

Universidad Nacional de Córdoba



FCQ
Facultad de
Ciencias Químicas



Universidad
Nacional
de Córdoba



Reforma
1918 - 2018

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Físicoquímica
Grupo de Calidad de Aire y Radiación

Tesis Doctoral

CARACTERIZACIÓN DE FUENTES LOCALES Y
REGIONALES DE AEROSOLLES MEDIANTE EL
DESARROLLO DE HERRAMIENTAS
COMPUTACIONALES, USO DE DATOS SATELITALES Y
MEDICIONES DE CAMPO

BETHANIA LUZ LANZACO

Director Luis Olcese

2018

Resumen

En esta tesis se aborda el estudio de las fuentes y procesos de emisión que afectan a los aerosoles atmosféricos en la región central de Argentina, con foco particular en la ciudad de Córdoba. Los aerosoles son partículas sólidas o líquidas que se encuentran suspendidas en la atmósfera, de amplia variedad de tamaños, formas, y composición química. El interés acerca de ellos ha aumentado en gran medida en los últimos años debido a sus efectos en el cambio climático y la salud humana. En Córdoba se han reportado niveles altos de contaminación de aire y es necesario comprender los procesos y fuentes que gobiernan los niveles de aerosoles en la ciudad si se quiere desarrollar estrategias tendientes a su mitigación.

Los aerosoles son influenciados por múltiples procesos a distintas escalas geográficas, que afectan sus niveles en el ambiente en lapsos de tiempo que van desde horas a días. Por lo tanto, para contar con una visión general de dichos procesos, su estudio debe establecer un enfoque amplio para poder lidiar con las escalas mencionadas.

Para analizar los aerosoles a nivel continental se trabajó utilizando el paso óptico, propiedad que puede ser determinada remotamente y no requiere la recolección de aerosoles. Se validaron y corrigieron las mediciones satelitales de dicho parámetro mediante el desarrollo de herramientas computacionales, permitiendo obtener un mapa de carga de aerosoles en Sudamérica. Con estas herramientas se analizó la variabilidad estacional en sitios puntuales, y se identificaron los procesos que afectan los niveles de aerosoles a grandes escalas, tanto en el continente como los que llegan a la ciudad.

El análisis a nivel local se llevó a cabo mediante la recolección y análisis químico de muestras de material particulado en Córdoba. Los resultados obtenidos permitieron identificar fuentes de carácter local, con un fuerte componente antropogénico, principalmente ligado al tráfico, y fuentes de carácter regional, asociadas al transporte a medio alcance de emisiones de origen mecánico o relacionadas con incendios

Abstract

This thesis deals with the study of sources and emission processes that affect atmospheric aerosols in the central region of Argentina, with a particular focus on the city of Córdoba. Aerosols are solid or liquid particles that are suspended in the atmosphere, of a wide variety of sizes, shapes, and chemical composition. Interest in them has increased greatly in recent years due to their effect on climate change and human health. In Córdoba, high levels of air pollution have been reported and it is necessary to understand the processes that influence the levels of aerosols in the city, and their sources, in order to develop mitigation strategies.

The aerosols are affected by multiple processes at different geographic scales, which affect their ambient levels in time lapses ranging from hours to days. Therefore, to have an overview of these processes, their study should have a broad approach to deal with the aforementioned scales.

To deal with the aerosols at the continental level the aerosol optical depth was used, a property that can be determined remotely and does not require the collection of aerosols. The satellite measurements of said parameter were validated and corrected through the development of computational tools, allowing to obtain an aerosol loading map in South America. With these tools, the seasonal variability in specific sites was analyzed, and the processes that affect aerosol levels at large scales were identified, both in the continent and those arriving in the city.

The analysis at the local level was carried out through the collection and chemical analysis of particulate matter samples in Córdoba. The results obtained allowed to identify sources of local character, with a strong anthropogenic component, mainly linked to traffic, and regional sources, associated with medium-range transport of emissions of mechanical or fire-related origin.

Índice general

Resumen	III
Abstract	V
Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XIX
Abreviaturas	XXI
I Introducción y objetivos	1
1 Los aerosoles atmosféricos	3
1.1 Definición	3
1.2 La atmósfera terrestre	3
1.2.1 Estructura térmica	4
1.2.2 Características de la tropósfera	4
1.3 Modas de distribución	6
1.4 Fuentes	8
1.4.1 Emisión primaria	8
1.4.2 Procesos secundarios	10
1.5 Efectos	10
1.5.1 Cambio climático	10
1.5.2 Calidad del aire y salud	11
1.6 Estrategias de medición	13
1.6.1 Propiedades ópticas	13
1.6.2 Recolección por tamaños	15
1.6.2.1 Estándares de monitoreo	15
1.6.3 Número de partículas	16
1.7 Aerosoles en Argentina	17
1.8 Bibliografía	19
2 Objetivos e hipótesis	23
2.1 Objetivos	23

2.2	Hipótesis	24
II	Aerosoles en Sudamérica	27
3	Validación de mediciones satelitales de AOD en Sudamérica	29
3.1	Introducción y objetivos	29
3.2	Metodología	31
3.2.1	Herramientas de medición y bases de datos	31
3.2.1.1	Red de monitoreo terrestre: AERONET	31
3.2.1.2	Instrumentos satelitales: MODIS	32
3.2.2	Selección de estaciones AERONET y algoritmo de MODIS	34
3.2.3	Colocación espacio-temporal de las mediciones	36
3.3	Resultados y discusión	37
3.3.1	Arica (Arica)	37
3.3.2	Buenos Aires (CEILAP-BA)	39
3.3.3	Córdoba (Cordoba-CETT)	40
3.3.4	São Paulo (Sao_Paulo)	41
3.3.5	Estaciones influenciadas por el Amazonas (Alta Floresta, Cuia- bá, Rio Branco, Campo Grande, Santa Cruz)	42
3.4	Conclusiones parciales	43
3.5	Bibliografía	44
4	Corrección de las desviaciones en mediciones satelitales	49
4.1	Introducción y objetivos	49
4.2	Metodología	50
4.2.1	Métodos de aprendizaje automático	51
4.2.1.1	Redes Neuronales Artificiales	51
4.2.1.2	Máquinas de Vectores de Soporte	53
4.2.2	Datos de entrada	55
4.2.3	Criterio de selección del mejor modelo	56
4.3	Resultados y discusión	57
4.3.1	Correlación lineal y datos dentro del error	58
4.3.2	Cambios en la serie temporal	63
4.3.3	Corrección de valores altos en el Amazonas	64
4.4	Conclusiones parciales	65
4.5	Bibliografía	66
5	Alcance geográfico de los modelos	69
5.1	Introducción y objetivos	69
5.2	Validación de los modelos en sitios remotos	71
5.2.1	Hipótesis	71

5.2.2	Metodología	71
5.2.2.1	Obtención de AOD corregido en sitios remotos . . .	71
5.2.2.2	Evaluación del desempeño de los modelos	72
5.2.3	Resultados y discusión	73
5.2.3.1	Desempeño de los modelos en estaciones AERONET remotas	73
5.2.3.2	Presentación de un caso ejemplo de decisión: modelos entrenados en Córdoba	74
5.2.3.3	Análisis de las causas del desempeño	75
5.2.4	Modificación de la hipótesis	76
5.3	Definición de un criterio de clasificación del desempeño	76
5.3.1	Metodología	76
5.3.2	Resultados y discusión	77
5.4	Áreas de aplicabilidad	79
5.4.1	Presentación y análisis	79
5.4.1.1	Superposición de áreas	80
5.4.1.2	Sensibilidad a meteorología	82
5.4.1.3	Relación con la vegetación	84
5.4.2	Implementación para obtener AOD _C en Sudamérica	87
5.4.2.1	Corrección de AOD _M en Petrolina	87
5.4.2.2	Cambios en el mapa de AOD de Sudamérica	89
5.5	Conclusiones parciales	91
5.6	Bibliografía	92

III Aerosoles en Córdoba 95

6	Recolección y análisis químico de PM2.5	97
6.1	Introducción y objetivos	97
6.2	Metodología	99
6.2.1	Área de estudio y sitio de muestreo	99
6.2.2	Recolección de PM2.5	101
6.2.3	Análisis químico	102
6.2.3.1	Reconstrucción de la masa	104
6.2.3.2	Análisis de componentes principales	104
6.2.4	Análisis de trayectorias e incendios	105
6.3	Resultados y discusión	106
6.3.1	Diferencias meteorológicas entre La Niña (2010-2011) y El Niño (2014-2016)	106
6.3.2	Concentraciones de PM2.5	107
6.3.2.1	Comparación con la campaña anterior	107

6.3.2.2	Valores anormalmente altos	109
6.3.3	Análisis químico	110
6.3.3.1	Carbono	112
6.3.3.2	Comparación de fracción mineral y metales tóxicos con la campaña anterior	114
6.3.4	Fuentes	116
6.3.4.1	Factor 1: combustión y procesos de emisión asocia- dos a tráfico	117
6.3.4.2	Factor 2: sal de transporte de medio alcance	118
6.3.4.3	Factor 3: mineral y polvo urbano	119
6.3.4.4	Factor 4: aerosoles secundarios inorgánicos	119
6.3.4.5	Factor 5: industrial	119
6.3.4.6	Asociación con la masa total reconstruida	120
6.4	Conclusiones parciales	121
6.5	Bibliografía	123
7	Recolección y análisis químico de PM10 segregado por tamaños	129
7.1	Introducción y objetivos	129
7.2	Metodología	131
7.2.1	Recolección de material particulado	131
7.2.2	Análisis químico por SR-XRF	132
7.2.2.1	Fundamentos de SR-XRF	132
7.2.2.2	Arreglo experimental	133
7.2.2.3	Procesamiento de espectros	134
7.2.3	Análisis estadístico de la distribución	135
7.3	Resultados y discusión	136
7.3.1	Concentraciones de los elementos	136
7.3.2	Categorización de las distribuciones	138
7.3.2.1	Concentrada en la fracción cuasi ultrafina (PM0.25)	138
7.3.2.2	Distribución bimodal	140
	Concentración principal en la fracción cuasi ultrafina	140
	Concentración principal en la fracción gruesa	141
7.3.2.3	Sin categorizar	142
7.3.3	Análisis de componentes principales	142
7.3.3.1	PM2.5-10	143
7.3.3.2	PM1-2.5	144
7.3.3.3	PM0.25	144
7.3.4	Comparación de PM0.25 con otros sitios	145
7.4	Conclusiones parciales	146
7.5	Bibliografía	148

IV	Conclusiones y perspectivas	153
8	Conclusiones y perspectivas	155
8.1	Conclusiones generales	155
8.1.1	Aerosoles en Sudamérica	155
8.1.2	Aerosoles en Córdoba	159
8.1.3	Relación entre los procesos a distintas escalas	162
8.2	Perspectivas	162
8.3	Listado de publicaciones realizadas	163
8.4	Bibliografía	164

Índice de figuras

1.1	Distribución vertical de presión y temperatura. Adaptado de Barry y Chorley, (2003).	5
1.2	Distribución de número y volumen de partículas atmosféricas en sus diferentes modas. Adaptado de Seinfeld, (2006).	7
1.3	Imágenes satelitales de emisiones primarias naturales. a) Tormenta de sal proveniente de Mar Chiquita, Córdoba (Bucher y Stein, 2016). b) tormenta de polvo proveniente del Sahara (Foto: NASA)	9
1.4	Deposición de aerosoles en el sistema respiratorio, de acuerdo a su tamaño. Adaptado de ICAO Information Paper CAEP-SG/20082-IP/05.	12
1.5	Ejemplo de variación anual de AOD en Falda del Carmen, Córdoba, a distintas longitudes de onda.	14
1.6	Ubicación de las estaciones AERONET que han operado (círculos rosas) u operan actualmente (círculos verdes con línea negra) en Argentina.	17
3.1	a) Fotómetro solar y b) mapa de estaciones AERONET que han operado en algún momento desde el establecimiento de la red.	31
3.2	a) Imagen tomada por MODIS/Aqua el 4 de febrero de 2018. AOD calculado con los algoritmos DT (b) y DB (c).	33
3.3	Ubicación de las estaciones AERONET analizadas	35
3.4	Colocación espacio-temporal de mediciones terrestres y satelitales. Adaptado de Petrenko <i>et al.</i> , (2012)	37
3.5	Variación anual de AOD _M y AOD _A en Arica a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).	38
3.6	Variación anual de AOD _M y AOD _A en Buenos Aires a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).	39
3.7	Variación anual de AOD _M y AOD _A en Córdoba a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).	40
3.8	Variación anual de AOD _M y AOD _A en São Paulo a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).	41
3.9	Variación anual de AOD _M y AOD _A en Campo Grande a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).	42

3.10	Correlación entre AOD_M y AOD_A para todas las mediciones en las estaciones influenciadas por el Amazonas. Los puntos vacíos indican los valores de AOD_M menores a 1, y los llenos los mayores a 1.	43
4.1	Esquema de una neurona simple.	51
4.2	Esquema de una capa de S neuronas.	52
4.3	Esquema del día de año circular, <i>a)</i> antes y <i>b)</i> después de ser modificado.	56
4.4	Histograma de la diferencia entre AOD_A y AOD_M (<i>a)</i> Terra, y <i>b)</i> Aqua), antes y después de ser corregido por el método, para todos los datos de Sudamérica.	58
4.5	Correlación de AOD_M (en rojo) y AOD_C (en negro) con AOD_A . Se informa el método (ANN o SVR) con el cual se obtuvo AOD_C , así como las Ecuaciones lineales ajustadas. Los datos corresponden al instrumento satelital a bordo de Terra.	59
4.6	Correlación de AOD_M (en verde) y AOD_C (en negro) con AOD_A . Se informa el método con el cual se obtuvo AOD_C , así como las Ecuaciones lineales ajustadas. Los datos corresponden al instrumento satelital a bordo de Aqua.	60
4.7	R^2 y pendiente de la correlación lineal del AOD satelital con AOD_A , y fracción de datos dentro del error. Las barras sólidas representan AOD_M , y las rayadas a AOD_C	61
4.8	Porcentaje de mejora en el R^2 , pendiente, y fracción de datos dentro del error de AOD_C respecto a AOD_M	62
4.9	Serie temporal de la diferencia entre AOD_M y AOD_A , mostrando tanto los valores originales como los corregidos (AOD_C), para las estaciones de Buenos Aires y Campo Grande.	63
4.10	Correlación entre AOD_M y AOD_A para todos los datos medidos en estaciones influenciadas por el Amazonas, mayores a 1. Las líneas punteadas representan el límite del error aceptado para los datos de MODIS, mientras que las rectas de color y negras marcan el ajuste lineal de AOD_M o AOD_C , respectivamente, con AOD_A	65
5.1	Ejemplos de áreas de representatividad definidas por Hoelzemann <i>et al.</i> , (2009), para la época de quema de biomasa.	71
5.2	Esquema de variables necesarias para generar AOD_C en sitios remotos.	72
5.3	Evaluación del desempeño de AOD_C en relación a AOD_M al implementar modelos en estaciones distintas a donde fueron entrenados. Los símbolos llenos corresponden a las mediciones del satélite Terra, y los vacíos a los de Aqua.	74
5.4	Detalle del cambio en los parámetros evaluados al implementar el modelo entrenado en Córdoba, con datos de Aqua, a estaciones remotas.	75

5.5	Ejemplos de variables probadas para definir el criterio de exclusión de las áreas de aplicabilidad. El área sombreada representa la zona donde se cumplen las condiciones señaladas.	78
5.6	Áreas de aplicabilidad (en gris) para los modelos entrenados en los distintos sitios AERONET (círculos azules) con datos del satélite Terra. Los triángulos rojos y verdes marcan los sitios donde la implementación del modelo empeoró y mejoró los resultados de MODIS, respectivamente. En los sitios marcados con rombos negros no hubo cambios significativos.	80
5.7	Áreas de aplicabilidad (en gris) para los modelos entrenados en los distintos sitios AERONET (círculos azules) con datos del satélite Aqua. Los triángulos rojos y verdes marcan los sitios donde la implementación del modelo empeoró y mejoró los resultados de MODIS, respectivamente. En los sitios marcados con rombos negros no hubo cambios significativos.	81
5.8	a) Mapa mostrando el número de modelos que pueden ser usados en un dado punto. Los círculos representan las estaciones donde fueron entrenados los modelos. b) Histograma de la desviación estándar de AOD_C obtenido mediante distintos modelos para una misma coordenada espaciotemporal.	82
5.9	Histograma de la diferencia entre AOD_C obtenido con meteorología local o meteorología remota. El R^2 , pendiente, y fracción de datos dentro del error se refieren a la comparación de cada uno con AOD_A . El área sombreada en gris señala los casos en los que se obtuvo un mejor valor con la meteorología remota que con la local.	83
5.10	Áreas de aplicabilidad de Alta Floresta (negro), Santa Cruz (rojo), y Córdoba (azul).	85
5.11	a) Valores de EVI en Sudamérica entre 2002 y 2014, y su coincidencia con las áreas de aplicabilidad de b) Santa Cruz, c) Córdoba, y d) Alta Floresta.	86
5.12	Variación anual de AOD_M y AOD_A en Petrolina a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).	87
5.13	Gráfico de cajas de AOD_M , AOD_C , y AOD_A en la estación de Petrolina en el período 2004-2014. El intervalo comprendido entre los extremos de las barras representa al 99 % de los datos.	88
5.14	a) Promedio mensual de AOD_M (Aqua) en septiembre de 2007. b) Diferencia de los promedios mensuales ($AOD_C - AOD_M$) para el mismo período. Las áreas negras representan las zonas donde la diferencia es menor a la sensibilidad de MODIS. c) y d) presentan los gráficos equivalentes para julio de 2007.	89
5.15	Histograma de los valores históricos de AOD_M (Aqua), y AOD_C obtenidos en función de ellos.	90

6.1	Promedios mensuales de variables meteorológicas en los años 2014-2016.	100
6.2	Mapa de la ciudad de Córdoba, indicando el sitio de monitoreo y la ubicación de las industrias más importantes que se encuentran en las cercanías de la ciudad.	100
6.3	a) Bomba de aire e impactador cerrado. b) Esquema de los componentes del impactador.	101
6.4	Esquema de división del filtro con la muestra de PM2.5 para los diversos análisis químicos realizados.	102
6.5	Rosa de vientos para los meses en los que se recolectó PM2.5 bajo la influencia de La Niña (2010-2011) y de El Niño (2014-2016).	106
6.6	Concentración de PM2.5 (24 h) en la ciudad de Córdoba entre 2014 y 2016. La línea de puntos representa el valor máximo recomendado por la OMS.	108
6.7	Promedios mensuales y desviación estándar de PM2.5.	108
6.8	Imagen satelital tomada por el instrumento MODIS el 4 de septiembre de 2011.	109
6.9	Trayectorias de HYSPLIT (líneas amarillas) e incendios (puntos rojos) ocurridos el 19 de agosto de 2014.	110
6.10	Correlación lineal entre concentración de carbono total (EC+OC) y PM2.5.	113
6.11	Correlación lineal entre la relación OC/EC y PM2.5.	113
6.12	Promedio y desviación estándar de elementos medido en PM2.5 en las campañas bajo la influencia de El Niño y La Niña.	114
6.13	Contribución de distintos componentes a la masa total de PM2.5.	120
7.1	Impactador en cascada Sioutas a) cerrado y c) abierto. b) Filtro con material particulado depositado en forma de línea.	131
7.2	Esquema de un sincrotrón (©EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil).	133
7.3	Espectros del estándar a 10 keV. a) Sin ajuste. b) Ajustado, y con picos asignados.	135
7.4	Concentraciones promedio de los elementos en función del tamaño de cada fracción. En el eje x se señala únicamente el límite superior de diámetro de cada fracción.	137
7.5	Distribuciones encontradas en los distintos elementos, los distintos colores señalan las fracciones significativamente diferentes entre sí. El diámetro indicado en el gráfico corresponde al límite superior de cada fracción. a) Concentrada en PM0.25 (ej. S). b) Bimodal, con máximo principal en el PM0.25 (ej. Si). c) Bimodal, con máximo principal en la fracción gruesa (ej. Fe).	138

7.6	Contribución de distintas fracciones al PM1 para los elementos cuya masa se encuentra concentrada en el PM0.25.	139
7.7	Contribución de distintas fracciones al PM10 para los elementos que presentaron distribución bimodal.	140

Índice de tablas

3.1	Valores promedio de AOD a 500 nm en distintas estaciones AERONET.	32
3.2	Características de las estaciones AERONET analizadas.	36
4.1	Variables adicionales a AOD _M requeridas por el mejor modelo elegido, en cada sitio y para ambos satélites, Terra (T) y Aqua (A).	57
5.1	AOD _M máximo y tamaño de las áreas de aplicabilidad para cada modelo, señalado en función de la estación y satélite con el que fueron entrenados.	81
5.2	Parámetros descriptivos de los valores de EVI dentro del área de aplicabilidad de cada modelo.	85
6.1	Promedio, desviación estándar, valor mínimo, mediana, y valor máximo de las especies químicas determinadas en la muestras de PM2.5 de la campaña 2014-2016.	111
6.2	Valores promedio y desviación estándar (entre paréntesis) de iones inorgánicos solubles en agua y carbono en otras ciudades de Sudamérica. Debajo de la referencia, en cursiva, se señala el período de medición. .	115
6.3	Factores obtenidos mediante PCA para PM2.5. En negrita se indican las especies determinantes de cada factor.	117
7.1	Concentraciones de los elementos determinados para cada fracción. Los datos presentados son: promedio ± desviación estándar, y valores <i>mínimo máximo</i>	136
7.2	Resultados de aplicar PCA en fracciones seleccionadas, eligiendo los elementos de acuerdo a su distribución. Los valores en negrita indican los elementos marcadores de cada factor.	143
7.3	Concentración (ng m ⁻³) de ciertos elementos en el PM0.25, en distintas ciudades.	146

Abreviaturas

AERONET *AErosol RObotic NETwork*. 17, 29–32, 34–41, 43, 44, 49, 50, 56, 58–60, 62–65, 69–71, 73, 75–77, 79–81, 83, 87–92, 155–158, 163

ANN *Artificial Neural Networks*. 50–52, 56, 57, 59, 66

AOD_A AOD medido por la red de monitoreo terrestre AERONET. 37–43, 58–66, 70–75, 77–79, 82, 83, 87, 88

AOD_C AOD medido por el instrumento satelital MODIS y corregido mediante los modelos presentados en esta tesis. 57–63, 65, 70–74, 79, 81–84, 87–91

AOD_M AOD medido por el instrumento satelital MODIS. 37–44, 50, 55–63, 65, 66, 70–82, 87–91, 163

AOD *Aerosol Optical Depth*. 13, 14, 24, 25, 29–38, 40–44, 49, 57, 63–66, 69–71, 73–77, 79, 80, 82, 84, 87–92, 155–159, 162, 163

DB *Deep Blue*. 33–35, 38–40

DT *Dark Target*. 33–35, 38–41

EC Carbono Elemental. 98, 103, 104, 111–118

EVI *Enhanced Vegetation Index*. 84–86, 91

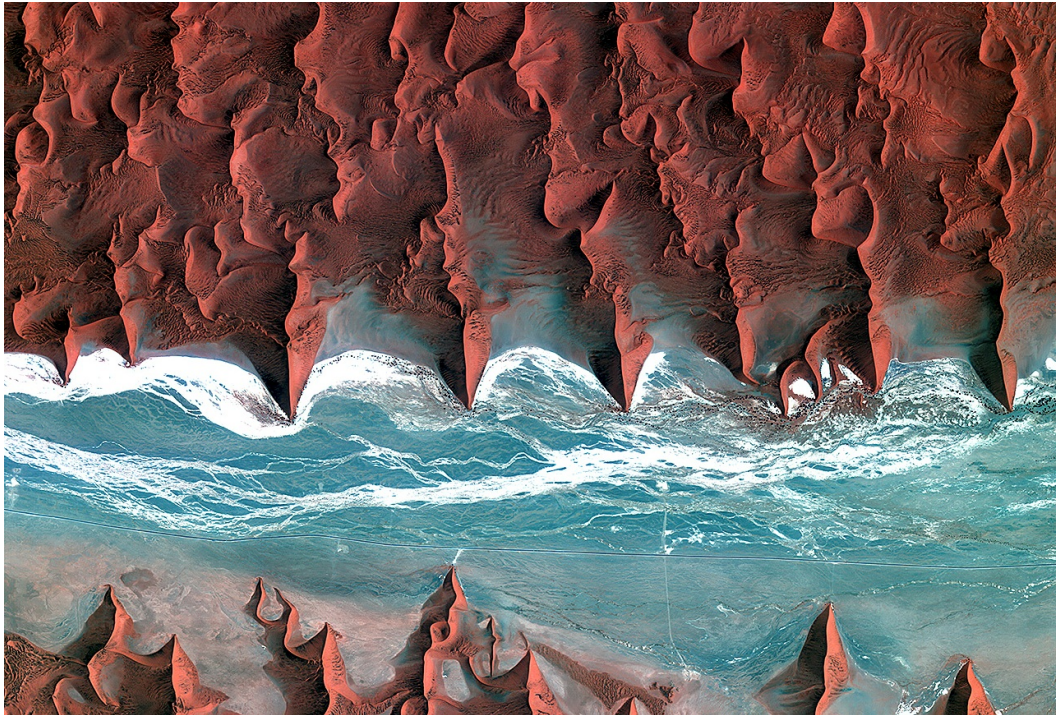
GDAS *Global Data Assimilation System*. 82, 106

HPLC Cromatografía Líquida de Alta Resolución. 103

- HYSPLIT** *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*. 105, 109, 110, 162
- ICP-AES** Espectroscopía de Emisión Atómica Acoplada a Plasma. 102, 103
- ICP-MS** Espectrometría de Masas Acoplada a Plasma. 102, 103
- LNLS** Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón. 133
- LOA-PHOTONS** *Laboratoire d'Optique Atmosphérique - PHOtométrie pour le Traitement Opérationnel de Normalisation Satellitaire*. 31
- MCA** Analizador Multicanal. 133
- MODIS** *Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer*. 29–41, 43, 44, 49, 57–66, 69–82, 84, 85, 87–92, 105, 109, 155–159, 163
- NASA** *National Aeronautics and Space Administration*. 29, 31
- NOAA** Administración Nacional de Océanos y Atmósferas. 105
- OC** Carbono Orgánico. 97, 98, 103, 104, 111–118
- OM** Materia Orgánica. 104
- OMS** Organización Mundial de la Salud. 107, 108, 121, 159, 160
- PCA** Análisis de Componentes Principales. 104, 105, 116, 117, 120, 122, 135, 142–144, 160, 161
- PM** Material Particulado. 98
- PM0.25** Material Particulado menor a 0,25 μm . 129–131, 134, 135, 138–142, 144–147, 160, 161
- PM0.25-0.5** Material Particulado entre 0,25 μm y 0,5 μm . 130, 131, 139

- PM0.5-1** Material Particulado entre 0,5 μm y 1 μm . 130, 131, 139
- PM1** Material Particulado menor a 1 μm . 129, 130, 132, 134, 136, 138–140, 142, 144, 146, 148, 150
- PM1-2.5** Material Particulado entre 1 μm y 2,5 μm . 130, 131, 139, 142
- PM10** Material Particulado menor a 10 μm . 15, 18, 19, 98, 129, 130, 139, 140, 146, 148, 159–161, 163
- PM2.5** Material Particulado menor a 2,5 μm . 15, 16, 18, 19, 97–99, 101, 102, 104–114, 116–118, 120–122, 129, 130, 133, 143, 148, 159–163
- PM2.5-10** Material Particulado entre 2,5 μm y 10 μm . 130, 131, 139, 142, 144, 147
- READY** *Real-Time Environmental Applications and Display System*. 105
- SR-XRF** Fluorescencia de Rayos X estimulada con Radiación Síncrotron. 130, 132, 133, 147
- SVM** *Support Vector Machines*. 50, 53, 56
- SVR** *Support Vector Regression*. 53, 54, 57, 59, 66
- UFP** *Ultrafine Particles*. 16
- XRF** Fluorescencia de Rayos X. 132, 133

Introducción y objetivos



Desierto del Namib, Namibia. Foto: ESA

” *But I’ve never seen the Icarus story as a lesson about the limitations of humans. I see it as a lesson about the limitations of wax as an adhesive.*

— Randall Munroe

LOS AEROSOLÉS ATMOSFÉRICOS

En este capítulo se brinda una introducción al objeto de estudio: los aerosoles, en su contexto, la atmósfera terrestre. Se presentan brevemente las herramientas y variables a través de las cuales se los observa y analiza. Se mencionan sus fuentes y sumideros, así como sus efectos más relevantes sobre el sistema tierra-atmósfera y la salud humana. Para finalizar, una vez brindado un panorama general acerca de los aerosoles, se presentan los objetivos de la tesis y las estrategias de abordaje a los mismos.

1.1 Definición

La definición de material particulado atmosférico, o simplemente aerosoles, abarca a cualquier sustancia, exceptuando el agua pura, que exista como un líquido o sólido en la atmósfera bajo condiciones normales de presión y temperatura, y que tenga tamaño microscópico o sub-microscópico (Seinfeld, 1986).

Esta definición es sumamente amplia, ya que incluye a partículas de origen tanto natural como antropogénico, de tamaños que varían hasta seis órdenes de magnitud y de diversas morfologías, en cuya composición química se encuentran representados la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Estas características conducen a que los aerosoles sean únicos en su complejidad entre los componentes atmosféricos, y es por esto que su estudio debe ser abordado desde distintos enfoques si se quiere obtener un panorama general de su comportamiento y evolución a distintas escalas espaciales y temporales.

1.2 La atmósfera terrestre

No se puede entrar en detalle acerca de los aerosoles atmosféricos sin una breve introducción al entorno en el que se encuentran presentes: la atmósfera terrestre. Ya

que los procesos que ocurren en ella tienen un impacto directo sobre la dinámica de los aerosoles, no se los puede tratar por separado.

Se entiende por atmósfera terrestre a la capa gaseosa que rodea la superficie de la Tierra. Su composición es heterogénea, siendo ésta mayoritariamente gaseosa, y en menor proporción componentes sólidos y líquidos, como los aerosoles. Dado que se trata de un fluido, en ella se producen un amplio espectro de circulaciones, que abarcan desde los pocos metros hasta escalas planetarias. Estas circulaciones, empujadas por la transferencia de energía y el equilibrio térmico, dan lugar a reorganizaciones de la masa, influenciando la distribución de los distintos componentes atmosféricos, y los diversos procesos químicos y radiativos que tienen lugar en ella (Salby, 2012).

1.2.1 Estructura térmica

Si se considera la variación de la temperatura a medida que incrementa la altitud, la atmósfera puede ser dividida en capas horizontales, diferenciadas por los puntos de inflexión en los cambios de temperatura (Fig. 1.1). Esta ilustración es genérica, ya que en la realidad se encuentra que la altura de las distintas capas cambia tanto geográfica como temporalmente. El perfil de temperatura está determinado principalmente por la absorción de radiación solar, y la disminución de densidad con la altura (Barry y Chorley, 2003).

La primera capa, en contacto con la corteza terrestre, es la tropósfera. En ella se observa que la temperatura decrece con la altitud, dado que el aire se calienta principalmente por transferencia de calor desde la superficie terrestre. Esta tendencia se ve revertida al ingresar en la estratósfera, donde se encuentra la gran mayoría de ozono atmosférico, y el aumento de temperatura se asocia con la absorción de radiación ultravioleta por parte del ozono. Al aumentar la temperatura con la altitud, esta capa se caracteriza por encontrarse estratificada, y presentar poco mezclado vertical. La temperatura vuelve a descender nuevamente en lo que se denomina la mesósfera, y luego aumenta en la termósfera debido a la absorción de radiación ultravioleta por parte del oxígeno atómico y molecular. Por encima de los 100 km de altitud ocurre la ionización de átomos de oxígeno y moléculas de nitrógeno.

1.2.2 Características de la tropósfera

El objeto de estudio de esta tesis son los aerosoles troposféricos, por lo que sus concentraciones e identidad química se ven afectados por los diversos procesos

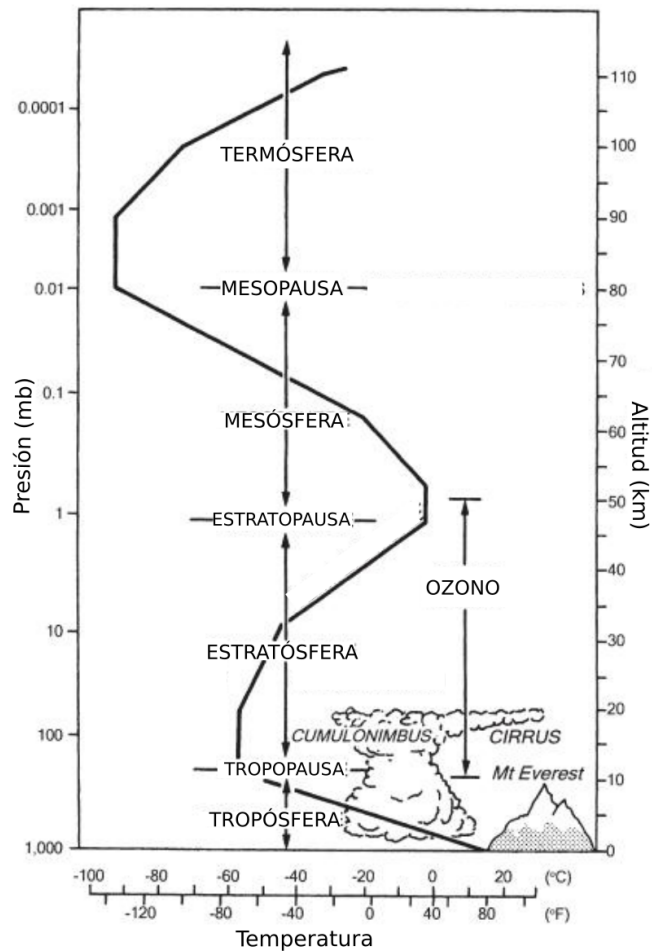


Figura 1.1: Distribución vertical de presión y temperatura. Adaptado de Barry y Chorley, (2003).

físicos y químicos que ocurren en la tropósfera. Por este motivo, en esta sección se discuten algunas características de esta capa atmosférica con más detalle.

Como se mencionó anteriormente, en la tropósfera la temperatura decrece con la altitud. Esto da lugar al ascenso de aire caliente y descenso de aire frío, produciendo el mezclado vertical y los fenómenos turbulentos que se producen normalmente en esta sección de la atmósfera.

Es la capa de la atmósfera de mayor densidad. El aire troposférico se encuentra mayoritariamente constituido por N_2 , O_2 , y en menor proporción Ar. La mayor parte del H_2O atmosférica se encuentra en la tropósfera, dando lugar a múltiples fenómenos meteorológicos. En esta capa se encuentran la mayoría de los gases con efecto invernadero, como CO_2 , CH_4 , N_2O , etc. También hay abundancia de radicales en fase gaseosa, que actúan atacando moléculas más estables e iniciando una larga

cadena de procesos químicos. Por último, los aerosoles se encuentran también principalmente concentrados en esta capa, actuando como núcleos de condensación de nubes y proveyendo superficies para que ocurran reacciones heterogéneas, entre otras interacciones.

Al estar en contacto con la corteza terrestre, sus componentes se ven constantemente en interacción e intercambio con la vegetación, océanos, y organismos biológicos, viéndose afectados por múltiples procesos químicos y físicos que pueden actuar como fuentes o sumideros. La capa de aire que se encuentra en contacto e interacción con la superficie terrestre suele denominarse capa límite, y constituye en sí misma una subcapa de altura variable (entre 600 m y 2 km) dentro de la tropósfera.

1.3 Modas de distribución

Como se mencionó en la Sección 1.1, el diámetro de los aerosoles puede variar hasta seis órdenes de magnitud. Vale aclarar que los aerosoles no son partículas esféricas, sino que se encuentran en gran variedad de formas y tamaños, siendo muchos irregulares. Por lo cual, cuando se habla de “diámetro” se está haciendo referencia al diámetro aerodinámico de los aerosoles. Se entiende por diámetro aerodinámico al diámetro de una esfera de densidad 1 g cm^{-3} que tiene la misma velocidad de deposición que la partícula de interés.

Según su diámetro, los aerosoles atmosféricos ambientales se encuentran distribuidos con mayor frecuencia en ciertos rangos, definiendo cuatro modas: gruesa, de acumulación, Aitken, y de nucleación (Fig. 1.2). El volumen de partículas (y por lo tanto la masa) se encuentra dominado por las modas de acumulación y gruesa, mientras que el número lo está por las modas Aitken y de nucleación. Éstas modas aparecen como resultado de las distintas fuentes de emisión directa, formación en la atmósfera, y la variedad de los procesos subsecuentes que los afectan una vez formados o emitidos.

En la moda gruesa es característico encontrar aerosoles generados por procesos mecánicos, como el viento y la erosión. Estos aerosoles son generalmente de origen natural, emitidos directamente a la atmósfera. Al ser mayores a $1 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, el mecanismo principal por el cual son removidos de la atmósfera es la sedimentación, y su tiempo de residencia suele ser del orden de horas.

La moda de acumulación abarca las partículas con diámetros entre $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente, y $2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Las fuentes de partículas en esta moda son diversas, incluyendo

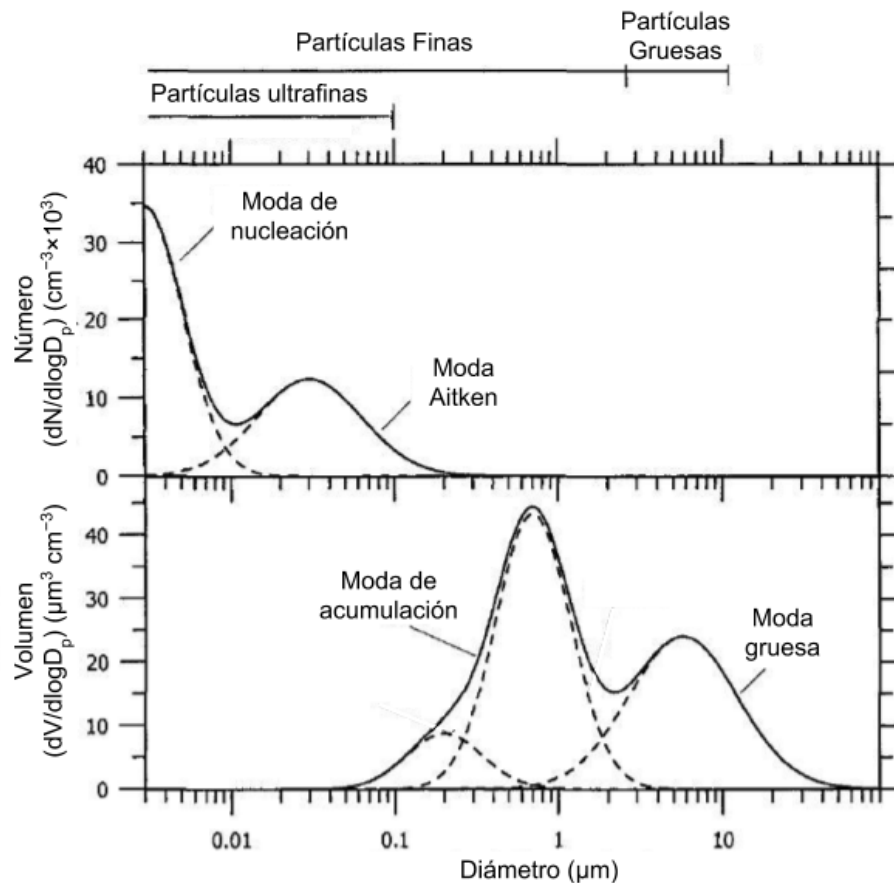


Figura 1.2: Distribución de número y volumen de partículas atmosféricas en sus diferentes modas. Adaptado de Seinfeld, (2006).

procesos primarios y secundarios (Sección 1.4). La remoción ocurre generalmente mediante deposición húmeda, es decir, por efecto de precipitaciones. Los mecanismos de remoción son menos eficientes en esta moda que en la gruesa, causando que el tiempo de residencia de estas partículas en la atmósfera sea del orden de días a semanas (Seinfeld, 2006).

La moda de nucleación puede estar o no presente de acuerdo a las condiciones atmosféricas, y cuando aparece se encuentra constituida por aerosoles nuevos generados por condensación de gases ya presentes en la atmósfera, o por nucleación de otras especies atmosféricas. Por otro lado, la mayoría de las partículas en la moda Aitken comienzan como partículas emitidas directamente a la atmósfera, pero luego el material ya presente en la atmósfera se condensa sobre ellas a medida que son transportadas. Las partículas de ambas modas no suelen ser removidas directamente, sino que crecen mediante distintos procesos hasta alcanzar tamaños mayores a $0,1 \mu m$, pasando a formar parte de la moda de acumulación, donde son removidas por deposición húmeda (Seinfeld, 2006).

Además, para los análisis de calidad ambiental generalmente se marca un punto de corte alrededor de $2,5 \mu\text{m}$ de diámetro, llamando partículas gruesas a las mayores, y partículas finas a las menores. Las partículas finas incluyen a las modas de acumulación, Aitken y nucleación. Esta distinción entre gruesas y finas se realiza porque se originan, transforman, y son removidas de la atmósfera mediante procesos completamente diferentes, con poca o nula interacción entre sí. Por lo tanto, requieren distintas estrategias de control, ya que no sólo los procesos que las afectan son prácticamente independientes, si no que además difieren significativamente en la forma en la que se depositan en el sistema respiratorio al ser inhaladas (Seinfeld, 2006). Vale mencionar que, para algunos autores, las partículas finas son aquellas con diámetro menor a $2,5 \mu\text{m}$, mientras que las gruesas incluyen a todas las mayores a $1 \mu\text{m}$, encontrándose una región de solapamiento (de $1 \mu\text{m}$ a $2,5 \mu\text{m}$) entre las dos categorías.

1.4 Fuentes

Las fuentes de aerosoles son sumamente diversas, pero es posible hacer una distinción en dos grandes categorías: fuentes primarias y procesos secundarios. Las fuentes primarias son aquellas que emiten aerosoles directamente a la atmósfera. Los procesos secundarios son aquellos en los que se generan o modifican aerosoles a partir de especies preexistentes en la atmósfera.

1.4.1 Emisión primaria

Los procesos que emiten material particulado a la atmósfera son, a su vez, muy variados. Existen diversas formas de categorizar los distintos tipos de fuentes, pero aquí se presenta una distinción general entre naturales y antropogénicas.

Entre los aerosoles primarios naturales se pueden mencionar los minerales, marinos, volcánicos, biogénicos, y de quema de biomasa.

Los aerosoles minerales, o polvo mineral, se producen debido a la fricción del viento con superficies continentales, que puede desprender partículas del suelo y suspenderlas en la atmósfera. Este proceso es particularmente importante en regiones áridas o semiáridas, donde el viento no es ralentizado por la vegetación, y es particularmente dependiente de las condiciones meteorológicas (Boucher, 2015). Un proceso semejante da lugar a los aerosoles marinos, pero debido a la fricción del viento con el agua de los mares y océanos. Partículas de agua salada son expulsadas a la

atmósfera mediante la acción del viento y el oleaje, dando lugar a aerosoles compuestos principalmente de sal marina, con distintas proporciones de agua (Boucher, 2015). Los aerosoles marinos y los minerales representan el porcentaje predominante de aerosoles de origen natural (Fig. 1.3). Los aerosoles de origen volcánicos son aquellos eyectados durante las erupciones volcánicas, compuestos principalmente de ceniza. Pueden viajar desde cientos a miles de kilómetros desde el lugar donde ocurrió la erupción, pero tienden a depositarse rápidamente (Boucher, 2015).

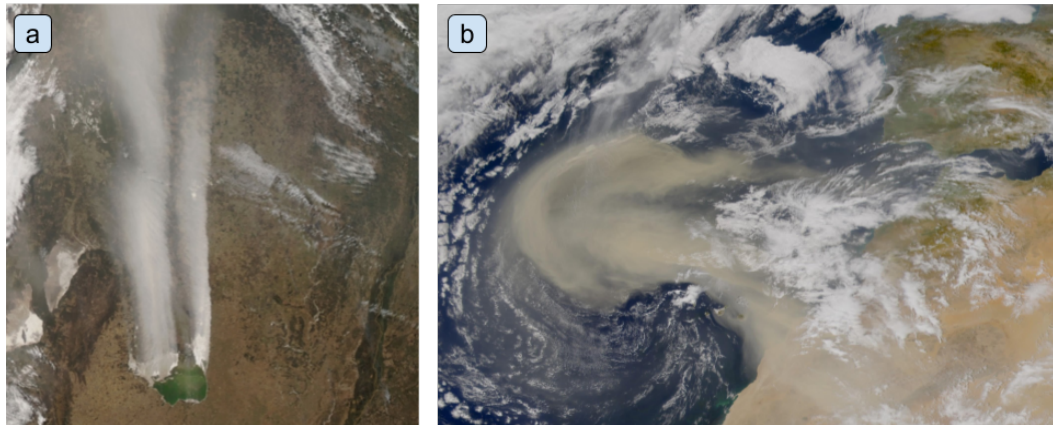


Figura 1.3: Imágenes satelitales de emisiones primarias naturales. a) Tormenta de sal proveniente de Mar Chiquita, Córdoba (Bucher y Stein, 2016). b) tormenta de polvo proveniente del Sahara (Foto: NASA)

Entre los aerosoles biogénicos emitidos primariamente se incluyen restos de insectos y plantas, esporas, bacterias y virus, que una vez emitidos a la atmósfera pueden ser transportados largas distancias por acción del viento. La quema de biomasa puede considerarse un proceso tanto natural como antropogénico, y genera aerosoles que se desprenden de la combustión incompleta de la materia orgánica (Boucher, 2015).

Respecto a los aerosoles primarios antropogénicos, en su mayor parte son emitidos mecánicamente, y mediante la quema de combustibles fósiles. En el caso de los emitidos mecánicamente, estos pueden ser debido a actividades industriales y desgaste de caminos pavimentados, potenciado por la acción del viento y manipulación de materiales, así como el desgaste de pastillas de frenos, neumáticos, y embragues por parte de los vehículos rodados. La quema de combustibles fósiles ocurre tanto en los diversos tipos de vehículos como en las distintas actividades industriales, y las partículas que se emiten suelen ser parte de la moda fina (Seinfeld, 2006). Un tipo importante de partículas formadas de esta forma es el hollín, que se emite inicialmente a altas concentraciones y tiene un tamaño entre 0,005 y 0,020 μm , pero coagula rápidamente para formar agregados fractales (Raes *et al.*, 2000).

1.4.2 Procesos secundarios

Como se mencionó en la Sección 1.4, los procesos secundarios son aquellos que generan aerosoles a partir de componentes preexistentes en la atmósfera, o modifican los aerosoles emitidos primariamente. Las sustancias, distintas a aerosoles, que participan en estos procesos son gases de baja presión de vapor, que pueden tener origen tanto antropogénico como natural. Entre los naturales pueden mencionarse el SO_2 volcánico, terpenos, o sulfito de dimetilo. Los antropogénicos, más importantes que los naturales, incluyen al SO_2 , los compuestos orgánicos volátiles, NH_3 y óxidos de nitrógeno (Boucher, 2015). Una vez emitidos o generados, los aerosoles pueden cambiar su tamaño o composición mediante la condensación o evaporación de gases, coagulación con otras partículas, reacciones químicas, o activación en presencia de agua para formar niebla o nubes (Seinfeld, 2006).

El único proceso secundario que no involucra un aerosol preexistente es la nucleación homogénea de gases. Esto ocurre cuando la concentración de un dado compuesto en el aire excede su presión de vapor. Si bien el proceso de nucleación es complejo, y no se conocen en detalle sus mecanismos, observaciones indican que éste aumenta fuertemente con el incremento en la concentración de H_2SO_4 y la humedad relativa ambiente, ya que estas son las principales moléculas involucradas directamente en los procesos de nucleación (Raes *et al.*, 2000). Las concentraciones de NH_3 y compuestos orgánicos volátiles puede incrementar en varios órdenes de magnitud este proceso (Kirkby *et al.*, 2011). Por otro lado, la nucleación heterogénea ocurre mediante la condensación de gases sobre la superficie de un aerosol preexistente.

Una vez que la nucleación ocurre, las partículas pueden crecer mediante colisión o coalescencia entre ellas (coagulación). Para que las partículas alcancen un tamaño de $0,1 \mu\text{m}$, estos procesos pueden demorar de días a semanas en ambientes no contaminados, pero en ambientes contaminados, de tipo urbano, este proceso puede ocurrir dentro del mismo día (Raes *et al.*, 2000).

1.5 Efectos

1.5.1 Cambio climático

Los aerosoles afectan el clima a través de su interacción con la radiación solar, mediante su absorción y dispersión, modificando el balance radiativo de la Tierra. La dispersión de radiación por parte de los aerosoles conduce a una mayor reflectividad

del planeta, contribuyendo a enfriar el clima. Por otro lado, la absorción de radiación tiene el efecto opuesto, calentando el sistema Tierra-Atmósfera. El balance entre los efectos de enfriamiento y calentamiento depende de las propiedades de los aerosoles y de las condiciones ambientales. Muchos estudios han cuantificado su efecto a nivel local utilizando mediciones puntuales, pero para analizar su impacto global son necesarios satélites y modelos (Boucher *et al.*, 2013).

Otra forma en la que afectan, indirectamente, al clima es mediante su interacción con el agua atmosférica, ya que sirven como núcleos de condensación de hielo y nubes. Cuando las nubes están influenciadas por la presencia de aerosoles, tienden a tener mayor cantidad y menor tamaño de gotas, provocando que reflejen en mayor proporción la radiación solar. Existen además gran variedad de otros mecanismos mediante los cuales los aerosoles afectan a los cambios de fase entre agua líquida y sólida, así como a las precipitaciones (Boucher *et al.*, 2013).

En conjunto, estudios basados en modelos climáticos y observaciones concluyen que el efecto neto de los aerosoles es el de enfriar el planeta. Sin embargo, debido a su distribución irregular en la atmósfera, pueden calentarla o enfriarla en forma irregular, conduciendo a cambios en el clima, y afectando a su vez el patrón de precipitaciones terrestre. Estas características, sumadas a su gran variabilidad de composición, distribución y tamaño, conducen a que la incerteza asociada al rol que cumplen las nubes y aerosoles en el balance radiativo de la Tierra sea la mayor de todas, por lo que resulta necesario reducirla para poder encarar políticas eficientes de adaptación y mitigación al cambio climático (Boucher *et al.*, 2013).

1.5.2 Calidad del aire y salud

Los contaminantes atmosféricos penetran en el organismo a través del sistema respiratorio. Los aerosoles, por ser partículas sólidas o líquidas, pueden depositarse a distintas profundidades del sistema respiratorio, y su nivel de penetración incrementa a medida que disminuye su tamaño (Fig. 1.4). Existen tres grandes áreas en las cuales la deposición de aerosoles puede ocurrir: la cabeza (nariz, boca), las vías respiratorias, y los pulmones (Seinfeld, 2006). Solo las partículas de la moda fina alcanzan los pulmones, mientras que las de la moda gruesa suelen penetrar hasta la tráquea. Las partículas con diámetro mayor a 10 μm son rechazadas en forma efectiva por los distintos mecanismos de remoción que ocurren en la nariz y tráquea, y que son la primera barrera de defensa frente a estos contaminantes.

Los efectos adversos de los aerosoles a la salud abarcan principalmente al sistema respiratorio y cardiovascular, siendo los niños y ancianos los grupos más sensibles a su

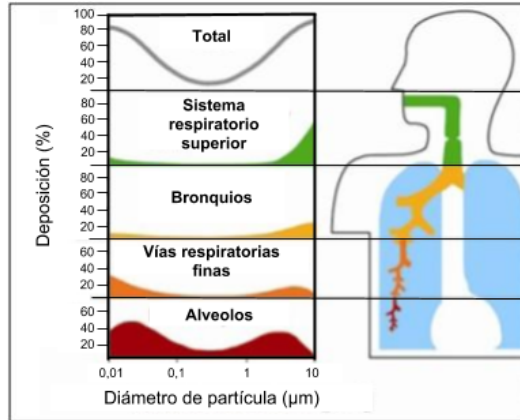


Figura 1.4: Deposición de aerosoles en el sistema respiratorio, de acuerdo a su tamaño. Adaptado de ICAO Information Paper CAEP-SG/20082-IP/05.

impacto. Estos efectos se observan tanto en la exposición aguda a corto plazo como en la exposición crónica, siendo esta última la más grave. En general, diversos estudios muestran una asociación positiva entre el material particulado y la mortalidad en numerosas ciudades, incluyendo enfermedades cardiovasculares y cáncer de pulmón. Por otro lado, también se ha encontrado que los aerosoles afectan adversamente a los niños con asma e incrementa la admisión en hospitales por enfermedades cardiovasculares y respiratorias (WHO, 2006).

No existe evidencia de un nivel “seguro” de material particulado ambiente, o de un umbral a partir del cual no ocurran los efectos adversos, ya que estos se han observado incluso a valores levemente superiores a aquellos de ambientes no contaminados (WHO, 2006). En la actualidad, tampoco se ha podido encontrar una asociación clara entre la composición química o las fuentes del material particulado y sus efectos, ya que resulta muy difícil efectuar estudios epidemiológicos de los componentes del material particulado en forma aislada. Sin embargo, sí existe evidencia de la peligrosidad de los aerosoles generados por combustión en fuentes tanto móviles como estacionarias (WHO, 2006). Hay algunos elementos componentes de los aerosoles que sí cuentan con niveles máximos recomendados, dado que ha existido la posibilidad de aislar sus efectos gracias al estudio de la exposición a fuentes puntuales de ellos. Entre ellos pueden mencionarse el Cd, Pb, Mn, Hg y V. Por otro lado, hay componentes que se han identificado claramente como carcinógenos (compuestos de Ni, As, Cr⁶⁺), pero que no cuentan con niveles guía para su control.

1.6 Estrategias de medición

Como se describió en las secciones anteriores, los aerosoles presentan gran variabilidad de fuentes, tamaños, masa, número, formas de interacción con la radiación, etc. Una medición ideal de aerosoles sería continua en el tiempo y rango de tamaños, debería incluir características físicas y químicas, y su interacción con la radiación. Sin embargo, el número de partículas puede ascender a 10^8 cm^{-3} haciendo imposible una medición de este tipo en la realidad. Además, tanto la variabilidad en el tiempo como los distintos tamaños de aerosoles no pueden ser medidos en forma continua, por lo que es necesario realizar algún tipo de fraccionamiento de estas características, e integrar las variables medidas (número, masa, composición, etc.) en la unidad de tamaño o tiempo elegida.

Existen diversas estrategias de observación de los aerosoles, que han ido apareciendo como respuesta a la necesidad de analizar sus efectos e interacción con los distintos componentes de la atmósfera, la radiación, el cuerpo humano, etc. En las siguientes secciones se describirán algunas de ellas, elegidas por su relevancia a este trabajo.

1.6.1 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas describen las distintas formas en que los aerosoles interactúan con la radiación, y son el punto de partida para analizar su efecto sobre el cambio climático y las reacciones fotoquímicas que ocurren en la atmósfera. Las propiedades ópticas de la columna total de aerosoles a un dado tiempo pueden medirse directamente en la atmósfera, considerándose columna total como todos los aerosoles por encima de un área especificada. Gracias a los instrumentos satelitales, estas mediciones pueden hacerse a escala global.

