

Universidad Nacional de Córdoba



Facultad de Ciencias Químicas



Departamento de Físicoquímica  
Grupo de Calidad de Aire y Radiación

Tesis Doctoral

Cálculo de coeficientes de fotodisociación en atmósferas reales:  
efecto de nubes y aerosoles.

Guido Rafael Conto Echeverría

Director Gustavo G. Palancar

2022



Este trabajo de tesis fue realizado en el Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Prof. Dr. Gustavo G. Palancar, y se presenta a consideración para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Gustavo G. Palancar  
Inv. Adjunto de CONICET  
Prof. Adjunto  
Depto. de Fisicoquímica  
Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) - Universidad Nacional de Córdoba (UNC)  
Director

Dra. Beatriz M. Toselli  
Inv. Principal de CONICET.  
Prof. Emérita UNC  
Depto. de Fisicoquímica  
FCQ-UNC

Dra. María T Baumgartner  
Inv. Independiente de CONICET  
Prof. Titular UNC  
Depto. de Qca. Orgánica  
FCQ – UNC.

Dr. Luis Reinaudi  
Inv. Adjunto de CONICET  
Prof. Asociado  
Depto. de Qca. Teórica y  
Computacional. FCQ-UNC.

Miembros de comisión

Dr. Salvador E. Puliafito  
Inv. Independiente de CONICET  
Prof. Titular  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina.  
Evaluador Externo



# Agradecimientos

Una decisión importante, un gran paso que demarca un antes y un después en la vida misma. Gracias a Dios por acompañarme en cada paso de los últimos 6 años... Cada paso hoy me permite llegar a la finalización de una tesis doctoral, la cual es un cúmulo de muchas experiencias académicas y sociales enriquecedoras. Por lo anterior, quiero mostrar mis agradecimientos a todos los actores pasivos o activos que de alguna manera u otra (en diferentes escalas) han hecho parte de este largo recorrido, espero no falte ninguno.

A Argentina, país que me acogió con cariño especial, presentándome personas amables, una cultura arrolladora, una culinaria que día a día se ha integrado conmigo, sin mencionar los asados, las empanadas, el choripán, los lomititos, entre otras ricas comidas con sabores a cumbia y quarteto. Sin duda alguna un país acogedor, que con su esencia hizo que estar lejos de la familia fuese un poco más fácil. Además, es un país que a diario te enseña muchísimas cosas, que sin duda, seguiré aplicando en cualquier lugar donde este.

A FONCyT, ANPCyT y CONICET por brindarme el financiamiento necesario para lograr el desarrollo de esta tesis doctoral, con la cual se aporta al desarrollo en ciencia e investigación local. Además, de brindarme el apoyo necesario para mi supervivencia en este maravilloso país, que lo he adoptado como mío. Agradezco, especialmente a CONICET por tomar las medidas necesarias para que se siguiera haciendo ciencia en la crisis generada por la pandemia del SARS-CoV-2. A la UNC y Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por brindarme educación integral y de calidad. Agradezco a NCAR por la oportunidad brindada que aportó a la finalización de mi tesis.

A mi abuela Rina Angela, que desde el cielo me da la sabiduría y fortaleza que necesito en el día a día, porque las personas solo mueren cuando se dejan de pensar, por eso eres eterna para mí. A mi mamá (Análida Echeverría) y hermana (Sandra Conto), quienes son piezas fundamentales en mi vida, que con sus innumerables palabras y consejos me han acompañado día a día hasta hoy. Agradezco su paciencia y la confianza depositada en mí, que incluso en la distancia han sido mi compañía diaria y siento su calidez a través del espacio-tiempo. A mi hermana, le agradezco porque a diario me enseña y es mi admiración, ella es lucha, es pasión, es dedicación. A mi mamá, mujer luchadora que con su ejemplo me ha enseñado tantas cosas. Hoy he alcanzado este logro gracias a ella, estoy infinitamente agradecido por cada palabra y la formación en valores y principios. A mi papá (Guido Conto), que me ha apoyado con sus consejos y palabras cuando hace falta. A David por ser compañía y apoyo para mi hermana y acompañar a mamá en mi ausencia física. A Betty, Jorge, Karla, Kelvin y Jairo, quienes con su cariño y tiempo me han llenado de lindos momentos y mucha alegría. Agradezco a mi familia putativa que siempre me han acompañado no importa la circunstancia (Ivan (padre e hijo),

Yoliii, Belkiña, Flojime, Naldo y descendencia). A esas personas nuevas que llegan y que con su carisma y alegría siempre contagian, me refiero al Sr. Nelson. Indudablemente hay muchas más personas de mi familia por las cuales quiero agradecer María V (por la alegría que me transmite con su actitud y consejos), Karla, Daniela, Denis, Willian, Rina Beatriz, Dayi, Cristian, Tory. A mis tías, primos y otros familiares que han estado a mi lado con sus palabras y apoyo. No me alcanzarían las hojas para agradecer a cada miembro que considero de mi familia.

A mi grupo de trabajo que desde el momento que aterrice del avión por primera vez a Córdoba, siempre estuvieron a disposición y con una buena actitud para expresar las cosas. A Betty (La Profe), Luis, Ger, Laura, Betha y Pamela, que siempre estuvieron prestos a ayudar y aportar ideas para lograr los objetivos de investigación.

A Betha por sus palabras y consejos siempre acertados, porque me mostro lo mejor del doctorado, fue la mejor compañera de oficina que pude tener (aunque duro poco), en ese tiempo fuiste amiga y fuiste consejera, gracias por los mates, los afters, las caminatas, los maratones (por cierto, te los llevaste a España), gracias por cada momento compartido, acá tienes un amigo con el que puedes contar.

Un agradecimiento especial a La Profe, porque con sus palabras, consejos y dedicación me ayudo a ser mejor, no solo en Ciencia, sino en el trato cordial con los demás. Gracias por su buena predisposición para hacer juntadas de grupo, tablas de quesos y fiambres, por tener razones para brindar con una buena copa de vino, o porque no, una de champagne. Me siento afortunado de ser su becario aprendí mucho con cada conversación y cada charla.

Un agradecimiento especial a Ger, mi jefe, quien se aventuró en una temática nueva y diferente a la habitual, y me demostró, que se pueden alcanzar los objetivos con mucho esfuerzo y dedicación. Gracias por cada charla, por cada intercambio de ideas, por bancarme cuando no entendía o cuando hacía cosas equivocadas para tratar de llegar a resultados diferentes. Gracias porque he aprendido mucho en estos últimos 5 años, ha sido un largo tiempo de aprendizaje (entre algunos dichos raros y hasta la huerta para principiantes) y de mucho crecimiento personal. Gracias por creer en que si podía. Lo logramos.

Agradezco a mi comisión evaluadora formada por la Dra. Beatriz Toselli, la Dra. Teresa Baumgarten, el Dr. Luis Reinaudi y el Dr. Salvador Enrique Puliafito (en calidad de evaluador externo). A todos ellos muchas gracias por el tiempo y dedicación en la lectura de la tesis. Además, agradezco especialmente al Dr. Rafael Fernández y Ana López por el aporte desde Mendoza que me ayudó mucho en el proceso final. Agradezco a el Dr. Sasha Madronich y la Dra. Alma Hodzic, por abrirme las puertas del NCAR y brindarme el apoyo necesario para alcanzar el objetivo de este trabajo.

Agradezco a Wil, Dary, Viví, Jessi, Karen, Eli, Andrés, Rafa, Alejo, Didier el “grupo de los colombianos”, que encontré en Córdoba a mi llegada, desde entonces me acogieron como su familia y nunca me han hecho sentir solo, a pesar de merecerlo en algunos momentos. Me hacen sentir como en casa y han aportado a mi crecimiento personal en esas largas

conversaciones e intercambio de ideas, que fueron esenciales para sobrevivir a los momentos más difíciles del desarrollo de la tesis. A cada uno muchas gracias, por aportar desde distintos ángulos a lo que soy hoy en día. A Caro, una gran amiga que con sus palabras me hizo entrar en razón en muchos momentos y a la vez siempre me impulsó. A Fede y María, los compas, que son parte de esta gran familia de colombianos en Córdoba. A Genesys, Andrea, Michael, Vianni, Jhan, Pablo, Benja, Betha, Vico, Fer, mis colegas del instituto (unos que van a la mitad, otros que ya terminaron). Gracias a ellos porque hicieron que mi día a día fuese mejor.

A Jessica, Karilin y Karol, mis amigas de la Universidad y de la vida. Que con sus palabras y vivencias fuimos construyendo muchas de las decisiones que estamos transitando. Pasamos por tantas cosas para alcanzar ser químicos, y gracias a ese logro que nos unió hoy podemos seguir construyendo nuestros sueños de la época universitaria.

A Ivan, Pol, el Dogor, Hector, Alex el “grupo de la vieja guardia” que son esos amigos de la infancia que por más que pase el tiempo siempre están con la mejor actitud, a ellos los llevo en el corazón. A Betha, Flor, Benja, Vico, Diego el “grupo del comedor” cuando salíamos a almorzar, en este tiempo entendí muchas cosas del doctorado y pude aprender del after y otras jodas. A Fede, Khalil, Sylvan, Gonza, Jon Marc, Adrien, Alex, el “grupo de los franceses” con los que pase grandes momentos, un mundial e innumerables asados. A Fede que surgió una linda amistad de este grupo, que sin duda trascenderá en el tiempo. A Khalil, que con su actitud y consejos me brindo una buena amistad y un lugar el Rennes, Francia. A Byron, Jessica, Kai, Romi, Vicky, el “grupo de extranjeros”, con los cuales compartí lindos momentos y viajes. Agradezco a esas personas que aparecen en la vida y lo hacen sentir especial Mariela, Inain, La Señó Amparo, el profe Bladi personas increíbles que enseñan con sus acciones.

Agradezco a mi comunidad de la parroquia Cristo Redentor, al párroco Alejandro Nicola por incluirme, a Lolo, Lucho, Nelly, Moni y todos los demás miembros que me han acogido con un cariño especial, haciéndome sentir parte de una linda familia. Gracias por bancarme y por enseñarme tantas cosas desde lo personal hasta clases de manejo, gracias por eso ¡Lucho!

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a esa persona que sin pensarlo iniciamos un mismo plan (que inicio en junio de 2016) y construimos una hermosa amistad llena de muchos momentos, consejos, comidas y muchas idas al centro. Karen Eugenia, sin saber caminábamos por diferentes senderos hasta que la vida en sus vueltas nos colocó en el mismo camino y dirección. Hoy caminamos juntos y agradezco el tiempo, la dedicación, los lindos momentos vividos, los viajes, el aguante en momentos pandémicos y el impulso que recibo a diario, gracias por querer que sea mejor, gracias por llenarme de tanta luz, gracias por estar siempre. Gracias porque haces que pensar en el mañana sea lindo.

A todos aquellos que no mencione, sepan que aprecio el tiempo compartido y los momentos vividos, mi intención no era olvidarlos, solo que recordar cada minuto de los últimos 3.153.600 minutos no es una tarea muy sencilla, a todos gracias.

*“El futuro está en las manos de los que aun cayéndose se levanten para continuar dando lo mejor de sí”.*





*A Dios*

*A Análida y Sandra*

*Mi familia*

*“La educación es la llave maestra  
que abre la puerta del saber”.*



# Resumen

En esta tesis se aborda el cálculo de los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ) en atmósferas reales, es decir, incluyendo el efecto de nubes y aerosoles. El coeficiente de fotodisociación está definido como la integral del producto de flujo actínico ( $F$ ), la sección eficaz de absorción ( $\sigma$ ) y el rendimiento cuántico ( $\phi$ ) de la molécula de estudio. Los valores de  $J$  son un componente crítico de los modelos de química-transporte usados para estudiar no sólo problemas ambientales específicos como el smog fotoquímico, los oxidantes regionales, la precipitación ácida y las interacciones química-clima sino también diferentes procesos atmosféricos a nivel regional y global.

Los cálculos de  $J$  se llevaron a cabo usando los modelos TUV (*Tropospheric Ultraviolet Visible*) y WRF-Chem (*Weather Research Forecasting with Chemistry*). El primero es un modelo local de transferencia radiativa. Éste permite realizar el cálculo de los valores de  $J$  bajo diferentes escenarios ideales, como por ejemplo incluyendo, o no, la presencia de nubes ni aerosoles. El segundo es un modelo regional de transporte químico que simula la meteorología acoplada junto con la química (on line). Éste permite realizar el cálculo de los valores de  $J$  considerando diferentes escenarios o condiciones realistas en la atmósfera, es decir incluyendo todos los procesos y variables que afectan los valores de  $J$  (emisiones, meteorología, nubes, aerosoles, contaminantes, etc.). Para ello, se implementó este modelo incluyendo emisiones biogénicas, antropogénicas y de incendios y se definió un dominio padre de 27 km de resolución sobre Argentina y dos dominios hijos, uno de 9 km sobre la provincia de Córdoba y otro de 3 km sobre Córdoba capital. Los resultados arrojados por el modelo con esta configuración se validaron frente a estaciones meteorológicas, estaciones de calidad de aire, mediciones propias de irradiancia y medidas de número de partículas en Córdoba capital, datos de aerosoles de la red AERONET y frente a observaciones satelitales de paso óptico con el instrumento MODIS. Se resalta la importancia de la constante validación del modelo frente a las observaciones directas o indirectas de distintas variables. Luego de la validación, se compararon los valores de  $J$  del modelo TUV (condiciones ideales) con los de WRF-Chem (condiciones reales) en Córdoba capital.

Adicionalmente, se realizaron mediciones del número de partículas y de irradiancia horizontal en superficie. Además de comparar sus valores con los obtenidos con el modelo WRF-Chem, las mediciones del número de partículas discriminadas por tamaño permitieron realizar una caracterización horaria, diaria, mensual, estacional e interanual del comportamiento de las partículas en Córdoba y su vinculación con la meteorología local. Por otro lado, las mediciones de irradiancia UV-B y total permitieron cuantificar las reducciones en la radiación debido a nubes y aerosoles y, en particular, cuantificar los aumentos generados en la radiación debido al efecto *broken clouds* causado por las nubes.



# Abstract

This thesis deals with the calculation of photodissociation coefficients ( $J$ ) in real atmospheres, i.e. including the effects of clouds and aerosols. The photodissociation coefficient is defined as the integral of product of the actinic flux ( $F$ ), the absorption cross section ( $\sigma$ ), and the quantum yield ( $\phi$ ) of the molecule object of this study.  $J$  values are a critical component of chemistry-transport models used to study not only specific environmental problems such as photochemical smog, regional oxidants, acid precipitation, and chemical-climate interactions, but also different atmospheric processes at regional and global scales.

The  $J$  value calculations were carried out using TUV (*Tropospheric Ultraviolet Visible*) and WRF-Chem (*Weather Research Forecasting with Chemistry*) models. The first is a widely validated local radiative transfer model. It allows calculations under different ideal scenarios, e.g. including, or not, the presence of clouds and/or aerosols. The second is a regional chemical transport model, which simulates meteorology along with chemistry (online). It allows realistic calculations, i.e., including all the processes and variables that affect the  $J$  values (emissions, meteorology, clouds, aerosols, pollutants, etc.). To do this, the model was implemented with a 27 km resolution parent domain over Argentina and two child domains, one with a 9 km resolution over the Córdoba province and the other with a 3 km resolution over Córdoba city. In all of the calculations, biogenic, anthropogenic, and fire emissions were included. The results were validated against meteorological stations, air quality stations, our own irradiance and particle number measurements in Córdoba city, aerosol data from the AERONET network and against satellite observations of optical depth with the MODIS instrument. The importance of the constant validation of the model against direct or indirect observations of different variables is highlighted. After the validation of these variables, the TUV  $J$  values (ideal conditions) were compared with the WRF-Chem model (realistic conditions) in Córdoba City.

In addition, particle number and horizontal irradiance (UV-B and total) measurements at the surface were carried out. Besides allowing a comparison against WRF-Chem model results, measurements of the particle number discriminated by size allowed us to make an hourly, daily, monthly, interannual and interseasonal characterization of the behavior of the particles in Córdoba, linking the results with the local meteorology. On the other hand, UV-B and total irradiance measurements made it possible to quantify the reductions in radiation due to clouds and aerosols and, particularly, to quantify the increases in the radiation due to the *broken clouds* effect caused generally by cumulus clouds.



# Índice general

Agradecimientos.....	v
Resumen .....	xi
Abstract .....	xiii
Abreviaturas .....	xix
Símbolos .....	xxi
Estructura de la Tesis.....	xxiii
1 Introducción y objetivos.....	1
1.1 La atmósfera terrestre .....	1
1.1.1 Estructura y composición .....	2
1.1.2 Características de la tropósfera.....	3
1.2 Procesos de fotodisociación en la tropósfera .....	4
1.3 Estudio de los coeficientes de fotodisociación.....	5
1.4 Enfoque experimental .....	6
1.4.1 Balance radiativo. Transferencia radiativa .....	6
1.4.2 Aerosoles atmosféricos .....	8
1.4.3 Nubes.....	10
1.5 Enfoque computacional.....	11
1.5.1 Modelos de transferencia radiativa .....	12
1.5.2 Modelos de transporte químico .....	12
1.6 Hipótesis de la Tesis.....	14
1.7 Objetivos .....	15
1.7.1 Objetivo General.....	15
1.7.2 Objetivos Específicos .....	16
1.8 Bibliografía .....	16
2 Herramientas experimentales y computacionales .....	23
2.1 Introducción y objetivos .....	23
2.2 Sitio de medición .....	25
2.3 Herramientas experimentales .....	26
2.3.1 Contador de partículas .....	26

2.3.2	Radiómetro YES TSP-700.....	27
2.3.3	Radiómetro YES UVB-1.....	28
2.4	Herramientas computacionales .....	29
2.4.1	Parametrización Kasten y Czeplak .....	30
2.4.2	Modelo TUV (Tropospheric Ultraviolet Visible) .....	31
2.4.3	Modelo Weather Research & Forecasting with Chemistry (WRF-Chem) .....	32
2.5	Conclusiones parciales .....	36
2.6	Bibliografía.....	37
3	Medición de material particulado discriminado por tamaños .....	43
3.1	Introducción y objetivos.....	43
3.2	Metodología .....	44
3.2.1	Medición del Material Particulado (MP).....	44
3.2.2	Impacto de la meteorología en el MP.....	46
3.2.3	Variación horaria .....	47
3.2.4	Variación diaria .....	47
3.2.5	Variación mensual, estacional e interanual .....	47
3.2.6	Conversión del número de partículas a concentración en masa.....	48
3.3	Resultados y discusión.....	49
3.3.1	Impacto de la meteorología sobre el MP.....	49
3.3.2	Variación horaria .....	52
3.3.3	Variación diaria .....	56
3.3.4	Comportamiento mensual, estacional e interanual del número de partículas .	60
3.3.5	Conversión del número de partículas a concentración en masa.....	67
3.4	Conclusiones parciales .....	70
3.5	Bibliografía.....	71
4	Medidas de irradiancia en superficie.....	77
4.1	Introducción y objetivos.....	77
4.2	Metodología .....	78
4.2.1	Irradiancia global total (300 – 3000 nm).....	79
4.2.2	Irradiancia global UV-B (280 – 315 nm) .....	79
4.2.3	Efecto <i>broken clouds</i> .....	80
4.3	Resultados y discusión.....	80
4.3.1	Variación de Irradiancia global total. Comparación con la parametrización de Kasten y Czeplack.....	80



