede fijarse mediante un algoritmo sencillo de control que se adapte a las condiciones de iluminación, aumentando o reduciendo el tiempo de integración de la señal según si el detector recibe menor o mayor intensidad de luz, respectivamente.

Antes de poder proceder con el análisis DOAS, las señales de fondo de los datos sin procesar del espectrómetro deben ser corregidas. Esto incluye la corriente de oscuridad y el *offset* de compensación electrónica.

La corriente de oscuridad de un detector óptico es la señal que aparece sin que entre radiación al dispositivo, y se superpone a la señal medida. En el caso de un CCD, proviene de electrones térmicamente excitados que contribuyen a cargar el arreglo de sensores. La corriente de oscuridad aumenta junto con la temperatura por lo que el enfriamiento del dispositivo puede reducirla significativamente. Como la corriente de oscuridad es

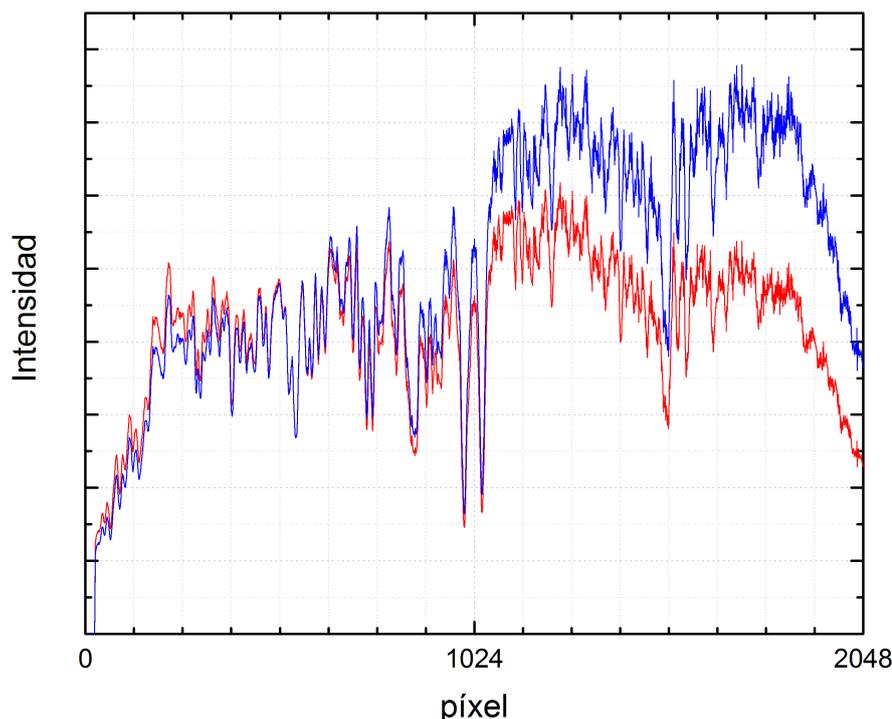


Figura 4.4: Ejemplo de espectros adquiridos mediante el instrumento MPI en función del número de píxel. Se muestra un espectro de referencia (azul) y un espectro que se desea evaluar (rojo).

proporcional al tiempo de adquisición, para corregir este efecto se adquiere un espectro en ausencia de luz de un tiempo de integración lo mayor posible, promediando así el efecto de la excitación térmica. El espectro de oscuridad presenta típicamente un gran número de picos, que obedece a las características de fabricación del sensor. La intensidad típica de la corriente de oscuridad es generalmente pequeña y representa habitualmente menos del 0.1 ‰ de un espectro medido. No obstante, puede jugar un papel importante cuando la intensidad medida es muy baja o cuando aparecen picos elevados.

El offset electrónico es una señal artificial que se añade a la señal medida para evitar valores negativos causados por el ruido electrónico que el convertidor analógico-digital no puede manejar cuando la intensidad de la luz es muy baja. Como esta señal artificial puede alterar la evaluación de los gases traza, tiene que ser corregida en cada espectro. Se mide con la entrada óptica cubierta, eligiendo el tiempo de integración más corto posible para evitar interferencias de otros tipos de señal, junto con un número elevado de barridos para eliminar el efecto del ruido. Para corregir los espectros medidos se sustrae la lectura ponderada a cada espectro.

La figura 4.4 muestra un ejemplo de dos espectros tomados con el mismo instrumento, luego de haber sido corregidos por la corriente de oscuridad y la compensación

	MAX-DOAS I / Sp1(MPI)	Sp2 (UVIF)	MAX-DOAS II
Espectrómetro	USB2000	USB2000+	USB2000
Canales	2048	2048	2048
Máximo de intensidad (cuentas/barrido)	4095	16335	4095
Rango espectral (nm)	315–460	317–460	284–430
Resolución (nm)	~ 0.5–0.7	~ 0.5–0.7	~ 0.5–1.1
Campo visual	0.8°	0.8°	0.8°
Pasos de motor/ 90°	10000	5000	10000

Tabla 4.1: Comparación de los instrumentos utilizados en este trabajo. La designación MAX-DOAS I y II se utiliza para las medidas de flujo gaseoso (capítulo 6) y la designación Sp1 y Sp2 para la reconstrucción tomográfica (capítulo 7).

electrónica. Uno de ellos (azul) es tomado como referencia; en la diferencia con el otro espectro (rojo) yace la información relativa a la absorción de la luz. Pero antes de poder procesarla, es preciso completar la calibración de longitudes de onda.

4.1 CALIBRACIÓN ESPECTRAL

La calibración espectral de los espectrómetros vincula el número de píxel con la longitud de onda correspondiente de la señal (ecuación 3.12), y se realiza en varias etapas. Es muy importante alcanzar el mayor nivel de precisión posible en la calibración, puesto que todos los resultados de la evaluación DOAS dependen de ésta. La función de calibración para un instrumento dado no es constante en el tiempo, sino que puede fluctuar como resultado de variaciones de la temperatura o de pequeñas alteraciones mecánicas. Por eso es fundamental mantener la temperatura controlada y determinar la función de calibración periódicamente.

Como primer paso obtenemos una función de calibración a partir de la medida del espectro correspondiente a una fuente de luz conocida. Específicamente, usamos una lámpara incandescente de Hg–Ar, que presenta un conjunto de líneas de emisión separables dentro del rango de detección del espectrómetro, incluyendo líneas en el UV. La figura 4.5a muestra el espectro de la lámpara de Hg–Ar tomado con uno de los instrumentos. Los picos corresponden a las líneas de emisión de longitud de onda conocida del mercurio. Cuando estas líneas de emisión logran resolverse individualmente, queda fijada la correspondencia entre la longitud de onda y el número de canal. Ajustamos un modelo simple de función de transferencia gaussiana (ecuación 3.13) para encontrar las

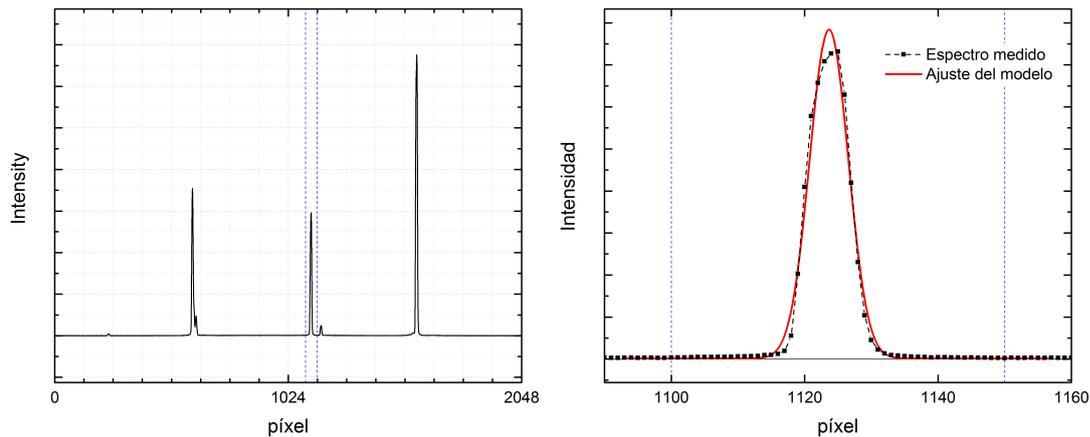


Figura 4.5: Calibración de longitud de onda a partir de las líneas de emisión de una fuente conocida (lámpara Hg–Ar. (a) Espectro adquirido mostrando las líneas principales dentro del rango del espectrómetro. (b) Ajuste de uno de los picos utilizando el modelo de función de transferencia gaussiana.

posiciones exactas del centro de cada pico (figura 4.5b), y a partir de ellas se desprende la función de calibración completa al ajustar un polinomio de grado bajo a estas posiciones. El examen de cada pico también nos indica cuál es la resolución espectral del espectrómetro: las líneas de emisión de la lámpara son mucho más angostas en comparación con la resolución del espectrómetro y por lo tanto el ancho de los picos son una medida de la resolución efectiva. De todas maneras, esta información no es utilizada directamente, ya que la resolución se determina con mayor exactitud en el paso siguiente de calibración.

Para tomar en cuenta los cambios que pueden suceder en la función de calibración a lo largo de las varias sesiones de medida con los instrumentos, llevamos a cabo una calibración adicional basada en la posición de las líneas de absorción del espectro solar. Contamos, primeramente, con un espectro solar de alta resolución que reproduce la intensidad solar que obtendríamos en ausencia de absorciones atmosféricas (Chance et al., 2010) que deseamos comparar con nuestros espectros medidos. De nuestro conjunto de datos para analizar, seleccionamos aquel en el cual el impacto de las absorciones sea lo menor posible. Para ello se utiliza un espectro cenital, cercano al mediodía solar. Un espectro que cumpla ambas características recibirá normalmente, en comparación, una señal con mucho menos absorción que el resto de los espectros del conjunto de medidas. Si bien en esta etapa estamos discutiendo el proceso de calibración espectral, vale la pena notar que conviene también usar este mismo espectro como señal de referencia para la evaluación DOAS.

Entonces, si consideramos que la absorción atmosférica tiene un bajo impacto en nuestro espectro seleccionado, su estructura debería coincidir con la del espectro solar de alta resolución, y en particular, en la posición de las líneas de Fraunhofer. Esta

observación permite buscar la función de calibración que hace que la coincidencia sea lo mejor posible. El programa WinDOAS es capaz de realizar una búsqueda numérica de esta función de calibración. El punto de partida del algoritmo es la función de calibración que obtuvimos anteriormente a partir de las líneas de la lámpara. Para que la comparación entre los espectros sea posible, el algoritmo debe también determinar la resolución de nuestro instrumento. Cada valor posible de la resolución da lugar a una convolución del espectro de alta resolución (aquí nuevamente usamos un modelo simple gaussiano) que se interpreta como el espectro que mediría el instrumento. Entonces, el algoritmo ejecuta una búsqueda doble de la función de calibración y de la resolución espectral hasta obtener el mayor grado de coincidencia posible. La figura 4.6 muestra la salida de WinDOAS luego de este proceso. En el primer cuadro se superponen el espectro medido y el espectro solar de referencia, con la convolución final. El residuo que aparece en el siguiente representa la diferencia entre estos. El cuadro de corrimiento (*shift*) señala en cuántos nanómetros debe corregirse la calibración inicial para llegar a la coincidencia final. Por último, se muestra la resolución del instrumento (en este caso, es el ancho de la curva gaussiana) calculada para obtener la mayor coincidencia. En su implementación del algoritmo, WinDOAS divide el rango espectral seleccionado en un número de sub-ventanas en las cuales se realiza la búsqueda numérica independientemente, y la calibración final proviene de la interpolación entre los valores de las distintas ventanas.

Además de la función de calibración final, se obtiene una función de resolución espectral dependiente de la longitud de onda. Esta última luego es utilizada para el cálculo de las secciones eficaces diferenciales convolucionadas de cada molécula, tomando así en cuenta las características de nuestros instrumentos. Estas son por lo tanto, las secciones eficaces empleadas en el análisis DOAS posterior.

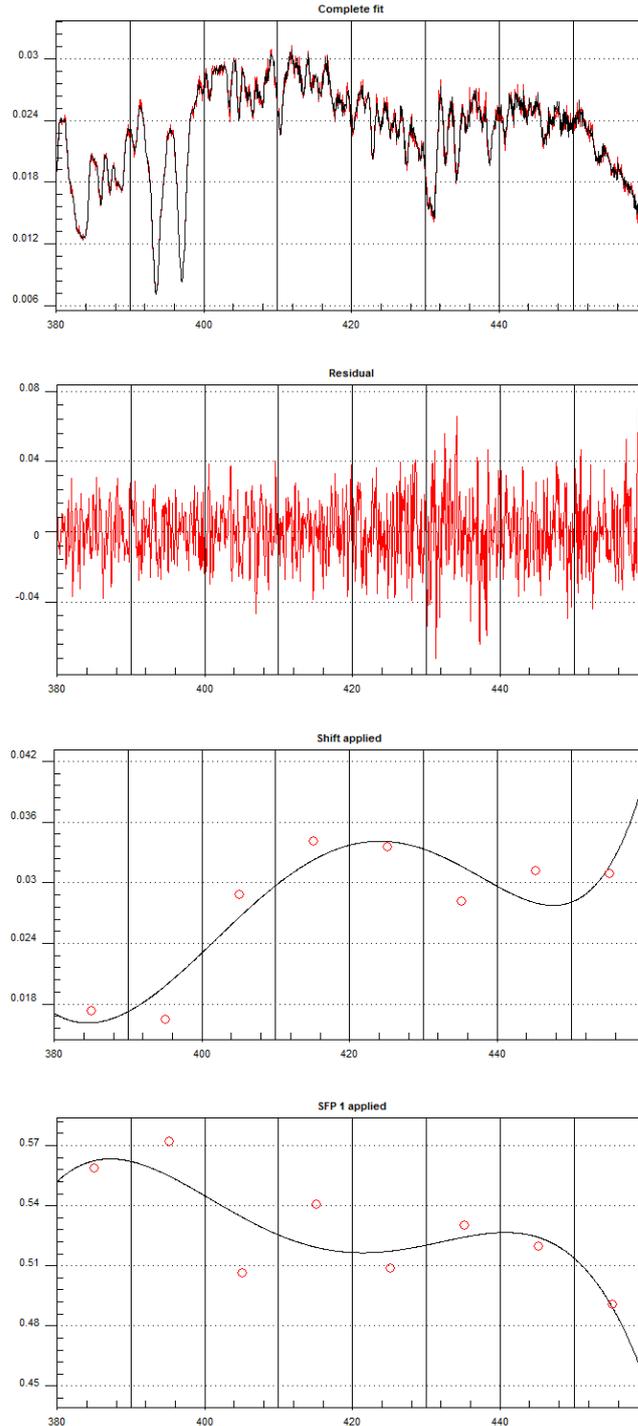


Figura 4.6: Calibración de longitud de onda mediante espectro solar de alta resolución, salida del programa WinDOAS. De arriba abajo: espectro solar convolucionado junto con el espectro medido; residuo del ajuste; corrimiento espectral en cada sub-ventana de ajuste y su interpolación en todo el rango espectral; resolución espectral en cada sub-ventana (ancho de la curva gaussiana) y su interpolación.

PRINCIPIOS DE LA MEDICIÓN DE FLUJO

Mientras que medir flujos de un fluido en un laboratorio es un problema estándar, medir emisiones gaseosas en forma remota implica resolver problemas prácticos de diferente índole, tales como geometrías limitadas de observación, condiciones atmosféricas variadas y, en general, el control sobre los parámetros del sistema es escaso o nulo. Es importante superar estos problemas ya que la posibilidad de lograr medidas remotas de calidad contribuye a la regulación de emisiones y el control del impacto ambiental, la detección temprana de fugas, incendios u otros efectos dañinos, además de proveer una potente herramienta para la investigación científica de la atmósfera y los sistemas con que interacciona.

5.1 DIFUSIÓN EN LA ATMÓSFERA

El comportamiento de los gases y partículas en un flujo turbulento puede ser modelado matemáticamente a partir de las leyes físicas que lo gobiernan. Esto nos da la capacidad de predecir el comportamiento de diferentes tipos de emisiones en ciertas situaciones idealizadas. Esta sección, basada en Seinfeld et al. (2006), sintetiza uno de los posibles abordajes.

Consideremos primero el balance de masa que existe en cierto elemento de volumen fluido. Teniendo en cuenta que la masa se conserva, las posibles variaciones del contenido de materia en el interior del volumen a medida que transcurre el tiempo deben equipararse a la cantidad neta de materia que entra o sale del volumen, la que es producida por reacciones químicas, la que es emitida por fuentes y la que ingresa por difusión molecular. Si consideramos un grupo de especies i , $i = 1, 2, \dots, N$, sus concentraciones c_i deben satisfacer la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(u_j c_i) = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_j \partial x_j} + R_i(c_1, \dots, c_N, T) + S_i(\vec{r}, t) \quad (5.1)$$

donde u_j es la componente cartesiana j -ésima de la velocidad del fluido, D_i es la difusividad molecular de la especie i en el fluido de transporte, R_i es la tasa de generación

de la especie i por reacciones químicas (que en general dependen de la temperatura del fluido T), y S_i es la tasa de adición de la especie i en el punto* $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$ y tiempo t .

Además del requisito de que las c_i satisfagan la ecuación 5.1, las velocidades del fluido u_j y la temperatura T deben, a su vez, satisfacer las ecuaciones de Navier-Stokes y de la energía, las cuales están acopladas a través de u_j , c_i y T con la ecuación de continuidad y con la ley de los gases ideales (para el caso de fluidos gaseosos). En general es necesario resolver simultáneamente las ecuaciones acopladas de conservación de la masa, del momento y de la energía para poder dar cuenta apropiadamente de los cambios en u_j , T y c_i , y los efectos cuyas variaciones provocan entre sí. Al tratar con gases traza atmosféricos, cuyas tasas de mezcla son de partes por millón o menores, es razonable asumir que la presencia de estas especies no afectan la meteorología de ninguna forma detectable. Entonces, la ecuación de continuidad 5.1 puede ser resuelta independientemente de las ecuaciones acopladas de momento y energía; las velocidades del fluido u_j y la temperatura T pueden considerarse independientes de c_i (como excepciones, habría que considerar la posibilidad de un intercambio de calor como resultado de reacciones químicas, o que la interacción entre la radiación y los gases traza dieran lugar a alteraciones en el comportamiento del fluido).

En un flujo turbulento, las velocidades del fluido u_j son funciones aleatorias del espacio y el tiempo. Podemos representarlas como la suma de una componente determinista y una componente estocástica, $u_j = \bar{u}_j + u'_j$. Como las u'_j son variables aleatorias, las c_i que resulten de resolver la ecuación de continuidad también serán variables aleatorias en el espacio y el tiempo. En lugar de utilizar los valores instantáneos de estas cantidades en el espacio, es más conveniente formular la ecuación de continuidad en términos de las concentraciones promedio $\langle c_i \rangle$, entendiendo que en este caso el promedio se efectúa sobre un *ensemble* de copias (virtuales) del sistema con idénticas condiciones iniciales. Las medidas concretas de c_i pueden considerarse como una muestra dentro del conjunto infinito de posibles valores dentro del *ensemble*.

Al tomar el promedio en el *ensemble* de 5.1 obtenemos

$$\frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{u}_j \langle c_i \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle u'_j c'_i \rangle = D_i \frac{\partial^2 \langle c_i \rangle}{\partial x_j \partial x_j} + \langle R_i(c_1, \dots, c_N, T) \rangle + S_i(\vec{r}, t) \quad (5.2)$$

con $c'_i = c_i - \langle c_i \rangle$. Este sistema de ecuaciones presenta el problema de la clausura: el sistema tiene menos ecuaciones que variables ($\langle c_i \rangle$ y $\langle u'_j c'_i \rangle$, $j = 1, 2, 3$); si bien es posible derivar nuevas ecuaciones diferenciales para los $\langle u'_j c'_i \rangle$, estas hacen aparecer correlaciones de mayor orden como nuevas variables, y así sucesivamente. Por lo tanto es preciso tratar con las variables $\langle u'_j c'_i \rangle$ de otra forma.

* Usamos la notación $(x_1, x_2, x_3) = (x, y, z)$ de forma intercambiable.

La forma más común de relacionar los flujos turbulentos $\langle u'_j c' \rangle$ con $\langle c \rangle$ se basa en la teoría K (teoría de longitud de mezcla) en donde se asume que se cumple

$$\langle u'_j c' \rangle = - \sum_k K_{jk} \frac{\partial \langle c \rangle}{\partial x_k} \quad (5.3)$$

donde K_{jk} representa la difusividad de torbellinos ($K_{jk} = K_{kj}$). Si por simplicidad asumimos que los ejes de coordenadas coinciden con los ejes principales del tensor de difusividad $\{K_{jk}\}$, entonces solo los elementos de la diagonal K_{11} , K_{22} y K_{33} son no nulos, y la ecuación anterior toma la forma

$$\langle u'_j c'_i \rangle = -K_{jj} \frac{\partial \langle c \rangle_i}{\partial x_j}. \quad (5.4)$$

Para la ecuación de continuidad, se suelen usar también las hipótesis adicionales de (1) difusión molecular despreciable con respecto a la difusión turbulenta,

$$D \frac{\partial^2 \langle c \rangle_i}{\partial x_j \partial x_j} \ll \frac{\partial}{\partial x_j} \langle u'_j c'_i \rangle,$$

y (2), una atmósfera incompresible,

$$\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_j} = 0.$$

Además, si se desprecian los efectos de las fluctuaciones de las concentraciones en las tasas de reacción, se puede reemplazar $\langle R_i(c_1, \dots, c_N, T) \rangle$ por $R_i(\langle c_1 \rangle, \dots, \langle c_N \rangle, T)$. Usando estas aproximaciones, se obtiene la ecuación

$$\frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \langle c_i \rangle}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{jj} \frac{\partial \langle c \rangle_i}{\partial x_k} \right) + R_i(\langle c_1 \rangle, \dots, \langle c_N \rangle, T) + S_i(\vec{r}, t) \quad (5.5)$$

En el caso de especies químicamente inertes, resulta $R_i = 0$ y la ecuación correspondiente a este caso es llamada “ecuación empírica de la difusión atmosférica”.