Las propiedades ópticas más utilizadas son el paso óptico (AOD, *Aerosol Optical Depth*), el albedo de dispersión simple, el coeficiente de Ångström, y el factor de asimetría. El AOD mide la extinción total de la radiación en una integración de la columna vertical atmosférica, representando la suma de los efectos de dispersión y absorción de la radiación por parte de los aerosoles (Boucher, 2015). Varía con la composición química, concentración y distribución de tamaños de los aerosoles, y se usa como un indicador de la carga total de aerosoles en la atmósfera. El AOD depende de la longitud de onda incidente (Fig. 1.5), pudiendo calcularse el paso óptico total de la atmósfera mediante la Ecuación 1.1 (Bodhaine *et al.*, 1999), donde $I(\lambda)$ es el flujo de radiación que llega a la superficie a la longitud de onda λ , $I_0(\lambda)$ es el flujo de radiación extraterrestre, θ es el ángulo cenital del sol, y $\tau(\lambda)$ es el

paso óptico total de la atmósfera. Luego puede despejarse el AOD debido a que $\tau(\lambda)$ puede expresarse como una sumatoria, considerando las contribuciones de los aerosoles, gases, y dispersión de Rayleigh.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[\frac{-\tau(\lambda)}{\cos \theta} \right] \quad (1.1)$$

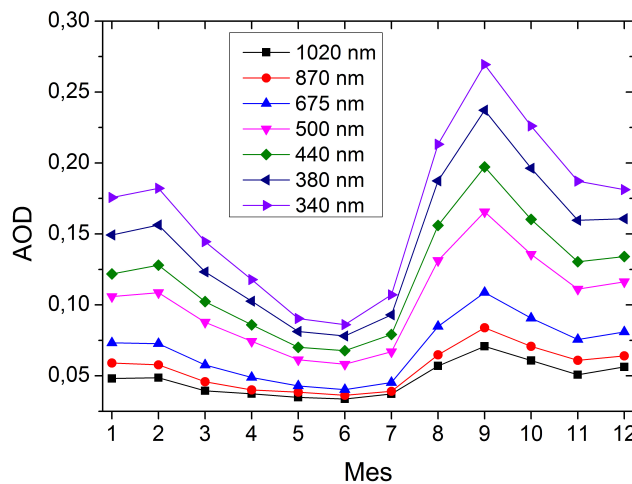


Figura 1.5: Ejemplo de variación anual de AOD en Falda del Carmen, Córdoba, a distintas longitudes de onda.

El coeficiente de Ångström es la variable que mide cómo es la dependencia del AOD con la longitud de onda. Este coeficiente resulta indicativo del tamaño, permitiendo inferir cual es la moda dominante en los aerosoles medidos (Boucher, 2015). El albedo de dispersión simple permite conocer la proporción de radiación dispersada respecto del total extinguido, siendo complementario al AOD y permitiendo diferenciar los efectos de absorción y dispersión de la radiación en la extinción total (Bohren, 1983). Esto da información acerca de la composición química de los aerosoles, pudiendo inferir si en la columna de aerosoles predominan compuestos con tendencia a absorber o dispersar la radiación. Por último, el factor de asimetría añade información acerca de la radiación dispersada, siendo una medida de la anisotropía con la que esto ocurre. Si la radiación es dispersada isotrópicamente, el factor de asimetría toma el valor de cero, lo cual no suele ocurrir en el caso de los aerosoles, ya que presentan formas irregulares. Si la radiación es dispersada hacia adelante (en relación al haz incidente), el factor de asimetría es positivo, en cambio, si es dispersada hacia atrás, el valor es negativo (Bohren, 1983).

1.6.2 Recolección por tamaños

Si bien las propiedades ópticas permiten inferir distintas características de la columna total de aerosoles, no resultan útiles para evaluar la exposición a los mismos a nivel de la superficie. Como se explicó en la Sección 1.5.2, el material particulado que se respira normalmente mezclado con el aire presenta diversos efectos adversos a la salud, depositándose a distintas profundidades del tracto respiratorio de acuerdo a su tamaño.

No solo los efectos sobre la salud humana pueden discriminarse de acuerdo al tamaño de los aerosoles (Fig. 1.4), también se pueden generalizar las fuentes que los generan y los mecanismos de remoción de los mismos (Sección 1.3 y 1.4). Por lo tanto, la diferenciación por tamaños permite profundizar el análisis acerca de las fuentes específicas en sitios puntuales, la exposición, la variación temporal, etcétera.

La forma más utilizada de medir aerosoles diferenciados por tamaño es mediante la filtración de un volumen conocido del aire, recolectando el material particulado en un filtro de material inerte. La recolección permite realizar un análisis gravimétrico y determinar la masa de aerosoles por unidad de volumen de aire. Además, el material recolectado puede someterse posteriormente a análisis para determinar su composición química.

1.6.2.1 Estándares de monitoreo

Por lo mencionado anteriormente, la recolección de aerosoles diferenciados por tamaño, para obtener los valores de masa por unidad de volumen, ha sido el parámetro elegido en distintos países para monitorear aerosoles para estudios epidemiológicos y análisis de fuentes.

Los primeros monitoreos de concentración de aerosoles fueron realizados midiendo las partículas suspendidas totales, sin discriminar ningún tamaño. Pero, luego de revisar los estándares, se abandonó la medición de las partículas totales para enfocarse en el material particulado menor a 10 μm (PM10, por sus siglas en inglés), dado que representa la fracción que llega a depositarse en la región torácica, mientras que las partículas de tamaño superior son removidas efectivamente (Sección 1.5.2). Los primeros límites que se establecieron en Estados Unidos para PM10 fueron de 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ en 24 h, y 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ en el promedio anual (EPA, 2004). Con el avance de la investigación en el tema, surgió la necesidad de monitorear también el material particulado menor a 2,5 μm (PM2.5, por sus siglas en inglés), diferenciando así

la masa acumulada en las modas fina y gruesa, ya que se evidenció que el PM2.5 presenta una mayor probabilidad de deposición en las vías respiratorias inferiores y los alveolos (WHO, 2006). Un incremento en $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de PM2.5 se ha asociado con un aumento del 10 % en la mortalidad total (Brook *et al.*, 2010).

1.6.3 Número de partículas

Recientemente, se ha propuesto y encontrado evidencia de que las partículas ultrafinas (UFP, *Ultrafine Particles*), aerosoles con diámetro menor a $0,1 \mu\text{m}$, son las principales causantes de los efectos adversos en el organismo provocados por el material particulado. Estas partículas se depositan en todas las regiones del tracto respiratorio y, por su tamaño, pueden ser absorbidas e ingresar en el torrente sanguíneo. Una vez allí pueden alcanzar no sólo a la médula ósea, ganglios linfáticos, bazo y corazón, sino que también se ha observado su acceso al sistema nervioso central. Además, su mayor relación de superficie por unidad de masa incrementa su actividad biológica en comparación con partículas más grandes (Oberdörster *et al.*, 2005). Dado que las partículas de este tamaño se forman y emiten principalmente por actividades antropogénicas (Sección 1.3 y 1.4), sus concentraciones en el ambiente se han visto incrementadas principalmente en el último siglo, al igual que la exposición a ellas.

Si bien existe evidencia epidemiológica considerable de los efectos tóxicos de las UFP, los datos existentes a la fecha son insuficientes para llegar a una conclusión sobre la relación exposición-respuesta (WHO, 2006). Esto se debe principalmente a que los estándares actuales de calidad de aire se refieren a concentraciones expresadas en función de la masa de aerosoles, y las UFP presentan una contribución despreciable a la masa total, viéndose enmascaradas por partículas de tamaño mayor al observar esta variable. Por lo tanto, los estándares mencionados no dan cuenta de los niveles ambiente de UFP. Para poder medir estas partículas es necesario utilizar la concentración de aerosoles expresada en función del número de partículas, el cual es máximo en las modas de nucleación (Boucher, 2015). El número de partículas presenta la ventaja adicional de poder ser medido sin recolectar los aerosoles, ya que habitualmente se hace pasar un volumen conocido de aire por un compartimento donde las partículas son contadas mediante su interacción con la luz, sin ser depositadas sobre ningún material.

1.7 Aerosoles en Argentina

Los estudios sobre calidad de aire en Argentina, tanto para aerosoles como para otros contaminantes atmosféricos, no han sido realizados sistemáticamente, ya que las ciudades no cuentan con redes de monitoreo permanentes que lleven adelante mediciones en forma continua. Los trabajos publicados sobre aerosoles fueron realizados por investigadores en forma independiente, usualmente con mediciones puntuales. Han existido redes de monitoreo que operaron en forma limitada en distintas ciudades, pero han cesado de funcionar. Lo más parecido a un monitoreo sistemático es el realizado a través de las estaciones AERONET, que miden propiedades ópticas de aerosoles en forma automática (Holben *et al.*, 1998). En Argentina han operado, en distintos momentos, diez sitios, aunque actualmente se encuentran funcionando solo dos de ellos (aeronet.gsfc.nasa.gov) (Fig. 1.6).

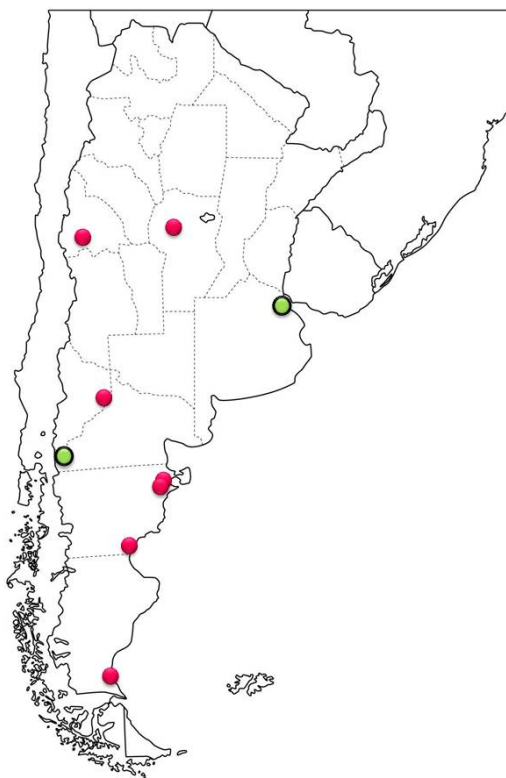


Figura 1.6: Ubicación de las estaciones AERONET que han operado (círculos rosas) u operan actualmente (círculos verdes con línea negra) en Argentina.

En cuanto al conocimiento adquirido acerca del comportamiento de aerosoles a partir de sus propiedades ópticas, los trabajos se han basado principalmente en las estaciones AERONET de Córdoba y Buenos Aires. En Córdoba se realizó un análisis de diversas propiedades ópticas a lo largo de 10 años para caracterizar patrones

de variación anual, e identificar casos anómalos (Olcese *et al.*, 2014). También se calculó la magnitud con la que los aerosoles locales calientan o enfrían la atmósfera (Palancar *et al.*, 2016), así como su efecto sobre la irradiancia (ej. Andrada *et al.*, 2008; Palancar *et al.*, 2017). En Buenos Aires se caracterizaron los aerosoles a partir de sus propiedades ópticas (Ristori *et al.*, 2001; Ristori *et al.*, 2003), y se han analizado casos particulares de intrusión de emisiones volcánicas o incendios, que han producido episodios de reducción de visibilidad (ej. Ulke *et al.*, 2016; Raga *et al.*, 2013; Otero *et al.*, 2011; Ipiña *et al.*, 2012). Entre los estudios a escalas de nivel nacional o continental, usando datos satelitales, cabe destacar el trabajo de Castro Videla *et al.*, (2013), que analiza la contribución de incendios provenientes de distintas regiones a la variabilidad de aerosoles.

En cuanto a la recolección y análisis gravimétrico y químico de material particulado, que puede compararse con los niveles estándar recomendados, los principales estudios han sido realizados en las ciudades de Córdoba y Buenos Aires, cuyos resultados se describirán brevemente a continuación. Por otro lado, en las cercanías de Malarгүйe, provincia de Mendoza, se encuentra el observatorio Pierre Auger, donde se han recolectado y analizado aerosoles para evaluar su atenuación óptica, encontrándose niveles bajos de PM_{2.5} y PM₁₀, así como una predominancia de elementos minerales en su composición (Micheletti *et al.*, 2012). En San Nicolás, provincia de Buenos Aires, se recolectaron específicamente las cenizas resultantes de las emisiones en una planta térmica y se analizó su composición elemental, observándose un enriquecimiento en ciertos metales tóxicos (Marrero *et al.*, 2007). En la ciudad de Mendoza se realizó un inventario de emisiones de PM₁₀ con el fin de evaluar su impacto en la calidad del aire de la ciudad y se compararon los resultados con mediciones experimentales, observándose coincidencia entre sus medias. Mediante esta metodología se concluyó que las emisiones vehiculares, especialmente la resuspensión del polvo de las calles, fueron las principales fuentes que contribuyeron a esta fracción de material particulado (Pulíafito *et al.*, 2011).

En Buenos Aires se ha recolectado PM_{2.5} y PM₁₀ en distintos puntos de la ciudad, y se analizaron metales traza (Smichowski *et al.*, 2004), distribución de elementos en las fracciones solubles e insolubles (Dos Santos *et al.*, 2009), y la influencia de emisiones marinas que llegan a la ciudad (Dos Santos *et al.*, 2012). Los valores de PM_{2.5} se correlacionan claramente con el tráfico (Bogo *et al.*, 2003), mientras que las fuentes de PM₁₀ parecen estar asociadas no solo con las emisiones directas del tráfico, si no también con la erosión de los caminos producida por los vehículos rodados (Reich *et al.*, 2009). De acuerdo al estudio de la variabilidad anual y espacial de PM_{2.5} y PM₁₀ se concluye que las épocas frías del año son aquellas con peor calidad de aire (Arkouli *et al.*, 2010). Buenos Aires presenta niveles de aerosoles

menores a los esperados para una ciudad de ese tamaño (4 millones de habitantes en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, con 14 450 hab/km², www.indec.gov.ar) debido al terreno llano y a una rápida dilución de los contaminantes gracias a los vientos provenientes del Río de la Plata (Arkouli *et al.*, 2010).

En Córdoba, la segunda ciudad más grande del país, se han recolectado PM10 y PM2.5 en distintas campañas y sitios de la ciudad desde 1996. Se ha realizado el análisis de fuentes de aerosoles a partir de la composición elemental tanto de PM10 (López *et al.*, 2011) como de PM2.5 (López *et al.*, 2011; Achad *et al.*, 2014), usando metales traza y elementos mayoritarios, encontrándose que los procesos de combustión son los principales contribuyentes al material particulado. Los contaminantes tienden a concentrarse en la ciudad, particularmente en invierno, principalmente a causa de las inversiones térmicas que se producen debido a la topografía de la ciudad, y variaciones meteorológicas. Esto conduce a niveles de PM10 y PM2.5 que se encuentran normalmente por encima de los valores recomendados (Olcese y Toselli, 2002, entre otros). También se ha evaluado la respuesta de bioindicadores al material particulado (Wannaz *et al.*, 2012) y los niveles de hidrocarburos policíclicos aromáticos en el PM10 (ej. Amarillo y Carreras, 2016).

1.8 Bibliografía

- Achad, M., López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Tirao, G. y Toselli, B. M. (2014). "Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina". En: *Atmospheric Environment* 92, págs. 522-532. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.001.
- Amarillo, A. y Carreras, H. (2016). "Quantifying the influence of meteorological variables on particle-bound PAHs in urban environments". En: *Atmospheric Pollution Research* 7.4, págs. 597-602. DOI: 10.1016/j.apr.2016.02.006.
- Andrada, G., Palancar, G. y Toselli, B. (2008). "Using the optical properties of aerosols from the AERONET database to calculate surface solar UV-B irradiance in Córdoba, Argentina: Comparison with measurements". En: *Atmospheric Environment* 42.24, págs. 6011-6019. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.03.029.
- Arkouli, M., Ulke, A., Endlicher, W., Baumbach, G., Schultz, E., Vogt, U., Müller, M., Dawidowski, L., Faggi, A., Wolf-Benning, U. *et al.* (2010). "Distribution and temporal behavior of particulate matter over the urban area of Buenos Aires". En: *Atmospheric Pollution Research* 1.1, págs. 1-8. ISSN: 1309-1042. DOI: 10.5094/APR.2010.001.
- Barry, R. G. y Chorley, R. J. (2003). *Atmosphere, Weather and Climate*. Taylor y Francis. ISBN: 0-203-42823-4.

- Bodhaine, B. A., Wood, N. B., Dutton, E. G. y Slusser, J. R. (1999). "On Rayleigh Optical Depth Calculations". En: *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 16.11, págs. 1854-1861. DOI: 10.1175/1520-0426(1999)016<1854:ORODC>2.0.CO;2. eprint: [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1999\)016<1854:ORODC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1999)016<1854:ORODC>2.0.CO;2).
- Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafrán, M., Kreiner, A., Calvo, E. y Negri, R. (2003). "Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city". En: *Atmospheric Environment* 37.8, págs. 1135-1147. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00977-9.
- Bohren, C. (1983). *Absorption and scattering of light by small particles*. New York: Wiley. ISBN: 978-0-471-29340-8.
- Boucher, O. (2015). *Atmospheric Aerosols: Properties and Climate Impacts*. 1.^a ed. Springer Netherlands. ISBN: 978-94-017-9648-4 978-94-017-9649-1.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U. *et al.* (2013). "Clouds and Aerosols". En: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]* Cambridge, United Kingdom y New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Brook, R. D., Rajagopalan, S., Pope, C. A., Brook, J. R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A. V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R. V., Mittleman, M. A. *et al.* (2010). "Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association". en. En: *Circulation* 121.21, págs. 2331-2378. ISSN: 0009-7322, 1524-4539. DOI: 10.1161/CIR.0b013e3181d8e3e1.
- Bucher, E. y Stein, A. (2016). "Large salt dust storms follow a 30-year rainfall cycle in the Mar Chiquita lake (Córdoba, Argentina)". En: *PLoS ONE* 11.6. DOI: 10.1371/journal.pone.0156672.
- Castro Videla, F., Barnaba, F., Angelini, F., Cremades, P. y Gobbi, G. P. (2013). "The relative role of Amazonian and non-Amazonian fires in building up the aerosol optical depth in South America: A five year study (2005–2009)". En: *Atmospheric Research* 122, págs. 298-309. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2012.10.026.
- Dos Santos, M., Gómez, D., Dawidowski, L., Gautier, E. y Smichowski, P. (2009). "Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter". En: *Microchemical Journal* 91.1, págs. 133-139. ISSN: 0026-265X. DOI: 10.1016/j.microc.2008.09.001.
- Dos Santos, M., Dawidowski, L., Smichowski, P., Ulke, A. y Gómez, D. (2012). "Factors controlling sea salt abundances in the urban atmosphere of a coastal South American megacity". En: *Atmospheric Environment* 59, págs. 483-491. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.019.
- EPA, U. (2004). *Air Quality Criteria for Particulate Matter (Final Report, 2004)*. Inf. téc. Washington, DC, USA: U.S. Environmental Protection Agency.
- Holben, B., Eck, T., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J., Kaufman, Y., Nakajima, T. *et al.* (1998). "AERONET—A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization". En: *Remote Sensing of Environment* 66.1, págs. 1-16. ISSN: 0034-4257. DOI: 10.1016/S0034-4257(98)00031-5.

- Ipiña, A., Salum, G., Crinó, E. y Piacentini, R. (2012). "Satellite and ground detection of very dense smoke clouds produced on the islands of the Paraná river delta that affected a large region in Central Argentina". En: *Advances in Space Research* 49.5, págs. 966-977. DOI: 10.1016/j.asr.2011.12.009.
- Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A. *et al.* (2011). "Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation". En: *Nature* 476.7361, pág. 429. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature10343.
- López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G. y Toselli, B. M. (2011). "Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina". En: *Atmospheric Environment* 45.31, págs. 5450-5457. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.07.003.
- Marrero, J., Polla, G., Jiménez, R., Plá, R., Gómez, D. y Smichowski, P. (2007). "Characterization and determination of 28 elements in fly ashes collected in a thermal power plant in Argentina using different instrumental techniques". En: *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 62.2, págs. 101-108. DOI: 10.1016/j.sab.2007.01.007.
- Micheletti, M., Murrini, L., Debray, M., Rosenbusch, M., Graf, M., Ávila, C., Vitale, P., Davidson, J. y Somacal, H. (2012). "Elemental analysis of aerosols collected at the Pierre Auger Cosmic Ray Observatory with PIXE technique complemented with SEM/EDX". En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 288, págs. 10-17. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.07.022.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E. y Oberdörster, J. (2005). "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles". En: *Environmental Health Perspectives* 113.7, págs. 823-839. ISSN: 0091-6765. DOI: 10.1289/ehp.7339.
- Olcese, L. y Toselli, B. (2002). "Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina". En: *Atmospheric Environment* 36.2, págs. 299-306. ISSN: 1352-2310.
- Olcese, L. E., Palancar, G. G. y Toselli, B. M. (2014). "Aerosol optical properties in central Argentina". En: *Journal of Aerosol Science* 68, págs. 25-37. ISSN: 0021-8502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.11.003.
- Otero, L., Ristori, P., Pawelko, E., Pallotta, J., D'Elia, R. y Quel, E. (2011). "Biomass burning aerosol detection over Buenos Aires City, August 2009". En: *Journal of Physics: Conference Series* 274.1. DOI: 10.1088/1742-6596/274/1/012092.
- Palancar, G., Olcese, L., Achad, M., López, M. y Toselli, B. (2017). "A long term study of the relations between erythemal UV-B irradiance, total ozone column, and aerosol optical depth at central Argentina". En: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 198, págs. 40-47. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.05.002.
- Palancar, G. G., Olcese, L. E., Lanzaco, B. L., Achad, M., López, M. L. y Toselli, B. M. (2016). "Aerosol radiative forcing efficiency in the UV-B region over central Argentina". En: *Atmospheric Research* 176-177, págs. 1-9. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.02.016.
- Puliafito, S., Castro, F. y Allende, D. (2011). "Air-quality impact of PM10 emission in urban centres". En: *International Journal of Environment and Pollution* 46.3-4, págs. 127-143. DOI: 10.1504/IJEP.2011.045476.

- Raes, F., Dingenen, R. V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H. y Adams, P. (2000). "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere". En: *Atmospheric Environment* 34.25, págs. 4215-4240. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00239-9.
- Raga, G., Baumgardner, D., Ulke, A., Torres, B. y Kucienska, B. (2013). "The environmental impact of the Puyehue-Cordon Caulle 2011 volcanic eruption on Buenos Aires". En: *Natural Hazards and Earth System Sciences* 13.9, págs. 2319-2330. DOI: 10.5194/nhess-13-2319-2013.
- Reich, S., Robledo, F., Gomez, D. y Smichowski, P. (2009). "Air pollution sources of PM10 in Buenos Aires City". En: *Environmental Monitoring and Assessment* 155.1-4, págs. 191-204. DOI: 10.1007/s10661-008-0428-x.
- Ristori, P., Fochesatto, J., Flamant, P., Wolfram, E., Quel, E., Piacentini, R. y Holben, B. (2001). "Characterization of the atmospheric aerosols in the Buenos Aires area using sun photometer measurements". En: *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* 4419, págs. 506-509. DOI: 10.1117/12.437175.
- Ristori, P., Otero, L., Fochesatto, J., Flamant, P., Wolfram, E., Quel, E., Piacentini, R. y Holben, B. (2003). "Aerosol optical properties measured in Argentina: Wavelength dependence and variability based on sun photometer measurements". En: *Optics and Lasers in Engineering* 40.1-2, págs. 91-104. DOI: 10.1016/S0143-8166(02)00057-X.
- Salby, M. L. (2012). *Physics of the atmosphere and climate*. 2nd ed. Cambridge University Press. ISBN: 0-521-76718-0 978-0-521-76718-7.
- Seinfeld, J. H. (1986). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. 1.^a ed. John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-82857-2.
- Seinfeld, J. H. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2.^a ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-471-72018-8.
- Smichowski, P., Gómez, D., Dawidowski, L., Giné, M., Bellato, A. y Reich, S. (2004). "Monitoring trace metals in urban aerosols from Buenos Aires city. Determination by plasma-based techniques". En: *Journal of Environmental Monitoring* 6.4, págs. 286-294. DOI: 10.1039/b312446k.
- Ulke, A., Brizuela, M., Raga, G. y Baumgardner, D. (2016). "Aerosol properties and meteorological conditions in the city of Buenos Aires, Argentina, during the resuspension of volcanic ash from the Puyehue-Cordón Caulle eruption". En: *Natural Hazards and Earth System Sciences* 16.9, págs. 2159-2175. DOI: 10.5194/nhess-16-2159-2016.
- Wannaz, E., Carreras, H., Rodriguez, J. y Pignata, M. (2012). "Use of biomonitors for the identification of heavy metals emission sources". En: *Ecological Indicators* 20, págs. 163-169. DOI: 10.1016/j.ecolind.2012.02.022.
- WHO (2006). *Air quality guidelines : global update 2005*. Copenhagen, Denmark: World Health Organization. ISBN: 92-890-2192-6.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 Objetivos

El eje central de estudio de esta tesis son los aerosoles de la ciudad de Córdoba. Se busca incrementar y mejorar su caracterización, y realizar un análisis desde distintos enfoques para expandir el entendimiento actual acerca de los procesos que los afectan. Se pretende estudiar dichos procesos tanto desde el foco exclusivamente local como desde una visión general, ubicando la ciudad en su contexto nacional y continental.

Eso da lugar al planteo del objetivo general de la tesis:

- Caracterizar procesos de emisión, formación y transporte de aerosoles en la región central de Argentina.

Dicho objetivo precisa de un enfoque multi-estratégico para poder abarcar las distintas escalas geográficas.

En primer lugar, para el enfoque a nivel continental se requieren mediciones que abarquen a todo el territorio, ya que no existe una red de monitoreo lo suficientemente densa en Sudamérica desde la cual se puedan interpolar los puntos faltantes. Entonces, la primera estrategia para abordar el problema se basa en el análisis de mediciones satelitales de propiedades ópticas de aerosoles en Sudamérica. Estas mediciones tienen la gran ventaja de ser globales, pero necesitan ser validadas con mediciones terrestres para evaluar su desempeño en cada región. Como parte de los objetivos planteados en esta tesis se prevee el desarrollo de herramientas computacionales que permitan mejorar el desempeño y análisis de los productos satelitales que miden aerosoles.

Por otro lado, el estudio a nivel local y regional se basa en la recolección y análisis químico de aerosoles en la ciudad, en distintas fracciones de tamaño. La composición química permite inferir las fuentes de aerosoles mediante la aplicación de modelos de receptores.

Las estrategias de abordaje al objetivo general se resumen, de esta forma, en los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la composición química de los aerosoles colectados en la ciudad, diferenciada según el aporte de fuentes específicas.
- Utilizar la información proporcionada por sensores satelitales para obtener información específica de las propiedades ópticas de los aerosoles.
- Desarrollar métodos de aplicabilidad general que permitan mejorar y aprovechar en mayor medida las mediciones existentes.

Dado que la tesis presenta dos frentes distintos a partir de los cuales se aborda el objetivo general, su presentación se divide en dos grandes partes. La que se presenta en primer lugar, en los Capítulos 3, 4 y 5, expone los resultados del análisis y evaluación del AOD satelital a nivel sudamericano. En segundo lugar, en los Capítulos 6 y 7, se informan los resultados y conclusiones extraídas del análisis químico de los aerosoles recolectados en la ciudad. Finalmente, en el Capítulo 8, se cierra el trabajo con las conclusiones generales obtenidas a partir de los distintos enfoques.

2.2 Hipótesis

En una ciudad existe una dificultad inherente para separar la contribución de las diferentes fuentes de emisiones de aerosoles, ya que éstas pueden ser de origen local (móviles y puntuales) y regional. La dificultad se encuentra asociada a que las emisiones locales cambian rápidamente (escalas de horas) y se incorporan a la mezcla compleja de emisiones de carácter regional, mientras que las regionales varían en escalas de tiempo mucho más largas (días). En esta tesis, la hipótesis general es que la separación y relación entre las emisiones locales y regionales puede analizarse mediante parámetros que describan los aerosoles relacionados con dichas emisiones a distintas escalas.

Mediante la recopilación de datos de propiedades ópticas de aerosoles medidos tanto a nivel de superficie como desde satélites, se espera establecer la variación interestacional del AOD de aerosoles y así identificar posibles fuentes y tendencias. De esta forma, debería determinarse el rango de valores o condiciones en los que el producto satelital resulta más confiable, y caracterizar sus desviaciones. En caso de existir desviaciones, se hipotetiza que debería ser posible desarrollar una metodología capaz de corregirlas en un área amplia, de forma que las mediciones satelitales sean factibles de utilizarse con más confianza. De este modo deberían poder analizarse las emisiones regionales, utilizando datos satelitales con amplia cobertura geográfica.

Respecto al estudio de fuentes y emisiones a nivel local, se espera que el análisis de la composición química de aerosoles en distintas fracciones de tamaño aporte

información para identificar fuentes específicas de la ciudad o la provincia. Dado que la recolección de aerosoles fue realizada bajo condiciones meteorológicas sumamente diferentes a las de campañas anteriores, el análisis de los cambios entre las dos campañas debería dar información acerca del efecto de la meteorología sobre los niveles de material particulado ambiente en la ciudad de Córdoba.

En conjunto, el análisis del AOD a escala continental y la recolección y análisis de material particulado local deberían proporcionar herramientas para identificar los procesos y fuentes que afectan a la ciudad a distintas escalas espaciales y temporales.

Aerosoles en Sudamérica



Glaciar Upsala, Argentina. Foto: ESA

” *It is [...] a pleasure to deliberately mix together objects of two and three dimensions, surface and spatial relationships, and to make fun of gravity.*

— Maurits C. Escher

VALIDACIÓN DE MEDICIONES SATELITALES DE AOD EN SUDAMÉRICA

En este capítulo se describe la validación del AOD medido por el instrumento satelital MODIS en diversos sitios de Sudamérica. Se presentan los resultados de su comparación con el AOD medido por AERONET, encontrándose desviaciones en varios sitios. Estas desviaciones se categorizan de acuerdo a los sitios con comportamiento común, y se analizan sus posibles causas.

3.1 Introducción y objetivos

La relevancia de los aerosoles a nivel de contaminación y química de la atmósfera se ha incrementado en los últimos años debido a que afectan significativamente la absorción y dispersión de radiación solar, y participan en reacciones heterogéneas en la atmósfera (Sección 1.5.1). Por ello, a partir de 1990, NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) comenzó a establecer a nivel global la red AERONET (*Aerosol RObotic NETwork*), que realiza un monitoreo terrestre de propiedades ópticas de aerosoles (Sección 1.6.1) en regiones representativas del planeta (Holben *et al.*, 1998). Las mediciones tienen alta resolución temporal, realizándose una cada 15 minutos si el sol está visible. Los datos obtenidos por esta red son considerados como referencia de propiedades ópticas por la comunidad científica a causa de su baja incerteza. Sin embargo, muchas de estas estaciones han detenido su funcionamiento por diversas causas, o han sido relocalizadas (por ej., la estación de Córdoba), por lo que resulta necesario encontrar otra fuente de la que obtener series temporales completas de estos parámetros. Además, aun las estaciones que continúan operativas presentan el problema de que sus mediciones solamente dan información de aerosoles en un dado un punto geográfico y no resultan representativas de su variabilidad espacial a escalas regionales.

En el otro espectro de estrategias de medición de propiedades ópticas se encuentran las mediciones satelitales. Estas mediciones no tienen limitaciones de cobertura geográfica, lo cual las hace sumamente valiosas para caracterizar la climatología de aerosoles en una región muy amplia. Distintos trabajos han aprovechado esta

cobertura geográfica para desarrollar indicadores ambientales (Sherbinin *et al.*, 2014) o de PM10 (Zeeshan y Kim Oanh, 2014) basados en las mediciones satelitales. Gracias a la cobertura geográfica completa de estas mediciones se ha podido analizar la distribución global de aerosoles, su variabilidad estacional, y su efecto directo e indirecto sobre el clima (Kaufman *et al.*, 1997). Sin embargo, a pesar de constituir una herramienta sumamente útil para expandir la caracterización de aerosoles basada en propiedades ópticas, estos datos tienen baja resolución temporal (uno por día debido a la órbita geosincrónica del satélite), y su mayor problema consiste en que muchas veces presentan una exactitud mucho menor a los recopilados por AERONET.

Las mediciones satelitales se basan en determinaciones de la reflectancia terrestre, por lo que, para poder derivar parámetros específicos de los aerosoles, se deben realizar suposiciones importantes basadas en las propiedades del tipo de superficie sobre la que se está realizando la medición, y en los conocimientos previos acerca de los aerosoles de la región, los cuales se encuentran recopilados en tablas de consulta. El problema principal de estas tablas es que la información recopilada está basada en sitios con una buena caracterización de aerosoles, y no son adaptables a sitios donde éstos no se encuentran caracterizados adecuadamente. Este es el caso de Sudamérica, donde las mediciones terrestres y las caracterizaciones son escasas, y los estudios más completos que existen se encuentran enfocados principalmente en el Amazonas (ej. Artaxo *et al.*, 2013). Entonces, las suposiciones incorporadas en el proceso de discriminar las propiedades ópticas de los aerosoles conducen a productos satelitales que necesitan ser validados con mediciones terrestres para poder determinar la calidad del desempeño del algoritmo en la región de interés (Estellés *et al.*, 2012), especialmente si desean utilizarse con fines cuantitativos. En Sudamérica, el número de estudios que utiliza las mediciones satelitales a nivel continental o nacional es limitado, y se encuentran enfocados en la estación de quema de biomasa (ej. Castro Videla *et al.*, 2013; Hoelzemann *et al.*, 2009).

En este capítulo se presenta una comparación sistemática de las mediciones del instrumento satelital MODIS (*Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer*) con las mediciones de las diversas estaciones de la red AERONET en Sudamérica. Se eligió el instrumento MODIS porque presenta la ventaja de encontrarse a bordo de dos satélites distintos, Terra y Aqua, lo cual se traduce en la disponibilidad de dos mediciones por día (una por la mañana y otra por la tarde) en lugar de una sola, como es lo normal en las mediciones satelitales. El satélite Terra fue lanzado en 2000, y el Aqua en 2002, lo cual añade la ventaja de contar con una amplia base de datos, de más de una década, para realizar las comparaciones.

Con esta comparación se espera caracterizar el desempeño del AOD medido por MODIS en los distintos sitios disponibles de Sudamérica. Una vez realizada esta caracterización, sería posible analizar la validez del producto satelital en cada sitio, buscando discriminar el rango de valores o condiciones en los que éste resulte

más confiable. Si las desviaciones se producen en forma sistemática en sitios con características comunes, se puede llegar a una categorización del tipo de desviación de acuerdo a condiciones ambientales de los sitio. De acuerdo a estos resultados se evaluará finalmente si el AOD medido por MODIS puede ser usado en su cobertura geográfica completa tal como se lo informa, o si es necesario algún tipo de procesamiento adicional.

3.2 Metodología

3.2.1 Herramientas de medición y bases de datos

3.2.1.1 Red de monitoreo terrestre: AERONET

AERONET es una red de monitoreo de aerosoles establecida y mantenida por NASA y LOA-PHOTONS, consistente de fotómetros solares Cimel. La red provee una base de datos pública de propiedades ópticas de aerosoles en sitios estratégicos del mundo (Fig. 3.1).

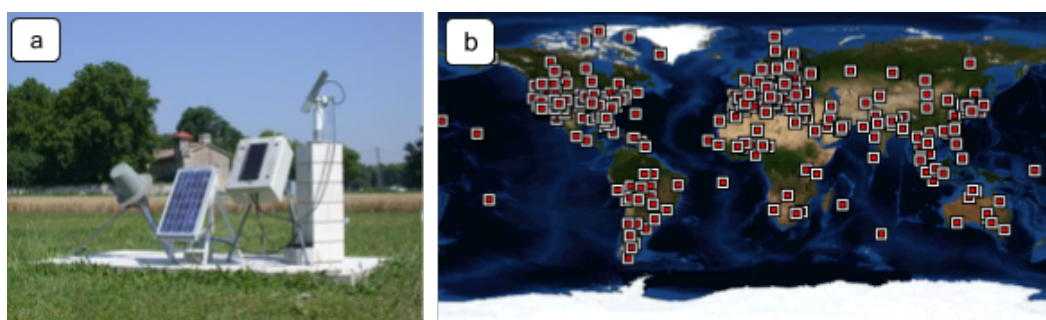


Figura 3.1: a) Fotómetro solar y b) mapa de estaciones AERONET que han operado en algún momento desde el establecimiento de la red.

Los fotómetros solares operan realizando mediciones directas del sol en ocho bandas espectrales (340, 380, 440, 500, 670, 870, 940 y 1020 nm). El paso óptico total se calcula midiendo la extinción espectral del haz de radiación directo, a cada longitud de onda. Luego se estiman las atenuaciones debido a la dispersión de Rayleigh, absorción por ozono, y por contaminantes gaseosos, y se eliminan para aislar el paso óptico de los aerosoles (AOD). Estas mediciones se toman tres veces, con un intervalo de 30 segundos entre ellas, para crear un triplete de observaciones a cada longitud de onda, generando un dato medido por triplicado cada 15 minutos. Las nubes pueden ser detectadas debido a que su variabilidad suele ser mayor a la de los aerosoles, causando una variación brusca en los tripletes cuando están presentes (Holben *et al.*, 1998). Los datos medidos por la red se encuentran disponibles en la página web (aeronet.gsfc.nasa.gov), donde pueden descargarse en tres niveles de calidad distintos, de acuerdo su procesamiento previo. Estos niveles indican datos no escaneados (nivel 1,0), escaneados por nubes y de calidad revisada (nivel 1,5), y

de calidad asegurada (nivel 2,0). La incerteza del AOD reportado por este método es de $\pm 0,01$ a 440 nm (Dubovik *et al.*, 2002).

Para dar una referencia, en la Tabla 3.1 se presentan los valores promedio anuales de AOD a 500 nm de estaciones en distintos tipos de ambientes. La estación de Alta Floresta (10° S; 56° O) se encuentra ubicada en el límite del Amazonas y, dado que su promedio anual no refleja las condiciones extremas de aerosoles de quema de biomasa, se presenta también el promedio histórico en el mes de septiembre, donde se producen los incendios. Como un ejemplo de ambiente completamente limpio se presentan las mediciones en el observatorio Mauna Loa, ubicado a 3400 m.s.n.m., en Hawaii (19° N; 155° O). La estación Saada se encuentra a 10 km de Marruecos (31° N; 8° O), en un ambiente con influencia predominante de polvo del desierto del Sahara (Bounhir *et al.*, 2008). Por último, se presentan los valores promedio de Beijing y París, como un ejemplo de ciudades con distintos niveles de contaminación.

Estación	AOD anual	AOD mensual máximo
Alta Floresta	0,291	Septiembre: 1,035
Mauna Loa	0,016	Abril: 0,028
Saada	0,213	Julio: 0,383
Beijing	0,703	Junio: 1,005
París	0,171	Abril: 0,231

Tabla 3.1: Valores promedio de AOD a 500 nm en distintas estaciones AERONET.

En este trabajo fueron usados datos de nivel 2,0, obtenidos con la versión 2 del algoritmo. Dado que AERONET no mide AOD a la longitud de onda necesaria para comparar con MODIS (550 nm), se utilizaron los valores medidos a otras longitudes de onda para realizar una regresión cuadrática de los logaritmos de cada medida (Eck *et al.*, 1999), interpolando el valor de AOD a 550 nm.

3.2.1.2 Instrumentos satelitales: MODIS

Los instrumentos MODIS fueron lanzados a bordo de los satélites Terra y Aqua en 2000 y 2002, respectivamente, con el fin de realizar observaciones globales de la Tierra en un amplio rango de longitudes de onda (Kaufman *et al.*, 1997). Los satélites tienen órbita sincrónica con el sol, de forma que se mide cada punto de la tierra una vez por día. El rango de observaciones va desde 0,4 μm a 14,4 μm . La contribución de los aerosoles a la absorbancia total es baja a 2,1 μm , por lo que se puede discriminar la reflectancia de la superficie a esta longitud de onda y estimar su contribución en el rango visible, donde los aerosoles sí absorben. Estas variables se utilizan finalmente como datos de entrada de distintos algoritmos para derivar los valores de AOD.

Hay dos algoritmos principales que se utilizan para derivar el AOD, y dependen del tipo de superficie sobre la que se realiza la medición de reflectancia. El algoritmo

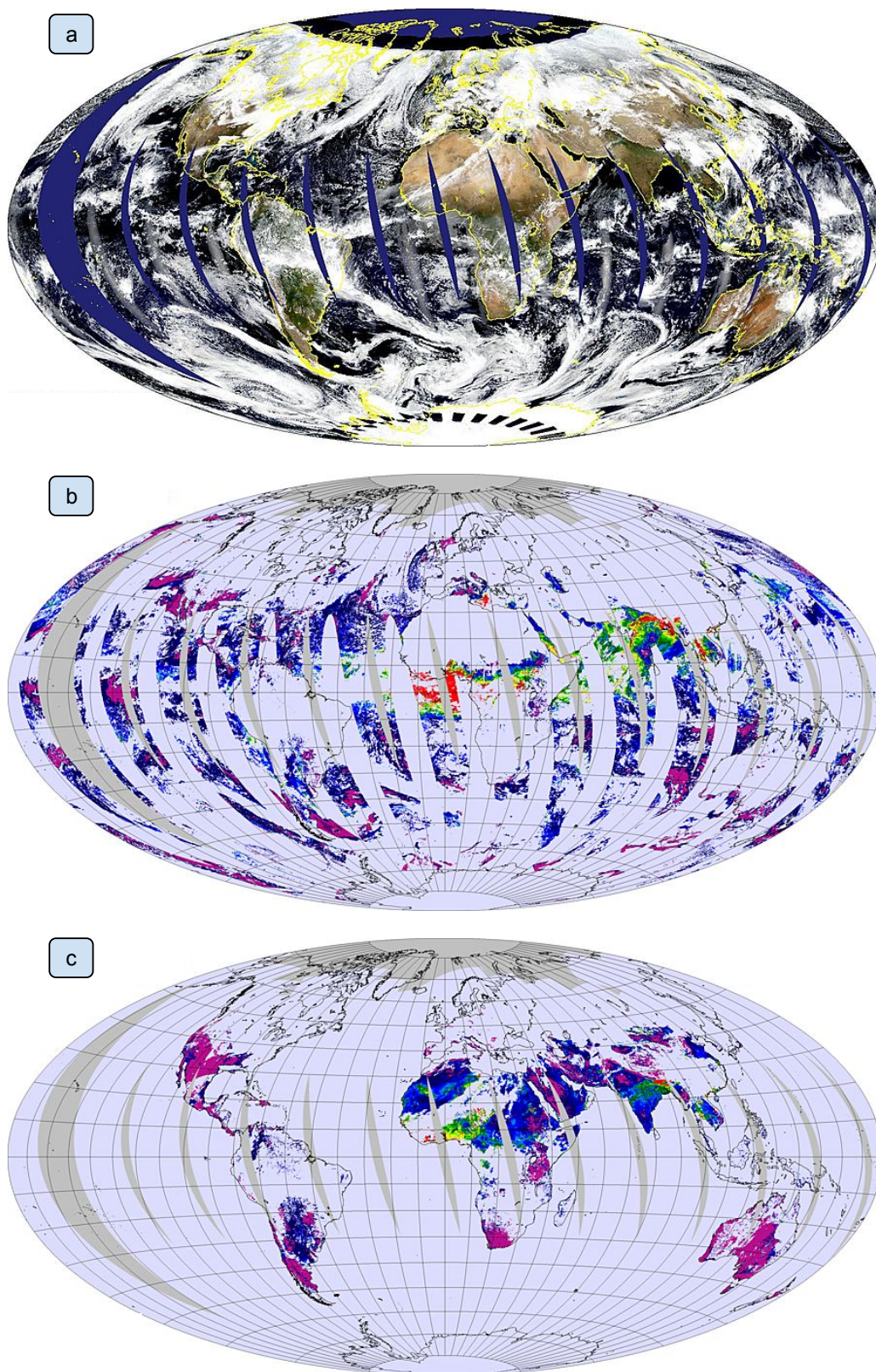


Figura 3.2: a) Imagen tomada por MODIS/Aqua el 4 de febrero de 2018. AOD calculado con los algoritmos DT (b) y DB (c).

Dark Target (DT) (Kaufman *et al.*, 1997) fue el primer algoritmo implementado cuando los instrumentos comenzaron a medir, y se utiliza tanto para océanos como para sitios con mucha vegetación, o superficies no demasiado brillantes. De acuerdo a si la superficie es agua o tierra, el algoritmo DT se bifurca en dos procesos distintos, y continúa evaluando distintos factores como nubes, categorización del terreno medido en las tablas de consulta, etcétera. Los distintos factores y suposiciones que tiene en cuenta son sumamente complejos, y pueden consultarse con más detalle en el trabajo de Remer *et al.*, (2005). Posteriormente se desarrolló y comenzó a usar el algoritmo *Deep Blue* (DB) (Hsu *et al.*, 2004), capaz de proveer cobertura sobre superficies brillantes tales como desiertos. Cada vez que se realiza alguna actualización importante a los algoritmos, los datos medidos históricamente vuelven a procesarse dando lugar a una nueva colección de datos. En la Fig. 3.2 se ejemplifican imágenes tomadas por el instrumento MODIS a bordo del satélite Aqua, procesadas con los dos algoritmos, pudiendo apreciarse que no hay datos de ningún algoritmo en los sectores cubiertos con nubes, y la diferencia de cobertura de cada algoritmo según el tipo de superficie (por ejemplo, DT informa datos sobre océanos y no sobre el Sahara, mientras que DB lo hace a la inversa).

En este trabajo se utilizaron todos los datos disponibles desde que se lanzaron los instrumentos hasta el año 2014. El producto usado fue Aerosol Optical Depth Land and Ocean, códigos MOD04_L2 o MYD04_L2 según si fue medido por el instrumento a bordo de Terra o Aqua, respectivamente, de la colección 6 (Levy *et al.*, 2013). Este producto informa el AOD a 500 nm y tiene una resolución de 10×10 km. Su rango de valores varía entre $-0,05$ y $5,00$. Los valores negativos no tienen sentido físico, y aparecen porque el algoritmo tiene una incerteza de $\pm 0,05$. No son removidos artificialmente porque esto introduciría una desviación en las estadísticas, y son indicativos de atmósferas muy limpias. El dato fue usado solamente si la medición tenía la mejor calidad posible (nivel de confianza y calidad 3). Estos datos se encuentran disponibles a través del Archivo de Distribución de Datos de Nivel 1 y Atmósfera (*Level 1 and Atmosphere Archive and Distribution System*, LAADS).

3.2.2 Selección de estaciones AERONET y algoritmo de MODIS

Solamente fueron utilizadas aquellas estaciones AERONET de Sudamérica que tuvieran al menos 1000 días de operación con datos de nivel 2,0. Al momento en que fue realizado este estudio, las estaciones que cumplieron con el requisito fueron Cordoba-CETT (Córdoba), CEILAP-BA (Buenos Aires), CASLEO (El Leoncito, San Juan) y Trelew en Argentina, Arica en Chile, Sao_Paulo (São Paulo), Cuiaba-MIRANDA (Cuiabá), Campo_Grande_SONDA (Campo Grande), Alta_Floresta (Alta Floresta) y Rio_Branco (Rio Branco) en Brasil, y La_Paz (La Paz) y SANTA_CRUZ (Santa Cruz de la Sierra) en Bolivia. Entre estas, Trelew, CASLEO y La_Paz fueron descartadas,

ya que sus valores de AOD eran muy bajos y normalmente se encontraron dentro de la apreciación del algoritmo de MODIS.

Las características y ubicación de las estaciones con las que se trabajó finalmente se presentan en la Tabla 3.2 y Fig. 3.3. Para simplificar la presentación de los resultados, las estaciones se nombrarán de acuerdo a la ciudad en la que se encuentran ubicadas (Tabla 3.2). Por brevedad, Santa Cruz de la Sierra se mencionará como Santa Cruz.



Figura 3.3: Ubicación de las estaciones AERONET analizadas

En las estaciones cercanas al Amazonas el algoritmo DB produce aproximadamente un 20% menos de resultados que DT (Sayer *et al.*, 2014), por lo que este último fue utilizado para las estaciones de São Paulo, Cuiabá, Campo Grande, Alta Floresta, Rio Branco y Santa Cruz, que presentan una variabilidad anual claramente influenciada por las emisiones de incendios en las fronteras del Amazonas (Castro Videla *et al.*, 2013). En las estaciones restantes ambos algoritmos fueron evaluados y los resultados se presentan en la Sección 3.3.

Estación	Lat;Lon (°)	Altitud (m.s.n.m.)	Coincidencias con MODIS (Terra Aqua)	AOD promedio (550 nm)
Alta Floresta	-9, 87; -56, 1	277	468 356	0, 27
Arica	-18, 5; -70, 3	25	320 428	0, 22
Campo Grande	-20, 4; -54, 5	677	320 428	0, 13
Buenos Aires	-34,6; -58, 5	10	999 1023	0, 092
Córdoba	-31, 5; -64, 5	730	765 602	0, 084
Cuiabá	-15, 7; -56, 0	210	836 597	0, 23
Rio Branco	-9, 96; -67, 9	212	490 213	0, 25
Santa Cruz de la Sierra	-17, 8; -63, 2	442	250 218	0, 18
São Paulo	-23, 6; -46, 7	865	367 208	0, 22

Tabla 3.2: Características de las estaciones AERONET analizadas.

3.2.3 Colocación espacio-temporal de las mediciones

La comparación entre las mediciones de MODIS y AERONET no puede realizarse de forma directa. Aun si las mediciones coincidieron exactamente en el tiempo en el que fueron tomadas (lo cual no suele suceder), el dato obtenido por el fotómetro solar en ese momento no es equivalente al AOD promediado geográficamente que mide MODIS. Por lo tanto, para comparar ambas mediciones apropiadamente es necesario adoptar un enfoque espacio-temporal, denominado “colocación” (Petrenko *et al.*, 2012).

Para ello, se computó el promedio geográfico de todas las mediciones de MODIS que se encontraron en un círculo de 55 km de diámetro centrado en la estación AERONET con la cual se quiso comparar. Por otro lado, las mediciones de AERONET se promediaron temporalmente en un intervalo de 30 minutos antes o después del sobrevuelo del satélite sobre la estación, si hubo al menos dos datos en ese intervalo de tiempo (Fig. 3.4). Este procedimiento es usado ampliamente (Remer *et al.*, 2008) y se encuentra disponible a través de la página web MAPSS (giovanni.gsfc.nasa.gov/mapss/) para cada estación AERONET en el mundo.

Se usa un círculo de 55 km de diámetro porque se encontró poca dependencia entre la dimensión del círculo y la correlación con AERONET. Podría usarse uno de 30 km de diámetro, pero en dicho círculo entrarían como máximo 9 píxeles de MODIS, lo cual representa una muestra estadísticamente insuficiente en comparación con los 25 píxeles que pueden entrar en el círculo de 55 km de diámetro. Además, la velocidad promedio de viaje de un frente de aerosoles es de 50 km h^{-1} , coincidiendo de esta forma el promedio espacial en el círculo mencionado con el promedio temporal de una hora de las mediciones de AERONET (Ichoku *et al.*, 2002)

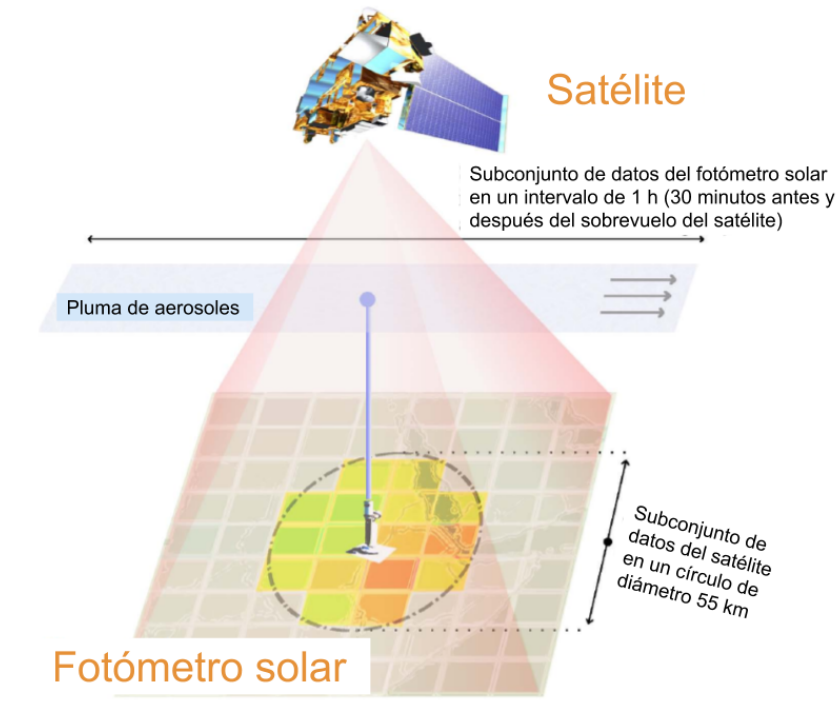


Figura 3.4: Colocación espacio-temporal de mediciones terrestres y satelitales. Adaptado de Petrenko *et al.*, (2012)

3.3 Resultados y discusión

En las siguientes sub-secciones se presenta una descripción de cada sitio elegido para la validación de MODIS, así como un análisis del desempeño de MODIS en cada caso. Idealmente, la correlación lineal entre el AOD medido por MODIS (AOD_M) y el medido por AERONET (AOD_A) debería tener un R^2 igual a 1, ya que se trata de mediciones de la misma variable tomadas con instrumentos diferentes. Los promedios mensuales utilizados para analizar la variación anual se tomaron sólo si existían al menos 10 días en los que coincidieran las mediciones de MODIS y AERONET, y los valores informados corresponden a la colocación espacio-temporal descrita en la Fig. 3.4, es decir, mediciones realizadas a la misma hora y en el mismo sitio. En este capítulo no se muestran gráficos de correlación entre MODIS y AERONET con el fin de no duplicar información, dado que éstos serán analizados en más detalle en el Capítulo 4.

3.3.1 Arica (Arica)

Esta estación se encuentra en la ciudad costera de Arica, Chile, con una población aproximada de 200.000 habitantes. La ciudad está en las vecindades del desierto de Atacama, siendo éste la principal fuente de aerosoles en el sitio, y no se observa contribución de aerosoles urbanos o asociados a incendios (Mélin *et al.*, 2010). El

sitio se encuentra relativamente cerca de la selva Amazónica (alrededor de 400 km), pero su ubicación al oeste de la cordillera de los Andes previene el transporte de aerosoles producidos por las actividades de quema de biomasa en dicha región.

Dado su cercanía al desierto, se esperaba que en este sitio el AOD_M obtenido por el algoritmo DB fuera el que tuviera mejor correlación con AOD_A , pero el R^2 calculado fue 0,40 y 0,11 para Terra y Aqua, respectivamente. Mediante el algoritmo DT, los valores de R^2 fueron 0,71 y 0,60, marcadamente mejores que en el otro caso. Por esta razón, se eligió este último algoritmo para analizar el desempeño de MODIS. Los resultados obtenidos señalaron un desempeño particularmente bueno para tratarse de un sitio costero, donde MODIS suele presentar problemas debido a la inhomogeneidad de la superficie, ya que al mezclarse píxeles de agua y tierra el algoritmo puede cometer errores porque no discrimina los dos tipos de superficies en una misma medida (Chu *et al.*, 2002).

La variación anual (Fig. 3.5) fue marcadamente diferente a las otras estaciones analizadas, presentando poca variación estacional. Los valores de AOD fueron sistemáticamente altos, tanto los medidos por AERONET como por MODIS, señalando la influencia de las emisiones constantes del desierto. Si bien hay lugar para mejorar los valores de MODIS, lo cual se aprecia en el R^2 de la correlación lineal, no se observó una subestimación o sobreestimación sistemática como sí ocurrió en otros sitios (ej., Sección 3.3.2).

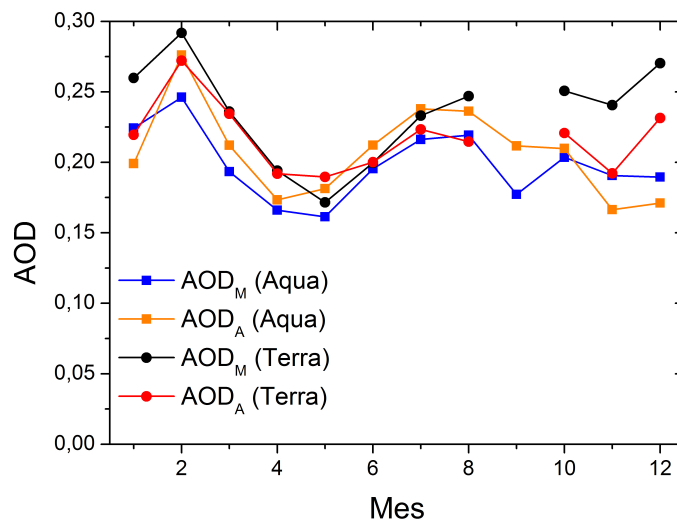


Figura 3.5: Variación anual de AOD_M y AOD_A en Arica a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).