4.3.2	Variación de irradiancia global UV-B. Comparación con el modelo TUV.....	85	
4.3.3	Efecto <i>broken clouds</i> sobre irradiancia UV-B .....	89	
4.4	Conclusiones parciales.....	95	
4.5	Bibliografía .....	96	
5	Evaluación del modelo WRF-Chem en Argentina .....	101	
5.1	Introducción y objetivos .....	101	
5.2	Metodología.....	102	
5.2.1	Medidas meteorológicas .....	103	
5.2.2	Medidas de calidad de aire.....	104	
5.2.3	Medidas de irradiancia global total.....	105	
5.2.4	Medidas locales de paso óptico de aerosoles.....	105	
5.2.5	Medidas regionales de paso óptico.....	106	
5.2.6	Medidas locales de número de partículas.....	107	
5.3	Resultados y discusión .....	107	
5.3.1	Evaluación del modelo WRF-Chem frente a mediciones meteorológicas .....	107	
5.3.2	Evaluación del modelo WRF-Chem frente a medidas de calidad de aire .....	112	
5.3.3	Evaluación del modelo WRF-Chem frente a medidas de irradiancia global total	117	
5.3.4	Evaluación del modelo WRF-Chem frente la red AERONET .....	121	
5.3.5	Evaluación del modelo WRF-Chem frente a mediciones satelitales de AOD a	550 nm 123	
5.3.6	Evaluación del modelo WRF-Chem frente a mediciones de número de	partículas.....	126
5.4	Conclusiones parciales.....	128	
5.5	Bibliografía .....	129	
6.	Fotólisis a nivel troposférico .....	135	
6.1.	Introducción y objetivos .....	135	
6.2.	Metodología.....	136	
6.2.1.	Esquema de fotólisis Fast-J.....	136	
6.2.2.	Esquema de fotólisis New-TUV .....	137	
6.2.3.	Paquete de mejoras a nivel local en WRF-Chem.....	137	
6.2.4.	Evento de incendios en las sierras de Córdoba.....	138	
6.3.	Resultados y discusión .....	139	
6.3.1.	Cálculo de coeficientes de fotodisociación usando el modelo TUV.....	139	

6.3.1.1.	Variación horaria en superficie.....	139
6.3.1.2.	Variación en altura.....	141
6.3.2.	Cálculo de coeficientes de fotodisociación usando el modelo WRF-Chem.....	142
6.3.2.1.	Cálculos en superficie: efecto de nubes y aerosoles .....	143
6.3.2.2.	Cálculos en altura.....	151
6.3.2.3.	Estudio de sensibilidad al variar los esquemas de fotólisis (Fast-J y New-TUV)	154
6.3.2.4.	Evaluación del impacto de un episodio de incendio sobre los coeficientes de fotodisociación de O <sub>3</sub> y NO <sub>2</sub> .....	163
6.3.2.5.	Estudio de sensibilidad al aplicar el paquete de mejoras GEAA.....	167
6.4.	Conclusiones parciales .....	176
6.5.	Bibliografía.....	178
7	Conclusiones y Perspectivas .....	185
7.1	Conclusiones generales .....	185
7.1.1	Medición del material particulado.....	185
7.1.2	Medición de irradiancia UV-B y total .....	186
7.1.3	Modelado atmosférico.....	186
7.1.4	Coefficientes de fotodisociación con WRF-Chem .....	188
7.2	Aportes de la tesis .....	189
7.3	Perspectivas.....	190
7.4	Bibliografía.....	191

# Abreviaturas

<b>%C</b> Porcentaje de cubrimiento .....	80, 85, 90
<b>AE</b> Exponente de Angstrom .....	106
<b>AERONET</b> Aerosol Robotic Network .....	25, 101, 103, 106, 121, 122, 185, 187
<b>AFWA</b> Air Force Weather Agency .....	33
<b>AGCM</b> Modelo de circulación general atmosférica .....	14
<b>AOD</b> Paso óptico de aerosoles .....	25, 81, 101, 105, 106, 123, 185, 187
<b>AOD<sub>550</sub></b> Paso óptico de aerosoles a 550 nm .....	106, 121, 123, 187
<b>AOD<sub>AER</sub></b> Paso óptico obtenido de la red AERONET .....	122, 124
<b>AOD<sub>Aqua</sub></b> Paso óptico obtenido con el satélite Aqua .....	124
<b>AOD<sub>MAIAC</sub></b> Paso óptico obtenido con el algoritmo MAIAC .....	107, 124
<b>AOD<sub>Terra</sub></b> Paso óptico obtenido con el satélite Terra .....	124
<b>AOD<sub>WRF</sub></b> Paso óptico obtenido con el modelo WRF-Chem .....	107, 122
<b>APRA</b> Agencia de Protección Ambiental .....	105
<b>BA</b> Buenos Aires .....	104, 106, 112, 113, 114
<b>BB</b> Bahía Blanca .....	104, 112, 113, 114
<b>BC</b> Carbono negro .....	164, 166, 167
<b>CA</b> Calidad de aire .....	101
<b>CAM-Chem</b> Community Atmosphere Model with Chemistry .....	33, 102
<b>CCN</b> Núcleos de condensación .....	11
<b>CFC's</b> Compuestos Clorofluorocarbonados .....	3
<b>COD</b> Paso óptico de las nubes .....	80, 81, 85, 91, 94, 148
<b>CTM's</b> Modelos de transporte químico .....	13, 101
<b>EDGAR-HTAP_V2</b> Emission Database for Global Atmospheric Research in the project Hemispheric Transport of Air .....	34, 36, 137
<b>EMCABB</b> Estación de monitoreo Continuo del Aire de Bahía Blanca .....	105
<b>FAA</b> Federal Aviation Administration .....	33
<b>FINN</b> Fire Inventory from NCAR .....	35, 119, 138, 151, 165, 173
<b>FJ</b> Esquema de fotólisis Fast-J .....	136, 143, 155, 158, 161, 171, 174, 175, 185, 188
<b>FJ-GEAA</b> Esquema de fotólisis Fast-J usando mejoras GEAA .....	169, 176
<b>FRAME</b> Fine Resolution Atmospheric Multi-pollutant Exchange .....	14
<b>FSL</b> Forecast Systems Laboratory .....	33
<b>GDAS</b> Global Data Assimilation System .....	46
<b>GEAA</b> Grupo de estudios atmosféricos ambientales .....	137, 167, 173, 174, 188
<b>GEOS-5</b> Goddard Earth Observing System .....	14
<b>GHG's</b> Gases de efecto invernadero .....	8
<b>GOCART</b> Global Ozone Chemistry Aerosol Radiation and Transport model .....	35, 187
<b>HYSPLIT</b> Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model .....	46
<b>INDEC</b> Instituto Nacional de Estadística y Censos .....	25
<b>IPA</b> Aproximación de Pixel Independiente .....	32, 80, 93

<b>IR</b> Infrarrojo.....	8
<b>LMA</b> Levenberg-Marquardt .....	46
<b>LULC</b> Uso y cobertura del suelo.....	108, 151, 160
<b>MAIAC</b> Multiangle Implementation of Atmospheric Correction .....	106
<b>MCA</b> Computacionales atmosféricos.....	7, 12, 14
<b>MEGAN</b> Model of Emissions of Gases and Aerosol from Nature.....	34
<b>MET</b> Mediciones meteorológicas.....	101
<b>MODIS</b> Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer.....	25, 35, 101, 103, 106, 123, 149, 185, 187
<b>MOSAIC</b> Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry.....	35
<b>MP</b> Material particulado.....	9, 43, 44, 46, 49, 50, 66, 70, 101, 107, 126, 127, 148, 165, 167
<b>NCAR</b> National Center for Atmospheric Research .....	33, 137
<b>NCEP</b> National Center for Environmental Prediction .....	33
<b>NOAA</b> National Oceanic and Atmospheric Administration .....	33
<b>NP</b> Número de partículas.....	26, 43, 44, 47, 49, 52, 53, 54, 56, 58, 59, 60, 62, 64, 66, 67, 107, 127
<b>NP<sub>MOD</sub></b> Número de partículas modeladas con WRF-Chem .....	107, 126
<b>NP<sub>OBS</sub></b> Número de partículas observadas con el contador de partículas.....	107, 126
<b>NT</b> Esquema de fotólisis New-TUV.....	137, 143, 151, 154, 157, 158, 161, 174, 175, 185, 188
<b>NT-GEAA</b> Esquema de fotólisis New-TUV usando mejoras GEAA.....	169, 176
<b>OC</b> Carbono orgánico.....	165, 166
<b>OMI</b> Ozone Monitoring Instrument .....	31, 139
<b>PBL</b> Capa límite planetaria.....	34, 141
<b>PM<sub>10</sub></b> Material particulado menor a 10 $\mu\text{m}$ .....	24, 46, 48, 64, 67, 101, 148, 187, 189
<b>PM<sub>2.5</sub></b> Material particulado menor a 2,5 $\mu\text{m}$ .....	24, 45, 48, 64, 67, 101, 148, 189
<b>pn</b> Parcialmente nublado.....	90
<b>PTR</b> Platinum Resistance Thermometry.....	27
<b>RG</b> Radiación global.....	101
<b>RTM</b> Modelos de transferencia radiativa .....	13
<b>SMN</b> Servicio Meteorológico Nacional .....	105
<b>SOA</b> Aerosoles orgánicos secundarios .....	10, 35
<b>SZA</b> Ángulo cenital.....	28, 29, 77, 80, 81, 91, 93, 95, 141, 145, 171, 173
<b>TSP-700</b> Total Solar Piranometer.....	27, 79
<b>TUV</b> Tropospheric Ultraviolet Visible.....	12, 17, 23, 31, 77, 78, 79, 92, 93, 135, 136, 139, 144, 158, 168, 172, 185, 186, 189
<b>UBV-1</b> UVB1 Piranometer.....	79
<b>UV-B</b> Ultravioleta B.....	13, 17, 23, 24, 28, 31
<b>VOC's</b> Compuestos orgánicos volátiles.....	9
<b>WRF</b> Weather Research & Forecasting.....	24, 33
<b>WRF-Chem</b> Weather Research and Forecasting with chemistry.....	12, 15, 17, 23, 24, 29, 33, 35, 101, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 110, 112, 115, 119, 121, 122, 135, 136, 139, 141, 142, 167, 172, 185, 186, 189

# Símbolos

$\nabla$ :. Operador gradiente  
 $\nabla^2$ :. Operador laplaciano  
 $\mu$ :. Viscosidad  
 $D$ :. Componente difuso de la radiación  
 $F$ . Flujo actínico  
 $g$ :. factor de asimetría, Gravedad  
 $HR$ :. Humedad relativa  
 $I_{MOD}$ . Irradiancia global total modelada con WRF-Chem  
 $I_{OBS}$ . Irradiancia global total observada  
 $I_t$ :. Irradiancia total  
 $I_{UV}$ :. Irradiancia UV-B  
 $J$ . Coeficientes de fotodisociación  
 $MB$ :. Sesgo medio  
 $NMB$ :. Sesgo medio normalizado  
 $P$ :. Presión estática  
 $q$ :. Vector de densidad del flujo de calor  
 $r$ :. Radio, Correlación de Pearson  
 $RMSE$ :. Error medio cuadrático  
 $S$ :. Componente directo de la radiación  
 $t$ :. Tiempo  
 $T$ :. Irradiancia global , Temperatura  
 $U$ :. Energía interna  
 $v_t$ :. volumen total  
 $VV$ :. Velocidad del viento  
 $\alpha_1$ :. Pendiente en parametrización Kasten y Czeplak  
 $\alpha_2$ :. Ordenada en parametrización Kasten y Czeplak  
 $\delta$ :. Densidad de partículas  
 $\Delta T$ :. Cambio en la Temperatura  
 $\vartheta$ :. Velocidad local del fluido  
 $\lambda$ :. Longitud de onda  
 $\rho$ :. Densidad  
 $\sigma$ . Sección eficaz de absorción  
 $\tau$ :. paso óptico  
 $\tau_{aer}$ :. paso óptico de aerosoles  
 $\tau_c$ :. Tensor de esfuerzo cortante  
 $\tau_{cld}$ :. paso óptico de nubes  
 $\phi$ . Rendimiento cuántico  
 $\Phi$ :. Energía potencial  
 $\omega_o$ :. albedo de dispersión simple



# Estructura de la Tesis

Los aspectos teóricos y los conceptos básicos necesarios para abordar la lectura de esta tesis se encuentran en el capítulo 1 con una breve descripción de la atmósfera, sus principales constituyentes, el perfil de temperatura y su distribución en capas. También se presenta el balance radiativo y las propiedades ópticas más relevantes de nubes y aerosoles troposféricos. Así como también la hipótesis de trabajo, los objetivos y las estrategias para abordarlos.

En el capítulo 2 se presentan las principales herramientas experimentales y computacionales utilizadas a lo largo del proyecto. Por un lado, se presenta el equipo *Ambient Particulate Profiler* (MetOne inc.) modelo 212-1, o láser contador de partículas, para caracterizar la variación temporal del material particulado en Córdoba. Se describen también los dos radiómetros YES, UVB-1 y TSP-700, usados para medir irradiancia UV-B e irradiancia total, respectivamente. Estas mediciones permiten evaluar las herramientas computacionales usadas y estudiar el impacto de aerosoles y nubes en la radiación ya que, a su vez, afectan el objeto de estudio de este trabajo: los coeficientes de fotodisociación. Las herramientas computacionales usadas son el modelo de transferencia radiativa TUV y el modelo de transporte químico WRF-Chem, los cuales tienen diferentes capacidades y complejidades. El primero permite el cálculo de la variación de la radiación en su paso a través de la atmósfera para un punto en particular. El segundo permite una representación a nivel regional de la dinámica, la meteorología y la química atmosférica. Con ambos modelos se calculan los coeficientes de fotodisociación de interés en este trabajo.

En el capítulo 3 se presentan los resultados del material particulado medido en Córdoba como concentración en número de partículas (cuentas  $m^{-3}$ ). Se evalúa el impacto de la meteorología y las masas de aire que llegan a Córdoba en diferentes períodos, usando el modelo HYSPLIT. Además, se presentan los resultados de la caracterización diaria, horaria, mensual, estacional e interanual del material particulado discriminado por tamaños en un rango de  $0,5 \mu m$  a  $10 \mu m$ , en el período 2017 - 2020. Finalmente, se presentan dos metodologías usadas para la conversión de concentración en número de partículas a concentración en masa ( $\mu g m^{-3}$ ) del material particulado. Para estas conversiones se usan como referencia un trabajo de bibliografía y mediciones obtenidas con un equipo de atenuación beta provista por el Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad regional Córdoba.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la irradiancia global UV-B y total en superficie para el período 2016-2019. Estos se comparan con cálculos realizados usando el modelo TUV y la parametrización de Kasten y Czeplak, respectivamente. Estos resultados permiten cuantificar el efecto de los aerosoles y de las nubes sobre los valores de irradiancia. Estas mediciones también permiten evaluar y cuantificar el efecto *broken clouds* generado por las nubes bajo condiciones de cielo parcialmente cubierto. Finalmente, se usa el modelo TUV y la

aproximación de píxel independiente (IPA) para simular el efecto *broken clouds* y determinar las propiedades ópticas de las nubes que maximizan este efecto.

En el capítulo 5 se presenta la implementación y evaluación del modelo WRF-Chem sobre Argentina y la región de Córdoba. Para esto se construyó un dominio padre sobre Argentina, y dos dominios hijos, uno centrado sobre la provincia de Córdoba y otro sobre Córdoba capital. En éstos se incluyen las condiciones meteorológicas iniciales, el contorno químico, emisiones biogénicas globales, emisiones antropogénicas globales y locales, y emisiones globales provenientes de la quema de biomasa. Las simulaciones se realizaron en dos períodos de 15 días de febrero y septiembre de 2013. Éstas coinciden con el período húmedo y seco, respectivamente, de acuerdo a la meteorología en Córdoba. En este capítulo se evalúan los resultados meteorológicos y químicos frente a mediciones de estaciones meteorológicas y de calidad de aire en Argentina, así como también frente a resultados experimentales tomados de mediciones propias de irradiancia. Las estaciones meteorológicas están distribuidas en diferentes partes del país, mientras que las estaciones de calidad de aire están ubicadas en Buenos Aires y Bahía Blanca. Se calculó el paso óptico de aerosoles (AOD) y se comparó con mediciones locales, usando la red de monitoreo AERONET, y con observaciones regionales usando los instrumentos MODIS, a bordo de los satélites Terra y Aqua. Finalmente, se evaluaron los cálculos del número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) obtenidos con WRF-Chem frente a las mediciones propias obtenidas con el equipo láser contador de partículas.

En el capítulo 6 se calcularon los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ) del  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$ . Estos cálculos se realizaron considerando una atmósfera ideal usando el modelo TUV. Esto quiere decir que los cálculos se realizaron considerando sólo los constituyentes básicos que afectan el flujo radiativo de la atmósfera y no los componentes locales (nubes, aerosoles, contaminantes, etc.). Estos valores, a los efectos de este trabajo, son usados como valores de referencia de una atmósfera ideal. Por otro lado, los cálculos de  $J$  con el modelo WRF-Chem, se realizan considerando una atmósfera realista. Esto quiere decir que en los cálculos se incluyen todos los procesos químicos y físicos incluyendo la dinámica atmosférica, los cambios meteorológicos, las especies químicas gaseosas, los aerosoles, las nubes y otros constituyentes que alteran el flujo radiativo en la atmósfera. Con este modelo se obtienen valores variables de  $J$ , de acuerdo a la atenuación provocada en el flujo actínico principalmente por la presencia de nubes y aerosoles. Se compararon, además, bajo diferentes condiciones, los dos principales módulos para el cálculo de la fotólisis dentro del modelo WRF-Chem: Fast-J y New-TUV. La comparación de todos estos cálculos permite cuantificar el efecto combinado de nubes y aerosoles sobre los coeficientes de fotodisociación del  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$  en superficie y las diferencias introducidas por la elección de cada módulo.

Por último, en el capítulo 7, se presentan las conclusiones más relevantes de la tesis. En éstas se destacan los resultados logrados y la importancia de la interacción entre las mediciones experimentales y los cálculos computacionales. Finalmente, se presentan los aportes que realizó este trabajo al grupo de investigación en particular y a la Ciencia en el país en general, así como también las perspectivas de trabajos futuros.



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



*Melocotoneros en flor. Vincent Van Gogh, 1888.*

*"Es bueno amar tanto como se pueda, porque ahí radica la verdadera fuerza, y el que mucho ama realiza grandes cosas".*



# 1 Introducción y objetivos

*En este capítulo se presentan primero algunos conceptos generales que le dan el contexto necesario al objeto principal de esta tesis: el estudio de los coeficientes de fotodisociación en atmósferas reales. Estos conceptos están relacionados con las propiedades físicas y químicas de la atmósfera terrestre y con la interacción de la radiación solar con las nubes y aerosoles, sus principales atenuantes troposféricos. También se explica la importancia de abordar el estudio desde diferentes enfoques experimentales y computacionales, a través de los cuales se miden o simulan diferentes parámetros atmosféricos necesarios para llevar a cabo el presente estudio. Finalmente, se presenta la hipótesis, los objetivos de la tesis y las estrategias para abordarlos.*

## 1.1 La atmósfera terrestre

Las reacciones de fotodisociación tienen lugar en la atmósfera terrestre como producto de la interacción entre la radiación solar y las moléculas de especies gaseosas (Levine, 2012). Por esto, antes de abordar los estudios de fotodisociación es conveniente hacer una breve descripción de la atmósfera terrestre.

Se entiende por atmósfera terrestre a la capa gaseosa más cercana que recubre nuestro planeta. Esta constituye uno de los elementos esenciales para el desarrollo de la vida en la Tierra. Su composición dista mucho de ser homogénea y está constituida principalmente por gases como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, Ne, He, CH<sub>4</sub>, Kr e H<sub>2</sub>, entre otros. En menor proporción se encuentra constituida por componentes sólidos y líquidos, como los aerosoles (Seinfeld and Pandis, 2016).