5.1.1 Ejemplos de soluciones de la ecuación de difusión

La solución completa de la ecuación 5.5 depende de las condiciones de borde del sistema, incluyendo los valores de concentración iniciales y el estado de la atmósfera, y de los términos de fuente presentes. En algunos casos simplificados puede determinarse la

solución analítica, que sirve como punto de comparación para situaciones más complejas que demanden métodos más sofisticados de resolución.

Consideremos primero una fuente puntual e instantánea en el origen, de intensidad S , de una sustancia químicamente inerte, sumergida en un fluido infinito de velocidad \bar{u} en la dirección x . Tomemos (por simplicidad) K_{xx} , K_{yy} y K_{zz} constantes. La ecuación 5.5 debe entonces ser resuelta bajo las condiciones

$$\begin{aligned}\langle c(x, y, z, 0) \rangle &= S\delta(x)\delta(y)\delta(z) \\ \langle c(x, y, z, t) \rangle &= 0 \quad x, y, z \rightarrow \pm\infty\end{aligned}\quad (5.6)$$

La solución resulta, para este caso,

$$\langle c(x, y, z, t) \rangle = \frac{S}{8(\pi t)^{3/2}(K_{xx}K_{yy}K_{zz})^{1/2}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{u}t)^2}{4K_{xx}t} - \frac{y^2}{4K_{yy}t} - \frac{z^2}{4K_{zz}t}\right). \quad (5.7)$$

Este resultado representa una distribución gaussiana tridimensional, centrada en el punto de coordenadas $(x - \bar{u}t, y, z)$ y con varianzas $\sigma_x^2 = 2K_{xx}t$, $\sigma_y^2 = 2K_{yy}t$ y $\sigma_z^2 = 2K_{zz}t$. Este es un resultado clásico de un proceso difusivo, pero con un desplazamiento en el eje x dada por la distancia recorrida $\bar{u}t$.

Como otro ejemplo solución, podemos considerar ahora una fuente puntual continua que comienza a emitir en $t = 0$ y prosigue cuando $t \rightarrow \infty$, caracterizada por una intensidad q :

$$S(x, y, z, t) = q\delta(x)\delta(y)\delta(z)$$

Nuevamente consideramos un fluido infinito con una velocidad media \bar{u} constante en la dirección x . La concentración media alcanza en este caso un estado estacionario. Para resolver la ecuación 5.5 analíticamente, se emplea la aproximación de *pluma fina* para representar la distancia al origen como

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = x\left(1 + \frac{y^2 + z^2}{x^2}\right)^{1/2} \simeq x\left(1 + \frac{y^2 + z^2}{2x^2}\right) \quad (5.8)$$

que es aplicable si estamos interesados en solución cercana a la línea central de la pluma. Físicamente, la concentración media que emana de una fuente puntual es una pluma que puede visualizarse como compuesta de varias bocanadas, cada una de las cuales posee una distribución de concentración con picos pronunciados alrededor de su centroide para todas las distancias recorridas. Entonces, la aproximación de pluma fina asume que la dispersión de cada bocanada es pequeña en comparación con la distancia recorrida con la corriente. De esta forma, se llega a

$$\langle c(x, y, z) \rangle = \frac{q}{4\pi(K_{yy}K_{zz})^{1/2}x} \exp\left[-\frac{\bar{u}}{4x}\left(\frac{y^2}{K_{yy}} + \frac{z^2}{K_{zz}}\right)\right]. \quad (5.9)$$

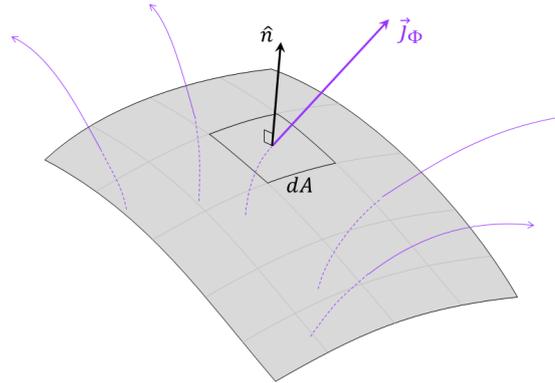


Figura 5.1: Flujo a través de una superficie. \vec{j}_Φ es la densidad de flujo y \hat{n} es el vector unitario normal al elemento de superficie dS . El flujo neto se obtiene al integrar las contribuciones dadas por $\vec{j}_\Phi \cdot \vec{n} dS$.

Además de los ejemplos considerados aquí, situaciones más elaboradas pueden representarse y resolverse analíticamente usando diferentes condiciones de borde para la ecuación 5.5, a través del método de las funciones de Green, por ejemplo. Sin embargo, la utilización de modelos más realistas para las funciones K_{jk} causa que la determinación de soluciones analíticas sea notoriamente más elaborada. Se conocen los resultados para un amplio número de familias de modelos empíricos para K_{jk} y distintas condiciones de frontera y estabilidad atmosférica.

5.2 DETERMINACIÓN DEL FLUJO GASEOSO A PARTIR DE MEDIDAS REMOTAS

El flujo Φ de una sustancia a través de una superficie A está dado por la cantidad de partículas (o cantidad de masa) que pasa a través de ella por unidad de tiempo. Es útil introducir el concepto local de densidad de flujo \vec{j}_Φ , que es una magnitud vectorial que indica cuánto de una cantidad N (masa, número de partículas, etc.) fluye a través de un elemento de superficie dA por unidad de tiempo:

$$\vec{j}_\Phi = \frac{dN}{dA dt} \hat{v}. \quad (5.10)$$

La dirección de la densidad de flujo es la del vector unitario \hat{v} , que indica la dirección del transporte de N . En el caso de partículas de un gas traza, la densidad de flujo se suele medir en $\text{molec cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

El flujo Φ resulta de la integral de superficie sobre A de la densidad de flujo:

$$\Phi = \int_A \vec{j}_\Phi \cdot \hat{n} dA = \frac{dN}{dt} \quad (5.11)$$

usando el vector unitario \hat{n} normal al elemento de superficie dA . El producto escalar proyecta la velocidad de transporte sobre la dirección perpendicular al elemento de superficie. Unidades típicas para el flujo son molec s^{-1} o kg s^{-1} . Para las aplicaciones relativas al presente trabajo, la superficie consiste en una sección transversal de una pluma emitida. El valor del flujo para un gas traza estable (que no se crea ni destruye en la pluma) no depende de los detalles exactos de la superficie si esta es lo suficientemente grande como para abarcar la sección transversal completa de la pluma. El flujo entonces refleja la tasa de emisión de la fuente de donde proviene la pluma.

Consideremos el número de partículas dN que pasan a través de un elemento de superficie indicado por $\hat{n} dA$ en un tiempo infinitesimal dt . El desplazamiento del grupo de partículas en ese intervalo está dado por $d\vec{s} = \vec{v} dt$, donde \vec{v} es la velocidad de transporte. Esto significa que las partículas que cruzan dA ocupan un volumen $dV = d\vec{s} \cdot \hat{n} dA$. Estas partículas tienen una contribución al flujo total dada por

$$d\Phi = \frac{dN}{dA dt} \hat{v} \cdot \hat{n} dA = \frac{dN}{dA ds} \left(\frac{ds}{dt} \hat{v} \right) \cdot \hat{n} dA = \frac{dN}{dV} \vec{v} \cdot \hat{n} dA \quad (5.12)$$

El número de partículas dN en el elemento de volumen dV está dado por la concentración de partículas c de tal manera que $dN = c dV$. Podemos entonces identificar la densidad de flujo en la ecuación anterior como $\vec{j}_\Phi = c\vec{v}$.

Para el caso de la sección transversal de una pluma, podemos considerar que la velocidad de transporte es la velocidad del viento de la atmósfera. Es conveniente, entonces, utilizar un plano vertical como superficie A para las medidas remotas.

5.3 MEDIDAS DE FLUJO CON DOAS MULTI-EJES

Es posible usar el método DOAS para la medición remota del flujo de gas emitido por una chimenea, dado por la sección transversal de la pluma. Para ello, se realiza el barrido de la sección de la pluma variando el ángulo de elevación, como se muestra en la figura 5.2.

La SCD es la integral de la concentración a lo largo del camino óptico. En cada línea de visión, entonces, el propio método espectroscópico realiza una integral de flujo unidimensional. Para completar el cálculo, es decir, integrar en la otra dimensión, generalmente se apela a alguna forma de interpolación entre direcciones de medida próximas, tomando en cuenta que el área de la pluma queda comprendida entre las dos líneas de visión. En contraste con la integración espectroscópica a lo largo del camino óptico,

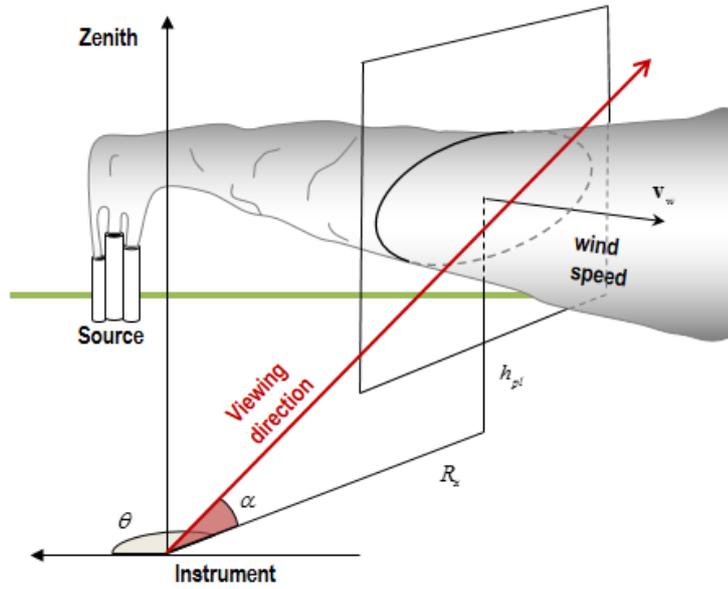


Figura 5.2: Esquema de medición remota del flujo a través de una sección transversal de la pluma emitida, mediante un sistema DOAS multi-ejes.

donde no hace falta considerar la longitud a través de la pluma explícitamente, para la integración en la dirección transversal es esencial un conocimiento de las distancias. Como la estructura precisa de la pluma usualmente es desconocida, esta interpolación demanda suposiciones simplificadoras adicionales.

Podemos plantear la integral de la concentración c del gas traza en la sección transversal de la pluma en el plano de observación, como muestra la figura 5.2. La distribución de c en el plano puede expresarse en coordenadas cartesianas, $c(x, z)$ o con respecto a coordenadas polares, $c(\alpha, r)$, con $x = r \cos \alpha$ y $z = r \sin \alpha$. Tomamos el origen en el instrumento de medidas. La integral C_s es

$$C_s = \int_{x_1}^{x_2} \int_{z_1}^{z_2} c(x, z) dx dz = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \int_{r_1}^{r_2} c(r, \alpha) r dr d\alpha \quad (5.13)$$

tomando los límites de integración de tal manera que la sección transversal completa de la pluma quede comprendida. Las SCD que se obtienen del barrido de la pluma para el conjunto de elevaciones α_k son

$$S_k \equiv S(\alpha_k) = \int_{r_1}^{r_2} c(r, \alpha_k) dr, \quad (5.14)$$

S_k es así la integral a lo largo de la coordenada radial r ; para el cálculo del flujo resta, entonces, integrar en la variable angular α . Sin embargo, la comparación con la última expresión en la ecuación 5.13 muestra que no se puede completar sin un conocimiento

de la distribución de la concentración a lo largo de la distancia r . Debemos observar que en una medida real, los detalles de estos valores no son accesibles y por lo tanto debemos reformular la integral de flujo mediante aproximaciones.

Dado que típicamente la extensión de la pluma es menor en la dirección vertical que en la horizontal, la primera suposición simplificadora es que la pluma se sitúa a determinada altura h_p , y esencialmente el gas traza está concentrado a esa altura. De aquí, la distancia entre el instrumento y la pluma está dada por $R(\alpha_k) = h_p / \sin \alpha_k$. La separación horizontal es a su vez $R_x(\alpha_k) = h_p / \tan \alpha_k$.

En general, la integración pendiente se realiza por interpolación lineal de las SCD entre dos ángulos de barrido consecutivos α_k y α_{k+1} , lo que significa que para cada pareja se promedian las densidades de columna. Este promedio se utiliza para calcular el contenido de gas traza del elemento de la sección transversal comprendido entre las dos líneas de visión. El contenido completo C_s se obtiene al sumar todos los elementos. Los detalles del cálculo dependen de las aproximaciones precisas efectuadas. Discutiremos brevemente tres posibilidades:

- *Tamaño de la sección de la pluma mucho menor que la distancia al sitio de observación.* Aquí es válido considerar

$$C_s = \frac{1}{2} \sum_k R \Delta \alpha_k (S_k + S_{k+1}) \quad (5.15)$$

con $\Delta \alpha_k = \alpha_{k+1} - \alpha_k$. R es la distancia a la pluma, que en este caso es asumida igual para todas las elevaciones. Este método corresponde a una integración en coordenadas polares asumiendo que la contribución del gas traza a cada SCD está concentrada en torno a la distancia R para todos ángulos.

- *Pluma cuya extensión vertical es mucho menor que la distancia al sitio de observación.* En lugar de asumir el mismo valor de R para todos los ángulos, es posible calcular una distancia $R(\alpha_k)$ para cada uno a partir de la altura supuesta para la pluma. Para una pluma relativamente aplanada, este enfoque se acerca más a las condiciones reales, dando entonces

$$C_s = \frac{1}{2} \sum_k R(\alpha_k) \Delta \alpha_k (S_k + S_{k+1}) \quad (5.16)$$

- *Sitio de observación cercano a la sección transversal de la pluma.* Estas condiciones favorecen una discretización de la integración en coordenadas cartesianas. Los valores de S_k se proyectan sobre el eje vertical, para dar densidades de columna vertical (VCD) $V_k = S_k \sin \alpha_k$. Los elementos comprendidos entre V_k y V_{k+1} son vistos como cuadros rectangulares de ancho $\Delta R_{x,k} = R_x(\alpha_{k+1}) - R_x(\alpha_k)$. El contenido de cada elemento queda dado por el promedio de dos VCDs consecutivas

multiplicadas por este ancho, y el contenido total de la sección de la pluma queda dado por

$$C_s = \frac{1}{2} \sum_k \Delta R_{x,k} (V_k + V_{k+1}) \quad (5.17)$$

La primera de estas aproximaciones se aplica a las plumas estudiadas en este trabajo, bajo las condiciones experimentales utilizadas (capítulo 6). Encontramos que es suficiente considerar solamente ésta, ya que no aparece una diferencia sustantiva al utilizar las otras alternativas.

El flujo buscado se obtiene finalmente multiplicando C_s por la componente de la velocidad del viento normal a la superficie, es decir

$$\Phi = C_s \vec{v} \cdot \hat{n}. \quad (5.18)$$

MEDIDAS DE EMISIONES GASEOSAS EN LA ATMÓSFERA

En este capítulo se presentan resultados de medidas de SO₂ emitido por la planta de generación eléctrica Central Batlle en 2012. Para ello se utilizaron dos configuraciones diferentes: (1) desde una ubicación fija en el suelo y (2) desde una plataforma móvil. Los valores de emisión obtenidos a partir de las medidas remotas fueron comparados con las estimaciones obtenidas a partir del consumo de combustible y su contenido de azufre. Así mismo, se monitorearon simultáneamente las emisiones de NO₂.

La Central Batlle comenzó a producir electricidad con dos generadores de 25 MW en 1931. En el momento en que se realizaron las medidas, las instalaciones producían energía por medio de motores diesel y unidades generadoras de vapor, con una potencia máxima de aproximadamente 385 MW. Estos motores se localizan en dos bloques de cuatro unidades cada uno, y se alimentan de hidrocarburos pesados centrifugados, alcanzando una potencia combinada máxima de cerca de 80 MW. Los generadores de vapor producen aproximadamente 305 MW y utilizan *fuel-oil* pesado número 6 (nomenclatura según *American Society for Testing Materials*, ASTM).

6.1 EXPERIMENTOS EN CAMPO

Las instalaciones se monitorearon con instrumentos automatizados MAX-DOAS con las características descritas en la tabla 4.1. El instrumento designado MAX-DOAS I se utilizó para medidas móviles, montado sobre un vehículo y manteniendo la configuración de observación constante en dirección cenital. Una unidad GPS acompañaba al instrumento para registrar la posición y el momento de cada punto de medición a lo largo del recorrido alrededor de las instalaciones. El tiempo de adquisición se configuró de manera de llegar a un buen compromiso entre la relación señal-ruido y la resolución espacial. Cada medida duró aproximadamente 5 s, lo cual da una resolución espacial de $\sim 20\text{m}$ al viajar a una velocidad de $\sim 15\text{kmh}^{-1}$. El camino fue elegido de modo de evitar en la medida de lo posible aquellos sectores arbolados o con otros obstáculos que pudieran cubrir parcial o totalmente el campo visual del instrumento.



Figura 6.1: Posición de la planta eléctrica y los sitios de observación en la ciudad de Montevideo.

Un segundo instrumento, designado MAX-DOAS II, fue empleado para barridos de la pluma desde sitios de observación estacionarios. Estos sitios fueron elegidos tomando en cuenta la disponibilidad locativa, la proximidad a la planta de energía y la dirección del viento, procurando obtener un plano de barrido perpendicular a la dirección de transporte de las masas de aire. Uno de los lugares elegidos se sitúa 300 m al sur y el otro a 250 m al noreste del área de chimeneas (sitios 1 y 2 en la figura 6.1). La pluma fue barrida en un plano vertical, usando elevaciones en pasos de 2° o 3° para las direcciones de observación.

La temperatura interna de cada instrumento se estabilizó en 15°C previo al comienzo del trabajo y se mantuvo constante durante todo el proceso de adquisición de espectros.

Las medidas de corriente de oscuridad y de offset electrónico (ver capítulo 4) se realizaron al final de cada día durante la campaña. Tanto para el instrumento móvil como el fijo, los espectros de referencia de Fraunhofer fueron espectros de cenit tomados

próximos al mediodía del mismo día, cerciorándonos de que estos espectros no fuesen tomados cerca de la pluma. El análisis DOAS se efectuó con el programa WinDOAS (Fayt y Van Roozendael, 2001). Para evaluar las SCD de SO_2 y NO_2 se usaron respectivamente los rangos espectrales de 315 nm–325 nm y de 430 nm–460 nm para los datos del MAX-DOAS I, y de 315 nm–325 nm y de 399 nm–415 nm para los del MAX-DOAS II. La diferencia entre estos rangos de evaluación se debe a los distintos rangos de detección de los instrumentos.

Para el análisis de SO_2 se consideraron las secciones eficaces de absorción del SO_2 a 294 K y del O_3 a 243 K. El análisis del NO_2 incluyó las secciones eficaces de absorción del O_4 , del NO_2 a 243 K, del O_3 a 241 K y del vapor de agua a 290 K. La tabla 3.1 indica las fuentes de las secciones eficaces de alta resolución espectral. En ambos casos se incluyó además un espectro de Ring en la evaluación, obtenido mediante el programa DOASIS (ver sección 3.5.2). El ajuste usó un polinomio de tercer grado.

6.2 CÁLCULO DEL FLUJO A PARTIR DE MEDIDAS MÓVILES

Como se mencionó anteriormente, uno de los instrumentos, el MAX-DOAS I, fue ubicado sobre una plataforma móvil orientado en dirección cenital. Recordemos que la abundancia de gas traza medida a lo largo del camino óptico queda especificada por la densidad de columna definida por

$$S(x,y) = \int c(x,y,z) dz \quad (6.1)$$

donde (x,y) son las coordenadas cartesianas en un plano horizontal (es decir, el suelo), z es la coordenada vertical y $c(x,y,z)$ es la concentración del gas traza.

El flujo de una sustancia, a través de una superficie A , está dado por la integral de superficie

$$\Phi = \iint c(x,y,z) \vec{v} \cdot d\vec{A} \quad (6.2)$$

donde \vec{v} es la velocidad del fluido y dA es el vector que representa el elemento de superficie, como se muestra en la figura 6.2. Asumimos un campo de velocidades homogéneo y estacionario, paralelo al suelo. Para las medidas móviles, la superficie A consiste en un cilindro vertical de base irregular. El contorno C de la base corresponde al camino seguido por el instrumento móvil en el suelo.

Llamando dl al elemento de camino a lo largo de C , podemos representar el elemento de superficie de A mediante

$$d\vec{A} = \hat{n} dl dz, \quad (6.3)$$

donde \hat{n} es un vector unitario normal al rectángulo infinitesimal cuyos lados son dl y elemento de longitud vertical dz . Usando las relaciones 6.1 y 6.3 en la definición de flujo 6.2 resulta

$$\Phi = \iint_A c(x,y,z) \vec{v} \cdot \hat{n} dl dz = \int_C S(x,y) \vec{v} \cdot \hat{n} dl. \quad (6.4)$$

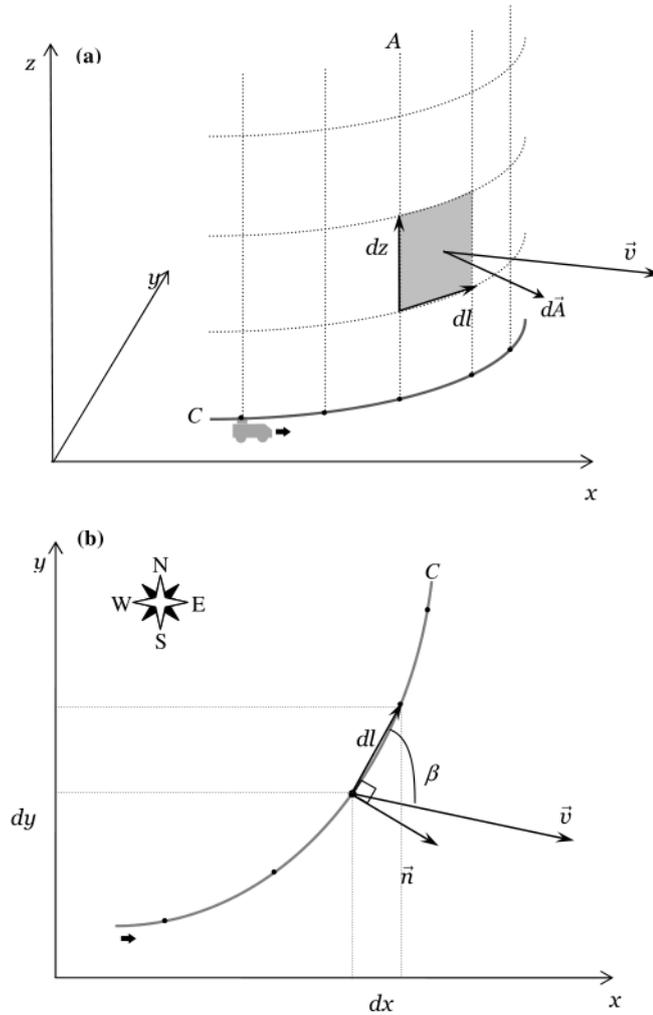


Figura 6.2: Esquema de los parámetros utilizados para el cálculo del flujo en la configuración de medidas móviles.