3.3.2 Buenos Aires (CEILAP-BA)

La ciudad de Buenos Aires, Argentina, presenta niveles bajos de contaminación atmosférica para tratarse de una megaciudad, debido a que los contaminantes se diluyen rápidamente por acción del viento (Sección 1.7). La estación AERONET se encuentra dentro de la ciudad, a unos 5 km del Río de la Plata, que tiene alrededor de 50 km de ancho en este punto. Dado que el producto satelital usado en este trabajo tiene una dimensión de 10×10 km, al medir sobre este sitio la imagen incluye píxeles que corresponden en realidad al agua. Los algoritmos no discriminan agua y tierra, sino que analizan la imagen tomada y la categorizan como una de estas dos superficies de acuerdo a cuál de ellas se encuentra en forma predominante.

Considerando los valores de AOD_M medidos con el satélite Aqua, los algoritmos DB y DT presentaron el mismo R^2 en la correlación lineal con AERONET (0,33), pero se eligió DB para realizar el análisis porque fue capaz de medir mayor número de datos que DT (1075 coincidencias de AERONET y MODIS, contra 729). En el caso de satélite Terra, el algoritmo DT fue elegido porque presentó mejor R^2 (0,50) que DB (0,44), así como mayor número de mediciones. Esta fue la única estación en la que se usó el algoritmo DB, y en la que se observó una marcada diferencia entre el desempeño de los instrumentos a bordo de los dos satélites. Las causas de esta diferencia no están claras, pueden deberse a características diferentes de los aerosoles de la mañana respecto a los de la tarde, o simplemente a los errores propios de los algoritmos, considerando la baja correlación con AERONET.

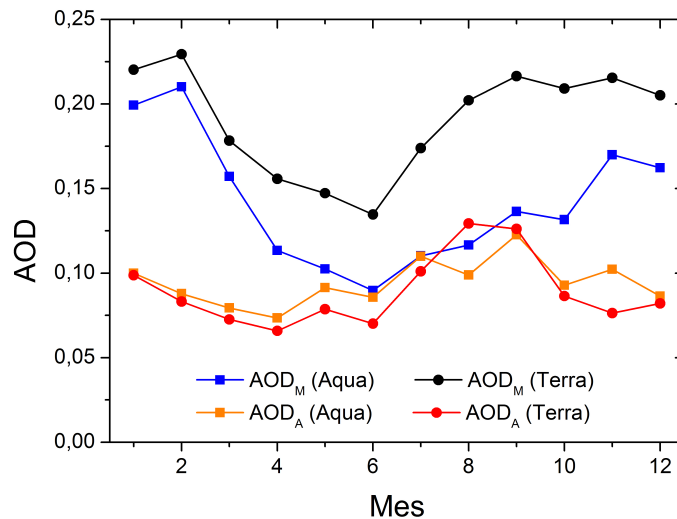


Figura 3.6: Variación anual de AOD_M y AOD_A en Buenos Aires a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).

Además de los valores de R^2 bajos, también se observó una sobreestimación sistemática de AOD_M respecto a AOD_A , tanto en la correlación como en la variación anual (Fig. 3.6). Ambas desviaciones se atribuyeron a la incapacidad de discriminar

zonas costeras que tienen los algoritmos de MODIS, y se cree que son inherentes a la ubicación de la estación.

3.3.3 Córdoba (Cordoba-CETT)

La estación AERONET de Córdoba, Argentina, se ubica en un área rural, 20 km al oeste de la ciudad, la cual tiene alrededor de un millón y medio de habitantes. La meteorología de la región se caracteriza por inviernos secos y veranos lluviosos. Durante la época seca, se producen numerosos incendios en las sierras que se encuentran al oeste de la ciudad. La variación anual del AOD presentó un pico máximo en la primavera, en los meses de septiembre-octubre, favorecido por la baja humedad, la sequedad del suelo y los fuertes vientos que ocurren en esta época. Las condiciones meteorológicas opuestas (baja velocidad de viento y precipitaciones frecuentes) son observadas durante el verano, llevado a valores de AOD más bajos (Olcese *et al.*, 2014).

La correlación lineal entre AOD_M y AOD_A presentó un R^2 igual a 0,61 y 0,62 para los algoritmos DB y DT, respectivamente, medidos por el satélite Aqua. Para las mediciones realizadas por el instrumento del satélite Terra, los R^2 fueron 0,63 y 0,58. Dado que el AOD_M calculado con ambos algoritmos presentó una correlación similar, el análisis se prosiguió usando el calculado por DT, que es el algoritmo usado más ampliamente en bibliografía.

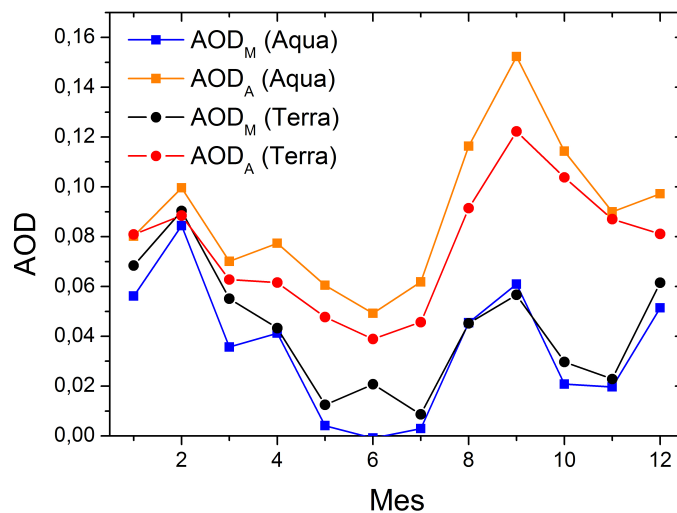


Figura 3.7: Variación anual de AOD_M y AOD_A en Córdoba a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).

Mediante la correlación con AOD_A se pudo observar una subestimación sistemática en las mediciones del satélite para este sitio. Lo cual pudo apreciarse también en la variación anual del AOD (Fig. 3.7). Esta subestimación puede ocurrir debido a una

incorrecta caracterización de los aerosoles locales en los algoritmos de MODIS, y a los valores predominantemente bajos de AOD en esta región.

3.3.4 São Paulo (Sao_Paulo)

El sitio AERONET que se encuentra en la ciudad de São Paulo, Brasil, (20 millones de habitantes en el área metropolitana) está ubicado a 60 km de la costa, por lo que las mediciones del satélite no presentan los problemas encontrados en la ciudad de Buenos Aires por contaminación de la imagen con agua (Sección 3.3.2). El algoritmo de MODIS utilizado fue DT, el cual mostró un R^2 en la correlación lineal con AOD_A de 0,75 y 0,86 para Terra y Aqua, respectivamente.

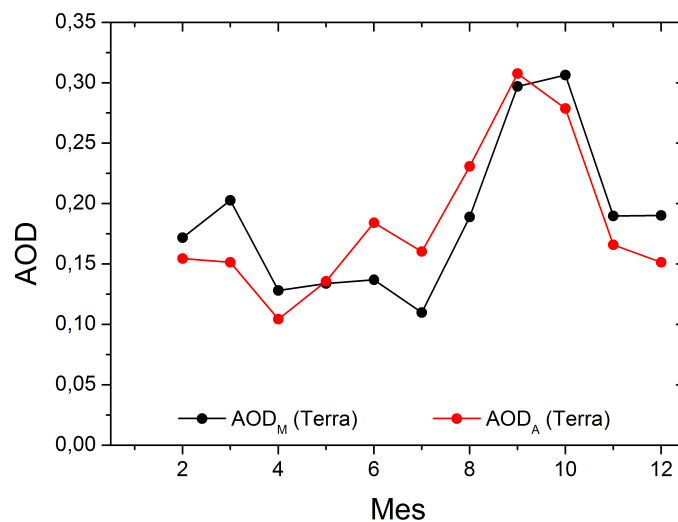


Figura 3.8: Variación anual de AOD_M y AOD_A en São Paulo a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).

Se muestra la variación anual de AOD solo para el momento de sobrevuelo del satélite Terra (Fig. 3.8), ya que el satélite Aqua tiene menor cantidad de mediciones exitosas, y no llegan a alcanzarse 10 por mes que coincidan con AERONET para calcular los promedios mensuales durante todo el año. La variación anual del AOD mostró un incremento abrupto en septiembre, principalmente relacionado a las emisiones de quema de biomasa que son transportadas desde el bosque del Amazonas y la región Cerrado, ubicada al sureste del Amazonas (Landulfo *et al.*, 2003). Además, los incendios que se producen en el estado de São Paulo durante la época seca, relacionados a la agricultura y a la cosecha de caña de azúcar, también contribuyen a los valores altos entre junio y octubre (Hoelzemann *et al.*, 2009). Durante el resto del año, los promedios mensuales de AOD estuvieron alrededor de 0,15, duplicando los valores de Buenos Aires (0,07). La causa de esta diferencia entre las dos megaciudades puede estar relacionada a una mayor cantidad de emisiones

y a condiciones desfavorables para la dispersión de contaminantes, causadas por una capa límite de la atmósfera más estable, que produce frecuentemente capas de inversión.

En este caso no se observó una sobreestimación o subestimación sistemática como en Buenos Aires y Córdoba (secciones 3.3.2 y 3.3.3), sino que se produjeron los dos tipos de desviaciones en distintos momentos del año, sin una distinción clara de cuándo ocurre cada uno de ellos.

3.3.5 Estaciones influenciadas por el Amazonas (Alta Floresta, Cuiabá, Rio Branco, Campo Grande, Santa Cruz)

Las estaciones de Rio Branco y Alta Floresta se encuentran en las cercanías del límite sur del Amazonas. Cuiabá, Santa Cruz y Campo Grande se encuentran ubicadas alrededor de 200, 400 y 600 km de distancia, respectivamente. Se las agrupó en la misma categoría porque el régimen de aerosoles en todos los casos se encuentra fuertemente influenciado por las emisiones del Amazonas (Hoelzemann *et al.*, 2009). Este también es el caso de São Paulo, pero esta estación se puso en una categoría aparte porque durante el resto del año la contribución de las emisiones locales es significativa.

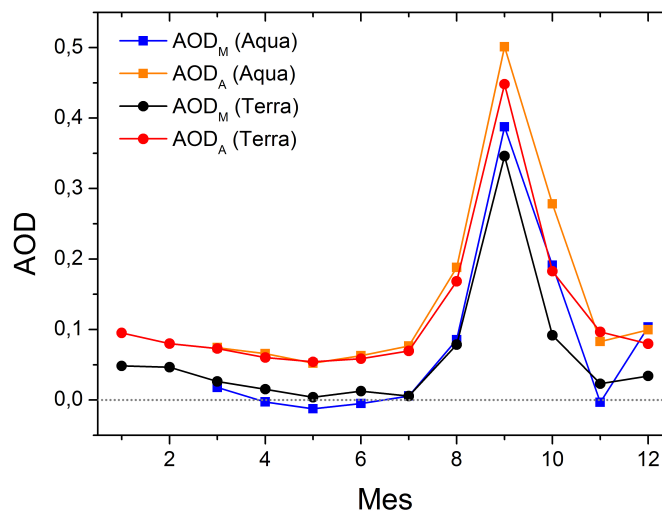


Figura 3.9: Variación anual de AOD_M y AOD_A en Campo Grande a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).

La variación anual del AOD fue común a todas ellas en su patrón de distribución, con valores mínimos desde noviembre a julio, y un incremento abrupto del AOD en agosto que alcanzó su máximo en septiembre y volvió a disminuir en octubre. Como ejemplo se presenta la variación anual en la estación Campo Grande (Fig. 3.9). El

factor principal que controla esta variación es la quema de biomasa, y se observa una fuerte correlación entre el área quemada y los niveles de AOD (Bevan *et al.*, 2009). La influencia de las emisiones de quema de biomasa también se apreció en la cantidad de valores de AOD mayores a 1 (Fig. 3.10), que a esta longitud de onda se consideran valores muy altos, indicativos de una gran abundancia de aerosoles.

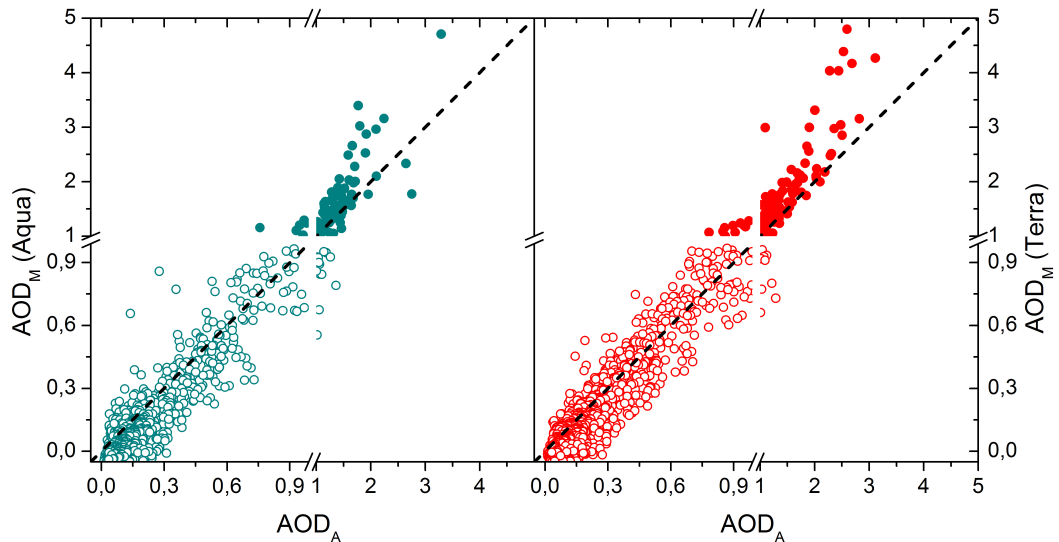


Figura 3.10: Correlación entre AOD_M y AOD_A para todas las mediciones en las estaciones influenciadas por el Amazonas. Los puntos vacíos indican los valores de AOD_M menores a 1, y los llenos los mayores a 1.

Al realizar el ajuste lineal entre AOD_M y AOD_A para cada estación en forma individual, los R^2 variaron entre 0,89 y 0,96, tanto para Terra como para Aqua, señalando una muy buena correlación entre las mediciones. Sin embargo, al analizarse en más detalle la distribución de los puntos, se observó que MODIS subestimó los valores bajos de AOD, y sobreestimó los valores altos (Fig. 3.10), causando una compensación entre las tendencias opuestas que condujo a un buen ajuste lineal, pero que no refleja una medición que reproduzca correctamente los valores “verdaderos” (AOD_A). Esto puede indicar una parametrización incorrecta de la absorción de las partículas emitidas por la quema de biomasa (Hyer *et al.*, 2011).

3.4 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se efectuó la colocación espacio temporal de MODIS y AERONET en nueve estaciones de Sudamérica, correlacionando las mediciones de AOD de ambos instrumentos. MODIS informa el AOD a 550 nm, y en el caso de AERONET se interpoló el AOD medido a distintas longitudes de onda para obtener el producto

a 550 nm. Además, se describieron las características de la contaminación en los sitios donde se encuentran las estaciones AERONET.

Se observaron distintas desviaciones del producto satelital en las estaciones analizadas. En todas las estaciones influenciadas por el Amazonas se observó el mismo tipo de desviación: subestimación en los valores bajos, y sobreestimación en los altos. Esto da lugar a una correlación lineal con un muy buen R^2 , pero que no reproduce realmente los valores medidos por AERONET.

Las megaciudades de Buenos Aires y São Paulo no presentaron características comunes, ni en los valores de AOD medidos, ni en el desempeño de MODIS. En el caso de São Paulo, la correlación lineal podría ser mejorada, pero no se observó una desviación sistemática en los valores medidos por MODIS. Por otro lado, en Buenos Aires el producto satelital presentó el peor desempeño de todas las estaciones analizadas, ya que no solo la correlación lineal fue muy baja, sino que además existió una sobreestimación sistemática en el AOD_M . Se especula que la causa de estas desviaciones es la incapacidad del algoritmo de discriminar las superficies de agua y tierra en zonas costeras.

Se analizó también una estación en un entorno desértico, Arica. Se puede mejorar la correlación lineal, pero en este caso no se observaron desviaciones sistemáticas. Finalmente, el último tipo de estación es el que se encuentra en las cercanías de Córdoba, con valores de AOD predominantemente bajos que fueron subestimados sistemáticamente por MODIS, informando valores aún más bajos que los reales.

Se concluyó que en todas las estaciones es necesario realizar algún tipo de post procesamiento de AOD_M para poder utilizar sus mediciones en forma cuantitativa. En algunas (Arica y São Paulo) no es determinante, ya que no se alteraron los valores de los promedios mensuales, y la variación anual se encontró distribuida aproximadamente alrededor de los mismos valores tanto para AERONET como para MODIS. En el caso de las otras estaciones, sí es necesario mejorar los valores de MODIS para poder utilizar el producto medido, ya sea por subestimaciones o sobreestimaciones sistemáticas como por las desviaciones observadas en el Amazonas. El problema de que MODIS mida valores hasta cinco veces mayores a los reales en los AOD altos es que estos valores no son representativos de condiciones “reales” de aerosoles, y son descartados como valores atípicos en los análisis estadísticos, perdiendo información acerca de condiciones con gran cantidad de emisiones de quema de biomasa.

3.5 Bibliografía

Artaxo, P., Rizzo, L., Brito, J., Barbosa, H., Arana, A., Sena, E., Cirino, G., Bastos, W., Martin, S. y Andreae, M. (2013). “Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change:

- From natural biogenic to biomass burning conditions”. En: *Faraday Discussions* 165, págs. 203-235. ISSN: 1359-6640. DOI: 10.1039/c3fd00052d.
- Bevan, S. L., North, P. R. J., Grey, W. M. F., Los, S. O. y Plummer, S. E. (2009). “Impact of atmospheric aerosol from biomass burning on Amazon dry-season drought”. en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114.D9, pág. D09204. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2008JD011112.
- Bounhir, A., Benkhaldoun, Z. y Sarazin, M. (2008). “Aerosol characterization of Morocco with AERONET and intercomparison with satellite data: TOMS, MODIS and MISR”. En: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 6745. DOI: 10.1117/12.730818.
- Castro Videla, F., Barnaba, F., Angelini, F., Cremades, P. y Gobbi, G. P. (2013). “The relative role of Amazonian and non-Amazonian fires in building up the aerosol optical depth in South America: A five year study (2005–2009)”. En: *Atmospheric Research* 122, págs. 298-309. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2012.10.026.
- Chu, D. A., Kaufman, Y. J., Ichoku, C., Remer, L. A., Tanré, D. y Holben, B. N (2002). “Validation of MODIS aerosol optical depth retrieval over land”. en. En: *Geophysical Research Letters* 29.12, MOD2-1. ISSN: 1944-8007. DOI: 10.1029/2001GL013205.
- Dubovik, O., Holben, B., Eck, T. F., Smirnov, A., Kaufman, Y. J., King, M. D., Tanré, D. y Slutsker, I. (2002). “Variability of Absorption and Optical Properties of Key Aerosol Types Observed in Worldwide Locations”. En: *Journal of the Atmospheric Sciences* 59.3, págs. 590-608. ISSN: 0022-4928. DOI: 10.1175/1520-0469(2002)059<0590:VOAOP>2.0.CO;2.
- Eck, T. F., Holben, B. N., Reid, J. S., Dubovik, O., Smirnov, A., O’Neill, N. T., Slutsker, I. y Kinne, S. (1999). “Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban, and desert dust aerosols”. en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104.D24, págs. 31333-31349. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/1999JD900923.
- Estellés, V., Campanelli, M., Utrillas, M. P., Expósito, F. y Martínez-Lozano, J. A. (2012). “Comparison of AERONET and SKYRAD4.2 inversion products retrieved from a Cimel CE318 sunphotometer”. En: *Atmospheric Measurement Techniques* 5.3, págs. 569-579. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-5-569-2012.
- Hoelzemann, J. J., Longo, K. M., Fonseca, R. M., Rosário, N. M. E. do, Elbern, H., Freitas, S. R. y Pires, C. (2009). “Regional representativity of AERONET observation sites during the biomass burning season in South America determined by correlation studies with MODIS Aerosol Optical Depth”. en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114.D13, n/a-n/a. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2008JD010369.
- Holben, B., Eck, T., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J., Kaufman, Y., Nakajima, T. *et al.* (1998). “AERONET—A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization”. En: *Remote Sensing of Environment* 66.1, págs. 1-16. ISSN: 0034-4257. DOI: 10.1016/S0034-4257(98)00031-5.
- Hsu, N., Tsay, S.-C., King, M. y Herman, J. (2004). “Aerosol properties over bright-reflecting source regions”. En: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 42.3, págs. 557-569. ISSN: 0196-2892. DOI: 10.1109/TGRS.2004.824067.

- Hyer, E. J., Reid, J. S. y Zhang, J. (2011). "An over-land aerosol optical depth data set for data assimilation by filtering, correction, and aggregation of MODIS Collection 5 optical depth retrievals". En: *Atmos. Meas. Tech.* 4.3, págs. 379-408. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-4-379-2011.
- Ichoku, C., Chu, D. A., Mattoo, S., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., Tanré, D., Slutsker, I. y Holben, B. N. (2002). "A spatio-temporal approach for global validation and analysis of MODIS aerosol products". en. En: *Geophysical Research Letters* 29.12, MOD1-1. ISSN: 1944-8007. DOI: 10.1029/2001GL013206.
- Kaufman, Y. J., Tanré, D., Remer, L. A., Vermote, E. F., Chu, A. y Holben, B. N. (1997). "Operational remote sensing of tropospheric aerosol over land from EOS moderate resolution imaging spectroradiometer". en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102.D14, págs. 17051-17067. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/96JD03988.
- Landulfo, E., Papayannis, A., Artaxo, P., Castanho, A. D. A., Freitas, A. Z. de, Souza, R. F., Vieira Junior, N. D., Jorge, M. P. M. P., Sánchez-Ccoyllo, O. R. y Moreira, D. S. (2003). "Synergetic measurements of aerosols over São Paulo, Brazil using LIDAR, sunphotometer and satellite data during the dry season". En: *Atmos. Chem. Phys.* 3.5, págs. 1523-1539. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-3-1523-2003.
- Levy, R. C., Mattoo, S., Munchak, L. A., Remer, L. A., Sayer, A. M., Patadia, F. y Hsu, N. C. (2013). "The Collection 6 MODIS aerosol products over land and ocean". En: *Atmospheric Measurement Techniques* 6.11, págs. 2989-3034. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-6-2989-2013.
- Mélin, F., Clerici, M., Zibordi, G., Holben, B. N. y Smirnov, A. (2010). "Validation of SeaWiFS and MODIS aerosol products with globally distributed AERONET data". En: *Remote Sensing of Environment* 114.2, págs. 230-250. ISSN: 0034-4257. DOI: 10.1016/j.rse.2009.09.003.
- Olcese, L. E., Palancar, G. G. y Toselli, B. M. (2014). "Aerosol optical properties in central Argentina". En: *Journal of Aerosol Science* 68, págs. 25-37. ISSN: 0021-8502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.11.003.
- Petrenko, M., Ichoku, C. y Leptoukh, G. (2012). "Multi-sensor Aerosol Products Sampling System (MAPSS)". En: *Atmospheric Measurement Techniques* 5.5, págs. 913-926. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-5-913-2012.
- Remer, L., Kaufman, Y., Tanré, D., Mattoo, S., Chu, D., Martins, J., Li, R.-R., Ichoku, C., Levy, R., Kleidman, R. *et al.* (2005). "The MODIS aerosol algorithm, products, and validation". En: *Journal of the Atmospheric Sciences* 62.4, págs. 947-973. ISSN: 00224928. DOI: 10.1175/JAS3385.1.
- Remer, L. A., Kleidman, R. G., Levy, R. C., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Martins, J. V., Ichoku, C., Koren, I., Yu, H. *et al.* (2008). "Global aerosol climatology from the MODIS satellite sensors". en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113.D14, D14S07. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2007JD009661.
- Sayer, A. M., Munchak, L. A., Hsu, N. C., Levy, R. C., Bettenhausen, C. y Jeong, M.-J. (2014). "MODIS Collection 6 aerosol products: Comparison between Aqua's e-Deep Blue, Dark Target, and "merged" data sets, and usage recommendations". en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119.24, 2014JD022453. ISSN: 2169-8996. DOI: 10.1002/2014JD022453.

- Sherbinin, A. d., Levy, M. A., Zell, E., Weber, S. y Jaiteh, M. (2014). “Using satellite data to develop environmental indicators”. en. En: *Environmental Research Letters* 9.8, pág. 084013. ISSN: 1748-9326. DOI: 10.1088/1748-9326/9/8/084013.
- Zeeshan, M. y Kim Oanh, N. T. (2014). “Assessment of the relationship between satellite AOD and ground PM10 measurement data considering synoptic meteorological patterns and Lidar data”. En: *Science of the Total Environment* 473-474, págs. 609-618. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.058.

CORRECCIÓN DE LAS DESVIACIONES EN MEDICIONES SATELITALES

En este capítulo se presenta una estrategia, basada en herramientas de aprendizaje automático, para corregir las desviaciones sistemáticas presentadas por el instrumento satelital MODIS en distintos sitios de Sudamérica. Se presentan los resultados de aplicar esta corrección, se comparan los valores obtenidos con los originales, y se evalúa en cuáles de los sitios la mejora de los valores originales justificaría el uso de esta metodología.

4.1 Introducción y objetivos

Las mediciones de AOD realizadas por el instrumento satelital MODIS presentan diversas desviaciones al ser comparadas con las mediciones realizadas por la red AERONET en Sudamérica (Capítulo 3). Dado que las mediciones satelitales son una herramienta sumamente útil para estudiar la variabilidad de aerosoles tanto en el espacio como el tiempo, resulta de interés disminuir estas desviaciones para obtener un producto satelital más confiable.

La estrategia propuesta para disminuir estas desviaciones consiste en construir un modelo basado en las mediciones terrestres y satelitales colocadas espacio-temporalmente (Sección 3.2.3), usando los datos satelitales como entrada del modelo, y obteniendo un valor semejante a las mediciones terrestres como salida. Un modelo de estas características permitiría contar con un producto satelital “corregido”, muy útil en sitios donde las estaciones AERONET han dejado de operar, o para completar huecos en las series temporales. Si existe suficiente cantidad de datos para entrenar el modelo, éste sería lo suficientemente flexible para corregir desviaciones en diferentes escenarios, de acuerdo a las condiciones de los datos de entrada.

Los métodos de aprendizaje automático (*machine learning*, en inglés) cumplen con los requisitos mencionados y, por lo tanto, han sido usados ampliamente en el campo de la ciencia de aerosoles en los últimos años (ej. Hirtl *et al.*, 2014). Estos métodos surgen desde el campo de la inteligencia artificial, como una estrategia para

desarrollar algoritmos que puedan aprender empíricamente del comportamiento o propiedades de un dado conjunto de datos. Para desarrollar estos algoritmos se selecciona un subconjunto de datos que se utilizan como “entrenamiento”, y es dividido en datos de entrada, que se utilizarán luego para alimentar el algoritmo, y de salida, que representan las variables a ser predichas en un futuro (Vapnik, 1995). La ventaja que presentan estos métodos, respecto a los ajustes tradicionales, es que la relación entre las variables de entrada y de salida no necesitan ser definidas previamente, lo cual resulta sumamente útil para relaciones complejas, como es el caso de los contaminantes atmosféricos.

Para intentar corregir las desviaciones encontradas en AOD_M en Sudamérica, se utilizaron en este trabajo los algoritmos de aprendizaje automático Redes Neuronales Artificiales (ANN, *Artificial Neural Networks*) y Máquinas de Vectores de Soporte (SVM, *Support Vector Machines*). Se usaron los datos medidos por la red AERONET como referencia, y se entrenaron ambos algoritmos para cada estación de Sudamérica individualmente. Se seleccionaron como datos de entrada, además de AOD_M , variables meteorológicas, buscando obtener un modelo con requerimientos sencillos para su funcionamiento. Mediante esta estrategia se espera obtener modelos flexibles, sencillos de usar, con requerimientos mínimos, capaces de corregir las desviaciones descriptas en el Capítulo 3.

4.2 Metodología

Para entrenar a los algoritmos de aprendizaje automático usados en este trabajo (Sección 4.2.1), se preparó un subconjunto de datos de entrenamiento, sobre el que se aplica el algoritmo de forma que encuentre una conexión entre los datos de entrada y los de salida, que representan las variables a ser predichas. Este tipo de algoritmos, en los que se proveen los datos de salida (respuestas correctas) durante el entrenamiento se denominan de aprendizaje supervisado. En este trabajo se usaron como datos de entrada AOD_M , variables meteorológicas y el día del año, y como dato de salida AOD_A , para cada estación AERONET por separado (Sección 4.2.2).

Una vez que el algoritmo se entrena, y las conexiones entre los datos de entrada y los de salida se encuentran establecidas, éste se utiliza de la misma manera que una función matemática de la cual ya se han encontrado los coeficientes que acompañan a las variables. Es decir, se lo alimenta únicamente con los datos de entrada, y se obtienen directamente los resultados. Antes de decidir que el entrenamiento fue exitoso, y el algoritmo obtenido es confiable, se compararon los resultados obtenidos con valores reales que fueron separados previamente y no se incluyeron en el conjunto de datos usados para el entrenamiento, llamados datos de prueba (Sección 4.2.3).

4.2.1 Métodos de aprendizaje automático

4.2.1.1 Redes Neuronales Artificiales

Este método se encuentra inspirado en el sistema nervioso biológico (Basheer y Hajmeer, 2000). Brevemente, las redes neuronales artificiales (ANN) están compuestas por varias unidades de procesamiento llamadas neuronas, que trabajan en paralelo. La estructura típica de una ANN tiene los datos de entrada conectados a una o varias capas de neuronas, las cuales a su vez se encuentran conectadas a las variables de salida. Durante el entrenamiento de una ANN se ajustan los pesos de estas conexiones hasta obtener aquellos valores que permiten reproducir las variables de salida. Una ANN ya entrenada tiene valores ya establecidos, fijos, en los pesos de las conexiones. El proceso de entrenamiento es iterativo, en cada iteración se evalúa el error cuadrático medio del resultado de los pesos que se están probando en dicha iteración, en relación a los valores verdaderos provistos por el usuario, y de acuerdo a esta evaluación se vuelven a ajustar los pesos, buscando llevar a un mínimo el error cuadrático medio de los resultados.

Una neurona simple se esquematiza en la Fig. 4.1. Las variables de entrada se encuentran en el vector \mathbf{p} , y son multiplicadas por la matriz de pesos \mathbf{W} . En este caso, al tratarse de una sola neurona, \mathbf{W} tiene dimensión $R \times 1$, donde R es la longitud de \mathbf{p} . n es un escalar definido según la Ecuación 4.1 (donde b es una constante), y constituye el dato de entrada de la función de transferencia f , el último paso de procesamiento de la neurona, informando la variable de salida $a = f(n)$.

$$n = w_{1,1}p_1 + w_{2,1}p_2 + \dots + w_{R,1}p_R + b \quad (4.1)$$

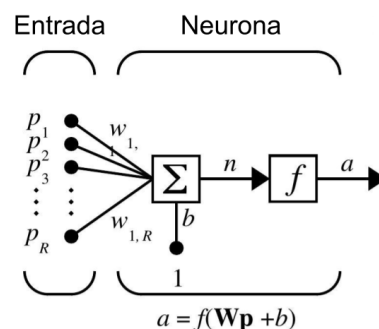


Figura 4.1: Esquema de una neurona simple.

Existen diversos tipos de funciones de transferencia, y se eligen de acuerdo a la aplicación que se desee darle a la red neuronal. Para las redes entrenadas en esta tesis se usaron dos funciones: una lineal, y una función sigmoidea que “comprime” los datos de entrada, limitando los de salida a estar entre 0 y 1.

Para aprovechar el potencial de ANN se usan varias neuronas, permitiendo optimizar distintas combinaciones de los pesos para encontrar aquella que permita realizar la conexión deseada entre las variables de entrada y de salida. Una capa con varias neuronas se esquematiza en la Fig. 4.2. Ahora \mathbf{W} es una matriz de dimensión $R \times S$, donde S es el número de neuronas, que conecta a cada elemento de \mathbf{p} con cada neurona individual. Nuevamente, cada neurona define un escalar n que es modificado por la función de transferencia, siendo a el escalar de salida. El conjunto de las salidas de todas las neuronas define el vector \mathbf{a} , con dimensión S .

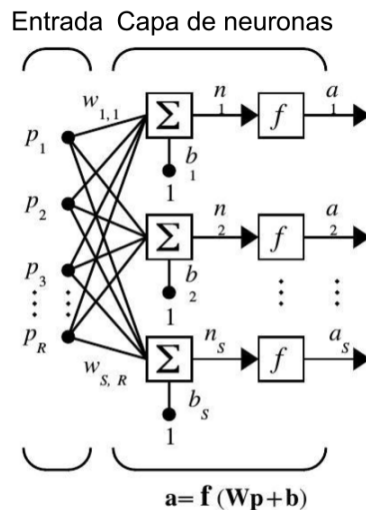


Figura 4.2: Esquema de una capa de S neuronas.

Las neuronas se pueden agrupar en capas, creando una configuración de capas neuronales que se alimentan sucesivamente. En este trabajo se usó una red neuronal de tipo pre alimentada (*feedforward network*), en la que las capas no forman un ciclo, y la información se mueve solamente hacia “adelante”. La arquitectura de este tipo de redes consiste en una o más capas ocultas con función de transferencia sigmoidea, seguidas de una capa de salida que conecta a las capas ocultas con el que será el vector de datos de salida, y tiene función de transferencia lineal.

Una vez obtenido el vector de datos de salida, la red se corrige a sí misma para obtener resultados más parecidos a los reales. Para ello, en este trabajo se usó el algoritmo de propagación hacia atrás. Primero se computa el error de los datos obtenidos por la red respecto a los reales, y usando este error se calculan las diferencias entre los valores predichos y los reales. Con esta diferencia se define un gradiente de error para los pesos, y estos se modifican de acuerdo a dicho gradiente, restándoles un porcentaje del mismo. Este proceso se condensa en la Ecuación 4.2, donde \mathbf{x}_k es el vector que almacena los valores de los pesos y las constantes \mathbf{b} , \mathbf{g}_k es el gradiente y α_k es un escalar que define el porcentaje del gradiente que será restado. El parámetro α_k da medida del balance entre velocidad y precisión en el aprendizaje. Valores altos llevan a un aprendizaje más rápido pero que puede arrojar resultados menos precisos. Este algoritmo de aprendizaje puede ser modificado

con el método Levenberg-Marquardt (Hagan y Menhaj, 1994), que utiliza distintas aproximaciones para calcular el gradiente de forma más rápida y eficiente, y además introduce un método para regular el valor de α_k a medida que los valores predichos se acercan al valor real, obteniendo la máxima precisión en las cercanías de la solución correcta.

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - \alpha_k \mathbf{g}_k \quad (4.2)$$

Para resumir, en este trabajo se usaron redes neuronales de arquitectura prealimentada, con una sola capa oculta. El número de neuronas en la capa oculta fue variado entre 2 y 20, con el fin de encontrar la cantidad óptima para cada conjunto de datos. El algoritmo de aprendizaje usado fue el de propagación hacia atrás, modificado con el método Levenberg-Marquardt. Las redes fueron entrenadas usando Matlab® Neural Networks Toolbox (versión 2011Rb). De cada conjunto de datos, se separó aleatoriamente un 70 % para el entrenamiento y un 15 % corregir los valores de los pesos. Finalmente, un 15 % no se incorporó en ningún momento del entrenamiento, y se separó para evaluar el desempeño de la red una vez que el entrenamiento fue finalizado.

4.2.1.2 Máquinas de Vectores de Soporte

Las máquinas de vectores de soporte (SVM) fueron desarrolladas inicialmente para problemas de clasificación (Vapnik, 1995), y han sido usadas para un amplio rango de aplicaciones, debido a su habilidad para generalizar (ej. Hirtl *et al.*, 2014). Cuando un conjunto de datos no se puede separar en forma lineal, SVM usa un método para proyectar dicho conjunto en un espacio de dimensión mayor al original, donde la separación lineal es posible. En dicho espacio, el algoritmo SVM busca un hiperplano de separación, equidistante de los ejemplos más cercanos de cada clase a separar. Se intenta que el hiperplano se encuentre lo más lejos posible de dichos ejemplos, dado que al aumentar ese margen también lo hace su capacidad de generalizar. Los ejemplos de cada clase que se encuentran ubicados en la frontera de dichos márgenes constituyen los vectores de soporte.

Estos algoritmos han sido adaptados también para realizar regresiones. Brevemente, el objetivo en una regresión realizada con SVM (SVR, *Support Vector Regression*) es encontrar una función $f(x)$ que pueda aproximar todos los pares de datos con una desviación menor a ε . Al mismo tiempo, la función debe ser lo más plana posible (*flat function*¹) para controlar, simultáneamente, la complejidad del sistema y el error asociado al entrenamiento. Sin embargo, no todos los datos pueden ser ajustados con una desviación menor a la deseada, y es necesario introducir variables

¹Función continuamente diferenciable cuyas derivadas se hacen igual a cero para un dado punto x_0 que pertenece a los reales.

de holgura que permitan lidiar con dichos datos. La introducción de estas variables adicionales (ξ_i, ξ_i^*) se penaliza mediante la introducción de una constante C , que cumple la función de actuar como balance entre la simpleza deseada del modelo y la cantidad máxima de desviaciones permitidas. Entonces, dado un conjunto de datos de entrenamiento $\{(x_1, y_1), \dots, (x_i, y_i)\}$, la función lineal puede ser escrita en términos de un vector de peso w y una desviación b (Ecuación 4.3).

$$f(x) = \langle w, x \rangle + b \quad (4.3)$$

La función puede hacerse plana mediante un valor pequeño de w , y una forma de asegurar esto es minimizar su norma ($\|w\|^2 = \langle w, w \rangle$). El método ν -SVR (Schölkopf *et al.*, 2000) introduce una constante adicional ν , que cumple la función de moderar el valor de ε . De esta forma, el problema puede escribirse como un problema de optimización convexo, que permite encontrar el mínimo global (Ecuación 4.4).

$$\frac{1}{2} \|w\|^2 + C \left(\nu \varepsilon + \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l (\xi_i + \xi_i^*) \right), \text{ sujeto a } \begin{cases} \langle w, x \rangle + b - y_i \leq \varepsilon + \xi_i \\ y_i - \langle w, x \rangle - b \leq \varepsilon + \xi_i^* \\ \xi_i, \xi_i^*, \varepsilon \geq 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

El problema de optimización puede resolverse más fácilmente introduciendo multiplicadores y construyendo el Lagrangiano. Para minimizar la expresión 4.4 es necesario encontrar el punto de silla, lo cual lleva a la Ecuación 4.5 y a los vectores de soporte.

$$w = \sum_{i=1}^l (\alpha_i^* - \alpha_i) x_i \quad (4.5)$$

Finalmente, para poder entrenar el algoritmo en condiciones de no linealidad, los pares de datos usados en el entrenamiento se mapean a otro espacio de dimensionalidad mayor, usando una función *kernel* $k(x, y)$ que llevará a cabo todos los cálculos en dicho espacio. En síntesis, el problema de optimización del método ν -SVR es maximizar la Ecuación 4.6.

$$W(\alpha^{(*)}) = \sum_{i=1}^l (\alpha_i^* - \alpha_i) y_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l (\alpha_i^* - \alpha_i) (\alpha_j^* - \alpha_j) k(x_i, x_j) \quad (4.6)$$

$$\text{sujeto a } \begin{cases} \sum_{i=1}^l (\alpha_i^* - \alpha_i) = 0 \\ \alpha_i^{(*)} \in \left[0, \frac{C}{l}\right] \\ \sum_{i=1}^l (\alpha_i^* - \alpha_i) \leq C\nu \end{cases}$$

Resumiendo, en este trabajo se implementó el método ν -SVR provisto por la librería LIBSVM (Chang y Lin, 2011). El conjunto de datos de cada estación individual fue separado en dos subconjuntos del mismo tamaño. Uno de ellos fue usado para

entrenar el algoritmo, y el otro para evaluar el entrenamiento. Los subconjuntos fueron diseñados de forma que ambos tuvieran la misma distribución y frecuencia de valores. Para cada conjunto de datos, se analizó la combinación de distintos valores de C y γ (un parámetro de la función *kernel*) con el fin de encontrar el mejor par de valores para cada estación. Se usó un valor fijo de ν (0,5, el valor por defecto en LIBSVM), dado que se evaluaron distintos valores sin observarse mejoras significativas en la correlación entre los valores predichos por el modelo y AOD_A .

4.2.2 Datos de entrada

Las variables utilizadas como datos de entrada de los modelos fueron AOD_M , variables meteorológicas, y una variable representativa del día del año. Las variables meteorológicas fueron elegidas de acuerdo a su accesibilidad y disponibilidad, buscando evitar aquellas de las cuales no existen bases de datos completas para Sudamérica, o que involucren procesamiento adicional para obtener coincidencia espacio-temporal.

El día del año fue usado como un parámetro sencillo que pudiera representar condiciones meteorológicas que se repiten en patrones de variabilidad anual, o eventos particulares que también siguen un patrón anual, como la quema de biomasa de forma intencional para preparar el terreno para el cultivo. El problema de usar el día del año directamente es que los valores extremos de la escala (día 1, 1 de enero, y día 365, 31 de diciembre) tienen en realidad condiciones meteorológicas semejantes, por lo que no resulta representativo del ciclo de variación anual. Por ello, se generó otra variable basada en el día del año en la que los valores extremos de la escala representen condiciones climáticas opuestas. La modificación realizada fue definir un “día circular”, estableciendo el valor mínimo como 1 (1 de enero), y el máximo como 183 (1 de julio) y, una vez pasado el día 183, el valor de día del año modificado decrece nuevamente hasta volver a ser 1 el 31 de diciembre. Además, se agregó una segunda variable (llamada sentido) que toma el valor de 0 para los días anteriores al 1 de julio, y el valor de 1 para los días posteriores, de forma que se diferencien valores iguales del día del año circular. El proceso de modificación se resume en las Ecuaciones 4.7 y 4.8, y Fig. 4.3.

$$\text{día circular} = \begin{cases} \text{día}, & \text{día} \leq 183 \\ |\text{día} - 365|, & \text{día} > 183 \end{cases} \quad (4.7)$$

$$\text{sentido} = \begin{cases} 0, & \text{día} \leq 183 \\ 1, & \text{día} > 183 \end{cases} \quad (4.8)$$

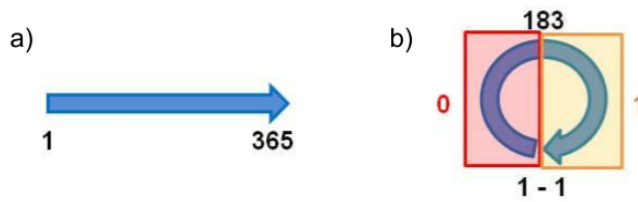


Figura 4.3: Esquema del día de año circular, a) antes y b) después de ser modificado.

Las variables meteorológicas elegidas fueron temperatura, humedad, velocidad de viento, y dirección de viento como un vector de componentes $(x; y)$, y fueron tomadas de estaciones meteorológicas que no se encontraran a más de 40 km de la estación AERONET. Dado que las estaciones informan las variables como promedios de una hora, el criterio tomado para la colocación espacio temporal fue el siguiente: si el sobrevuelo del satélite ocurrió durante la primera media hora, se usó el promedio horario correspondiente a esa hora, pero si el sobrevuelo fue durante la segunda media hora, se usó el promedio de la hora siguiente.

Al realizar la colocación espacio temporal de AOD_M , AOD_A , y las variables meteorológicas, se descarta esa medición si alguna de las variables falta. Para analizar si la adición de variables meteorológicas y la subsecuente pérdida de datos afectó de alguna manera a la estadística, se analizó la correlación lineal entre AOD_M y AOD_A para el conjunto de datos que incluyó datos meteorológicos, y para el que no, sin observarse diferencias significativas entre estos.

Es difícil saber con anterioridad qué variables van a contribuir efectivamente al aprendizaje y desempeño del modelo, y cuáles no. Si bien los métodos de aprendizaje automático tienen, en general, la capacidad de discriminar qué variables tienen más peso y cuales menos, en este trabajo se buscó separar con anterioridad las variables útiles de las que no lo son, de forma de minimizar los requerimientos de los modelos para funcionar. Entonces, para evaluar qué variables aportan a cada modelo y cada sitio se entrenó cada algoritmo, y las distintas combinaciones en sus parámetros, con todas las combinaciones de datos de entrada posibles, es decir, día del año circular y sentido, temperatura, humedad, velocidad de viento, y dirección de viento con componentes $(x; y)$. Esto dio lugar a 32 combinaciones distintas de variables de entrada, en las cuales AOD_M siempre estuvo presente, y lo que varió fue la adición y combinación de las distintas variables meteorológicas y del día del año circular.

4.2.3 Criterio de selección del mejor modelo

Una vez obtenidos los resultados del desempeño de cada algoritmo, con las distintos datos de entrada posibles, arquitecturas (ANN) o valores de los parámetros (SVM), éstos se evaluaron para decidir cuál fue la mejor combinación para cada par constituido por un satélite y un sitio AERONET.

Para ello, se efectuó la regresión lineal entre la salida del modelo (AOD corregido, AOD_C) y AOD_A , tanto para los datos incluidos en el entrenamiento como los que no se incluyeron (datos de prueba), y el conjunto total de datos. El mejor modelo y variables de entrada se eligió tomando como criterio aquel que tuviera el mayor R^2 en la correlación lineal de los datos de prueba, siempre y cuando la diferencia entre el mayor y el menor R^2 de los distintos conjuntos de datos respecto a AOD_A no fuera mayor a 0,07. Esto se definió así para revisar que el modelo funcionara bien con todos los conjuntos de datos, tanto los de prueba como los de entrenamiento, asegurando que no hubiera sobreentrenamiento o memorización en los modelos. Esto puede ocurrir especialmente con ANN dado que, si la red es lo suficientemente compleja y se permiten demasiados ciclos de entrenamiento, puede llegarse a un punto donde la red “memoriza” todas las conexiones entre los datos de entrada y de salida, arrojando una muy buena correlación con el conjunto de datos usados para el entrenamiento, pero muy mala cuando se le presentan datos desconocidos. En este caso se busca optimizar la capacidad para generalizar y encontrar patrones de los modelos.

Elegir el mejor método, combinación de parámetros y variables para cada caso no siempre fue tan sencillo como comparar simplemente los R^2 . En la mayoría de los casos no hubo una elección obvia. El método ideal debería tener el mejor R^2 y pendiente más cercana a 1 en la correlación lineal con AOD_A . En los sitios donde los resultados de ANN y SVR fueron muy similares se consideraron características adicionales para poder elegir el mejor método. Algunas de ellas fueron que la cantidad de variables de entrada fuera la menor posible, que los valores altos de AOD y variación anual fueran correctamente reproducidos, entre otros.

Estación	Día del año + dirección	Temp.	Humedad	Velocidad de viento	Dirección de viento
Alta Floresta	T A	- A	T -	- A	- -
Arica	- A	- A	T -	- A	T A
Campo Grande	T A	- A	- A	T A	T -
Buenos Aires	T A	T A	- A	- -	T A
Córdoba	T A	T A	T A	T -	- A
Cuiabá	T A	- A	- -	- -	- -
Rio Branco	T -	- A	T A	- -	T -
Santa Cruz	T A	- -	- A	T A	- -
São Paulo	T A	T A	- A	- -	T -

Tabla 4.1: Variables adicionales a AOD_M requeridas por el mejor modelo elegido, en cada sitio y para ambos satélites, Terra (T) y Aqua (A).

4.3 Resultados y discusión

Los resultados de los modelos elegidos se compararon con AOD_A para evaluar la mejora respecto los datos originales medidos por MODIS. El análisis de la mejora se

presenta a continuación mediante tres enfoques: mejora de la correlación lineal y fracción de datos dentro del error (Sección 4.3.1), cambios en las series temporales históricas (Sección 4.3.2), y mejora de los valores altos en el Amazonas, indicadores de incendios (Sección 4.3.3).

En la Tabla 4.1 se resumen las variables de entrada adicionales a AOD_M para el modelo elegido, para cada sitio y satélite.

4.3.1 Correlación lineal y datos dentro del error

Para evaluar el desempeño general de los modelos en todas las estaciones de Sudamérica en conjunto, se graficaron los histogramas de la diferencia entre AOD_A y AOD_M , antes (original) y después (corregido, AOD_C) de ser modificado por los modelos (Fig. 4.4). Si estos fueron capaces de reproducir correctamente las mediciones de AERONET, esta diferencia debería ser $\pm 0,05$, dado que esa es la sensibilidad del algoritmo de MODIS. Mediante este histograma pudo observarse que, antes de la corrección mediante los modelos, la fracción de datos de AOD_M dentro de dicha diferencia era menor a 0,5, incrementándose a más de 0,8 si se considera AOD_C . Por otro lado también se pudo apreciar el problema de subestimación que se produce en las distintas estaciones de Sudamérica (Capítulo 3), el cual también fue corregido.

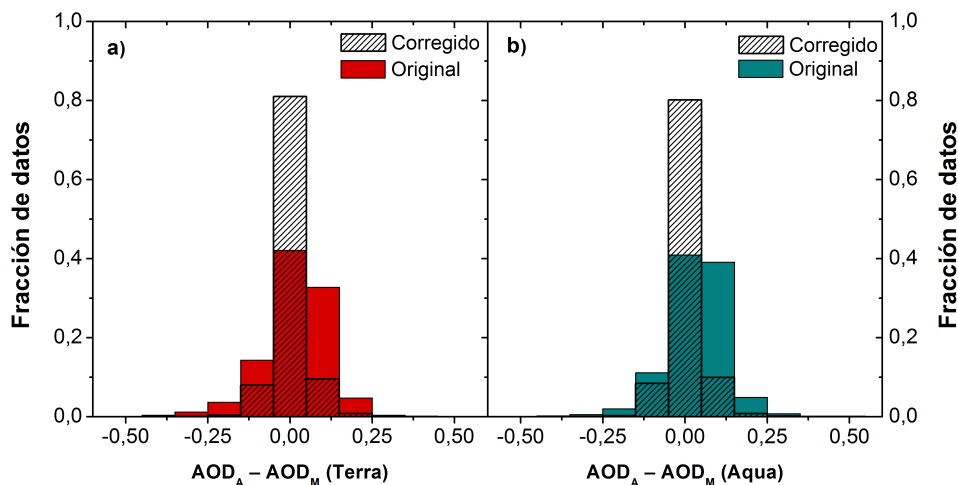


Figura 4.4: Histograma de la diferencia entre AOD_A y AOD_M (a) Terra, y b) Aqua), antes y después de ser corregido por el método, para todos los datos de Sudamérica.

Se presentan las correlaciones de AOD_M y AOD_C con AOD_A , graficando los resultados de las mediciones hechas por el instrumento MODIS a bordo del satélite Terra (Fig. 4.5) y a bordo del Aqua (Fig. 4.6) por separado. También se presenta, para ambos casos, la ecuación obtenida mediante la regresión lineal de los puntos. La

recta graficada no corresponde al ajuste lineal, sino que marca la línea donde los valores de AOD_M o AOD_C son iguales a AOD_A . De esta forma se puede apreciar la mejora de puntos individuales, observándose la corrección de los puntos anómalos, así como de las subestimaciones y sobreestimaciones sistemáticas.

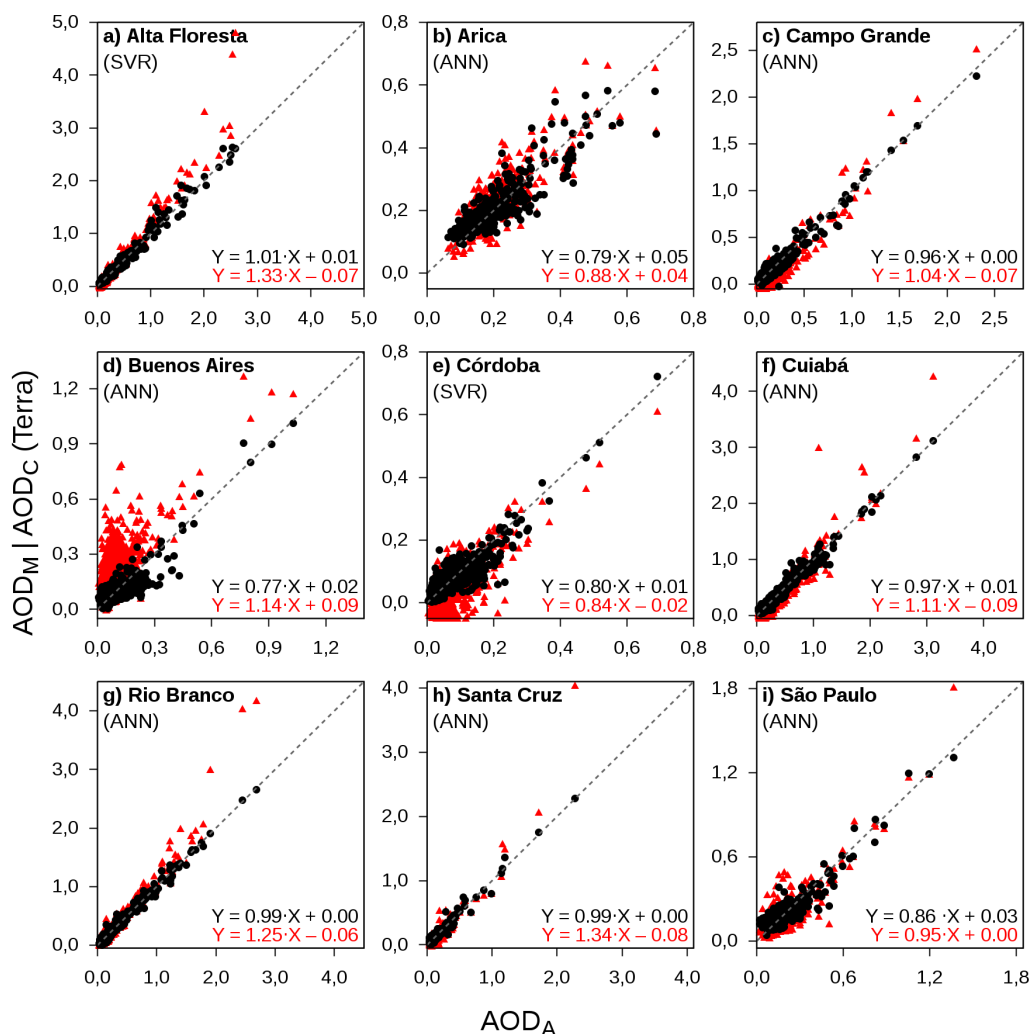


Figura 4.5: Correlación de AOD_M (en rojo) y AOD_C (en negro) con AOD_A . Se informa el método (ANN o SVR) con el cual se obtuvo AOD_C , así como las Ecuaciones lineales ajustadas. Los datos corresponden al instrumento satelital a bordo de Terra.

Por otro lado, además de la regresión lineal, se calculó la fracción de datos que se encontraron dentro del error esperado para el algoritmo DT, el cual se determina como $\pm(0,05 + 0,15 \times AOD_A)$ (Levy *et al.*, 2013). En el histograma (Fig. 4.4) no se presentó el error calculado de esta forma porque éste varía para cada coincidencia de medidas de AERONET y MODIS, y no se podría graficar como un intervalo fijo. En la Fig. 4.7 se presentan los valores del R^2 , pendiente, y fracción de datos dentro del error para todas las estaciones de Sudamérica y las mediciones de ambos satélites (Terra y Aqua), considerando AOD_M y AOD_C .