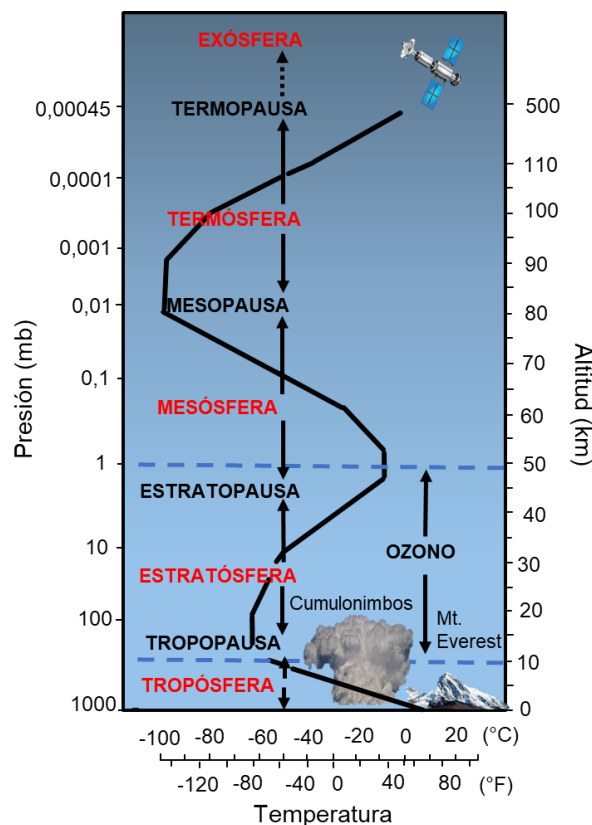
La atmósfera se extiende aproximadamente unos 10000 km hasta su límite superior, aunque aproximadamente el 99 % de su masa está por debajo de los 30 km (atmósfera terrestre). Por lo anterior, el espesor con la mayor masa de la atmósfera, resulta ser muy inferior al radio promedio de la tierra, estimado en 6367 km (Brasseur and Solomon, 2006). Sin embargo, en este pequeño espesor de la atmósfera, ocurren una gran cantidad de procesos físicos y químicos que son responsables del comportamiento y dinámica de la atmósfera. Aquí están incluidos los procesos de dispersión y absorción de la radiación, los cuales son componentes fundamentales del balance radiativo. Estos cambios a su vez afectan la temperatura y humedad en el ambiente, la presencia de vientos a escala local y regional y la generación de las nubes, entre otros procesos. Las reacciones de fotodisociación son responsables de la gran reactividad de la atmósfera y las que generan, por ejemplo, la formación y desaparición del ozono. A lo largo de los años la atmósfera ha sido modificada como consecuencia de las

emisiones generadas por el hombre (emisiones antropogénicas). Esto causó grandes problemáticas a nivel medioambiental, como ocurrió con el adelgazamiento de la capa de ozono por la emisión de compuestos clorofluorocarbonados (CFC's) (Molina, 1996).

Hasta el momento sólo se ha descrito la capa más cercana a la superficie de la Tierra. En la siguiente sección se presenta la estructura de la atmósfera considerando la variación de la temperatura y de la presión al variar la altura. Además, se presenta cómo esta variación afecta la composición química de la atmósfera.

### 1.1.1 Estructura y composición

En general, al momento de estudiar la atmósfera se han resaltado cinco capas de diferentes espesores, que se definen de acuerdo al cambio en el perfil de temperatura: exósfera, termósfera, mesósfera, estratósfera y tropósfera, siendo esta última la más cercana a la superficie y con mayor concentración de masa (Figura 1.1). Cada una de las capas tiene una región de discontinuidad térmica (o pausas) no definida, ni constante. Estas pausas se reconocen porque se invierte el signo en el cambio de temperatura ( $\Delta T$ ) a medida que se asciende. La denominación de las pausas depende de la capa donde se produzca la inversión del signo en el  $\Delta T$ , por ejemplo: mesopausa, estratopausa y tropopausa.



**Figura 1.1.** Perfil vertical de temperatura y de presión de las capas de la atmósfera.

En la tropósfera se observa que la temperatura disminuye con la altitud. Esto ocurre ya que el aire se calienta por transferencia de calor desde la superficie. Esta tendencia a disminuir se invierte en la estratósfera, donde se encuentra la mayor cantidad de ozono. Dadas las reacciones de formación y destrucción del ozono, la temperatura aumenta hasta alcanzar la

mesósfera, donde los movimientos de vientos verticales no son suficientemente fuertes para llevar la concentración de ozono y, como consecuencia, la temperatura disminuye. Esta tendencia a disminuir cambia fuertemente en la termósfera, donde predomina la radiación ultravioleta de alta energía, lo que causa la fotólisis de las moléculas y su ionización. Finalmente, la exósfera es la capa más externa de la atmósfera, afectada por radiación de alta energía. Se extiende desde la termopausa hasta los 10000 km sobre la superficie terrestre. En esta capa, los átomos y las moléculas escapan al espacio y se encuentran satélites orbitando la Tierra.

La composición química de la atmósfera se mantiene prácticamente constante por debajo de la mesopausa. Su composición es estable y está regida por ciclos de formación-descomposición de especies químicas debido a la radiación presente. En la tropósfera, se encuentra la mayor densidad de aire de la atmósfera y la mayor concentración de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, además de la presencia de gases de efecto invernadero como: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, etc. Su composición porcentual se presenta en la Tabla 1.1. Las especies con porcentajes menores a 0,0001 corresponden a componentes trazas.

**Tabla 1.1.** Composición química de especies gaseosas en la tropósfera. Tomada de Figueruelo and Dávila, 2004.

Especie	% en volumen	Especie	% en volumen
N <sub>2</sub>	78,085	Kr	0,00011
O <sub>2</sub>	20,946	H <sub>2</sub>	0,000058
Ar	0,934	N <sub>2</sub> O	0,000031
CO <sub>2</sub>	0,0314	CO	0,00001
Ne	0,00182	Xe	8,7x10 <sup>-6</sup>
He	0,000524	O <sub>3</sub>	(1-50) x10 <sup>-6</sup>
CH <sub>4</sub>	0,00015	NH <sub>3</sub>	(0,1-1) x10 <sup>-7</sup>

### 1.1.2 Características de la tropósfera

La tropósfera es la capa más cercana de la superficie terrestre y se extiende hasta aproximadamente 10 km en altitud. Esta se divide en dos subcapas denominadas capa límite (más cercana a la superficie) y tropósfera libre. Debido al efecto de la radiación solar, la capa límite tiene una altura variable a lo largo del día oscilando entre 600 m y 3000 m. Esta es una región de gran turbulencia y de mezcla rápida debido a la fricción de las masas de aire con la superficie. En Córdoba, en las mañanas frías de invierno y sin viento, esta capa puede ser tan baja como 200 m generando importantes episodios de contaminación a nivel local (Olcese and Toselli, 2002). Por otro lado, en la tropósfera libre se forman las nubes, es menos turbulenta que la capa límite y se caracteriza por una disminución en la temperatura a medida que se avanza en altitud, como se observa en la Figura 1.1. El mezclado vertical en la tropósfera favorece el intercambio gaseoso entre subcapas, por lo que, en días con episodios de contaminación, permite que los contaminantes se diluyan en la atmósfera.

En esta capa se encuentra la mayor parte del H<sub>2</sub>O y la mayor concentración en masa de especies químicas gaseosas como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>, entre otros. La presencia de H<sub>2</sub>O

genera múltiples fenómenos meteorológicos que a su vez afectan los procesos radiativos. Estos procesos también se ven afectados por la presencia de nubes y aerosoles presentes en la tropósfera y afectan directamente las reacciones de fotodisociación. Estas reacciones generan una gran cantidad de radicales que, a su vez, reaccionan con moléculas estables, iniciando una cadena de procesos químicos y generando una enorme cantidad de compuestos. En definitiva, los procesos de fotodisociación desencadenan la química de la atmósfera. La relación entre la radiación solar y la fotodisociación de una especie se cuantifica a través de los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ), principal objeto de estudio de esta tesis.

## 1.2 Procesos de fotodisociación en la tropósfera

La radiación solar inicia la mayor parte de la química de la tropósfera terrestre fotodisociando moléculas relativamente estables en fragmentos altamente reactivos tales como átomos de oxígeno y radicales orgánicos (Palancar et al., 2011). A su vez, las reacciones de estos fragmentos determinan los tiempos de vida de numerosos compuestos (incluyendo hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y muchos organohalogenados), siendo además esenciales para la formación de oxidantes troposféricos y aerosoles secundarios (nitratos, sulfatos y orgánicos). La ruptura de enlaces a través de la radiación solar se conoce como fotodisociación, proceso considerado como el motor de la química en la atmósfera. En la ecuación (1.1) se representa la reacción de fotodisociación de la molécula (A) a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) y, posteriormente, la formación de las especies reactivas  $B^*$  y  $C^*$ . En esta ecuación,  $J_A$ , representa el coeficiente de fotodisociación y determina la probabilidad (frecuencia) de la reacción. Las especies  $B^*$  y  $C^*$  pueden reaccionar, a su vez, con muchas moléculas formando diferentes especies químicas. Estas reacciones dependen directamente de la cantidad de radiación disponible en cada punto de la atmósfera, la cual, a su vez, depende de numerosos factores (altura, latitud, longitud, ángulo cenital, nubes, contaminación, ozono, distancia Tierra-Sol, albedo, etc.).



El coeficiente de fotodisociación de la especie A ( $J_A$ ) está definido por la ecuación (1.2).

$$J_A = \int F(\lambda) \sigma_A(\lambda) \phi_A(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

donde  $F$  es el flujo actínico y  $\sigma_A$  y  $\phi_A$  son, respectivamente, la sección eficaz de absorción y el rendimiento cuántico de la especie A. El  $F$  describe la probabilidad del encuentro entre un fotón y una molécula, la  $\sigma_A$  describe la probabilidad de absorción de ese fotón por parte de la molécula y el  $\phi_A$  indica la probabilidad de que esa absorción derive en la ruptura de la molécula en fragmentos (Madronich, 1987).

Los coeficientes de fotodisociación son un componente crítico de los modelos de química-transporte usados para estudiar no sólo problemas ambientales tales como el smog fotoquímico, oxidantes regionales, precipitación ácida e interacciones química-clima sino también la meteorología a nivel regional.

Para condiciones de cielo despejado el cálculo de  $J$  es relativamente simple y se ha logrado un buen acuerdo con los valores obtenidos a partir de mediciones experimentales de flujo actínico (las mediciones directas de  $J$  son escasas, complejas, inciertas y limitadas sólo a unas pocas moléculas, Shetter et al., 1996), por lo que habitualmente se obtienen a partir de estas mediciones y usando la ecuación (1.2) (Palancar et al., 2011). Para determinar coeficientes de fotodisociación en condiciones reales, la principal dificultad está asociada al efecto de las nubes y los aerosoles. Esto hace que, a excepción de los días de cielo limpio y despejado (que en Córdoba representan menos del 40%), los cálculos de modelado se deban realizar en condiciones notablemente diferentes de las reales haciendo las comparaciones de utilidad relativa. La presencia de nubes ha sido problemática tanto para los cálculos de modelado como para las observaciones ya que en todo momento aproximadamente el 50% de nuestro planeta está cubierto de nubes. Éstas afectan los niveles de radiación en superficie y en altura provocando tanto grandes disminuciones como aumentos (en especial debido a la dispersión entre dos capas de nubes y al efecto de *broken clouds*). De la misma forma, la absorción y dispersión provocada por los aerosoles influyen en los niveles de radiación tanto en superficie como en altura, modificando además la distribución entre las componentes directa y difusa de la radiación.

El estudio de la química de la atmósfera es un problema complejo ya que involucra factores meteorológicos (velocidad y dirección del viento, radiación, nubes, aerosoles, precipitación, etc.) y procesos químicos (contaminación, emisiones naturales y antropogénicas, reacciones heterogéneas y de fotodisociación, etc.) acoplados entre sí. Por esto, para estudiar los coeficientes de fotodisociación, los modelos computacionales son una herramienta fundamental. Para enfrentar el desafío de modelar la atmósfera, en este trabajo de tesis se han usado herramientas computacionales para obtener los coeficientes de fotodisociación del  $O_3$  y  $NO_2$  en condiciones reales, es decir en presencia de nubes y/o aerosoles. Estas herramientas computacionales son evaluadas frente a mediciones experimentales propias y a disposición de la comunidad científica, de diferentes variables involucradas en este complejo sistema.

### 1.3 Estudio de los coeficientes de fotodisociación

Las mediciones directas de los coeficientes de fotodisociación son complicadas debido a las interferencias de los factores atmosféricos, principalmente nubes y aerosoles, y al uso de equipos específicos para cada molécula de interés. Sin embargo, en la literatura se encuentran diferentes métodos de medición. Estos métodos incluyen las mediciones directas de los valores de la  $J$  específica para cada molécula en altura y en superficie (Dickerson et al., (1979); Lantz et al., (1996); Shetter et al., (2003); Bohn et al., (2005)). En estos trabajos se usan actinómetros químicos para la medición directa. Es importante resaltar que debido a la complejidad de las mediciones y costo de los equipos sólo se miden algunas especies de interés atmosférico como el  $NO_2$  (Shetter et al., 2003) y el  $O_3$  (Dickerson et al., 1979). Otro método de medición de la  $J$  es a través del flujo actínico (Hall and Ullmann, 2019), es decir la

radiación incidente sobre una superficie esférica. En este caso se usan espectroradiómetros de flujo actínico para obtener los valores espectrales de esta variable. Luego, usando los valores medidos en laboratorio de la sección eficaz de absorción y el rendimiento cuántico se usa la ecuación (1.2) para calcular los valores de  $J$ . El flujo actínico es la verdadera magnitud radiométrica que conduce la química en la atmósfera, incluyendo la evolución del ozono, los gases de invernadero, y las reacciones de otros constituyentes traza naturales y antropogénicos (Hall and Ullmann, 2019). Este método de medición no solo tiene la ventaja de que permite calcular el valor de  $J$  de cualquier reacción, sino que, además, presenta buenos resultados a ángulos cenitales menores a  $70^\circ$  y bajo condiciones de cielo despejado (el ángulo cenital, está formado por la vertical local y la dirección hacia el sol). Otro método de medición indirecto de los valores de  $J$  es usando las medidas de irradiancia. En este caso se debe aplicar un algoritmo (Kazadzis et al., 2004) que permita hacer la conversión de irradiancia a flujo actínico y luego usar la ecuación (1.2) para finalmente obtener los valores de  $J$ . Este método ha mostrado buenos resultados bajo condiciones de cielo despejado y a ángulos cenitales pequeños (Kazadzis et al., 2004) pero requiere aproximaciones adicionales para aplicarse en presencia de aerosoles (Palancar et al., 2005). Finalmente, también se usan modelos computacionales atmosféricos (MCA) que resuelven la ecuación de transferencia radiativa (Chandrasekhar, 1960) para calcular el flujo actínico (Madronich, 1987). Con el flujo actínico y los valores de la sección eficaz de absorción y el rendimiento cuántico, de las especies más relevantes de la atmósfera en tablas, es posible calcular los valores de  $J$ . Esta metodología permite avanzar en el estudio de la fotodisociación ya que no se requieren de campañas científicas específicas y hace posible obtener resultados de  $J$  en lugares remotos, donde no se realizan campañas de mediciones, e incluso en condiciones simuladas a fin de predecir su comportamiento en escenarios hipotéticos.

El estudio de los procesos de fotodisociación en la atmósfera está directamente relacionado a los procesos radiativos. Por lo tanto, se ve afectado por el ángulo cenital, el ozono, la contaminación, la distancia tierra-sol, el albedo superficial, las nubes, los aerosoles y otros factores atenuantes de la radiación. En las siguientes secciones, se explican brevemente algunos de estos factores que afectan a los coeficientes de fotodisociación.

## 1.4 Enfoque experimental

Las mediciones experimentales tienen un papel muy importante en el estudio de la atmósfera. Estas permiten monitorear bajo condiciones reales los diferentes efectos de las emisiones antropogénicas o biogénicas sobre diferentes procesos. Por esto, en esta sección se presentan algunos conceptos generales que afectan directa o indirectamente el estudio de los coeficientes de fotodisociación.

### 1.4.1 Balance radiativo. Transferencia radiativa

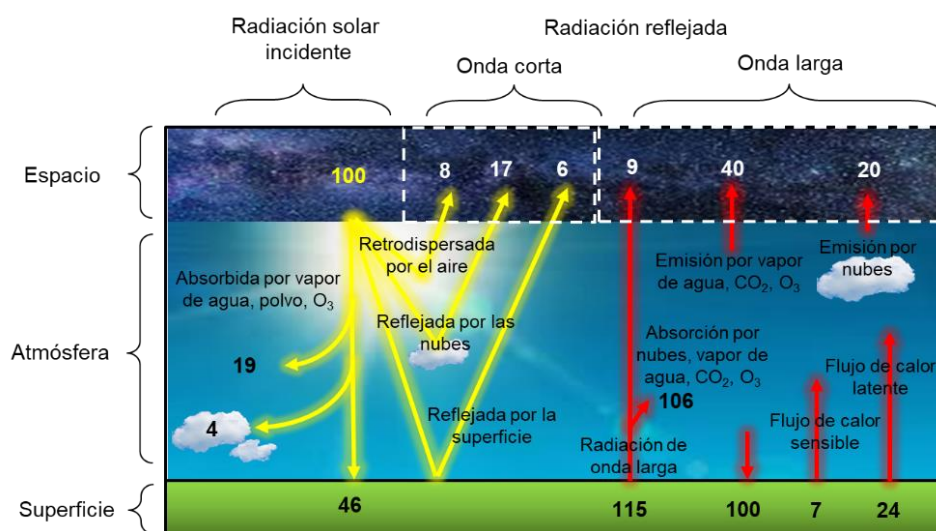
El sol es la principal fuente de energía en la atmósfera. Este emite continuamente fotones a diferentes longitudes de onda en el intervalo de 300 – 3000 nm. Estas longitudes de onda



llegan a la superficie terrestre y abarcan desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (IR). Esta radiación afecta, entre otros, los procesos meteorológicos, biológicos, físicos y químicos en la atmósfera.

La radiación emitida por el sol puede ser dispersada, absorbida y/o reflejada por las nubes, los aerosoles, las moléculas presentes en la atmósfera y por la superficie terrestre (albedo terrestre). Todos estos procesos afectan el balance radiativo de la tierra.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema del balance radiativo del sistema Tierra-atmósfera. Si suponemos que 100 unidades de energía de radiación de onda corta ingresan a la tierra, se encuentra que aproximadamente 52 unidades atraviesan la atmósfera y alcanzan la superficie mientras que 31 unidades son reflejadas al espacio. Las 23 unidades restantes son absorbidas por los distintos componentes de la atmósfera, como nubes, aerosoles, vapor de agua, ozono



**Figura 1.2.** Esquema del balance radiativo atmosférico. Estos valores pueden cambiar de acuerdo a la región o zonas analizadas. Adaptado de Sportisse, 2009.

y otros constituyentes gaseosos. La energía absorbida es reemitida por la superficie terrestre en el IR medio (con un pico entre los 10 y 15  $\mu\text{m}$ ) y absorbida por los gases de efecto invernadero (GHGs, por sus siglas en inglés, *Greenhouse Gases*). Los principales gases que absorben esta energía son el vapor de agua, dióxido de carbono, metano, ozono y óxido nítrico. Estos gases regresan parte de esta energía absorbida a la superficie permitiendo que se alcance un equilibrio térmico. Este proceso se conoce como *forzamiento radiativo*. Cuando se producen de forma antropogénica mayor cantidad de GHGs, se altera el equilibrio térmico. Esto genera que las temperaturas en la superficie terrestre aumenten, causando graves problemáticas meteorológicas y climatológicas (Ritchie and Roser, 2020). Finalmente, la sumatoria de la energía de onda corta (31 unidades) y la energía de onda larga (69 unidades) reflejadas por la atmósfera al espacio permite alcanzar el balance radiativo.