Podemos entonces, a continuación, usar las componentes cartesianas de los vectores para reescribir el producto escalar. Los vectores pueden escribirse como

$$\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j}, \quad (6.5)$$

$$d\vec{l} = dx \hat{i} + dy \hat{j}, \quad (6.6)$$

siendo \hat{i} y \hat{j} los vectores unitarios en las direcciones x e y respectivamente. El vector unitario \hat{n} es ortogonal a $d\vec{l}$, como muestra la figura 6.2a. Su sentido depende de cómo se elige la orientación de la superficie A , y admite la descomposición*

$$\hat{n} = \frac{1}{dl} (dy\hat{i} - dx\hat{j}), \quad (6.7)$$

lo cual da $\vec{v} \cdot \hat{n} dl = v_y dx - v_x dy$. Por lo tanto, podemos expresar el flujo como

$$\Phi = \int_C S(x,y) (v_y dx - v_x dy). \quad (6.8)$$

Esta integral puede resolverse numéricamente de forma sencilla, aproximándola por una suma y usando los datos experimentales. $S(x,y)$ son las SCDs diferenciales del gas traza estudiado, obtenidas a través de aplicar el análisis DOAS a los espectros medidos a lo largo del camino. Las componentes del vector de velocidad pueden en principio obtenerse de datos meteorológicos. Los valores para los desplazamientos en x e y se desprenden de los datos del GPS y una sencilla transformación de coordenadas geográficas. Específicamente, si $\Delta\phi$ y $\Delta\varphi$ son los desplazamientos de longitud y latitud de dos registros consecutivos del GPS, para nuestros propósitos es suficiente tomar, como muy buena aproximación,

$$dx \approx \Delta x = R_{\oplus} \Delta\phi \quad (6.9)$$

$$dy \approx \Delta y = R_{\oplus} \Delta\varphi \quad (6.10)$$

donde $R_{\oplus} = 6317\text{km}$ representa el radio medio terrestre, y los ejes x e y se orientan según las direcciones cardinales W-E y S-N respectivamente. Esta aproximación es válida mientras $\Delta x, \Delta y \ll R_{\oplus}$, lo que se satisface en nuestro escenario de medidas, ya que los largos de los caminos son de unos pocos kilómetros de distancia.

Podemos así escribir el flujo de cada sustancia como

$$\Phi = \sum_k S_k (v_y \Delta x_k - v_x \Delta y_k) \quad (6.11)$$

usando el índice k para identificar los registros a lo largo del camino que recorre el vehículo. La suma abarca el subconjunto de puntos para los cuales el instrumento pasa efectivamente por debajo de la pluma, ya que los demás puntos no contribuyen al flujo.

6.3 CÁLCULO DEL FLUJO A PARTIR DE MEDIDAS DESDE PUNTOS FIJOS

Durante los barridos transversales a la pluma desde puntos fijos, el plano de observación se mantiene constante (dirección azimutal) y se varía el ángulo de elevación del

* Se puede comprobar fácilmente que $\hat{n} \cdot \hat{n} = 1$ y que $dl \cdot \hat{n} = 0$.

instrumento. Utilizamos aquí la formulación de la sección 5.3. Conviene reescribir la SCD en términos de las variables apropiadas a esta configuración como

$$S(\alpha) = \int c(r, \alpha) dr, \quad (6.12)$$

donde r es la distancia a lo largo de la línea de visión del instrumento y α es el ángulo de elevación. Consideremos el plano de vertical de observación como la superficie A a través de la cual se calcula el flujo. En coordenadas polares, el elemento de superficie se representa como $d\vec{A} = r dr d\alpha \hat{n}$, con lo cual el flujo queda

$$\Phi = \iint c(r, \alpha) \vec{v} \cdot \hat{n} r dr d\alpha, \quad (6.13)$$

En las condiciones experimentales en las que realizamos medidas, la sección transversal de la pluma tiene dimensiones mucho menores en comparación con la distancia R entre el sitio de observación y la pluma; entonces la principal contribución a la integral de flujo proviene de un entorno de distancias con $r \approx R$. Como además la diferencia entre ángulos de elevación consecutivos es pequeña ($\alpha_{k+1} - \alpha_k = \Delta\alpha_k \ll 1$ rad), podemos calcular el flujo como

$$\Phi \approx \hat{n} \cdot \vec{v} R \int_{\alpha} \int_r c(r, \alpha) dr d\alpha = \hat{n} \cdot \vec{v} R \int_{\alpha} S(\alpha) d\alpha \approx \hat{n} \cdot \vec{v} R \sum_k S_k \Delta\alpha_k, \quad (6.14)$$

donde los S_k ($k = 1, 2, \dots$) indican las densidades de columna de NO_2 o de SO_2 medidas en los ángulos de elevación α_k . El vector unitario \hat{n} queda definido por el plano vertical elegido para la observación, y para la dirección y velocidad del viento se hacen las mismas consideraciones que para la configuración móvil. El último paso en la ecuación 6.14 es la formulación del cálculo numérico de la integral; alternativamente puede utilizarse la interpolación indicada en la ecuación 5.15, que en general es más precisa, pero ambas coinciden cuando $\Delta\alpha_k$ es constante como en nuestro caso.

6.4 RESULTADOS OBTENIDOS

Las medidas presentadas aquí fueron efectuadas en días claros, en el entorno del mediodía para evitar la influencia de grandes variaciones en el ángulo solar cenital. La campaña tuvo lugar entre el 21 y el 30 de marzo de 2012. La información meteorológica para la velocidad y dirección del viento se obtuvo de la estación meteorológica de un aeropuerto situado a 17 km ENE de la planta y con una resolución horaria. Posteriormente, a partir de la dirección de la pluma observada por las medidas móviles, se obtuvieron datos de la dirección del viento con mejor resolución temporal, que fueron los considerados para el cálculo de flujo a partir de las medidas DOAS.

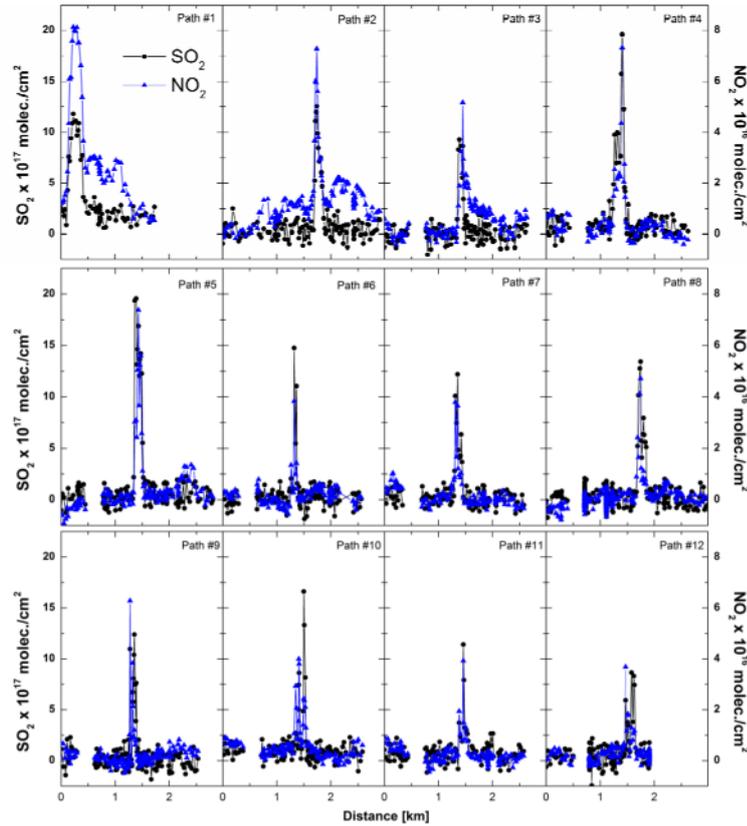


Figura 6.3: Valores de SCD en función del camino recorrido.

6.4.1 DOAS móvil

La planta eléctrica fue rodeada 46 veces en total, entre 8 y 12 veces por día. Los detalles se resumen en la tabla 6.1. Cada vuelta alrededor de las instalaciones tomó entre 6 y 10 minutos. El camino es lo suficientemente plano como para asegurar que el instrumento siempre apuntaba al cenit. Los espectros adquiridos fueron analizados según el método descrito en la sección 5.3. Se descartaron aquellas medidas correspondientes a tramos del camino donde los árboles u otros obstáculos bloqueaban el campo visual del instrumento.

Las densidades de columna diferencial de SO_2 y NO_2 pueden representarse en función de la distancia recorrida y sobre un mapa para ayudar a su visualización. Como ejemplo, los resultados del 30 de marzo se presentan en las figuras 6.3 y 6.4. La ruta elegida para ese día fue de aproximadamente 2.5 km, excepto en la primer travesía; una vuelta completa tomó cerca de 10 minutos. Se realizaron 12 travesías pasando bajo la pluma entre 11:16 y 13:08 (hora local). La dirección del viento fue variable durante las medidas, cambiando entre NNE, E y SSE. El flujo de SO_2 hallado estuvo en el rango de 0.20 a 0.85 kg s^{-1} con un valor promedio de 0.38 kg s^{-1} . La potencia producida por

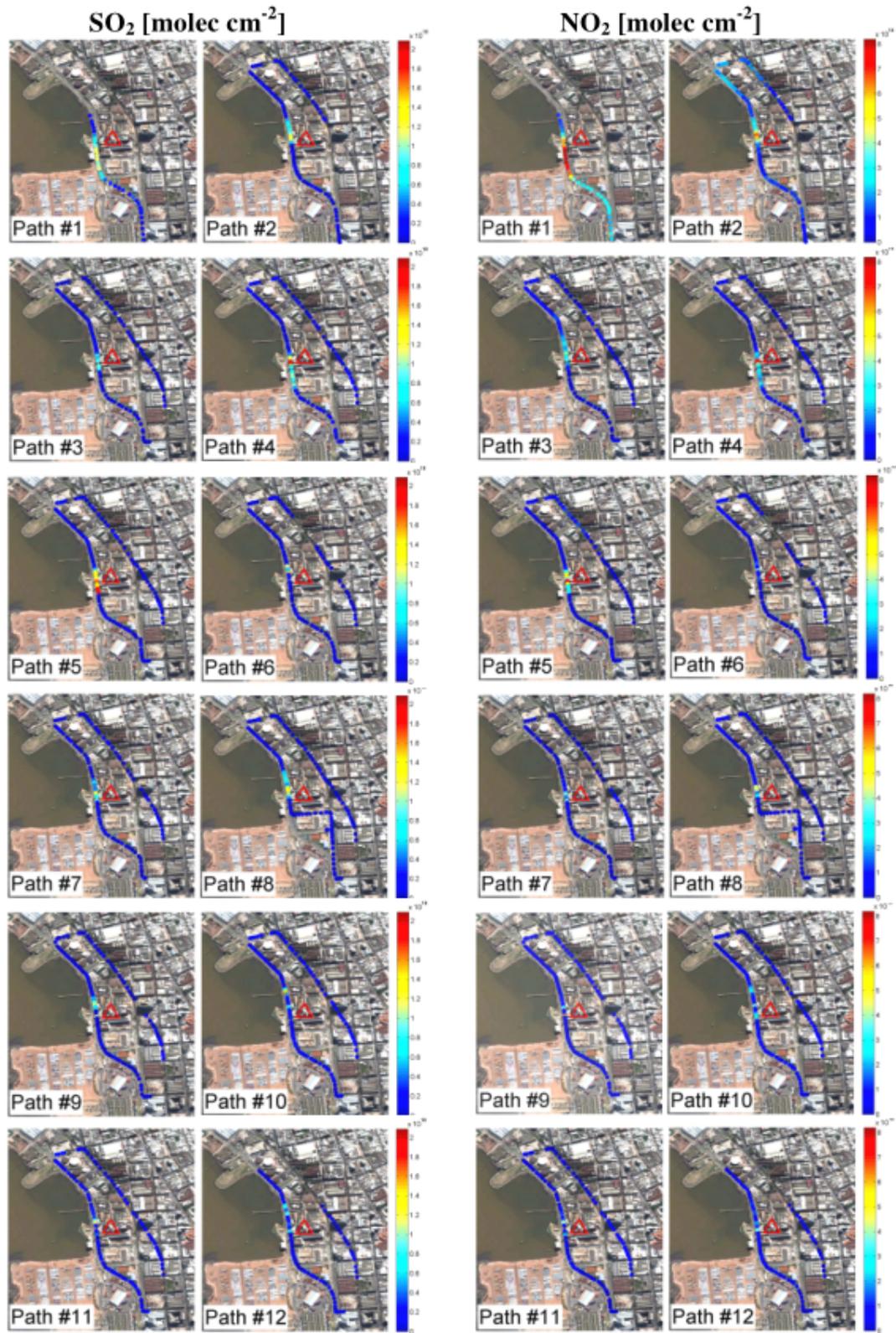


Figura 6.4: Representación de las SCD provenientes de medidas móviles.

Fecha	Flujo de SO ₂ (kg s ⁻¹)			Travesías	Potencia (MW)
	Según uso de combustible	MAX-DOAS I	MAX-DOAS II		
21 de marzo	0.36 ± 0.03	0.44 ± 0.16	—	3	262
23 de marzo	0.36 ± 0.03	0.36 ± 0.13	0.26 ± 0.09	6	260
24 de marzo	0.37 ± 0.03	—	0.19 ± 0.07	0	262
29 de marzo	0.29 ± 0.03	0.31 ± 0.11	0.30 ± 0.11	3	207
30 de marzo	0.31 ± 0.03	0.38 ± 0.14	0.28 ± 0.10	12	246
Promedio	0.34 ± 0.03	0.37 ± 0.13	0.26 ± 0.09		247

Tabla 6.1: Flujos de SO₂ obtenidos durante la campaña de medición.

Fecha	Flujo de NO ₂	Flujo de NO ₂	SO ₂ /NO ₂	SO ₂ /NO ₂
	MAX-DOAS I	MAX-DOAS II	MAX-DOAS I	MAX-DOAS II
21 de marzo	13 ± 4 × 10 ⁻³	—	33	—
23 de marzo	9 ± 3 × 10 ⁻³	4.9 ± 1.6 × 10 ⁻³	40	48
24 de marzo	—	5.7 ± 1.8 × 10 ⁻³	—	34
29 de marzo	9 ± 3 × 10 ⁻³	6.7 ± 2.1 × 10 ⁻³	34	45
30 de marzo	11 ± 3 × 10 ⁻³	6.5 ± 2.1 × 10 ⁻³	36	44
Promedio	11 ± 3 × 10 ⁻³	5.9 ± 1.9 × 10 ⁻³	36	43

Tabla 6.2: Flujos de NO₂ obtenidos durante la campaña de medición.

la planta durante nuestras medidas estuvo entre 240 y 250 MW. El valor de 240 MW aparece al mediodía, lo que coincide con el flujo mínimo detectado de 0.20 kg s⁻¹. Los dos flujos previos fueron los mayores, de 0.67 y 0.85 kg s⁻¹. Esto puede deberse a cambios en el proceso de producción de energía, pero principalmente a perturbaciones atmosféricas y variaciones súbitas en la velocidad del viento. Por ejemplo, si el viento hubiese cambiado de dirección a medida que viaja el instrumento, rotando en el mismo sentido que la dirección de transporte del instrumento, se detectaría una pluma más ancha que la real.

Las tablas 6.1 y 6.2 resumen el promedio de los flujos obtenidos durante el período de medición. Las tasas de emisión deducida a partir de la información del contenido de azufre del combustible son cuantitativamente comparables con las del flujo obtenido a través de las medidas de densidad de columna provenientes del DOAS móvil. La mayor diferencia aparece el 30 de marzo, cuando el resultado de las observaciones del móvil-DOAS es 0.38 ± 0.14 kg s⁻¹ y el del análisis del consumo de combustible es 0.31 ± 0.03 kg s, aproximadamente un 18 % menor.

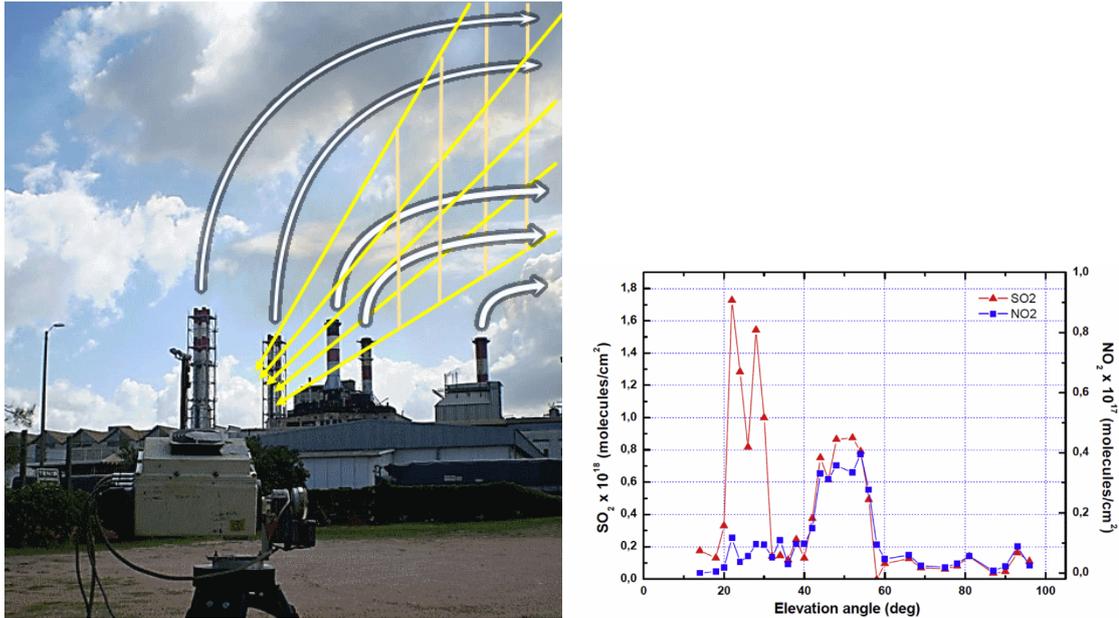


Figura 6.5: Medidas de flujo desde un punto fijo. (a) Imagen de las chimeneas y el instrumento desde uno de los sitios de observación. (b) Valores de SCD de NO₂ y SO₂ registrados en uno de los barridos del 23 de marzo. La comparación de las curvas revela la existencia de dos plumas originadas en fuentes de distintas características.

6.4.2 DOAS estacionario

La pluma emitida por la planta eléctrica también fue estudiada desde lugares fijos. Las medidas fueron realizadas desde dos lugares próximos a la planta que permitían la observación completa de la pluma bajo condiciones meteorológicas favorables; uno de ellos ubicado al sur de la planta (sitio #1) y el otro en la rambla sobre la costa al lado este (sitio #2). Los sitios #1 y #2 están señalados con puntos rojos en la figura 6.1. En algún caso, la altura de las construcciones del entorno limita el campo visual e impide la observación completa de la pluma para ciertas direcciones del viento. Se utilizó un tiempo de adquisición mayor en comparación con el del instrumento móvil, con el fin de detectar moléculas adicionales con una absorción más débil, como formaldehído y ácido nítrico. En consecuencia, la resolución temporal para los datos del MAX-DOAS II es menor que la del MAX-DOAS I.

No siempre se logró realizar barridos completos de las emisiones debido a la combinación de la velocidad del viento reinante y la presencia de edificios. Sin embargo, el 23 de marzo la dirección del viento resultó propicia para discernir las emisiones de los generadores de vapor y la de los motores diesel. Los resultados se presentan en la figura 6.5 y en la tabla 6.3 como *a* y *b*. Las emisiones de los generadores de vapor tienen un

	Emisiones de los generadores de vapor (kg s^{-1})			Emisiones de los motores diesel (kg s^{-1})		
	SO ₂	NO ₂	SO ₂ /NO ₂	SO ₂	NO ₂	SO ₂ /NO ₂
Barrido <i>a</i>	0.16	1.03×10^{-3}	155	0.08	2.7×10^{-3}	30
Barrido <i>b</i>	0.12	0.33×10^{-3}	363	0.07	1.6×10^{-3}	44

Tabla 6.3: Emisiones de los motores y generadores de vapor observadas el 23 de marzo.

mayor contenido de SO₂ que las de los motores. Para el caso de las emisiones de NO₂ se da la relación contraria, debido a la diferencia en los procesos de combustión.