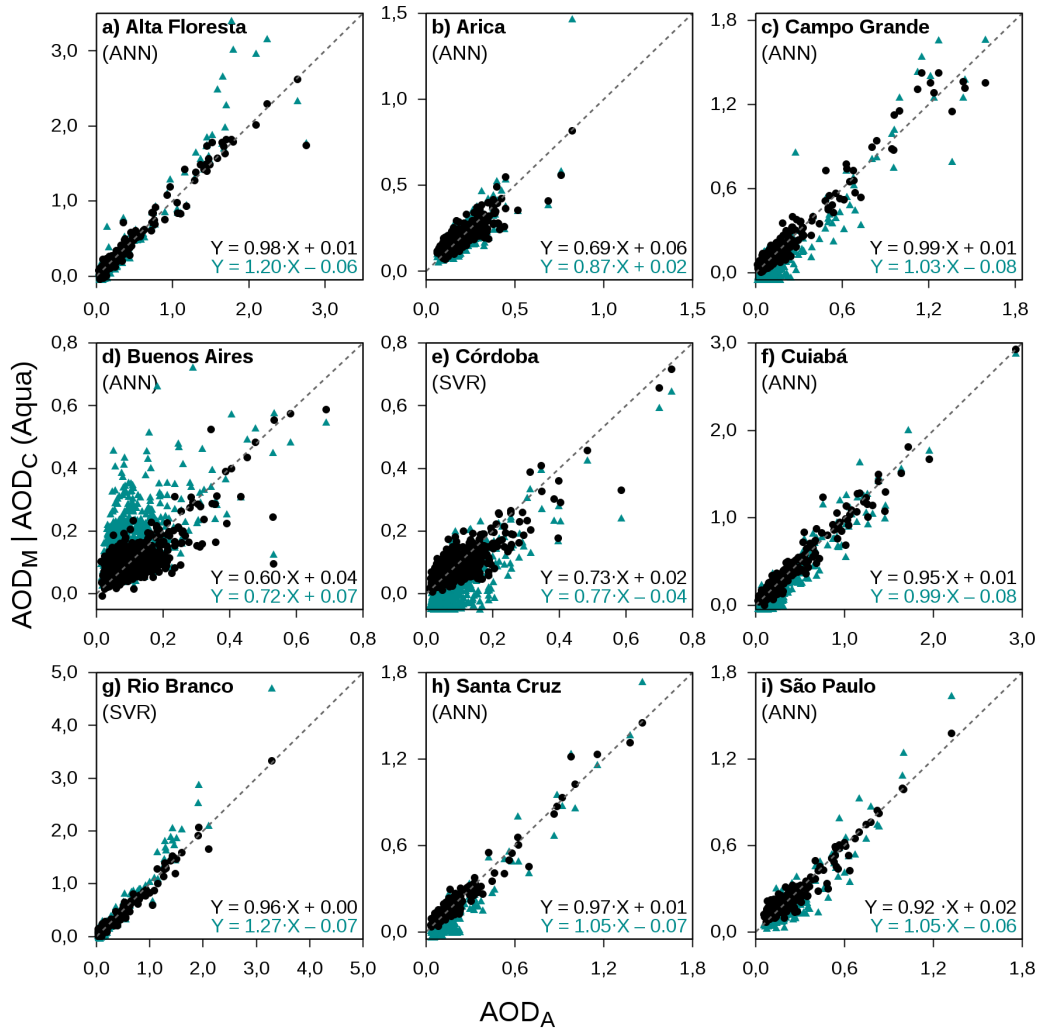


Figura 4.6: Correlación de AOD_M (en verde) y AOD_C (en negro) con AOD_A. Se informa el método con el cual se obtuvo AOD_C, así como las Ecuaciones lineales ajustadas. Los datos corresponden al instrumento satelital a bordo de Aqua.

Se calculó el porcentaje de mejora de los parámetros elegidos para evaluar en qué medida fueron corregidas las mediciones de MODIS. El R^2 , la pendiente de la función lineal (a), y la fracción de datos dentro del error ideales deberían ser iguales a 1 si las mediciones de MODIS, antes o después de ser corregidas, y las de AERONET fueran iguales. Los porcentajes de mejora fueron calculados de acuerdo a este criterio, mediante las Ecuaciones 4.9, 4.10, y 4.11, y los resultados obtenidos se resumen en la Fig. 4.8.

$$R^2 (\%) = \frac{R_C^2 \times 100}{R_M^2} - 100 \quad (4.9)$$

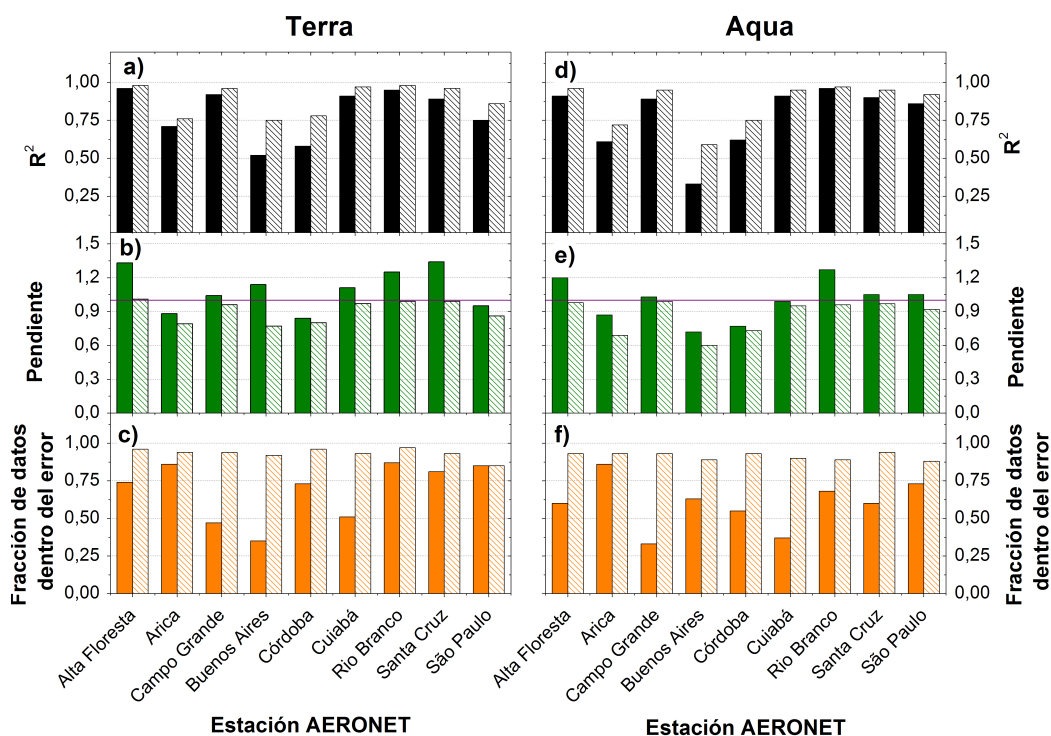


Figura 4.7: R^2 y pendiente de la correlación lineal del AOD satelital con AOD_A , y fracción de datos dentro del error. Las barras sólidas representan AOD_M , y las rayadas a AOD_C .

$$a (\%) = \frac{|1 - a_C| \times 100}{|1 - a_M|} - 100 \quad (4.10)$$

$$fracción (\%) = \frac{fracción_C \times 100}{fracción_M} - 100 \quad (4.11)$$

El único parámetro que empeoró en algunos casos fue la pendiente de la función lineal pero, en general, se consideró que las mejoras en los otros parámetros de evaluación justifican la utilización de los modelos para mejorar las mediciones de MODIS.

En el caso de las estaciones de Arica y São Paulo, la mejoría en el R^2 y la fracción de datos dentro del error fue del mismo orden que la disminución en la pendiente, por lo que se consideró que en estos casos no se justifica utilizar los modelos para corregir los datos en general. Además, en estas dos estaciones no se observó la ocurrencia frecuente de datos anómalos, o desviaciones sistemáticas como sí fue el caso de otras estaciones sudamericanas.

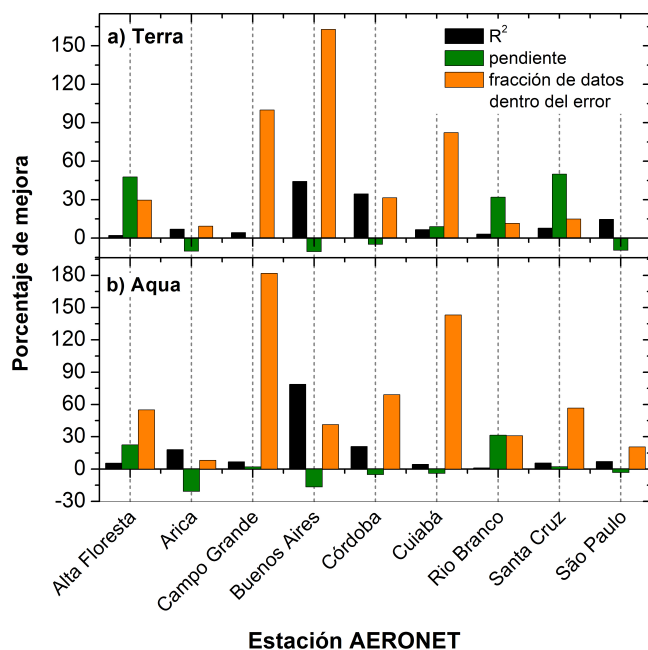


Figura 4.8: Porcentaje de mejora en el R^2 , pendiente, y fracción de datos dentro del error de AOD_C respecto a AOD_M

En las estaciones influenciadas por el Amazonas (Sección 3.3.5) sólo se observó una disminución en el desempeño en la pendiente de la función lineal para el satélite Aqua en la estación Cuiabá. En todos los demás parámetros analizados el conjunto de datos mejoró, obteniéndose resultados más parecidos a los medidos por las estaciones AERONET. En la mayoría de los casos, la mejora en el R^2 de la correlación lineal no fue sustancial, pero esto fue debido a que no quedaba mucho lugar por mejorar, ya que éstas estaciones en general presentaron R^2 altos en la correlación directa de AOD_M con AOD_A . Sí pudo observarse una mejora sustancial en la pendiente de la función lineal para las estaciones Santa Cruz, Alta Floresta y Rio Branco. Esta mejora proviene de la corrección tanto de los datos anómalos altos, frecuentes en estas estaciones durante la temporada de quema de biomasa, como de la corrección de la subestimación sistemática de los valores bajos. Finalmente, la mejoría más significativa en estas estaciones, especialmente en Campo Grande y Cuiabá, puede apreciarse en la fracción de datos que, luego de la corrección, se encontraron dentro del error esperado para el algoritmo DT. Al analizar la fracción de datos dentro del error puede apreciarse lo engañoso que puede resultar analizar únicamente el R^2 al evaluar el desempeño de MODIS, como sucede frecuentemente en los casos en los que se realiza una evaluación rápida de su correlación con AERONET.

Por último, en las estaciones de Buenos Aires y Córdoba también se produjo una disminución en el desempeño si se evalúa la pendiente de la correlación lineal, pero la mejoría en el R^2 y la fracción de datos dentro del error excedió dicha disminución.

Además, como se puede observar en las figuras 4.5 y 4.6 las desviaciones sistemáticas fueron corregidas, obteniendo un producto capaz de realizar una representación más adecuada de las condiciones de aerosoles en estos dos sitios.

4.3.2 Cambios en la serie temporal

Las desviaciones sistemáticas mencionadas previamente se aprecian claramente para los puntos individuales en la Fig. 4.9. Aquí se graficó la diferencia entre AOD_A y AOD_M , antes (original) y después de la corrección usando los modelos (AOD_C), la cual debería ser cercana a cero, o al menos estar centrada en cero en caso de que no existieran subestimaciones o sobreestimaciones constantes, aunque claramente no fue el caso. A modo de ejemplos, se presentan con más detalle los casos de las estaciones Campo Grande y Buenos Aires.

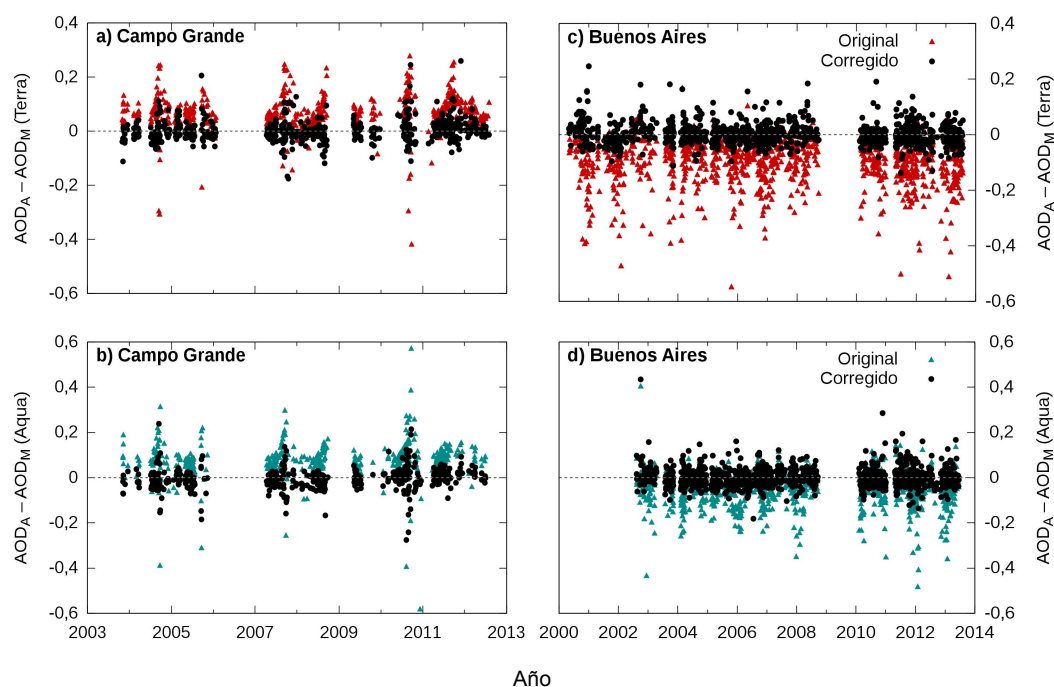


Figura 4.9: Serie temporal de la diferencia entre AOD_M y AOD_A , mostrando tanto los valores originales como los corregidos (AOD_C), para las estaciones de Buenos Aires y Campo Grande.

La estación de Buenos Aires fue la única donde se observó sobreestimación de todos los AOD medidos por MODIS, sin importar su rango de valores. Esta tendencia fue corregida por los modelos entrenados para este sitio, obteniéndose datos que no solo fueron más cercanos a los medidos por AERONET, sino que también, las desviaciones que existentes se encontraron distribuidas homogéneamente respecto al valor de referencia de AERONET. En algunos valores particulares, la sobreestimación sistemática fue corregida en exceso, dando lugar a una subestimación notable en la salida del modelo. Sin embargo, fueron casos aislados que representaron

una proporción muy pequeña de los datos totales, siendo 4 % los datos tanto por debajo como por encima del error estimado, en comparación con el 65 % de los datos sobreestimados por MODIS (Terra) antes de la corrección. Se mencionan los números para el satélite Terra porque tiene la serie temporal más completa, al haber sido lanzado previamente a Aqua.

El caso de Campo Grande resulta interesante porque, como se mencionó previamente (Sección 4.3.1), si sólo se analizan los resultados del ajuste lineal con AERONET parece, a primera vista, que el desempeño de MODIS en este sitio fuera adecuado para cuantificar el AOD. Pero al analizar la fracción de datos dentro del error, y la serie temporal de la diferencia entre AERONET y MODIS, puede apreciarse claramente la subestimación sistemática en los valores bajos, y la sobreestimación excesiva en valores altos. Las diferencias entre las dos mediciones de AOD llegan hasta 0,6. Los datos subestimados antes de la corrección fueron un 52 % del total, pasando luego a un 3 %.

Mediante estos modelos también es posible completar los huecos en las series temporales de AERONET, ya que pueden corregirse las mediciones de MODIS de modo que se asemejen a lo que hubieran medido las estaciones terrestres.

4.3.3 Corrección de valores altos en el Amazonas

Para finalizar el análisis de la capacidad de corrección de los modelos se presentan a continuación los resultados de valores de AOD altos en las estaciones influenciadas por el Amazonas (Sección 3.3.5). Estos valores son característicos de emisiones de quema de biomasa y, como se explicó previamente, en dichas condiciones MODIS sobreestima los valores, llegando a estar unidades por encima de los valores reales. Estos datos, si bien son escasos, resultan de interés para identificar correctamente estas condiciones particulares, ya que son representativos de incendios y condiciones de contaminación atmosférica severa.

En la Fig. 4.10 se agrupan los valores con mediciones de MODIS mayores a 1, medidos sobre las estaciones influenciadas por el Amazonas. Se presentan los valores originales y luego de ser corregidos por el modelo correspondiente a cada estación y satélite, así como el R^2 y pendiente del ajuste lineal de cada conjunto con AOD_A .

La mejoría en el caso de las mediciones de MODIS/Terra fue particularmente notable, con un ajuste lineal muy bueno, en el que la recta ajustada se encontró equidistante de los límites esperados para el error de MODIS $\pm(0,05 + 0,15 \times AOD_A)$. Antes de la corrección, la mayoría de los valores se encontró por encima del error esperado, así como la recta ajustada.

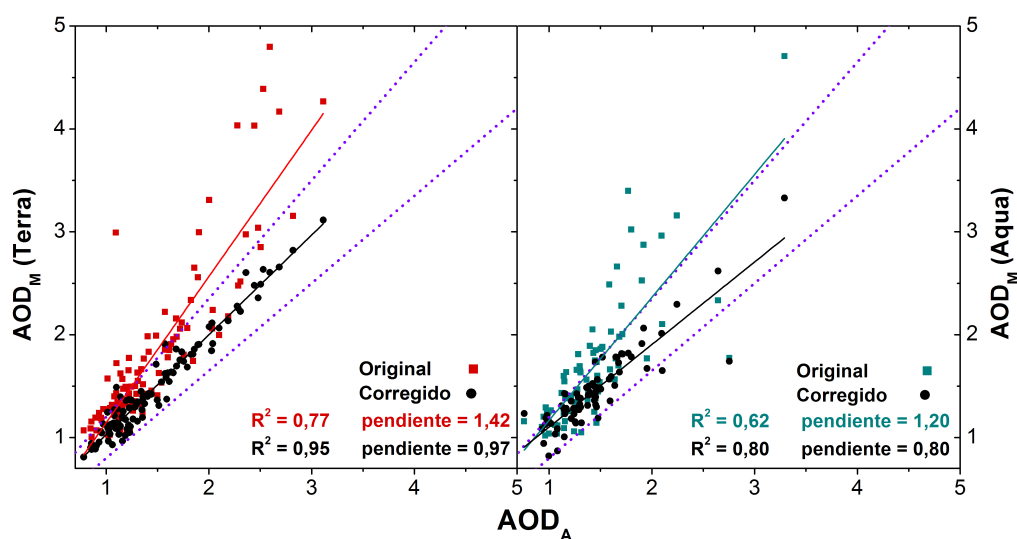


Figura 4.10: Correlación entre AOD_M y AOD_A para todos los datos medidos en estaciones influenciadas por el Amazonas, mayores a 1. Las líneas punteadas representan el límite del error aceptado para los datos de MODIS, mientras que las rectas de color y negras marcan el ajuste lineal de AOD_M o AOD_C , respectivamente, con AOD_A .

En las mediciones de MODIS/Aqua también se produjo una mejoría respecto a los valores originales, pero en este caso con una tendencia inversa a la existente previamente. La distancia de ambas pendientes en el ajuste lineal respecto a la pendiente ideal es de 0,2, en un caso sobreestimando las mediciones de AERONET, y en el otro subestimándolas. A pesar de este cambio hacia una subestimación de los valores, el R^2 mejoró y, lo más importante, la mayoría de los valores se encontró dentro de los límites del error luego de la corrección, así como la recta ajustada.

4.4 Conclusiones parciales

En este capítulo se presentó una metodología para corregir las desviaciones encontradas en AOD_M , basada en métodos de aprendizaje automático. Los datos requeridos por la metodología desarrollada fueron parámetros meteorológicos, en adición a las mediciones de MODIS. Esta estrategia se aplicó a nueve estaciones en Sudamérica, ubicadas en distintos ambientes. Exceptuando el caso de las estaciones ubicadas en las ciudades de São Paulo y Arica, se lograron mejoras significativas en la correlación entre AOD_M y AOD_A . En las estaciones influenciadas por el Amazonas se corrigió la subestimación de valores de AOD bajos, y los datos anómalos medidos por MODIS en la época de quema de biomasa. La metodología también fue capaz de corregir el comportamiento opuesto, existente en la ciudad de Buenos Aires, donde los valores de AOD son sobreestimados sistemáticamente por MODIS. En

conclusión, los métodos de aprendizaje automáticos usados en este trabajo tuvieron la flexibilidad de aprender y mejorar las conexiones entre AOD_M y AOD_A en una variedad de situaciones.

En teoría, SVR debería haber sido mejor en la capacidad de generalizar las relaciones entre los datos de entrada y de salida, dado que la propiedad de convexidad exigida para su resolución garantiza una solución única, en contraste con la no unicidad de la solución producida por una ANN entrenada con un mismo conjunto de ejemplos. Sin embargo, para este conjunto de datos tanto ANN como SVR se desempeñaron de manera semejante, obteniendo buenos resultados en general con ambos métodos. Basándose en esto, no se encontró una manera simple de predecir cuál de ellos sería capaz de generar mejores resultados. En todo caso, la elección del algoritmo queda sujeta a la preferencia del usuario. Computacionalmente, la búsqueda de las condiciones óptimas para cada algoritmo (arquitectura de la red en el caso de ANN, y parámetros en SVR) consume recursos y tiempo, pero una vez que dichas condiciones han sido encontradas, la implementación de los algoritmos para corregir las mediciones de MODIS es rápida y sencilla.

La variable de entrada, distinta a AOD_M , más utilizada en los diversos modelos entrenados fue el día del año circular. Este resultado refuerza la idea de que la adición del día del año es una manera razonable de representar variabilidades promedio anuales, ya sea en las propias medidas de AOD como en las variables meteorológicas. Todos los parámetros meteorológicos usados en este trabajo (temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad de viento) fueron usados aproximadamente en la misma cantidad de casos, sin encontrarse que ninguno de ellos fuera determinante en la capacidad de corregir de los modelos. Existen otras variables, como la altura de la capa límite de la atmósfera, composición de aerosoles, etcétera, que probablemente incrementarían la capacidad de los modelos de corregir las mediciones de MODIS. Sin embargo, no fueron usadas porque su disponibilidad, tanto espacial como temporalmente, es escasa, y uno de los objetivos principales al desarrollar esta metodología fue que tuviera requerimientos mínimos para funcionar.

4.5 Bibliografía

- Basheer, I. A y Hajmeer, M (2000). "Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application". En: *Journal of Microbiological Methods*. Neural Computing in Microbiology 43.1, págs. 3-31. ISSN: 0167-7012. DOI: 10.1016/S0167-7012(00)00201-3.
- Chang, C.-C. y Lin, C.-J. (2011). "LIBSVM: A Library for Support Vector Machines". En: *ACM Trans. Intell. Syst. Technol.* 2.3, 27:1-27:27. ISSN: 2157-6904. DOI: 10.1145/1961189.1961199.
- Hagan, M. y Menhaj, M. (1994). "Training Feedforward Networks with the Marquardt Algorithm". En: *IEEE Transactions on Neural Networks* 5.6, págs. 989-993. DOI: 10.1109/72.329697.

- Hirtl, M., Mantovani, S., Krüger, B. C., Triebnig, G., Flandorfer, C., Bottoni, M. y Cavicchi, M. (2014). "Improvement of air quality forecasts with satellite and ground based particulate matter observations". En: *Atmospheric Environment* 84, págs. 20-27. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.11.027.
- Levy, R. C., Mattoo, S., Munchak, L. A., Remer, L. A., Sayer, A. M., Patadia, F. y Hsu, N. C. (2013). "The Collection 6 MODIS aerosol products over land and ocean". En: *Atmospheric Measurement Techniques* 6.11, págs. 2989-3034. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-6-2989-2013.
- Schölkopf, B., Smola, A. J., Williamson, R. C. y Bartlett, P. L. (2000). "New Support Vector Algorithms". En: *Neural Computation* 12.5, págs. 1207-1245. ISSN: 0899-7667. DOI: 10.1162/089976600300015565.
- Vapnik, V. (1995). *The Nature of Statistical Learning Theory*. New York: Springer-Verlag.

ALCANCE GEOGRÁFICO DE LOS MODELOS

En este capítulo se presenta el proceso y metodología de construcción de las áreas donde pueden ser aplicados los modelos presentados en el capítulo anterior. Inicialmente, se presentan los resultados de implementar los modelos en sitios AERONET remotos, distintos a aquellos donde fueron entrenados. La evaluación de estos resultados mediante datos terrestres permite validar su utilización en dichos sitios, conduciendo a un criterio de clasificación capaz de definir las áreas donde los modelos pueden ser aplicados para corregir las mediciones de MODIS. Una vez que dichas áreas han sido definidas, se analizan las posibles causas de su forma y extensión, así como los resultados y conclusiones que se pueden extraer del nuevo mapa de AOD en Sudamérica, medido por MODIS y corregido por los modelos.

5.1 Introducción y objetivos

En el Capítulo 4 se presentaron modelos basados en herramientas de aprendizaje automático capaces de corregir las desviaciones que presenta MODIS al medir AOD en Sudamérica (Capítulo 3). En el marco de esta sección de la tesis, se denomina modelo a la configuración resultante de entrenar un algoritmo de aprendizaje automático con datos meteorológicos y AOD medido por MODIS y AERONET en un dado sitio, de forma que las desviaciones presentadas por el instrumento satelital puedan ser corregidas. Cada combinación satélite + sitio AERONET conduce a una configuración diferente de los algoritmos, por lo que cada una de ellas produce un modelo independiente. Una vez que el modelo ha sido entrenado, y la configuración óptima se encuentra definida, éste puede implementarse para corregir las mediciones de MODIS.

Los modelos presentados mejoraron notablemente los valores satelitales originales, constituyendo una herramienta muy útil para continuar obteniendo valores confiables de AOD en sitios donde las estaciones AERONET fueron removidas, o donde existen series temporales históricas incompletas. La limitación principal que

presentan es que han sido validados únicamente para las mediciones de AOD de MODIS (AOD_M) realizadas sobre las estaciones AERONET, por lo que pueden ser implementados con confianza solamente en dichos sitios. En síntesis, se logró un AOD_M corregido (AOD_C) que presenta la misma limitación que el AOD de AERONET (AOD_A): ser válido únicamente en un sitio puntual. Dada la capacidad de los modelos de corregir AOD_M sería interesante extender su aplicabilidad a regiones donde nunca hubo mediciones terrestres disponibles, recuperando así la ventaja aportada por el instrumento satelital, consistente en no tener limitaciones geográficas.

Para alcanzar el objetivo de definir el área donde pueden ser aplicados los modelos es necesario validar sus resultados en sitios remotos mediante su comparación con datos de referencia. Dichos datos de referencia están constituidos, en el caso del AOD, por los datos medidos por las estaciones AERONET. De esta forma, la estrategia de abordaje para la validación de los modelos en sitios remotos consiste en implementar esos modelos para corregir AOD_M en todas las estaciones AERONET de Sudamérica que cuenten con datos suficientes, distintos a aquella donde fueron entrenados. Esto permitiría definir estaciones válidas, donde al implementar un dado modelo se obtienen resultados mejores a los originales, y estaciones no válidas, donde la implementación conduce a peores resultados.

Una vez identificadas las estaciones válidas y no válidas se puede definir una red de puntos validados, de acuerdo a su ubicación geográfica, que funcionen como base para encontrar una característica común entre ellos que permita distinguirlos genéricamente. Dicha característica debería depender exclusivamente de parámetros disponibles en toda la superficie, de forma que se pudiera medir en cualquier coordenada y constituir un criterio en función de ella. De acuerdo a dicho criterio podría decidirse si AOD_M puede ser mejorado mediante la implementación de algún modelo en dicha coordenada. Elbern *et al.*, (2007) usaron una aproximación de este tipo para estimar la forma de éstas áreas para varias especies químicas en Europa, y Hoelzemann *et al.*, (2009) realizaron una metodología semejante para definir el área de influencia de las estaciones AERONET, donde sus mediciones son representativas, de Sudamérica durante la época de quema de biomasa.

En este capítulo, los resultados se presentarán comenzando con una subsección detallando los resultados de implementar los modelos en estaciones remotas. La evaluación de estos resultados proporciona la base para definir el criterio de exclusión a partir del cual se construyen las áreas de aplicabilidad. Una vez definido el criterio, se procede a la construcción de las áreas, su presentación, discusión y análisis.

5.2 Validación de los modelos en sitios remotos

5.2.1 Hipótesis

De acuerdo a la bibliografía consultada, se hipotetizó que las áreas donde los modelos pueden ser capaces de mejorar AOD_M podrían ser coincidentes con las áreas de representatividad de las estaciones AERONET definidas por Hoelzemann *et al.*, (2009) para la época de quema de biomasa (Fig. 5.1).

Las áreas de representatividad definidas por dichos autores fueron creadas utilizando un mapa de regresión lineal entre los promedios diarios de AOD_M y AOD_A . MODIS informa promedios diarios de AOD en grillas de dimensión $1^\circ \times 1^\circ$, y cada uno de los puntos de esa grilla fue utilizado para calcular el R^2 de la regresión lineal con AOD_A medido por la estación de interés. Luego, si en un dado punto de la grilla el R^2 era mayor a 0,5, los autores concluyeron que la estación AERONET era capaz de representar el AOD en dicho punto. Li *et al.*, (2014) encontraron resultados similares para la estación de Alta Floresta, usando la correlación entre anomalías en las series temporales de AOD_M y AOD_A .

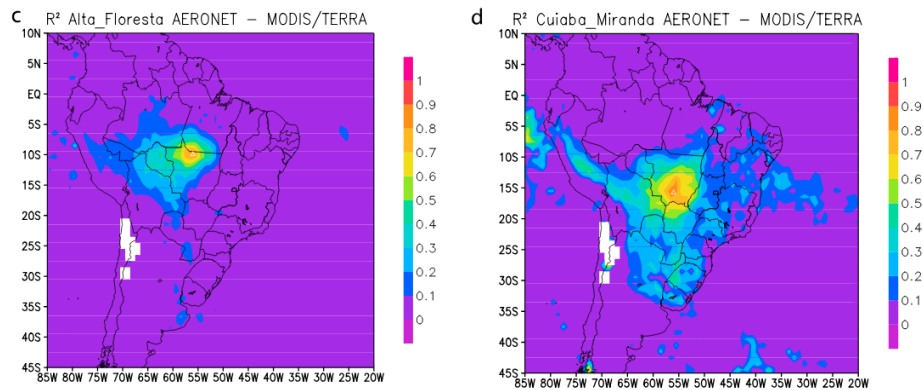


Figura 5.1: Ejemplos de áreas de representatividad definidas por Hoelzemann *et al.*, (2009), para la época de quema de biomasa.

Para evaluar esta hipótesis se procedió entonces a validar los modelos en estaciones remotas, y verificar si las estaciones que pueden ser mejoradas se encuentran dentro de áreas definidas con el mismo criterio de Hoelzemann *et al.*, (2009).

5.2.2 Metodología

5.2.2.1 Obtención de AOD_C en sitios remotos

Para evaluar la hipótesis de que las áreas de aplicabilidad concuerdan con las propuestas por Hoelzemann *et al.*, (2009) se calculó AOD_C en sitios remotos usando

los modelos ya entrenados presentados en el Capítulo 4. Los modelos entrenados en las ciudades de Arica, Buenos Aires y São Paulo fueron excluidos en este análisis. El modelo de Buenos Aires no fue usado porque las desviaciones que presentó MODIS en este sitio no se repitieron en ningún lugar de Sudamérica (Sección 3.3.2), y se consideró que el único efecto del modelo sería el de potenciar los casos donde ocurren subestimaciones, ya que fue desarrollado para corregir una sobreestimación. Por otro lado, los modelos de Arica y São Paulo no produjeron una mejora sustancial respecto a AOD_M , y se concluyó que ésta no justificaba su implementación.

Los datos de entrada utilizados para alimentar los modelos en sitios remotos fueron:

- El promedio de AOD_M para cada medición válida dentro de un círculo de 55 km centrado en un dado pixel (Sección 3.2.3). Es importante notar que los valores de AOD_M no pueden exceder el valor máximo con el que fueron entrenados los modelos, ya que esto implicaría una extrapolación del rango en el que el algoritmo fue entrenado.
- Los datos meteorológicos correspondientes a cada modelo, tomados de las estaciones donde fueron entrenados, colocados temporalmente con las mediciones de MODIS. No se usó la meteorología correspondiente al sitio remoto como dato de entrada debido a las incertezas y baja resolución de las bases de datos meteorológicas en Sudamérica. Más detalles acerca de esta decisión se presentan en la Sección 5.4.1.2.

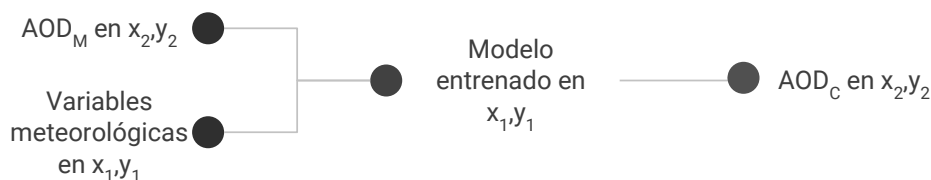


Figura 5.2: Esquema de variables necesarias para generar AOD_C en sitios remotos.

5.2.2.2 Evaluación del desempeño de los modelos

Para evaluar el desempeño de los modelos se correlacionaron AOD_M y AOD_C con AOD_A durante todo el período de medición, mediante su colocación espacio-temporal (Sección 3.2.3), con el fin de decidir si la implementación del modelo constituyó o no una mejora respecto a los datos medidos originalmente por MODIS. Las mediciones de los instrumentos satelitales a bordo de los satélites Terra y Aqua fueron tratadas por separado e independientemente.

Los tres parámetros utilizados para evaluar las correlaciones fueron los porcentajes de mejora en el R^2 y pendiente de la regresión lineal, y el porcentaje de datos dentro del error de MODIS (Ecuaciones 4.9, 4.10, y 4.11). Estos tres parámetros se

calcularon para todo el conjunto de datos de cada estación y satélite y, por separado, para el subconjunto de valores de AOD_M mayores o iguales a 0,3. Este subconjunto de datos fue usado para evaluar los valores de AOD altos, dado que éstos son importantes desde el punto de vista de la calidad del aire pero representan una fracción pequeña del conjunto de datos total, por lo que la información específica del desempeño del modelo en este rango de valores puede perderse al analizar el conjunto completo, por ejemplo, al evaluar el porcentaje de datos dentro del error.

En resumen, los resultados de implementar cada modelo en cada estación distinta a la de entrenamiento fueron evaluados mediante tres parámetros calculados por separado para el conjunto de datos y para un subconjunto, teniéndose en total seis parámetros como herramienta de evaluación. Se consideró que el AOD corregido por el modelo representó una mejora respecto a los datos originales si al menos cuatro de seis parámetros mejoraron, y ninguno de los restantes empeoró más de un 10 %. Si cualquiera de los parámetros mencionados presentó una disminución en el desempeño mayor a un 10 %, se consideró que, en ese sitio, el modelo empeoró los valores de AOD_M . Finalmente, si ninguna de las condiciones se cumplió, el desempeño se categorizó como neutral. Es decir, la implementación del modelo no produjo una alteración significativa en el desempeño de MODIS, y su utilización no implicó un efecto negativo ni positivo sobre los datos originales.

5.2.3 Resultados y discusión

5.2.3.1 Desempeño de los modelos en estaciones AERONET remotas

De los modelos presentados en el Capítulo 4, seis fueron elegidos para ser implementados y evaluados en las estaciones AERONET de Sudamérica restantes (Sección 5.2.2.1). Los modelos se usaron para calcular AOD_C en todas las estaciones usadas y presentadas en los Capítulos 3 y 4, con excepción de Arica, que se excluyó debido a que su contaminación es de características locales, y probablemente ningún otro de los modelos entrenados pueda lidiar con las características específicas del AOD en esta estación. Aunque los modelos entrenados con los datos de São Paulo y Buenos Aires no fueron usados por las razones anteriormente mencionadas, los modelos restantes sí se evaluaron en estas dos ciudades, dado que ambas son afectadas por aerosoles locales y regionales, resultando útiles para validar los modelos. En resumen, se usaron ocho estaciones para validar los modelos pero, dado que ningún modelo se volvió a usar en la estación que proporcionó los datos para su entrenamiento, cada modelo fue validado en siete estaciones remotas.

Como se explicó en la Sección 5.2.2.2, la corrección de las mediciones satelitales fue evaluada en función del cambio en la correlación entre AOD_C y AOD_A , respecto a la correlación original de AOD_M y AOD_A , mediante el análisis de parámetros de la regresión lineal y el porcentaje de datos dentro del error esperado para

MODIS. Para los 42 casos analizados (seis modelos aplicados a siete estaciones remotas) los resultados al aplicar un modelo, usando los datos del satélite Terra, empeoraron en 23 estaciones, en 10 no hubo cambios significativos, y en 9 la correlación mejoró. Cuando se usaron datos del satélite Aqua, dichos números fueron 21, 5, y 16, respectivamente. Detalles específicos de cuáles fueron los sitios empeorados o mejorados con cada modelo se presentan en la Fig. 5.3.

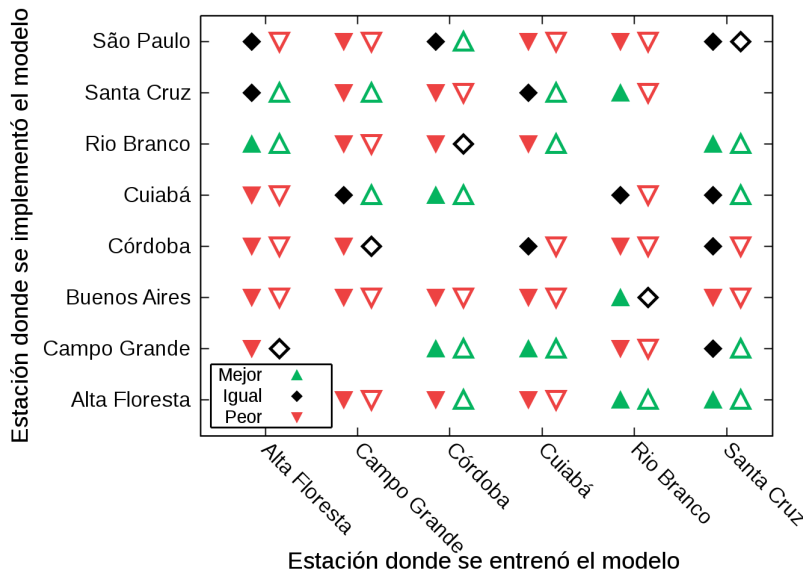


Figura 5.3: Evaluación del desempeño de AOD_C en relación a AOD_M al implementar modelos en estaciones distintas a donde fueron entrenados. Los símbolos llenos corresponden a las mediciones del satélite Terra, y los vacíos a los de Aqua.

5.2.3.2 Presentación de un caso ejemplo de decisión: modelos entrenados en Córdoba

Los resultados de implementar el modelo entrenado con datos de la estación de Córdoba y el satélite Aqua se describen aquí (Fig. 5.4) como un ejemplo práctico del criterio usado para la evaluación. No se presentan en detalle los otros casos ya que el criterio de decisión fue el mismo.

Los valores de AOD obtenidos para las estaciones de Alta Floresta, Campo Grande, Cuiabá y São Paulo fueron considerados como mejorados luego de la implementación del modelo, dado que al menos cuatro de los parámetros evaluados mejoraron, y ninguno de ellos empeoró por debajo de un 10%. Por otra parte, al aplicar el modelo a los datos de la estación Rio Branco, ningún parámetro evaluado empeoró por debajo de un 10%, pero la mejoría tampoco fue significativa (sólo tres de seis parámetros mejoraron), por lo que se consideró que la utilización del modelo no afectó sustancialmente los resultados en función de su correlación con AOD_A , y el desempeño en esta estación fue categorizado como igual antes y después de la utilización del modelo. Finalmente, los resultados del modelo aplicado a las

estaciones de Buenos Aires y Santa Cruz fueron considerados como empeorados. Si bien en Buenos Aires la regresión lineal con AERONET mejoró en gran medida, y en Santa Cruz lo hizo la fracción de datos dentro del error, otros de los parámetros empeoraron más de un 10 %, y por lo tanto los resultados se categorizaron como peores respecto a las mediciones originales de MODIS.

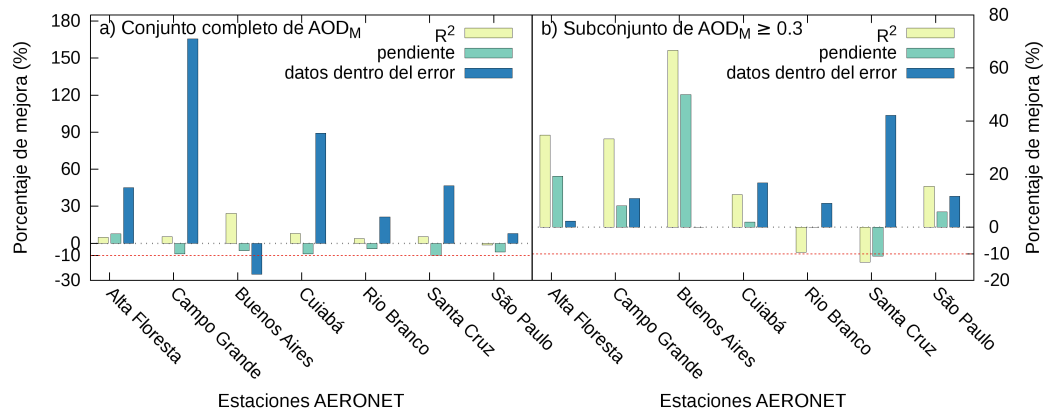


Figura 5.4: Detalle del cambio en los parámetros evaluados al implementar el modelo entrenado en Córdoba, con datos de Aqua, a estaciones remotas.

5.2.3.3 Análisis de las causas del desempeño

Los resultados favorables de aplicar los modelos entrenados en la estación de Córdoba a los sitios influenciados por el Amazonas (Sección 3.3.5) no se esperaban, ya que se hipotetizó que un modelo entrenado en un ambiente completamente diferente no sería capaz de mejorar los resultados en dicha región. La gran distancia que separa Córdoba y el Amazonas fue otro factor por el que no se esperaban estos resultados, ya que la distancia a la estación más cercana de este grupo es alrededor de 1600 km. Sin embargo, estos resultados pueden explicarse si se tiene en cuenta que, en las estaciones influenciadas por el Amazonas, los valores altos en el R^2 son resultado de la compensación entre la subestimación de los valores bajos de AOD y la sobreestimación de los valores altos, no el resultado de una medición exacta del AOD. Dado que el modelo entrenado en la estación de Córdoba está limitado a valores de AOD_M menores a 0,737 (Tabla 5.1), y para este rango de valores ocurre una subestimación tanto en los datos de Córdoba como en los del Amazonas, este modelo aprendió a corregir dicha subestimación. Entonces, al restringir los datos de las estaciones influenciadas por el Amazonas al rango de aplicación del modelo de Córdoba, la falta de compensación, dada por la sobreestimación de AOD_M mayores a 1, dio como resultado R^2 menores a 0,6 en la correlación con AOD_A , y éste fue el parámetro mejorado.

El desempeño de los modelos restantes en estaciones remotas estuvo principalmente correlacionado con las distancias a las estaciones que fueron capaces de mejorar. La excepción fue la mejoría observada en la estación de Buenos Aires al usar el

modelo entrenado en Rio Branco, el único capaz de corregir el AOD en esa ciudad. La explicación es semejante al caso de los modelos de Córdoba siendo capaces de corregir datos en las estaciones influenciadas por el Amazonas, dado que en Rio Branco se observó la mayor sobreestimación en valores altos de todas las estaciones analizadas. Es por esta condición que el modelo entrenado con datos de Rio Branco es capaz de corregir las sobreestimaciones sistemáticas encontradas en la ciudad de Buenos Aires, a pesar de la gran distancia que separa estas estaciones (alrededor de 2900 km).

Resumiendo, los modelos alimentados con datos de los satélites Terra y Aqua en la estación de Córdoba fueron entrenados específicamente con la capacidad de corregir subestimaciones en los valores bajos de AOD_M y, por lo tanto, son capaces de corregir dicha desviación en cualquier sitio que la presente.

5.2.4 Modificación de la hipótesis

De acuerdo al análisis de los resultados de implementar modelos en sitios remotos, la capacidad de un dado modelo para mejorar AOD_M pareció estar correlacionada con características de la población de datos de AOD_M , más allá de su relación con los datos medidos por AERONET, o su distancia geográfica a la estación de entrenamiento del modelo. Las estaciones definidas como válidas o no válidas parecieron no ser coincidentes con las áreas definidas por Hoelzemann *et al.*, (2009). Para confirmar que dichas áreas no son capaces de diferenciar genéricamente las estaciones válidas de las no válidas, fue necesario determinar su forma considerando los datos de toda la época del año, no únicamente durante la época de quema de biomasa.

En conclusión, probablemente las áreas de influencia de las estaciones de AERONET no sean capaces, por sí solas, de presentar una característica que sea capaz de funcionar como criterio de clasificación. El criterio debería estar definido en función de parámetros estadísticos descriptivos de la población histórica de AOD_M .

5.3 Definición de un criterio de clasificación del desempeño

5.3.1 Metodología

Para trabajar con toda Sudamérica, se descargaron los datos históricos de MODIS. La cantidad de datos de AOD medidos por el instrumento MODIS a bordo del satélite Terra, sobre Sudamérica, desde su lanzamiento hasta la realización de este estudio, fueron 191 millones, y los medidos por el satélite Aqua, 147 millones. Para poder manejar dicha cantidad de datos, éstos se sistematizaron en una base de datos

construida mediante mysql (`dev.mysql.com`). Los valores de AOD medidos mediante los algoritmos Deep Blue, Dark Target, y ambos algoritmos combinados, fueron leídos de los archivos hdf de MODIS y almacenados junto con su latitud, longitud y tiempo de medición. A su vez, para cada uno de ellos se calculó y almacenó el promedio en un círculo de 55 km de diámetro alrededor el píxel central, con el fin de contar con el dato promedio necesario para realizar la colocación espacio-temporal sugerida (Sección 3.2.3, Petrenko *et al.*, 2012). Además de las mediciones de MODIS, en la base de datos se sistematizaron también los valores de AOD y coeficiente de Ångström medidos por AERONET para Sudamérica, y las variables meteorológicas históricas medidas en las estaciones terrestres utilizadas para entrenar los modelos. También se almacenó la información específica a la configuración de los modelos, variables de entrada requeridas, criterios de normalización, y rango de valores sobre los que pueden operar. En conjunto, la base de datos construida constituye una poderosa herramienta para realizar consultas de las distintas variables almacenadas, así como para agilizar la construcción del conjunto de datos de entrada para la implementación de los modelos en sitios remotos.

El análisis fue llevado a cabo mediante la división de Sudamérica en 5270 celdas de $0,25^\circ \times 0,25^\circ$, y calculando diversos parámetros para los promedios de los píxeles de MODIS (en el círculo de 55 km) contenidos en la celda. Dentro de cada celda, los parámetros de regresión lineal con AOD_A calculados fueron R^2 y pendiente, siguiendo la metodología de Hoelzemann *et al.*, (2009), pero aplicándola a todas las épocas del año. También se calcularon variables estadísticas descriptivas de los valores de AOD_M históricos, independientemente de su relación con AOD_A . Se calculó la media, mediana, desviación estándar, percentil 25, percentil 75, valores mínimo y máximo. Todos los parámetros, estadísticos y de regresión, fueron calculados si existían al menos 50 puntos en la celda. Los parámetros estadísticos no se analizaron tomando en cuenta su valor, sino su diferencia con los mismos parámetros calculados en la celda donde se encuentra la estación AERONET que proporcionó los datos para entrenar los modelos.

Una vez calculados los parámetros de regresión lineal, y las diferencias en los parámetros estadísticos, se utilizó un método iterativo para encontrar cuáles de estos parámetros eran comunes a la mayor cantidad de sitios mejorados, y a su vez excluyentes a cualquier sitio empeorado. De esta forma se definieron las condiciones que debía cumplir una celda para ser mejorada por un dado modelo.

5.3.2 Resultados y discusión

La búsqueda del criterio se realizó usando únicamente los datos medidos por el instrumento a bordo del satélite Aqua, considerándose que, si el criterio encontrado fuera realmente válido, también sería aplicable a los datos de Terra. Para comenzar a trabajar se definieron dominios de $20^\circ \times 20^\circ$ centrados en la estación de interés,

y se analizaron los parámetros relacionados con la regresión lineal, sin observarse coincidencia aparente entre las áreas y las estaciones mejoradas. Luego, se analizaron parámetros estadísticos descriptivos de AOD_M , independientemente de su relación con AOD_A , encontrándose que la desviación estándar parecía ser capaz de diferenciar las estaciones válidas de las no válidas, aunque sin ser suficiente (Fig. 5.5).

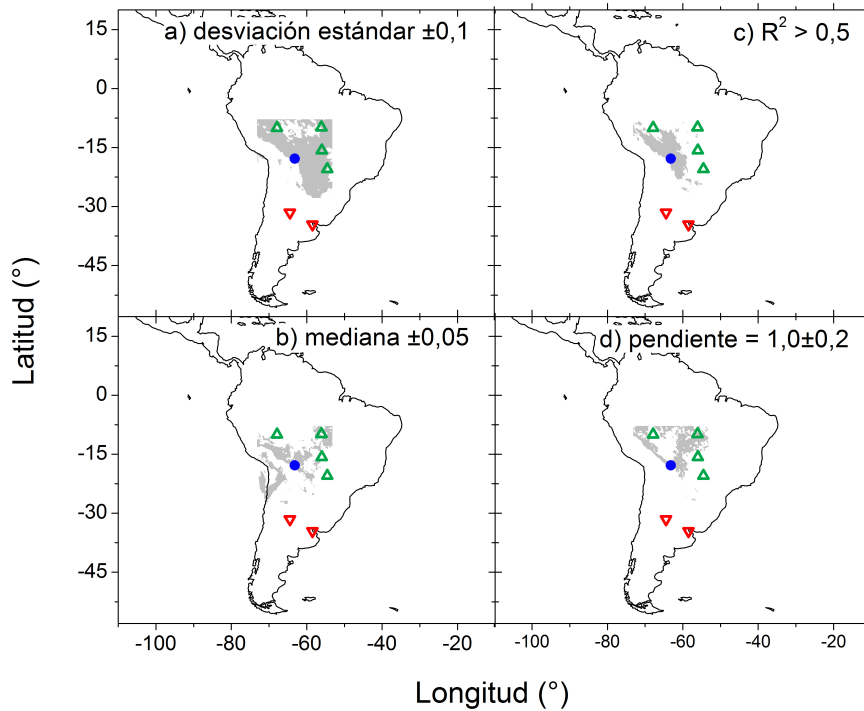


Figura 5.5: Ejemplos de variables probadas para definir el criterio de exclusión de las áreas de aplicabilidad. El área sombreada representa la zona donde se cumplen las condiciones señaladas.

Para ahondar en la posibilidad de usar la desviación estándar como criterio, se realizó una búsqueda de todas las combinaciones posibles entre los parámetros de regresión lineal y diferencias en los parámetros estadísticos, con el fin de poder identificar si alguna variable adicional resultaba suficiente para definir el criterio de exclusión. Mediante esta búsqueda se encontró que en las celdas de todas las estaciones donde la implementación de un modelo empeoró los datos originalmente medidos por MODIS, las diferencias en el percentil 75 fueron mayores a 0,1, y en la desviación estándar mayores a 0,075. Entonces se tomaron dichos valores, calculados a partir de los datos de Aqua, como criterio de exclusión, y se evaluó si de esta forma también quedaban excluidos los 22 sitios empeorados usando los datos de Terra. El resultado fue que también se excluían los sitios empeorados (con datos de Terra), confirmándose de esta forma el criterio de exclusión en función de dichas diferencias.

5.4 Áreas de aplicabilidad

Resumiendo los resultados de las secciones anteriores, para que los datos medidos por MODIS en una dada celda puedan ser mejorados por alguno de los modelos presentados en el Capítulo 4, la diferencia entre la desviación estándar y el percentil 75 de los AOD_M históricos medidos en dicha celda, y los medidos en la celda donde fue entrenado el modelo, no deben superar los valores de 0,075 y 0,1, respectivamente. Dichas diferencias fueron evaluadas en cada una de las celdas en las que se dividió Sudamérica, construyendo de esa forma las áreas de aplicabilidad para cada modelo. Las áreas se encuentran definidas, de este modo, independientemente de la relación presentada por AOD_M en un dado punto con AOD_A donde fue entrenado el modelo.

De este modo, se presentan en primer lugar las áreas ya construidas siguiendo la metodología mencionada, y su evaluación mediante el cálculo de AOD_C en cada uno de los píxeles que las componen. Se analizan los resultados en los casos que hay superposición de áreas de distintos modelos, y las posibles causas de las formas y tamaños de cada área.

Una vez presentadas y discutidas las áreas de aplicabilidad, se presentan y discuten los resultados de aplicar los modelos en dichas áreas, analizando directamente los cambios en el AOD. Se corrige AOD_M sobre una estación AERONET que nunca se usó previamente en este estudio, alejada de las restantes y ubicada en un sitio con características climatológicas y geográficas diferentes. También se analizan las diferencias entre AOD_C y AOD_M , evaluando de esta forma el cambio en el mapa de AOD de Sudamérica.

5.4.1 Presentación y análisis

Las áreas construidas para cada modelo se presentan en la Fig. 5.6 para el satélite Terra, y en la Fig. 5.7 para el Aqua. 10 de los 16 casos mejorados quedaron incluidos dentro de alguna de las áreas, en el caso del satélite Aqua. Para las mediciones de Terra, dicho número fue 4 de los 9.

Es importante notar que aunque alguna de las estaciones empeoradas parezcan estar incluidas dentro de algún área de aplicabilidad, no sucede así, y es un efecto visual debido a las escalas de los gráficos. A su vez, algunos de los sitios en los que los modelos fueron capaces de mejorar AOD_M no se encontraron incluidos dentro de ningún área de aplicabilidad. Esto ocurrió porque el criterio de exclusión definido es muy estricto, y se prefirió asegurar que ninguna estación empeorada estuviera incluida por error, perdiendo alguna de las estaciones susceptibles de mejorar en el proceso.

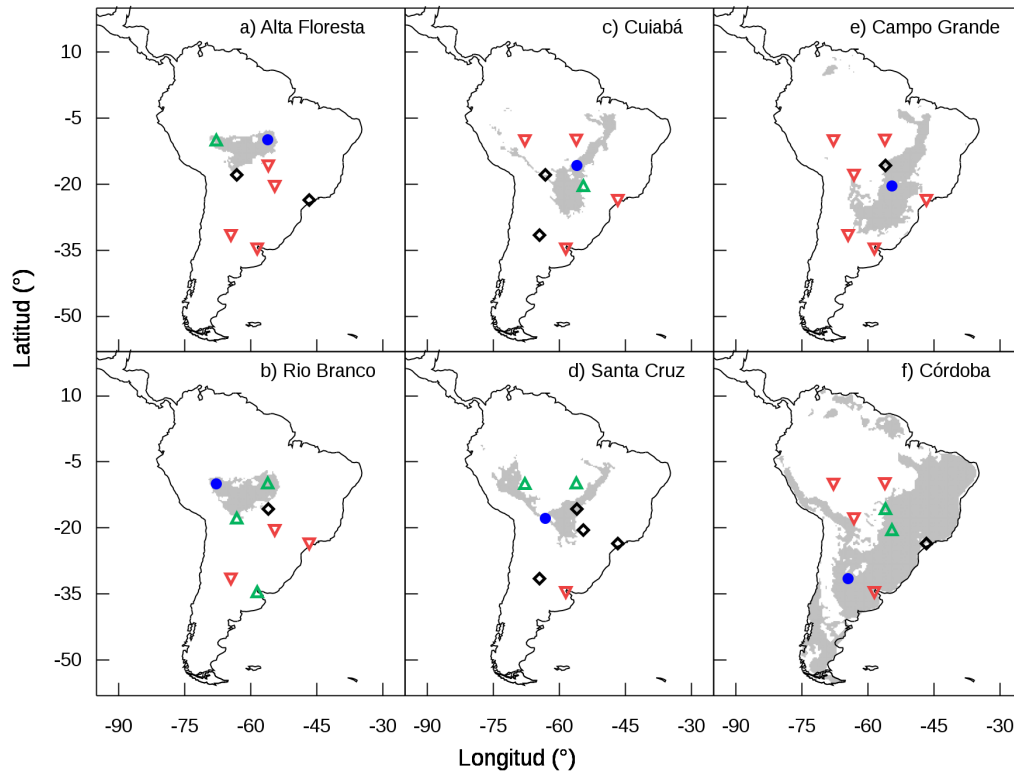


Figura 5.6: Áreas de aplicabilidad (en gris) para los modelos entrenados en los distintos sitios AERONET (círculos azules) con datos del satélite Terra. Los triángulos rojos y verdes marcan los sitios donde la implementación del modelo empeoró y mejoró los resultados de MODIS, respectivamente. En los sitios marcados con rombos negros no hubo cambios significativos.