Las partículas de los aerosoles y de las nubes se consideran como una de las principales causas de las alteraciones en el balance radiativo (lo que a su vez afecta las reacciones de

fotodisociación) por lo que sus propiedades serán presentadas brevemente en las siguientes secciones.

## 1.4.2 Aerosoles atmosféricos

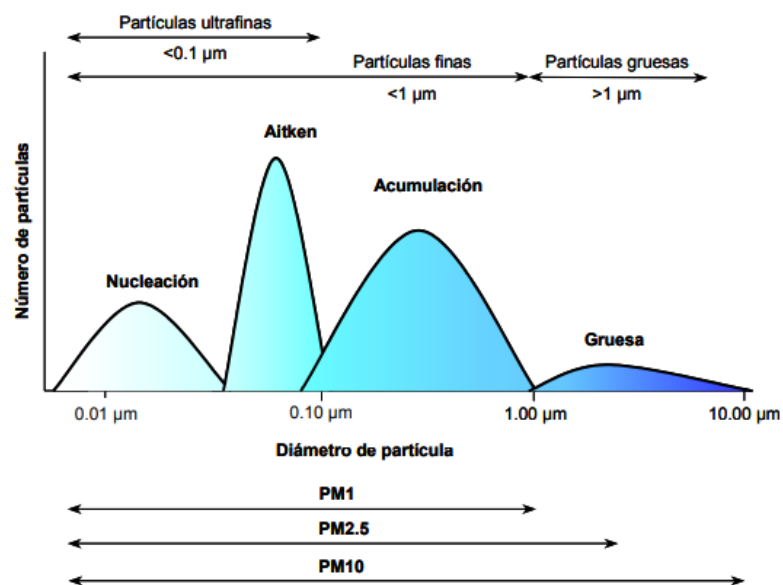
Los aerosoles, o material particulado (MP) son una compleja mezcla de partículas sólidas y/o líquidas en suspensión en la atmósfera, bajo condiciones normales de presión y temperatura. Estas partículas tienen diámetros que van desde los 0,001  $\mu\text{m}$  para grupos moleculares hasta 0,1 mm para polvo natural o antropogénico (Seinfeld and Pandis, 2016). En resumen, un aerosol es toda partícula suspendida en la atmósfera que no es ni una molécula ni agua pura.

Los aerosoles son muy importantes para la química y física atmosférica, la biósfera, los procesos radiativos, el clima y la salud pública (Pöschl, 2005). De acuerdo a sus propiedades ópticas (paso óptico ( $\tau$ ), albedo de dispersión simple ( $\omega_0$ ) y factor de asimetría ( $g$ )), las partículas de aerosoles pueden absorber y dispersar la radiación solar (Xia et al., 2007) en distinta proporción. Brevemente, el  $\tau$  es proporcional al número de partículas, el  $\omega_0$  indica la relación entre absorción y dispersión (siendo igual a 1 si el aerosol sólo dispersa e igual a 0 si sólo absorbe) y el  $g$  indica la direccionalidad de la dispersión (siendo igual a 1 si es en la dirección de propagación del haz, 0 si la dispersión es isotrópica y -1 si es en la dirección contraria a la de propagación). La absorción viene acompañada de una disminución en la radiación en superficie mientras la dispersión puede generar aumentos en la radiación por arriba de la capa de aerosoles. Estos cambios en el flujo radiativo afectan directamente los procesos de fotodisociación a distintas alturas en la atmósfera. En superficie las disminuciones en la radiación pueden cuantificarse a través de mediciones de irradiancia horizontal. En cambio, por arriba de la capa de aerosoles, las mediciones representan desafíos experimentales exigentes y costosos (aviones especialmente equipados) por lo que habitualmente se usan modelos de transferencia radiativa.

Las partículas de aerosoles son emitidas a la atmósfera desde fuentes de origen natural (o biogénicas) y de fuentes artificiales, o antropogénicas. Adicionalmente a las fuentes de emisión también se clasifican en *aerosoles primarios* y *secundarios*. Los aerosoles primarios son los emitidos directamente a la atmósfera, y pueden provenir tanto de una fuente natural como antropogénica. Algunos ejemplos de fuentes naturales pueden ser los aerosoles marinos generados por el oleaje, el polvo generado por la fricción del viento en superficies áridas y la quema de biomasa (aunque esta también puede ser considerada de origen antropogénico (Boucher, 2015)). En cambio, entre las fuentes antropogénicas se encuentra la quema de combustibles fósiles, las emisiones de plantas industriales y el desgaste de los neumáticos de los automóviles, entre otras actividades generadas por la industrialización. Por otro lado, los aerosoles secundarios se presentan si las partículas se forman en la atmósfera a partir de otros contaminantes gaseosos. A su vez, éstos pueden cambiar su tamaño y composición a través de procesos de condensación y coagulación (Seinfeld and Pandis, 2016). Los aerosoles secundarios también se generan a partir del envejecimiento fotoquímico de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés *Volatile Organic Compounds*) formando

aerosoles orgánicos secundarios (SOA, por sus siglas en inglés *Secondary Organic Aerosol*) (Sbai et al., 2021). Algunos ejemplos de aerosoles secundarios provenientes de fuentes naturales pueden ser los formados luego de erupciones volcánicas ( $\text{SO}_2$  volcánico), mientras que para las fuentes antropogénicas se encuentran los formados a partir de las reacciones entre los VOCs y el radical hidroxilo (OH) o el ozono ( $\text{O}_3$ ).

Los aerosoles también se clasifican por su tamaño, siendo el criterio más aceptado el diámetro de las partículas. Aunque las clasificaciones geométricas no son representativas de la naturaleza irregular de los aerosoles éstas representan un buen acuerdo. Para esta clasificación se usa el diámetro aerodinámico, el cual se define como el diámetro que tendría una partícula esférica de densidad  $1 \text{ g cm}^{-3}$  que tenga la misma velocidad terminal de caída que la partícula en cuestión. Con esta definición se puede hacer una distribución de tamaños en cuatro modos: nucleación, Aitken, acumulación y grueso (Figura 1.3). Los diámetros aproximados de cada modo son:  $1 \text{ nm} \leq d \leq 30 \text{ nm}$  para la nucleación,  $30 \text{ nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$  para partículas Aitken,  $0,1 \text{ }\mu\text{m} \leq d \leq 1 \text{ }\mu\text{m}$  para la acumulación y  $1 \text{ }\mu\text{m} \leq d \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$  para las partículas gruesas.



**Figura 1.3.** Distribución del número de partículas de aerosoles en función de su tamaño. Representación de los modos que demarcan los diferentes tamaños. Tomado de Viana Rodríguez, 2003.

Las partículas finas y ultrafinas, con diámetros menores de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , tienen mayor impacto en la salud afectando los alvéolos pulmonares por lo que se relacionan directamente con problemas cardíacos y respiratorios (WHO, 2006). Estas partículas están compuestas principalmente de material orgánico y sulfatos. Los tiempos de vida media están en el orden de las horas, ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan su tamaño por condensación. Las partículas gruesas, con diámetros mayores de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , están relacionadas a problemas de

contaminación ambiental y se componen principalmente de elementos presentes en el suelo, polvo en el ambiente y sal marina (WHO, 2006).

Una vez en la atmósfera, las partículas de aerosoles sufren cambios en su tamaño, número, forma y composición química hasta que son eliminadas por procesos de deposición seca o húmeda. El proceso de eliminación de las partículas depende de las condiciones meteorológicas y puede durar de días a meses (Zhang et al., 2001). Finalmente, los aerosoles están íntimamente relacionados con las nubes ya que actúan como núcleos de condensación favoreciendo su formación.

La medición experimental de los aerosoles depende del enfoque que se utilice, pudiendo recolectarse las partículas de diversas formas para su posterior análisis elemental y/o morfológico (Sanguineti et al., 2020) o medirse su tamaño y cantidad en tiempo real, como se llevó a cabo en este estudio. En cualquier caso, su medición se ve afectada por variables físicas, químicas y/o meteorológicas, así como la presencia de otros contaminantes, la dirección y velocidad del viento y la humedad relativa. Es por esto que los modelos computacionales resultan de gran interés para comprender los cambios en las propiedades ópticas de los aerosoles, en su comportamiento y en su efecto sobre los coeficientes de fotodisociación. Para ello se usan modelos de transferencia radiativa y modelos de química transporte, los cuales se presentan en detalle en la sección 1.5.

### 1.4.3 Nubes

Las nubes se forman por la condensación del vapor de agua en la atmósfera como resultado de los procesos microfísicos que sufre cuando se alcanza el punto de saturación con respecto al agua líquida o a la fase cristal o hielo (González, 2016). Esta condensación genera una masa de gotas de agua, hielo o una mezcla de ambas que se mantienen en suspensión en la atmósfera afectando el flujo radiativo. La formación de nubes requiere de vapor de agua en la atmósfera, partículas que ayuden a su condensación y bajas temperaturas. El vapor de agua se forma debido a las altas temperaturas de la superficie y a la evaporación en los océanos y asciende en la atmósfera por procesos de convección. Las partículas de aerosoles funcionan como núcleos de condensación (CCN, por sus siglas en inglés *Cloud Condensation Nuclei*), lo que permite la aglomeración de las moléculas de vapor de agua seguido de su condensación.

Existen diferentes clasificaciones de las nubes de acuerdo a su forma, a la altitud y a sus propiedades ópticas. Una de las clasificaciones las divide en nubes altas, medias y bajas. Las nubes altas se forman arriba de los 6 km de altura desde la superficie de la tierra. Se encuentran principalmente las nubes tipo cirros, cirrostratos y cirrocúmulos. Las nubes medias se forman desde los 2 km hasta los 7 km de altura y en esta clasificación se encuentran las nubes tipo altoestratos y altocúmulos. Las nubes bajas se forman desde los 0,5 km de altura hasta los 2 km aproximadamente. Aquí se incluyen los estratos, estratocúmulos y nimbostratos (Pruppacher and Klett, 2010).

En este trabajo de tesis se considera la interacción de las partículas de nube a través de sus propiedades ópticas, con la radiación solar. Esta interacción depende del tipo de radiación, de las propiedades microfísicas de la nube, del ángulo de incidencia de la radiación y del albedo terrestre, entre otros factores (Palancar, 2003). Las propiedades ópticas de las nubes usadas en este trabajo incluyen, al igual que para los aerosoles, el paso óptico ( $\tau$ ), el albedo de dispersión simple ( $\omega_0$ ) y el factor de asimetría ( $g$ ), con idénticas definiciones, pero valores típicos diferentes. La absorción en las nubes es extremadamente baja ( $\omega_0 \sim 0,9999$ ) comparada con la de los aerosoles (con un  $\omega_0$  típico de aproximadamente 0,85), aún cuando sus gotas puedan contener grandes cantidades de contaminantes. El color blanco de las nubes indica que la dispersión generada por partículas del tamaño típico de gotas de nube ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) es no selectiva respecto a la longitud de onda. La reflexión en las nubes está relacionada a su capacidad de dispersar la radiación, en especial en las longitudes de onda del visible. Esta reflexión o albedo de la nube se produce cuando la radiación incidente en la parte superior de la nube se dispersa hacia arriba. La parte de la radiación que atraviesa la nube emerge de su parte inferior en su mayor parte (sino toda) como radiación difusa, producto de la dispersión de la radiación directa. La extensión en la que ocurran ambos procesos va a depender de la morfología de la nube, del tamaño de las partículas, de su composición (gotas de agua líquidas o cristales de hielo) y del ángulo cenital. Por lo anterior, la interacción nube-radiación va a depender de las propiedades ópticas (y/o microfísicas) de las nubes.

En la actualidad, el estudio de las nubes sigue siendo un desafío debido a la rápida variación espacio-temporal de sus propiedades y morfología y a su cubrimiento global. Estas características introducen grandes incertezas en los modelos de química transporte que integran cálculos del flujo radiativo en la atmósfera. A pesar de que estos modelos usan diferentes aproximaciones que intentan simular el comportamiento de las nubes, se siguen obteniendo incertezas en los valores de radiación en superficie y por encima de la capa de nubes, las que afectan directamente al valor calculado de los coeficientes de fotodisociación.

## 1.5 Enfoque computacional

Para mejorar la interpretación de los procesos químicos que ocurren en la atmósfera, es esencial el uso de modelos computacionales atmosféricos (MCA). Los MCA son modelos contruidos con algoritmos matemáticos y ecuaciones diferenciales que reflejan las tendencias pasadas, presentes y futuras de diferentes procesos y fenómenos que tienen lugar en la atmósfera. El objetivo de los MCA es cuantificar y explicar estas tendencias, así como la integración de procesos meteorológicos, químicos y físicos con descripciones matemáticas simples. Para esto, se aplican diferentes aproximaciones matemáticas que ayudan a tener un menor costo computacional en los cálculos o simulaciones. En este proyecto de tesis se usan dos tipos de MCA. El primero es un modelo local de transferencia radiativa (*Tropospheric Ultraviolet Visible – TUV*) y el segundo es un modelo regional de transporte químico (*Weather Research and Forecasting with chemistry – WRF-Chem*). Estos se describen con mayor detalle en las siguientes secciones.

## 1.5.1 Modelos de transferencia radiativa

El uso de los modelos de transferencia radiativa (RTM, por sus siglas en inglés *Radiative Transfer Model*) es una pieza importante en el estudio del flujo radiativo en la atmósfera. Estos modelos resuelven la ecuación de transferencia radiativa y tienen como objetivo cuantificar la radiación presente en cada punto de la atmósfera de acuerdo al tiempo y las condiciones meteorológicas. Esto se logra comenzando con el flujo solar extraterrestre y considerando todos los procesos físicos y químicos que ocurren a medida que la radiación atraviesa la atmósfera hasta la superficie. Esto puede realizarse con un perfil estándar de atmósfera y bajo condiciones de cielo limpio y despejado, es decir, sin la presencia de nubes, aerosoles, ni otros contaminantes gaseosos (condiciones ideales). La inclusión de los factores locales que afectan la radiación (nubes, aerosoles, contaminantes, etc.) requiere alimentar el modelo con datos experimentales, los cuales rara vez están disponibles con la frecuencia temporal y el grado de detalle necesarios.

Actualmente hay una gran cantidad de modelos para el cálculo de transferencia radiativa. Estos modelos usan diferentes métodos de resolución de la ecuación de transferencia radiativa. Dentro de estos, se encuentra la familia de métodos *2-stream* (rápidos y aproximados) y la familia de orden discreto de *n-streams* (lentos y costosos, pero más exactos). En este último caso, mientras más *streams* se usen, más exacto y costoso será el cálculo. En este trabajo se usa el modelo *Tropospheric Ultraviolet Visible* (TUV) para calcular la irradiancia UV-B y los coeficientes de fotodisociación del O<sub>3</sub> y del NO<sub>2</sub>. Mayores detalles de la configuración usada se presentan en el capítulo 2.

## 1.5.2 Modelos de transporte químico

Los modelos de transporte químico (CTMs, por sus siglas en inglés *Chemical Transport Models*) o modelos de calidad de aire, son necesarios para entender procesos físicos, químicos y meteorológicos en la atmósfera, interpretar las observaciones experimentales y para realizar predicciones y proyecciones a nivel regional y global (Brasseur and Jacob, 2017).

El desarrollo de estos modelos está dominado por algoritmos y ecuaciones matemáticas que describen no sólo los procesos físicos y químicos individuales que ocurren en la atmósfera sino también las interacciones entre ellos (*feed back*). Las ecuaciones que integran estos modelos son las siguientes (1.3), (1.4) y (1.5). En estas ecuaciones se considera al aire como un fluido con dimensiones  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ . La ecuación de continuidad representa la velocidad de variación de la densidad. La ecuación de Navier-Stoke o de movimiento representa la aceleración del elemento de volumen por las fuerzas que actúan sobre este, y la ecuación de energía total representa la conservación de la energía, dada la sumatoria de energía térmica, cinética y potencial (Bird et al., 1982).

$$D_{\rho}/D_t = -\rho(\nabla \cdot \mathfrak{V}) \quad \text{ecuación de continuidad} \quad (1.3)$$

$$\rho (D_{\vartheta}/D_t) = - \nabla p + \mu \nabla^2 \vartheta + \rho g \quad \text{ecuación de Navier-Stokes} \quad (1.4)$$

$$\rho \frac{D(\hat{U} + \hat{\Phi} + \frac{1}{2}\vartheta^2)}{D_t} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\nabla \cdot \rho \vartheta) - (\nabla \cdot [\tau \cdot \vartheta]) \quad \text{ecuación de Energía Total} \quad (1.5)$$

En estas ecuaciones  $D_{\rho}/D_t$  es la derivada sustancial,  $\nabla^2$  es el operador laplaciano:  $\nabla^2 = \delta^2/\delta x^2 + \delta^2/\delta y^2 + \delta^2/\delta z^2$ ,  $\rho$  es la densidad,  $t$  es el tiempo,  $\vartheta$  es la velocidad local del fluido,  $p$  es la presión estática,  $\nabla$  es el operador gradiente,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\mu$  es la viscosidad,  $\hat{U}$  la energía interna por unidad de masa,  $\mathbf{q}$  es el vector densidad de flujo de calor,  $\hat{\Phi}$  es la energía potencial por unidad de masa y  $\tau$  es el tensor de esfuerzo cortante.

Estas ecuaciones permiten calcular los diferentes procesos de dinámica atmosférica, pero debido a la naturaleza caótica del sistema, resulta prácticamente imposible predecir con certeza su estado en un cierto momento (Lorenz, 1964). Por esto, se han incorporado al sistema de ecuaciones que integran los modelos, las condiciones iniciales y de contorno con el objetivo de mejorar la calidad de los cálculos y facilitar la interpretación de los estudios en la atmósfera (Lamb and Seinfeld, 1973). Este desarrollo en los modelos viene acompañado de la evolución en las herramientas computacionales usadas, que permiten realizar cálculos con mayores recursos informáticos (Represa, 2020).

Los MCA pueden ser clasificados en lagrangianos y eulerianos. Los modelos lagrangianos simulan la evolución de una parcela o columna de aire conducida por un flujo. Estos modelos son de celda fija, por esto, la meteorología se centra en el proceso de transporte por advección. Sin embargo, actualmente también se han implementado los procesos de convección en los cálculos (Mctaggart-cowan et al., 2019). El modelo GEOS-5 (*Goddard Earth Observing System*) es un ejemplo del enfoque lagrangiano. Este es un modelo de circulación general atmosférica (AGCM, por sus siglas en inglés *Atmospheric General Circulation Models*) (Lin et al., 2008). Al no tener interacción entre las celdas, en las simulaciones realizadas con los modelos lagrangianos se obtienen resultados en tiempos cortos. Por ejemplo, el tiempo de cálculo para una simulación de 1 año con el modelo lagrangiano FRAME (*Fine Resolution Atmospheric Multi-pollutant Exchange*) está en el orden de minutos (Pederzoli, 2008).

Por otro lado, los modelos eulerianos representan los procesos meteorológicos y las concentraciones de contaminantes en la atmósfera, entre otras variables, mediante una distribución espacial en una grilla fija de puntos 3-D. Estos modelos resuelven las ecuaciones dinámicas en cada celda de la grilla del dominio modelado (Christensen, 1997). Los modelos eulerianos como el WRF-Chem resuelven ecuaciones químicas y dinámicas en cada paso de tiempo y en cada punto de grilla (Grell et al., 2005). Estos modelos requieren información de entrada para variables meteorológicas y químicas, con resolución espacial y temporal para cada celda de la grilla. Por un lado, los modelos eulerianos permiten resultados con mayor detalle porque se incluyen todos los procesos relevantes en la atmósfera. Por otro lado, este nivel de detalle genera un gran costo computacional. El tiempo de cálculo para estos modelos puede ser muy largo. Para una simulación de un año, los resultados pueden obtenerse en

tiempos del orden de varias semanas, dependiendo de las herramientas computacionales (Pederzoli, 2008). Por esto, este tipo de modelos demanda el uso de supercomputadoras y suelen ser usados para estudiar episodios de corta duración.