6.4.3 Consumo de combustible

Las emisiones de la planta eléctrica también pudieron estimarse a partir del consumo de combustible de los generadores térmicos y motores. El contenido de azufre del combustible se determina por el método estándar ASTM D1552, aplicable a productos del petróleo que incluyen aceites lubricantes que contienen aditivos. El flujo de SO₂ estimado a partir del combustible consumido durante el período de nuestras medidas está en el rango 0.29 kg s^{-1} – 0.37 kg s^{-1} . Para las estimaciones presentadas en la tabla 6.1, asumimos que todo el azufre disponible en el combustible fue convertido en SO₂, lo que es una muy buena aproximación. La potencia producida en la planta se mide a cada hora. Las entregas del combustible utilizado para su operación fueron realizadas una o dos veces al mes, con un contenido sulfúrico variable. Como los tanques no se vaciaban antes de verter una nueva entrega de combustible, para las estimaciones se consideró el valor promedio del contenido de azufre de las dos últimas entregas previas a las fechas de medición.

La mayor diferencia entre la tasa de emisión de SO₂ hallada y la estimada a partir del contenido de azufre del combustible fue observada el 24 de marzo, con valores de 0.19 kg s^{-1} y de 0.37 kg s^{-1} respectivamente; la menor aparece el 29 de marzo (ver tabla 6.1).

6.5 FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Una de las principales fuentes de incertidumbre de estos resultados es la imprecisión en la información de la velocidad del viento en el ubicación de la pluma. Los datos disponibles tienen una resolución temporal de una hora y son tomados a 17 km del lugar de las medidas. A pesar de este inconveniente, la dirección del viento pudo ser verificada mediante las medidas móviles, ya que esta resulta de considerar la posición de la fuente

y la dispersión de la pluma. Estimamos una incertidumbre de 30 % en la magnitud de la velocidad del viento y 5 % en su dirección.

El error numérico asociado al ajuste DOAS para obtener las densidades de columna, determinado a partir del residuo, resultó del orden de 20 % para el SO₂ y de 10 % para el NO₂.

Durante las medidas móviles, los espectros son tomados mientras el vehículo está en movimiento. Esto introduce una incertidumbre en la posición asignada a la densidad de columna del orden de 2 %.

Las estimaciones de la tasa de emisión de SO₂ y NO₂ a partir de las medidas desde un punto fijo son afectadas por usar un tiempo mayor para la adquisición y por la proximidad a la fuente de emisión. Esto representa un inconveniente, tomando en cuenta la variabilidad de la velocidad del viento durante un barrido completo.

Las emisiones de flujo se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 6.11 y 6.14. En este último caso es preciso definir la posición de la fuente, para lo cual se consideró la posición media del grupo de chimeneas. Mediante pruebas de sensibilidad de esta aproximación, se constató que esto introduce una incertidumbre de aproximadamente 5 %.

Dos fuentes de error adicionales deben considerarse para el caso del NO₂. Primeramente, el NO₂ representa solo una parte de las emisiones de NO_x. La proporción entre NO_x y el NO₂ medido depende de varios factores como el flujo actínico y la tasa de mezcla de ozono, para los cuales no contamos con información disponible. De manera que los flujos de NO₂ solo pueden verse como un límite inferior (altamente variable) para las emisiones de NO_x efectivas. En segundo lugar, a diferencia de las medidas móviles, las SCDs medidas a diferentes ángulos de elevación son más sensibles a la presencia de gases traza como el NO₂ en el entorno. Adicionalmente, la proximidad a los edificios que bloquean el campo visual del instrumento para ángulos de elevación bajos dificulta la cuantificación de los niveles de fondo en la parte más baja de la atmósfera. Para reducir este efecto, se usó un modelo para el *background* atmosférico basado en una expresión exponencial para el perfil de concentración de NO₂, que descontamos del cálculo del flujo. Esta es otra razón por la cual los valores de flujo de NO₂ derivados de las medidas deben interpretarse como un límite inferior para el valor real.

TOMOGRAFÍA EN LA ATMÓSFERA

En contraste con las aplicaciones de tomografía en medicina, la cantidad de puntos de muestreo disponible para aplicaciones atmosféricas está considerablemente restringida. Por lo tanto, la recuperación se transforma en un problema de inversión mal condicionado.

Un conjunto de SCDs correspondiente a diferentes líneas de observación pueden servir para efectuar una reconstrucción tomográfica de la distribución de gases traza en una región definida del espacio. Tal problema de inversión es conocido en el área de imagenología médica. Sin embargo, la variabilidad inherente de los fenómenos atmosféricos y el número limitado de sitios de observación simultáneos restringe la cantidad de datos disponibles para lograr la reconstrucción tomográfica. Por consiguiente el problema de inversión está *mal condicionado*, dada la escasez de datos disponibles. Algoritmos simples de minimización de mínimos cuadrados o enfoques similares llevan típicamente a reconstrucciones numéricas que logran un ajuste muy cercano a los datos, pero con una distribución que exhibe patrones de “tablero de ajedrez”, con concentraciones de valores sumamente grandes alternando entre valores positivos y negativos en muy cortas distancias, que no son físicamente aceptables. La reconstrucción tomográfica y la determinación de los perfiles verticales mediante MAX-DOAS son problemas formalmente equivalentes en un nivel básico, pero los métodos de inversión están adaptados en cada caso para perseguir sus objetivos específicos.

Se han propuesto varios acercamientos para superar esta situación y realizar la reconstrucción tomográfica de distribuciones de gas de una sección transversal plana. El objetivo es encontrar una distribución de gas que reproduzca las SCD medidas de la forma más próxima posible y que sea físicamente factible. Los algoritmos relacionados a la técnica de reconstrucción simultánea construyen una secuencia de distribuciones que convergen a una solución del problema con las propiedades deseadas. La solución así obtenida dependerá, en última instancia, del punto de partida y del criterio de detención de la secuencia (Hartl et al., 2006).

Otras técnicas de reconstrucción introducen alguna forma de regularización del problema mal condicionado, de tal manera que posea una solución única que satisfice

un grupo de restricciones adicionales que debe cumplir la distribución buscada. El método de la tercera derivada pequeña* y sus variantes subsecuentes han sido utilizados para la reconstrucción de distribuciones de gas en recintos cerrados y la de plumas industriales y volcánicas (Johansson et al., 2009; Kazahaya et al., 2008; Price et al., 2001). En este método se asume que las derivadas espaciales de tercer orden de la solución deben ser muy pequeñas con respecto a un peso predefinido; esta suposición significa establecer que la solución del problema debe ser localmente cuadrático, en forma al menos aproximada. La distribución puede encontrarse a través del método de mínimos cuadrados ponderados, por ejemplo, luego de haber añadido las restricciones adicionales sobre las derivadas al problema original.

A continuación compararemos el enfoque de mínimos cuadrados regularizado para el problema de la reconstrucción con un nuevo enfoque que introduce un esquema de regularización diferente, a saber, la minimización de la norma del laplaciano de la solución. Imponemos que nuestra solución debe ser suficientemente suave, y las variaciones espaciales rápidas son penalizadas durante la solución numérica, de forma de prevenir la aparición de patrones de tablero de damas. En el nuevo enfoque, el esquema de regularización es más simple de formular y posibilita la inclusión de restricciones basadas en las propiedades físicas del sistema bajo estudio de forma natural. En este caso, el problema de reconstrucción puede enunciarse como un problema de optimización de programación disciplinada convexa†. Para la solución numérica utilizamos CVX, un paquete para especificar y resolver tales problemas. Además añadimos condiciones de borde y una restricción de positividad para la concentración del gas, que se incorporan en el paquete CVX y mejoran los resultados de la reconstrucción.

7.1 MÉTODO

Gracias al análisis DOAS de la luz solar dispersada (capítulo 3) se obtienen las columnas integradas S de los gases para las diferentes direcciones de observación,

$$S = \int_{\text{tray.}} c(\vec{r}) ds, \quad (7.1)$$

donde ds es el elemento de camino a lo largo de la trayectoria (camino óptico) y $c(\vec{r})$ es la concentración del gas en el punto \vec{r} .

Consideraremos una pareja de espectrómetros (instrumentos MAX-DOAS, por ejemplo) situados en el suelo, mirando a una pluma en sentido ortogonal a su dirección de propagación. Asumiremos que los instrumentos se configuran para barrer un plano vertical común, usando un conjunto de direcciones de observación, con el propósito de

* *Low Third Derivative, LTD.*

† *Disciplined Convex Programming, DCP.*

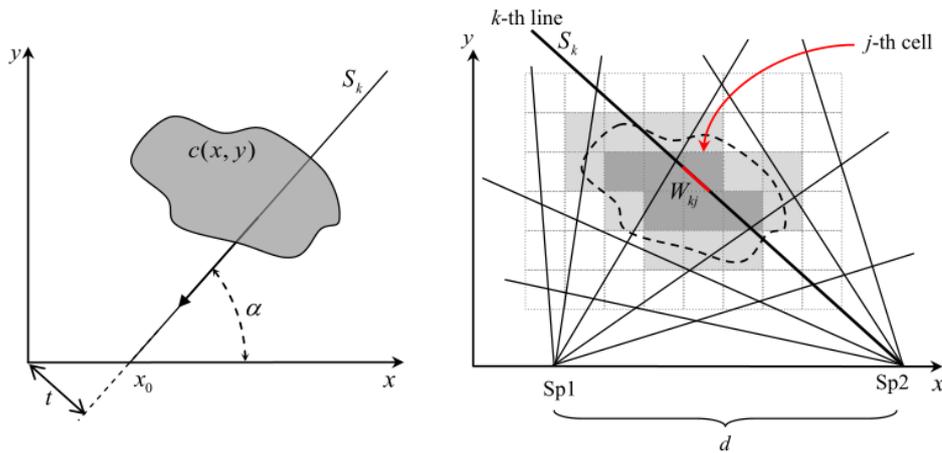


Figura 7.1: Izquierda: sección transversal de la pluma en el plano x - y . Una de las direcciones de mira del espectrómetro se caracteriza por la distancia t y el ángulo de elevación α . $x_0 = t \csc \alpha$ es la posición del espectrómetro (sitio de observación). Derecha: la reconstrucción se realiza sobre una grilla. Cada celda j tiene una contribución W_{kj} al valor medido S_k . Sp1 y Sp2 indican las posiciones de los espectrómetros 1 y 2 respectivamente.

reconstruir la distribución de la concentración de gas en la sección transversal de la pluma en ese plano. El número de lecturas debe ser lo mayor posible en un tiempo relativamente corto, para que la información recogida esté afectada lo menos posible por variaciones temporales.

La figura 7.1, izquierda, muestra una representación esquemática de uno de los espectrómetros en tierra con una de las líneas de visión k ($k = 1, 2, \dots$) cortando la sección transversal de la pluma, que tiene una concentración $c(x, y)$ en el punto $\vec{r} = (x, y)$. Esta línea visual puede parametrizarse por su ángulo de elevación y su distancia t al origen de coordenadas. Su ecuación es entonces $-x \sin \alpha + y \cos \alpha = t$, e interseca al eje x en $x_0 = t \csc \alpha$. Este punto de intersección representa la posición del espectrómetro. Usando este camino recto, S_k definida de acuerdo a la ecuación 7.1 corresponde a la transformada de Radon de $c(x, y)$ para la dirección de mira k (Deans, 2000).

De aquí en adelante nos enfocamos en la reconstrucción de la sección transversal de plumas, aunque los métodos no están restringidos a esta aplicación y podrían extenderse a otro tipo de observaciones atmosféricas o distribuciones gaseosas. Asumiremos que la absorción de la luz ocurre únicamente a lo largo de la línea de observación del espectrómetro. Esto es válido si la densidad óptica por fuera de la misma es mucho menor que en ella, y si los eventos de dispersión dentro de la propia pluma son poco probables.

Definimos una grilla en el plano como la región limitada de interés donde se llevará a cabo la reconstrucción. El objetivo de la reconstrucción es hallar valores lo más

cercano posible al valor promedio real de la concentración en cada una de las celdas de la grilla. El tamaño de la grilla debe ser lo suficientemente grande como para abarcar toda la extensión esperada de la sección transversal de la pluma, y puede determinarse experimentalmente realizando un barrido inicial de baja resolución de la pluma. Las SCD registradas exhiben picos (máximos pronunciados) para aquellas direcciones de visión que apuntan próximas al centro geométrico de la sección eficaz de la pluma, y de lo contrario decaen rápidamente. Lo deseable es tener una buena resolución para la grilla, en tanto la reconstrucción sea posible, como discutiremos más adelante.

Consideremos ahora un conjunto de direcciones de observación $k = 1, 2, \dots$ y los datos medidos de SCD correspondientes, S_k . La figura 7.1, derecha, representa una grilla rectangular con celdas de ancho Δx y alto Δy (tomaremos $\Delta x = \Delta y$ para simplificar la discusión). Cada celda puede identificarse a través de un único índice j . Llamaremos c_j al promedio de $c(x, y)$ en la celda j , $\langle c(x, y) \rangle_j = c_j$. Los valores de S_k pueden modelarse como una función de todos los c_j , siendo el modelo lineal el caso más simple:

$$S_k = \sum_j W_{kj} c_j, \quad k = 1, 2, \dots \quad (7.2)$$

donde el conjunto de coeficientes de peso o ponderación W_{kj} indican la contribución de las concentraciones c_j a la k -ésima medida. Los valores de W_{kj} quedan determinados por el modelo físico que describe los procesos de absorción de luz para los gases presentes en la pluma. Podemos tomar W_{kj} proporcional al largo de la intersección entre la línea de visión k y la celda j (W_{kj} vale cero si no hay intersección).

Podemos escribir el sistema de ecuaciones lineal para los S_k en forma matricial como

$$S = Wc \quad (7.3)$$

donde la matriz W agrupa los coeficientes W_{kj} y c es el vector formado por los c_j . Una vez dado S (a partir de las medidas DOAS), la tarea de la reconstrucción es encontrar la mejor elección para c que satisface esta relación. No obstante, este es un problema de inversión mal condicionado. Si el número de medidas disponibles es K y el número de celdas es J (típicamente $K \ll J$), W es una matriz de dimensiones $K \times J$ y posee un espacio nulo no trivial. Esto implica que para un S dado, diferentes vectores c verifican la ecuación 7.3. Así, son necesarios criterios adicionales para fijar una solución adecuada, usando conocimiento previo acerca de la distribución de las propiedades de la concentración.

7.2 ALGORITMOS DE INVERSIÓN

Denotemos mediante \hat{c} a la salida de un algoritmo de reconstrucción. Una reconstrucción basada en mínimos cuadrados buscará los valores de \hat{c} tales que la norma de la diferencia entre los datos y el modelo, $|S - Wc|$, alcanza un mínimo en $c = \hat{c}$. Este abordaje por

sí solo fracasa, incluso si el número de celdas J es igual o menor que el número de medidas K , puesto que W es probablemente singular o casi singular, provocando que la reconstrucción sea demasiado inestable con respecto a pequeñas perturbaciones como errores de medición.

Una regularización del problema posibilita encontrar una solución única usando suposiciones sobre ésta, basadas en el comportamiento físico esperado del gas. La regularización entra en la forma de restricciones adicionales o funciones de penalización sobre la solución buscada.

Para la reconstrucción buscada \hat{c} , nosotros supondremos:

- Suavidad: Las discrepancias entre S y $W\hat{c}$ pueden reducirse numéricamente si se le permite a los \hat{c}_j tener valores que varían rápidamente entre celdas contiguas (patrón de tablero de damas), pero tales resultados deberían descartarse en base a que no representan distribuciones de gas factibles en la atmósfera. Por lo tanto, imponemos que la reconstrucción no puede exhibir tales variaciones rápidas en el espacio, y que debería tener una dependencia suficientemente suave con la posición. A tal efecto, aplicamos una regularización usando la norma de un operador diferencial como nuestra función de penalización.
- Condiciones de frontera: La concentración original $c(x,y)$ está acotada en el plano de reconstrucción, por lo que debe anularse fuera de nuestra región de interés (una vez que es elegida una grilla apropiada). Puesto que es de esperar un rápido decaimiento a partir de valores pico en las celdas centrales de nuestra grilla, agregamos la restricción de que las \hat{c}_j obtenidas deben ser cero en cada celda perteneciente al contorno de la grilla; esto corresponde a condiciones de frontera de Dirichlet.
- No negatividad: Las concentraciones \hat{c}_j obtenidas deben ser no negativas, ya que físicamente representan concentraciones de gas.

La regularidad espacial de la solución puede cumplirse añadiendo un término de penalización al problema de mínimos cuadrados estándar $|S - Wc|^2$, resultando*

$$\hat{c} = \arg \min F(c), \quad F(c) = |S - Wc|^2 + \gamma |Dc|^2 \quad (7.4)$$

D es un operador diferencial de manera que Dc es, por ejemplo, la forma discreta del gradiente $\nabla c(x,y)$ o derivadas de mayor orden; γ es un parámetro positivo que define el peso del término de regularización con respecto al término de datos. La ecuación 7.4 representa el funcional más directo que manipula un término que ajusta

* $\arg \min f(x)$ indica el valor de x , si existe y es único, para el cual $f(x)$ presenta un mínimo absoluto.

los datos empíricos más un término de regularización. Además representa un funcional diferenciable y convexo, lo que nos permite expresar su solución única en una forma analítica cerrada:

$$\hat{c} = \left(W^T W + \gamma D^T D \right)^{-1} W^T S \quad (7.5)$$

Cuando D representa el operador gradiente discretizado, el operador definido por $L = D^T D$ corresponde al Laplaciano discretizado ∇^2 . La ecuación 7.5 puede resolverse usando algoritmos estándar para sistemas lineales; \hat{c} es la solución de un sistema lineal $Ax = b$, que se puede hallar con rutinas numéricas estándar para manipulación de matrices. Este enfoque, que en adelante llamaremos enfoque 1, es usado aquí como punto de partida que será útil para comparar con soluciones más complejas. El enfoque 1 conduce a una reconstrucción simple y eficiente, pero no permite imponer restricciones físicas importantes, como las condiciones de borde para la distribución de gas o la condición de no negatividad para las concentraciones, que probablemente no se cumpla en varias de las celdas de la grilla.

Para poder incluir esas restricciones, consideraremos un problema de minimización más elaborado, referido como enfoque 2:

$$\hat{c} = \arg \min \left[|S - Wc| + \lambda |Lc| \right]$$

$$\text{tal que: } \begin{cases} c_j = 0, \text{ en las celdas que pertenecen al borde.} \\ c_j \geq 0, \text{ para todo } j. \end{cases} \quad (7.6)$$

donde $|S - Wc|$ es el término de ajuste a los datos empíricos y $|Lc|$ impone la suavidad de la solución (L es el laplaciano discretizado). Así como en el enfoque 1, λ es un parámetro positivo que determina el peso relativo entre el término de regularización con respecto al término de ajuste (λ se puede determinar heurísticamente).

Existen motores de cálculo numéricos disponibles para este tipo de problemas de minimización, donde las restricciones son tomadas en cuenta introduciendo multiplicadores de Lagrange para las desigualdades. La solución numérica de este problema procede mediante una secuencia de iteraciones de pasos de minimización, seguidos por proyecciones en el espacio de soluciones para cerciorarse que las condiciones se cumplen. Las iteraciones prosiguen hasta alcanzar un criterio de convergencia razonable. En este trabajo utilizamos el paquete CVX para Matlab, que simplifica enormemente la sintaxis requerida para implementar el problema completo y los umbrales de convergencia (Grant et al., 2014).

El tiempo de computación requerido depende de la complejidad de la geometría y del enfoque utilizado. Usando una PC de escritorio de alcance medio (Intel Core i5, 8 Gb RAM), en nuestras pruebas el tiempo de ejecución promedio entre 1 y 6 segundos

para el enfoque 1, y cerca de 60 segundos para el enfoque 2 (usando los parámetros por defecto del paquete CVX). Concluimos que la sobrecarga de tiempo computacional del enfoque 2 es del orden de 10 veces el del enfoque 1.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Analizamos la calidad del método bajo diferentes condiciones (estructuras en la pluma o configuración de la adquisición, por ejemplo) y el impacto de los parámetros. Primero construimos una distribución de gas que tratamos de reconstruir, emulando la sección transversal de una pluma emitida por una chimenea (aunque el algoritmo no se limita a este caso particular). La geometría para la medición y la grilla de reconstrucción se especifican con estas consideraciones. Definimos un conjunto de líneas de visión para nuestro sistema que corresponden a dos instrumentos a nivel del suelo en dos posiciones diferentes, barriendo el mismo plano vertical y con elevaciones separadas en pasos de $\Delta\alpha = 1^\circ$. Esta elección de parámetros imita una observación real de una pluma. Ubicamos el origen de coordenadas en la posición de uno de los espectrómetros, quedando el nivel del suelo representado por el eje x . Tanto el centro de la pluma artificial como el de la grilla de reconstrucción fueron colocados en las coordenadas $x_c = 20\text{m}$ e $y_c = 80\text{m}$. Mientras uno de los espectrómetros queda fijo en el origen de coordenadas ($x_1 = 0, y_1 = 0$), el otro fue colocado a una distancia variable d en el suelo ($x_2 = d, y_2 = 0$), con $d = 20\text{m}, \dots, 200\text{m}$. Esto corresponde a una posible realización experimental de una medida tomográfica. La región de interés se definió como una grilla de 124×124 celdas cuadradas, abarcando un cuadrado de $60\text{m} \times 60\text{m}$ en el plano. Esta elección nos permite tener una grilla de una resolución suficientemente alta para estudiar los detalles de la pluma al mismo tiempo que es realizable con instrumentos MAX-DOAS. Los detalles de esta configuración están resumidos en la tabla 7.1 y representados esquemáticamente en la figura 7.1, derecha, y en la figura 7.6.

La matriz W del modelo directo del sistema se construye de acuerdo a las consideraciones presentadas en la sección 7.1; después simulamos el conjunto de medidas (sin ruido) como $S = Wc$, usando la concentración original c . Luego se efectúa la inversión usando el vector S como dato de entrada.

Es posible definir parámetros cuantitativos para evaluar el éxito de la reconstrucción (Hartl, 2007). La proximidad* es un cuantificador de la separación global entre la

* *Nearness*.