No se encontraron diferencias significativas entre las áreas correspondientes a los datos de Terra y Aqua, indicando que la carga de aerosoles no cambia sustancialmente entre la mañana (datos de Terra) y la tarde (datos de Aqua), al menos a grandes escalas. Algunas regiones de las áreas de aplicabilidad cambiaron según el satélite considerado, pero sus tamaños relativos al total son pequeños. En la mayoría de los casos, la anisotropía observada es muy notoria. Los tamaños de estas áreas, y el valor máximo de AOD_M que pueden corregir los modelos se detallan en la Tabla 5.1. Si se considera la superposición de las áreas de aplicabilidad de los distintos modelos, el área resultante alcanza 12 y 14 millones de km^2 , para los datos de Aqua y Terra, respectivamente. Si se considera el área de Sudamérica donde MODIS es capaz de medir un valor de AOD, los seis modelos en conjunto pueden corregir las desviaciones en un 68 % y 78 % de dicha área, según si los datos son de Aqua o Terra, respectivamente.

5.4.1.1 Superposición de áreas

Una forma adicional de evaluar la validez de las áreas definidas es mediante el análisis de los resultados en las regiones en las que existe superposición de las áreas

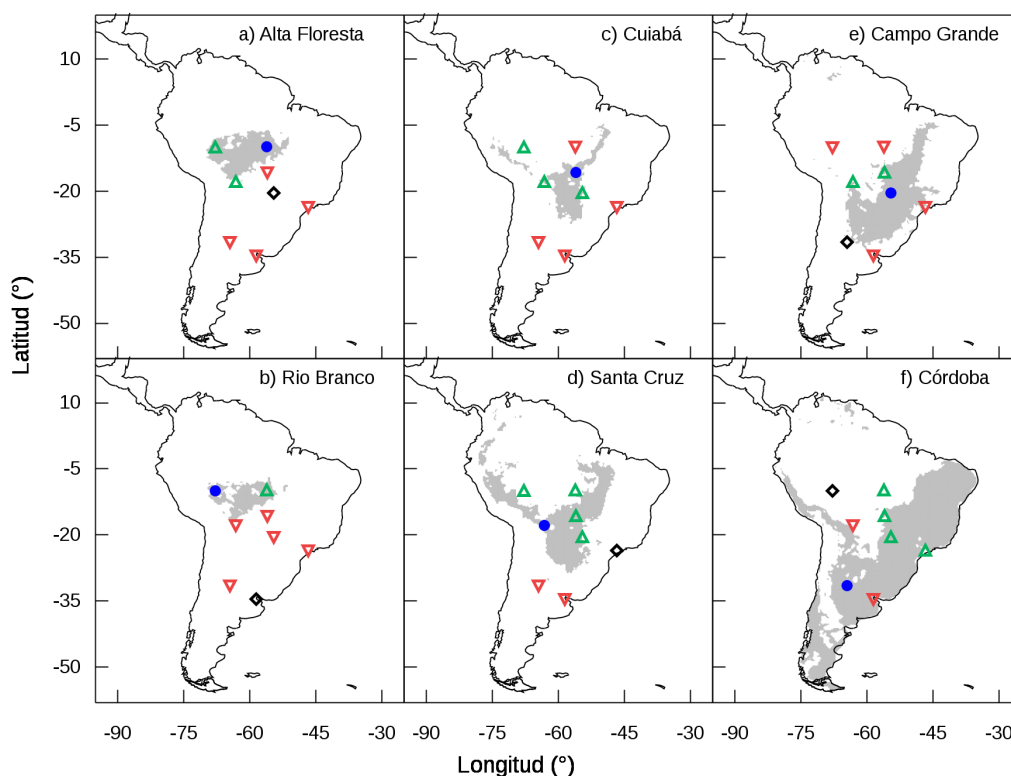


Figura 5.7: Áreas de aplicabilidad (en gris) para los modelos entrenados en los distintos sitios AERONET (círculos azules) con datos del satélite Aqua. Los triángulos rojos y verdes marcan los sitios donde la implementación del modelo empeoró y mejoró los resultados de MODIS, respectivamente. En los sitios marcados con rombos negros no hubo cambios significativos.

Modelo	AOD _M máximo		Área (10 ⁶ km ²)	
	Terra	Aqua	Terra	Aqua
Alta Floresta	4,80	3,40	0,978	1,51
Rio Branco	4,18	4,71	1,24	0,968
Cuiabá	4,27	2,93	1,64	1,36
Santa Cruz	4,03	1,73	1,61	3,27
Campo Grande	2,62	1,66	2,85	3,30
Córdoba	0,69	0,74	11,1	8,08
Total			13,8	11,9

Tabla 5.1: AOD_M máximo y tamaño de las áreas de aplicabilidad para cada modelo, señalado en función de la estación y satélite con el que fueron entrenados.

de aplicabilidad (Fig. 5.8). Dado que cada modelo fue entrenado con conjuntos de datos completamente independientes entre sí, si efectivamente los valores de AOD_C fueran más cercanos a la realidad que los valores originales, modelos independientes deberían producir resultados similares para cada coordenada espaciotemporal.

Para cada uno de los 117.157 casos en los que existió coincidencia espaciotemporal, se obtuvo AOD_C mediante los distintos modelos que presentaron áreas de aplicabili-

dad coincidentes. Se calculó el promedio y la desviación estándar de los distintos AOD_C a cada latitud, longitud y tiempo, encontrándose que en el 90 % de los casos la desviación estándar fue menor a 0,05 (Fig. 5.8), que es el nivel de precisión del algoritmo de MODIS. Este resultado indica que los modelos independientes predicen el mismo valor de AOD, y proporciona evidencia adicional de la robustez de los modelos y las áreas definidas.

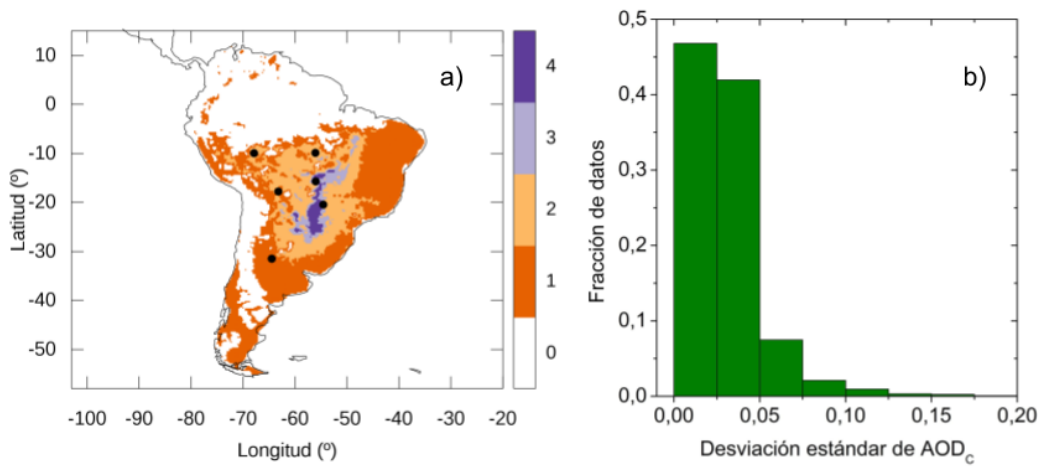


Figura 5.8: a) Mapa mostrando el número de modelos que pueden ser usados en un dado punto. Los círculos representan las estaciones donde fueron entrenados los modelos. b) Histograma de la desviación estándar de AOD_C obtenido mediante distintos modelos para una misma coordenada espaciotemporal.

5.4.1.2 Sensibilidad a meteorología

Con el fin de evaluar la sensibilidad del método, se usaron otros conjuntos de datos de meteorología, distintos al descrito en la Sección 5.2.2.1, como datos de entrada para calcular AOD_C en los sitios donde estuviera disponible AOD_A y que estuvieran incluidos en alguna de las áreas de aplicabilidad. De esta forma, para un mismo modelo y mismos valores de AOD_M , se pueden comparar los AOD_C obtenidos con distintas fuentes de variables meteorológicas, y puede analizarse su efecto sobre el valor de AOD_C obtenido mediante su correlación con AOD_A . Al conjunto de datos usado originalmente se lo nombrará en adelante como meteorología local, ya que se trata de la misma fuente de datos con los que se entrenó el modelo correspondiente. Los conjuntos de datos nuevos se tratan de variables meteorológicas medidas en el mismo lugar que el pixel de MODIS, denominados como meteorología remota.

Se usaron dos bases de datos diferentes de meteorología remota. En primer lugar, se usaron datos medidos por algún aeropuerto ubicado a no más de 40 km del pixel remoto de MODIS. En segundo lugar, se usó un punto de la grilla del Sistema Global de Asimilación de Datos (*Global Data Assimilation System*, GDAS) (Kanamitsu, 1989), con dimensiones $1^\circ \times 1^\circ$, centrado en el píxel remoto. Finalmente, se usó un tercer conjunto de datos constituido por números aleatorios en lugar de variables

meteorológicas. Los tres conjuntos de datos fueron usados para obtener AOD_C como se describió en la Sección 5.2.2.1, y su correspondencia con AOD_A fue evaluada usando el R^2 y pendiente de la regresión lineal, y fracción de datos dentro del error (Sección 5.2.2.2). Se calculó la diferencia porcentual entre los resultados con meteorología local (ML) y remota (MR) como se ejemplifica en la Ecuación 5.1.

$$\text{Diferencia (\%)} = \left(R_{AOD_C,MR}^2 - R_{AOD_C,ML}^2 \right) \times 100 \quad (5.1)$$

La fracción de datos con las distintas diferencias porcentuales se presenta en forma de histograma en la Fig. 5.9, e incluye los 17 casos en los que una estación AERONET se encontró dentro de algún área de aplicabilidad. Las diferencias porcentuales negativas indican que el AOD_C calculado con meteorología local es mejor que el calculado con meteorología remota, y las diferencias porcentuales positivas indican lo contrario.

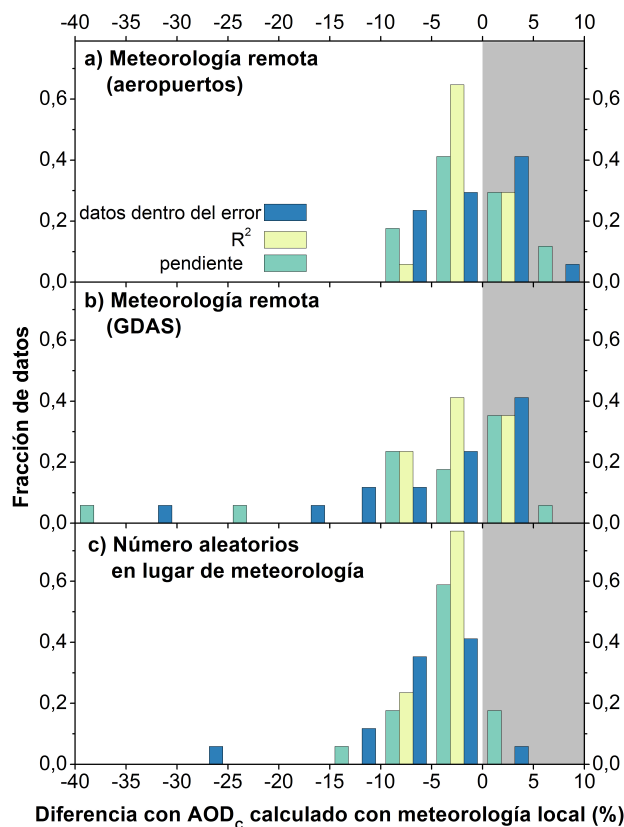


Figura 5.9: Histograma de la diferencia entre AOD_C obtenido con meteorología local o meteorología remota. El R^2 , pendiente, y fracción de datos dentro del error se refieren a la comparación de cada uno con AOD_A . El área sombreada en gris señala los casos en los que se obtuvo un mejor valor con la meteorología remota que con la local.

Respecto a la meteorología remota proveniente de mediciones de aeropuertos, las diferencias fueron menores a $\pm 10\%$ para todas las estaciones (Fig. 5.9.a). Conside-

rando que en sitios remotos no suele haber estaciones meteorológicas terrestres, si la utilización de esta base de datos fuera un requerimiento, la posibilidad de usar los modelos para calcular AOD_C se vería limitada. Esto podría solucionarse mediante la utilización de la base de datos GDAS, que se encuentra disponible globalmente, pero se observa que el AOD_C calculado con esta base de datos es peor (hasta un 40 %) que el calculado con los datos terrestres locales, por lo que no se la consideró como una opción viable. Finalmente, al usar valores aleatorios en lugar de variables meteorológicas reales, el AOD_C calculado fue hasta un 25 % peor, señalando que la importancia en la utilización de variables meteorológicas no tiene gran importancia en el desempeño de los modelos, pero aun así es relevante.

En resumen, dada la disponibilidad y facilidad de uso de datos meteorológicos terrestres en las cercanías de los sitios usados para entrenar los modelos, y a su mejor desempeño en comparación a las bases de datos globales, la base de datos local continuó considerándose como la mejor opción para calcular AOD_C en sitios remotos.

5.4.1.3 Relación con la vegetación

Las áreas de aplicabilidad construidas para los seis modelos presentan una anisotropía notable, y además pueden agruparse de a pares de acuerdo a su forma y ubicación (Fig. 5.7 y 5.6). Estos grupos están constituidos por las áreas de los modelos de Alta Floresta y Rio Branco, Cuiabá y Santa Cruz, y Campo Grande y Córdoba. Para los dos sitios ubicados en cada uno de los tres grupos propuestos, ambos se encuentran mutuamente dentro de sus áreas de aplicabilidad. Además, las áreas de los tres grupos distintos prácticamente no se superponen, señalando una diferenciación entre ellos (Fig. 5.10) No solo la forma peculiar de las áreas, sino también la manera en la que encajan, lleva a pensar que puede existir otro parámetro físico que permita ahondar el análisis de las causas de su distribución, más allá del nivel de aerosoles representado por el AOD. Debido a esto, se exploraron diversas observaciones satelitales, distintas a los parámetros de aerosoles, que pudieran sugerir algún tipo de relación con la forma de las áreas de aplicabilidad presentadas. Esta exploración fue realizada mediante el sistema de visualización y análisis Giovanni (Acker y Leptoukh, 2007) y, por la condición de las áreas que han sido definidas bajo un criterio binario de inclusión o exclusión para cada celda, fue realizada mediante una estimación visual de la semejanza entre los parámetros explorados y la forma de las áreas de aplicabilidad.

El análisis de la forma de estos grupos sugirió una correlación entre ellos y la cobertura de vegetación de cada zona, medida mediante el Índice Mejorado de Vegetación (EVI, *Enhanced Vegetation Index*). EVI es un producto de MODIS desarrollado para obtener una señal de la vegetación, con sensibilidad mejorada en regiones con mucha cobertura de biomasa, y a las variaciones estructurales del follaje (Huete *et al.*, 2002). Para ilustrar esta correlación, en la Fig. 5.11 se muestra el valor de EVI

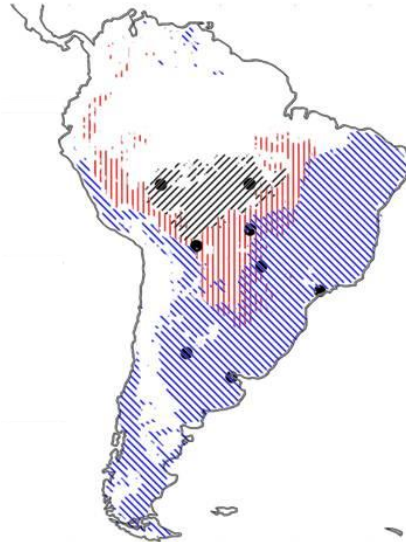


Figura 5.10: Áreas de aplicabilidad de Alta Floresta (negro), Santa Cruz (rojo), y Córdoba (azul).

en Sudamérica, medido por MODIS/Aqua entre 2002 y 2014, coincidente con el área de aplicabilidad de cada grupo. El valor de EVI es considerablemente homogéneo dentro de cada área, aunque no se encontró una forma de categorizar los píxeles pertenecientes a cada área basándose exclusivamente sus valores. En la Tabla 5.2 se presentan algunos parámetros estadísticos descriptivos de los valores de EVI dentro de cada área de aplicabilidad.

Modelo	EVI		
	Percentil 25	Mediana	Percentil 75
Alta Floresta	0,716	0,767	0,795
Rio Branco	0,716	0,765	0,796
Cuiabá	0,615	0,657	0,708
Santa Cruz	0,610	0,666	0,745
Campo Grande	0,560	0,594	0,636
Córdoba	0,442	0,550	0,607

Tabla 5.2: Parámetros descriptivos de los valores de EVI dentro del área de aplicabilidad de cada modelo.

Las áreas de los modelos de Alta Floresta y Rio Branco, las dos estaciones más cercanas al Amazonas, presentaron formas semejantes, cubriendo una gran región en la parte sur del Amazonas, de 0,978 y 1,24 millones de km² respectivamente, siendo los tamaños de áreas de los modelos entrenados con MODIS/Terra. La mediana de EVI para los píxeles incluidos dentro de dichas áreas fue de 0,767 y 0,765. La semejanza entre estos parámetros, así como en el percentil 25 y 75 (Tabla 5.2), sugiere una fuerte correlación entre las áreas de aplicabilidad y el EVI. De acuerdo a estos valores, esta región puede ser caracterizada como una zona de transición entre

el bosque del Amazonas y el área de sabana tropical presente en la región Cerrado de Brasil.

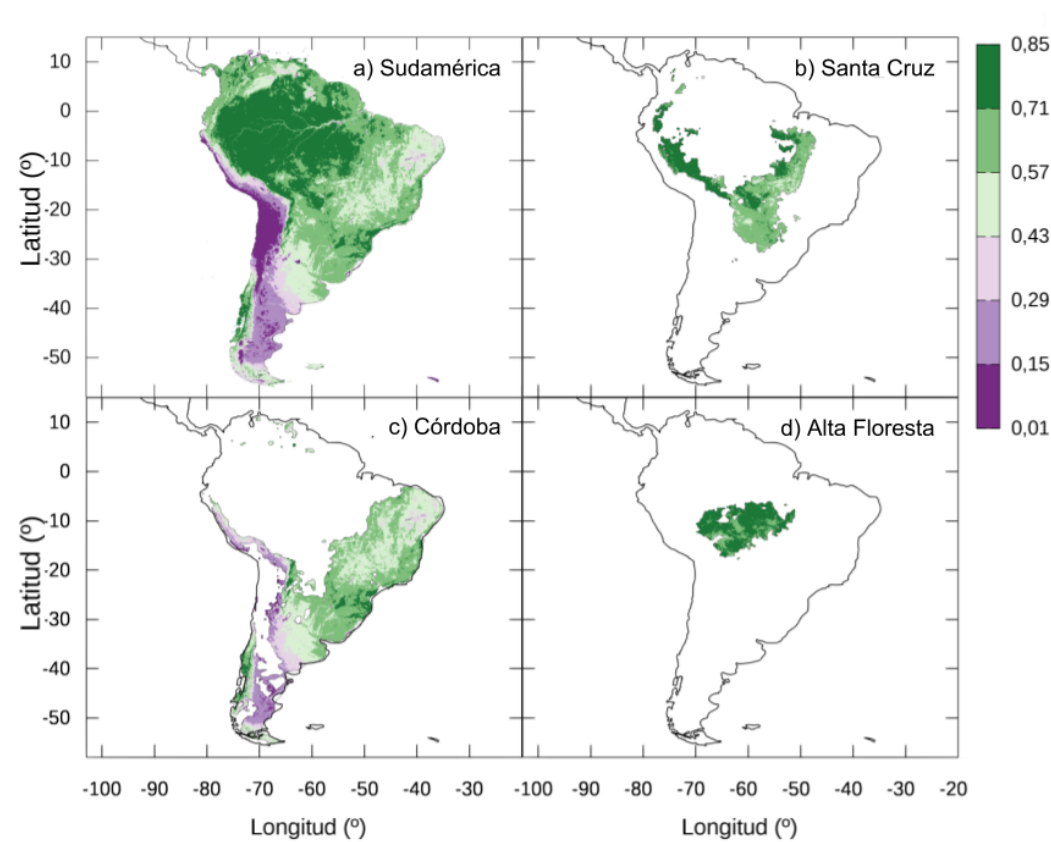


Figura 5.11: a) Valores de EVI en Sudamérica entre 2002 y 2014, y su coincidencia con las áreas de aplicabilidad de b) Santa Cruz, c) Córdoba, y d) Alta Floresta.

Los modelos entrenados con los datos de Cuiabá y Santa Cruz presentaron áreas de aplicabilidad que rodean las de Alta Floresta y Rio Branco, e incluyen a Paraguay, partes de Brasil central, Bolivia y Perú, y de Ecuador y Colombia (en el caso del área de aplicabilidad de Santa Cruz). La mediana de EVI es 0,657 y 0,666 para estas áreas, respectivamente, pudiendo caracterizarse la vegetación como sabana.

Finalmente, el área del modelo entrenado con datos de Campo Grande se encuentra completamente incluida dentro del área del modelo entrenado en Córdoba, la cual es alrededor de tres veces mayor. Éste área rodea las de Cuiabá y Santa Cruz por el sur, este y oeste. El área del modelo entrenado en Córdoba abarca la mayor región de todos los modelos entrenados, siendo de 11,1 millones de km². El gran tamaño del área de aplicabilidad de modelo de Córdoba se debe a las mismas razones que permiten al modelo ser utilizable en las estaciones influenciadas por el Amazonas (Sección 5.2.3.2). El área donde puede ser aplicado dicho modelo incluye la región norte de Brasil, Uruguay y gran parte de Argentina, excluyendo secciones de la estepa patagónica, y la cordillera de los Andes.

5.4.2 Implementación para obtener AOD_C en Sudamérica

Dado que las áreas de aplicabilidad han sido definidas, validadas y discutidas, en esta sección se presentan los resultados de implementar los modelos en sus áreas para obtener AOD_C . Considerando los casos en que una estación AERONET se encontró ubicada dentro de algún área de aplicabilidad (es decir, que AOD_C y AOD_M pudieron ser comparados con AOD_A), la fracción de datos dentro del error se incrementó en un 38 %, pasando de 0,59 a 0,81, calculado con 4.475 puntos para los datos del satélite Terra. En el caso de Aqua, el incremento fue del 86 %, pasando de 0,43 a 0,80, y el número de datos fue 4.525, marcando una mejora significativa sobre las mediciones originales de MODIS.

5.4.2.1 Corrección de AOD_M en Petrolina

Como un ejemplo de la aplicación del método en un sitio diferente a los analizados hasta ahora, se analizó la estación AERONET Petrolina_SONDA (9,38°S, 40,50°O, 370,0 m.s.n.m.), ubicada en Petrolina, Pernambuco, Brasil. Al comenzar este estudio, dicha estación contaba con menos de 1000 días con mediciones de nivel 2, por lo que no se la incluyó inicialmente. Luego, se incrementó la cantidad de días con mediciones, convirtiéndola en una estación útil para el análisis ya que cuenta con la ventaja no haber sido usada previamente en el trabajo. De esta forma, Petrolina resultó ideal para evaluar el desempeño del modelo para corregir las desviaciones de MODIS en un contexto desconocido, y completamente diferente al de las estaciones utilizadas hasta el momento.

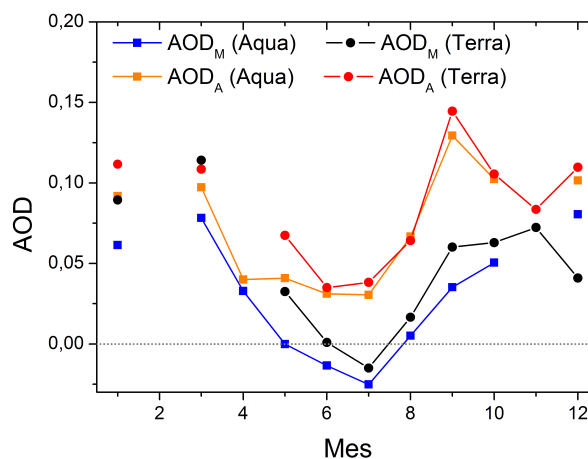


Figura 5.12: Variación anual de AOD_M y AOD_A en Petrolina a la mañana (satélite Terra) y a la tarde (satélite Aqua).

En la Fig. 5.12 se presenta la variación anual del AOD medido por AERONET y MODIS para dicha estación. Puede observarse en AOD_M un patrón de subestimación constante a lo largo del año, conduciendo inclusive a promedios en el AOD negativos

en varios meses del año. Esta estación se encuentra ubicada en el noreste de Brasil, alejada del Amazonas. Sin embargo, puede observarse la influencia de la quema de biomasa en el Amazonas en el pico existente de AOD en septiembre, si bien no alcanza valores tan extremos como los de las estaciones ubicadas en su cercanía. Al contrario que en el caso de las estaciones influenciadas por el Amazonas presentadas en la Sección 3.3.5, el promedio mensual de AOD no desciende a sus valores mínimos a partir de noviembre, sino que se mantiene alto hasta marzo inclusive. Esto puede deberse principalmente a los incendios que ocurren en el límite noreste de Brasil en diciembre, cuyas emisiones son trasladadas debido a los vientos que soplan predominantemente del oeste (Castro Videla *et al.*, 2013), incrementando la carga de aerosoles en la región de Petrolina.

La estación se encuentra localizada dentro del área de aplicabilidad del modelo entrenado en Córdoba, por lo que pudieron compararse AOD_M y AOD_C con las medidas de AERONET. El número de datos coincidentes de AERONET y MODIS fue de 298 para el instrumento a bordo de Aqua, y 258 para el de Terra, la Fig. 5.13 muestra un gráfico de cajas de estas mediciones. El promedio de AOD_A , considerando todos los años de medición, fue de $(0,091 \pm 0,060)$ y $(0,078 \pm 0,057)$ cuando los satélites Terra y Aqua sobrevolaron la estación, respectivamente. Los promedios correspondientes medidos por MODIS fueron $(0,046 \pm 0,087)$ y $(0,020 \pm 0,069)$, mientras que dichos valores, una vez corregidos por el modelo, fueron $(0,080 \pm 0,063)$ y $(0,072 \pm 0,051)$. Claramente, el modelo fue capaz de corregir los resultados de MODIS, obteniéndose valores más cercanos a los medidos por AERONET. Esto no solo se observó en los promedios, sino también en los percentiles 25 y 75 de la distribución, incrementando la evidencia de que la definición propuesta para las áreas de aplicabilidad definen realmente las zonas donde los modelos son capaces de corregir las desviaciones de MODIS.

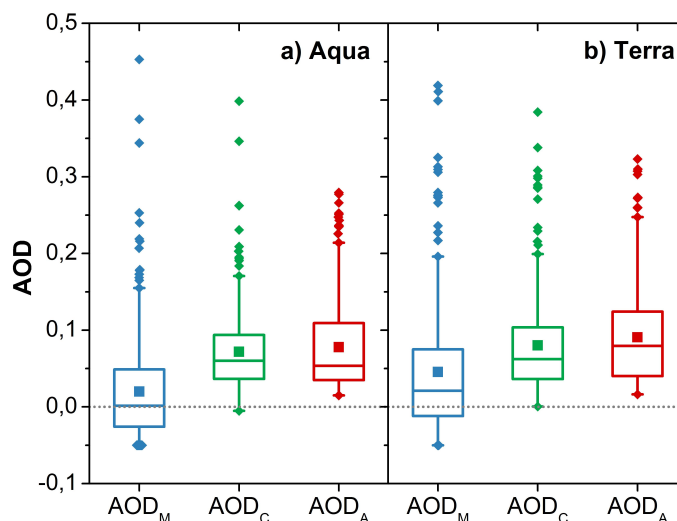


Figura 5.13: Gráfico de cajas de AOD_M , AOD_C , y AOD_A en la estación de Petrolina en el período 2004-2014. El intervalo comprendido entre los extremos de las barras representa al 99 % de los datos.

5.4.2.2 Cambios en el mapa de AOD de Sudamérica

Con el fin de analizar el cambio real en la distribución de AOD en Sudamérica, luego de la implementación de este método, se presentan cuatro gráficos (Fig. 5.14) para representarlo. En uno de ellos se encuentran graficadas las mediciones de MODIS/Aqua en septiembre del 2007 (Fig. 5.14.a), y en otro se muestran las diferencia entre los promedios de AOD_C y AOD_M , en los casos en los que un AOD_C pudo ser calculado (Fig. 5.14.b). Si dos o más modelos eran capaces de calcular AOD_C en un dado sitio, se tomó el promedio de los AOD_C calculados independientemente.

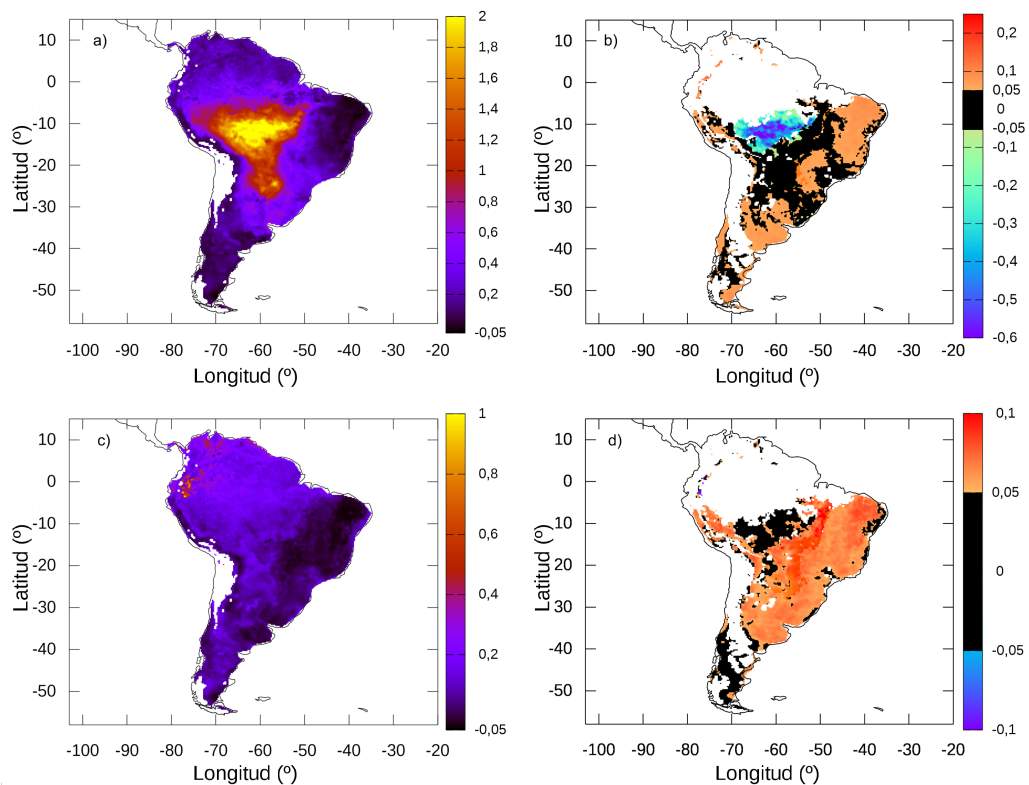


Figura 5.14: a) Promedio mensual de AOD_M (Aqua) en septiembre de 2007. b) Diferencia de los promedios mensuales ($AOD_C - AOD_M$) para el mismo período. Las áreas negras representan las zonas donde la diferencia es menor a la sensibilidad de MODIS. c) y d) presentan los gráficos equivalentes para julio de 2007.

La región del Amazonas presentó los mayores valores de AOD en Sudamérica, llegando los promedios hasta 2, debido a los procesos de quema de biomasa que ocurren en septiembre. En la Fig. 5.14.b, se puede observar también una subestimación sistemática por parte de AOD_M respecto a los valores reales, llegando incluso hasta 0,1 en la diferencia del promedio. Esto sucede en diversas zonas de Argentina y el oeste de Brasil. Por otro lado, sobreestimaciones de hasta 0,6 unidades en el promedio se observan en el bosque del Amazonas, coincidente con lo descrito para la estaciones AERONET de esa región (Sección 3.3.5).

Las Fig. 5.14.c y 5.14.d presentan los mismos gráficos, pero para los promedios mensuales en julio de 2007, un mes sin episodios notables de quema de biomasa. En este caso, los valores promedio de AOD_M son relativamente pequeños, y puede observarse su subestimación a lo largo de todas las áreas de aplicabilidad, incluyendo el Amazonas. Este comportamiento general no es uniforme, y varía tanto mensual como anualmente. Sin embargo, sí puede definirse un patrón general en donde MODIS subestima los valores de AOD bajos y sobreestima los altos, hecho que también fue observado cuando se analizaron las estaciones individualmente (Capítulo 3).

Para cuantificar las diferencias entre los valores individuales de AOD_M y AOD_C , se presenta el histograma (Fig. 5.15) de todos los valores de AOD obtenidos mediante ambos métodos para todos aquellos píxeles dentro de algún área de aplicabilidad ($9,3 \times 10^7$ puntos). AOD_C presenta una moda en 0,08, mientras que para AOD_M la moda se encuentra en $-0,04$, como consecuencia de los valores negativos permitidos por MODIS. Si bien estos valores son representativos de atmósferas limpias, y es coherente que existan, que sean la moda principal de todas las mediciones históricas en Sudamérica es otra señal de la subestimación sistemática presentada por el instrumento satelital. Las mediciones de MODIS presentan una segunda moda en 0,02 que, si bien es más realista y aun representativa de atmósferas limpias, continúa siendo menor a la de AOD_C . Estas distribuciones refuerzan la idea de la subestimación rutinaria presentada por MODIS, y la necesidad de contar con un método para obtener valores de AOD más cercanos a los que hubiera medido AERONET, es decir, capaces de representar las condiciones consideradas como reales.

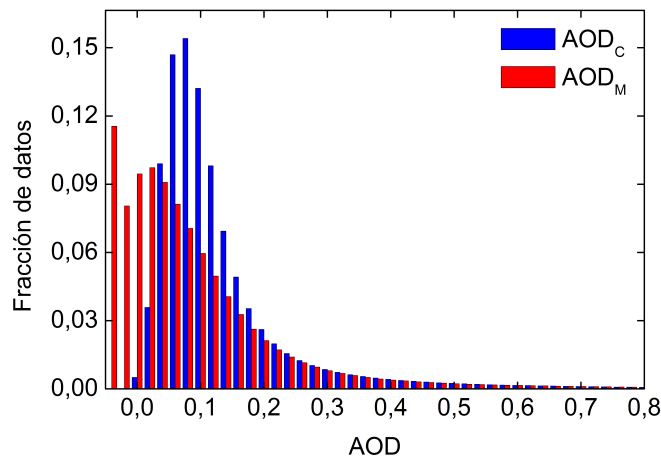


Figura 5.15: Histograma de los valores históricos de AOD_M (Aqua), y AOD_C obtenidos en función de ellos.

5.5 Conclusiones parciales

Los productos satelitales presentan grandes potencialidades y constituyen una herramienta importante para el estudio de los aerosoles a grandes escalas. Sin embargo, los valores medidos por MODIS y AERONET muchas veces difieren, especialmente para las regiones donde los aerosoles han sido poco estudiados y se encuentran pobremente descritos. Estas diferencias han sido corregidas parcialmente con la colección 6 de MODIS, pero aun así son apreciables.

En este capítulo se desarrolló una estrategia para definir la áreas de aplicabilidad de modelos capaces de corregir las desviaciones presentadas por AOD_M , los cuales fueron presentados y discutidos en el Capítulo 3. La validez de las áreas desarrolladas fue analizada mediante el uso de datos terrestres para validar el AOD_C , y mediante los resultados en las regiones donde existe superposición entre las áreas de aplicabilidad, dado que modelos independientes deberían predecir el mismo resultado si este fuera real. Se concluyó que, a pesar de estar entrenados con un conjunto de datos completamente diferente e independiente, los modelos individuales corrigieron el AOD de la misma forma a una dada coordenada espacio-temporal. Adicionalmente, cuando se analizaron los resultados de los modelos en un sitio desconocido, con condiciones completamente diferentes a aquellos usados en el desarrollo de los modelos, se observó que estos fueron capaces de corregir el AOD medido por MODIS de forma que fuera más cercano al valor de referencia medido por AERONET. La suma de estas evidencias lleva a concluir que el criterio usado para definir las áreas de aplicabilidad ha demostrado ser independiente de los sitios y satélites específicos con los que fue entrenado cada modelo, hecho que aporta robustez a esta metodología.

La forma y extensión de las áreas de aplicabilidad fue analizada con el fin de explorar sus causas, y posibles implicancias al mapa de aerosoles de Sudamérica. Se correlacionó la forma de las áreas con un parámetro físico representativo de la vegetación, el EVI. Esta correlación sugirió que los tipos de vegetación, así como su grado de cobertura, tienen un efecto importante en la carga de aerosoles en Sudamérica. De acuerdo a la forma de las áreas, se pudieron identificar tres grandes grupos, cada uno de los cuales se encontró caracterizado por un tipo de vegetación. Además, la semejanza entre las áreas de aplicabilidad de Terra y Aqua, que sobrevuelan la superficie a la mañana y a la tarde, respectivamente, para cada modelo entrenado en un dado sitio, sugirió que no existe una diferencia significativa entre la carga de aerosoles entre esos dos momentos del día, al menos identificables mediante el AOD y con la resolución espacial a la que mide el satélite.

Cuando todas las áreas de aplicabilidad se superpusieron, las mediciones de MODIS pudieron ser corregidas en un área que abarca el 68 % de Sudamérica, si se considera el porcentaje del área donde MODIS puede realizar mediciones, considerando las

áreas de los modelos entrenados con datos de Aqua. Si se tienen en cuenta las áreas de los modelos entrenados con datos de Terra, ese porcentaje es del 79 %. En los casos en los que hubo una estación AERONET disponible para hacer la comparación, y luego de aplicar esta metodología, pudo observarse una mejora del 38 % en las mediciones de MODIS/Terra, considerando el porcentaje de valores dentro del error esperado. Este porcentaje fue del 86 % para el caso de MODIS/Aqua. La diferencia entre los valores de AOD medidos originalmente por MODIS y luego de ser corregidos es muy notable en el histograma de mediciones históricas, en el que se observa que se pasa de una moda ubicada en valor negativos a una más cercana a 0,1. Las diferencias en los promedios mensuales fueron rutinariamente alrededor de $\pm 0,01$, llegando inclusive hasta $\pm 0,06$ en algunos meses y sitios.

5.6 Bibliografía

- Acker, J. G. y Leptoukh, G. (2007). “Online analysis enhances use of NASA Earth science data”. En: *Eos, Transactions American Geophysical Union* 88.2, págs. 14-17. ISSN: 0096-3941. DOI: 10.1029/2007E0020003.
- Castro Videla, F., Barnaba, F., Angelini, F., Cremades, P. y Gobbi, G. P. (2013). “The relative role of Amazonian and non-Amazonian fires in building up the aerosol optical depth in South America: A five year study (2005–2009)”. En: *Atmospheric Research* 122, págs. 298-309. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2012.10.026.
- Elbern, H., Strunk, A., Schmidt, H. y Talagrand, O. (2007). “Emission rate and chemical state estimation by 4-dimensional variational inversion”. En: *Atmos. Chem. Phys.* 7.14, págs. 3749-3769. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-7-3749-2007.
- Hoelzemann, J. J., Longo, K. M., Fonseca, R. M., Rosário, N. M. E. do, Elbern, H., Freitas, S. R. y Pires, C. (2009). “Regional representativity of AERONET observation sites during the biomass burning season in South America determined by correlation studies with MODIS Aerosol Optical Depth”. en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114.D13, n/a-n/a. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2008JD010369.
- Huete, A., Didan, K., Miura, T., Rodriguez, E., Gao, X. y Ferreira, L. (2002). “Overview of the radiometric and biophysical performance of the MODIS vegetation indices”. En: *Remote Sensing of Environment* 83.1-2, págs. 195-213. ISSN: 0034-4257. DOI: 10.1016/S0034-4257(02)00096-2.
- Kanamitsu, M. (1989). “Description of the NMC Global Data Assimilation and Forecast System”. En: *Weather and Forecasting* 4.3, págs. 335-342. ISSN: 0882-8156. DOI: 10.1175/1520-0434(1989)004<0335:DOTNGD>2.0.CO;2.
- Li, J., Carlson, B. E. y Lacis, A. A. (2014). “Application of spectral analysis techniques in the intercomparison of aerosol data. Part II: Using maximum covariance analysis to effectively compare spatiotemporal variability of satellite and AERONET measured aerosol optical depth”. en. En: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119.1, 2013JD020537. ISSN: 2169-8996. DOI: 10.1002/2013JD020537.

Petrenko, M., Ichoku, C. y Leptoukh, G. (2012). "Multi-sensor Aerosol Products Sampling System (MAPSS)". En: *Atmospheric Measurement Techniques* 5.5, págs. 913-926. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-5-913-2012.

Aerosoles en Córdoba



Desierto del Sahara, Algeria. Foto: ESA

” *It turns out that trying to thoroughly answer a stupid question can take you to some pretty interesting places.*

— Randall Munroe

RECOLECCIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO DE PM2.5

En este capítulo se presentan los resultados de la recolección de PM2.5 en la ciudad de Córdoba, realizada entre 2014 y 2016. Se discuten las concentraciones encontradas de material particulado y se comparan con los niveles de años anteriores. Además, se analizan dichos aerosoles mediante múltiples técnicas analíticas, para obtener la concentración de carbono, iones inorgánicos solubles en agua, elementos mayoritarios y elementos traza, y se presentan sus resultados. Se aplica el método de componentes principales para asignar fuentes al PM2.5 en función de la concentración de sus componentes.

6.1 Introducción y objetivos

Como se mencionó en la Sección 1.5, los aerosoles presentan efectos adversos sobre la calidad del aire y la salud humana. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2006), la contaminación del aire urbano se encuentra asociada a diversos problemas de salud, tales como enfermedades pulmonares y respiratorias, así como ciertos tipos de cáncer. Por ejemplo, se ha reportado en varios estudios que niveles elevados de material particulado incrementan el número de muertes por accidentes cardiovasculares (Pope, 2000; Seaton *et al.*, 1995). La contaminación del aire proveniente del material particulado fino (menor a 2,5 μm de diámetro aerodinámico, PM2.5) ha conducido a 3,1 millones de muertes a nivel mundial (Apte *et al.*, 2015), y los costos acarreados han alcanzado entre 2,2 % y 7,5 % del producto bruto interno regional (World Bank e Institute for Health Metrics and Evaluation, 2016). Un incremento de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ en el PM2.5 se ha asociado a un aumento del 10 % en la mortalidad general, y un 3-7 % en la mortalidad por enfermedades cardiovasculares (Brook *et al.*, 2010).

Uno de los principales componentes de las partículas finas son los iones inorgánicos solubles en agua, que representan una proporción importante de la concentración en masa. Otro aporte significativo a la masa está dado por las partículas carbonáceas, las cuales se pueden clasificar como Carbono Orgánico (*Organic Carbon*, OC) y

Carbono Elemental (*Elemental Carbon*, EC) de acuerdo a sus propiedades ópticas y térmicas. Brevemente, el EC se trata de de carbono insoluble, químicamente inerte a temperatura ambiente, de tipo grafito o amorfo con estructura fractal. Por otro lado, OC se usa como un término general para compuestos orgánicos, que tienen baja presión de vapor, alto peso molecular, y grupos polares. Usualmente, tanto EC como OC son emitidos como contaminantes primarios a la atmósfera, debido a los procesos de combustión incompleta. Adicionalmente, una fracción importante de OC suele generarse por procesos secundarios de formación de aerosoles (Jimenez *et al.*, 2009).

Con el fin de identificar las contribuciones de diferentes fuentes al Material Particulado (*Particulate Matter*, PM), los modelos de receptores han sido usados ampliamente en estudios de asignación de fuentes de contaminación del aire (Belis *et al.*, 2013). Estas herramientas analizan las matrices de composición del PM, identificando factores o fuentes mayoritarios, y subsecuentemente obteniendo estimaciones cuantitativas de sus contribuciones a la masa o varianza del PM.

En Córdoba, Argentina, los estudios de contaminación de aire son limitados, y han sido realizados durante los últimos 20 años (Sección 1.7). Los resultados de dichos estudios han revelado la ocurrencia frecuente de inversiones térmicas durante el invierno, debidas a la topografía de la ciudad. Estas condiciones atmosféricas de estabilidad previenen la difusión vertical de contaminantes del aire, mientras que los vientos leves no contribuyen al transporte horizontal. Por lo tanto, los contaminantes permanecen cerca de la superficie de la ciudad. Como se ha mencionado, el PM es uno de los contaminantes de principal interés, y se han medido valores de PM menor a 10 μm de diámetro (PM10) mayores a 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante varios días a lo largo del año (Olcese y Toselli, 2002). Recientemente, se han realizado estudios adicionales de la composición química de PM10 y PM2.5 usando fluorescencia de rayos X con radiación sincrotrón (López *et al.*, 2011; Achad *et al.*, 2014) pero, debido a la naturaleza de dicha técnica, no se determinaron las especies carbonáceas ni los iones inorgánicos solubles en agua.

En este capítulo de la tesis se busca incrementar el conocimiento de las fuentes y procesos que contribuyen a los niveles y composición de PM2.5 en la ciudad, así como identificar los efectos de la meteorología en las muestras de aerosoles recolectadas. Con ese fin, se recolectaron muestras de PM2.5 en la ciudad de Córdoba en el período 2014-2016. Las muestras fueron analizadas cuantitativamente mediante una variedad de técnicas analíticas (Querol *et al.*, 2001) para determinar iones inorgánicos solubles en agua, especies carbonáceas, elementos mayoritarios y traza. Se examinaron la composición química, las características específicas del sitio de medición, y la meteorología para determinar los procesos de formación y las fuentes de PM2.5 en la ciudad. Un análisis de componentes principales fue utilizado para estimar la contribución de las diferentes fuentes de emisión a las muestras tomadas.

Esta es la primera vez que se determinan iones inorgánicos solubles y especies carbonáceas en esta ciudad.

Se comparan también los resultados con los obtenidos en una campaña de medición anterior (2010-2011). Las muestras de ambas campañas fueron recolectadas en el mismo sitio, pero bajo condiciones opuestas de la Oscilación El Niño. Ha sido demostrado que la meteorología juega un rol importante en la contaminación del aire (Fleming *et al.*, 2012; Wie y Moon, 2017; Singh y Palazoglu, 2011), por lo que esta comparación permitiría identificar el efecto de la meteorología en la composición y niveles de PM_{2.5}. En relación a esto, la Oscilación El Niño es un fenómeno considerado como la fluctuación climática natural más fuerte a nivel global, ocurre cada tres a siete años, produciendo perturbaciones climáticas a nivel mundial con fuertes efectos en el ambiente (Kogan y Guo, 2017). Esta oscilación cuenta con dos fases: El Niño y La Niña, caracterizadas de acuerdo a las anomalías en la temperatura superficial del mar. De acuerdo a estas fases, algunas regiones experimentan climas cálidos y secos, mientras que otras fríos y húmedos. Existe evidencia de que los efectos de la Oscilación El Niño son más fuertes y directos en Sudamérica que en Norteamérica (Meerhoff, 2008). En los períodos asociados con La Niña, la región central de Argentina presenta sequía y abundancia de incendios, mientras que lo opuesto sucede durante El Niño.

6.2 Metodología

6.2.1 Área de estudio y sitio de muestreo

El estudio fue realizado en Córdoba, la segunda ciudad más grande de Argentina, con una población de 1,3 millones de personas. Se ubica a latitud 31° 24' S y longitud 64° 11' O, a aproximadamente 470 m.s.n.m. El clima es subhúmedo, con una precipitación media anual de 790 mm, principalmente concentrada en el verano, temperatura media de 17,4°C, y vientos predominantes del noreste (Servicio Meteorológico Nacional, www.smn.gov.ar) (Fig. 6.1). La campaña de medición se realizó bajo la influencia de El Niño, que comenzó a formarse a finales de 2014 y se desarrolló hasta 2016, conduciendo a condiciones más frías y húmedas de lo normal en la región central de Argentina. Este evento fue uno de los más fuertes en los últimos 36 años.

La ciudad cuenta con diversas plantas industriales, las cuales se encuentran en las áreas suburbanas que la rodean, e incluyen fábricas de automóviles, industrias de autopartes, cementeras, compañías de procesamiento de alimentos, etcétera (Fig. 6.2). Las principales fábricas de automotores se encuentran ubicadas al sureste y suroeste de la ciudad, al igual que varias fábricas de autopartes. Existe otra área industrial al norte de la ciudad, donde predominan las industrias pequeñas

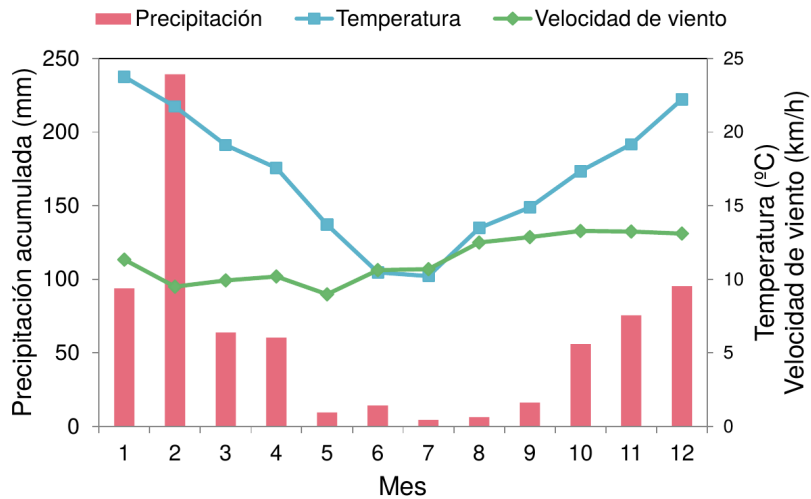


Figura 6.1: Promedios mensuales de variables meteorológicas en los años 2014-2016.

y medianas, con predominancia de industrias metalúrgicas. El área central de la ciudad se encuentra densamente poblada, y ubicada en una depresión (Achad *et al.*, 2014).

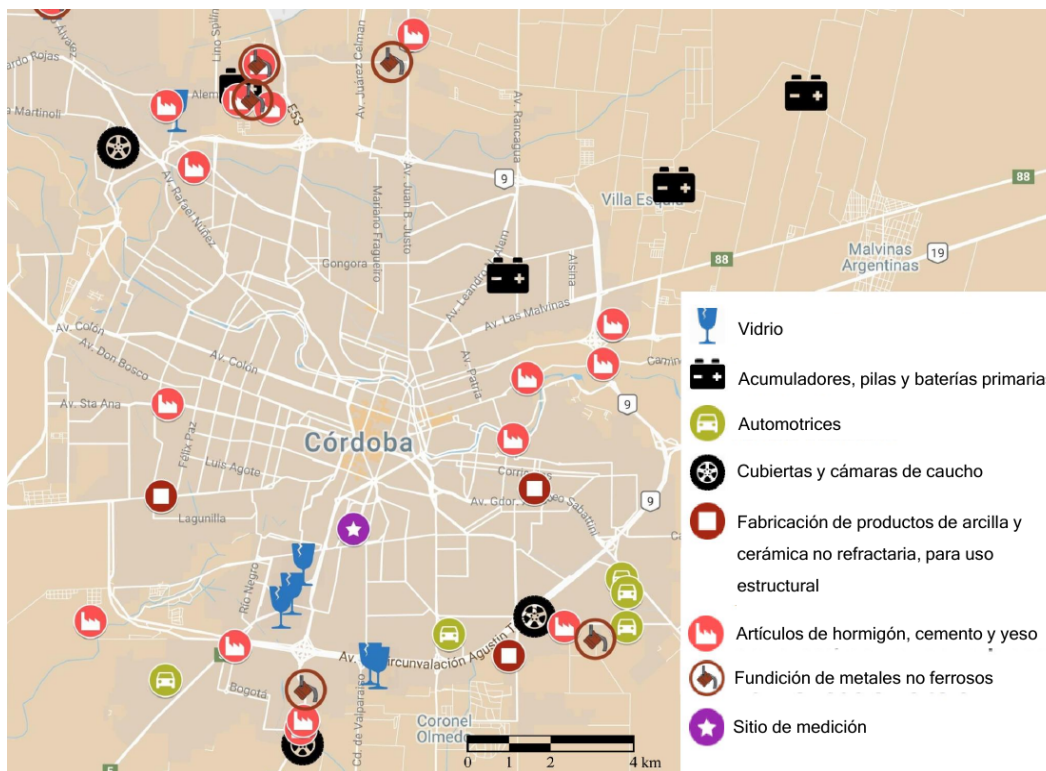


Figura 6.2: Mapa de la ciudad de Córdoba, indicando el sitio de monitoreo y la ubicación de las industrias más importantes que se encuentran en las cercanías de la ciudad.

6.2.2 Recolección de PM2.5

Se recolectaron 21 muestras de PM2.5, tomadas durante 24 h, usando un impactador de bajo volumen. El muestreo fue realizado utilizando el sistema *Deployable Particle Sampling* de SKC (Fig. 6.3), equipado con un impactador para PM2.5 y conectado a una bomba de aire. El impactador funciona removiendo las partículas mayores a cierto punto de corte, de acuerdo al cabezal utilizado. Las partículas mayores a $2,5 \mu\text{m}$, en este caso, quedan depositadas sobre un pre-filtro poroso aceitado que las atrapa reduciendo su rebote. De este modo, el flujo de aire que avanza a través del impactador solo lleva las partículas menores a $2,5 \mu\text{m}$, y atraviesa el filtro donde serán recolectadas, quedando depositadas sobre el mismo. En este caso, el filtro de recolección utilizado fue de cuarzo, con un diámetro de 47 mm (Pall Corporation). La bomba de aire unida al muestreador funcionó a un flujo constante de 10 L min^{-1} , asegurando de esta forma la máxima eficiencia del impactador, y el volumen total de aire muestreado durante las 24 h fue registrado para poder calcular la concentración de PM2.5.

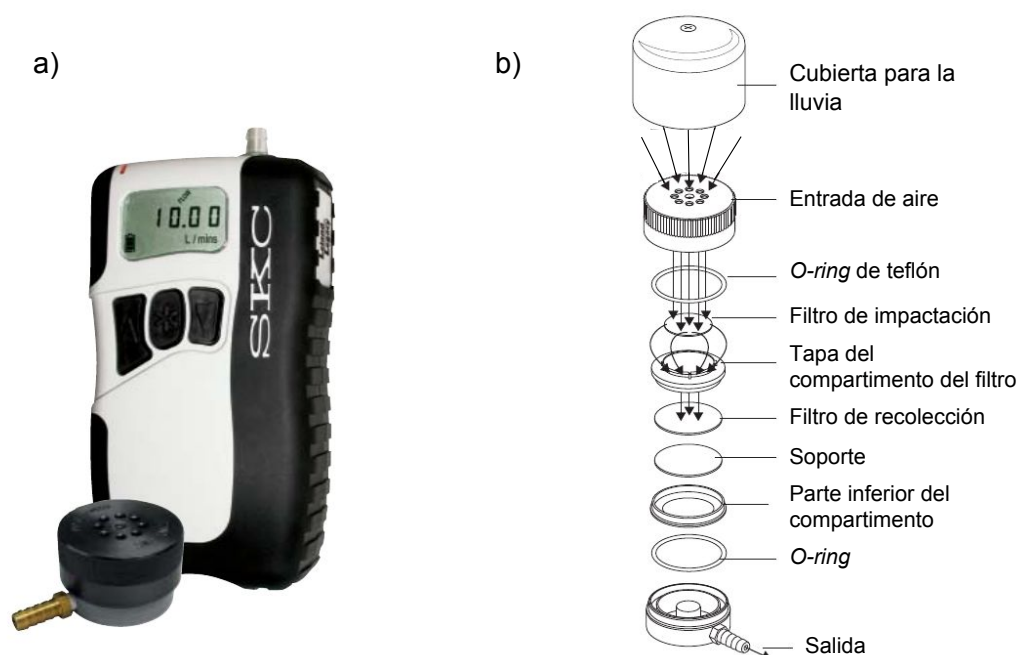


Figura 6.3: a) Bomba de aire e impactador cerrado. b) Esquema de los componentes del impactador.