En este trabajo de tesis se usa el modelo WRF-Chem para calcular los coeficientes de fotodisociación en atmósferas reales. Con este modelo se obtienen además valores de variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, velocidad del viento, etc.), de concentración de contaminantes de interés atmosférico (ozono, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, metano, formaldehído, etc.) y de parámetros radiativos (radiación total), entre otros cálculos. Estos resultados se obtienen de acuerdo al dominio, a la resolución de la grilla y a la resolución horaria seleccionados. Mayores detalles de la configuración usada se presentan en el capítulo 2. Finalmente, se presenta la hipótesis de trabajo, los objetivos de la tesis y las estrategias para abordarlos.

## 1.6 Hipótesis de la Tesis

La interacción entre la radiación y la atmósfera involucra innumerables aspectos, objeto de extensas investigaciones de gran impacto en la actualidad. Los coeficientes de fotodisociación son uno de los parámetros fundamentales que deben incorporarse tanto en los mecanismos que simulan la química atmosférica como en los modelos regionales o de circulación global. Para su cálculo, se necesita tanto el perfil de la atmósfera como las propiedades de los principales factores que lo afectan, es decir, nubes y aerosoles. Sin embargo, debido a su complejidad y costo computacional los coeficientes de fotodisociación se determinan sólo para cielo limpio y despejado, usando el perfil estándar de la atmósfera de Estados Unidos medido en la década del '70 (U.S. Standard atmosphere, NOAA, NASA, USAF, 1976) o a partir de tablas corregidas en base a propiedades promedio de nubes y aerosoles.

En esta tesis, la hipótesis general plantea que los coeficientes de fotodisociación en condiciones reales (en presencia de nubes y aerosoles) difieren sustancialmente de los calculados en condiciones de cielo limpio y despejado, así como también de aquellas calculados usando modelos de atmósfera y propiedades ópticas de aerosoles resultantes de mediciones en otras regiones (por ejemplo, usando estaciones de AERONET con diferente localización al sitio analizado). La falta de caracterización de los aerosoles y de los parámetros que representan la atmósfera local representa la mayor dificultad para la correcta determinación de los coeficientes de fotodisociación y llevan a grandes errores en la determinación de las concentraciones de otras especies de importancia en la atmósfera. A su vez, la disponibilidad de diferentes esquemas para el cálculo de la fotólisis dentro del modelo WRF-Chem agrega una variable más, ya que su desempeño depende de las aproximaciones usadas y del escenario planteado. La evaluación detallada de las diferencias en el cálculo de los coeficientes de fotodisociación y en las concentraciones de especies de interés resultantes de usar estos esquemas servirá para definir qué esquema debe ser usado en diferentes condiciones (cielo despejado, presencia de aerosoles, nubes incendios, etc). En esta misma línea se propone que la implementación de emisiones químicas locales sobre Argentina



(inventario de emisiones antropogénicas), mejorará la caracterización de las especies químicas gaseosas como variables de entrada en el modelo WRF-Chem y permitirá mejorar el cálculo de la fotodisociación sobre la región de estudio.

Las mediciones experimentales son la contraparte del desarrollo de los modelos. La iteración permanente medida-modelo es la base para avanzar en la validación de los modelos y en una descripción más exacta y detallada de los procesos que ocurren en una atmósfera real. Ante la escasez o ausencia de mediciones directas, los coeficientes de fotodisociación pueden calcularse a partir de mediciones de flujo actínico o de irradiancia, usando modelos locales de transferencia radiativa. En particular, mediante la medición y el análisis del número de partículas de aerosoles troposféricos, medidas de campo de irradiancia UV-B y total, y cálculos de modelado independientes (modelo TUV) se podrán analizar las propiedades de nubes y aerosoles de la región de Córdoba y su impacto sobre los coeficientes de fotodisociación. Esto representará un primer paso en la construcción local de una base de datos de entrada necesaria para aplicar modelos como el WRF-Chem en regiones de Argentina.

Finalmente, se plantea que la medición a nivel local de variables relacionadas a los aerosoles (propiedades ópticas, número de partículas discriminadas por tamaño, etc.) permitirá evaluar de forma directa la interacción y exactitud de varios módulos íntimamente relacionados dentro del WRF-Chem (mecanismo químico, transporte, erosionabilidad, uso del suelo, etc.) y validará la configuración del mismo para su uso en el cálculo de los coeficientes de fotodisociación a nivel local y regional. Por ejemplo, con las mediciones del número de partículas (en cuentas  $m^{-3}$ ) se podrá desarrollar un método analítico para la conversión a concentración en masa de partículas. Esto permitirá construir una base de datos del comportamiento diario, mensual, estacional e interanual del material particulado en Córdoba que a su vez podrá aplicarse en la entrada de modelos regionales para mejorar la calidad de los valores iniciales considerados en bases de datos globales.

## 1.7 Objetivos

### 1.7.1 Objetivo General

El cálculo de los coeficientes de fotodisociación para cada reacción, cada dominio, cada punto de grilla y cada paso de tiempo en un MCA demanda un costo computacional muy alto. Dado este costo, la aproximación más común es utilizar tablas de los valores de  $J$  calculados previamente en condiciones ideales (cielo limpio y despejado) y luego aplicar factores de corrección. Esto lleva a grandes incertezas que luego se trasladan y o amplifican en el cálculo de otras variables que, al ser usadas para calcular tendencias, generan incerteza en las predicciones. Una evaluación exhaustiva de las diferencias entre estos dos enfoques no se ha realizado aún en modelos regionales y menos aún sobre Argentina. Sin embargo, para validar que las condiciones usadas en los modelos sean realmente representativas de la atmósfera local o regional y contrastar los resultados son indispensables las observaciones. Por esto, el objetivo principal de este trabajo es evaluar los coeficientes de fotodisociación del  $O_3$  y  $NO_2$  en presencia de nubes y aerosoles (atmósfera real) sobre Argentina, y analizar las diferencias

frente a los obtenidos en condiciones ideales para optimizar su cálculo. Para esto se evaluarán y compararán los resultados de dos de los módulos de fotólisis disponibles en un modelo regional bajo distintos escenarios (época de lluvias y época seca con incendios). Para alcanzar este objetivo general se plantean varios objetivos específicos donde se aborda concretamente el uso combinado de medidas experimentales y modelos computacionales atmosféricos.

## 1.7.2 Objetivos Específicos

Para lograr el objetivo principal se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar la distribución de tamaños y la variación diaria, estacional e interanual para los aerosoles en Córdoba en su fracción respirable (entre 0,5 y 10 micrones) a partir de mediciones experimentales.
- Analizar el origen de las masas de aire que llegan a la ciudad de Córdoba, en especial en el período julio-noviembre de cada año. Estos procesos de intrusión son los responsables de grandes alteraciones en el paso óptico de aerosoles y consecuentemente en los niveles de radiación medidos. Estos cambios afectan además los parámetros con los que se definen los aerosoles en los RTM.
- Continuar construyendo la base de datos de irradiancia solar UV-B (280 – 315 nm) y total (300 – 3.000 nm) a través de mediciones experimentales y contrastar las mismas con los resultados modelados. Determinar cuantitativamente la influencia de las nubes sobre las mediciones de irradiancia global de banda ancha en el rango UV-B y global.
- Analizar y reproducir cuantitativamente, a partir de cálculos con el modelo TUV, las propiedades de las nubes que llevan al efecto de *broken clouds*.
- Implementar el modelo regional WRF-Chem con dominios en la parte Sur de América del Sur, todo el territorio de Argentina y en la región de Córdoba.
- Evaluar la implementación y las incertezas involucradas en el cálculo de coeficientes de fotodisociación en presencia de nubes y aerosoles dentro del modelo regional WRF-Chem. Analizar las diferencias usando los esquemas Fast-J y New-TUV. Analizar el acoplamiento con los diferentes esquemas de aerosoles y nubes del modelo (no todos son compatibles entre sí).

## 1.8 Bibliografía

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 1982. Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento. Reverté.

Bohn, B., Rohrer, F., Brauers, T., Wahner, A., 2005. and Physics Actinometric measurements of NO<sub>2</sub> photolysis frequencies in the atmosphere simulation chamber SAPHIR 493–503.

Boucher, O., 2015. Atmospheric aerosols, in: Atmospheric Aerosols. Springer, pp. 9–24.

Brasseur, G.P., Jacob, D.J., 2017. Modeling of atmospheric chemistry. Cambridge University Press.

- Brasseur, G.P., Solomon, S., 2006. *Aeronomy of the middle atmosphere: Chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere*. Springer Science & Business Media.
- Chandrasekhar, S., 1960. *Radiative Transfer*, 8th ed, Dover Publications. Reimpreso, New York, 1960, London (Oxford University Press). <https://doi.org/10.1002/qj.49707633016>
- Christensen, J.H., 1997. The Danish Eulerian hemispheric model -- a three-dimensional air pollution model used for the arctic. *Atmos. Environ.* 31, 4169–4191.
- Dickerson, R.R., Stedman, D.H., Chameides, W.L., Crutzen, P.J., Fishman, J., 1979. Actinometric measurements and theoretical calculations of  $j$  (O<sub>3</sub>) the rate of photolysis of ozone to O (<sup>1</sup>D). *Geophys. Res. Lett.* 6, 833–836.
- Figueruelo, J.E., Dávila, M.M., 2004. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Reverté.
- González, S.F., 2016. *Análisis de engelamiento y nevadas en la Península Ibérica mediante modelos numéricos*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., Eder, B., 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>
- Hall, S.R., Ullmann, K., 2019. ATom: L2 Photolysis Frequencies from NCAR CCD Actinic Flux Spectroradiometers (CAFS) [WWW Document]. ORNL Distrib. Act. Arch. Cent. <https://doi.org/https://doi.org/10.3334/ORNLDAAC/1714>
- Kazadzis, S., Topaloglou, C., Bais, A.F., Blumthaler, M., Balis, D., Kazantzidis, A., Schallhart, B., 2004. and Physics Actinic flux and O 1 D photolysis frequencies retrieved from spectral measurements of irradiance at Thessaloniki , Greece 2215–2226.
- Lamb, R.G., Seinfeld, J.H., 1973. *Mathematical Modeling of Urban Air Pollution General Theory* 7, 253–261.
- Lantz, K.O., Shetter, R.E., Cantrell, C.A., Flocke, S.J., Calvert, J.G., Madronich, S., 1996. Theoretical, actinometric, and radiometric determinations of the photolysis rate coefficient of NO<sub>2</sub> during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101, 14613–14630.
- Levine, J., 2012. *The photochemistry of atmospheres*. Elsevier.
- Lin, J., Lee, M., Kim, D., Kang, I., Frierson, D.M.W., 2008. The Impacts of Convective Parameterization and Moisture Triggering on AGCM-Simulated Convectively Coupled Equatorial Waves. *Am. Meteorol. Soc.* 883–909. <https://doi.org/10.1175/2007JCLI1790.1>
- Lorenz, E.N., 1964. The problem of deducing the climate from the governing equations. *Tellus* 16, 1–11.
- Madronich, S., 1987. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. *J. Geophys. Res. Atmos.* 92, 9740–9752.
- Mctaggart-cowan, R., Vaillancourt, paul a., Zadra, A., Separovic, L., 2019. A Lagrangian Perspective on Parameterizing Deep Convection. *Am. Meteorol. Soc.* 4127–4149. <https://doi.org/10.1175/MWR-D-19-0164.1>

- Molina, M.J., 1996. Polar ozone depletion (Nobel lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* 35, 1778–1785.
- Olcese, L.E., Toselli, B.M., 2002. Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina. *Atmos. Environ.* [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00336-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00336-3)
- Palancar, G.G., 2003. Estudio de procesos cinéticos y radiativos de interés atmosférico. Universidad Nacional de Córdoba.
- Palancar, G.G., Fernández, R.P., Toselli, B.M., 2005. Photolysis rate coefficients calculations from broadband UV-B irradiance: Model-measurement interaction. *Atmos. Environ.* 39, 857–866. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.033>
- Palancar, G.G., Shetter, R.E., Hall, S.R., Toselli, B.M., Madronich, S., 2011. Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: Model calculations and aircraft-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5457–5469. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5457-2011>
- Pederzoli, A., 2008. The application of an Eulerian chemical and transport model ( CMAQ ) at fine scale resolution to the UK. The university of Edinburgh.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric Chemistry Atmospheric Aerosols : Composition , Transformation , Climate and Health Effects. *Angew. Chemie* 7520–7540. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 2010. *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2nd ed. Springer, Dordrecht. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-0-306-48100-0>
- Represa, N.S., 2020. Elaboración e implementación de una propuesta metodológica para la evaluación y gestión de la calidad del aire mediante el enfoque de la ciencia de datos. Universidad Nacional de la Plata.
- Ritchie, H., Roser, M., 2020. CO<sub>2</sub> and greenhouse gas emissions. Our world data.
- Sanguineti, P.B., Lanzaco, B.L., López, L., Achad, M., Gustavo, G., Olcese, L.E., Toselli, B.M., 2020. PM<sub>2.5</sub> monitoring during a 10-year period: relation between elemental concentration and meteorological conditions.
- Sbai, S.E., Li, C., Boreave, A., Charbonnel, N., Perrier, S., Vernoux, P., Bentayeb, F., George, C., Gil, S., 2021. Atmospheric photochemistry and secondary aerosol formation of urban air in Lyon, France. *J. Environ. Sci.* 99, 311–323.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd ed. Wiley & Sons Inc, New York.
- Shetter, R.E., Cantrell, C.A., Lantz, K.O., Flocke, S.J., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Gilpin, T.M., Fischer, C.A., Madronich, S., Calvert, J.G., 1996. Actinometric and radiometric measurement and modeling of the photolysis rate coefficient of ozone to O (1 D) during Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101, 14631–14642.
- Shetter, R.E., Junkermann, W., Swartz, W.H., Frost, G.J., Crawford, J.H., Lefer, B.L., Barrick, J.D., Hall, S.R., Hofzumahaus, A., Bais, A., 2003. Photolysis frequency of NO<sub>2</sub>: measurement and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling

- Intercomparison (IPMMI). *J. Geophys. Res. Atmos.* 108.
- Sportisse, B., 2009. *Fundamentals in air pollution: from processes to modelling*. Springer Science & Business Media.
- Viana Rodríguez, M. del M., Querol Carceller, X., Alastuey, A., 2003. Departament de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica., & Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. TDX (Tesis Dr. en Xarxa). Universitat de Barcelona. <http://hdl.handle.net/2445/34788>.
- WHO, 2006. *Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide*. World Health Organization.
- Xia, X., Li, Z., Wang, P., Chen, H., Cribb, M., 2007. Estimation of aerosol effects on surface irradiance based on measurements and radiative transfer model simulations in northern China 112, 1–11. <https://doi.org/10.1029/2006JD008337>
- Zhang, L., Gong, S., Padro, J., Barrie, L., 2001. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Environ.* 35, 549–560.



# Capítulo 2

## HERRAMIENTAS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES



Carretera con ciprés. Vincent Van Gogh, 1890.

*“Las pequeñas emociones son las grandes capitanas de nuestras vidas y las obedecemos sin saberlo”.*





## 2 Herramientas experimentales y computacionales

*En este capítulo se presentan las herramientas experimentales y computacionales que se utilizaron para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo. Las herramientas usadas permiten analizar los procesos físicos, químicos y meteorológicos que tienen lugar en la atmósfera. En la parte experimental se usaron equipos para medir irradiancia global total, irradiancia global UV-B y número de partículas discriminadas por tamaño en la ciudad de Córdoba. En la parte computacional se usaron dos modelos de diferente dimensión y complejidad. El modelo de transferencia radiativa TUV se usó para estudiar la irradiancia global UV-B y, a través de sus componentes directa y difusa, el efecto de las nubes y el efecto de broken clouds. El modelo regional de química y transporte WRF-Chem se usó para reproducir variables físicas, químicas y meteorológicas medidas en Argentina y el efecto de nubes y aerosoles sobre los coeficientes de fotodisociación en la región de Córdoba. Finalmente, se usó la parametrización de Kasten y Czeplack para cotejar las medidas de irradiancia global total y para evaluar el efecto de broken clouds en este tipo de radiación.*

### 2.1 Introducción y objetivos

El estudio de la química de la atmósfera es un problema complejo ya que involucra factores meteorológicos (velocidad y dirección del viento, radiación, nubes, aerosoles, precipitación, etc.) y procesos químicos (contaminación, emisiones naturales y antropogénicas, reacciones heterogéneas y de fotodisociación, etc.) acoplados entre sí. Por esto, a la hora de estudiar este problema los modelos son herramientas fundamentales. Los modelos atmosféricos permiten comprender y predecir el comportamiento químico de la atmósfera y abordar su estudio desde diferentes enfoques. Por ejemplo, el modelo TUV (Tropospheric Ultraviolet Visible, Madronich, 1987) es un modelo local (unidimensional) que resuelve la ecuación de transferencia radiativa y permite el estudio de la irradiancia UV-B, UV-A, visible y eritémica, el índice UV y el flujo actínico, así como sus componentes directa y difusa, entre otros cálculos a nivel troposférico. Palancar et al., (2011) usaron el modelo TUV para calcular el flujo actínico bajo condiciones de cielo despejado y nublado. Estos encontraron que el modelo presenta buenos resultados de flujo actínico en superficie y en altura bajo condiciones de cielo

despejado, pero presenta limitaciones cuando se trata de estudiar el comportamiento real de la atmósfera, es decir, bajo la presencia de nubes a diferentes alturas. Por esta razón, para enfrentar el desafío de modelar la atmósfera, varios institutos de investigación han desarrollado en colaboración el modelo *Weather Research & Forecasting* (WRF), un sistema numérico de investigación y predicción del clima de última generación (<http://www.wrf-model.org>). Este modelo es considerado actualmente como el más avanzado en su tipo y fue diseñado para usarse tanto en pronósticos operacionales como en investigación atmosférica. Esto lo hace aplicable a un amplio espectro de estudios en escalas que van desde unos pocos metros hasta miles de kilómetros. El WRF-Chem (por *Chemistry*) es una versión del WRF con química *online*, lo que significa que la química y la meteorología se resuelven en forma acoplada (Grell et al., 2005). Por ejemplo, la química puede afectar la formación de aerosoles, lo que afecta la radiación, lo cual, a su vez, afecta la meteorología y la química. El modelo WRF-Chem permite el estudio en 3-D de diferentes factores meteorológicos (radiación, nubes, aerosoles, entre otros), y procesos físicos y químicos (emisiones gaseosas naturales y antropogénicas, contaminación, coeficientes de fotodisociación, entre otros) de la atmósfera bajo condiciones muy cercanas a las reales. A pesar del avance de las herramientas computacionales, es importante poder evaluar los cálculos computacionales desarrollados. Por esto, las mediciones experimentales propias y las que están a disposición de la comunidad científica son importantes para contrastar los cálculos realizados. Con ambas herramientas es posible mejorar la interpretación y la predicción de los procesos a nivel atmosférico.

Para medir la irradiancia global de banda ancha se usaron radiómetros (o piranómetros) que miden la irradiancia horizontal en superficie. La irradiancia global total se mide en el rango de 300 nm a 3000 nm y la irradiancia global UV-B en el rango de 280 nm a 315 nm. El término global indica que se miden conjuntamente ambas componentes de la radiación, la parte directa y la difusa (aquella dispersada al menos una vez por algún componente de la atmósfera, sea una molécula, una partícula de aerosol o una gota de nube). El material particulado (MP) se midió usando el equipo contador de partículas MetOne Profiler 212-1. Las mediciones de irradiancia UV-B se usaron para comparar frente a los cálculos de irradiancia global UV-B obtenidos con el modelo TUV. Uno de los objetivos del presente trabajo es realizar una interacción permanente entre mediciones y cálculos con el fin de evaluar, validar y/o corregir permanentemente un enfoque (experimental o computacional) con el otro.