Distribución original

Resolución	124×124
Región	Centrada en $(x_c, y_c) = (20, 80)$ (en metros). Alto y ancho = 60 m

Grilla de reconstrucción

Resolución	124×124
Región	Centrada en $(x_c, y_c) = (20, 80)$ (en metros). Alto y ancho = 60 m

Espectrómetros

Posición del espectrómetro 1	$(x_1, y_1) = (0, 0)$
Posición del espectrómetro 2	$(x_2, y_2) = (d, 0)$, con $d = 20\text{ m}, 40\text{ m}, \dots, 200\text{ m}$
Líneas de visión	Ángulos de elevación para barrer la región de la grilla. Pasos de elevación: $\Delta\alpha = 1^\circ$

Tabla 7.1: Ejemplo de configuración de las geometrías de medición y de reconstrucción para evaluar los enfoques de reconstrucción.

distribución de gas original y la reconstrucción usado comúnmente, definido como la razón entre el error de la reconstrucción y la varianza de la distribución original,

$$\text{Nearness} = \frac{\langle (c - \hat{c})^2 \rangle^{1/2}}{\langle (c - \langle c \rangle)^2 \rangle^{1/2}}, \quad (7.7)$$

donde $\langle \cdot \rangle$ indica el promedio sobre todas las celdas de la grilla. Un valor pequeño de la proximidad representa un resultado de reconstrucción \hat{c} cercano al original, y debería ser cero para el caso ideal $\hat{c} = c$; la proximidad es igual a 1 si el resultado de la reconstrucción es constante e igual al promedio de la concentración original, es decir, $\hat{c} = \langle c \rangle^*$. Podemos usar la proximidad como un indicador de la calidad de nuestros resultados.

7.3.1 Comparación entre los enfoques y el efecto de las restricciones

Ensayamos varias distribuciones de gas artificiales para estudiar el desempeño de los algoritmos presentados. Luego de la reconstrucción, comparamos las soluciones halla-

*Esta es la terminología original aceptada, si bien la nomenclatura sugiere la interpretación contraria al concepto de proximidad. Con la definición dada, una buena reconstrucción tiende a tener un valor bajo de proximidad.

das con las concentraciones originales. La primer columna de la figura 7.2 muestra un grupo de distribuciones originales. La segunda y tercera columna muestran las reconstrucciones correspondientes usando los enfoques 1 y 2 respectivamente. Todas las concentraciones simuladas fueron normalizadas con el propósito de facilitar la comparación, de manera que el máximo valor de concentración sea 1 en todos los casos.

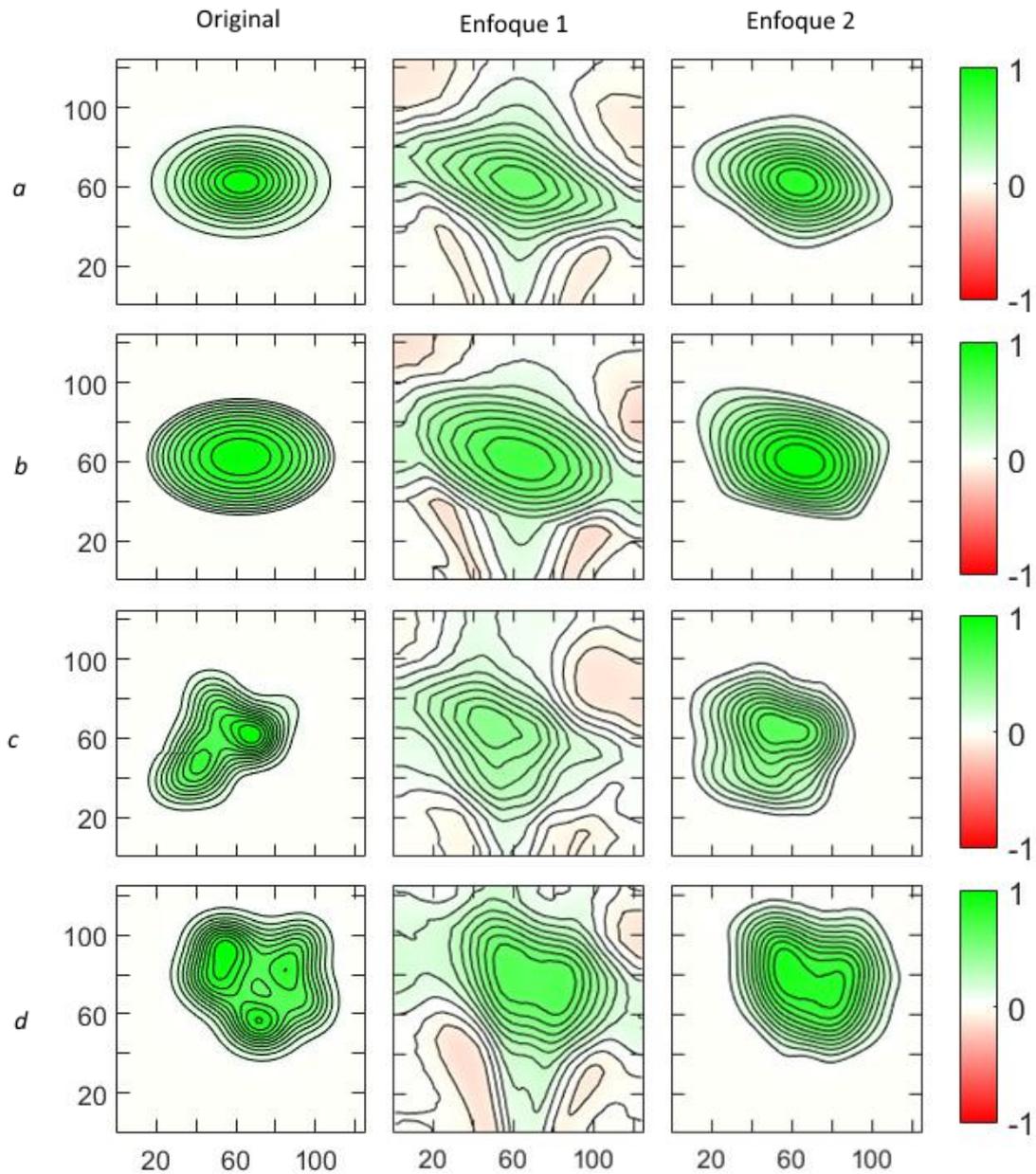


Figura 7.2: Distribuciones artificiales ensayadas y sus respectivas reconstrucciones usando los enfoques 1 y 2.

Distribución	Proximidad	
	Enfoque 1	Enfoque 2
a	0.50	0.19
b	0.45	0.20
c	0.69	0.42
d	0.43	0.21

Tabla 7.2: Resultados obtenidos para las distribuciones presentadas en la figura 7.2.

Las distribuciones presentadas en las figuras 7.2a y 7.2b son modelos de prueba que asumen una pluma con simetría elíptica, con la intención de juzgar las capacidades básicas de los algoritmos para recuperar las características esenciales de la distribución. La distribución de la figura 7.2a posee un perfil radial gaussiano y la de la figura 7.2b fue generada con un perfil polinomial cuadrático.

Las distribuciones presentadas en las figuras 7.2c y 7.2 fueron producidas a partir de la superposición de un número grande de distribuciones gaussianas (similares a la distribución de la figura 7.2a), con corrimientos y deformaciones aleatorias. El propósito de examinar este tipo de distribuciones es evaluar la capacidad de resolver estructuras arbitrarias en una pluma.

La configuración para las simulaciones y el algoritmo está resumida en la tabla 7.1; se fijó $d = 200$ m. La tabla 7.2 muestra los valores de proximidad para las reconstrucciones de la figura 7.2. Encontramos que los valores obtenidos usando el enfoque 1 son mayores que los correspondientes cuando se aplica el enfoque 2. Se observa la aparición de artefactos en la reconstrucción y regiones de concentración negativa cuando usamos el enfoque 1 (segunda columna en la figura 7.2). Cuando esto ocurre, la solución de la reconstrucción tomográfica se obtiene truncando las concentraciones negativas a cero; esto es habitual en la literatura (por ejemplo, Johansson et al., 2009; Price et al., 2001). La distribución original de la figura 7.2c exhibe valores de gradiente mayores que las otras distribuciones. Por ello esperamos un mayor error en la reconstrucción, porque nuestros algoritmos están basados en la minimización de la norma del gradiente, favoreciendo soluciones más suaves, y por consiguiente peores errores de proximidad.

La figura 7.3 ejemplifica cómo la reconstrucción va mejorando cuando las propiedades físicas son tomadas en cuenta al usar las restricciones del enfoque 2 (la distribución original es la misma que en la figura 7.2c). En 7.3a se muestra la distribución de prueba inicial. En 7.3b evaluamos el desempeño de resolver el problema de minimización establecido en el enfoque 2, pero sin incluir las restricciones de frontera y no negatividad (la proximidad resultó de 0.62). El resultado presenta entonces concentraciones negativas y la reconstrucción se desparrama en toda la región de interés. El resultado previo mejora cuando consideramos las condiciones de frontera de Dirichlet (figura 7.3c, proximidad

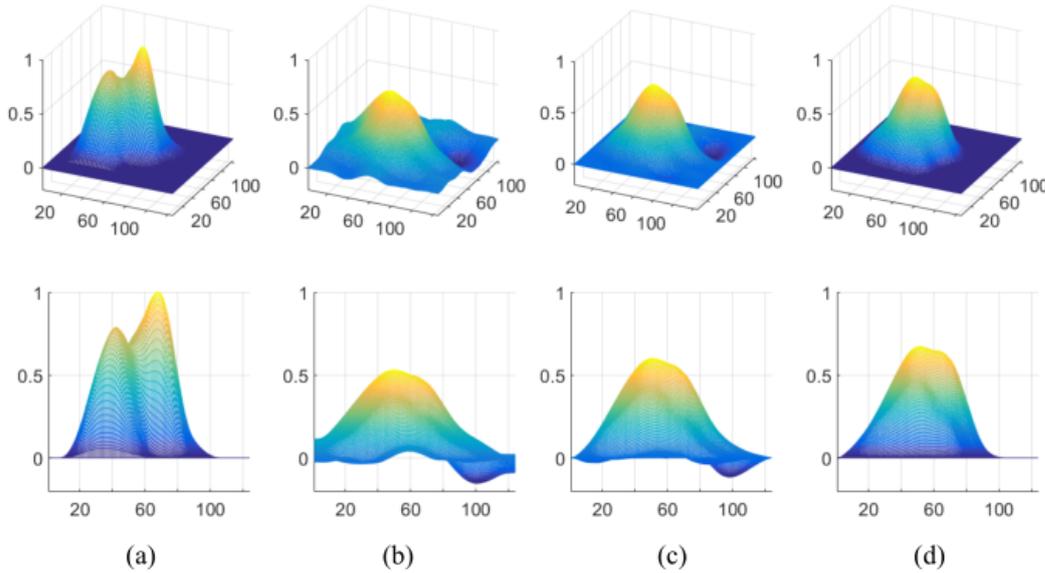


Figura 7.3: Ejemplo de una reconstrucción de una pluma arbitraria simulada mediante la adición de funciones gaussianas; en perspectiva (fila superior) y proyección x-z (fila inferior). Se representa la concentración normalizada en cada celda; el plano x-y está medido en unidades de la grilla. (a) Distribución original, (b) reconstrucción con la restricción de suavidad únicamente, (c) reconstrucción con las condiciones de frontera agregadas, y (d) reconstrucción con todas las restricciones (ecuación 7.6. Las proximidades para b, c y d fueron 0.62, 0.50 y 0.42 respectivamente.

0.5), y más aún al considerar el conjunto completo de restricciones físicas (figura 7.3d, proximidad 0.42) no solo mejora la localización de la distribución sino que se evita la aparición de concentraciones negativas.

7.3.2 Optimización de los parámetros de regularización

Para que nuestro método tenga éxito, hay que utilizar valores apropiados para los valores del parámetro de regularización. Es posible establecer un valor para optimizar los resultados y reducir el error en la reconstrucción de acuerdo a criterios preestablecidos, tomando en cuenta las características de la matriz del sistema W y el ruido en los datos (ver Censor et al., 1987; Kazahaya et al., 2008).

Aquí adoptamos en cambio un enfoque heurístico para la determinación de valores adecuados. Una vez que establecemos la geometría de medición y construimos la matriz W del sistema, procedemos a examinar un rango de valores posibles del parámetro de regularización, hasta que alcanzamos la calidad deseada de la reconstrucción. Las pruebas se realizan utilizando algún conjunto de distribuciones predefinidas, como

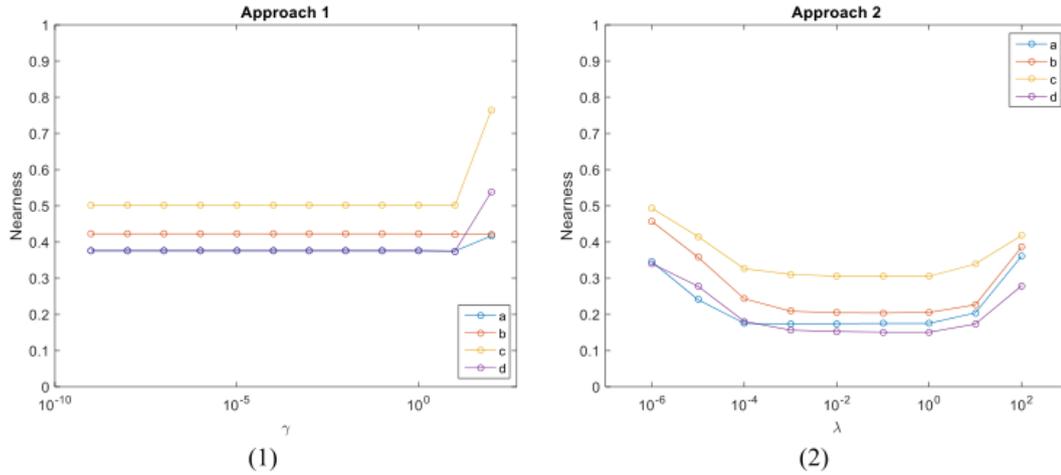


Figura 7.4: Variación de la proximidad en función del parámetro de regularización, aplicando los enfoques (1) y (2). Las curvas a-d corresponden a las reconstrucciones de las distribuciones presentadas en la figura 7.2.

por ejemplo las presentadas en la figura 7.2. Además de explorar la proximidad, un análisis cualitativo de la reconstrucción puede ayudar a encontrar los valores óptimos. Cuando los parámetros de regularización son demasiado pequeños, la solución que aparece tiende a aglomerarse (sobreajustarse) en aquellas celdas cruzadas por las líneas de visión. Cuando son demasiado grandes, en cambio, la pluma reconstruida aparece excesivamente difuminada y borrosa sobre la grilla. La figura 7.4 muestra los valores de proximidad obtenidos para diferentes reconstrucciones al variar el parámetro de regularización, usando la configuración descrita en la tabla 7.1 con $d = 200$ m, para las distribuciones de ejemplo vistas en la sección anterior. Las gráficas 1 y 2 corresponden a los resultados de aplicar los enfoques 1 y 2 respectivamente. Se observa que la proximidad empeora cuando el parámetro de regularización es relativamente pequeño, puesto que entonces la ponderación del término de regularización es comparativamente pequeño y lo hace inefectivo (segundo término en las ecuaciones 7.4 y 7.6). En las varias pruebas realizadas se observa cualitativamente que la solución aquí ajusta a los datos a expensas de crear artefactos en la grilla de reconstrucción, aumentando la diferencia global. En el otro extremo, para valores muy grandes del parámetro de regularización, la proximidad también empeora, porque el peso del término de regularización en las ecuaciones 7.4 y 7.6 es relativamente tan grande que los datos medidos son ignorados.

Si los parámetros de regularización yacen en la meseta de las curvas de la figura 7.4, observamos que la solución se acerca a la distribución original y además los valores de la proximidad varían poco dentro de intervalos de valores con cierta extensión moderada (para la geometría estudiada, γ entre $\sim 10^{-9}$ y ~ 1 para el enfoque 1, y λ entre $\sim 10^{-2}$ y $\sim 10^1$ para el enfoque 2). Esto significa que cualquier elección dentro de estos intervalos resulta válida para nuestro método. Los valores exactos del intervalo

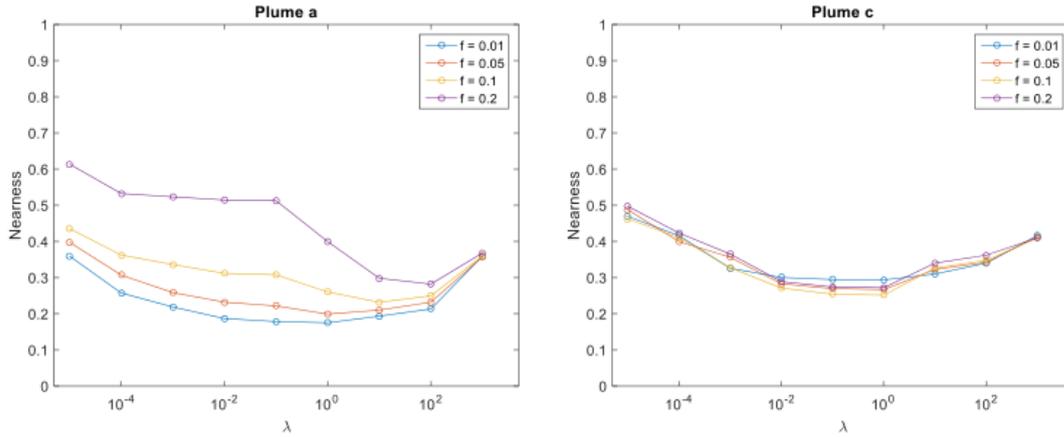


Figura 7.5: Variación de la proximidad en función del parámetro de regularización a medida que una perturbación es añadida a las medidas, usando el enfoque 2. El factor f controla la magnitud de la perturbación. Las gráficas de la izquierda y la derecha muestran los resultados de la reconstrucción para las distribuciones de muestra (a) y (c) de la figura 7.2 respectivamente.

cambian con la configuración geométrica que define la matriz W , pero el comportamiento cualitativo de la reconstrucción es el mismo. Los valores mostrados son específicos para la configuración usada en este estudio; para cada nueva geometría debe ejecutarse una exploración análoga.

7.3.3 Estudio de sensibilidad ante perturbaciones

Para tomar en cuenta posibles apartamientos del modelo idealizado $S = Wc$ en nuestro sistema, seguimos nuevamente un camino heurístico al añadir una pequeña perturbación ΔS a las medidas simuladas, y utilizamos el enfoque 2 para encontrar la reconstrucción usando el vector de datos modificado $S' = S + \Delta S$. La perturbación que agregamos puede reflejar incertidumbre experimental o imprecisiones del modelo, por ejemplo.

Para construir un ΔS apropiado, para cada S_k generamos primero un número aleatorio u_k con distribución uniforme entre 0 y el máximo de las medidas $S_{max} = \max\{S_k\}$. Después escalamos el conjunto de números aleatorios por un factor f dado que controla el tamaño global de la perturbación:

$$\Delta S_k = fu_k \quad (7.8)$$

Una vez que S' queda definido, procedemos como en la sección anterior con el enfoque 2. Como ilustración, la figura 7.5 muestra ejemplos de los resultados de las reconstrucciones de las plumas (a) y (c) de la figura 7.2, para varias elecciones del

factor f , a medida que se varía el parámetro de regularización λ . Utilizamos la misma geometría que en la sección anterior sin las perturbaciones.

En comparación con los resultados previos (para el caso no perturbado), en el comportamiento de la reconstrucción se destacan dos características importantes:

- El rango para los valores óptimos del parámetro de regularización, que minimizan el error en la reconstrucción, es más angosto cuando la perturbación está presente, y depende del tamaño de la perturbación. Adicionalmente, aparece un mínimo más pronunciado para el valor de proximidad, y su posición depende de la escala de la perturbación.
- Los valores de proximidad obtenidos para el parámetro de regularización óptimo están muy cerca de los valores correspondientes en el caso sin perturbaciones. Cualitativamente las distribuciones reconstruidas también son similares entre sí.

De estas observaciones concluimos que podemos emplear el algoritmo de reconstrucción, aún en presencia de alguna perturbación en la señal, si podemos estimar su magnitud. Nótese que en nuestras simulaciones, un valor $f = 0,2$, por ejemplo, implica un ruido uniforme del 20% del máximo de la señal no perturbada. Las incertidumbres típicas del ajuste DOAS para medidas de NO_2 o SO_2 van de alrededor del 5% hasta un 25%, dependiendo de las condiciones experimentales específicas. Efectos de transporte radiativo pueden introducir incertidumbres adicionales, pero estas son significativamente menores que las del ajuste bajo condiciones de alta visibilidad y proximidad a la pluma.

El valor óptimo para el parámetro de regularización puede encontrarse usando simulaciones análogas a las discutidas aquí. El valor de proximidad de la reconstrucción debería exhibir poca variación con respecto a λ en un entorno de su valor óptimo.

7.3.4 Dependencia de la geometría de las observaciones

Para estudiar el impacto de la configuración geométrica en la reconstrucción, evaluamos los resultados a medida que la posición de los espectrómetros varía con respecto a la posición de la pluma. La figura 7.6 ilustra una configuración de los espectrómetros con la escala acorde a los valores en la tabla 7.1. Uno de los espectrómetros (Sp1) queda fijo bajo la pluma, mientras el otro (Sp2) se posiciona a distintas distancias d . La figura 7.7 muestra los resultados que se encuentran a medida que cambia la separación entre los instrumentos, para las mismas distribuciones que las estudiadas en las secciones anteriores, usando los enfoques 1 y 2.