Previamente a la recolección de PM2.5, los filtros de cuarzo fueron tratados térmicamente durante 6 h a 205°C , procedimiento usado para eliminar impurezas. Luego, fueron almacenados en un desecador y pesados tres veces en una microbalanza (Mettler-Toledo Inc., Columbus, OH), en días distintos para asegurar la estabilidad de la masa, esperando que hubieran pasado al menos 24 h desde su almacenamiento en el desecador (Highsmith *et al.*, 1986). Después de la recolección, los filtros

fueron almacenados nuevamente en un desecador, y pesados siguiendo el mismo procedimiento anterior al muestreo. La masa de PM_{2.5} fue determinada mediante la diferencia de masa de los filtros antes y después de muestrear, atribuyendo dicha diferencia al material particulado recolectado. Luego de determinar la masa de PM_{2.5}, se la dividió por el volumen total muestreado para obtener de esta forma la concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$.

Las muestras fueron recolectadas con una frecuencia de dos a tres muestras por mes, entre agosto y noviembre de 2014 y 2015. Medidas adicionales fueron realizadas en mayo de 2016. La recolección fue realizada siempre que fue posible, y la baja cantidad de muestras se debe a que el período en que fue realizada la campaña de medición estuvo marcado por abundantes lluvias, y a problemas experimentales con el funcionamiento de la bomba de aire, lo cual impidió realizar el muestreo en una forma más continua.

6.2.3 Análisis químico

El análisis químico de los filtros fue realizado siguiendo la metodología presentada por Querol *et al.*, (2001) y Cavalli *et al.*, (2010), en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Barcelona, España. El análisis de aniones solubles en agua fue encargado a los *Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona*, España. En los distintos procedimientos llevados a cabo para realizar los análisis, detallados a continuación, filtros blanco fueron sometidos al mismo tratamiento, y las concentraciones obtenidas fueron sustraídas de las obtenidas para los filtros con muestra. El esquema de división del filtro utilizado para los distintos análisis se presenta en la Fig. 6.4.

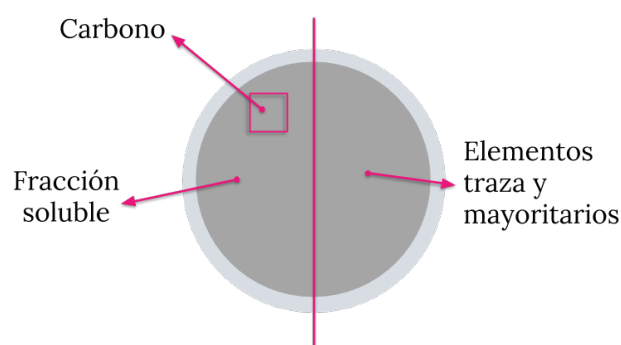


Figura 6.4: Esquema de división del filtro con la muestra de PM_{2.5} para los diversos análisis químicos realizados.

Los elementos mayoritarios (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti, Zn) fueron determinados mediante Espectroscopía de Emisión Atómica Acoplada a Plasma (ICP-AES) (iCAP 6500 Radial, THERMO), técnica basada en la longitud de onda de las líneas de emisión de los elementos, la cual es característica de cada uno (Winge *et al.*, 1979). Los elementos traza fueron determinados mediante Espectrometría

de Masas Acoplada a Plasma (ICP-MS) (X Series II, THERMO), donde se ioniza la muestra y se determinan los distintos elementos de acuerdo a las diferencias entre sus masas (Taylor, 2001). Para ambas determinaciones el procesamiento previo de las muestras fue el mismo, y se utilizaron 0,01 g de la ceniza P1633b como estándar certificado junto con alguno de los blancos. Para realizar el análisis, se cortó la mitad de cada filtro y se la introdujo en un recipiente de teflón, donde se sometió a una digestión ácida con 1,25 mL de HNO₃ al 65 % y 2,5 mL de HF al 40 % para disolver aluminosilicatos, carbonatos, sulfuros, etcétera. Dichos recipientes se dejaron durante una noche en una estufa a 90°C. Al día siguiente, se añadió 1,25 mL de HClO₄ al 60 % con el fin de disolver la materia orgánica resistente al HNO₃, tras lo cual se colocaron los recipientes en una placa calefactora a 230-240°C y se dejó evaporar el líquido durante 3 a 6 h. Mediante este proceso se formó un residuo completamente sólido del material particulado que se redisolvió con 1,25 mL de HNO₃, llevando finalmente el contenido a un matraz de 25 mL enrasado con H₂O Milli-Q. Considerando todos los errores asociados al muestreador de bajo volumen, el proceso de digestión, y la sensibilidad de los equipos, se obtuvieron límites de detección de 0,1 µg m⁻³ para los elementos analizados con ICP-AES, con excepción de K, con un límite de detección de 0,5 µg m⁻³. En el caso de los elementos analizados mediante ICP-MS, el límite de detección estuvo entre 0,1 y 0,6 ng m⁻³.

Las determinaciones de carbono, tanto orgánico como elemental, fueron realizadas cortando una sección de 1,5 cm² de la mitad restante del filtro. Dicha sección se analizó directamente utilizando un analizador termo-óptico de carbono (Sunset, protocolo EUSAAR2), en el cual la muestra es pirolizada mediante una rampa de temperaturas a distintas atmósferas, para diferenciar de esta forma el OC y EC (Cavalli *et al.*, 2010). El límite de detección estuvo debajo de 0,2 µg m⁻³ para ambos tipos de carbono.

Finalmente, la mitad de filtro a la cual se le sustrajo la sección para el análisis de carbono se digirió para analizar iones solubles en agua. En un recipiente se sumergió dicha porción del filtro en 10 g de H₂O Milli-Q, se sonicó durante 15-20 minutos, y se dejó en estufa a 60°C durante una noche. Posteriormente, el agua se filtró para descartar el filtro, y se guardó en heladera hasta el análisis. El NH₄⁺ fue determinado usando un electrodo selectivo de amonio (THERMO Orion *High-Performance Ammonia Electrode*), con un límite de detección de 0,1 µg m⁻³. Los aniones Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻, fueron determinados mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) (Jasco LC-Net II/ADC), usando una columna Waters IC-Pak Anion HR, detector electroquímico Dionex BioLC ED50 para Cl⁻ y SO₄²⁻, y detector Jasco UV2075 Plus para NO₃⁻. El límite de detección para Cl⁻ y SO₄²⁻ fue de 0,2 µg m⁻³, y de 0,09 µg m⁻³ para NO₃⁻.

6.2.3.1 Reconstrucción de la masa

Dado que se realizó un amplio análisis de la composición química de PM2.5, pudieron aplicarse ecuaciones en función de la concentración de dichos componentes con el fin de reconstruir la masa total del material particulado, el cual es un procedimiento ampliamente utilizado para evaluar la contribución de distintos componentes a la masa total (Chow *et al.*, 2015). Los componentes determinados en el análisis químico fueron agrupados como fracción mineral, materia orgánica y EC, aerosoles secundarios inorgánicos, y NaCl. Los elementos traza no fueron incluidos en esta reconstrucción porque el porcentaje con el cual contribuyen a la masa total es despreciable.

La fracción mineral se definió como la suma de SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , y P_2O_5 . Dichos óxidos fueron determinados de acuerdo al factor de relación entre sus masas y la masa del elemento central. La concentración de SiO_2 se calculó indirectamente en función de Al_2O_3 ($\text{SiO}_2 = 2,5 \times \text{Al}_2\text{O}_3$), basado en determinaciones de su abundancia relativa en el suelo (Querol *et al.*, 2001). La Materia Orgánica (*Organic Matter*, OM) se determinó en función de OC ($\text{OM} = 2,1 \times \text{OC}$), de acuerdo a las características del sitio de muestreo (Turpin y Lim, 2001), y se sumó al EC para obtener la fracción carbonácea. Los aerosoles secundarios inorgánicos se definieron como la suma de NH_4^+ , SO_4^{2-} y NO_3^- . Finalmente, el NaCl se determinó directamente de la suma de Na y Cl^- .

6.2.3.2 Análisis de componentes principales

El Análisis de Componentes Principales (*Principal Component Analysis*, PCA) (Wold *et al.*, 1987) es una técnica estadística desarrollada para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos, usada y recomendada para realizar asignación de fuentes por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Se usó PCA para correlacionar entre sí los distintos componentes químicos medidos, identificar que se asocian, e inferir en función de ellos las posibles fuentes del PM2.5, sin ningún supuesto previo acerca de su cantidad.

PCA es una técnica estadística que permite encontrar patrones en conjuntos de datos de gran dimensionalidad. Para este fin, se calcula la matriz de correlación entre las variables de interés, y se observa si existen grupos de correlación entre subconjuntos de variables, lo cual sugiere que dichas variables podrían estar midiendo el mismo aspecto de una dimensión subyacente a los datos. Esas dimensiones son las denominadas componentes en el caso de este análisis, obtenidas mediante la reducción de un grupo de variables interrelacionadas a un grupo más pequeño de factores. El objetivo es explicar la mayor cantidad de varianza común en una matriz de correlación mediante el menor número posible de componentes.

Dado que la cantidad de especies químicas determinadas excedió en gran medida al número de observaciones, se realizó un análisis previo para seleccionar las que serían utilizadas en PCA, de acuerdo a las relaciones entre ellas, conocimiento del sitio y de su utilidad para identificar fuentes de las cuales son marcadores. El PCA fue realizado utilizando la librería “psych” (versión 1.7.5, Revelle, 2017) en R (versión 3.4.0, R Core Team, 2017), aplicando rotación ortogonal a los datos.

6.2.4 Análisis de trayectorias e incendios

Con el fin de analizar la posible influencia de incendios ocurridos en otros sectores del país a la composición de PM2.5, se analizaron las trayectorias de las masas de aire que llegaron al sitio de medición en ciertos días particulares. Cuando el recorrido de las masas de aire se realiza hacia atrás en el tiempo, para analizar su origen y trayectoria hasta llegar al sitio de medición, se las llama retrotrayectorias. El análisis de trayectorias se realizó usando el modelo de dispersión HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*), y para la identificación de incendios se usó el producto de quema de biomasa medido por MODIS (MOD14).

El algoritmo de identificación de incendios de MODIS (Giglio *et al.*, 2016) funciona midiendo la temperatura superficial de la tierra al momento de sobrevuelo del satélite en distintos canales, y detectando anomalías térmicas. De esta forma las observaciones son categorizadas como nubes, desconocido, falta de datos, incendios, o falta de incendios, con una resolución de 1 km.

HYSPLIT (Stein *et al.*, 2015; Draxler y Hess, 1998) fue desarrollado por el NOAA (Administración Nacional de Océanos y Atmósferas de Estados Unidos) como un sistema para calcular tanto trayectorias simples de parcelas de aire como fenómenos complejos de transporte, dispersión, transformaciones químicas y simulaciones de deposición. El método de cálculo del modelo es un híbrido entre la aproximación Lagrangiana, en la que se usa un marco de referencia móvil para los cálculos de difusión y advección, a medida que la trayectoria de las parcelas de aire se mueven desde su ubicación inicial, y la metodología Euleriana, en la que se usa una grilla tridimensional fija como marco de referencia para calcular las concentraciones de los contaminantes. El modelo fue desarrollado en lenguaje Fortran 77/90, y su código fuente no es de dominio público. Una de las formas de acceder a los datos meteorológicos necesarios para correr el modelo e implementarlo es mediante el sistema en línea READY (*Real-Time Environmental Applications and Display System*, ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php).

Se calcularon retrotrayectorias de masas de aire en los días en que se midieron valores altos de PM2.5, comenzando a 10 m de altura, durante 48 horas. Se calculó una retrotrayectoria a cada hora desde 12 horas antes de iniciar la medición hasta terminarla. Si bien las mediciones fueron realizadas durante 24 horas, se incluyeron

retrotrayectorias hasta 12 horas anteriores al inicio del muestreo, siendo en total 36, para tener en cuenta la acumulación previa de los contaminantes en la atmósfera. Se usaron los datos meteorológicos de GDAS, con una resolución horizontal de $0,5^{\circ} \times 0,5^{\circ}$ y 47 niveles verticales. Los incendios fueron considerados durante todo el período en el que fueron calculadas las retrotrayectorias.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Diferencias meteorológicas entre La Niña (2010-2011) y El Niño (2014-2016)

Como se mencionó brevemente en la Sección 6.1, en este trabajo se presentan los resultados de una campaña de medición realizada bajo la influencia de El Niño, y se compararon dichos resultados con los obtenidos en una campaña anterior, realizada bajo la influencia de La Niña. Para cuantificar las diferencias entre ambas campañas, se compararon los valores de distintas variables meteorológicas. A grandes rasgos, el período influenciado por La Niña estuvo caracterizado por sequía y abundancia de incendios en la región de Córdoba (Achad *et al.*, 2014), mientras que durante El Niño, que comenzó a desarrollarse a finales de 2014, el tiempo fue más húmedo y frío de lo normal.

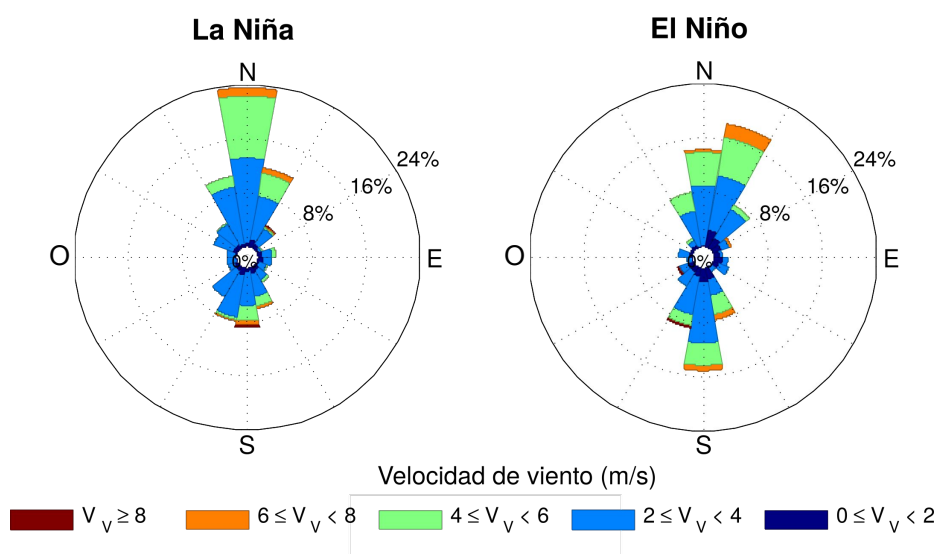


Figura 6.5: Rosa de vientos para los meses en los que se recolectó PM_{2.5} bajo la influencia de La Niña (2010-2011) y de El Niño (2014-2016).

En esta campaña (2014-2016), más de la mitad del cielo estuvo cubierto por nubes durante un 46 % del año, mientras que en la campaña 2010-2011 ese porcentaje fue solamente de un 27 %. En promedio hubo 124 días con lluvia por año, siendo esto 41 días adicionales por año en relación a la campaña anterior (fuente de datos: Servicio

Meteorológico Nacional). Por otro lado, la influencia de las corrientes opuestas de la Oscilación El Niño no solo pudo observarse en las condiciones opuestas frío/calor y sequía/humedad, sino que también afectó el patrón de vientos entre los dos períodos. En la Fig. 6.5 se presenta la distribución de dirección y velocidad de viento para los meses en los que se recolectó PM2.5 en ambas campañas de medición, donde puede observarse que el porcentaje de vientos provenientes de dirección sur fue el doble en esta campaña en comparación con la anterior. Esto es relevante porque la región sur de la ciudad es donde se encuentran la mayor parte de las cementeras e industrias automotores (Fig. 6.2), y la abundancia de vientos desde esta dirección implica un mayor porcentaje de emisiones de dichas industrias que llegan al sitio de muestreo, y a la ciudad.

6.3.2 Concentraciones de PM2.5

6.3.2.1 Comparación con la campaña anterior

El promedio, mediana, valores mínimo y máximo de PM2.5 de todas las medidas en conjunto fueron 48, 28, 17 y 164 $\mu\text{g m}^{-3}$. Las concentraciones diarias de PM2.5 medidas en esta campaña fueron muy altas (Fig. 6.6), excediendo frecuentemente el valor máximo recomendado por la OMS, de 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Sección 1.6.2.1). El porcentaje de días en los que el valor recomendado fue excedido fue de 67%, mientras que en la campaña 2010-2011 dicho porcentaje fue aún mayor, del 88%. La diferencia en estos porcentajes probablemente se haya visto influenciada por la diferencia en las condiciones meteorológicas, ya que al haber más humedad y mayor cantidad de días lluviosos durante esta campaña se vieron favorecidos los mecanismos de remoción de aerosoles mediante deposición húmeda, los cuales afectan principalmente a la moda de acumulación (Sección 1.3), que es a su vez la que contribuye en mayor proporción a la masa de PM2.5. Además, el cambio en la distribución de direcciones de viento también debió afectar los niveles de aerosoles en la ciudad, ya que el viento proveniente de dirección norte suele traer a la ciudad partículas más gruesas y, por lo tanto, más pesadas, cuya distribución presenta una cola inferior que puede tener diámetros menores a 2.5 μm .

Los promedios mensuales de las mediciones de 24 h de PM2.5 tanto en esta campaña como en la anterior se muestran en la Fig. 6.7, para los meses en los que hubo mediciones de ambas. Los valores de mayo no se presentan porque solamente fueron medidos en el año 2016. Exceptuando el mes de agosto, puede observarse una disminución en los niveles de PM2.5, aunque en la mayoría de los casos las barras de error abarcan los resultados de una u otra campaña. Esta disminución se explica principalmente por las diferentes condiciones meteorológicas, dado que tanto el parque automotor como el industrial no cambiaron sustancialmente en el periodo de tiempo ocurrido entre ellas. En ambas campañas, los valores máximos ocurrieron en agosto como resultado de la poca abundancia de lluvias en los meses anteriores, y

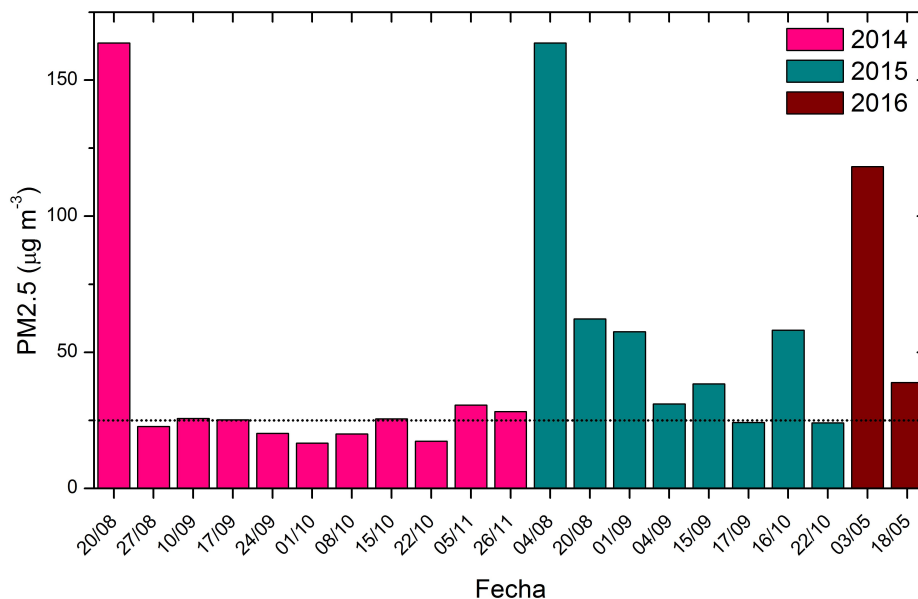


Figura 6.6: Concentración de PM2.5 (24 h) en la ciudad de Córdoba entre 2014 y 2016. La línea de puntos representa el valor máximo recomendado por la OMS.

del aumento en la velocidad de viento. La combinación de estos dos factores también suele conducir a incendios abundantes en las sierras de Córdoba, cuyas emisiones alcanzan la ciudad y pueden apreciarse en la concentración de PM2.5.

Durante la campaña de medición influenciada por El Niño la ocurrencia de incendios en Córdoba fue muy baja en relación a otros años. Sin embargo, puede observarse que agosto fue el único mes donde no disminuyó el promedio mensual de PM2.5 respecto a la campaña anterior. Esto fue causado principalmente por valores anormalmente altos medidos en ese mes, que se discuten en la siguiente sección. De todos modos, en ambas campañas el límite inferior del promedio, señalado por la desviación estándar, se encuentra por encima del límite recomendado por la OMS para PM2.5.

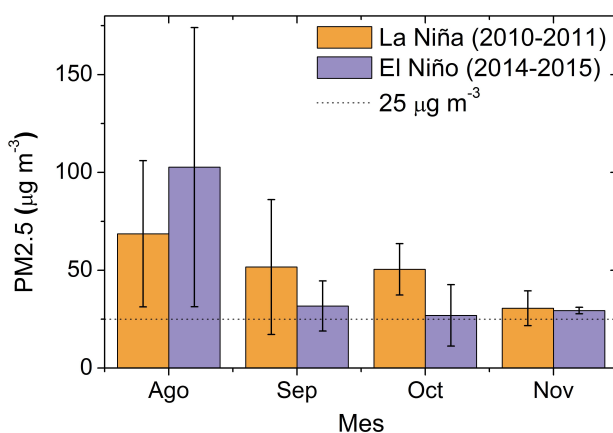


Figura 6.7: Promedios mensuales y desviación estándar de PM2.5.

6.3.2.2 Valores anormalmente altos

Agosto fue el mes con mayores valores de PM_{2.5} en ambas campañas de medición. En este mes, y en septiembre, se producen incendios frecuentes en las sierras de Córdoba, cuyas emisiones alcanzan la ciudad contribuyendo a aumentar los niveles de material particulado. En la Fig. 6.8 se muestra un ejemplo de un incendio detectado por el satélite Terra con el instrumento MODIS el 4 de septiembre de 2011. En esta figura también pueden observarse las emisiones de sal marina provenientes de Mar Chiquita. Si bien en esta imagen la pluma de las emisiones no alcanza la ciudad, se la muestra como un ejemplo de estos fenómenos, dado que no es frecuente que la pluma de los incendios en esta zona sea del color y tamaño adecuados para ser observados claramente mediante una imagen satelital, además de que es necesario que no haya nubes para poder identificar claramente ambos fenómenos.

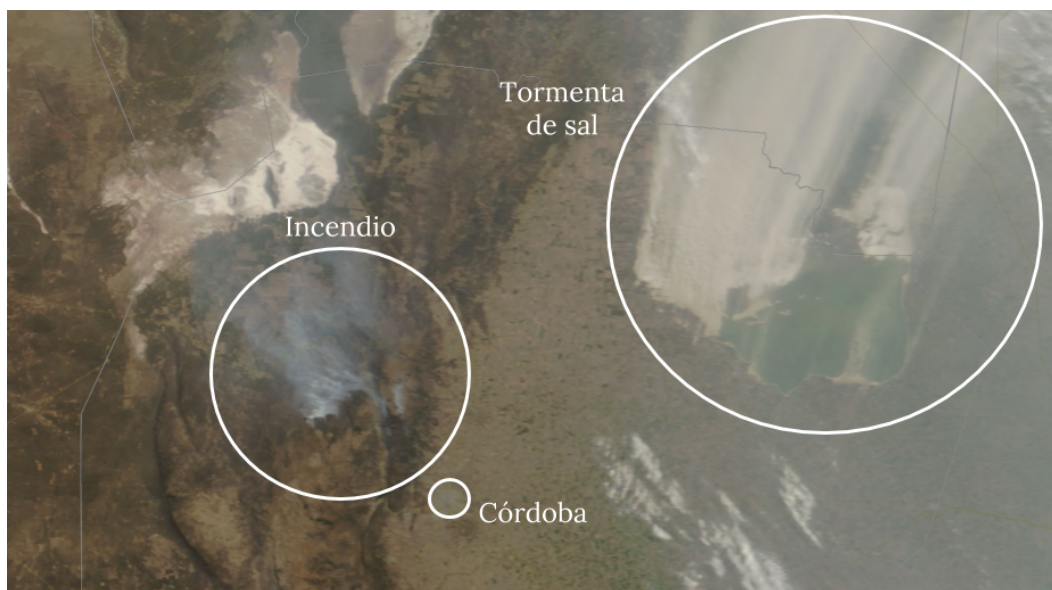


Figura 6.8: Imagen satelital tomada por el instrumento MODIS el 4 de septiembre de 2011.

La campaña de medición influenciada por El Niño se caracterizó por una cantidad de incendios mucho menor a la habitual en la región de las sierras de Córdoba, por lo que dichos eventos no justificarían la presencia de los valores anormalmente altos de PM_{2.5} en agosto de 2014 y 2015. Con el fin de explorar la posibilidad de que hubiera transporte de largo alcance de emisiones de incendios, se computaron las trayectorias de masas de aire usando HYSPLIT y se observaron los incendios que ocurrieron en el país en esas fechas, mediante el producto de fuegos y anomalías térmicas de MODIS. Dicho producto no se usó para analizar también los datos de 2010 y 2011 porque no se encuentra disponible para esos años.

En los casos con valores de PM_{2.5} mayores a $100 \mu\text{g m}^{-3}$ se observó que las masas de aire transportaron emisiones de incendios de origen distinto al local. Además, en las 36 trayectorias calculadas en cada uno de esos días, el 94% de las parcelas de aire se ubicaron por debajo de los 200 m de altitud respecto a la superficie. Esto

indica que no hubo mezclado vertical de los contaminantes en toda la trayectoria de la masa de aire desde el sitio de emisión de los incendios hasta el sitio de medición. Esta explicación se ve reforzada por los valores de carbono medidos en esos días (Sección 6.3.3.1). Como ejemplo, en la Fig. 6.9 se muestran los incendios y trayectorias de masas de aire, hasta 48 h antes de la finalización del muestreo, para el 19 de agosto de 2014, uno de los días con mayores niveles de PM2.5.

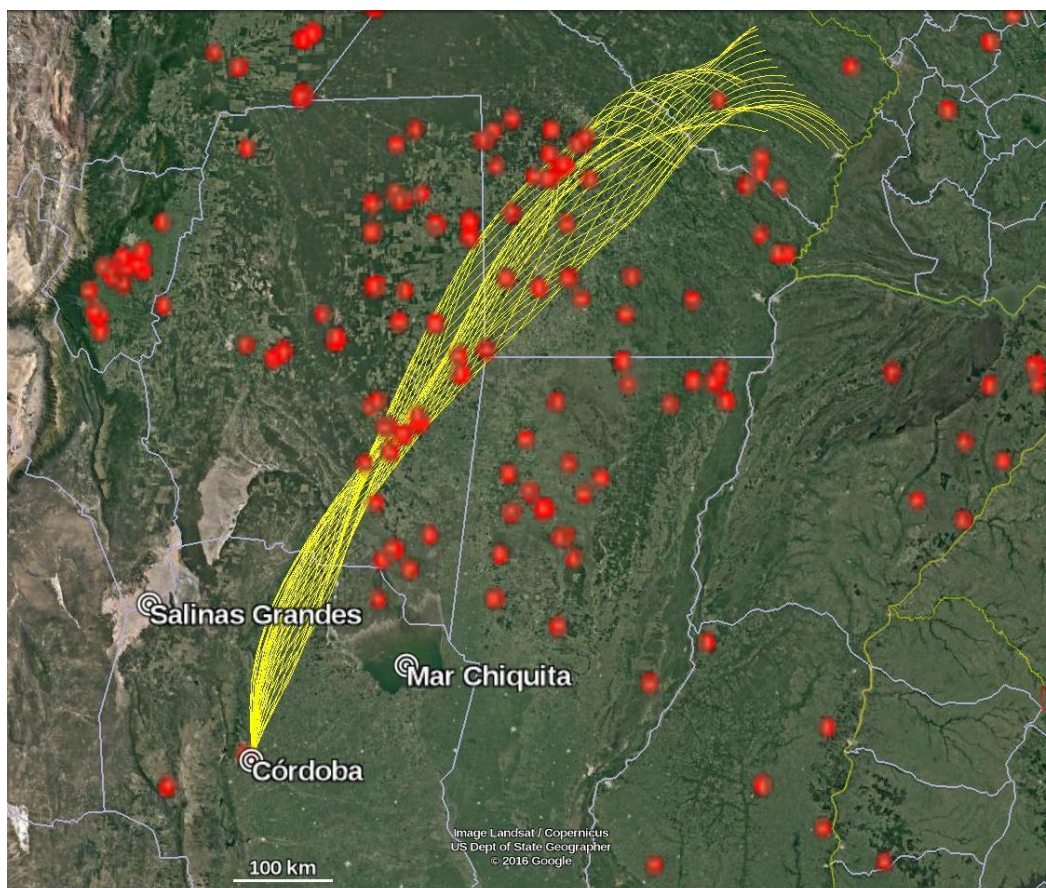


Figura 6.9: Trayectorias de HYSPLIT (líneas amarillas) e incendios (puntos rojos) ocurridos el 19 de agosto de 2014.

6.3.3 Análisis químico

Los elementos determinados en el PM2.5 fueron muy variados, reflejando la influencia de diferentes fuentes. En la Tabla 6.1 se presenta la composición química de las mediciones de PM2.5 en la campaña 2014-2016, informada como promedio, desviación estándar, mediana, valores mínimo y máximo de cada uno de los elementos o componentes determinados.

En el caso de K, Fe, Ti, Mn, Ni, As, y Pb, los valores encontrados fueron semejantes a los reportados por Tavera Busso *et al.*, (2017), para la ciudad de Córdoba, aunque V y Cd difirieron en un orden de magnitud. Las diferencias encontradas para elementos específicos pueden ser atribuidas a las condiciones meteorológicas, características

Especies (ng m ⁻³)	Promedio	Desviación estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
PM2.5	48111,3	44553,9	16583,9	28240,4	163669,7
OC	11306,3	13398,9	2580,4	4290,9	45817,7
EC	2664,2	1054,0	790,2	2665,0	4696,9
SO ₄ ²⁻	862,2	354,7	210,4	813,4	1670,2
NH ₄ ⁺	217,5	213,1	68,0	144,5	797,9
Cl ⁻	440,0	242,2	281,6	356,4	1128,5
NO ₃ ⁻	343,6	219,5	146,3	260,9	1009,8
Al	208,8	125,1	14,6	184,0	458,0
Ca	364,6	371,9	5,2	286,1	1306,7
Fe	156,8	80,4	20,0	151,0	280,9
K	134,6	188,9	4,2	62,5	861,5
Mg	72,0	34,8	20,0	70,3	162,2
Na	173,3	194,6	6,6	109,0	838,3
P	31,7	48,0	0,7	20,0	225,3
S	215,3	132,2	60,4	194,3	541,0
Ti	14,4	6,9	3,2	15,1	30,3
V	5,9	5,2	0,3	4,3	20,2
Cr	7,9	9,1	1,7	2,3	27,3
Mn	4,4	1,5	1,3	4,8	7,0
Co	5,9	5,4	0,4	4,7	14,9
Ni	12,3	13,4	1,6	7,2	35,5
Cu	7,1	12,8	0,5	2,8	46,6
Zn	17,0	12,6	4,5	14,0	55,1
Ge	0,4	0,2	0,1	0,4	0,9
As	2,7	2,1	0,4	2,3	8,4
Rb	0,6	0,1	0,4	0,6	0,8
Sr	1,5	0,7	0,5	1,5	3,0
Y	0,2	0,2	0,0	0,2	0,5
Zr	3,3	2,4	0,1	3,1	8,6
Mo	3,5	1,6	1,1	3,4	6,0
Cd	12,0	14,8	1,0	6,1	28,9
Sn	0,5	0,5	0,0	0,4	1,6
Sb	1,4	0,9	0,5	1,1	3,5
Ba	6,0	3,7	1,9	4,9	15,5
La	0,2	0,2	0,0	0,1	0,8
Ce	0,3	0,3	0,1	0,3	1,3
Nd	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2
Pb	8,6	9,3	1,1	6,1	40,4

Tabla 6.1: Promedio, desviación estándar, valor mínimo, mediana, y valor máximo de las especies químicas determinadas en la muestras de PM2.5 de la campaña 2014-2016.

del sitio de muestreo, y al hecho de que Tavera Busso *et al.*, (2017), solamente recolectaron PM2.5 de agosto a octubre de 2014, por lo que su período de muestreo

no fue coincidente en su totalidad con la campaña cuyos resultados se informan en esta tesis.

Los elementos minerales, abundantes en la corteza terrestre (Al, Ca, Fe, Ti) fueron encontrados en concentraciones relativamente altas en relación a los elementos restantes. La fracción mineral del material particulado se encuentra dominada usualmente por la moda gruesa, por lo que la presencia y abundancia de esos elementos en esta fracción de tamaño de aerosoles indica que la resuspensión de las partículas más finas presentes en el suelo constituyó una fuente relevante en el área de muestreo. La fracción mineral se deriva de aluminosilicatos y materiales ricos en carbonatos. Estos aluminosilicatos se encuentran caracterizados por cantidades abundantes de Si y Al, y contenido variable de K, Fe, Mg, y/o Ca. Ti también se asoció con estas partículas, y se asumió que compartían la misma fuente dado que es uno de los más abundantes en la corteza terrestre (Achad *et al.*, 2013).

La mayoría de los metales traza suelen ser emitidos principalmente por fuentes antropogénicas, como tráfico, actividades industriales, y otros procesos de combustión. Estos elementos realizan un aporte significativo a la contaminación atmosférica en las ciudades. Por ejemplo, la contribución de las emisiones de vehículos rodados a los niveles de PM_{2.5} puede variar entre 25 y 40 % (Kheirbek *et al.*, 2016), aunque estos porcentajes pueden llegar a ser mucho mayores, especialmente para las partículas ultrafinas. La ubicación del sitio de muestreo y la estación del año son factores importantes que influyen dicha contribución.

Respecto a los iones presentes en el PM_{2.5}, se vieron agrupados e identificados claramente mediante el análisis de fuentes, por lo que la discusión acerca de sus niveles y orígenes se presenta en las Secciones 6.3.4.2 y 6.3.4.4.

6.3.3.1 Carbono

Esta es la primera vez que se determina carbono en PM_{2.5} en la ciudad de Córdoba, por lo que estos resultados se discutirán en más detalle. Como se mencionó en la Sección 6.1, de acuerdo a sus propiedades ópticas y térmicas, el carbono analizado mediante esta metodología (Sección 6.2.3) puede dividirse en carbono orgánico (OC) y elemental (EC). Las concentraciones de ambos tipos de carbono medidas en la ciudad de Córdoba durante esta campaña fueron (11 ± 13) y $(3 \pm 1) \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. La concentración de carbono total, expresada como la suma de ambos, correlaciona perfectamente con los niveles de PM_{2.5} (Fig. 6.10), señalándolo como el principal contribuyente a la masa total ($27 \pm 4 \%$). Los niveles más altos de carbono fueron medidos en agosto, reflejando la influencia de los incendios ocurridos en la región noreste del país (Sección 6.3.2.2) y las condiciones poco favorables de dispersión de contaminantes.

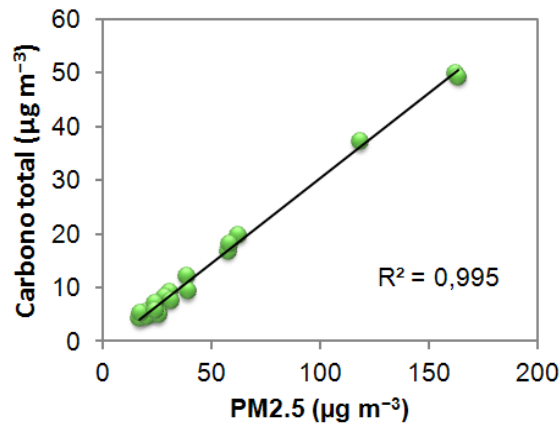


Figura 6.10: Correlación lineal entre concentración de carbono total (EC+OC) y PM2.5.

El EC se trata de carbono insoluble, químicamente inerte a temperatura ambiente, de tipo grafito o amorfo con estructura fractal. Su origen es primario exclusivamente, y se emite por combustión incompleta. OC es un término general para compuestos orgánicos con baja presión de vapor, alto peso molecular y grupos polares. Puede ser de origen primario, compartiendo fuente de emisión con el EC, o secundario. Por estas características, la relación OC/EC se usa como un indicador de las diferentes fuentes de aerosoles carbonáceos, principalmente para distinguir entre fuentes primarias y procesos secundarios de formación y crecimiento de aerosoles. Relaciones entre 2 y 5 se observan usualmente en atmósferas urbanas, y son indicadores de una contribución significativa de aerosoles secundarios (Querol *et al.*, 2013) Por otro lado, una relación más cercana a 1 describe la composición de emisiones recientes de tráfico (Pio *et al.*, 2011).

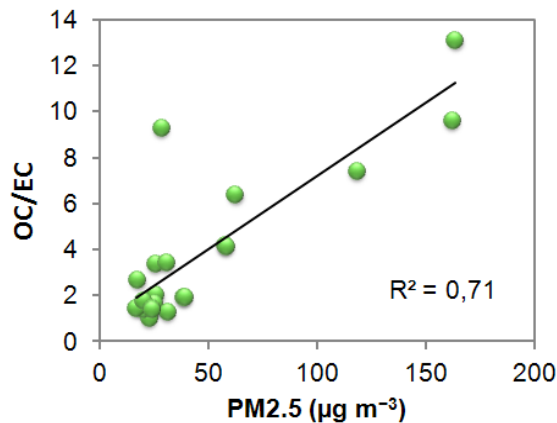


Figura 6.11: Correlación lineal entre la relación OC/EC y PM2.5.

En Córdoba, la relación OC/EC promedio fue de (4 ± 3) , en todo el período de medición, y si se correlaciona linealmente dicha relación con PM2.5, se obtiene un R^2 de 0,71 (Fig. 6.11). En este gráfico puede observarse también que, en los seis días con valores anormalmente altos de PM2.5 (es decir, mayores a $50 \mu\text{g m}^{-3}$), la relación OC/EC varió entre 3,9 y 13, correlacionada con el incremento en la con-

centración de PM_{2.5}. Estos valores indican que existió una contribución significativa de carbono secundario envejecido a los episodios de altos niveles de contaminación. Este hecho refuerza la explicación de que las emisiones envejecidas provenientes de incendios, transportadas de fuentes de medio alcance (Sección 6.3.2.2), fueron la causa principal de los valores extremos de PM_{2.5} observados durante esta campaña de medición.

En la Tabla 6.2 se muestran las concentraciones de carbono orgánico y elemental medidas en este trabajo, junto con las reportadas en otros sitios de Sudamérica. Córdoba presentó los valores más altos en la relación OC/EC, probablemente debido a las condiciones meteorológicas particulares de la campaña de medición. Además de eso, la relación OC/EC se encontró por encima de 2 también en los demás sitios en los que fue reportada, señalando la contribución significativa de aerosoles secundarios también en otros sitios de Sudamérica. En la tabla se informan también las concentraciones de los iones medidos en este trabajo junto con los valores en otros sitios de Sudamérica. Si bien no se llegó a conclusiones importantes a partir de esta comparación, se la presenta con el fin de dar contexto a los valores numéricos obtenidos en este trabajo.

6.3.3.2 Comparación de fracción mineral y metales tóxicos con la campaña anterior

Se realizó la comparación entre las concentraciones de los elementos en esta campaña y en la campaña influenciada por La Niña (Achad *et al.*, 2014). Los promedios y desviaciones estándar para los elementos determinados en ambas campañas se presentan en la Fig. 6.12.

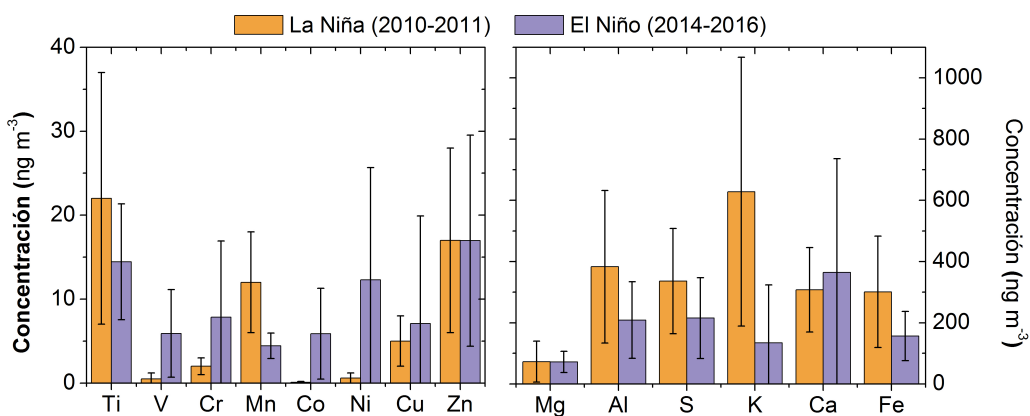


Figura 6.12: Promedio y desviación estándar de elementos medido en PM_{2.5} en las campañas bajo la influencia de El Niño y La Niña.

Se midieron concentraciones más bajas de la mayoría de los elementos de la fracción mineral (Al, K, Fe, Ti, Mn) en esta campaña respecto a la anterior. Mientras que, por el contrario, la concentración de ciertos metales traza (V, Cr, Co, Ni, Cu) se vio incre-

Referencia	Sitio	Concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$)					Relación	
		NO_3^-	NH_4^+	SO_4^{2-}	Cl^-	EC	OC	OC/EC
Este trabajo (2014-2016)	Córdoba, Argentina	0,34 (0,22)	0,22 (0,21)	0,86 (0,35)	0,44 (0,24)	2,7 (1,1)	11 (13)	3,9 (3,4)
Dos Santos <i>et al.</i> , (2009) (2006-2007)	Buenos Aires, Argentina		0,13 (0,05)	0,77 (0,14)	0,22 (0,10)			
Villalobos <i>et al.</i> , (2015) (2013)	Santiago de Chile, Chile	7,1 (5,5)	3,3 (1,8)	2,0 (0,9)		4,3 (2,2)	12 (6,3)	2,8 (0,4)
Jorquera y Barraza, (2013) (2007-2008)	Antofagasta, Chile	0,35 (0,13)		12 (4)		1,1 (0,4)	2,6 (0,8)	
Souza <i>et al.</i> , (2014) (2008)	Piracicaba, Brasil	0,50	0,65	1,8	0,05	1,7	4,4	2,7 (0,4)
Gonçalves <i>et al.</i> , (2016) (2014)	São Paulo, Brasil	2,1	1,5	3,4	0,27	6,6	10	2,3 (2,1)
Mateus <i>et al.</i> , (2013) (2010-2011)	Araraquara, Brasil	1,6 (0,50)	0,40 (0,22)	1,5 (0,52)	0,14 (0,08)	1,7 (0,90)	7,3 (5,3)	
Miranda <i>et al.</i> , (2012) (2007-2008)	Rio de Janeiro, Brasil	1,3 (1,0)		2,9 (2,3)	0,90 (0,81)			
	Rio de Janeiro, Brasil	0,56 (0,80)	0,80 (0,78)	1,9 (1,4)	0,11 (0,25)			
	Belo Horizonte, Brasil	0,19 (0,13)	0,34 (0,19)	1,2 (0,51)	0,04 (0,03)			
	Porto Alegre, Brasil	0,43 (0,43)	0,35 (0,36)	1,2 (0,91)	0,15 (0,17)			
	Curitiba, Brasil	0,16 (0,13)	0,37 (0,27)	1,1 (0,68)	0,07 (0,15)			
	Recife, Brasil	0,11 (0,06)	0,18 (0,13)	0,61 (0,33)	0,15 (0,16)			

Tabla 6.2: Valores promedio y desviación estándar (entre paréntesis) de iones inorgánicos solubles en agua y carbono en otras ciudades de Sudamérica. Debajo de la referencia, en cursiva, se señala el periodo de medición.

mentada. La disminución en la concentración de los elementos de origen mineral probablemente se haya visto afectada por la mayor cantidad de días lluviosos existente en esta campaña (Sección 6.3.1), lo cual condujo a que el suelo se mantuviera mojado durante la mayor parte del tiempo, y al soplar el viento se resuspendieron estas partículas en menor cantidad. Por otro lado, el aumento en los metales traza, cuyo origen es principalmente antropogénico, pudo haberse visto influenciado por el cambio en la distribución de vientos que llegaron a la ciudad durante esta campaña (Sección 6.3.1), lo cual condujo a que las emisiones de cementeras e industrias automotrices alcanzaran en mayor medida el sitio de muestreo.

Esta comparación indica que, aunque los niveles de PM_{2.5} no se vieron afectados en gran medida por los cambios meteorológicos entre las dos campañas, sí lo fue la composición química.

6.3.4 Fuentes

El análisis y asignación de fuentes se realizó utilizando PCA en un subconjunto de las especies químicas determinadas, dado que su cantidad excedió en gran medida el número de muestras tomadas, y para poder realizar un análisis más robusto fue necesario reducir el número de variables en las distintas muestras. El subconjunto de especies químicas con el cual se realizó PCA estuvo constituido por Al, Ca, Na, Mg, Fe, Ti, Mn, V, K, Zn, As, Sb, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , EC, y OC. Las especies fueron elegidas de acuerdo a un análisis previo de la correlación entre ellas, la relación señal ruido, la cantidad de muestras en las que fueron determinadas, y su posibilidad de ser utilizadas como trazadores de fuentes.

Un total del 79 % de la varianza fue explicado usando cinco factores. La distribución de los residuales fue normal, y un 43 % de ellos fue mayor a 0,05. El error cuadrático medio de los residuales fue de 0,066, y el ajuste fue de 0,96. Estas variables indican que cinco factores fueron capaces de reproducir correctamente las medidas originales.

Los factores obtenidos mediante PCA fueron asignados a fuentes de aerosoles mediante la comparación de los resultados obtenidos con literatura basada en los componentes trazadores de cada fuente, en combinación con el conocimiento de las características locales. En las siguientes secciones se presenta una explicación breve de las fuentes asignadas a cada factor, y una interpretación de ellas acorde al sitio de medición. En la Tabla 6.3 se presentan los factores, sus elementos marcadores, y el porcentaje de varianza que explica cada uno.

Especie	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
NH ₄ ⁺	0,02	-0,09	0,11	0,94	0,02
Cl ⁻	-0,13	0,88	0,13	-0,17	-0,11
NO ₃ ⁻	-0,01	0,53	0,04	0,80	-0,08
SO ₄ ²⁻	-0,06	0,19	0,03	0,70	0,25
OC	0,91	-0,06	-0,03	-0,19	-0,08
EC	0,84	-0,03	-0,11	0,28	-0,07
Al	0,01	0,01	0,68	-0,09	0,09
Ca	-0,02	-0,08	0,02	0,15	0,83
Fe	0,26	0,12	0,82	0,34	0,04
K	0,80	-0,02	0,08	-0,02	0,14
Mg	0,63	0,59	0,20	0,29	0,11
Na	-0,01	0,91	0,00	0,15	-0,04
Ti	-0,11	0,11	0,81	0,03	0,11
V	-0,10	0,35	0,51	-0,26	0,56
Mn	0,53	0,06	0,73	0,36	0,08
Zn	-0,04	-0,05	0,20	0,08	0,85
As	0,03	0,84	0,14	0,34	0,09
Sb	0,79	-0,05	0,21	-0,20	-0,25
% var	20	17	15	15	11

Tabla 6.3: Factores obtenidos mediante PCA para PM2.5. En negrita se indican las especies determinantes de cada factor.

6.3.4.1 Factor 1: combustión y procesos de emisión asociados a tráfico

El factor más importante identificado por el modelo estuvo caracterizado por OC, EC, K, y Sb como componentes mayoritarios, explicando el 20% de la varianza. Este factor fue considerado como una mezcla de diferentes fuentes de combustión, incluyendo motores de vehículos.

Las emisiones de vehículos rodados son una fuente importante de aerosoles carbonáceos, especialmente en el PM2.5 (Pant y Harrison, 2013). Estas emisiones dependen en gran medida del tipo, edad y mantenimiento del motor, y contienen principalmente carbono junto con cantidades menores de metales traza (Brook *et al.*, 2007; Robert *et al.*, 2007). Las emisiones de material particulado por parte de los vehículos que funcionan con diesel es mucho mayor a las de vehículos a base de gas natural comprimido o nafta. De acuerdo a los datos provistos por autoridades locales, la flota de vehículos rodados de Córdoba consiste de unos 480.000 autos particulares, 74.000 camionetas, 11.000 camiones, 30.000 colectivos y similares, y 237.000 motocicletas. Entre ellos, un 51% funciona a base de nafta, 35% en base a diesel, y 14% en base a gas natural. La flota automotor se encuentra aumentando alrededor de un 16% cada año, por lo que la contaminación del aire proveniente del tráfico es uno de los mayores factores de preocupación en la ciudad.

Además de las emisiones de tráfico, las de quema de biomasa, o incendios, realizan una contribución significativa a las concentraciones ambiente de materia carbonácea, y al K, por lo que una herramienta para diferenciar entre estos dos tipos de fuentes la constituye las relaciones K^+/OC y K^+/EC . Por ejemplo Lin *et al.*, (2010), reportaron valores de 0,08 a 0,11 para la relación K^+/OC en muestras influenciadas por quema de biomasa, mientras que Andreae y Merlet, (2001), encontraron valores de 0,04 a 0,13 en sitios con emisiones de quema de biomasa de desechos agrícolas. Valores más bajos en dicha relación se obtienen cuando la fuente principal de emisión es el tráfico. En este análisis, no se midió el ion K^+ , por lo que la relación fue calculada usando la concentración del elemento K. Por lo tanto, el valor informado debe ser interpretado como el límite superior posible para la relación K^+/OC en Córdoba. La relación K/OC fue de 0,021, indicando que la fuente principal de partículas carbonáceas en la ciudad se encuentra constituida por el tráfico, con excepción de días particulares (Sección 6.3.2.2).

Finalmente, la presencia de Sb en este factor, y en la atmósfera, se encuentra asociada con el desgaste de pastillas de frenos, dado que hasta un 7% de Sb se usa en dichas pastillas como Sb_2S_3 , funcionando como lubricante para reducir la vibración y mejorar la estabilidad frente a la fricción (Thorpe y Harrison, 2008). La presencia de Sb en el $PM_{2.5}$ es preocupante, ya que se trata de un elemento traza tóxico, que produce efectos adversos en los humanos y el ambiente (Fujiwara *et al.*, 2011).

6.3.4.2 Factor 2: sal de transporte de medio alcance

Este factor explicó un 17% de la varianza, representando el segundo en importancia. Se encontró caracterizado por Na, Cl^- , y una fracción de As. La presencia de este factor resultó interesante porque Córdoba se encuentra ubicada lejos de mares y océanos. Sin embargo, en el noreste de la provincia, aproximadamente a 150 km de la ciudad de Córdoba, se encuentra la laguna Mar Chiquita ($30^\circ 45' S$, $62^\circ 30' O$, Fig. 6.8 y 6.9), cuyas aguas son fuertemente saladas, principalmente por la presencia de NaCl y Na_2SO_4 (Martinez, 1995). Esta laguna es el cuerpo acuático más grande de Argentina, con un área que varía entre 2.000 y 6.000 km^2 . Además, el salar Salinas Grandes se encuentra ubicado aproximadamente a la misma distancia, pero en dirección noroeste. Este salar cubre un área de 6.000 km^2 , y proviene del mismo origen geológico que Mar Chiquita.

Por otro lado, el As es emitido usualmente por fundiciones de metales no ferrosos (oro, cobre, plomo y zinc), e industrias relacionadas con la minería (Martin *et al.*, 2014), por lo que generalmente se encuentra formando parte de un factor o fuente industrial. Sin embargo, esta fuente no se encuentra en las cercanías de la ciudad de Córdoba, dado que las fundiciones locales trabajan principalmente con aluminio. En cambio, los suelos de la provincia son loésicos, con contenidos anormalmente altos

de As de origen natural, especialmente en las regiones este y sur de la provincia (Nicolli *et al.*, 1989).

En suma, se concluyó que este factor se encuentra caracterizado por transporte de medio alcance de fuentes de origen natural.

6.3.4.3 Factor 3: mineral y polvo urbano

El factor mineral y de polvo urbano se encontró caracterizado principalmente por Al, Fe, Ti, y Mn, y explicó el 15 % de la varianza. Esta fuente puede representar una mezcla de polvo urbano resuspendido, emisiones vehiculares distintas a las gaseosas, y fuentes minerales de origen natural. La presencia de Fe en áreas urbanas se asocia, además de su origen mineral, con discos de frenos (Thorpe y Harrison, 2008; Amato *et al.*, 2009). Como se mencionó anteriormente (Sección 6.3.3) Al, Ti, Mn y otros elementos de la corteza terrestre se encuentran asociados al polvo mineral además del urbano.

6.3.4.4 Factor 4: aerosoles secundarios inorgánicos

Las especies químicas representativas de este factor fueron nitrato, amonio y sulfato, explicando el 15 % de la varianza. Estos aerosoles secundarios suelen formarse en gran medida por combustión de carbono o biomasa, y en general tanto el sulfato como el nitrato suelen encontrarse neutralizados con amonio, aunque las relaciones entre ellos pueden variar (Andrews *et al.*, 2000). Los precursores del nitrato son emitidos en gran medida por motores que funcionan en base a diesel, y por plantas fijas, como las eléctricas. En Córdoba, una central eléctrica se encuentra ubicada al suroeste de la ciudad, y existen otras siete en distintos lugares de la provincia, ubicadas en un rango de 20 a 200 km de la ciudad.

6.3.4.5 Factor 5: industrial

Finalmente, el último factor estuvo representado por V, Zn, y Ca. Estos elementos no suelen encontrarse asociados (Amato *et al.*, 2016), por lo que su interpretación estuvo fuertemente asociada al conocimiento del sitio, e investigación de los informes de las empresas locales.

Las cementeras industriales cercanas a la ciudad han incrementado el uso de combustibles alternativos en los últimos años, como consecuencia de las restricciones al gas natural impuestas sobre las industrias. Entre los combustibles alternativos que han comenzado a usarse se encuentran el coque de petróleo, con 101.395 toneladas utilizadas en 2015, y la quema de neumáticos usados. El V se encuentra presente en concentraciones relativamente altas en el combustible de petróleo pesado, y el

coque de petróleo. Por otro lado, el Zn se encuentra presente en los neumáticos, y su quema es una fuente adicional de este contaminante a los aerosoles (Thorpe y Harrison, 2008; Amato *et al.*, 2009). El Ca es el componente principal de la caliza, la materia prima usada por las compañías cementeras.

En resumen, se concluyó que este factor constituye una fuente urbana, representando principalmente la quema de combustibles alternativos en industrias.

6.3.4.6 Asociación con la masa total reconstruida

Dado que la determinación de fuentes mediante PCA no proporciona información acerca de la contribución de cada una de ellas a la masa de PM_{2.5}, mediante la metodología de reconstrucción de la masa total en función de las concentraciones de las especies químicas (Sección 6.2.3.1) es posible realizar una estimación de su contribución. Esta metodología permitió determinar alrededor de un 65 % de la masa de PM_{2.5}. El porcentaje faltante puede atribuirse a incertezas e inexactitudes en las ecuaciones genéricas usadas para determinar los óxidos y la materia orgánica, a material perdido durante el proceso de digestión, o a agua absorbida al filtro que no haya sido eliminada durante el acondicionamiento previo a las mediciones (Perrino *et al.*, 2013). Las ecuaciones usadas incorporan muchas suposiciones y deben tomarse como una estimación a la contribución de las distintas especies a la construcción de la masa total del PM_{2.5} (Andrews *et al.*, 2000).

Los resultados, en promedio (Fig. 6.13), señalaron una contribución de 54,8 % ($26 \pm 29 \mu\text{g m}^{-3}$) por parte de la materia orgánica junto con el carbono elemental, 6,1 % de la fracción mineral ($2,9 \pm 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$), 3,0 % de aerosoles secundarios inorgánicos ($1,4 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$), y 1,2 % de sal ($0,6 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$). Esta división puede asociarse con los componentes identificados mediante PCA, ya que las especies químicas usadas para dividir la masa en distintas categorías fueron coincidentes en la mayoría de los casos con los marcadores de los distintos componentes.