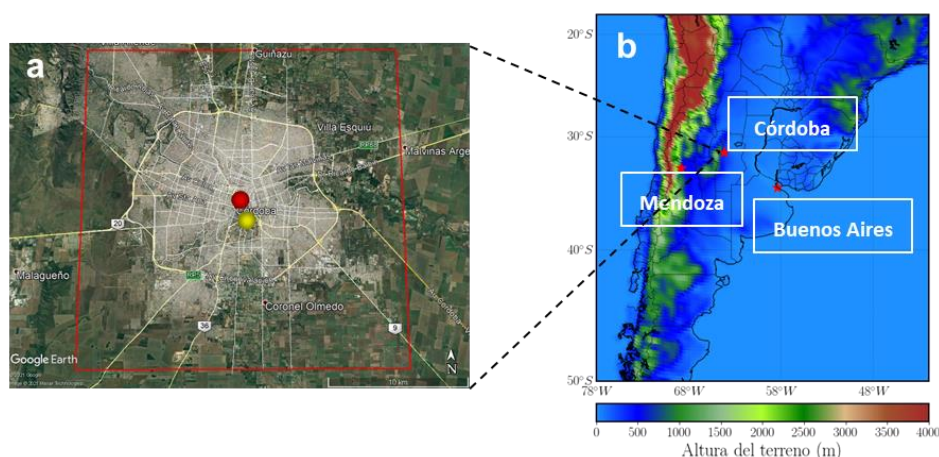
Por otro lado, existen mediciones obtenidas por redes de monitoreo y medidas satelitales que están a disposición de la comunidad científica y son de acceso público. En este trabajo se usaron estaciones meteorológicas y estaciones de medición de variables químicas y de propiedades ópticas de los aerosoles. Las estaciones meteorológicas usadas corresponden a Buenos Aires, Mendoza y Córdoba y de ellas se tomaron datos de temperatura, humedad relativa, velocidad del viento e irradiancia global total. Las estaciones de monitoreo de calidad del aire están localizadas en Buenos Aires y en Bahía Blanca y proporcionaron datos de material particulado (PM10 y PM2.5) y de la concentración de especies gaseosas como O<sub>3</sub>,

NO<sub>2</sub>, CO y SO<sub>2</sub>. Finalmente, el paso óptico de los aerosoles (AOD) se obtuvo de la red AERONET (*AERosol RObotic NETwork*, Holben et al., 1998) y mediante la observación satelital con MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*, Levy et al., 2013). Por un lado, AERONET, es una red establecida y mantenida por la NASA y LOA-PHOTONS, formadas por fotómetros solares Cimel (mayores detalles en la sección 5.2.4). Por otro lado, MODIS es un radiómetro multiespectral a bordo de las plataformas TERRA y AQUA, provee cobertura regional y fue diseñado para obtener como productos las propiedades ópticas y microfísicas de los aerosoles sobre la tierra y el océano (mayores detalles en la sección 5.2.5).

En la siguiente sección se presenta una descripción del sitio de mediciones, los equipos usados para el desarrollo del trabajo y las herramientas computacionales utilizadas, así como su configuración para lograr el cálculo de los coeficientes de fotodisociación del O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>.

## 2.2 Sitio de medición

Este estudio fue llevado a cabo en Córdoba capital, la segunda ciudad más poblada de Argentina, con una población de 1,3 millones de habitantes hasta el censo del 2010 según el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). Se sitúa en la zona central del país con coordenadas de latitud 31° 24' S y longitud 64° 11' O (punto rojo en la Figura 2.1), a una altura aproximada de 470 m.s.n.m. Córdoba tiene un clima subhúmedo con una precipitación promedio anual acumulada de 656,53 mm, principalmente concentrada durante el verano, una temperatura media de 18,4 °C, una humedad media de 61 % y una dirección predominante de los vientos del sector noreste. La información fue provista por el Laboratorio de Hidráulica de la Universidad Nacional de Córdoba y tomada del sitio web: <https://magya.omixom.com/>. Su clima depende del régimen meteorológico (fenómeno de El niño o La niña) que tengan lugar en cada año. La ciudad está rodeada por áreas urbanas y suburbanas formadas por diversas plantas industriales que incluyen fábricas de automóviles, industrias de autopartes, cementeras y compañías de procesamiento de alimentos, entre



**Figura 2.1.** a) En recuadro rojo mapa de Córdoba capital. El punto rojo indica el centro de la ciudad y el punto amarillo el sitio de mediciones. b) Mapa de altura del terreno (m) de Argentina. Las estrellas rojas indican las ciudades de Buenos Aires, Mendoza y Córdoba.

otras. Las fábricas de automotores y autopartes se ubican al Sureste y Suroeste de la ciudad, mientras que otras fábricas pequeñas y medianas se ubican al Norte, donde resaltan las industrias metalúrgicas. En el área central de la ciudad, ubicada en una depresión (Achad et al., 2014), se encuentra la mayor densidad de la población, lo que favorece la acumulación de contaminantes, en particular en días con inversiones térmicas (fríos y con ausencia de viento).

El sitio de medición se encuentra a 3 km del centro de la ciudad (ver punto amarillo en la Figura 2.1) y es un área abierta en la Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional de Córdoba. Este se caracteriza por grandes superficies abiertas, edificios de baja altura, gran cantidad de árboles, alto tránsito peatonal y de colectivos urbanos, y grandes superficies de suelo desnudo.

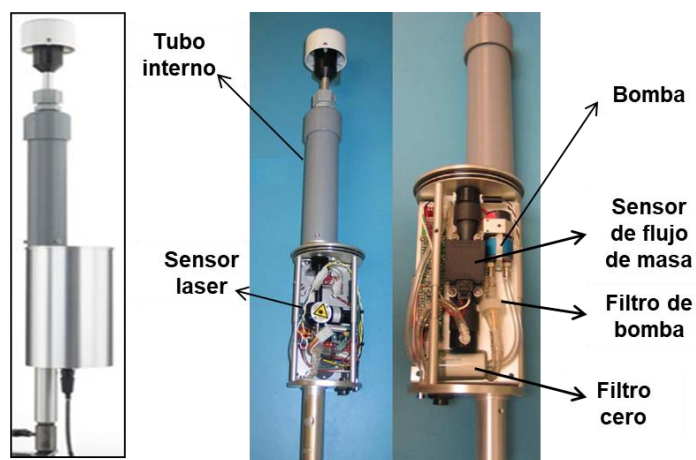
## 2.3 Herramientas experimentales

En esta sección se presentan los equipos usados para realizar las medidas experimentales, las cuales se llevaron a cabo de forma sistemática en el período 2016 – 2020.

### 2.3.1 Contador de partículas

El equipo MetOne Profiler 212-1, contador de partículas, emplea un láser de diodo y un fotodiodo para medir el tamaño y número de partículas en suspensión en función de la dispersión causada por las mismas al pasar a través del haz láser, proporcionando medidas en tiempo real. Esta dispersión es proporcional a la sección transversal de cada partícula. La muestra de aire es introducida en el equipo mediante una bomba interna (ver Figura 2.2), con un rango de caudal de 1 a 2 L min<sup>-1</sup> y un rango de detección de partículas con diámetros entre 0,5 µm y >10 µm (pero no mayores de 20 µm).

Las partículas son discriminadas en 8 canales según los siguientes intervalos: 0,5 - 1,0 µm, >1,0 - 2,0 µm, >2,0 - 3,0 µm, >3,0 - 5,0 µm, >5,0 - 7,0 µm, >7,0 - 9,0 µm, >9,0 - 10,0 µm y >10,0 µm (ver Tabla 2.1). Las partículas de menos de 0,5 µm de diámetro no pueden ser detectadas por el equipo. Las partículas mayores a 10 µm, y hasta aproximadamente 20 µm, no sólo caen



**Figura 2.2.** Componentes internos del equipo contador de partículas MetOne Profiler 212-1.

fuera de la definición de PM10, sino que además tienen el mayor error en la detección debido a que, por su tamaño, es más difícil que se mantengan en suspensión. El instrumento está colocado sobre un trípode específicamente diseñado para que la toma de muestra quede a 2 m de altura, separado al menos 3 m de cualquier obstáculo que impida o modifique la circulación del aire y conectado a una PC dedicada que captura los datos a través del *Software Profiler Utility* provisto por el fabricante.

**Tabla 2.1.** Relación de canales del equipo contador de partículas y rango de tamaños en  $\mu\text{m}$ .

Canales	1	2	3	4	5	6	7	8
Intervalos	>0,5-1,0	>1,0-2,0	>2,0-3,0	>3,0-5,0	>5,0-7,0	>7,0-9,0	>9,0-10,0	>10,0

## 2.3.2 Radiómetro YES TSP-700

El equipo empleado para las mediciones de irradiancia total horizontal global de banda ancha es un radiómetro marca YES (*Yankee Environmental Systems, Inc*) modelo TSP-700 (*Total Solar Piranometer*, ver Figura 2.3). Este equipo utiliza termometría de resistencia de platino (PTR,

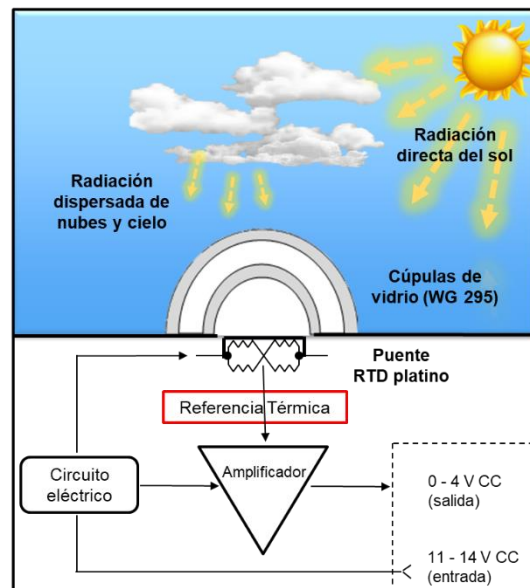


**Figura 2.3.** Equipo radiómetro, marca YES TSP-700 (*Yankee Environmental Systems, Inc*), para medir irradiancia global total de banda ancha (300 nm – 3000 nm).

*Platinum Resistance Thermometry*) para medir por diferencia de temperatura los valores de la irradiancia global total en el rango de 300 nm a 3000 nm.

Este radiómetro cuenta con un sistema de doble cúpula de vidrio (Schott WG 295) que bloquea la irradiancia de onda larga y protege al equipo de las condiciones climáticas, un disco horizontal diseñado para absorber la radiación de 300 a 3000 nm, un circuito interno compuesto por un sistema de termómetros de precisión con resistencia de platino y un ventilador interno que mantiene la temperatura de referencia. En la Figura 2.4 se presenta el esquema del equipo. La diferencia de temperatura entre el material expuesto y la referencia interna se traduce en un voltaje (V) que posteriormente se convierte a irradiancia ( $\text{Wm}^{-2}$ ) usando un factor provisto por el fabricante. El instrumento se coloca diariamente (excepto días de lluvia) en un trípode de 1,8 m de altura, nivelado horizontalmente y con la misma orientación azimutal para asegurar la reproducibilidad de las medidas en relación con la

respuesta de coseno, aunque ésta presenta desviaciones muy pequeñas respecto de la respuesta de coseno verdadera (menores a un 1% para SZA en el rango de  $\pm 70^\circ$ ).



**Figura 2.4.** Esquema del funcionamiento interno del radiómetro total YES TSP 700.

### 2.3.3 Radiómetro YES UVB-1

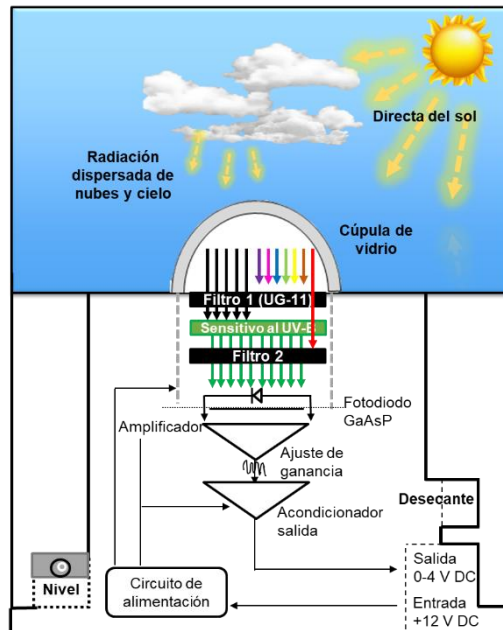
El equipo empleado para las mediciones de irradiancia UV-B horizontal global de banda ancha es un radiómetro marca YES (*Yankee Environmental Systems, Inc*) modelo UVB-1 (ver Figura 2.5). Este equipo mide la irradiancia UV-B global en las longitudes de onda de



**Figura 2.5.** Radiómetro YES UVB-1, para medir irradiancia global UV-B de banda ancha (280 nm - 315 nm).

280 nm a 315 nm. Como primer elemento posee una cúpula de vidrio (Schott WG 280) que bloquea la radiación menor a 280 nm (aunque esta no alcanza la superficie) y protege el equipo de las condiciones atmosféricas. El primer filtro (Schott UG 11) deja pasar el 80 % de la radiación UV-B y bloquea la radiación visible, aunque deja pasar una parte del rojo (entre los 700 nm y 750 nm).

Esta radiación filtrada incide en un material sensible a la radiación UV-B ( $\text{MgWO}_4$ ). Este material absorbe toda la radiación UV-B y la reemite como radiación visible (como luz verde). Un segundo filtro (Corning 4010) deja pasar la radiación verde y bloquea la de color rojo. Esta luz verde es detectada por un fotodiodo de estado sólido de GaAsP (Hamamatsu G1117) y convertida a un voltaje proporcional a la radiación UV-B incidente. En la Figura 2.6 se presenta el esquema que describe el funcionamiento del equipo. Este voltaje (V) es convertido a  $\text{Wm}^{-2}$  usando un factor de conversión dependiente del SZA y suministrado en el manual del equipo.



**Figura 2.6.** Esquema del funcionamiento interno del radiómetro UV modelo YES UVB-1, una vez incide la radiación directa y difusa (ver texto).

El instrumento se coloca diariamente en un trípode de 1,8 m de altura, nivelado horizontalmente y con la misma orientación azimutal.

## 2.4 Herramientas computacionales

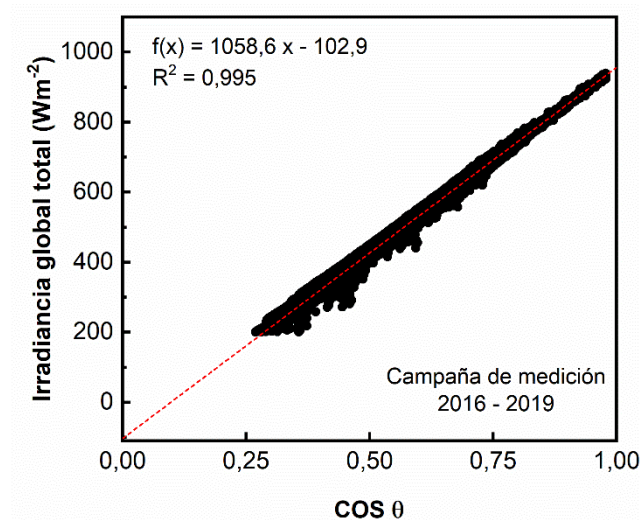
En esta sección se presenta la configuración de los modelos usados en este trabajo. Con estos modelos es posible tener los valores de referencia para las medidas de irradiancia global total y UV-B, además de calcular los coeficientes de fotodisociación bajo condiciones ideales y reales. La parametrización de Kasten y Czeplak fue usada para obtener los valores máximos de irradiancia global total. El modelo TUV fue usado para obtener de forma puntual los valores máximos de irradiancia UV-B, para estudiar de forma teórica el efecto de *broken clouds* (mayores detalles en la sección 4.2.3) y para calcular los coeficientes de fotodisociación en condiciones de cielo limpio y despejado. El modelo WRF-Chem fue usado para obtener las variables meteorológicas, químicas y de los coeficientes de fotodisociación del ozono ( $\text{O}_3$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) a escala regional y considerando la presencia de aerosoles, nubes y otros contaminantes de origen natural, biogénico y antropogénico.

## 2.4.1 Parametrización Kasten y Czeplak

Esta parametrización es un modelo matemático simple que, a través de una ecuación lineal, permite calcular la variación horaria de la irradiancia global total ( $I_t$ ) para un día despejado. Esta ecuación se obtiene a partir de un ajuste lineal de un gráfico de mediciones de  $I_t$  en función del coseno del SZA. Los parámetros obtenidos de este gráfico corresponden a la pendiente ( $\alpha_1$ ) y a la ordenada al origen ( $\alpha_2$ ) de la recta definida en la ecuación (2.1), donde  $\theta$  representa el SZA. De esta manera se determina la irradiancia total calculada basada en la parametrización de Kasten and Czeplak (1980).

$$I_{tCalc} = \alpha_1 * \cos \theta + \alpha_2 \quad (2.1)$$

En la Figura 2.7 se presentan las mediciones de  $I_t$  en función del coseno del SZA para el período 2016 - 2019 junto al ajuste lineal y los parámetros obtenidos. Esta figura se construyó usando 16 días limpios y despejados según el análisis de la variación horaria y del registro diario de un observador directo (sección 4.2.1) dentro del período de mediciones.



**Figura 2.7.** Irradiancia total en función del coseno del SZA para días seleccionados del período 2016 - 2019.

Los resultados obtenidos en esta campaña son comparados con las campañas previas y se relacionan en la Tabla 2.2. Es importante mencionar que en este trabajo de tesis se usaron los valores de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  de la campaña 2010-13 por ser un punto intermedio en el período de valores históricos 1999 - 2019 (presentados en la sección 4). Aun así, en esta tabla se encuentra que los valores obtenidos para  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  para el período 2016-2019 tienen diferencias menores a un 5 % respecto de campañas anteriores por lo que, considerando las incertezas de la parametrización y de las medidas experimentales, esta elección no introduce diferencias significativas en el análisis realizado en el capítulo 4.



**Tabla 2.2.** Comparación de los parámetros alfa ( $\alpha$ ) para distintos años dentro del período de mediciones históricas.

Campaña de medición	$\alpha_1$	$\alpha_2$	R <sup>2</sup>	Nº datos
1999 - 2002	1053,0	-93,8	0,995	36298
2010 - 2013	1066,1	-112,7	0,996	No disponible
2016 - 2019	1058,6	-102,9	0,994	16507

## 2.4.2 Modelo TUV (Tropospheric Ultraviolet Visible)

Los cálculos de irradiancia global UV-B se realizaron con la versión 5.3.1 del modelo de transferencia radiativa TUV, desarrollado por Madronich, (1987). Este es un modelo local que resuelve la ecuación de transferencia radiativa en superficie y en altura, además de calcular los coeficientes de fotodisociación para más de 113 reacciones de interés atmosférico. Este se ha usado ampliamente en nuestro grupo de investigación implementando las diferentes actualizaciones (Palancar et al., 2016, 2011; Palancar and Toselli, 2004, 2002). La optimización de los parámetros de entrada fue realizada por Palancar (2003). En este trabajo se usaron parámetros de entrada similares, con el objetivo de obtener los valores de referencia, bajo condiciones de cielo limpio y despejado, para la irradiancia UV-B y para los coeficientes de fotodisociación del O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>. Los parámetros usados en este trabajo se detallan en la Tabla 2.3. La altura superficial corresponde a la altura aproximada de Córdoba capital. La grilla de longitudes de onda de 280 nm a 1.000 nm con una resolución de 1 nm, permite una buena resolución espectral, lo que es crítico para las longitudes de onda en el UV. La columna de ozono diaria se tomó del instrumento OMI (Ozone Monitoring Instrument, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/grad/neubrew/SatO3DataTimeSeries.jsp>). Las concentraciones de especies gaseosas troposféricas absorbentes como O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> no son suficientemente altas en Córdoba para modificar significativamente la radiación UV (Olcese and Toselli, 2002; Palancar, 2003), por lo tanto no son consideradas en los cálculos. El albedo superficial se definió en 0,05, independiente de  $\lambda$ , considerando la variedad de superficies que rodean el sitio de medida. Los cálculos se realizaron en ausencia de nubes y aerosoles por lo que sus propiedades ópticas no fueron consideradas. Los cálculos se realizaron usando el método de orden discreto con *8-streams*, lo que garantiza un buen compromiso entre la exactitud del resultado y el tiempo de cómputo. El tiempo de cálculo aproximado, usando un computador de escritorio con 16 GB de memoria RAM y un procesador Intel Core i7 fue de 30 min para cada día, con aproximadamente 1000 cálculos por día.