El experimento fue repetido para algunas variaciones adicionales de la configuración geométrica. Por ejemplo, Sp1 y Sp2 fueron colocados equidistantes del centro de la

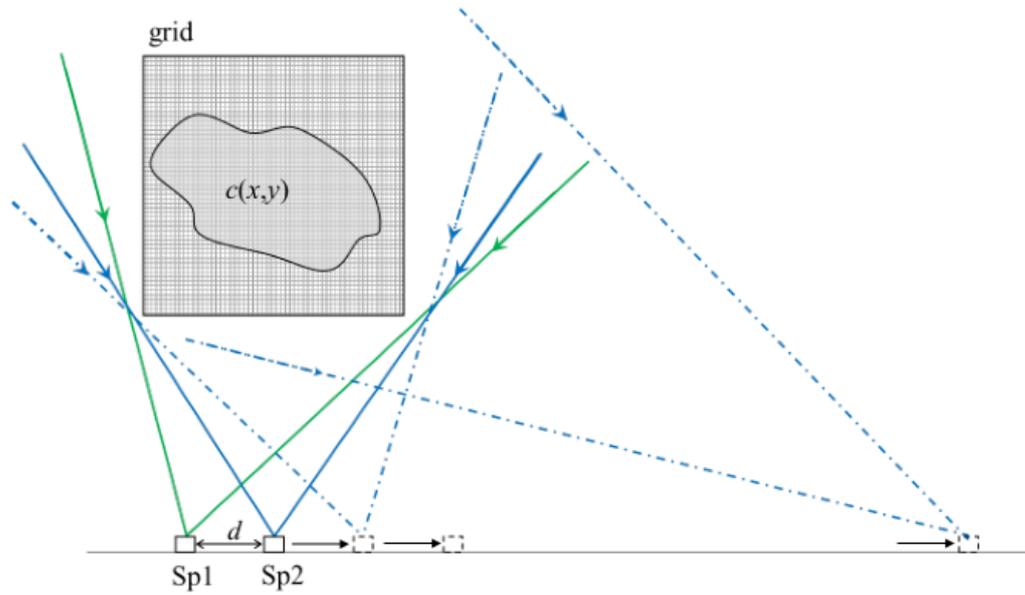


Figura 7.6: Esquema para el estudio de la dependencia con la separación entre los espectrómetros Sp1 y Sp2. La reconstrucción se realiza a medida que la separación d varía.

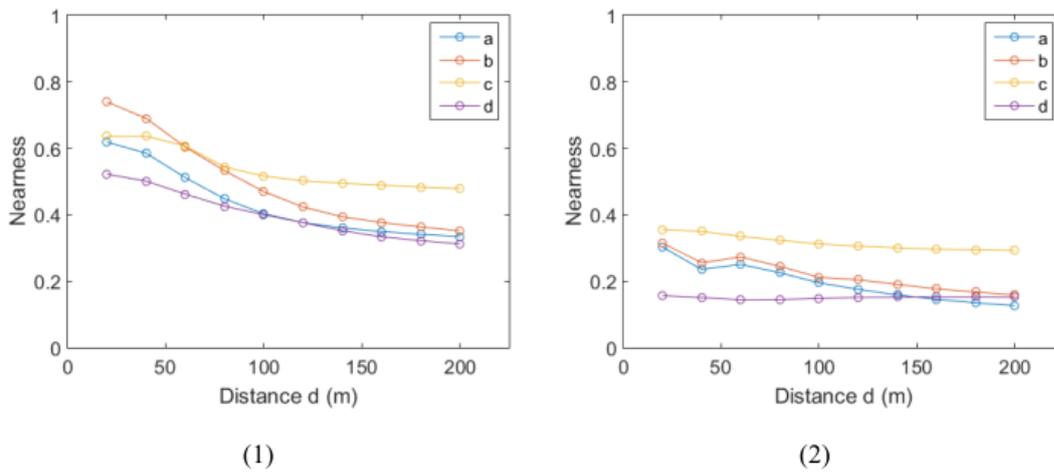


Figura 7.7: Variación de la proximidad a medida que varía la separación d (en metros) entre los espectrómetros, usando los enfoques 1 y 2 para las distribuciones de muestra de la figura 7.2.

grilla, mirando a la pluma desde dos lados, y variamos la separación entre los detectores. También ubicamos Sp1 y Sp2 a un mismo lado de la pluma en diferentes posiciones. Los resultados encontrados son similares a los mostrados en la figura 7.7 en cada caso.

En general se aprecia que la reconstrucción mejora cuando la separación aumenta. Esto puede entenderse tomando en cuenta que el contenido de información del conjunto de medidas aumenta cuando las líneas de visión de ambos espectrómetros se intersectan próximas a un ángulo recto. Cuando los instrumentos están muy cercanos entre sí, la vista de la pluma va a ser casi la misma, y por lo tanto tener un segundo espectrómetro no provee información nueva significativa. Esto se traduce en la aparición de ecuaciones casi linealmente dependientes en el sistema 7.2, lo que acerca a la matriz W del sistema a ser singular. Cuando los espectrómetros se colocan más separados, se complementan entre sí, cubriendo la distribución de gas desde distintos puntos de vista.

Para algunos casos que aparecen en la figura 7.7, la proximidad mejora cuando la separación entre los instrumentos es más corta. Estas pequeñas mejorías son mayoritariamente accidentales, ocurriendo para algunas configuraciones particulares de la configuración geométrica y la distribución de prueba.

7.3.5 Consideraciones sobre transferencia radiativa

La dispersión en la atmósfera hace que el camino óptico difiera de una línea recta, afectando las observaciones DOAS. Nuestro modelo directo para determinar los pesos W_{kj} , que dependen del largo de las integrales de línea correspondientes, debe ser establecido previo a la aplicación de los algoritmos de inversión. Esperamos que esta condición sea válida cuando el camino libre medio de los fotones (que depende de la longitud de onda) sea mayor que las distancias involucradas en un experimento de campo dado. Por consiguiente, la aplicabilidad de nuestro modelo en su estado actual se ve limitada por las siguientes causas:

- Cuando la dispersión dentro de la pluma es significativa, como por ejemplo en plumas saturadas con vapor de agua o alta carga de aerosoles, los fotones no viajan en una línea recta a través de la sección transversal de la pluma, y por lo tanto escapan a las condiciones de nuestro modelo. Una descripción más realista de los procesos de transporte radiativo podría definir valores mejorados, pero no es claro que siempre se pueda obtener un sistema lineal (como en la ecuación 7.2).
- En general, la dispersión de la luz en la atmósfera del entorno puede provocar que lleguen fotones al detector provenientes de direcciones que no cruzan la pluma, y de este modo conducen a una subestimación de la concentración de absorbentes. Este efecto, conocido como dilución de la luz, aumenta junto con la distancia entre la pluma y el detector, debido a la presencia de aerosoles y a la dispersión de

Rayleigh. Previamente a la aplicación del algoritmo de inversión, debe calcularse qué tanto son afectadas las SCDs.

La concentración de los gases traza proveniente del entorno debe ser corregida de los datos de entrada. Esto puede ser relevante, por ejemplo, para el estudio de emisiones de NO_2 en áreas urbanas.

En el caso de buena visibilidad (baja carga de aerosoles, tanto en la pluma como en los alrededores) la aproximación geométrica para W_{kj} será válida si las distancias de observación son lo suficientemente cortas como para mantener baja la probabilidad de dispersión. Por ejemplo, si la visibilidad atmosférica es del orden de 30 km o superior, y la densidad óptica de aerosoles es menor a 0.1 para la pluma, se halla que el impacto de este efecto es despreciable cuando los detectores están próximos a la pluma (por ejemplo, a distancias menores que unos 500 m).

En Kern et al. (2010) los autores simulan un experimento para la cuantificación de SO_2 en una pluma volcánica usando herramientas como la ecuación de transporte radiativo y simulaciones Monte Carlo para cuantificar el impacto de estos efectos en el análisis DOAS. Para el caso de alta visibilidad en la atmósfera y la pluma ($\gtrsim 50$ km), y cercanía entre la pluma y el detector, las SCDs obtenidas tienen pequeños apartamientos con respecto a las integrales de línea de la concentración de SO_2 . Sus resultados para plumas volcánicas transparentes pueden servir como orientación sobre si nuestros algoritmos de inversión pueden usarse o no sin mayores modificaciones en este caso.

7.3.6 Configuración recomendable para las medidas y la reconstrucción

La reconstrucción tomográfica puede llevarse adelante siguiendo un grupo de reglas empíricas simples, que se aplican tanto a medidas MAX-DOAS como a imágenes multi-espectrales.

La ubicación de los instrumentos debe ser elegida de manera que la pluma pueda ser escaneada desde direcciones de vista complementarias. En general, la reconstrucción se verá beneficiada cuando las líneas de visión de los instrumentos involucrados se crucen en ángulo recto en la región de reconstrucción. Esto puede lograrse, por ejemplo, colocando los espectrómetros o cámaras en el suelo a ambos lados de la sección transversal de la pluma, y de tal manera que vean la pluma con una elevación cercana a 45° . Otra alternativa es colocar uno de los instrumentos bajo la pluma, mirando en direcciones cercanas al cenit, y el otro instrumento en un sitio elevado como para que la línea de visión cruce la pluma casi paralela al suelo, y así conseguir observaciones provenientes de direcciones perpendiculares entre sí.

El efecto de dilución de luz se reduce si los detectores no están ubicados demasiado lejos de la pluma. Entonces, bajo condiciones de alta visibilidad, se puede usar para la

inversión el modelo simple que define los pesos de las celdas basándose en la óptica geométrica. Si estas condiciones no se cumplen, debe emplearse un método más elaborado para definir el modelo directo, o de lo contrario habrá que tomar en cuenta la incertidumbre correspondiente en los resultados de la reconstrucción. Los modelos de transferencia radiativa pueden proporcionar un modelo directo más realista. Un conjunto adecuado de distribuciones de prueba (en el espacio 3D) puede elegirse para muestrear los pesos W_{kj} , o incluso coeficientes de mayor orden en una representación más general de la relación entre los S_k y los valores de c_j . En esta situación, debería ser posible simplificar el cálculo de los coeficientes asumiendo que tienen una separación pequeña de nuestro modelo geométrico sencillo. La validez de tales suposiciones puede examinarse por intercomparación entre las SCD de diferentes sustancias (como NO_2 y O_4 , por ejemplo; Wagner et al., 2004).

Una de las claves al usar un instrumento MAX-DOAS es determinar un tiempo de barrido adecuado para la adquisición de espectros. Típicamente es preferible elegir el menor tiempo de integración posible sin comprometer el límite de detección para la molécula estudiada. El paso angular para barrer la sección transversal limita el poder de resolución de la reconstrucción tomográfica, y por consiguiente valores pequeños son deseables para tener un mayor número de datos más adelante. Sin embargo, el tiempo total de barrido es el resultado del tiempo de adquisición para cada espectro y el número total de líneas de visión empleados. Un resultado significativo solo es posible si este tiempo de barrido es menor que el tiempo característico de fluctuaciones de la pluma. Por ejemplo, usando un paso angular $\Delta\alpha = 1^\circ$, un barrido que cubre 40° con 30 s para cada espectro toma 20 minutos en total. La posición y extensión de la sección transversal de la pluma puede encontrarse con un barrido primario ancho, para configurar los parámetros finales de medición en forma acorde.

La reconstrucción final va a depender de los parámetros de la grilla escogida, pero los resultados no muestran variaciones significantes si se toman dentro de un rango apropiado y los resultados se interpretan de forma acorde:

- El centro de la grilla debe estar cerca del centro (geométrico) esperado para la sección transversal de la pluma.
- El ancho y alto de la grilla debe ser suficientemente grande como para contener la extensión completa de la pluma sin reducir el poder de resolución del método.
- La resolución usada puede, en principio, ser tan grande como se desee para que sea capaz de representar variaciones de pequeña escala. Sin embargo, el uso de una resolución muy grande no implica necesariamente una reconstrucción mejor, porque el poder de resolución siempre va a estar limitado por las medidas. Además, cuando la resolución aumenta, también crecen las dimensiones de la matriz del sistema W , y entonces el algoritmo lleva tiempos computacionales mayores. Como

ejemplo, en los casos que estudiamos encontramos que resoluciones en torno a 100×100 fueron aceptables.

El valor óptimo del parámetro de regularización esta ligado a la matriz W y a la propia distribución $c(x,y)$, y por lo tanto depende de la configuración geométrica y del conjunto de datos. Un rango de valores válidos puede establecerse al explorar los resultados de la reconstrucción para un conjunto de distribuciones sintéticas posibles, como se explica en la sección 7.3.

Por último, debemos mantener en mente que el resultado del experimento tomográfico corresponderá a un promedio espacial y temporal de la distribución verdadera (los intervalos de promedio dependen de los instrumentos usados, el tiempo de medición y la configuración geométrica).

7.4 RECONSTRUCCIONES TOMOGRÁFICAS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES

Como parte de las pruebas para los algoritmos de reconstrucción tomográfica basados en DOAS, se tomaron medidas en el entorno de la planta eléctrica Central Batlle con el objetivo de estudiar las emisiones de NO_2 .

7.4.1 Descripción de las medidas

El 28-4-2015 usamos dos instrumentos para escanear la pluma emitida desde dos posiciones al mismo tiempo. Uno de ellos, designado MPI (Sp1), se mantuvo en un sitio fijo, mientras que el otro, llamado UVif (Sp2) fue colocado sucesivamente en distintas posiciones, variando la distancia a la pluma. Ambos midieron en un mismo plano vertical orientado en dirección N-S. Las elevaciones estaban espaciadas 1° . Durante las mediciones, la pluma estuvo siendo emitida por uno de los grupos de cuatro chimeneas de la Central Batlle. El viento provenía de dirección E, normal al plano de observación, permitiendo la captura de prácticamente la totalidad de la sección transversal de la pluma. La figura 7.8 muestra una vista aérea de las posiciones relativas de las chimenea y los instrumentos.

El día fue claro y despejado, y el viento, estable. Las emisiones de la planta parecían también estables, si bien aparecieron emisiones esporádicas provenientes de otro grupo de chimeneas luego del comienzo de las primeras medidas. Visualmente, estas emisiones secundarias tienen un aspecto mucho menos denso.

Los barridos del detector MPI abarcaban elevaciones de 10° a 80° , con separación de 1° . Se configuró el tiempo adquisición en 20 s, con una exposición adecuada para

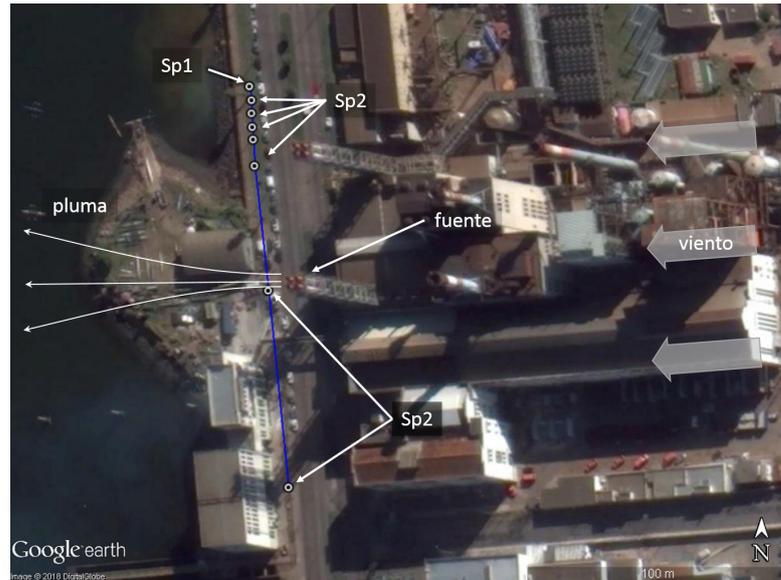


Figura 7.8: Mediciones del 28-4-2015. Se representan las posiciones de los detectores Sp1 (fijo) y Sp2 (variable). La pluma emitida por la fuente (chimenea) pasa a través del plano vertical de barrido, perpendicular a la dirección del viento.

obtener una intensidad de la señal del entorno del 60 % del máximo del sensor. El MPI se localizaba al norte de la pluma. Se lograron obtener cinco barridos completos de la pluma con este instrumento, en esta ocasión.

En el caso del UVif, debido a que su posición relativa a la pluma fue variada, el rango de ángulos para cada barrido fue modificado para procurar abarcar la totalidad de la sección transversal. La separación entre elevaciones consecutivas fue también de 1° , pero en este caso el tiempo de adquisición de cada espectro se configuró en 10 s. Se lograron obtener nueve barridos en total. En seis de estos, el UVif estaba próximo al MPI, también al norte de la pluma; en dos de los barridos el instrumento se colocó debajo (la pluma aparece en el cenit del instrumento) y por último el instrumento fue colocado al sur, buscando llegar a una posición simétrica en relación a la pluma, comparada con la del otro instrumento. Sin embargo, en esta situación el campo visual estaba parcialmente obstruido por las construcciones de los alrededores, lo cual dificultó la adquisición de la sección transversal completa.

La evaluación de cada espectro se efectuó en el programa WinDOAS, usando los parámetros habituales para la detección de NO_2 . Globalmente, la señal aparece relativamente más ruidosa que para el caso de medidas con un tiempo de adquisición mayor, dando lugar a un residuo del ajuste DOAS algo grande. Sin embargo, resulta que la concentración de NO_2 en la pluma es tan grande en comparación con el entorno (y en particular, en comparación con la de los espectros de referencia) que los valores de SCD para NO_2 en la pluma son poco sensibles a pequeñas variaciones en los parámetros de

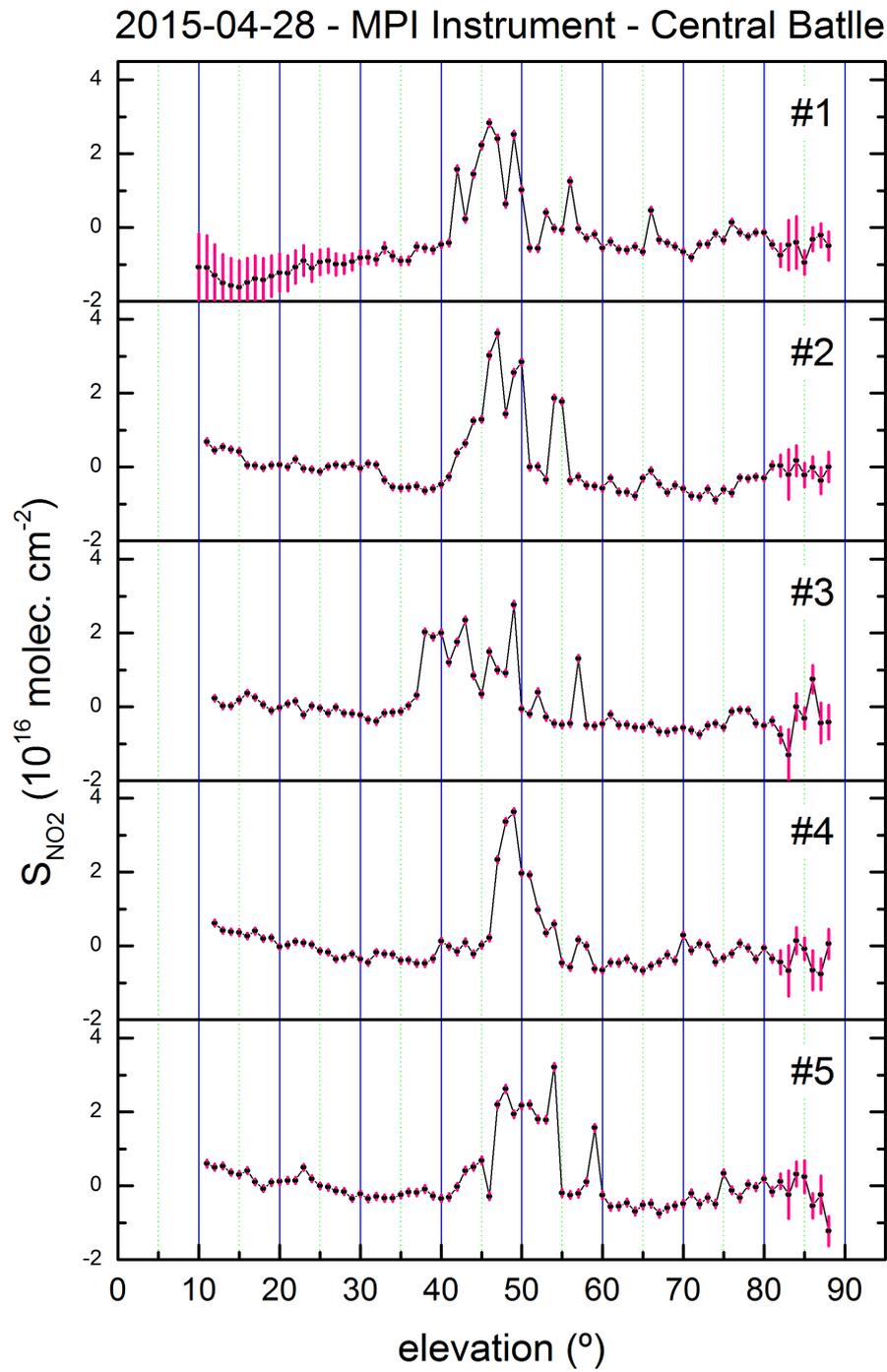


Figura 7.9: SCD de NO₂ para las medidas del instrumento MPI.