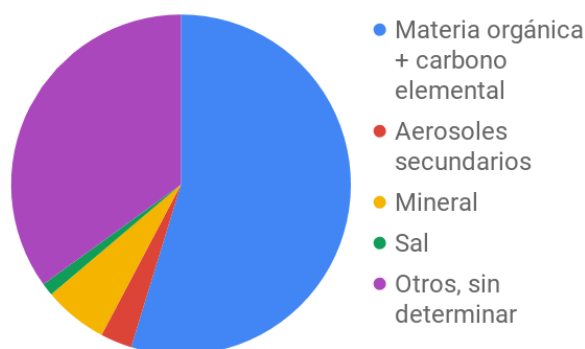


Figura 6.13: Contribución de distintos componentes a la masa total de PM_{2.5}.

De este modo se pudo estimar la contribución a la masa total del factor 1 (Sección 6.3.4.1) como un 54,8 %, la misma de la materia orgánica junto con el carbono elemental. Este conjunto presentó una gran variabilidad en su contribución al PM2.5, como puede apreciarse por la desviación estándar asociada al promedio, lo cual tiene coherencia con las distintas fuentes de carbono observadas, y con los episodios de contaminación anómalos discutidos (Sección 6.3.2.2). El hecho de que sea el principal contribuyente al PM2.5 es consistente con lo observado en la Fig. 6.10.

Los elementos a partir de los cuales se reconstruyó la masa de la fracción mineral se encuentran presentes también como marcadores del factor 3, polvo urbano y mineral (Sección 6.3.4.3), por lo que se le puede asignar a este factor una contribución del 6,1 %. En este caso la variabilidad no fue tan grande como en el factor marcado por carbono, señalando una contribución más estable en las muestras por parte de estos componentes.

Los aerosoles secundarios inorgánicos constituyeron a su vez un factor por sí mismos (Sección 6.3.4.4), por lo que se puede señalar con confianza que dicho factor contribuyó con el 3,0 % señalado a la masa total.

El factor asociado a sal de transporte de medio alcance (Sección 6.3.4.2) pudo identificarse con el componente sal, cuya masa fue calculada como la suma de las concentraciones de Na y Cl⁻. Este factor contribuyó entonces a un 1,2 % de la masa total, aportando solamente 0,6 µg m⁻³ en promedio. Este aporte es coherente con el hecho de que la fracción de aerosoles muestreada fue el PM2.5, donde la mayor parte de las partículas forman parte de la moda de acumulación. Los aerosoles de sal son generados mecánicamente, y forman parte de la moda gruesa. Por lo tanto, la pequeña contribución de este factor a la masa total de PM2.5 proviene de la cola inferior de la distribución los aerosoles de origen mecánico.

6.4 Conclusiones parciales

En este capítulo se presentaron los resultados de la recolección y análisis químico de muestras de PM2.5 tomadas durante 24 horas en Córdoba, Argentina, durante 2014-2016. Las concentraciones medidas excedieron el nivel superior aconsejado por la OMS en el 67 % de los días muestreados, y todos los promedios mensuales estuvieron también por encima de ese valor. Se identificaron casos de contaminación extrema, en los que existió una contribución significativa de emisiones de incendios transportadas regionalmente. Además, durante estos episodios no hubo mezclado vertical de la atmósfera, contribuyendo al envejecimiento de los aerosoles.

Se realizó el análisis químico de las muestras mencionadas, midiendo metales traza y elementos mayoritarios, y determinando por primera vez en la ciudad carbono

y iones inorgánicos solubles. El análisis de la relación entre el carbono orgánico y elemental permitió confirmar la explicación de que aerosoles envejecidos, emitidos por episodios de quema de biomasa, fueron los principales contribuyentes a las mediciones anómalas de PM_{2.5}. Además, dicha relación permitió concluir que la mayor parte del carbono proviene de emisiones recientes de tráfico.

Se eligieron ciertas especies químicas para realizar un análisis de fuentes usando la herramienta PCA. Pudieron identificarse cinco factores: combustión y procesos de emisión asociados a tráfico, sal de transporte de medio alcance, mineral y polvo urbano, aerosoles secundarios inorgánicos, e industrial. Dichos factores pudieron asociarse además a los componentes mayoritarios encontrados en la reconstrucción de la masa de PM_{2.5}, permitiendo obtener así una estimación de su contribución a los niveles ambiente de aerosoles. En conjunto, se concluyó que en gran medida los niveles de PM_{2.5} se vieron principalmente influenciados por los procesos de combustión, siguiendo por las emisiones de origen mineral y polvo urbano resuspendido, y con una contribución menor de aerosoles secundarios inorgánicos y sal. El factor industrial no pudo asociarse a una contribución a la masa, por lo que se lo agrupó dentro de la parte no determinada de la masa total.

Los resultados de esta campaña de medición se compararon con los de la campaña anterior (2010-2011), tanto en los niveles de PM_{2.5} como en la composición química. En la concentración de PM_{2.5} se observaron promedios mensuales menores, pero dentro de la desviación estándar. La mayor diferencia se observó en el cambio en la composición química: la fracción mineral se vio disminuida, mientras que los metales de origen antropogénico aumentaron en gran medida. Las diferencias entre ambas campañas se asociaron principalmente a las condiciones meteorológicas opuestas en las cuales fueron tomadas las muestras. La campaña 2010-2011 fue realizada bajo la influencia de La Niña, que condujo a condiciones más calurosas y secas de lo normal, produciendo un mayor porcentaje de polvo resuspendido y contribución de origen mineral. Por otro lado, la campaña de medición presentada en este capítulo fue realizada bajo condiciones El Niño, que llevaron a tiempo más frío y húmedo de lo normal, junto con un cambio en la distribución de vientos que transportó hacia la ciudad las emisiones de industrias ubicadas al sur de Córdoba, aportando mayor cantidad de metales de origen antropogénico a los niveles de PM_{2.5}.

En conjunto, la determinación de nuevas especies químicas, junto con la comparación respecto a una campaña realizada bajo condiciones meteorológicas opuestas, permitió ampliar el conocimiento acerca de las fuentes de material particulado fino en la ciudad, proveniente de emisiones locales y regionales, y apreciar el efecto de la variabilidad meteorológica en los niveles ambiente de los aerosoles.

6.5 Bibliografía

- Achad, M., López, M. L., Palancar, G. G. y Toselli, B. M. (2013). “Retrieving the relative contribution of aerosol types from single particle analysis and radiation measurements and calculations: A comparison of two independent approaches”. En: *Journal of Aerosol Science* 64, págs. 11-23. ISSN: 0021-8502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2013.05.008.
- Achad, M., López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Tirao, G. y Toselli, B. M. (2014). “Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina”. En: *Atmospheric Environment* 92, págs. 522-532. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.001.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N. y Hopke, P. (2009). “Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2”. En: *Atmospheric Environment* 43.17, págs. 2770-2780. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.039.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V. L., Colombi, C. *et al.* (2016). “AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities”. En: *Atmos. Chem. Phys.* 16.5, págs. 3289-3309. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-16-3289-2016.
- Andreae, M. y Merlet, P. (2001). “Emission of trace gases and aerosols from biomass burning”. En: *Global Biogeochemical Cycles* 15.4, págs. 955-966. ISSN: 0886-6236. DOI: 10.1029/2000GB001382.
- Andrews, E., Saxena, P., Musarra, S., Hildemann, L. M., Koutrakis, P., McMurry, P. H., Olmez, I. y White, W. H. (2000). “Concentration and Composition of Atmospheric Aerosols from the 1995 SEAVS Experiment and a Review of the Closure between Chemical and Gravimetric Measurements”. En: *Journal of the Air & Waste Management Association* 50.5, págs. 648-664. ISSN: 1096-2247. DOI: 10.1080/10473289.2000.10464116.
- Apte, J. S., Marshall, J. D., Cohen, A. J. y Brauer, M. (2015). “Addressing Global Mortality from Ambient PM_{2.5}”. En: *Environmental Science & Technology* 49.13, págs. 8057-8066. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.5b01236.
- Belis, C., Karagulian, F., Larsen, B. y Hopke, P. (2013). “Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe”. En: *Atmospheric Environment* 69, págs. 94-108. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.009.
- Brook, J., Graham, L., Charland, J., Cheng, Y., Fan, X., Lu, G., Li, S., Lillyman, C., MacDonald, P., Caravaggio, G. *et al.* (2007). “Investigation of the motor vehicle exhaust contribution to primary fine particle organic carbon in urban air”. En: *Atmospheric Environment* 41.1, págs. 119-135. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.07.050.
- Brook, R. D., Rajagopalan, S., Pope, C. A., Brook, J. R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A. V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R. V., Mittleman, M. A. *et al.* (2010). “Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association”. en. En: *Circulation* 121.21, págs. 2331-2378. ISSN: 0009-7322, 1524-4539. DOI: 10.1161/CIR.0b013e3181d8e1.

- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K., Genberg, J. y Putaud, J.-P. (2010). "Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol". En: *Atmospheric Measurement Techniques* 3.1, págs. 79-89. ISSN: 1867-1381.
- Chow, J. C., Lowenthal, D. H., Chen, L.-W. A., Wang, X. y Watson, J. G. (2015). "Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: a review". en. En: *Air Quality, Atmosphere & Health* 8.3, págs. 243-263. ISSN: 1873-9318, 1873-9326. DOI: 10.1007/s11869-015-0338-3.
- Dos Santos, M., Gómez, D., Dawidowski, L., Gautier, E. y Smichowski, P. (2009). "Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter". En: *Microchemical Journal* 91.1, págs. 133-139. ISSN: 0026-265X. DOI: 10.1016/j.microc.2008.09.001.
- Draxler, R. y Hess, G. (1998). "An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition". En: *Australian Meteorological Magazine* 47.4, págs. 295-308.
- Fleming, Z. L., Monks, P. S. y Manning, A. J. (2012). "Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition". En: *Atmospheric Research* 104-105, págs. 1-39. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2011.09.009.
- Fujiwara, F., Rebagliati, R. J., Marrero, J., Gómez, D. y Smichowski, P. (2011). "Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires". En: *Microchemical Journal*. Antimony: Emerging Global Contaminant in the Environment 97.1, págs. 62-67. ISSN: 0026-265X. DOI: 10.1016/j.microc.2010.05.006.
- Giglio, L., Schroeder, W. y Justice, C. (2016). "The collection 6 MODIS active fire detection algorithm and fire products". En: *Remote Sensing of Environment* 178, págs. 31-41. DOI: 10.1016/j.rse.2016.02.054.
- Gonçalves, C., Figueiredo, B. R., Alves, C. A., Cardoso, A. A. y Vicente, A. M. (2016). "Size-segregated aerosol chemical composition from an agro-industrial region of São Paulo state, Brazil". en. En: *Air Quality, Atmosphere & Health*, págs. 1-14. ISSN: 1873-9318, 1873-9326. DOI: 10.1007/s11869-016-0441-0.
- Highsmith, V., Bond, A. E. y Howes, J. E. (1986). "Particle and substrate losses from Teflon® and quartz filters". En: *Atmospheric Environment (1967)* 20.7, págs. 1413 -1417. ISSN: 0004-6981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90012-0](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90012-0).
- Jimenez, J., Canagaratna, M., Donahue, N., Prevot, A., Zhang, Q., Kroll, J., DeCarlo, P., Allan, J., Coe, H., Ng, N. *et al.* (2009). "Evolution of organic aerosols in the atmosphere". En: *Science* 326.5959, págs. 1525-1529. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1180353.
- Jorquera, H. y Barraza, F. (2013). "Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in a desert region in northern Chile". En: *Science of The Total Environment* 444, págs. 327-335. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.007.
- Kheirbek, I., Haney, J., Douglas, S., Ito, K. y Matte, T. (2016). "The contribution of motor vehicle emissions to ambient fine particulate matter public health impacts in New York City: a health burden assessment". En: *Environmental Health* 15, pág. 89. ISSN: 1476-069X. DOI: 10.1186/s12940-016-0172-6.

- Kogan, F. y Guo, W. (2017). "Strong 2015–2016 El Niño and implication to global ecosystems from space data". En: *International Journal of Remote Sensing* 38.1, págs. 161-178. ISSN: 0143-1161. DOI: 10.1080/01431161.2016.1259679.
- Lin, P., Engling, G. y Yu, J. Z. (2010). "Humic-like substances in fresh emissions of rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta Region, China". En: *Atmos. Chem. Phys.* 10.14, págs. 6487-6500. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-10-6487-2010.
- López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G. y Toselli, B. M. (2011). "Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina". En: *Atmospheric Environment* 45.31, págs. 5450-5457. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.07.003.
- Martin, R., Dowling, K., Pearce, D., Sillitoe, J. y Florentine, S. (2014). "Health Effects Associated with Inhalation of Airborne Arsenic Arising from Mining Operations". en. En: *Geosciences* 4.3, págs. 128-175. DOI: 10.3390/geosciences4030128.
- Martinez, D. (1995). "Changes in the ionic composition of a saline lake, Mar Chiquita, Province of Córdoba, Argentina". En: *International Journal of Salt Lake Research* 4.1, págs. 25-44. ISSN: 1037-0544. DOI: 10.1007/BF01992412.
- Mateus, V. L., Monteiro, I. L. G., Rocha, R. C. C., Saint'Pierre, T. D. y Gioda, A. (2013). "Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry". En: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86, págs. 131-136. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2013.03.003.
- Meerhoff, E. (2008). *Análisis de los impactos causados por el fenómeno meteorológico El Niño 1997-1998 a escala regional y por países - Informe de pasantía PHI-LAC UNESCO*. Inf. téc.
- Miranda, R. M. d., Andrade, M. d. F., Fornaro, A., Astolfo, R., Andre, P. A. d. y Saldiva, P. (2012). "Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities". en. En: *Air Quality, Atmosphere & Health* 5.1, págs. 63-77. ISSN: 1873-9318, 1873-9326. DOI: 10.1007/s11869-010-0124-1.
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Peral, M. A. G., Ferpozzi, L. H. y Baleani, O. A. (1989). "Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, province of Córdoba, Argentina". en. En: *Environmental Geology and Water Sciences* 14.1, págs. 3-16. ISSN: 0099-0094, 1432-0495. DOI: 10.1007/BF01740581.
- Olcese, L. y Toselli, B. (2002). "Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina". En: *Atmospheric Environment* 36.2, págs. 299-306. ISSN: 1352-2310.
- Pant, P. y Harrison, R. M. (2013). "Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review". En: *Atmospheric Environment* 77, págs. 78-97. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.04.028.
- Perrino, C., Canepari, S. y Catrambone, M. (2013). "Comparing the performance of Teflon and quartz membrane filters collecting atmospheric PM: Influence of atmospheric water". En: *Aerosol and Air Quality Research* 13.1, págs. 137-147. DOI: 10.4209/aaqr.2012.07.0167.

- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez, d. I. C., Artíñano, B. y Matos, M. (2011). "OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon". En: *Atmospheric Environment* 45.34, págs. 6121-6132. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.045.
- Pope, I. (2000). "Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards". En: *Aerosol Science and Technology* 32.1, págs. 4-14. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/027868200303885.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A. *et al.* (2013). "Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: Implications for air quality policy". En: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.13, págs. 6185-6206. ISSN: 1680-7316. DOI: 10.5194/acp-13-6185-2013.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G. y Puig, O. (2001). "PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain". En: *Atmospheric Environment* 35.36, págs. 6407-6419. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00361-2.
- R Core Team (2017). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Revelle, W. (2017). *psych: Procedures for Psychological, Psychometric, and Personality Research*. Evanston, Illinois: Northwestern University.
- Robert, M., VanBergen, S., Kleeman, M. y Jakober, C. (2007). "Size and composition distributions of particulate matter emissions: Part 1 - Light-duty gasoline vehicles". En: *Journal of the Air and Waste Management Association* 57.12, págs. 1414-1428. ISSN: 1096-2247. DOI: 10.3155/1047-3289.57.12.1414.
- Seaton, A., Godden, D., MacNee, W. y Donaldson, K. (1995). "Particulate air pollution and acute health effects". En: *The Lancet* 345.8943, págs. 176-178. ISSN: 0140-6736. DOI: 10.1016/S0140-6736(95)90173-6.
- Singh, A. y Palazoglu, A. (2011). "A Statistical Framework to Identify the Influence of Large-Scale Weather Events on Regional Air Pollution". En: *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 50.12, págs. 2376-2393. ISSN: 1558-8424. DOI: 10.1175/2011JAMC2669.1.
- Souza, D. Z., Vasconcellos, P. C., Lee, H., Aurela, M., Saarnio, K., Teinilä, K. e Hillamo, R. (2014). "Composition of PM2.5 and PM10 Collected at Urban Sites in Brazil". En: *Aerosol and Air Quality Research* 14.1, págs. 168-176. DOI: 10.4209/aaqr.2013.03.0071.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. y Ngan, F. (2015). "NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System". En: *Bulletin of the American Meteorological Society* 96.12, págs. 2059-2077. ISSN: 0003-0007. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- Tavera Busso, I., Vera, A., Mateos, A. C., Amarillo, A. C. y Carreras, H. (2017). "Histological changes in lung tissues related with sub-chronic exposure to ambient urban levels of PM2.5 in Córdoba, Argentina". En: *Atmospheric Environment* 167, págs. 616-624. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.08.061.

- Taylor, H. (2001). *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : practices and techniques*. San Diego: Academic Press. ISBN: 0-12-683865-8.
- Thorpe, A. y Harrison, R. M. (2008). "Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review". eng. En: *The Science of the Total Environment* 400.1-3, págs. 270-282. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.
- Turpin, B. J. y Lim, H.-J. (2001). "Species Contributions to PM2.5 Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass". En: *Aerosol Science and Technology* 35.1, págs. 602-610. ISSN: 0278-6826. DOI: 10.1080/02786820119445.
- Villalobos, A. M., Barraza, F., Jorquera, H. y Schauer, J. J. (2015). "Chemical speciation and source apportionment of fine particulate matter in Santiago, Chile, 2013". En: *Science of The Total Environment* 512-513, págs. 133-142. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.006.
- WHO (2006). *Air quality guidelines : global update 2005*. Copenhagen, Denmark: World Health Organization. ISBN: 92-890-2192-6.
- Wie, J. y Moon, B.-K. (2017). "ENSO-related PM10 variability on the Korean Peninsula". En: *Atmospheric Environment* 167, págs. 426-433. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.08.052.
- Winge, R. K., Peterson, V. J. y Fassel, V. A. (1979). "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: Prominent Lines". EN. En: *Applied Spectroscopy* 33.3, págs. 206-219.
- Wold, S., Esbensen, K. y Geladi, P. (1987). "Principal component analysis". En: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. Proceedings of the Multivariate Statistical Workshop for Geologists and Geochemists 2.1, págs. 37-52. ISSN: 0169-7439. DOI: 10.1016/0169-7439(87)80084-9.
- World Bank e Institute for Health Metrics and Evaluation (2016). *The Cost of Air Pollution : Strengthening the Economic Case for Action*. Inf. téc. Washington, DC: World Bank.

RECOLECCIÓN Y ANÁLISIS QUÍMICO DE PM10 SEGREGADO POR TAMAÑOS

En este capítulo se presentan los resultados de la campaña de medición de PM10 diferenciado por tamaños realizada durante los años 2014 y 2015. Las fracciones se analizaron para determinar su composición química, permitiendo medir la distribución de los elementos en los distintos rangos de tamaño. Mediante la implementación de análisis estadísticos y de componentes principales, se categorizaron los elementos medidos de acuerdo a su distribución y posibles fuentes.

7.1 Introducción y objetivos

Los efectos en la salud de los aerosoles atmosféricos se encuentran fuertemente asociados a su tamaño, dado que ésta es la característica principal que determina su grado de penetración en el sistema respiratorio y, por lo tanto, en gran medida su toxicidad (Sección 1.5.2). Por ello, los estándares de monitoreo de calidad de aire, referidos a aerosoles, se enfocan en la masa de material particulado menor a ciertos umbrales de tamaño (Sección 1.6.2.1), dado que los estudios epidemiológicos han mostrado una clara correlación entre los niveles de aerosoles medidos de esta forma y la mortalidad o enfermedades cardiovasculares y respiratorias (Brugge *et al.*, 2007). Los estándares actuales se encuentran enfocados en el material particulado menor a 2,5 μm y 10 μm (PM2.5 y PM10, respectivamente), aunque últimamente ha surgido evidencia creciente de la toxicidad de las partículas ultrafinas (Sección 1.6.3), definidas como aquellas con diámetro aerodinámico menor a 0,1 μm . En diversos trabajos, dicha fracción ha sido extendida hasta aquellos aerosoles con diámetro menor a 0,25 μm , llamándolos fracción cuasi ultrafina (PM0.25) (Saffari *et al.*, 2013; Daher *et al.*, 2013b), dado que en dicho rango de tamaños se han encontrado niveles considerablemente altos de metales tóxicos. Su tamaño, junto con su composición, señala que estas partículas presentan una peligrosidad potencial mayor a la de las partículas más grandes en tamaño (Delfino *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2008).

El problema con los estándares definidos en función de cierto umbral de tamaño, que es el método habitual de monitoreo de aerosoles, es que estos no tienen una

distribución uniforme por debajo de los umbrales de tamaño señalados, sino que lo hacen en distintas modas (Sección 1.3). Al medir la masa o número total de aerosoles según cierto punto de corte se pierde información acerca de su distribución. Particularmente, la distribución de su composición química resulta de gran relevancia no solo para ampliar el conocimiento de la toxicidad de los distintos componentes del material particulado, sino también para poder inferir fuentes con mayor certeza y, por lo tanto, señalar cuáles serían los objetivos principales a atacar en políticas de mejora de la calidad del aire urbana.

El conocimiento actual acerca de las características del material particulado diferenciado en distintas fracciones de tamaño es limitado, principalmente desde el punto de vista de su composición química. Los estudios de composición suelen estar enfocados en el PM_{2.5} o el PM₁₀, debido a que los estándares de monitoreo se encuentran referidos a dichas fracciones, y a la dificultad de realizar análisis químico en rangos menores de tamaño por la baja cantidad de masa acumulada. Existen algunos estudios recientes que han determinado la composición química del PM_{0.25}, enfocados principalmente en ciudades europeas o norteamericanas (Kumar *et al.*, 2013). Por otro lado, lo más parecido a una determinación diferenciada por tamaños es la existente en campañas de medición que monitorean simultáneamente PM_{2.5} y PM₁₀, lo cual permite separar la fracción gruesa (entre 2,5 y 10 μm) por diferencia entre ellas.

En Argentina en general, y en Córdoba en particular, no sólo no existe monitoreo regular por parte de las autoridades locales de ningún indicador de los niveles ambiente de material particulado, sino que además las campañas de medición realizadas por los grupos de investigación locales no han monitoreado simultáneamente PM_{2.5} y PM₁₀, por lo que tampoco se ha podido separar la composición y contribución de la fracción gruesa de aerosoles. Esta falta de mediciones sistemáticas, y conocimiento acerca de los procesos y fuentes que afectan a los aerosoles no solo es característica de Argentina, sino que se observa una carencia en el hemisferio sur en general.

Por estas razones, en el marco de esta tesis se realizó una campaña de medición paralela a la presentada en el Capítulo 6, en Córdoba, Argentina, orientada a tomar muestras sistemáticamente de PM₁₀ diferenciado por tamaños, y realizar posteriormente su análisis químico con el fin de determinar con certeza la distribución de los distintos elementos presentes en el material particulado. La recolección de material particulado se realizó en cinco fracciones de tamaño: menor a 0,25 μm (PM_{0.25}), entre 0,25 y 0,5 μm (PM_{0.25-0.5}), entre 0,5 y 1 μm (PM_{0.5-1}), entre 1 y 2,5 μm (PM_{1-2.5}), y entre 2,5 y 10 μm (PM_{2.5-10}). La técnica propuesta para analizar químicamente las fracciones de material particulado fue la Fluorescencia de Rayos X estimulada con Radiación Síncrotron (SR-XRF, *Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry*), dado que por su bajo límite de detección permite trabajar con la poca masa presente en el material particulado de menor tamaño. Mediante el análisis estadístico de la distribución de los componentes químicos de

los aerosoles en las distintas fracciones se espera tener una identificación de las fuentes características de cada tamaño, y una caracterización de la distribución de los elementos.

7.2 Metodología

7.2.1 Recolección de material particulado

El área de estudio fue la ciudad de Córdoba, Argentina, y el sitio de muestreo estuvo ubicado en la ciudad universitaria. Detalles concernientes a la ciudad y el sitio de muestreo han sido descriptos en la Sección 6.2.1, por lo que no se detallarán nuevamente. El único cambio estuvo en la ubicación del muestreador, el cual en lugar de ubicarse en el segundo piso de un edificio se encontró a nivel del suelo, en una zona llana con libre circulación de aire. Las muestras fueron tomadas dos veces por semana, en días alternados a la recolección de PM_{2.5}, durante los meses de agosto a noviembre de 2014 a 2015, sumando 34 días de muestreo.

El impactador utilizado para la recolección de material particulado fue un impactador en cascada Sioutas (SKC Inc. Eighty-Four, PA; Misra *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 2003) conectado a una bomba SKC (Fig. 6.3.a), que funcionó con un flujo de 9 L min⁻¹, para asegurar la eficiencia máxima del impactador. El impactador Sioutas (Fig. 7.1) se trata de un impactador miniaturizado en cascada, consistente de cuatro etapas de impactación del material particulado, y un filtro final donde se deposita todo el PM_{0.25}. En cada una de las etapas previas se depositan las fracciones PM_{0.25-0.5}, PM_{0.5-1}, PM_{1-2.5}, y PM_{2.5-10}, formando una línea en el filtro por las condiciones con las que se define el punto de corte de las partículas.



Figura 7.1: Impactador en cascada Sioutas a) cerrado y c) abierto. b) Filtro con material particulado depositado en forma de línea.

Todos los filtros utilizados fueron de teflón (Pall Life Sciences, Ann Arbor, MI), siendo de 25 mm de diámetro en las etapas donde se recolectaron las fracciones, mientras que para el PM_{0.25} se usaron filtros de 37 mm. Antes y después de la recolección,

los filtros se almacenaron en un desecador, a temperatura ambiente. No se pesaron antes y después para realizar determinaciones gravimétricas porque la masa de material particulado recolectada no puede ser apreciada por la balanza. El tiempo de muestreo fue de 6 h, aproximadamente entre las 9:00 h y las 15:00 h, con el fin de asegurar que la muestra fuera ópticamente fina y factible de ser analizada mediante SR-XRF. En conjunto, el número total de muestras fue de 170.

7.2.2 Análisis químico por SR-XRF

7.2.2.1 Fundamentos de SR-XRF

La Fluorescencia de Rayos X (XRF, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*) es una técnica analítica utilizada para la determinación cuantitativa y cualitativa de elementos en una muestra, usando en la mayoría de los casos tubos de rayos X como fuente de radiación. El análisis mediante XRF es particularmente valioso porque, además de no ser destructivo para la muestra, es aplicable a un gran rango de concentraciones a la vez que ofrece alta precisión en las determinaciones.

El fundamento básico de la técnica consiste en la irradiación de una muestra utilizando rayos X. Si dichos rayos tienen la energía suficiente, un electrón de la capa interna del átomo es eyectado, generando una vacancia. Subsecuentemente, un electrón de una capa más externa sufre una relajación, decayendo a la capa interna donde se había generado la vacancia. En este proceso de relajación se emiten rayos X con energía correspondiente a la diferencia que existe entre las dos capas electrónicas, llamados rayos X fluorescentes (Iida, 2013). Dado que la energía de estos rayos es única para cada elemento, XRF se utiliza principalmente para análisis elemental, que puede realizarse en forma cuantitativa siempre que se disponga de una sustancia referencia, de composición semejante a la muestra a analizar.

La diferencia entre XRF convencional y XRF estimulada por radiación sincrotrón (SR-XRF) se encuentra dada por la fuente de radiación, que conlleva a ciertas características adicionales presentes en SR-XRF. La radiación sincrotrón se produce mediante la aceleración de electrones a velocidades relativistas, siguiendo una ruta circular mantenida con imanes en un anillo de almacenamiento bajo condiciones de alto vacío. Los electrones, al moverse circularmente en un campo magnético homogéneo, se encuentran sujetos a una fuerte aceleración centrípeta. Esto lleva a que la radiación emitida se distorsione fuertemente, formando un cono de radiación electromagnética de alta intensidad, con dirección tangencial a la trayectoria del electrón (Iida, 2013). Es esta radiación tangencial la que se aprovecha como fuente de rayos X en SR-XRF, ubicando en la misma dirección las líneas donde se realiza el trabajo experimental (Fig. 7.2).

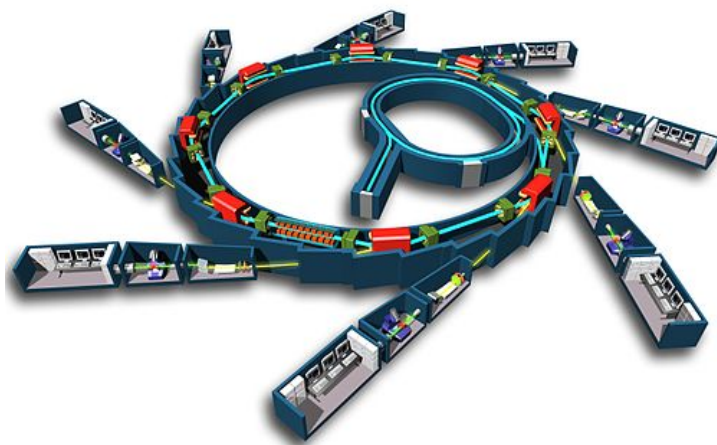


Figura 7.2: Esquema de un sincrotrón (©EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil).

En comparación con los rayos X producidos por tubos, los obtenidos por radiación sincrotrón presentan un flujo de fotones mucho mayor, conduciendo a una excitación más eficiente de los átomos presentes en la muestra y, por lo tanto, a mayor sensibilidad. Además, la condición de alta polarización de la luz sincrotrón genera una señal de fondo, debida a las dispersiones Compton y Rayleigh, mucho menor. Estas características, entre otras, llevan a que los límites de detección de SR-XRF sean órdenes de magnitud menores a los de XRF convencional, lo cual convierte a esta técnica en un método ideal para detectar un amplio rango de elementos en las muestras de material particulado con poca masa (Bukowiecki *et al.*, 2005).

7.2.2.2 Arreglo experimental

Los filtros fueron analizados por SR-XRF en la línea D09B-XRF del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) ubicado en Campinas, Brasil. Durante el tiempo de medición, la corriente máxima del anillo fue de 257 mA. Las muestras fueron excitadas con un haz monocromático a 10 keV y 13,5 keV en presencia de aire. Los filtros fueron montados verticalmente, y las dimensiones del haz incidente fueron $7,1 \times 1,0$ mm, orientado de forma que incidiera sobre la línea de material particulado depositada en los filtros. El detector utilizado fue de Ge, ubicado a 90° respecto al haz incidente, y lo más cercano posible a la muestra (alrededor de 15 mm), con el fin de asegurar la medición de la radiación fluorescente con la máxima eficiencia posible. El tiempo de integración fue de 500 s, y se usó un Analizador Multicanal (MCA, *multichannel analyzer*) para grabar los espectros.

Para poder analizar cuantitativamente las muestras, se utilizó como referencia el estándar SRM2783 de material particulado, certificado por NIST (*National Institute of Standards and Technology*). El estándar se encuentra constituido por PM_{2.5} considerado típico de un ambiente urbano, depositado sobre filtro de nucleopore. La homogeneidad del material depositado, así como la concentración de los distintos

elementos, fue certificada usando una variedad de técnicas. Tanto el estándar, su blanco, las muestras, y filtros blanco fueron medidos a ambas energías, con excepción de los filtros de PM0.25, que solo fueron medidos a 10 keV. La razón principal por la que no se midieron a 13,5 keV fue por tiempo insuficiente en la disponibilidad del haz.

7.2.2.3 Procesamiento de espectros

Los espectros fueron normalizados de acuerdo a la intensidad de la corriente, ya que ésta disminuye gradualmente a partir de la inyección de los electrones en el anillo, afectando la radiación con la que se excita a la muestra. Los espectros fueron procesados utilizando el programa PyMCA versión 4.7.4 (*Python Multichannel Analyzer*, Solé *et al.*, 2007). Se generaron archivos de configuración a partir de los espectros del estándar, con los parámetros adecuados para cuantificar la concentración de los elementos a partir de las áreas de sus picos, identificándolos por la energía a la cual aparecen (Fig. 7.3). Para realizar la cuantificación, se consideró la aproximación de muestra ópticamente fina (Van Grieken y Markowicz, 2001) (Sección 7.2.1). Una vez encontrados los parámetros, se utilizaron dichos archivos para procesar las muestras y los filtros blanco. Posteriormente, se restaron las masas encontradas en los filtros blanco, y se normalizaron las cantidades de acuerdo a la proporción de muestra irradiada en relación al total presente en el filtro.

Los elementos cuantificados fueron Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, y Pb. Todos los elementos fueron cuantificados con la mayor precisión a 10 keV, con excepción de Co, As y Pb que no pudieron ser cuantificados a esa energía, en el caso de Pb y As porque sus líneas aparecen por encima de 10 keV, y en el caso de Co, porque el ajuste a 10 keV no fue capaz de reproducir las concentraciones informadas en el estándar. Cu y Zn fueron cuantificados con buena precisión a ambas energías, por lo que se usó el promedio de las dos mediciones.

El límite de detección (LD) se definió de acuerdo a la Ecuación 7.1, donde t es el tiempo de medición en segundos, I_b es la intensidad de fondo, y C_e e I_e son la concentración y la intensidad del estándar, respectivamente (Moreira y Fazza, 2008; Ladisich *et al.*, 1993). Las mediciones que presentaron valores menores al límite de detección fueron reemplazadas por la mitad del límite de detección (ej. Özsoy y Örnektekin, 2009), para evitar obtener valores artificialmente altos al calcular los promedios en las concentraciones.

$$LD = 3 \times \sqrt{\frac{I_b C_e}{t I_e}} \quad (7.1)$$

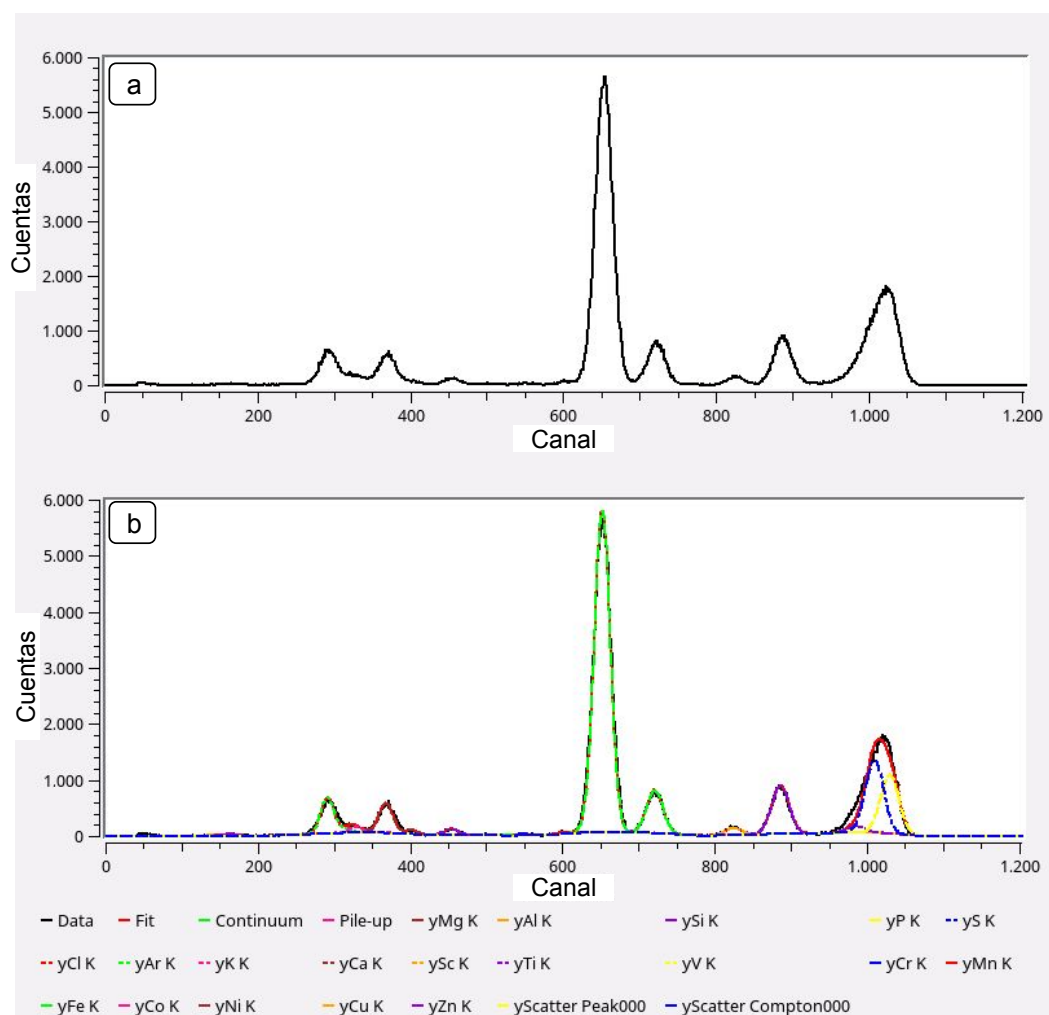


Figura 7.3: Espectros del estándar a 10 keV. *a)* Sin ajuste. *b)* Ajustado, y con picos asignados.

7.2.3 Análisis estadístico de la distribución

Una vez obtenidas las concentraciones de los elementos, éstas se analizaron estadísticamente para evaluar si un dado elemento se encontró significativamente (a nivel 0,05) más concentrado en algunas fracciones que en otras. Para ello, se evaluó la normalidad de los datos mediante el test de Shapiro-Wilks. Como las mediciones no se encontraron normalmente distribuidas se utilizó el análisis de Kruskal-Wallis, un test no paramétrico de comparación de medianas (Conover, 1999). Las mediciones de Ni y Mn en la fracción PM0.25 no fueron incluidas porque los valores por encima del límite de detección no fueron suficientes.

Por otro lado, para describir las fuentes presentes en cada fracción se implementó el análisis de componentes principales (PCA, Sección 6.2.3.2), considerando los elementos As, Ca, Cr, Cu, Fe, Ti, Mn, V, K, Zn, As, Pb, y S.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Concentraciones de los elementos

Los valores de concentración obtenidos para cada elemento determinado en cada fracción se detallan en la Tabla 7.1, mientras que en la Fig. 7.4 se grafican los promedios y desviaciones estándar, con el fin de presentar la distribución de los elementos en forma general.

ng m^{-3}	<0,25 μm	0,25–0,5 μm	0,5–1 μm	1–2,5 μm	2,5–10 μm
As		0,2 ± 0,3 0,0 1,2	0,1 ± 0,2 0,0 0,7	0,1 ± 0,2 0,0 0,8	0,1 ± 0,1 0,0 0,5
Ca	28 ± 55 5 256	9 ± 13 2 67	16 ± 19 3 99	36 ± 30 4 149	81 ± 74 6 396
Co		0,03 ± 0,12 0,00 0,68	0,03 ± 0,11 0,00 0,57	0,10 ± 0,21 0,0 1,0	0,37 ± 0,46 0,0 1,7
Cr	1,2 ± 1,8 0,37 8,03	0,04 ± 0,06 0,01 0,20	0,02 ± 0,03 0,01 0,12	0,04 ± 0,06 0,01 0,69	0,04 ± 0,07 0,01 0,33
Cu	0,7 ± 0,9 0,1 4,1	0,2 ± 0,4 0,0 2,1	0,2 ± 0,3 0,0 1,5	0,2 ± 0,2 0,0 0,7	0,4 ± 0,4 0,1 1,7
Fe	46 ± 73 1 338	14 ± 19 1 104	25 ± 21 7 119	52 ± 30 0 129	114 ± 99 9 511
K	126 ± 114 5 461	9 ± 13 0 53	8 ± 5 1 30	14 ± 9 1 42	32 ± 30 4 151
Mn	1,4 ± 0,3 1,3 2,5	0,1 ± 0,1 0,0 0,5	0,2 ± 0,3 0,0 1,6	0,5 ± 0,4 0,0 1,7	0,7 ± 1,0 0,0 4,2
Ni	1,4 ± 2,5 0,94 15,4	0,6 ± 2,9 0,02 17,2	0,4 ± 2,0 0,02 11,8	0,05 ± 0,04 0,02 0,20	0,09 ± 0,09 0,02 0,40
Pb		0,2 ± 0,2 0,03 0,9	0,2 ± 0,3 0,0 1,3	0,1 ± 0,2 0,0 1,0	0,3 ± 0,3 0,0 1,5
S	46 ± 49 12 184	9 ± 11 0 52	8 ± 12 0 63	9 ± 14 0 57	6 ± 5 0 20
Si	675 ± 517 74 1893	33 ± 25 2 133	53 ± 38 2 183	116 ± 67 24 330	252 ± 235 23 1259
Ti	2,5 ± 3,1 0,9 17,4	0,8 ± 1,1 0,0 5,9	1,5 ± 1,6 0,2 8,8	3,7 ± 2,3 0,1 10,8	8,9 ± 8,0 0,4 41,2
V	0,7 ± 0,9 0,1 5,0	0,1 ± 0,1 0,0 0,4	0,1 ± 0,1 0,0 0,5	0,1 ± 0,1 0,0 0,3	0,1 ± 0,1 0,0 0,6
Zn	3,7 ± 7,7 0,3 44,4	0,8 ± 1,3 0,0 5,8	0,5 ± 0,9 0,0 4,2	0,6 ± 0,7 0,0 2,6	1,2 ± 1,0 0,0 4,8

Tabla 7.1: Concentraciones de los elementos determinados para cada fracción. Los datos presentados son: promedio ± desviación estándar, y valores *mínimo|máximo*.

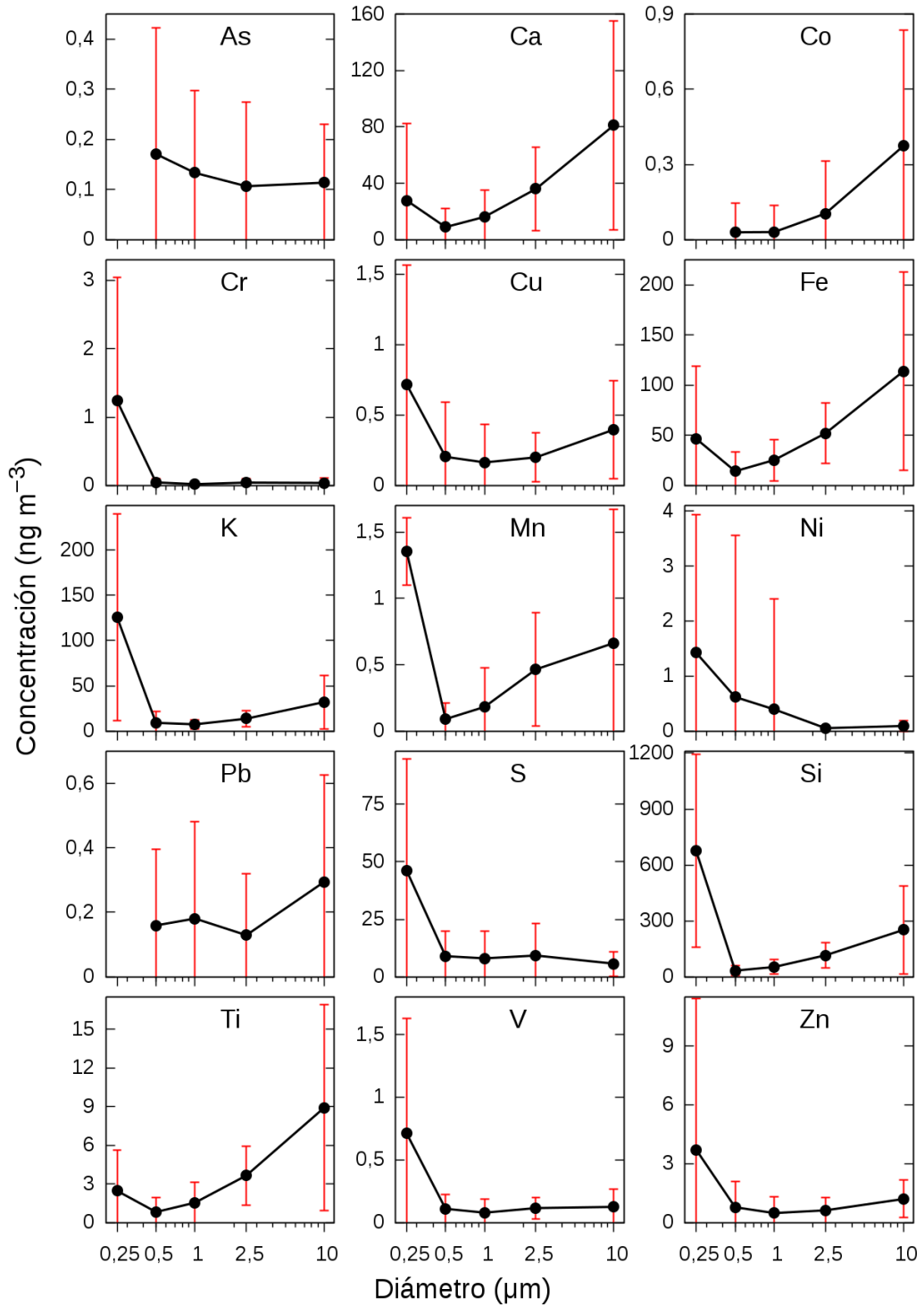


Figura 7.4: Concentraciones promedio de los elementos en función del tamaño de cada fracción. En el eje x se señala únicamente el límite superior de diámetro de cada fracción.

En términos generales, puede apreciarse que para la mayoría de los elementos los valores mínimo y máximo se encuentran muy distanciados, lo cual puede observarse también en la dispersión señalada por la desviación estándar. Esto podría estar indicando la contribución de emisiones ocasionales que afectaron al sitio de monitoreo,

adicionalmente a las que se suelen encontrar en forma relativamente constante en las cercanías del sitio de medición.

7.3.2 Categorización de las distribuciones

Los resultados del análisis de Kruskal-Wallis permitieron agrupar los elementos que mostraron distribuciones estadísticamente similares, y fueron medidos en todas las fracciones, identificado claramente dos categorías distintas. En la primera de ellas (Sección 7.3.2.1, Fig. 7.5.a), la concentración del elemento se encontró principalmente ubicada en la fracción cuasi ultrafina, es decir, en el PM_{0.25}. En la segunda categoría se agruparon aquellos elementos que presentaron dos máximos en su distribución, señalando un comportamiento bimodal (Sección 7.3.2.2). Luego, este segundo grupo se dividió en dos subcategorías, de acuerdo a si el máximo principal se encontraba presente en la fracción cuasi ultrafina (Fig. 7.5.b), o en la fracción gruesa (Fig. 7.5.c)

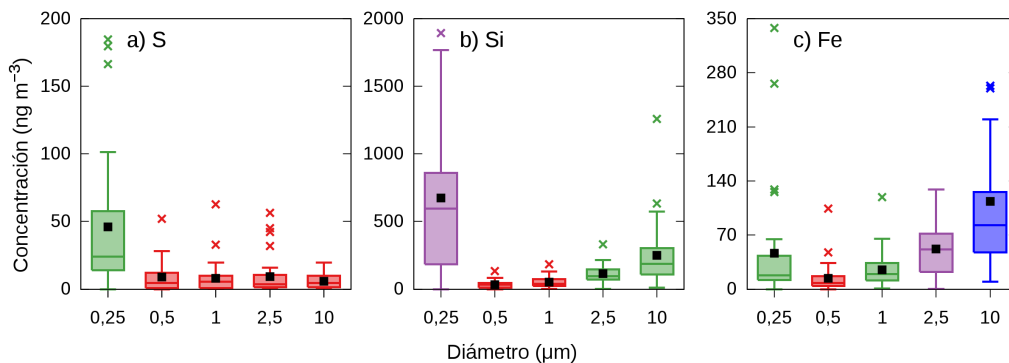


Figura 7.5: Distribuciones encontradas en los distintos elementos, los distintos colores señalan las fracciones significativamente diferentes entre sí. El diámetro indicado en el gráfico corresponde al límite superior de cada fracción. a) Concentrada en PM_{0.25} (ej. S). b) Bimodal, con máximo principal en el PM_{0.25} (ej. Si). c) Bimodal, con máximo principal en la fracción gruesa (ej. Fe).

Finalmente, se agregó una tercera categoría correspondiente a aquellos elementos con distribución incompleta debido a la falta o número insuficiente de datos en la fracción PM_{0.25} (Sección 7.3.2.3). Se realiza el análisis de estos elementos teniendo en cuenta que no fue posible categorizarlos en algún tipo de distribución por la falta de información acerca de su concentración en el PM_{0.25}.

7.3.2.1 Concentrada en la fracción cuasi ultrafina (PM_{0.25})

Los elementos que se encontraron principalmente concentrados en el PM_{0.25} fueron Cr, K, S, y V, con contribuciones mucho menores por parte de las demás fracciones analizadas, que no se diferenciaron entre sí (ej. S, Fig. 7.5). Al plantearse la masa total de cada elemento como la suma de las concentraciones en cada fracción, se

encontró que la masa presente en la fracción cuasi ultrafina constituyó desde el 59 al 90 % de la masa total determinada para estos elementos. Se calculó el PM1 como la suma de las fracciones PM0.25, PM0.25-0.5, y PM0.5-1, y se calcularon los porcentajes en los que contribuyó cada fracción, y el resultado se muestra en la Fig. 7.6. No se muestran los valores de PM10 (obtenido si además se suman las fracciones PM1-2.5 y PM2.5-10) porque el PM1 representó entre 73 % y 95 % para estos elementos.

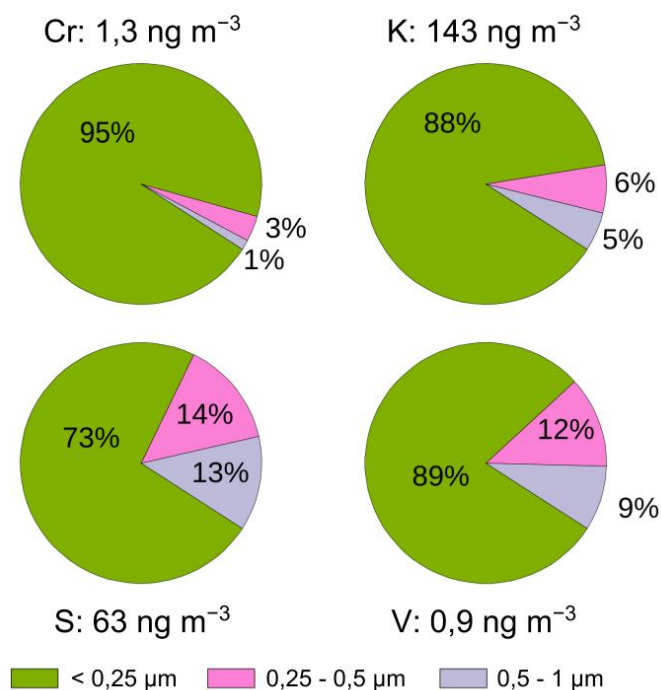


Figura 7.6: Contribución de distintas fracciones al PM1 para los elementos cuya masa se encuentra concentrada en el PM0.25.

En los estudios previos realizados en Córdoba, se relacionó a estos elementos con fuentes antropogénicas (López *et al.*, 2011; Achad *et al.*, 2014), y los resultados obtenidos acerca de su distribución en la fracción cuasi ultrafina concuerdan con reportes de que la principal contribución a esta fracción proviene de elementos de origen antropogénico en localidades urbanas (Mbengue *et al.*, 2017; Morawska *et al.*, 2008). Adicionalmente, Viana *et al.*, (2015), analizaron el PM0.25 en escuelas de Barcelona, España, informando que Cr, Ni, y Cd se encontraron principalmente concentrados en esta fracción del material particulado, y concluyeron que las emisiones antropogénicas fuente de estos elementos son tanto de carácter primario como secundario, por procesos de nucleación a alta temperatura, como las emisiones de tráfico (Sanders *et al.*, 2003).

El K suele encontrarse asociado a emisiones de incendios, que alcanzaron el sitio de muestreo durante el período de medición (Sección 6.3.4.1). Dado que en el caso de las fracciones no pudo determinarse carbono debido a limitaciones de la técnica, no pudieron analizarse las relaciones entre K y C para discriminar cuál fue la fuente

más importante de emisiones de K en esta fracción, si los incendios o las emisiones de tráfico.

7.3.2.2 Distribución bimodal

Los elementos categorizados dentro de este tipo de distribución coincidieron en que el mínimo en las concentraciones fue encontrado en las fracciones entre $0,25 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$, con dos picos máximos de concentración, uno en el $\text{PM}_{0.25}$, y otro en las fracciones mayores a $1 \mu\text{m}$, o para ciertos elementos exclusivamente en la mayor a $2,5 \mu\text{m}$. Esta distribución de tipo bimodal sugiere que existen dos tipos de fuentes de emisión para estos elementos, por un lado los procesos a alta temperatura suelen ser los responsables de emitir partículas sub micrométricas, y por otro lado los procesos mecánicos emiten normalmente partículas gruesas (Mbengue *et al.*, 2017). Para analizar estos elementos, se los separó según en cuál de las dos fracciones se encontraron las concentraciones más altas. A su vez, se presenta la contribución de cada fracción al PM_{10} (Fig. 7.7), calculado como la suma de la concentraciones en cada fracción.

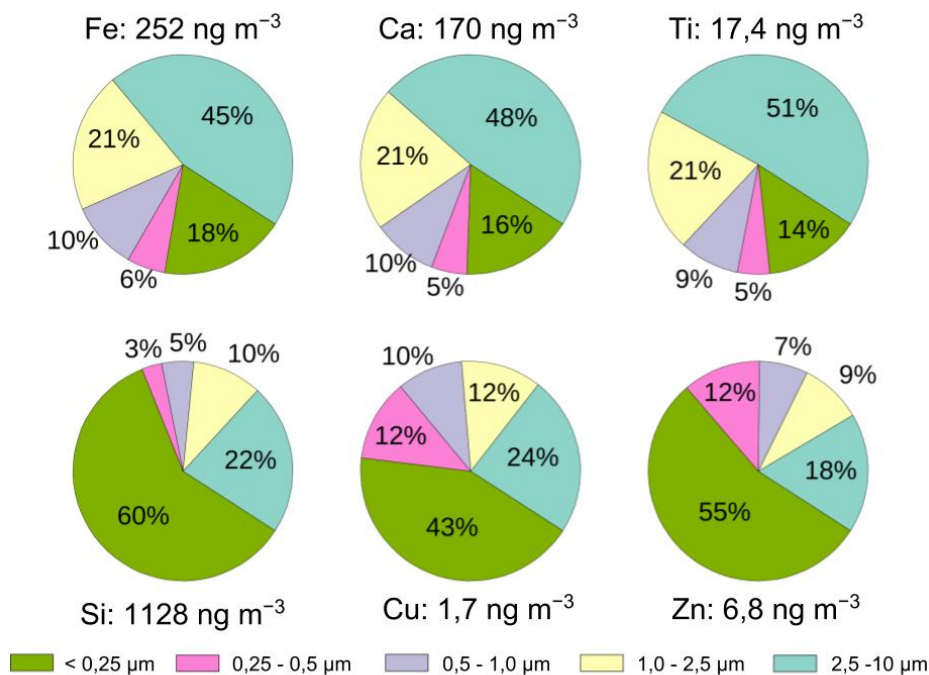


Figura 7.7: Contribución de distintas fracciones al PM_{10} para los elementos que presentaron distribución bimodal.

Concentración principal en la fracción cuasi ultrafina Los elementos que presentaron esta distribución fueron Si, Cu, y Zn. En el caso de Cu y Zn, estos resultados son consistentes con los de campañas previas, donde han sido encontrados en fuentes de emisión de tráfico e industrias metalúrgicas (López *et al.*, 2011), lo cual explica su mayor concentración en el $\text{PM}_{0.25}$. Su presencia en la fracción gruesa puede

provenir de polvo resuspendido provenientes tanto de las calles como del desgaste mecánico existente en las industrias.