Una vez definida la configuración, el modelo TUV se usó para obtener los valores de referencia de la irradiancia UV-B y compararlos frente a las medidas experimentales. Además, se obtuvieron los coeficientes de fotodisociación de referencia, los que fueron comparados con los obtenidos bajo condiciones realistas usando el modelo WRF-Chem (mayores detalles en la siguiente sección). Finalmente, en combinación con la Aproximación de Píxel Independiente

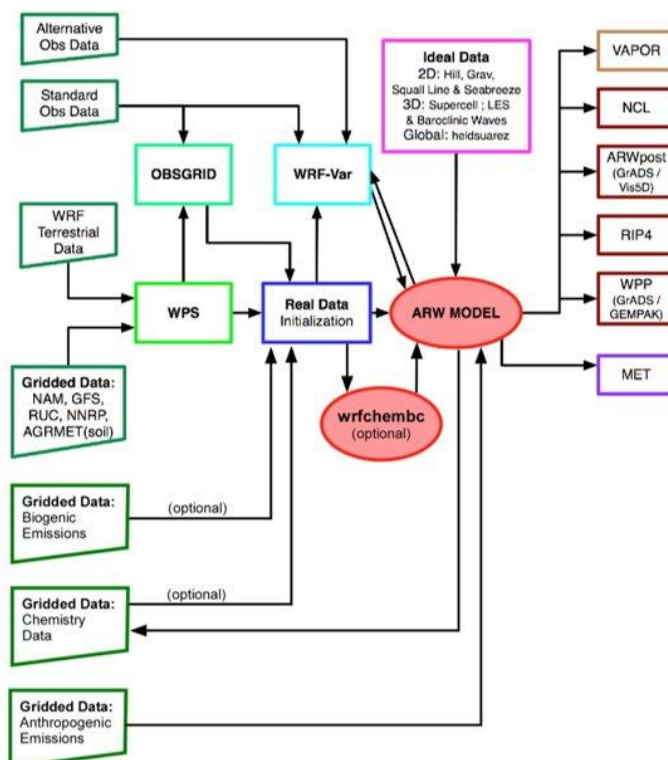
(IPA) se usó para obtener de forma teórica el efecto de *broken clouds* (mayores detalles en la sección 4.2.3).

**Tabla 2.3.** Parámetros configurados en el modelo TUV, para realizar el cálculo de los coeficientes de fotólisis de las especies O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>.

Parámetros TUV	Configuración
Lat y Long	-31,43°, -64,18°
Altura superficial	0,470 km
Grilla de λ / resolución	280 - 1000 nm / 1 nm
Columna de O <sub>3</sub>	Valor diario de OMI (280-310 DU)
Albedo	5% independiente de λ
τ <sub>aer</sub> (τ <sub>clid</sub> )	0 (0)

### 2.4.3 Modelo Weather Research & Forecasting with Chemistry (WRF-Chem)

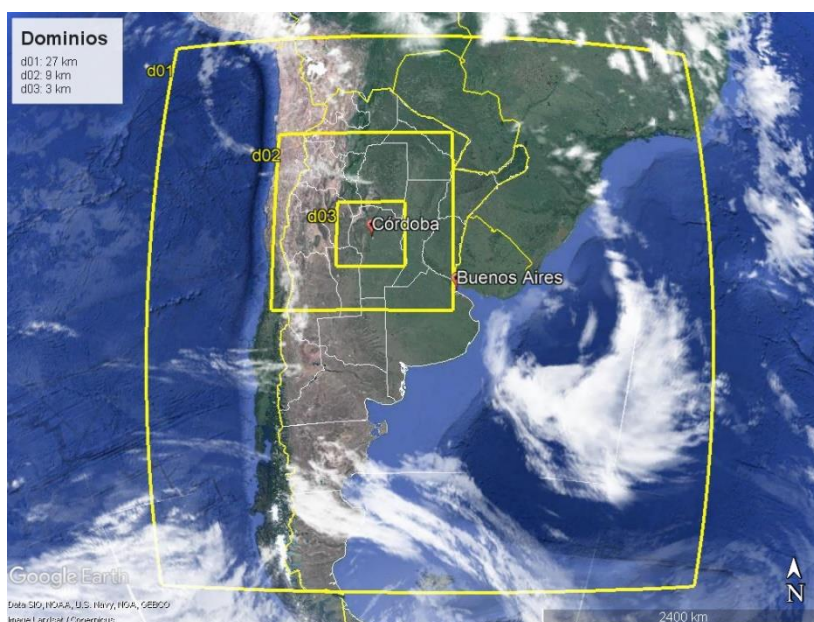
El modelo WRF (Skamarock and Klemp, 2008; Powers et al., 2017) fue diseñado como un sistema numérico de mesoescala para investigación atmosférica y para pronóstico operacional del tiempo. Es totalmente comprensible y no hidrostático, y fue desarrollado por el National



**Figura 2.8.** Flujograma del esquema modular del modelo WRF-Chem. Acople de los módulos meteorológico, químico y de emisiones, entre otros. (WRF-Chem users guide, Peckham et al., 2012).

Center for Atmospheric Research (NCAR) en colaboración con diferentes Centros e institutos como el National Center for Environmental Prediction (NCEP), la Federal Aviation Administration (FAA), la Air Force Weather Agency (AFWA), la Forecast Systems Laboratory (FSL) y la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Luego, el módulo de química fue acoplado al código principal de WRF para integrar los cálculos químicos con los meteorológicos obteniendo un modelo WRF con química acoplada u “online”, o WRF-Chem (Grell et al., 2005; Fast et al., 2006). En la Figura 2.8, se encuentran los diferentes módulos que pueden ser acoplados al código principal (ARW). En el presente trabajo se implementó por primera vez el modelo WRF-Chem en el grupo de investigación en su versión 3.9.1.1.

El modelo WRF-Chem fue implementado sobre gran parte de América del Sur, incluyendo el Sur de Bolivia y Brasil, Paraguay, Chile, Uruguay, Argentina y parte de los océanos Atlántico y Pacífico. Para la implementación del modelo se usaron tres dominios, representados en la Figura 2.9. Un dominio padre (d01) con una resolución espacial de 27 km centrado en las coordenadas 35° S y 60° O y dos dominios interiores con resolución horizontal de 9 km y 3 km. El dominio 2 (d02) está centrado en la provincia de Córdoba y el dominio 3 (d03) está centrado en Córdoba capital. En todos los dominios se usó una resolución temporal de 1 hora. Las condiciones meteorológicas iniciales fueron tomadas de la base de datos de NCEP, que provee información de reanálisis con 1° × 1° de resolución espacial. Las condiciones químicas y de contorno para el dominio padre fueron calculadas usando la versión 4.2 del modelo global de química-transporte CAM-Chem (*Community Atmosphere Model with Chemistry*; Lamarque et al., 2012; Tilmes et al., 2015; Buchholz et al., 2019) con una frecuencia temporal de 6 horas. Las parametrizaciones físicas y químicas usadas en las simulaciones son las mismas para los



**Figura 2.9.** El dominio padre y los dominios hijos (o anidados) utilizados en todas las simulaciones. El dominio padre está centrado en Argentina y tiene una resolución espacial de 27 km. Los dominios anidados están centrados en la provincia de Córdoba (d02, resolución espacial 9 km) y en la ciudad de Córdoba (d03, resolución espacial 3 km).

tres dominios y se encuentran en la Tabla 2.4. Esta tabla incluye, entre otras, las opciones para la interacción de nubes y aerosoles, fotólisis, microfísica, radiación de onda corta y larga, capa límite (PBL), superficie y nubes tipo cúmulos. En este trabajo, luego de probar diferentes configuraciones, variando el mecanismo químico, el módulo de aerosoles y los esquemas de radiación, entre otros, se alcanzó una configuración funcional que permite la interacción de los esquemas elegidos sin conflictos computacionales y con buenos resultados (mayores detalles en sección 5). Es importante resaltar que cada parámetro tiene al menos tres diferentes esquemas a elegir y se debe tener en cuenta la compatibilidad entre estos para llegar a una configuración funcional.

**Tabla 2.4.** Configuración de los parámetros físicos y químicos usados en las simulaciones realizadas con WRF-Chem sobre Córdoba, Argentina.

Parámetros	Esquema	Referencias
Microfísica	Morrison 2-mom	Morrison et al., (2009)
Radiación de onda larga	Rapid Radiative Transfer Model for GCMs (RRTMG)	Iacono et al., (2008)
Radiación de onda corta	Rapid Radiative Transfer Model for GCMs (RRTMG)	Iacono et al., (2008)
Capa superficial	Revised MM5 Monin-Obukhov	Jiménez et al., 2012
Superficie terrestre	Unified Noah land-surface model	Chen and Dudhia, (2001)
Capa límite	Yonsei University scheme	Hong and Lim, (2006)
Parametrización de cúmulos	Grell 3D ensemble scheme	Grell and Dévényi, (2002)
Mecanismo químico (fase gaseosa)	MOZART Chemistry	Emmons et al., (2010)
Módulo de aerosoles	1. GOCART bulk aerosol module 2. MOSAIC bins aerosol module	1. Chin et al., (2000); Ginoux et al., (2004) 2. Zaveri et al., (2008)
Fotólisis	1. Fast J 2. New TUV	1. Wild et al., (2000); Barnard et al., (2004) 2. Ryu et al., (2018)

Las simulaciones también incluyen inventarios de emisiones de fuentes antropogénicas, biogénicas y de incendios. Las emisiones antropogénicas son tomadas de la versión 2 del inventario *EDGAR-HTAP\_V2 (Emission Database for Global Atmospheric Research in the project Hemispheric Transport of Air Pollution version 2)*. El inventario EDGAR-HTAP provee emisiones anuales globales para el año 2010 (sin ajuste de años) con una resolución espacial de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  que incluye emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles no metánicos (NMVOC's), amoníaco (NH<sub>3</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), carbono negro (BC), materia orgánica particulada (POM) y metano (CH<sub>4</sub>) de fuentes antropogénicas y de quema de biomasa, además de emisiones de aerosoles no carbonáceos (Janssens-Maenhout et al., 2013). Las emisiones biogénicas fueron tomadas de la salida del modelo MEGAN (*Model of Emissions of Gases and Aerosol from Nature*, Guenther et al., 2006, 2012). Estas emisiones son actualizadas en cada paso de tiempo de acuerdo a la

configuración del modelo. La información de los incendios o quema de biomasa fue tomada de la versión 1.5 del inventario FINN (*Fire Inventory from NCAR*, Wiedinmyer et al., 2011), con una frecuencia diaria y resolución espacial de 1 km. Este inventario utiliza observaciones satelitales de MODIS de incendios activos y cobertura terrestre, junto con factores de emisión (emisión/masa de biomasa quemada) y cargas de combustible estimadas (Jose et al., 2017). Finalmente, se usaron dos esquemas de aerosoles y de fotólisis para analizar las diferencias introducidas en los cálculos según su elección. Uno de los esquemas de aerosoles usados fue GOCART (*Global Ozone Chemistry Aerosol Radiation and Transport model*) que permite calcular un *bulk* de aerosoles, es decir, se procesa la masa total de los aerosoles ingresados al modelo a través de los diferentes inventarios y no se discrimina por tamaños. Este resuelve los aerosoles de mayor tamaño, como el polvo y los aerosoles marinos con buena eficiencia computacional. El otro esquema usado fue MOSAIC (*Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry*) que calcula los aerosoles por bins, es decir, se procesan los aerosoles ingresados al modelo, además de los calculados dentro del modelo (en el caso de aerosoles orgánicos secundarios, SOA) y son discriminados por tamaño (Sun et al., 2020). Este esquema es numéricamente eficiente, aunque consume mayores recursos computacionales. En este trabajo se usó un esquema de 4-bins con los diámetros presentados en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Distribución de bins usados con el esquema de aerosoles MOSAIC-4bins

Bins	Rango de diámetro de aerosoles
1	(0,04 - 0,156) $\mu\text{m}$
2	(0,156 - 0,625) $\mu\text{m}$
3	(0,625 - 2,5) $\mu\text{m}$
4	(2,5 - 10,0) $\mu\text{m}$

Por otro lado, los esquemas de fotólisis usados en las simulaciones son Fast-J y New-TUV. Estos esquemas usan dos diferentes métodos matemáticos para resolver la ecuación de transferencia radiativa. El primero la resuelve usando el método *discrete ordinate (8-stream Feautrier)* (mayor detalle en la sección 6.2.1), y el segundo usando el método aproximado de la familia *2-streams* con la aproximación delta-Eddington (mayor detalle en la sección 6.2.2). Además de variar estos esquemas, también se incluyó, en el flujo del modelo, un paquete de mejoras en el inventario de emisiones antropogénicas. Este paquete de mejoras se incluyó de forma adicional al inventario usado por defecto (EDGAR-HTAP). Este es un paquete de emisiones regionales, que introduce concentraciones de especies químicas con una mayor resolución espacial, en la región de Argentina (mayores detalles en la sección 6.2.3).

En resumen, en este trabajo se implementó el modelo WRF-Chem sobre Argentina, pero con el dominio de mayor resolución centrado en Córdoba capital. Una vez definida la configuración de todos los parámetros se realizaron 4 simulaciones para febrero de 2013 y 4 simulaciones para septiembre de 2013, todas usando el esquema de aerosoles GOCART. Adicionalmente se realizó una simulación en septiembre de 2013 usando el esquema de aerosoles MOSAIC. Las primeras 8 simulaciones se realizaron variando el esquema de fotólisis y el paquete de mejoras

del inventario de emisiones antropogénicas regional. La simulación restante (usando MOSAIC) se realizó con el esquema de fotólisis New-TUV y con el inventario EDGAR-HTAP para los días del 1 al 13 de septiembre de 2013 (ver sección 5.3.5).

Debido a la alta demanda computacional que implica la implementación y cálculos con este modelo, para llevar a cabo estas simulaciones se usaron los recursos computacionales de Cheyenne. Esta es una supercomputadora de alto rendimiento perteneciente a NCAR, compuesta por más de 145.000 procesadores Intel Xeon, con un poder de cálculo de 5,34 petaflops y construida por SGI (Silicon Graphics International Corp), (Cheyenne | Computational Information Systems Laboratory). Una vez realizadas las simulaciones se obtuvieron resultados de variables meteorológicas incluyendo irradiancia global de 300–3000 nm, especies químicas de interés incluyendo O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, entre otras, material particulado PM10 y PM2.5 y los coeficientes de fotodisociación del O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>. Estos resultados fueron evaluados y verificados frente a diferentes resultados experimentales y computacionales y son presentados en los capítulos 5 y 6.

## 2.5 Conclusiones parciales

En este capítulo se presentan los modelos computacionales y los equipos experimentales usados en el desarrollo de este trabajo. Los modelos permiten mejorar el entendimiento de procesos físicos y químicos de la atmósfera, mientras que las medidas experimentales, propias y disponibles para la comunidad científica, se usan para evaluar los resultados obtenidos con los modelos. Esta interacción entre los resultados experimentales y los modelados es fundamental para abordar el objetivo de este trabajo de tesis.

El manejo operativo de los equipos de irradiancia total y UV-B, y del equipo contador de partículas, requiere un control diario y del monitoreo continuo de las condiciones de la atmósfera donde el rol de un observador directo es de suma importancia.

El uso de la parametrización de Kasten y Czeplak mostró que los parámetros ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) obtenidos en la campaña 2016-2019 presentan resultados similares a los obtenidos en las campañas realizadas años anteriores, con diferencias menores al 5 %. Por otro lado, la implementación y configuración del modelo TUV se realizó siguiendo los trabajos realizados por el grupo de investigación.

A diferencia de lo anterior, la implementación y configuración del modelo WRF-Chem fue realizada por primera vez en el grupo de investigación y, hasta donde conocemos, también en la provincia de Córdoba. El uso de este modelo implicó grandes recursos computacionales y capacidad de almacenamiento para las pruebas y las simulaciones. Se implementó en el sistema operativo Linux con la construcción de bibliotecas, paquetes informáticos, pruebas de compatibilidad de bibliotecas, información geográfica estática, información en tiempo real de variables meteorológicas e información de variables químicas, entre otras tareas. La configuración funcional y final del WRF-Chem se logró luego de probar diferentes dominios, mecanismos químicos, inventarios de emisiones y esquemas de aerosoles, entre otras

opciones. Más allá de la configuración usada en este trabajo, con la implementación de los inventarios globales (MEGAN, EDGAR y FINN), los diferentes esquemas de aerosoles, radiación, microfísica y fotólisis, entre otros, existen innumerables configuraciones posibles. Por lo tanto, la obtención de buenos resultados depende de cada caso particular, de ajustes específicos en la concentración de diferentes especies químicas ingresadas como condiciones de contorno y también de la posibilidad de incorporar datos locales. En resumen, esta configuración es específica para el problema abordado y para la región de estudio (Argentina con centro en Córdoba) y su estabilidad puede variar si se modifica el objeto de estudio. Las simulaciones se realizaron usando la supercomputadora Cheyenne (NCAR). El tiempo aproximado para obtener los resultados depende de las variaciones realizadas en los esquemas de aerosoles. Con el esquema GOCART los 15 días simulados tardaron 6 h, mientras que con MOSAIC los 15 días tardaron aproximadamente 8 h. El mismo tiempo de simulación realizado en una computadora de escritorio con un procesador Intel Core i7 con 16 MB de memoria RAM (con la que se realizaron muchas pruebas y cálculos preliminares) tarda aproximadamente 16 días. Esta diferencia deja en evidencia no sólo la falta de recursos computacionales de alto rendimiento para realizar este tipo de investigación en Argentina sino también la urgente necesidad de inversiones en estos recursos, como lo es la recientemente habilitada supercomputadora “Serafín” de la UNC (156 Tflops).

Los resultados de irradiancia, material particulado, variables meteorológicas, concentración de especies químicas y paso óptico de aerosoles ( $\tau_{\text{aer}}$ ) obtenidos con los modelos TUV y WRF-Chem se evalúan frente a las mediciones experimentales. Esto permite fortalecer los puntos de comparación medida-modelo. Con esta evaluación medida-modelo se soportan los resultados calculados de coeficientes de fotodisociación del  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$ .