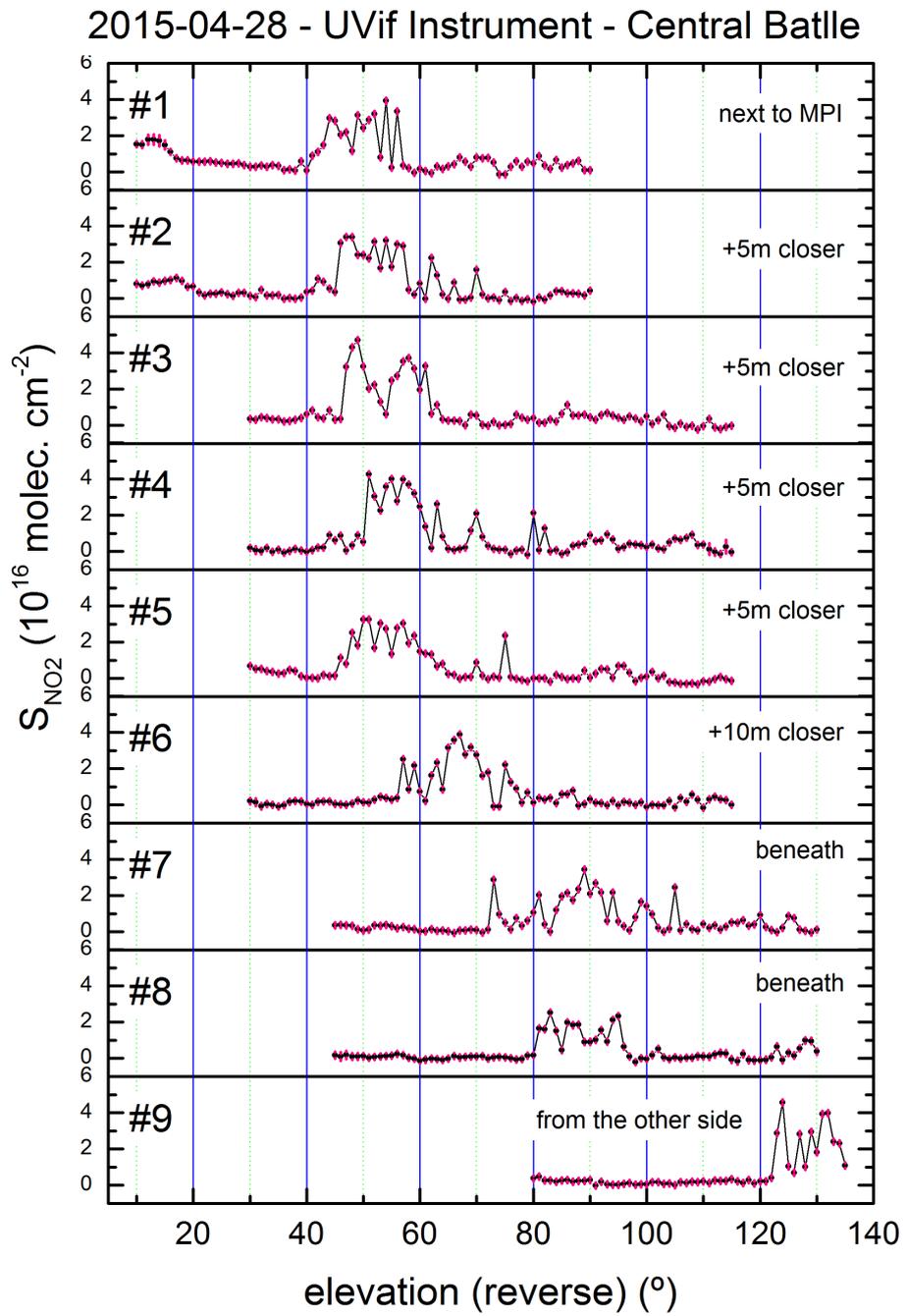


Figura 7.10: SCD de NO₂ para las medidas del instrumento MPI.

la evaluación DOAS. Los resultados de la evaluación de NO_2 se muestran en las figuras 7.9 y 7.10, donde los valores de SCD se grafican en función del ángulo de elevación para cada barrido y para cada instrumento. La posición de la pluma se puede reconocer en estas curvas por la presencia de un pico prominente. Por ejemplo, el instrumento MPI registra una concentración de NO_2 elevada entre 40° y 60° . Esto concuerda con la posición esperada de la sección transversal de la pluma, cuando tomamos en cuenta la posición y altura de la fuente de emisión, la dirección del viento y la posición del instrumento.

Ambos instrumentos también detectan picos secundarios de concentración, cuyo origen no es totalmente evidente. La explicación más probable es que provienen de fluctuaciones en la velocidad del viento o la tasa de emisión, de la aparición de turbulencias, o de la presencia de otras fuentes.

7.4.2 Reconstrucción tomográfica con regularización adaptativa

Para la reconstrucción tomográfica la estrategia empleada es aplicar el enfoque 2 (ecuación 7.6) usando los datos medidos:

$$\hat{c} = \arg \min \left[|S - Wc| + \lambda |Lc| \right]$$

tal que: $\begin{cases} c_j = 0, \text{ si } j \text{ pertenece al borde.} \\ c_j \geq 0, \text{ para todo } j. \end{cases}$

Previamente, se consideró el operador L sencillamente como la versión discretizada en la grilla del operador laplaciano, lo cual es adecuado para un gran número de configuraciones geométricas. Sin embargo, es posible hacer una mejora en la elección de L para tomar en cuenta que no todas las celdas de la grilla contribuyen de igual manera a la información contenida en el conjunto de SCDs. Por ejemplo, es posible que existan varias celdas que no quedan intersectadas por ninguna de las líneas de visión de los instrumentos, de manera que la concentración asignada a esa celda no puede quedar registrada en los datos experimentales. O, a la inversa, puede haber celdas intersectadas por un número elevado de líneas de visión, de forma que la concentración asignada a esa celda impacta sobre los valores de todas las medidas correspondientes.

El hecho de tomar el operador laplaciano (homogéneo) asigna el mismo valor o peso de regularización a cada una de las celdas. Luego, cuando el parámetro λ es relativamente grande, el término regularizado en el algoritmo queda privilegiado ante los datos experimentales, dando lugar a una reconstrucción que puede ser demasiado suave. Podemos introducir una modificación en el operador L de tal manera que el peso

relativo total del término de regularización sea grande solo para aquellas celdas que tienen poca influencia sobre los datos experimentales.

Por lo tanto, emplearemos un operador L definido a partir de

$$L_{j,j'} = I_j L_{j,j'}^{\text{orig}} \quad (7.9)$$

donde j y j' son los índices que identifican las celdas de la grilla, $L_{j,j'}^{\text{orig}}$ es el operador considerado inicialmente en 7.6 (el laplaciano, en este caso) y I_j es un factor acorde a la incidencia de la celda j sobre los datos experimentales.

Hay muchas maneras posibles de fijar el factor I_j . Como elección conceptualmente sencilla, elegimos calcularlo tomando en cuenta las distancias del centro de la celda j a cada una de las líneas de visión k que aparecen en la medida. Cuando alguna de estas distancias es pequeña, implica que las líneas de visión correspondientes están pasando cerca del centro de la celda, y entonces esta se merece un valor bajo del factor I_j . Si por el contrario, todas las distancias son relativamente grandes, se le atribuye un factor I_j mayor a la celda, ya que su incidencia sobre los datos es menor. Los valores precisos de estas cantidades se ajustan de manera tal que el error de la reconstrucción en distribuciones de prueba sea lo más bajo posible (en forma análoga a la determinación del parámetro λ , que ahora juega el papel de dar una escala global del término de regularización).

De esta manera, manteniendo el formalismo de la ecuación 7.6, la reconstrucción tiende a preservar los valores de la distribución correctos en aquellas regiones donde, de acuerdo a la configuración de los instrumentos, la información experimental es más determinante. En las regiones que quedan pobremente muestreadas por el barrido instrumental, la solución queda gobernada por el término regularizado.

Al estudiar esta variación del algoritmo encontramos que la reconstrucción de distribuciones artificiales consigue una mejora apreciable. Específicamente, cuando la distribución original posee variaciones importantes en pequeñas distancias (comparadas con el tamaño de la celda), el algoritmo previo tiende a favorecer una solución demasiado suavizada, cuando el parámetro de regularización es grande, o bien demasiado irregular y físicamente inadecuada en caso contrario. La interpretación es que el intervalo de optimización para el parámetro de regularización es mucho más angosto cuando la geometría de la medición es más comprometida, y al usar un mismo valor global, homogéneo, el algoritmo sencillo inclina todos los valores de cada celda de la grilla en un mismo sentido. Por lo tanto es esperable, y se constata en las pruebas mediante distribuciones artificiales, que el algoritmo con regularización adaptativa tenga un desempeño superior en estos casos. Se aprecia una mejora cualitativa en la distribución reconstruida, además de un error global reducido.

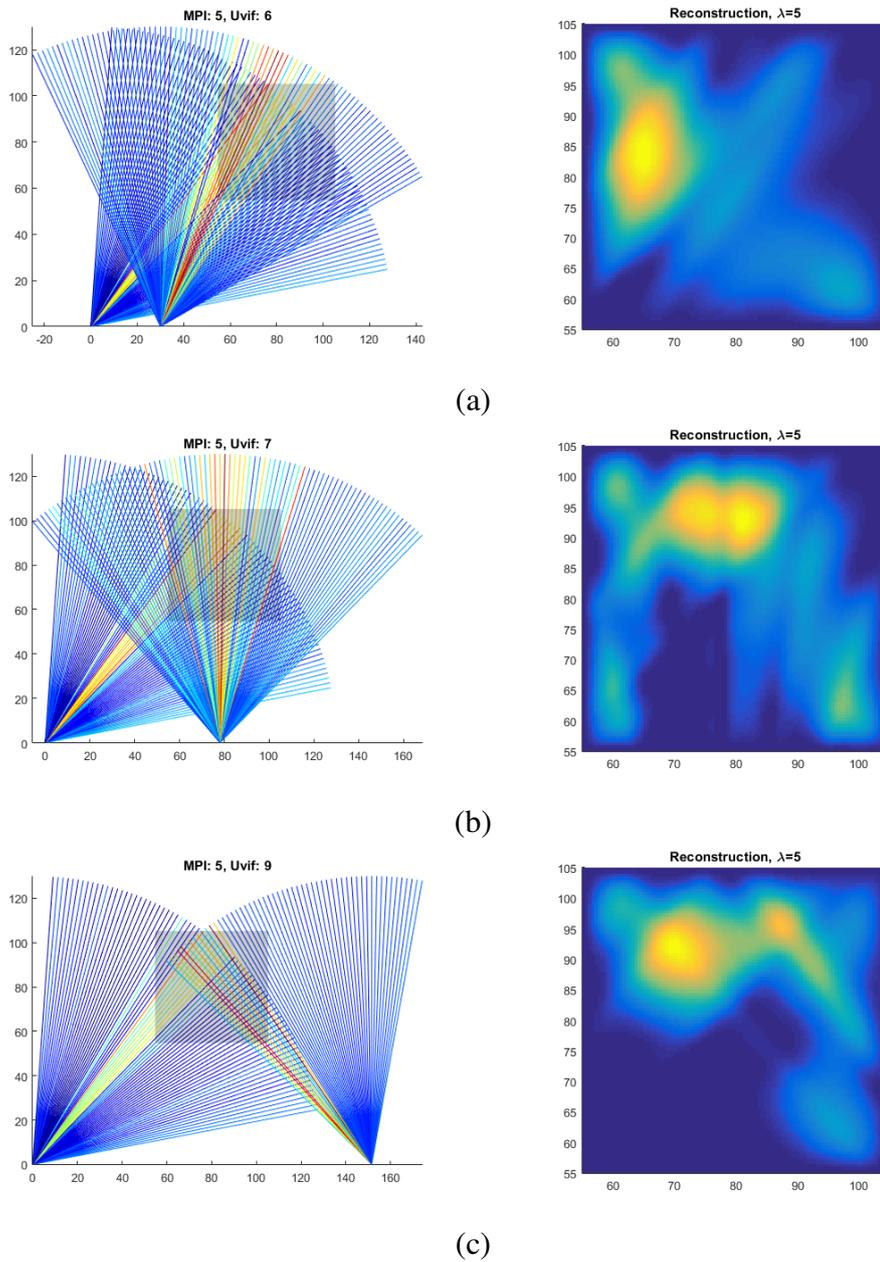


Figura 7.11: Ejemplos de reconstrucción utilizando el algoritmo con regularización adaptativa. A la izquierdas se muestran las geometrías de las medidas y la grilla de reconstrucción para distintas parejas de barridos seleccionadas. Los colores de las línea de visión representan los valores de SCD hallados. A la derecha aparecen las reconstrucciones obtenidas para un valor de $\lambda = 5$, que hallamos apropiado para estos casos.

7.4.3 *Reconstrucción de la distribución de NO₂ con regularización adaptativa*

Se aplicó el método descrito en la sección anterior para la reconstrucción de los datos adquiridos, aplicando la regularización adaptativa. Debido a que la duración del barrido de cada instrumento no es la misma, las medidas no son exactamente simultáneas; de todos modos, aún si el MPI y el UVif hubieran sido configurados para medir con tiempos idénticos, los valores obtenidos deben interpretarse como representantes de un promedio temporal, donde tenemos que asumir que la emisión y la velocidad del viento son estables (constantes) para poder aplicar el algoritmo de reconstrucción. Entonces, elegimos, a modo de ejemplo y para probar el algoritmo, combinar los resultados de varios barridos de cada instrumento.

La figura 7.11 muestra a la izquierda ejemplos de la geometría de los instrumentos y de la grilla de reconstrucción, considerando sucesivamente las parejas del barrido número 5 del MPI con los barridos número 6, 7 y 9 del UVif. A la derecha se muestran los resultados de la reconstrucción para cada caso, que ilustran el uso del algoritmo con regularización adaptativa. En la configuración (a), ambos detectores están sobre un mismo lado de la pluma. Esta situación es habitualmente más accesible desde el punto de vista de la realización experimental, pero sin embargo es mucho más exigente a la hora de la reconstrucción tomográfica. Debido a que las líneas de visión son similares entre sí, la información contenida en el conjunto de datos tiene un alto grado de redundancia. Por el contrario, en las configuraciones (b) y (c) uno de los espectrómetros pasa a estar abajo o al otro lado de la pluma respectivamente. De este modo la pareja de espectrómetros es capaz de barrer líneas de visión complementarias, ayudando entonces a que el proceso tomográfico tenga un mejor desempeño. Por ejemplo, se puede observar que la sección de la pluma tiene una estructura no trivial, llegándose a distinguir dos cúmulos de concentración. Esta estructura es producto de que la fuente de emisión consiste en dos grupos separados de chimeneas. También se logra distinguir la presencia de una concentración menor de fondo, mucho más difusa, que asociamos a las emisiones del tránsito urbano en la proximidad de la planta.

Para validar los resultados de la reconstrucción tomográfica en esta ocasión, no contamos con mediciones alternativas independientes, de manera que debemos confiar en los resultados de las simulaciones para poder establecer un criterio razonable de calidad. Los valores de proximidad hallados para esta configuración geométrica, utilizando el algoritmo modificado alcanzan niveles que superan los del algoritmo simple. Adicionalmente, como indicador de consistencia, los valores de flujo emitido que se desprenden de la reconstrucción realizada son comparables, dentro de la incertidumbre correspondiente, con los valores de flujo calculados con los métodos del capítulo 5. Hay que considerar, sin embargo, un par de factores que pueden ocasionar discrepancias importantes con los valores de flujo emitidos. Primeramente, en el caso analizado aquí, las medidas utilizadas tienen una separación temporal considerable; esto no afecta al objeti-

vo de estudiar y perfeccionar los algoritmos de inversión tomográfica, pero el resultado debe interpretarse, de forma acorde, como representativo de un posible valor promedio a lo sumo. Por otra parte, en la comparación con los valores de flujo calculados por otro camino, entran en juego modelos físicos simplificados para dar cuenta de la distribución del gas en la pluma (por ejemplo, suponer que el tamaño de la sección transversal es pequeño). Por ello, los valores de flujo derivados de la reconstrucción tomográfica son más representativos de los valores reales.

CONCLUSIONES

La Espectroscopia de Absorción Óptica Diferencial (DOAS) es una técnica bien establecida para el estudio remoto de la física y la química de la atmósfera. El DOAS pasivo es en la práctica más simple de implementar que el DOAS activo, y es entonces deseable extender su aplicabilidad para investigaciones de la atmósfera y de la dinámica de las emisiones gaseosas con mayor detalle. Esto nos permite observar el desarrollo químico y físico de la pluma emitida por un volcán a medida que se desplaza, por ejemplo, o la evolución de las sustancias liberadas en la atmósfera como producto de la quema de grandes extensiones de bosques. Los procesos que se desarrollan en la atmósfera afectan el balance energético planetario, y de este modo el clima y el equilibrio ambiental. Por ello es de primordial importancia comprender las diferentes interacciones entre todos los agentes participantes.

Los sistemas DOAS pasivos se basan en la adquisición y posterior análisis de la luz solar dispersa. El espectro solar obtenido a distintos ángulos de elevación, es muy sensible a gases traza presentes en la troposfera y también es adecuado para estudiar los presentes en la estratosfera. La relativa simplicidad de su implementación, hace posible su montaje en diversas plataformas de observación, lo que diversifica las aplicaciones. No obstante, el posterior análisis de la información obtenida de los espectros no es simple ya que debemos tomar en cuenta el transporte radiativo en la atmósfera, lo que involucra un gran grupo de fenómenos complejos.

No basta conocer únicamente la columna vertical de gas, puesto que los sistemas que deseamos estudiar exigen conocer las distribuciones espaciales de las sustancias en la atmósfera. Con este fin comenzó a desarrollarse la tomografía en la atmósfera, que tuvo sus comienzos con sistemas DOAS activos instalados en Heidelberg, Alemania, y el estudio de plumas emitidas en el Valle del Po, Italia. Más allá de importantes esfuerzos orientados a realizar tomografías por medio de los sistemas activos, rápidamente se percibió la dificultad práctica de efectuar observaciones de este tipo en gran escala.

En el presente trabajo, se utilizó DOAS pasivo desde distintas plataformas para el análisis de gases emitidos producto de la combustión de combustibles fósiles, al observar

la sección transversal de plumas mediante el análisis de la radiación solar dispersada. Utilizamos como caso de estudio las emisiones de SO_2 y NO_2 de la Central Térmica Batlle de UTE. En una de ellas, usando el espectrómetro en una plataforma móvil, el flujo total es hallado a partir de las columnas verticales de concentración del gas. En esta configuración, la geometría es óptima para la integración en coordenadas cartesianas, de manera que el resultado del cálculo del flujo es independiente de la forma específica de la distribución del gas. La tasa de muestreo, que depende del tiempo de adquisición y por lo tanto de la velocidad del móvil, fue lo suficientemente alta como para que la incertidumbre introducida sea considerablemente menor que la proveniente de otras fuentes. Entonces, bajo condiciones de una atmósfera estable y una emisión constante, de manera de estar en presencia de una pluma estacionaria, las medidas de flujo con el método móvil son sumamente confiables. La velocidad del viento resulta ser la variable cuya incertidumbre tiene mayor impacto en el resultado final, dado que en nuestras experiencias no contamos con medidas locales.

Adicionalmente se utilizó un espectrómetro estacionario que escanea las emisiones a través de un corte transversal de la pluma, a través de varias elevaciones de su línea de visión. Esta configuración posee mayor flexibilidad para configurar el tiempo de adquisición, permitiendo aumentar la sensibilidad del método DOAS con respecto a los absorbentes más débiles. Sin embargo, en este caso el cálculo del flujo emitido implica realizar una serie de aproximaciones cuya validez depende de las condiciones experimentales. Para poder comparar los resultados entre ambos instrumentos, asumimos que el tamaño de la sección de la pluma es mucho menor que la distancia al sitio de observación. En esta ocasión, la incertidumbre en el cálculo de las integrales es mayor, añadiéndose a la incertidumbre proveniente de la velocidad del viento.

Los valores de flujo encontrados a partir de ambas técnicas concuerdan entre sí dentro del margen de error experimental, y a su vez con las estimaciones derivadas a partir de la tasa de consumo de combustible de la planta. Por lo tanto ambas técnicas demuestran ser herramientas confiables para mediciones remotas de emisiones. El caso móvil exige que el vehículo que porta el instrumento sea capaz de recorrer un trayecto transversal a la pluma donde poder realizar las observaciones. De acuerdo a la dirección del viento, esto puede ser una limitante para las mediciones si tales trayectos no son transitables. Otro factor que se debe tomar en cuenta es que cuanto mayor sea la distancia a la fuente, la sección de la pluma tiende a ensancharse debido a los procesos de difusión, y por consiguiente aumenta el tiempo total de muestreo mediante un sistema móvil. Entonces, a diferencia del sistema fijo, variaciones rápidas en las condiciones del sistema pueden pasar desapercibidas. Por ejemplo, encontramos que la mayor discrepancia entre el flujo móvil medido y las estimaciones a partir del consumo de combustible se da en aquellas ocasiones en que la dirección del viento varía durante la adquisición móvil.

En una segunda etapa del trabajo se consideró el conjunto de SCDs provenientes de distintas líneas de visión (obtenidas con instrumentos en distintas posiciones, usando

diferentes ángulos de observación) de modo de reconstruir la distribución de concentración de gas en una sección transversal de una pluma (o eventualmente de una región de la atmósfera). La reconstrucción tomográfica se torna aquí en un problema de inversión mal condicionado, ya que el número de datos disponibles es inferior al necesario para resolverlo. El problema de la reconstrucción tomográfica es bien conocido en el ámbito de imágenes médicas. Sin embargo, la variabilidad inherente de los fenómenos atmosféricos y el número limitado de sitios de observación simultáneos restringen el número de datos disponibles para las medidas remotas en la atmósfera. Enfoques basados en algoritmos de optimización por mínimos cuadrados generan típicamente reconstrucciones numéricas que ajustan los datos bastante bien, pero a expensas de una distribución espacial de concentración con fluctuaciones entre valores desproporcionadamente grandes de signos alternantes en cortas distancias (patrón de tablero de ajedrez) que no representan una solución verosímil del problema físico. Se han propuesto varios enfoques para superar este problema y realizar la reconstrucción tomográfica de la distribución del gas dentro de una sección transversal plana (Johansson et al., 2009; Kazahaya et al., 2008; Price et al., 2001). Algoritmos relacionados con la técnica de reconstrucción simultánea de imágenes construyen iterativamente una secuencia de distribuciones que converge a una solución del problema con las propiedades deseadas (Hartl et al., 2006). La solución obtenida dependerá en última instancia del punto de partida y los criterios de detención para la secuencia. Los problemas de la reconstrucción tomográfica y la recuperación del perfil vertical obtenido por medio de un sistema MAX-DOAS son formalmente equivalentes en un nivel básico, pero los métodos de inversión se ajustan en cada caso para alcanzar sus objetivos específicos.