En el caso de Si, su abundancia principal en el PM_{0.25} fue inesperada, siendo que se considera ampliamente en literatura que la principal fuente de Si es el polvo mineral, cuyas partículas suelen encontrarse en la fracción gruesa. En el caso de otros elementos considerados marcadores de fuentes minerales, la distribución encontrada sí fue la esperada. Una explicación posible de la presencia de partículas minerales en el PM_{0.25} fue dada por Viana *et al.*, (2015), sugiriendo que puede deberse a un efecto de rebote de las partículas desde las etapas anteriores del impactador, causada por desviaciones experimentales en el flujo de aire mantenido al tomar la muestra. Por otro lado, Lin *et al.*, (2005), reportaron que Al, Si, Ca, y Fe presentan una moda en las partículas ultrafinas, asociada a procesos de combustión, lo cual es coincidente con la explicación de Bein *et al.*, (2006), que señalan que el Si presente en partículas ultrafinas se encuentra relacionado con partículas de hollín liberadas a la atmósfera durante la combustión de carbón. Sin embargo, en las ciudades de Argentina la calefacción residencial y comercial es realizada normalmente mediante gas natural comprimido en lugar de carbón (D'Angiola *et al.*, 2010). La falta de mediciones de carbono en este estudio hace difícil encontrar una asociación clara a la presencia abundante de Si en el PM_{0.25}, para lo cual sería necesario contar con información adicional.

De acuerdo al conocimiento del sitio, una posible fuente podría estar dada por las emisiones de fábricas de vidrio, que se encuentran en las cercanías del sitio de medición (Fig. 6.2). La materia prima principal a partir de la cual se fabrica el vidrio es la arena, constituida principalmente de SiO₂. En el proceso de fabricación se funde la arena en primer lugar, junto con otros componentes, y el paso final consiste en enfriar rápidamente la mezcla fundida, de modo que no cristalice. Uno de los métodos de enfriamiento es mediante la circulación de aire, que se libera a la atmósfera. Stockham, (1971) analizó las emisiones de aerosoles en el proceso de producción de vidrio, encontrando que un 90 % de los aerosoles emitidos son menores a 0,25 μm.

Concentración principal en la fracción gruesa Esta distribución fue presentada por Fe, Ti, y Ca, los cuales han sido asociados a una fuente común en estudios previos realizados en la ciudad de Córdoba, identificada generalmente como polvo mineral o resuspensión (López *et al.*, 2011; Achad *et al.*, 2014). La distribución encontrada fue la esperada, dado que los elementos abundantes en la corteza terrestre contribuyen principalmente a la fracción gruesa de los aerosoles, y su presencia en el PM_{0.25} puede estar relacionada a una contribución menor por parte de emisiones de tráfico. Estos resultados coincidieron con los reportados en otros estudios (Patel *et al.*, 2012; Sanderson *et al.*, 2014).

7.3.2.3 Sin categorizar

Finalmente, se describen los elementos que no se pudieron categorizar en ninguna distribución por falta de mediciones en el PM_{0.25} (Pb, Co, y As), o baja cantidad de valores por encima del límite de detección (Ni y Mn). Por lo tanto, solamente se evaluaron estadísticamente las poblaciones en las fracciones por encima de 0,25 μm .

Ni, As, y Pb no presentaron diferencias en sus concentraciones en las fracciones evaluadas, al menos mediante esta técnica y durante este periodo de medición. En el caso de Pb, se observó abundancia de datos anómalos en todas las fracciones donde fue medido, lo cual podría indicar la existencia de una fuente puntual variable en el tiempo. Considerándose su importancia ambiental, esta hipótesis, así como la abundancia de Pb en la fracción cuasi ultrafina, merecen ser analizadas en estudios futuros.

Co y Mn exhibieron sus mayores concentraciones en la fracción gruesa, con Mn presentando poblaciones iguales en las dos fracciones superiores (1 a 2,5 μm y 2,5 a 10 μm), mientras que en el caso de Co, la fracción 2,5 a 10 μm fue la primera en importancia, seguida de la de 1 a 2,5 μm . Allen *et al.*, (2001), indicaron que estos elementos se encuentran distribuidos en todas las fracciones de tamaño, señalando que probablemente provengan de fuentes múltiples, pudiendo ser una combinación de emisiones industriales, resuspensión, transporte de largo alcance y emisiones vehiculares, tanto de combustión como de fricción.

7.3.3 Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales se realizó para profundizar en la información inferida acerca de las fuentes mediante el análisis estadístico de la masa (Sección 7.3.2). Por ello, las fracciones analizadas fueron solamente el PM_{0.25}, PM_{1-2.5}, y PM_{2.5-10}. Las fracciones desde 0,25 a 1 μm no se presentan porque no contribuyeron significativamente a la masa de ningún elemento. La concentración de Co no se incluyó en ningún PCA porque la proporción de valores encima del límite de detección fue menor a 0,64 en todas las fracciones, y no se trata de un elemento marcador particular de ninguna fuente. Para realizar PCA en la fracción PM_{1-2.5} y PM_{2.5-10} no se incluyeron los elementos que presentaron distribución concentrada en la fracción PM_{0.25} (Sección 7.3.2.1) y, en el caso del PM_{2.5-10}, se quitó además la concentración de Ni porque presentó baja correlación con los elementos restantes de la fracción.

Los resultados de PCA con estas condiciones se presentan en la Tabla 7.2. Se verificó que el tamaño de la muestra fuera el adecuado utilizando el test de Kaiser-Meyer-Olkin, obteniendo valores por encima de 0,65 para todos los casos. La correlación

entre los componentes fue suficiente, verificada con el test de esfericidad de Bartlett (p-valor < 0,001). El ajuste, una vez seleccionados los componentes retenidos, estuvo encima de 0,96. La raíz del cuadrado medio de los residuales se encontró en todos los casos por debajo de 0,07, y la proporción de residuales mayores a 0,05 fue menor a 0,45. Estos valores indican que las soluciones presentadas fueron capaces de reproducir correctamente los datos originales.

10 ⁻²	2,5–10 μm		1–2,5 μm				<0,25 μm			
	F1	F2	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
As	19	89	-8	-4	59	64	-	-	-	-
Ca	79	56	86	26	-12	16	84	49	8	1
Cr	-	-	-	-	-	-	-38	37	62	14
Cu	66	43	21	84	-1	7	13	13	6	93
Fe	83	51	89	39	9	3	83	52	0	6
K	-	-	-	-	-	-	75	-30	3	37
Mn	86	-8	81	-14	29	2	-	-	-	-
Ni	-	-	13	15	-7	91	-	-	-	-
Pb	28	88	15	4	91	-3	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	13	79	30	4
Si	85	47	94	18	0	2	8	-8	78	20
Ti	85	48	91	34	6	-1	89	19	11	1
V	-	-	-	-	-	-	20	2	73	-19
Zn	74	53	22	88	2	9	29	81	-26	11
Var. (%)	51	34	40	19	13	13	31	21	17	11

Tabla 7.2: Resultados de aplicar PCA en fracciones seleccionadas, eligiendo los elementos de acuerdo a su distribución. Los valores en negrita indican los elementos marcadores de cada factor.

7.3.3.1 PM2.5-10

En el caso de los elementos considerados para la fracción gruesa, pudo explicarse un 85 % de la varianza total usando dos factores.

El primer factor se caracterizó por Ca, Fe, Mn, Si, Ti, elementos característicos de la corteza terrestre, y Cu y Zn, que suelen estar asociados a emisiones industriales, y en esta fracción pueden provenir del desgaste por fricción de material depositado en actividades asociadas a las industrias. En conjunto, se podría caracterizar a este factor como polvo urbano. Estos elementos presentaron distribuciones bimodales, y en el PCA no se diferenciaron en factores distintos de acuerdo a en qué fracción se encontró la contribución principal, lo cual indica que en todos los casos la fuente principal en la fracción gruesa fue la misma.

En el segundo factor se ubicaron Pb y As. La presencia de As en esta fracción puede asociarse con el contenido alto de As de los suelos de Córdoba (Sección 6.3.4.2), y se lo había asociado en el PM2.5 con la resuspensión y transporte de medio alcance de polvo. La presencia de Pb en este factor puede estar asociada a desgaste de los

caminos más que a combustión de nafta (Smichowski *et al.*, 2004), dado que los aditivos de Pb a la gasolina fueron prohibidos en Argentina en 1998. Su asociación con As en este factor puede indicar que la presencia de Pb también proviene de rangos de medio alcance, pero no se pueden realizar afirmaciones concluyentes sin estudios adicionales.

7.3.3.2 PM1-2.5

En esta fracción fueron necesarios cuatro factores para explicar el 85 % de la varianza, señalando la mayor variabilidad de fuentes.

El primer factor se caracterizó por Ca, Fe, Mn, Si, Ti, al igual que en la fracción PM2.5-10, pero sin Cu y Zn, permitiendo observar la primera diferenciación de los elementos bimodales en sus dos subcategorías. Por los elementos presentes en este factor, este puede categorizarse nuevamente como polvo urbano. Respecto a los elementos bimodales, con máximo principal en la fracción PM0.25, es interesante notar que en esta fracción el Si proviene también de la misma fuente mineral que en la fracción de tamaño inmediatamente superior, mientras que el Cu y el Zn se diferenciaron para asociarse con otra fuente independiente, señalando el factor 2.

El factor 2, marcado por Cu y Zn, puede estar relacionado ahora sí a las emisiones directas de industrias metalúrgicas, y no al desgaste mecánico con el que se asociaron en el PM2.5-10. La diferenciación en un factor distinto puede señalar que, en esta fracción, Cu y Zn se encuentran más asociados a la cola de emisiones de partículas finas que a la de gruesas.

Los factores 3 y 4 compartieron As como elemento marcador, en un caso asociado con Pb (factor 3), y en el otro con Ni (factor 4). El Ni ha sido asociado en la fracción gruesa con industrias de acero, las cuales son pocas en la ciudad de Córdoba, mientras que en la fracción fina se asocia con emisiones de tráfico. En este caso, al haber solamente dos elementos representativos de cada factor y por tratarse de una fracción que puede compartir fuentes tanto con las fracciones más fina y más gruesa, es difícil categorizar claramente de qué tipo de fuente se trata cada uno. Además, estos tres elementos no cuentan con mediciones en el PM0.25, por lo que no se categorizó su distribución de masa, lo cual podría haber aportado datos adicionales para una asignación de fuentes.

7.3.3.3 PM0.25

Los elementos en la fracción cuasi ultrafina analizados mediante PCA se separaron en cuatro factores, explicando el 80 % de la varianza.

En el primer factor se encontraron Ca, Fe, K, y Ti. Estos elementos pueden provenir tanto de una cola de distribución del polvo mineral como de procesos de combustión, representando la moda reportada por Lin *et al.*, (2005). Su asociación con K, marcador de combustión asociada a incendios, puede señalar una fuente común, pero la falta de mediciones de carbono hace difícil realizar una afirmación clara, o separar los procesos mencionados.

Un segundo factor se encontró caracterizado por S y Zn. Es notable que en este caso el Cu se separa, marcando por sí solo el factor 4. Esta separación puede señalar que los factores 2 y 4 son representativos de industrias de distintos tipos.

Finalmente, en el factor 3 se encuentran asociados Cr, Si, y V. La asociación de Si con estos elementos, característicos de procesos de combustión a alta temperatura, y separado de aquellos asociados al polvo mineral, señala que su alta concentración en esta fracción probablemente no se deba al efecto de rebote desde las fracciones superiores, si no a procesos de combustión, como se discutió en la Sección 7.3.2.2.

7.3.4 Comparación de PM0.25 con otros sitios

Para finalizar la discusión de los resultados obtenidos, se compilaron mediciones de PM0.25 en otros sitios y se las comparó con las obtenidas en este trabajo (Tabla 7.3). Esta comparación no se realizó para las fracciones de tamaño superior porque un análisis semejante fue realizado en trabajos anteriores (Achad *et al.*, 2014).

Existen numerosos trabajos que reportan la composición elemental de PM0.25 en la cuenca de Los Ángeles, Estados Unidos (ej. Saffari *et al.*, 2015; Shirmohammadi *et al.*, 2018; Krudysz *et al.*, 2008), pero se eligieron para la comparación solamente los presentados por Kam *et al.*, (2012), y Saffari *et al.*, (2013). Estos dos trabajos se eligieron porque el material particulado fue recolectado en dos ambientes diferentes: Kam *et al.*, (2012) recolectaron PM0.25 en una de las calles principales de Los Ángeles, por lo que sus mediciones representan a un sitio gravemente afectado por contaminación proveniente del tráfico. Por otro lado, entre los resultados reportados por Saffari *et al.*, (2013) se eligieron aquellos con muestras tomadas en Riverside y Lancaster. Riverside se trata de un sitio ubicado en un área típicamente rural, mientras que Lancaster representa ambiente desértico, alejado de las fuentes de emisión y poco influenciado por el transporte de las mismas. Para contar con otro tipo de ambientes urbanos, se incluyeron mediciones obtenidas en Barcelona, España (Viana *et al.*, 2014) y Beirut, Líbano (Daher *et al.*, 2013a)

De acuerdo a esta compilación de resultados, pudo observarse concentraciones similares en Córdoba y Beirut para los elementos de origen típicamente mineral, como Ti, Fe, y Ca. Respecto a los elementos traza, los valores obtenidos para Córdoba

	Córdoba	Barcelona	Los Ángeles	Riverside	Lancaster	Beirut
As	–	0,39 ± 0,56	0,33	0,27	0,13	–
Ca	28 ± 55	600 ± 600	97,37	110	67,8	~ 56
Co	–	0,2 ± 0,0	0,08	0,07	0,06	~ 0,3
Cr	1,24 ± 1,81	2,4 ± 3,6	1,79	1,48	0,68	~ 0,04
Cu	0,7 ± 0,9	5,8 ± 5,3	21,37	8,93	4,01	~ 21
Cd	–	0,43 ± 0,26	0,07	0,09	0,02	–
Fe	46 ± 73	300 ± 400	328,5	158	151	~ 42
K	126 ± 114	200 ± 200	52,06	88,9	78,2	–
Mn	1,4 ± 0,3	7,8 ± 8,2	3,73	3,76	3,09	~ 1,3
Ni	1,42 ± 2,52	2,9 ± 6,0	0,56	1,23	0,38	~ 3
Pb	–	2,63 ± 2,12	2,55	2,52	0,98	–
S	46 ± 49	–	221,81	262	190	–
Si	675 ± 517	–	–	–	–	–
Ti	2,5 ± 3,1	32,3 ± 43,4	15,72	10,7	12	~ 3
V	0,7 ± 0,9	3,6 ± 2,8	1,01	2,36	0,72	~ 7
Zn	3,7 ± 7,7	22,2 ± 17,8	10,72	10	5,95	~ 34

Tabla 7.3: Concentración (ng m⁻³) de ciertos elementos en el PM0.25, en distintas ciudades.

fueron uno o dos órdenes de magnitud menores que en Barcelona o Los Ángeles, estando más cerca de aquellos reportados en Riverside y Beirut.

De acuerdo a las comparaciones hechas se pudo observar que las concentraciones elementales en el PM0.25 en Córdoba presentaron, en esta campaña, valores menores a la de aquellos sitios fuertemente afectados por el tráfico. Sin embargo, es importante mencionar que los resultados de las campañas de medición aquí comparados fueron realizados usando otras técnicas analíticas para la determinación de las concentraciones elementales, así como otras metodologías para la recolección de PM0.25, por lo que estas comparaciones no tienen la robustez de análisis estadísticos y no llevan a conclusiones determinantes acerca de las políticas de acción a tomar para disminuir la contaminación del aire en Córdoba, sino que constituyen una herramienta orientativa para comenzar a delinear la problemática de calidad de aire en la ciudad.

7.4 Conclusiones parciales

Durante el segundo semestre de 2014 y 2015 se recolectó PM10 diferenciado en 5 fracciones de tamaño en la ciudad de Córdoba, cuyos límites superiores fueron 0,25 µm, 0,5 µm, 1 µm, 2,5 µm, y 10 µm. La diferenciación de un conjunto de aerosoles en su distribución de tamaños es una herramienta sumamente informativa, ya que de esta manera resulta posible diferenciar la acumulación de los elementos en las distintas modas, dando mayor información acerca de los procesos y fuentes que los afectan.

Se realizó el análisis elemental de los aerosoles recolectados en dichas fracciones de tamaño mediante SR-XRF, pudiendo cuantificar Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, y Pb. Se utilizaron test estadísticos para analizar las distintas concentraciones de cada elemento presentes en las diferentes fracciones, y concluir si se encuentran más concentrados en una que en otra. Este análisis estadístico permitió categorizar las distribuciones encontradas en dos tipos. en una de ellas, los elementos presentaron su masa principalmente concentrada en la fracción cuasi ultrafina, o PM0.25, con poca e indistinta contribución de las fracciones restantes En la otra, la masa de los elementos presentó dos máximos, uno ubicado en el PM0.25 y otro en el PM2.5-10 (fracción gruesa), señalándola como una distribución bimodal. Algunos elementos no pudieron categorizarse en ninguna distribución por falta de valores suficientes en el PM0.25, por lo que se analizaron únicamente las fracciones restantes.

Entre los elementos concentrados principalmente en la fracción cuasi ultrafina se encontraron S, K, Cr, y V. Estos elementos se consideran característicos de emisiones antropogénicas, y su abundancia en la fracción mencionada refuerza esa suposición. La presencia de K en esta categorización, en este sitio y época, sugiere que su fuente principal fueron las emisiones de combustión provenientes de incendios.

La distribución bimodal de algunos elementos señala que estos pueden provenir de dos grandes tipos de fuentes: por un lado procesos mecánicos, responsables de las emisiones de partículas de mayor tamaño, y por otro lado distintos procesos de combustión, que emiten partículas finas. Los elementos con esta distribución se dividieron en dos subcategorías para su análisis, de acuerdo a cuál de los dos máximos existentes fuera el mayor. Los elementos que presentaron su masa principalmente concentrada en la fracción gruesa fueron Ca, Fe, y Ti, señalando que los procesos mecánicos de erosión de la corteza terrestre son su principal fuente, lo cual se encuentra en concordancia con la categorización realizada en literatura de estos elementos. Aquellos que presentaron su masa principalmente concentrada en la fracción cuasi ultrafina fueron Si, Cu, y Zn. Cu y Zn se consideran marcadores de emisiones industriales, y su distribución bimodal puede provenir de procesos tanto de combustión como mecánicos abrasivos en las mismas industrias. Encontrar la máxima concentración de masa de Si en esta fracción fue sorprendente, ya que se lo considera como un elemento principalmente de origen mineral. La revisión bibliográfica de las posibles causas de la alta concentración de PM0.25, junto con las fuentes analizadas en este trabajo para cada fracción, parecen indicar que Si cuenta con una moda importante proveniente de emisiones de combustión, que generalmente no es tenida en cuenta.

De acuerdo a los resultados de las distribuciones encontradas para la masa de los elementos, se realizó un análisis de componentes principales, con el fin de obtener más información acerca de las fuentes en cada fracción, identificando en las dos fracciones superiores componentes claramente de origen mineral, y con componentes

de origen antropogénico de importancia creciente a medida que disminuyó el tamaño de la fracción.

En resumen, los resultados presentados en este capítulo permitieron profundizar el conocimiento acerca de la distribución de los elementos en las distintas fracciones de tamaño, y sus fuentes principales, lo cual le aporta mayor resolución en comparación con los resultados y conclusiones obtenidos al trabajar con el PM_{2.5} o PM₁₀ en conjunto.

7.5 Bibliografía

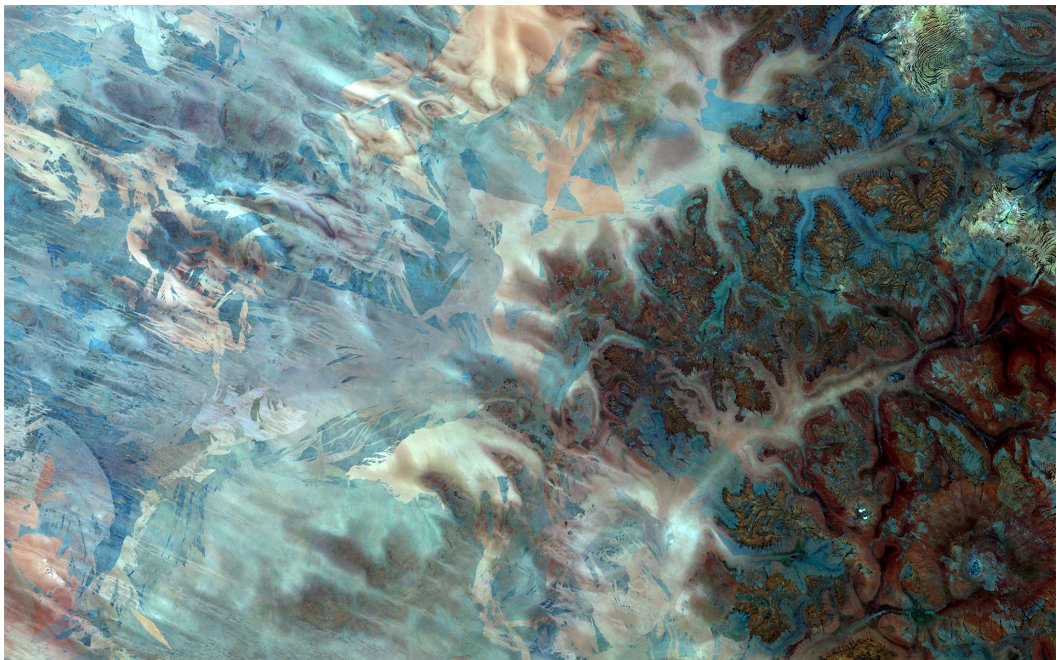
- Achad, M., López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Tiraio, G. y Toselli, B. M. (2014). “Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina”. En: *Atmospheric Environment* 92, págs. 522-532. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.001.
- Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M y Greenwood, J. C (2001). “Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom”. En: *Atmospheric Environment* 35.27, págs. 4581-4591. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00190-X.
- Bein, K. J., Zhao, Y., Pekney, N. J., Davidson, C. I., Johnston, M. V. y Wexler, A. S. (2006). “Identification of sources of atmospheric PM at the Pittsburgh Supersite—Part II: Quantitative comparisons of single particle, particle number, and particle mass measurements”. En: *Atmospheric Environment*. Particulate Matter Supersites Program and Related Studies 40.Supplement 2, págs. 424-444. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.01.064.
- Brugge, D., Durant, J. L. y Rioux, C. (2007). “Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: A review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks”. En: *Environmental Health* 6, págs. 23. ISSN: 1476-069X. DOI: 10.1186/1476-069X-6-23.
- Bukowiecki, N., Hill, M., Gehrig, R., Zwicky, C. N., Lienemann, P., Hegedüs, F., Falkenberg, G., Weingartner, E. y Baltensperger, U. (2005). “Trace Metals in Ambient Air: Hourly Size-Segregated Mass Concentrations Determined by Synchrotron-XRF”. En: *Environmental Science & Technology* 39.15, págs. 5754-5762. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es048089m.
- Conover, W. J. (1999). *Practical nonparametric statistics*. New York: Wiley. ISBN: 978-0-471-16068-7.
- Daher, N., Saliba, N., Shihadeh, A., Jaafar, M., Baalbaki, R. y Sioutas, C. (2013a). “Chemical composition of size-resolved particulate matter at near-freeway and urban background sites in the greater Beirut area”. En: *Atmospheric Environment* 80, págs. 96-106. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.08.004.
- Daher, N., Hasheminassab, S., Shafer, M. M., Schauer, J. J. y Sioutas, C. (2013b). “Seasonal and spatial variability in chemical composition and mass closure of ambient ultrafine particles in the megacity of Los Angeles”. en. En: *Environmental Science: Processes & Impacts* 15.1, págs. 283-295. DOI: 10.1039/C2EM30615H.

- D'Angiola, A., Dawidowski, L. E., Gómez, D. R. y Osses, M. (2010). "On-road traffic emissions in a megacity". En: *Atmospheric Environment* 44.4, págs. 483-493. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.11.004.
- Delfino, R. J., Gillen, D. L., Tjoa, T., Staimer, N., Polidori, A., Arhami, M., Sioutas, C. y Longhurst, J. (2011). "Electrocardiographic ST-segment depression and exposure to traffic-related aerosols in elderly subjects with coronary artery disease". eng. En: *Environmental Health Perspectives* 119.2, págs. 196-202. ISSN: 1552-9924. DOI: 10.1289/ehp.1002372.
- Hu, S., Polidori, A., Arhami, M., Shafer, M. M., Schauer, J. J., Cho, A. y Sioutas, C. (2008). "Redox activity and chemical speciation of size fractionated PM in the communities of the Los Angeles-Long Beach harbor". En: *Atmos. Chem. Phys.* 8.21, págs. 6439-6451. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-8-6439-2008.
- Iida, A. (2013). "Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry". en. En: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. American Cancer Society, págs. 1-23. ISBN: 978-0-470-02731-8. DOI: 10.1002/9780470027318.a9329.
- Kam, W., Liacos, J., Schauer, J., Delfino, R. y Sioutas, C. (2012). "Size-segregated composition of particulate matter (PM) in major roadways and surface streets". En: *Atmospheric Environment* 55, págs. 90-97. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.03.028.
- Krudysz, M., Froines, J., Fine, P. y Sioutas, C. (2008). "Intra-community spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC, and trace elements in the Long Beach, CA area". En: *Atmospheric Environment* 42.21, págs. 5374-5389. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.060.
- Kumar, P., Pirjola, L., Ketzler, M. y Harrison, R. (2013). "Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources - A review". En: *Atmospheric Environment* 67, págs. 252-277. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.011.
- Ladisich, W., Rieder, R., Wobrauschek, P. y Aiginger, H. (1993). "Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation and full spectrum excitation using rotating anode X-ray tubes". En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 330.3, págs. 501-506. ISSN: 0168-9002. DOI: 10.1016/0168-9002(93)90582-3.
- Lin, C.-C., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Hwang, W.-I., Chang-Chien, G.-P. y Lin, W.-Y. (2005). "Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road". En: *Environmental Science & Technology* 39.21. PMID: 16294844, págs. 8113-8122. DOI: 10.1021/es048182a. eprint: <https://doi.org/10.1021/es048182a>.
- López, M. L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G. y Toselli, B. M. (2011). "Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina". En: *Atmospheric Environment* 45.31, págs. 5450-5457. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.07.003.
- Mbengue, S., Alleman, L. y Flament, P. (2017). "Metal-bearing fine particle sources in a coastal industrialized environment". En: *Atmospheric Research* 183, págs. 202-211. DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.08.014.
- Misra, C., Singh, M., Shen, S., Sioutas, C. y Hall, P. M. (2002). "Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS)". En: *Journal of Aerosol Science* 33.7, págs. 1027-1047. ISSN: 0021-8502. DOI: 10.1016/S0021-8502(02)00055-1.

- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E. R., Keogh, D. U. y Ling, X. (2008). "Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure". En: *Atmospheric Environment* 42.35, págs. 8113-8138. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.050.
- Moreira, S. y Fazza, E. V. (2008). "Evaluation of water and sediment of the Graminha and Águas da Serra streams in the city of Limeira (Sp-Brazil) by Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence". En: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. A collection of papers presented at the 12th Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF 2007) 63.12, págs. 1432-1442. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2008.10.022.
- Patel, M., Azanza Ricardo, C., Scardi, P. y Aswath, P. (2012). "Morphology, structure and chemistry of extracted diesel soot - Part I: Transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction study". En: *Tribology International* 52, págs. 29-39. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.03.004.
- Saffari, A., Hasheminassab, S., Wang, D., Shafer, M., Schauer, J. y Sioutas, C. (2015). "Impact of primary and secondary organic sources on the oxidative potential of quasi-ultrafine particles (PM0.25) at three contrasting locations in the Los Angeles Basin". En: *Atmospheric Environment* 120, págs. 286-296. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.09.022.
- Saffari, A., Daher, N., Shafer, M. M., Schauer, J. J. y Sioutas, C. (2013). "Seasonal and spatial variation of trace elements and metals in quasi-ultrafine (PM0.25) particles in the Los Angeles metropolitan area and characterization of their sources". En: *Environmental Pollution* 181.Supplement C, págs. 14-23. ISSN: 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.06.001.
- Sanders, P. G., Xu, N., Dalka, T. M. y Maricq, M. M. (2003). "Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests". En: *Environmental Science & Technology* 37.18. PMID: 14524436, págs. 4060-4069. DOI: 10.1021/es034145s. eprint: <https://doi.org/10.1021/es034145s>.
- Sanderson, P., Delgado-Saborit, J. M. y Harrison, R. M. (2014). "A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles". En: *Atmospheric Environment* 94, págs. 353 -365. ISSN: 1352-2310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.023>.
- Shirmohammadi, F., Lovett, C., Sowlat, M. H., Mousavi, A., Verma, V., Shafer, M. M., Schauer, J. J. y Sioutas, C. (2018). "Chemical composition and redox activity of PM0.25 near Los Angeles International Airport and comparisons to an urban traffic site". En: *Science of The Total Environment* 610-611.Supplement C, págs. 1336-1346. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.239.
- Singh, M., Misra, C. y Sioutas, C. (2003). "Field evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS)". En: *Atmospheric Environment* 37.34, págs. 4781-4793. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.08.013.
- Smichowski, P., Gómez, D., Dawidowski, L., Giné, M., Bellato, A. y Reich, S. (2004). "Monitoring trace metals in urban aerosols from Buenos Aires city. Determination by plasma-based techniques". En: *Journal of Environmental Monitoring* 6.4, págs. 286-294. DOI: 10.1039/b312446k.

- Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P. y Susini, J. (2007). "A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra". En: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62.1, págs. 63-68. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2006.12.002.
- Stockham, J. D. (1971). "The Composition of Glass Furnace Emissions". En: *Journal of the Air Pollution Control Association* 21.11, págs. 713-715. DOI: 10.1080/00022470.1971.10469588. eprint: <https://doi.org/10.1080/00022470.1971.10469588>.
- Van Grieken, R. E. y Markowicz, A. A. (2001). *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Second edition. Practical Spectroscopy. CRC Press. ISBN: 978-0-8247-0600-5.
- Viana, M., Rivas, I., Querol, X., Alastuey, A., Sunyer, J., Pedrerol, M. Álvarez, Bouso, L. y Sioutas, C. (2014). "Indoor/outdoor relationships and mass closure of quasi-ultrafine, accumulation and coarse particles in Barcelona schools". En: *Atmospheric Chemistry and Physics* 14.9, págs. 4459-4472. DOI: 10.5194/acp-14-4459-2014.
- Viana, M., Rivas, I., Querol, X., Alastuey, A., Pedrerol, M. Álvarez, Bouso, L., Sioutas, C. y Sunyer, J. (2015). "Partitioning of trace elements and metals between quasi-ultrafine, accumulation and coarse aerosols in indoor and outdoor air in schools". En: *Atmospheric Environment* 106, págs. 392-401. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.07.027.
- Özsoy, T. y Örnektekin, S. (2009). "Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean". En: *Atmospheric Research* 94.2, págs. 203-219. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2009.05.017.

Conclusiones y perspectivas



Desierto de Gibson, Australia. Foto: ESA

” *I'm doing science and I'm still alive.*

— GLaDOS

En esta tesis se estudiaron los aerosoles atmosféricos que afectan a la región central de Argentina, con foco en la ciudad de Córdoba. El estudio se enfocó desde dos perspectivas diferenciadas. En la primera de ellas se realizó una caracterización de los aerosoles a nivel sudamericano, para analizar el contexto a gran escala, mediante el análisis y mejora de las mediciones de propiedades ópticas de aerosoles. En segundo lugar, se realizó un análisis específico del material particulado ambiente en la ciudad de Córdoba, mediante su recolección, análisis químico, y asignación de fuentes.

8.1 Conclusiones generales

8.1.1 Aerosoles en Sudamérica

La primera aproximación al análisis de aerosoles en Sudamérica se realizó mediante la caracterización e interpretación del paso óptico de los aerosoles (AOD) en estaciones que miden propiedades ópticas desde sitios terrestres (estaciones AERONET). Además, se colocaron las mediciones de AOD del instrumento satelital MODIS, de forma que sus mediciones y las de AERONET coincidieran espacio-temporalmente, permitiendo evaluar el desempeño de MODIS mediante la comparación de los datos medidos por AERONET. Se analizó la variabilidad anual y magnitud del AOD en nueve sitios de Sudamérica, caracterizándolos de acuerdo a estos datos. Las estaciones AERONET analizadas se ubican en las ciudades de Arica, Santa Cruz de la Sierra, Buenos Aires, Córdoba, Alta Floresta, Campo Grande, Rio Branco, Cuiabá, y São Paulo.

Las estaciones de Santa Cruz de la Sierra, Alta Floresta, Campo Grande, Rio Branco, Cuiabá, y São Paulo presentaron una variabilidad anual caracterizada por la influencia de las emisiones de incendios que se producen en el Amazonas durante septiembre, principalmente intencionales para expandir la zona de cultivo. La influencia de estas emisiones pudo observarse en un incremento notable en los valores de AOD, incremento que disminuye en magnitud al aumentar la distancia

de la estación respecto al Amazonas. Exceptuando São Paulo, todas las estaciones presentaron valores bajos de AOD durante el resto del año, señalando que no existe otra fuente importante de aerosoles que emita en forma repetida a lo largo de los años. São Paulo, sin embargo, presentó valores relativamente altos de AOD durante el resto del año, indicando que las emisiones propias de la ciudad se mantienen relativamente constantes, marcando una línea de base de contaminación del aire independiente de las fuentes ocasionales.

Las estaciones restantes, Arica, Buenos Aires, y Córdoba, no presentaron un patrón de variabilidad anual común. En Arica se observaron valores de AOD relativamente constantes a lo largo del año, influenciados principalmente por aerosoles provenientes del desierto de Atacama. En Buenos Aires los niveles de AOD fueron bajos para tratarse de una mega ciudad, lo cual refleja la rápida dilución de contaminantes existente en la ciudad debida a los vientos provenientes del Río de la Plata. Finalmente, la estación de Córdoba se encuentra ubicada en un área rural a 20 km de la ciudad, por lo que el AOD no refleja la contaminación local asociada a las emisiones urbanas. En este caso el AOD es bajo durante el año, con un incremento entre agosto y octubre asociado también a emisiones de incendios locales y regionales.

Se analizó el desempeño de las mediciones satelitales mediante su comparación con las de AERONET. Las mediciones satelitales resultan de particular interés porque carecen de restricciones geográficas, lo cual las hace sumamente útiles al analizar un área geográfica. En este caso se evaluaron las mediciones del instrumento satelital MODIS, que se encuentra a bordo de los satélites Terra y Aqua. En Sudamérica se observó una tendencia común en los distintos sitios examinados, en la que MODIS subestima los valores de AOD bajos, característicos de zonas rurales, y sobreestima fuertemente los valores altos asociados a emisiones de incendios. La subestimación de los valores bajos conduce a que, en algunas estaciones, lleguen a informarse promedios mensuales negativos de AOD, sin sentido físico. Por otro lado, la sobreestimación de valores altos es exagerada, llegando a duplicar en algunos casos el valor de referencia medido por AERONET. Lo grave de estas desviaciones es que al hacer el análisis de los AOD medidos en Sudamérica, las mediciones de MODIS en condiciones de quema de biomasa son tan altas, y alejadas de la distribución encontrada normalmente en el AOD, que son descartadas como datos anómalos, perdiendo información acerca de condiciones de gran contaminación atmosférica. Hubo algunos sitios de Sudamérica donde estas tendencias no se cumplieron. Entre ellos, en Buenos Aires la sobreestimación de valores fue sistemática e independiente del valor de AOD medido, debido a dificultades del algoritmo de MODIS para diferenciar los píxeles de tierra y agua.

Dada la utilidad de las mediciones satelitales, y la escasa cobertura de estaciones AERONET en Sudamérica, resultó de interés desarrollar algún tipo de metodología que permitiera obtener mediciones satelitales más confiables y representativas de la realidad, como parte del objetivo de desarrollo de herramientas computacionales

que permitan mejorar y aprovechar en mayor medida las mediciones existentes. Se trabajó entonces con algoritmos de inteligencia artificial, entrenando Redes Neuronales Artificiales y Máquinas de Vectores de Soporte en cada estación analizada, buscando que dichos algoritmos aprendieran de la relación entre el AOD medido por MODIS y el medido por AERONET, corrigiendo de esta forma las mediciones del instrumento satelital. El diseño de la metodología propuesta se realizó buscando simplicidad y requerimientos bajos de uso, para no añadir restricciones adicionales que afecten la disponibilidad de datos. Por lo tanto, las variables adicionales al AOD incluidas en el aprendizaje del algoritmo fueron variables meteorológicas, medidas en aeropuertos cercanos a las estaciones AERONET. Las variables probadas fueron temperatura, humedad, dirección y velocidad de viento, y una variable representativa del día del año.

El conjunto de variables de entrada y algoritmo con los que se obtuvieron los mejores resultados se nombran como “modelo”, y se desarrolló uno específico para cada estación y satélite. Las variables meteorológicas probadas fueron requeridas en forma variada por los distintos modelos, sin distinguirse que alguna de ellas fuera más importante que otra, genéricamente. El día del año fue requerido por la mayoría de los modelos, señalando su utilización como herramienta representativa de condiciones que se repiten en patrones anuales. Los resultados obtenidos con los algoritmos probados fueron semejantes, sin destacarse particularmente ninguno de los dos. Los modelos fueron capaces de mejorar el AOD medido por MODIS en varios aspectos, siendo el más notable el incremento de datos que se encontraron dentro del error permitido luego de la corrección. La corrección de los valores pudo apreciarse también en la ausencia de valores negativos, el cambio en las series temporales de los puntos individuales, y la mejora en las mediciones bajo condiciones de quema de biomasa.

Salvo algunos sitios en los que se consideró que la mejora no fue lo suficientemente buena para justificar la implementación del modelo, o las condiciones de desempeño de MODIS o contaminación fueron muy locales, la implementación de los modelos condujo a valores mucho mejores, más cercanos a la realidad, que los datos originales. Por ello, se consideró que en el caso de poder expandirse el área donde pueden ser aplicados, se constituiría una herramienta muy valiosa para obtener datos confiables de AOD en distintos sitios de Sudamérica, escapando a la limitación de las mediciones puntuales. Con ese fin, se eligieron los modelos que produjeron las mejoras más significativas, y que se consideraron capaces de corregir el AOD bajo condiciones más genéricas, y se los validó en las estaciones restantes de Sudamérica. La intención con esta validación fue construir una red de puntos, validados con datos reales, donde la implementación de un dado modelo fuera útil para corregir los valores de MODIS, y diferenciar aquellas condiciones donde no lo fuera, definiendo entonces un área de aplicabilidad para cada modelo.

Los modelos elegidos para construir sus áreas de aplicabilidad fueron los entrenados en Santa Cruz de la Sierra, Córdoba, Alta Floresta, Campo Grande, Rio Branco, y Cuiabá. Cada uno de ellos fue implementado en todas las estaciones AERONET de Sudamérica que habían sido elegidas originalmente, exceptuando aquella donde fueron entrenados, obteniéndose de esta forma la caracterización de sitios donde la implementación fue capaz de corregir las mediciones de MODIS. Un caso particular fue el de los modelos entrenados con los datos de Córdoba, que fueron capaces de corregir el AOD en estaciones tan distantes como las ubicadas en las cercanías del Amazonas. Al analizar las causas de este desempeño se llegó a la conclusión de que la capacidad de un dado modelo para corregir los datos en un dado sitio se encontró fuertemente asociada a los parámetros descriptivos históricos del AOD medido por MODIS, que reflejan su tendencia a subestimar o sobreestimar los valores reales. Estas tendencias se vieron representadas en los valores de desviación estándar y percentil 75 de las mediciones históricas de MODIS en un dado punto. Entonces, se definió de esta forma que los datos de MODIS son capaces de ser corregidos por un dado modelo en una dada ubicación si la desviación estándar y percentil 75 en el sitio donde fue entrenado el modelo y el sitio donde quiere implementarse no difieren en más de 0,075 y 0,1, respectivamente.

Una vez definido el criterio, el siguiente paso para construir las áreas de aplicabilidad de cada modelo fue evaluar si la condición se cumplía en cada coordenada de Sudamérica. De esta forma, se definieron las áreas donde cada modelo es capaz de mejorar las mediciones de MODIS, obteniéndose que, en suma, los modelos pueden ser implementados para obtener mejores resultados en un 68 %-78 % de Sudamérica. La validez de las áreas de aplicabilidad propuestas fue evaluada adicionalmente mediante el análisis de los resultados obtenidos en regiones donde existe superposición de áreas de distintos modelos, con estaciones no utilizadas previamente, y se asoció su forma a la cobertura de vegetación existente en las distintas regiones del continente. Esta asociación con la cobertura de vegetación puede deberse tanto a una fuerte influencia en la carga de aerosoles a grandes escalas, como su efecto en las imágenes que toma el satélite, a partir de las cuales se calcula el AOD.

Se analizó además como cambió el mapa de AOD al implementar los modelos en sus áreas de aplicabilidad correspondientes. En comparación con los datos originales, pudieron observarse nuevamente las tendencias de subestimación y sobreestimación de MODIS encontradas en las estaciones puntuales, pero ahora identificables en las distintas regiones del continente en las diferentes épocas del año. Por otro lado, mediante el histograma de los valores originales, y luego de ser corregidos con los modelos, pudo observarse que las mediciones de MODIS presentaban su moda principal en valores negativos, con una moda secundaria alrededor de 0,04. En cambio, luego de la corrección, la distribución de los valores cambió para presentar una moda única ubicada alrededor de 0,09, más del doble de la moda de MODIS.

Estas diferencias encontradas y su corrección a grandes escalas resultan de interés en perspectivas de trabajo a futuro, ya que muchos modelos climáticos y de transferencia radiativa dependen fuertemente de los valores de AOD para obtener resultados confiables. Por lo tanto, requieren datos consistentes con las condiciones reales para proponer escenarios en el contexto de cambio climático, dado que incluso pequeñas variaciones en el AOD pueden llevar a cambios en las variables calculadas. Por ejemplo, los cambios en los valores de AOD producidos luego de la publicación de la colección 5 de MODIS llevaron a valores más débiles en el forzamiento radiativo de los aerosoles calculado con la colección 4, pasando de $-0,8$ a $-0,65 \text{ Wm}^{-2}$ (Myhre, 2009), Weihs *et al.*, (2008) reportaron que un incremento en el AOD de 0,1 (medido a 368 nm) produjo un incremento en el índice UV de aproximadamente 2,5 %, y Kim *et al.*, (2013) mostraron que un incremento del 1 % en el AOD lleva a una disminución de $(0,29 \pm 0,06) \%$ en la irradiancia ultravioleta eritémica en superficie.

Los resultados y conclusiones de la primera parte de la tesis fueron publicados en Lanzaco *et al.*, (2016) y Lanzaco *et al.*, (2017b).

8.1.2 Aerosoles en Córdoba

El abordaje al análisis de aerosoles en el contexto local y regional de la ciudad de Córdoba se realizó mediante dos campañas de muestreo de aerosoles en paralelo, aunque no simultáneamente. En una de ellas se tomaron muestras de material particulado menor a $2,5 \mu\text{m}$ (PM2.5) durante 24 h, con una frecuencia semanal. En la otra, se recolectó material particulado menor a $10 \mu\text{m}$ (PM10) durante 6 h, diferenciado en cinco fracciones de tamaño y con una frecuencia de dos veces por semana. Ambas campañas fueron realizadas entre agosto y noviembre de 2014 y 2015, con algunas medidas adicionales de PM2.5 en 2016.

Las muestras de PM2.5 fueron analizadas mediante diversas técnicas analíticas para obtener las concentraciones de elementos mayoritarios, traza, carbono orgánico y elemental, y iones inorgánicos solubles en agua (NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-). Entre las sustancias analizadas, el carbono y iones inorgánicos fueron cuantificados por primera vez en los aerosoles de la ciudad.

Los niveles ambiente de PM2.5 fueron mayores al límite máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en un 67 % de los días en los que se tomaron muestras, señalando que el problema de la contaminación atmosférica en la ciudad es grave, y debería ser monitoreado regularmente. En relación a campañas anteriores de medición, los niveles de PM2.5 descendieron ligeramente, pero eso se asoció a un cambio en las condiciones meteorológicas (las campañas fueron realizadas en períodos opuestos de la oscilación El Niño), y no a una disminución de las emisiones locales. Respecto a los resultados de la composición química obtenidos

en la campaña anterior, se observó una disminución en la concentración de los elementos de origen mineral y un aumento en la concentración de metales traza. Este cambio en la composición se asoció también a las condiciones meteorológicas, ya que El Niño condujo a mayor cantidad de días con lluvia, asociándose a una menor resuspensión de polvo mineral, y a un cambio en el patrón de vientos que llega a la ciudad, transportando en mayor medida las emisiones de la zona industrial ubicada al sur de la misma.

El análisis de la concentración de carbono permitió concluir que, durante esta campaña, el carbono fue el componente mayoritario de la masa de PM_{2.5} (alrededor de un 30%). De acuerdo a las relaciones entre carbono orgánico y elemental, relación con la concentración de potasio, y análisis de trayectorias de masas de aire, pudo concluirse que la mayor parte del carbono provino de emisiones recientes de combustión, principalmente de tráfico. Sin embargo, en ciertos días particulares se transportaron emisiones de incendios desde el extremo noreste del país, y en el transcurso de ese transporte los aerosoles de carbono sufrieron procesos secundarios de transformación, llegando a la ciudad aerosoles de carbono envejecido. Estos episodios fueron los responsables de niveles extremos de PM_{2.5}, llegando a alcanzar valores hasta seis veces mayores al máximo recomendado por la OMS.

Se aplicó un Análisis de Componentes Principales (PCA) a especies químicas seleccionadas buscando inferir las fuentes que afectaron al PM_{2.5}. La combustión y procesos de emisión asociados a tráfico fue el factor que explicó la mayor proporción de la varianza, y se asoció también como el componente de más de la mitad de la masa de PM_{2.5}. Las demás fuentes identificadas fueron sal de transporte de medio alcance, fracción mineral y polvo urbano, aerosoles secundarios inorgánicos, y emisiones industriales.

Las fracciones de PM₁₀ se analizaron mediante SR-XRF, cuantificando 16 elementos. La masa total del material particulado contenido en cada una de las fracciones no pudo determinarse debido a que la cantidad acumulada es menor o demasiado cercana a la sensibilidad de la balanza, por lo que las conclusiones obtenidas a partir del análisis de estas muestras se basan exclusivamente en las concentraciones de los elementos determinados.

Las concentraciones de los elementos en las distintas fracciones se analizaron en un primer lugar mediante una comparación estadística de sus poblaciones, con el fin de determinar si los elementos se encontraban más concentrados, significativamente, en una fracción que en otra. Este análisis dio lugar a una clasificación de las distribuciones encontradas, al encontrarse que los elementos analizados se distribuyeron en dos conjuntos bien diferenciados. En uno de ellos se observó que algunos de los elementos se encontraron principalmente concentrados en la fracción cuasi ultrafina (o PM_{0.25}, material particulado menor a 0,25 μm), considerados como característicos de emisiones antropogénicas. El otro tipo de distribución observado fue de

tipo bimodal, con los elementos presentando dos máximos en su concentración, en los extremos grueso y fino de los tamaños de aerosoles recolectados. De acuerdo a la revisión de bibliografía y conocimiento del sitio se concluyó que este tipo de distribución caracteriza a aquellos elementos que se emiten por dos tipos de procesos diferentes, generalmente de tipos mecánico y de combustión. A su vez, los elementos que presentaron distribución bimodal se subdividieron en dos categorías para su análisis, según si la mayor contribución a su masa se encontrara en la fracción más gruesa o la más fina, lo cual indica si cual de los dos procesos generales (mecánicos o de combustión) es más importante para esos elementos.

De acuerdo a las distribuciones encontradas para los elementos, éstos se analizaron mediante PCA, reflejándose también en estos resultados la importancia creciente de los procesos de emisión mecánicos en las fracciones más gruesas, y la importancia creciente de los procesos de combustión a medida que disminuye el tamaño. El PCA permitió explorar la fuente predominante de los elementos bimodales en la fracción entre 1 y 2,5 μm , la cual es la principal contribuyente a la masa del PM_{2.5}. Esta fracción recibe emisiones de procesos mecánicos y de combustión en una medida semejante, y no ocurre como en las fracciones gruesa y cuasi ultrafina, donde existe una contribución predominante. Se encontró que todos los elementos bimodales con máximo en la fracción gruesa se asociaron en un mismo factor, identificado como polvo mineral, siendo por lo tanto la contribución principal a la masa de PM_{2.5}. Por otro lado, los elementos bimodales con máximo en el PM_{0.25} se diferenciaron, encontrando que el Si proviene de las mismas fuentes que en la fracción gruesa, mientras que de Cu y Zn parecen compartir fuente de emisión de tipo combustión en el PM_{2.5}, asociada con las partículas cuasi ultrafinas.

Las dos campañas de medición no fueron comparables directamente, tanto por las diferentes fracciones de tamaño recolectadas, falta de simultaneidad en las medidas, y diferentes técnicas analíticas utilizadas para determinar la composición química. Sin embargo, los resultados de ambas se complementaron, permitiendo concluir que durante 2014 y 2015 el factor determinante para el cambio en la composición química respecto a años anteriores fue la meteorología, aunque no afectó de manera sustancial a la concentración total ambiente. Se determinó la importancia determinante del carbono en los niveles de PM_{2.5}, y gracias a los PCA y análisis de distribución de las fracciones, pudieron definirse cuáles fueron los procesos determinantes que contribuyen principalmente a la concentración de ciertos elementos en el PM_{2.5}. Se caracterizó la distribución de los elementos en las distintas fracciones de tamaño de los aerosoles, permitiendo inferir sus fuentes, y señalar en qué fracciones se encuentra la mayor contribución a la masa del elemento.

Los resultados de la campaña de medición de PM_{2.5} fueron presentados en Lanzaco *et al.*, (2017a), y el artículo que presenta el análisis de las fracciones de PM₁₀ se encuentra en proceso de revisión.

8.1.3 Relación entre los procesos a distintas escalas

En resumen, los procesos a escala continental no parecieron afectar notablemente la carga de aerosoles y su variabilidad en la región central de Argentina y la ciudad de Córdoba. El principal factor que regula la cantidad de aerosoles en una escala continental son las emisiones de incendios en las cercanías del Amazonas, las cuales no se transportan normalmente hacia la región central de Argentina. Sí se observó transporte desde la zona noreste del país y sur de Brasil, conduciendo a concentraciones anormalmente altas en el PM_{2.5} en la ciudad. Los procesos restantes que afectan los niveles de aerosoles ambiente son principalmente de carácter local, con un componente predominante de emisiones antropogénicas, mayoritariamente por parte del tráfico rodado y de industrias. Existen procesos de transporte de medio alcance que llevan a la ciudad emisiones de incendios en las sierras cercanas a la ciudad, o emisiones de sal o polvo mineral de otras zonas de la provincia. Los incendios en las sierras cercanas se producen de forma regular en determinada época del año, mientras que no se cuenta con información suficiente para determinar si existe o no cierta estacionalidad para el transporte de tormentas de sal o polvo mineral a medio alcance.

8.2 Perspectivas

Al contar con un mapa de AOD con buena resolución espacial y mejor precisión que los datos originales, se podría trabajar con HYSPLIT para correlacionar las trayectorias de las masas de aire con los valores de AOD de los sitios por donde pasan, y analizar de esta forma las coordenadas donde se levanta el material particulado que llega a un sitio de interés, medido en campañas de recolección de aerosoles. De esta forma podría llegarse a un análisis preciso de las distintas fuentes que afectan al sitio de interés, mediante la interacción de mediciones locales, satelitales, y análisis de trayectorias. El problema principal que se presenta para llevar a cabo esta metodología es la baja resolución de los campos meteorológicos que utiliza HYSPLIT en Sudamérica, que conlleva a una baja resolución espacial en las trayectorias. Sería sumamente útil llevar a cabo un proceso de reducción de escala para estos campos meteorológicos, lo cual permitiría analizar con mayor precisión los efectos de trayectorias y emisiones de carácter local y regional, como es el caso de las emisiones que afectan a Córdoba. Esto permitiría identificar patrones de variación estacional en las fuentes, lo cual sería una herramienta sumamente útil para tomar decisiones de mitigación.

La metodología desarrollada puede ser aplicada a otras regiones del mundo, pudiendo resultar particularmente útiles en zonas donde los aerosoles se encuentran pobremente caracterizados, como África, Asia y Australia (Shi *et al.*, 2011). Sus requerimientos computacionales son mínimos, así como las variables de entrada

necesarias para su funcionamiento, las cuales son las mediciones de AOD realizadas por MODIS (AOD_M), en conjunto con variables meteorológicas.

Además de ser factible su implementación en otros sitios del mundo para mejorar AOD_M, y debido a que las áreas de aplicabilidad se encuentran definidas únicamente en función de dicho parámetro, se pueden desarrollar metodologías similares para relacionarlo con otras variables, e implementarlas en las áreas ya definidas. Una de las variables que resultan de interés para relacionarse con el AOD_M es el material particulado, ya sea PM10 o PM2.5 (ej. Luo *et al.*, 2015).

Como un ejemplo de su utilización en relación a otras variables, la metodología fue modificada para obtener valores de AOD a 340 nm, a partir de datos satelitales a 550 nm. El AOD a 340 nm es utilizado, por ejemplo, para calcular el forzamiento radiativo de los aerosoles, un parámetro que cuantifica en qué medida una dada sustancia enfría o calienta la atmósfera. A dicha longitud de onda, el AOD no es informado por ningún sensor satelital, y los sitios que no cuentan con estaciones AERONET o equipos propios que lo midan no tienen disponible este dato. Este fue el caso de Córdoba, donde la estación AERONET correspondiente dejó de funcionar en 2010. Mediante la metodología presentada en esta tesis, se obtuvo el AOD a 340 nm y se utilizó para calcular el forzamiento radiativo de los aerosoles en la ciudad. Los resultados obtenidos utilizando, independientemente, las mediciones de AERONET o de MODIS modificadas fueron concordantes, demostrando la validez de la metodología. La utilización del AOD a 340 nm obtenido mediante esta metodología, y su validación, fue presentada por Palancar *et al.*, (2016). Por lo tanto, estos resultados habilitan la posibilidad de calcular el forzamiento radiativo de los aerosoles en todas las coordenadas ubicadas dentro de un área de aplicabilidad.

8.3 Listado de publicaciones realizadas

Lanzaco, B. L., Olcese, L. E., Palancar, G. G. y Toselli, B. M. (2016). "A Method to Improve MODIS AOD Values: Application to South America". En: *Aerosol and Air Quality Research* 16.6, págs. 1509-1522. ISSN: 16808584, 20711409. DOI: 10.4209/aaqr.2015.05.0375.

Lanzaco, B. L., Olcese, L. E., Querol, X. y Toselli, B. M. (2017a). "Analysis of PM2.5 in Córdoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation". En: *Atmospheric Environment* 171. Supplement C, págs. 49-58. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.10.001.

Lanzaco, B., Olcese, L., Palancar, G. y Toselli, B. (2017b). "An improved aerosol optical depth map based on machine-learning and modis data: Development and application in South America". En: *Aerosol and Air Quality Research* 17.6, págs. 1523-1536. DOI: 10.4209/aaqr.2016.11.0484.

Palancar, G. G., Olcese, L. E., Lanzaco, B. L., Achad, M., López, M. L. y Toselli, B. M. (2016). “Aerosol radiative forcing efficiency in the UV-B region over central Argentina”. En: *Atmospheric Research* 176–177, págs. 1-9. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.02.016.

8.4 Bibliografía

Kim, J., Cho, H.-K., Mok, J., Yoo, H. D. y Cho, N. (2013). “Effects of ozone and aerosol on surface UV radiation variability”. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 119, págs. 46-51. ISSN: 1011-1344. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2012.11.007.

Luo, N., Wong, M. S., Zhao, W., Yan, X. y Xiao, F. (2015). “Improved aerosol retrieval algorithm using Landsat images and its application for PM10 monitoring over urban areas”. En: *Atmospheric Research* 153, págs. 264-275. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2014.08.012.

Myhre, G. (2009). “Consistency Between Satellite-Derived and Modeled Estimates of the Direct Aerosol Effect”. en. En: *Science* 325.5937, págs. 187-190. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1174461.

Shi, Y., Zhang, J., Reid, J. S., Hyer, E. J., Eck, T. F., Holben, B. N. y Kahn, R. A. (2011). “A critical examination of spatial biases between MODIS and MISR aerosol products – application for potential AERONET deployment”. En: *Atmospheric Measurement Techniques* 4.12, págs. 2823-2836. ISSN: 1867-8548. DOI: 10.5194/amt-4-2823-2011.

Weihs, P., Blumthaler, M., Rieder, H. E., Kreuter, A., Simic, S., Laube, W., Schmalwieser, A. W., Wagner, J. E. y Tanskanen, A. (2008). “Measurements of UV irradiance within the area of one satellite pixel”. En: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.18, págs. 5615-5626. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-8-5615-2008.