En el presente trabajo se propusieron algoritmos de reconstrucción tomográfica para obtener una distribución de gas que reproduzca lo más próximo posible el conjunto de valores de columna de gas medido y sea, a su vez, físicamente factible. Para ello comparamos un enfoque de mínimos cuadrados regularizado con un nuevo enfoque que introduce un esquema alternativo de regularización que propone la minimización del Laplaciano de la solución. Imponemos que la solución buscada debe ser suficientemente suave, penalizando las variaciones rápidas durante la optimización numérica para evitar la aparición de patrones de tablero de ajedrez. En el nuevo enfoque, el esquema de regularización que usa el Laplaciano es más simple de formular y permite condicionar la solución de acuerdo a las propiedades físicas del sistema en estudio de forma más natural. El problema de la reconstrucción se establece como un problema de optimización disciplinada de programación convexa (DCP). Para la solución numérica, aprovechamos el paquete de herramientas CVX para especificar y resolver dichos problemas (Grant y Boyd, 2014). Los resultados de la reconstrucción mejoran al incorporar las condiciones de contorno y la restricción de no-negatividad de la concentración de gas en el problema de optimización.

Usamos distribuciones de gas artificiales en experimentos simulados para probar el rendimiento de los métodos. El valor de proximidad de la distribución reconstruida, que es una forma de medir el error total, se emplea como indicador de la calidad de los resultados. Esto es útil para establecer criterios sencillos para juzgar el desempeño y encontrar los parámetros óptimos para los algoritmos.

La regularización del problema a través de la norma de un operador diferencial fija la solución y evita oscilaciones rápidas, no físicas. Esto previene la aparición de fluctuaciones de pequeña escala, que no se pueden recuperar si están presentes en la distribución original, pero sí se preservan sus principales características. En el estudio de una sección de una la pluma, la distribución desconocida tiene extensión acotada en el espacio. Por lo tanto, las condiciones de borde de Dirichlet se pueden incluir como parte del sistema de inversión, que es una manera conveniente de presentar esta información a priori. Esto ayuda a estabilizar la reconstrucción y reducir el error global. En nuestras pruebas, encontramos que los algoritmos son capaces de recuperar las características principales de la pluma original, como la posición de su centro y su concentración integrada, y que la forma de la pluma reconstruida es similar a la original. El error de reconstrucción encontrado muestra que debemos esperar un grado de precisión cuantitativamente bueno en la mayoría de los casos prácticos. En nuestras simulaciones, los valores de proximidad están por debajo de $\sim 0,50$ a través del enfoque 2 si se usan los parámetros óptimos del algoritmo. Estos valores de proximidad mejoran significativamente ($< 0,20$) en condiciones de observación favorables.

Por último, aplicamos los algoritmos a datos reales obtenidos en mediciones realizadas de las emisiones de NO_2 de la Central Térmica Batlle de UTE. Los resultados obtenidos son muy auspiciosos, revelando algunas de las estructuras de la distribución de gas en la pluma. La configuración experimental utilizada en esta ocasión requirió una modificación adicional en la regularización. Se utilizó un Laplaciano adaptativo que es capaz de ponderar la influencia de una densidad de muestreo no homogénea en el resultado de la reconstrucción (el peso relativo del término de regularización es grande sólo para aquellas celdas que tienen poca influencia sobre los datos experimentales).

Nuestro trabajo ha tenido un gran eco y hemos establecido un lazo de trabajo para el análisis de los datos provenientes del Instituto de Investigaciones Geológicas de USA (USGS) y su red mundial de prevención de peligros. Actualmente estamos procesando datos provenientes del volcán Etna (Italia) y perfeccionando el análisis de transferencia radiativa adaptado a las situaciones particulares de estas emisiones.

PUBLICACIONES VINCULADAS A ESTE TRABAJO

ARTÍCULOS

- Frins, Erna, Ibrahim, Ossama, **Casaballe, N.**, Osorio, Matías, Arismendi, Federico, Wagner, Thomas y Platt, Ulrich (ene. de 2011b). “Ground based measurements of SO₂ and NO₂ emissions from the oil refinery "la Teja in Montevideo city””. En: *Journal of Physics: Conference Series* 274.1, pág. 012083. ISSN: 17426588. DOI: 10.1088/1742-6596/274/1/012083

Este trabajo presenta resultados preliminares sobre mediciones de emisión de SO₂ y NO₂ desde la refinería de combustible La Teja en Montevideo. Se obtuvieron valores de flujo emitido utilizando técnicas estándar para este tipo de medidas, y se puede analizar la evolución y transformación de las sustancias en la atmósfera.

Como coautor, las contribuciones más significativas a este trabajo fueron participar en el relevamiento de datos (instalación y operación de instrumentos); en la evaluación DOAS de las medidas; participar en la adaptación de los datos geográficos y meteorológicos; colaborar en el cálculo de las emisiones.

- Frins, E., Osorio, M., **Casaballe, N.**, Belsterli, G., Wagner, T. y Platt, U. (2012a). “DOAS-measurement of the NO₂ formation rate from NO_x emissions into the atmosphere”. En: *Atmospheric Measurement Techniques* 5.5, págs. 1165-1172. ISSN: 18671381. DOI: 10.5194/amt-5-1165-2012

Este trabajo plantea una técnica robusta de medición de la tasa de formación de NO₂ en una pluma, que evita usar explícitamente los valores de velocidad y dirección del viento. Se presentan nuevos resultados de mediciones de las emisiones de la refinería de La Teja.

Como coautor, las contribuciones principales a este trabajo fueron participar en el relevamiento de datos; participar en la evaluación DOAS de las medidas; realizar simulaciones y ensayos sobre diferentes métodos de aproximación para el cálculo de emisiones; realizar estudios sobre la sensibilidad en los resultados finales.

- Frins, E., Bobrowski, N., Osorio, M., **Casaballe, N.**, Belsterli, G., Wagner, T. y Platt, U. (dic. de 2014a). “Scanning and mobile multi-axis DOAS measurements of SO₂ and NO₂ emissions from an electric power plant in Montevideo, Uruguay”. En: *Atmospheric Environment* 98, págs. 347-356. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.03.069

En este trabajo se presentan medidas de emisiones de NO₂ y SO₂ provenientes de la central termoeléctrica Central Batlle, efectuadas en simultáneo con un instrumento estacionario y uno móvil colocado en un vehículo. Los valores encontrados tuvieron buen acuerdo con los previstos a partir de un balance de masas del combustible utilizado.

Como coautor, las contribuciones más significativas a este trabajo fueron la participación en la toma de datos; en el análisis de las medidas; elaborar el sistema de cálculo del flujo para el caso móvil; calcular el flujo a partir de las medidas DOAS, los registros meteorológicos y la ubicación GPS.

- **Casaballe, N.**, Osorio, Matías, Di Martino, Matías y Frins, Erna (dic. de 2017). “Comparison Between Regularized Optimization Algorithms for Tomographic Reconstruction of Plume Cross Sections in the Atmosphere”. En: *Earth and Space Science* 4.12, págs. 723-736. ISSN: 23335084. DOI: 10.1002/2017EA000341

Se analizan y comparan dos enfoques para la reconstrucción tomográfica de distribuciones de gases traza en la atmósfera, adaptados a aplicaciones DOAS. Se consideran nuevas propuestas para la regularización del problema de inversión y se ponen a prueba los algoritmos mediante la aplicación a situaciones simuladas.

Como principal autor, las contribuciones principales son el desarrollo de los aspectos esenciales de estas nuevas propuestas y el estudio de métodos de validación adecuados basados en la simulación de condiciones experimentales.

- **Casaballe, N.**, Frins, E. et al. (en preparación) “Tomographic reconstruction of volcanic plumes using adaptative regularization” (título tentativo). En este trabajo se estudia el uso de la regularización adaptativa para mejorar los resultados de la reconstrucción tomográfica. Se aplican los nuevos algoritmos a medidas experimentales, incluyendo medidas de emisiones del volcán Etna realizadas por nuestros colaboradores.

PRESENTACIONES Y CONGRESOS

- Póster (2010): “Ground based measurements of SO₂ and NO₂ from the oil refinery ‘La Teja’ in Montevideo city”. Reunión Iberoamericana de Óptica (RIAO) 10va Encuentro Latinoamericano de Óptica, Láseres y Aplicaciones (OPTILAS). 20-24 de Septiembre 2010, Pontificia Universidad Católica del Perú.

Descripción de las medidas de emisiones y el cálculo de flujo a partir de los datos experimentales.

- Presentación Oral (2012): “Overview of ToTaL-DOAS and measurements of gas emissions in Montevideo”, en el marco de la pasantía en Heidelberg-Mainz. Entre abril y principios de junio de 2012 realicé una visita científica al Institute of Environmental Physics en la Universidad de Heidelberg, y al Max-Planck Institute en Mainz, Alemania.
- Presentación oral (2012): “Medición remota de emisiones en la atmósfera”, XIII Reunión de la Sociedad Uruguaya de Física.
Breve explicación sobre la medición de emisiones y el cálculo de flujo a partir de nuestros datos.
- Presentación oral (2016): “Tomographic reconstruction algorithms for visualization of atmospheric trace gas distributions”. IX Iberoamerican Meeting on Optics and XII Iberoamerican Meeting on Optics, Lasers and Applications (RIAO / OPTILAS), realizado con el apoyo del Centro de Óptica y Fotónica de la Universidad de Chile, en Pucón, Chile.
Charla corta explicando algunos de los aspectos de mi investigación en tomografía y algunos de los avances.

BIBLIOGRAFÍA

- Aben, I., D. M. Stam y F. Heldermaun (feb. de 2001). “The ring effect in skylight polarisation”. En: *Geophysical Research Letters* 28.3, págs. 519-522. ISSN: 00948276. DOI: 10.1029/2000GL011901.
- Albritton, D. L., Arthur L. Schmeltekopf y R. N. Zare (1976). “An Introduction to the Least-Squares Fitting of Spectroscopic Data”. En: *Molecular Spectroscopy: Modern Research, Volume II*. Ed. por Rao, N. R., pág. 1.
- Alicke, B. (feb. de 2003). “OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment”. En: *Journal of Geophysical Research* 108.D4, pág. 8247. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2001JD000579.
- Burrows, J P (mar. de 1999). “Atmospheric remote-sensing reference data from GOME—2. Temperature-dependant absorption cross sections of O3 in the 231–794nm range”. En: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 61.4, págs. 509-517. ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/S0022-4073(98)00037-5.
- Casaballe, Nicolás et al. (dic. de 2017). “Comparison Between Regularized Optimization Algorithms for Tomographic Reconstruction of Plume Cross Sections in the Atmosphere”. En: *Earth and Space Science* 4.12, págs. 723-736. ISSN: 23335084. DOI: 10.1002/2017EA000341.
- Censor, Yair y Gabor T. Herman (oct. de 1987). “On some optimization techniques in image reconstruction from projections”. En: *Applied Numerical Mathematics* 3.5, págs. 365-391. ISSN: 01689274. DOI: 10.1016/0168-9274(87)90028-6.
- Chance, Kelly y Robert L. Kurucz (2010). “An improved high-resolution solar reference spectrum for earth’s atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared”. En: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111.9, págs. 1289-1295. ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.01.036.
- Chance, Kelly y Johannes Orphal (jun. de 2011). “Revised ultraviolet absorption cross sections of H2CO for the HITRAN database”. En: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112.9, págs. 1509-1510. ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.02.002.
- Chance, Kelly y R J Spurr (jul. de 1997). “Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum.” En: *Applied optics* 36.21, págs. 5224-30. ISSN: 0003-6935.
- Deans, Stanley (2000). “Radon and Abel transforms”. En: *The Transforms and Applications Handbook, Second Edition*. DOI: 10.1201/9781420036756.ch8.
- Fayt, Caroline y Michel Van Roozendaal (2001). “Software User Manual”. En: February.

- Fickel, Matthias (2008). "Measurement of trace gas fluxes from point sources with Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy". Tesis doct. University of Heidelberg, pág. 105.
- Filsinger, F. (2004). "MAX-DOAS Measurements of Tropospheric BrO at the Hudson Bay". Tesis doct. University of Heidelberg.
- Fleischmann, Oliver C. et al. (nov. de 2004). "New ultraviolet absorption cross-sections of BrO at atmospheric temperatures measured by time-windowing Fourier transform spectroscopy". En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168.1-2, págs. 117-132. ISSN: 10106030. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.03.026.
- Frankenberg, C et al. (mayo de 2005). "Assessing methane emissions from global spaceborne observations". En: *Science* 308.5724, págs. 1010-1014. ISSN: 00368075. DOI: 10.1126/science.1106644. arXiv: 20.
- Frins, Erna, Ulrich Platt y Thomas Wagner (dic. de 2008). "High spatial resolution measurements of NO₂ applying Topographic Target Light scattering- Differential Optical Absorption Spectroscopy (ToTal-DOAS)". En: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.May, págs. 7595-7601. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-8-7595-2008.
- Frins, Erna et al. (ene. de 2011a). "Ground based measurements of SO₂ and NO₂ emissions from the oil refinery 'la Teja' in Montevideo city". En: *Journal of Physics: Conference Series* 274.1, pág. 012083. ISSN: 17426588. DOI: 10.1088/1742-6596/274/1/012083.
- Frins, Erna et al. (2012b). "DOAS-measurement of the NO₂ formation rate from NO_x emissions into the atmosphere". En: *Atmospheric Measurement Techniques* 5.5, págs. 1165-1172. ISSN: 18671381. DOI: 10.5194/amt-5-1165-2012.
- Frins, Erna et al. (dic. de 2014b). "Scanning and mobile multi-axis DOAS measurements of SO₂ and NO₂ emissions from an electric power plant in Montevideo, Uruguay". En: *Atmospheric Environment* 98, págs. 347-356. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.03.069.
- Grant, Michael y Stephen Boyd (2014). *CVX: Matlab Software for Disciplined Convex Programming, version 2.1*. \urlhttp://cvxr.com/cvx.
- Hartl, Andreas (2007). "Tomographic Reconstruction of 2-D Atmospheric Trace Gas Distributions from Active DOAS Measurements (diplom-thesis)". Tesis doct. Ruperto-Carola University of Heidelberg, Germany.
- Hartl, Andreas y Ulrich Platt (2015). "2D Tomographic Reconstruction of Trace Gas Distributions from Long-path DOAS Measurements : General Approach , Validation and Outlook on an Experiment on an Urban Site Measurements : General Approach , Validation and Outlook on an Experiment on an Urban". En: July 2015, págs. 1-5. DOI: 10.5194/acpd-4-7541-2004.
- Hartl, Andreas, B. C. Song e Irene Pundt (mar. de 2006). "2-D reconstruction of atmospheric concentration peaks from horizontal long path DOAS tomographic measurements: parametrisation and geometry within a discrete approach". En: *Atmospheric*

- Chemistry and Physics* 6.3, págs. 847-861. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-6-847-2006.
- Hausmann, Martin y Ulrich Platt (dic. de 1994). "Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992". En: *Journal of Geophysical Research* 99.D12, pág. 25399. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/94JD01314.
- Hausmann, Martin et al. (ene. de 1999). "Simple Monte Carlo Methods to Estimate the Spectra Evaluation Error in Differential-Optical-Absorption Spectroscopy". En: *Applied Optics* 38.3, págs. 462-475. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.38.000462.
- Herman, Gabor T. (2009). *Fundamentals of computerized tomography : image reconstruction from projections*. Advances in Pattern Recognition. London: Springer London. ISBN: 978-1-85233-617-2. DOI: 10.1007/978-1-84628-723-7.
- Hermans, Christian, Ann C Vandaele y Sophie Fally (jun. de 2009). "Fourier transform measurements of SO₂ absorption cross sections: I. Temperature dependence in the 24 000-29 000 cm⁻¹(345-420 nm) region". En: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110.9-10, págs. 756-765. ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.01.031.
- International Organization for Standardization (oct. de 1976). *The U.S. Standard Atmosphere, 1976*. URL: https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19770009539%7B%5C_%7D1977009539.pdf.
- Johansson, Mattias et al. (jun. de 2009). "Tomographic reconstruction of gas plumes using scanning DOAS". En: *Bulletin of Volcanology* 71.10, págs. 1169-1178. ISSN: 0258-8900. DOI: 10.1007/s00445-009-0292-8.
- Kazahaya, Ryunosuke et al. (2008). "Computed tomography reconstruction of SO₂ concentration distribution in the volcanic plume of Miyakejima, Japan, by airborne traverse technique using three UV spectrometers". En: *Geophysical Research Letters* 35.13, págs. 2-7. ISSN: 00948276. DOI: 10.1029/2008GL034177.
- Kern, Christoph et al. (mar. de 2006). "Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements". En: *Applied Optics* 45.9, pág. 2077. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.45.002077.
- Kern, Christoph et al. (2010). "Radiative transfer corrections for accurate spectroscopic measurements of volcanic gas emissions". En: *Bulletin of Volcanology* 72.2, págs. 233-247. ISSN: 02588900. DOI: 10.1007/s00445-009-0313-7.
- Kraus, S (2006). "DOASIS a framework design for DOAS". Tesis doct.
- Laepfle, T. et al. (ago. de 2004). "Longpath DOAS tomography on a motorway exhaust gas plume: numerical studies and application to data from the BAB II campaign". En: *Atmospheric Chemistry and Physics* 4.5, págs. 1323-1342. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-4-1323-2004.

- Lee, D. S. et al. (jun. de 1997). "Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties". En: *Atmospheric Environment* 31.12, págs. 1735-1749. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00327-5.
- Lee, Hanlim et al. (jul. de 2012). "First-time remote sensing of NO₂ vertical distributions in an urban street canyon using Topographic Target Light scattering Differential Optical Absorption Spectroscopy (ToTaL-DOAS)". En: *Atmospheric Environment* 54, págs. 519-528. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.065.
- Perner, D. y U. Platt (1979). "Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption". En: *Geophysical Research Letters* 6.12, pág. 917. ISSN: 0094-8276. DOI: 10.1029/GL006i012p00917.
- Platt, Ulrich y Dieter Perner (1980). "Direct Measurements of Atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by Differential Optical Absorption in the Near UV". En: *Journal of Geophysical Research* 85.C12, págs. 7453-7458. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/JC085iC12p07453.
- Platt, Ulrich, Dieter Perner y H. W. Pätz (1979). "Simultaneous Measurement of Atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ by Differential Optical Absorption". En: *Journal of Geophysical Research* 84.C10. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/JC084iC10p06329.
- Platt, Ulrich y Jochen Stutz (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Heidelberg: Springer Verlag, pág. 597.
- Price, Phillip N. et al. (2001). "An algorithm for real-time tomography of gas concentrations, using prior information about spatial derivatives". En: *Atmospheric Environment* 35.16, págs. 2827-2835. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00082-6.
- Pundt, Irene y Kai Uwe Mettendorf (ago. de 2005). "Multibeam long-path differential optical absorption spectroscopy instrument: a device for simultaneous measurements along multiple light paths". En: *Applied Optics* 44.23, pág. 4985. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.44.004985.
- Robert, Claude (ago. de 2007). "Simple, stable, and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths." En: *Applied optics* 46.22, págs. 5408-5418. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.46.005408.
- Rothman, L. S. et al. (2009). "The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database". En: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110.9-10, págs. 533-572. ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.013.
- Sanders, Ryan W. et al. (1988). "Ground based measurements of O₃, NO₂, OclO and BrO during the Antarctic Ozone Depletion Event". En: *Ozone in the Atmosphere, Quadrennial Ozone Symposium*. Ed. por Bjokov, D. y Fabian, P. Hampton: Deepak Publishing, págs. 65-70.
- Sanghavi, S. et al. (2003). "An efficient Mie theory implementation to investigate the influence of aerosols on radiative transfer". Tesis doct. University of Heidelberg.
- Seinfeld, John y Spyros Pandis (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2.^a ed. Wiley-Interscience. ISBN: 0471720186.

- Sioris, C. E. y W F Evans (1999). “Filling in of Fraunhofer and gas-absorption lines in sky spectra as caused by rotational Raman scattering.” En: *Applied optics* 38.12, págs. 2706-2713. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.38.002706.
- Solomon, Susan, Arthur L. Schmeltekopf y Ryan W. Sanders (jul. de 1987). “On the Interpretation of Zenith Sky Absorption Measurements”. En: *Journal of Geophysical Research* 92.D7, págs. 8311-8319. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/JD092iD07p08311.
- Stutz, Jochen y Ulrich Platt (oct. de 1996). “Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods”. En: *Applied Optics* 35.30, pág. 6041. ISSN: 0003-6935. DOI: 10.1364/AO.35.006041.
- Stutz, Jochen et al. (jun. de 2000). “UV-visible absorption cross sections of nitrous acid”. En: *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 105.D11, págs. 14585-14592. ISSN: 01480227. DOI: 10.1029/2000JD900003.
- Thalman, Ryan y Rainer Volkamer (ago. de 2013). “Temperature dependent absorption cross-sections of O₂-O₂ collision pairs between 340 and 630 nm and at atmospherically relevant pressure”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.37, pág. 15371. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/c3cp50968k.
- Vandaele, Ann C (sep. de 2002). “High-resolution Fourier transform measurement of the NO₂ visible and near-infrared absorption cross sections: Temperature and pressure effects”. En: *Journal of Geophysical Research* 107.D18, pág. 4348. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2001JD000971.
- Volkamer, Rainer et al. (abr. de 2005a). *DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air*. DOI: 10.1029/2005GL022616. URL: <http://doi.wiley.com/10.1029/2005GL022616>.
- Volkamer, Rainer et al. (mayo de 2005b). “High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges”. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172.1, págs. 35-46. ISSN: 10106030. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.11.011.
- Wagner, TF et al. (2001). “Correction of the Ring effect and I₀-effect for DOAS observations of scattered sunlight”. En: *1st DOAS Workshop, Heidelberg, Germany*. Heidelberg, págs. 13-14.
- Wagner, Thomas et al. (nov. de 2004). “MAX-DOAS O₄ measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols—Principles and information content”. En: *Journal of Geophysical Research* 109.D22, pág. D22205. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2004JD004904.
- Wagner, Thomas et al. (dic. de 2010). “A sensitivity analysis of Ring effect to aerosol properties and comparison to satellite observations”. En: *Atmospheric Measurement Techniques* 3.6, págs. 1723-1751. ISSN: 18671381. DOI: 10.5194/amt-3-1723-2010.