## 2.6 Bibliografía

- Achad, M., López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Tirao, G., Toselli, B.M., 2014. Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina. *Atmos. Environ.* 92, 522–532. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.001>
- Barnard, J.C., Chapman, E.G., Fast, J.D., Schmelzer, J.R., Slusser, J.R., Shetter, R.E., 2004. An evaluation of the FAST-J photolysis algorithm for predicting nitrogen dioxide photolysis rates under clear and cloudy sky conditions. *Atmos. Environ.* 38, 3393–3403. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.034>
- Buchholz, R.R., Emmons, L.K., Tilmes, S., Team., T.C.D., 2019. UCAR/NCAR - CESM2.1/CAM-chem Instantaneous Output for Boundary Conditions. *Atmos. Chem. Obs. Model. Lab.* <https://doi.org/https://doi.org/10.5065/NMP7-EP60>
- Chen, F., Dudhia, J., 2001. Coupling an advanced land surface–hydrology model with the Penn State–NCAR MM5 modeling system. Part I: Model implementation and sensitivity. *Mon. Weather Rev.* 129, 569–585.

- Cheyenne | Computational Information Systems Laboratory [WWW Document], n.d. URL <https://www2.cisl.ucar.edu/resources/computational-systems/cheyenne> (accessed 7.13.20).
- Chin, M., Rood, R.B., Lin, S., Müller, J., Thompson, A.M., 2000. Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties. *J. Geophys. Res. Atmos.* 105, 24671–24687.
- Emmons, L.K., Walters, S., Hess, P.G., Lamarque, J.F., Pfister, G.G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S.L., Kloster, S., 2010. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4). *Geosci. Model Dev.* 3, 43–67. <https://doi.org/10.5194/gmd-3-43-2010>
- Fast, J.D., Gustafson, W.I., Easter, R.C., Zaveri, R.A., Barnard, J.C., Chapman, E.G., Grell, G.A., Peckham, S.E., 2006. Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *J. Geophys. Res. Atmos.* 111, 1–29. <https://doi.org/10.1029/2005JD006721>
- Ginoux, P., Prospero, J.M., Torres, O., Chin, M., 2004. Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation. *Environ. Model. Softw.* 19, 113–128.
- Grell, G.A., Dévényi, D., 2002. A generalized approach to parameterizing convection combining ensemble and data assimilation techniques. *Geophys. Res. Lett.* 29, 31–38.
- Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., Eder, B., 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3181–3210.
- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L.K., Wang, X., 2012. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.* 5, 1471–1492.
- Holben, B.N., Eck, T.F., Slutsker, I. al, Tanre, D., Buis, J.P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J.A., Kaufman, Y.J., Nakajima, T., 1998. AERONET—A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sens. Environ.* 66, 1–16.
- Hong, S.-Y., Lim, J.-O.J., 2006. The WRF single-moment 6-class microphysics scheme (WSM6). *Asia-Pacific J. Atmos. Sci.* 42, 129–151.
- Iacono, M.J., Delamere, J.S., Mlawer, E.J., Shephard, M.W., Clough, S.A., Collins, W.D., 2008. Radiative forcing by long-lived greenhouse gases: Calculations with the AER radiative transfer models. *J. Geophys. Res. Atmos.* 113. <https://doi.org/10.1029/2008JD009944>
- Janssens-Maenhout, G., Pagliari, V., Guizzardi, D., Muntean, M., 2013. Global emission inventories in the Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR)—Manual (I). Gridding EDGAR Emiss. Distrib. Glob. gridmaps, Publ. Off. Eur. Union, Luxemb.



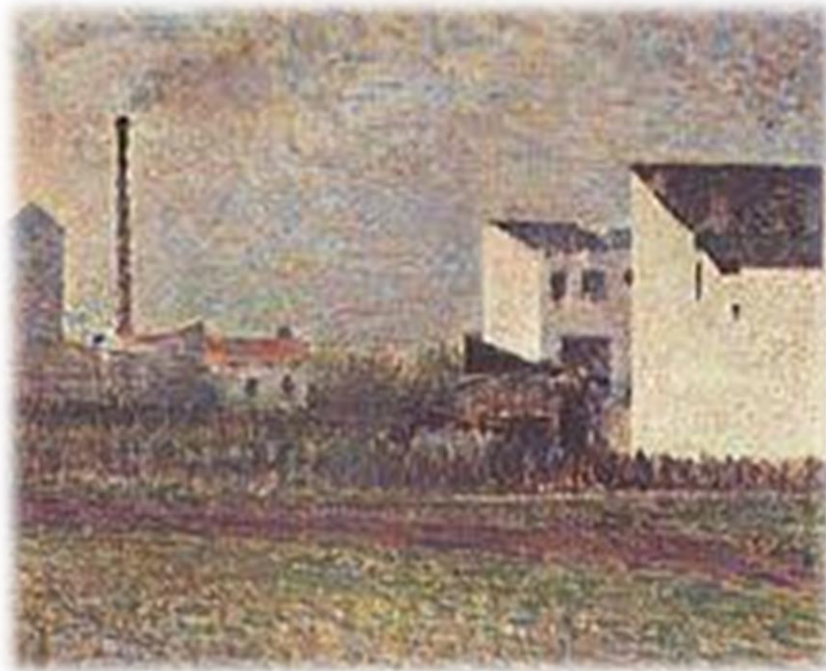
- Jiménez, P.A., Dudhia, J., González-Rouco, J.F., Navarro, J., Montávez, J.P., García-Bustamante, E., 2012. A revised scheme for the WRF surface layer formulation. *Mon. Weather Rev.* 140, 898–918.
- Jose, R.S., Pérez, J.L., González, R.M., Pecci, J., Palacios, M., 2017. Improving air quality modelling systems by using on-line wild land fire forecasting tools coupled into WRF/Chem simulations over Europe. *Urban Clim.* 22, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2016.09.001>
- Kasten, F., Czeplak, G., 1980. Solar and terrestrial radiation dependent on the amount and type of cloud. *Sol. Energy* 24, 177–189. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90391-6](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90391-6)
- Lamarque, J.-F., Emmons, L.K., Hess, P.G., Kinnison, D.E., Tilmes, S., Vitt, F., Heald, C.L., Holland, E.A., Lauritzen, P.H., Neu, J., 2012. CAM-chem: Description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model. *Geosci. Model Dev.* 5, 369–411.
- Levy, R.C., Mattoo, S., Munchak, L.A., Remer, L.A., Sayer, A.M., Patadia, F., Hsu, N.C., 2013. The Collection 6 MODIS aerosol products over land and ocean. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 2989–3034. <https://doi.org/10.5194/amt-6-2989-2013>
- Madronich, S., 1987. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. *J. Geophys. Res. Atmos.* 92, 9740–9752.
- Morrison, H., Thompson, G., Tatarskii, V., 2009. Impact of cloud microphysics on the development of trailing stratiform precipitation in a simulated squall line: Comparison of one- and two-moment schemes. *Mon. Weather Rev.* 137, 991–1007. <https://doi.org/10.1175/2008MWR2556.1>
- Olcese, L.E., Toselli, B.M., 2002. Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina. *Atmos. Environ.* [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00336-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00336-3)
- Palancar, G.G., 2003. Estudio de procesos cinéticos y radiativos de interés atmosférico. Universidad Nacional de Córdoba.
- Palancar, G.G., Olcese, L.E., Lanzaco, B.L., Achad, M., López, M.L., Toselli, B.M., 2016. Aerosol radiative forcing efficiency in the UV-B region over central Argentina. *Atmos. Res.* 176–177, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.02.016>
- Palancar, G.G., Shetter, R.E., Hall, S.R., Toselli, B.M., Madronich, S., 2011. Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: Model calculations and aircraft-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5457–5469. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5457-2011>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2004. Effects of meteorology on the annual and interannual cycle of the UV-B and total radiation in Córdoba City, Argentina. *Atmos. Environ.* 38, 1073–1082. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.057>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2002. Erythemal ultraviolet irradiance in Córdoba, Argentina 36, 287–292.
- Peckham, S.E., Grell, G.A., Mckeen, S.A., Ahmadov, R., Barth, M., Pfister, G., Wiedinmyer, C., Fast, J.D., Gustafson, W.I., Ghan, S.J., 2012. WRF/Chem Version 3.4 User's Guide. NOAA

Earth System Research Laboratory. Natl. Cent. Atmos. Res. Boulder, Colo, USA.

- Powers, J.G., Klemp, J.B., Skamarock, W.C., Davis, C.A., Dudhia, J., Gill, D.O., Coen, J.L., 2017. THE WEATHER RESEARCH AND FORECASTING MODEL Overview, System Efforts, and Future Directions. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 98(8), 1717–1738. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-15-00308.1>
- Ryu, Y.H., Hodzic, A., Barre, J., Descombes, G., Minnis, P., 2018. Quantifying errors in surface ozone predictions associated with clouds over the CONUS: A WRF-Chem modeling study using satellite cloud retrievals. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 7509–7525. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7509-2018>
- Skamarock, W.C., Klemp, J.B., 2008. A time-split nonhydrostatic atmospheric model for weather research and forecasting applications. *J. Comput. Phys.* 227, 3465–3485.
- Sun, W., Liu, Z., Chen, D., Zhao, P., Chen, M., 2020. Development and application of the WRFDA-Chem three-dimensional variational (3DVAR) system: Aiming to improve air quality forecasting and diagnose model deficiencies. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 9311–9329. <https://doi.org/10.5194/acp-20-9311-2020>
- Tilmes, S., Lamarque, J.F., Emmons, L.K., Kinnison, D.E., Ma, P.L., Liu, X., Ghan, S., Bardeen, C., Arnold, S., Deeter, M., Vitt, F., Ryerson, T., Elkins, J.W., Moore, F., Spackman, J.R., Val Martin, M., 2015. Description and evaluation of tropospheric chemistry and aerosols in the Community Earth System Model (CESM1.2). *Geosci. Model Dev.* 8, 1395–1426. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-1395-2015>
- Wiedinmyer, C., Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Emmons, L.K., Al-Saadi, J.A., Orlando, J.J., Soja, A.J., 2011. The Fire INventory from NCAR (FINN): A high resolution global model to estimate the emissions from open burning. *Geosci. Model Dev.* 4, 625–641. <https://doi.org/10.5194/gmd-4-625-2011>
- Wild, O., Zhu, X., Prather, M.J., 2000. Fast-J: Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models. *J. Atmos. Chem.* <https://doi.org/10.1023/A:1006415919030>
- Zaveri, R.A., Easter, R.C., Fast, J.D., Peters, L.K., 2008. Model for simulating aerosol interactions and chemistry (MOSAIC). *J. Geophys. Res. Atmos.* 113.

# Capítulo 3

## MEDICIONES DE MATERIAL PARTICULADO



Los suburbios. Georges Seurat, 1883.

*"Algunos dicen que ven poesía en mis cuadros, veo sólo la ciencia".*



## 3 Medición de material particulado discriminado por tamaños

*En este capítulo se presentan las mediciones de material particulado discriminado por tamaños, usando el equipo MetOne modelo Profiler 212-1. Se cuantifica el número de partículas (NP) obtenidas y se analizan sus posibles causas. Se caracteriza la distribución temporal en un sitio de medición en la ciudad de Córdoba entre los años 2017 y 2020. Se presentan los resultados de la caracterización horaria, diaria, mensual, estacional e interanual para partículas de  $0,5 \mu\text{m}$  a  $>10 \mu\text{m}$ . Además, se aplican dos metodologías para la conversión del número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) a concentración en masa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Se evalúan los límites máximos en los resultados de acuerdo a las regulaciones vigentes.*

### 3.1 Introducción y objetivos

El material particulado MP (o aerosoles) es una compleja mezcla de partículas sólidas y líquidas, de cualquier sustancia excepto agua pura, en suspensión en la atmósfera. Estas partículas son de tamaño microscópico o submicroscópico ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) pero mayor que las dimensiones moleculares ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Esta definición abarca toda partícula en suspensión que no sea un átomo, una molécula o una gota de agua pura, por lo que incluye tanto partículas de contaminantes (smog, tabaco, hollín, etc.) como material biológico (polen, virus, bacterias, polvo alérgico) o de cualquier otro origen (Kim et al., 2016). Los aerosoles son considerados los principales contaminantes troposféricos teniendo grandes implicancias en la salud y en el ambiente (WHO, 2018). La manera más común de estudiar el MP es midiendo la concentración en masa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), aunque también es muy frecuente medir la concentración del número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ). Ambas formas de estudiarlas son complementarias y diferentes autores sugieren que ambas se requieren para estudiar la calidad del aire (Onat and Stakeeva, 2013; Tittarelli et al., 2008).

Por otro lado, el crecimiento industrial, de la población y de las emisiones de las fábricas, combinado con diferentes eventos meteorológicos, son factores que favorecen un aumento en la concentración del número de partículas (NP) en la tropósfera (Lanzaco et al., 2017). Estas partículas, de acuerdo a su tamaño y composición, pueden dispersar o absorber la radiación solar, actuar como núcleos de condensación de nubes y/o participar de reacciones químicas heterogéneas generando cambios en el balance energético de la tierra. Estos cambios pueden enfriar o calentar la atmósfera y/o la superficie, lo cual genera un gran impacto sobre la

química atmosférica y sobre las reacciones químicas que tienen lugar en ella (Achad et al., 2013).

El MP está distribuido en partículas gruesas, finas y ultrafinas. Las gruesas (con diámetros entre 2,5  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ ) pueden estar constituidas por hollín, polen, cemento o partículas metálicas, entre otras y difícilmente son transportadas grandes distancias en la atmósfera. Las finas son todas aquellas cuyo diámetro aerodinámico es menor a 2,5  $\mu\text{m}$ , por lo cual pueden ser transportadas grandes distancias y son, actualmente, un parámetro de medida de contaminación (Gomišček et al., 2004). Las partículas ultrafinas o fracción ultrafina son aquellas cuyo diámetro aerodinámico es hasta 0,1  $\mu\text{m}$ . Estas partículas también pueden ser transportadas grandes distancias pero, además, una exposición prolongada a ellas es altamente perjudicial para la salud (Bocchi, 2019; Sarti et al., 2015). A pesar de la importancia del MP, en Córdoba la distribución de tamaños no ha sido aún debidamente caracterizada.

Por lo anterior, como parte de esta tesis se llevó a cabo una campaña de medición para caracterizar la variación del número de partículas en distintos tamaños en la ciudad de Córdoba. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos.

## 3.2 Metodología

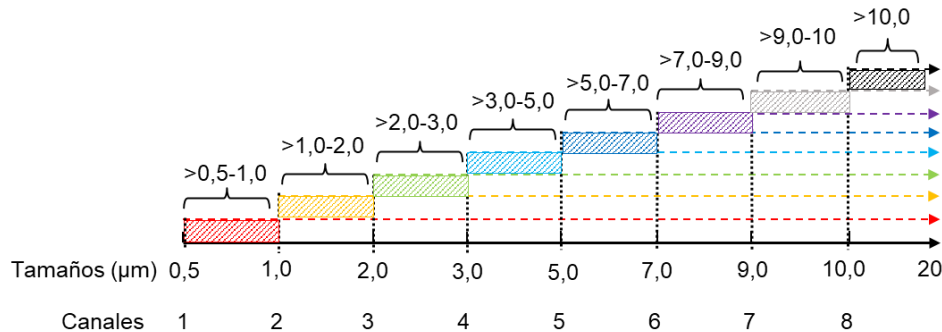
En esta sección se describen las metodologías que se utilizaron para realizar las mediciones, para el procesado de datos y para establecer relaciones entre diversas variables atmosféricas y el número de partículas medido. La caracterización se realizó de acuerdo a la variación horaria, diaria, mensual, estacional, interanual y en episodios puntuales (incendios en las sierras de Córdoba). Para el análisis se usó un total de 138501 mediciones distribuidas en 297 días.

Se describen, además, las dos metodologías usadas para la conversión del número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) a concentración en masa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Por otra parte, se evaluó el impacto de la meteorología en el material particulado de acuerdo al período analizado. Este impacto genera que, por diferentes episodios o eventos puntuales en la atmósfera, se presenten aumentos o disminuciones en el número de partículas. Estos puntos son presentados en mayor detalle en las siguientes secciones.

### 3.2.1 Medición del Material Particulado (MP)

Para la medición del número de partículas discriminadas por tamaños se usó un equipo MetOne Profiler modelo 212-1. El caudal de flujo se ajustó a 1  $\text{L min}^{-1}$  y la frecuencia de muestreo en 60 segundos. Las mediciones fueron realizadas en la Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional de Córdoba (31,43° S, 64,18° O, Córdoba capital), distante unos 3 km del centro de la ciudad (mayores detalles se encuentran en la sección 2.2). Las mismas se realizaron durante los años 2017 a 2020, de lunes a viernes y en horas diurnas. En detalle, los períodos medidos incluyen septiembre de 2017, agosto a diciembre de 2018, febrero a diciembre de 2019 y enero a marzo y agosto a diciembre de 2020. El intervalo sin mediciones

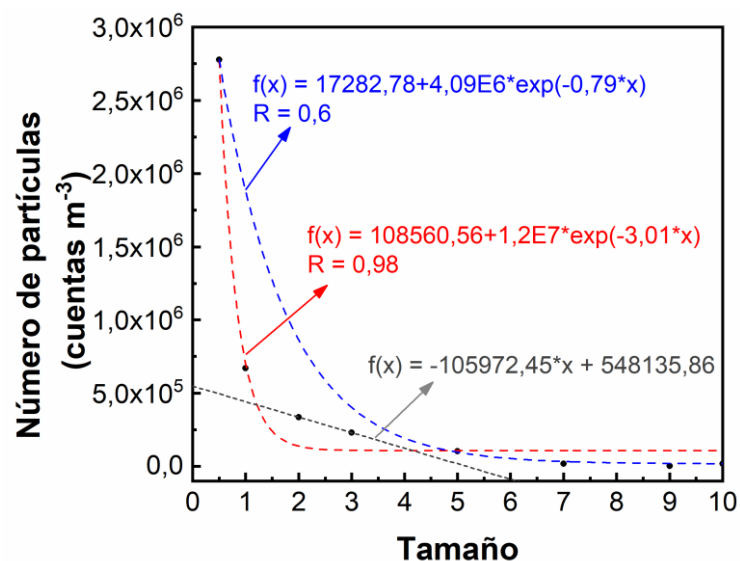
entre marzo y agosto 2020 corresponde al confinamiento debido a la pandemia de COVID-19. Los días con precipitaciones no se realizaron mediciones. Las medidas se procesaron para obtenerlas en 8 canales con intervalos de tamaño de  $>0,5-1,0 \mu\text{m}$ ,  $>1,0-2,0 \mu\text{m}$ ,  $>2,0-3,0 \mu\text{m}$ ,  $>3,0-5,0 \mu\text{m}$ ,  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$ ,  $>7,0-9,0 \mu\text{m}$ ,  $>9,0-10,0 \mu\text{m}$  y  $>10,0 \mu\text{m}$  (no mayores a  $20 \mu\text{m}$ ).



**Figura 3.1.** Canales del equipo MetOne, contador de partículas, y los intervalos de tamaños definidos en  $\mu\text{m}$ .

La Figura 3.1 presenta la relación entre los canales y los intervalos de tamaño definidos. En la práctica, cada canal del instrumento mide las partículas de ese tamaño y mayores (hasta el límite de  $20 \mu\text{m}$ ). Por ejemplo, el canal 1 mide todas las partículas mayores a  $0,5 \mu\text{m}$  y el canal 4 mide todas las partículas mayores a  $3 \mu\text{m}$  como indican las líneas punteadas de colores en la Figura 3.1. Para acotar las medidas a los rangos mostrados se realizaron las correspondientes restas. Por ejemplo, para obtener el número de partículas en el intervalo  $>0,5-1,0 \mu\text{m}$  se debe sustraer el NP del canal 2 al NP del canal 1.

Dada la importancia del estándar de  $\text{PM}_{2.5}$ , a partir de los valores medidos se estimó un intervalo adicional de  $>2,0-2,5 \mu\text{m}$  para poder definir las partículas con diámetro menor a  $2,5$



**Figura 3.2.** Relación de los valores promedio del número de partículas en el período de mediciones en función del tamaño inicial de cada canal. En función del ajuste lineal se estimó el NP para tamaños mayores a  $2,5 \mu\text{m}$ .

$\mu\text{m}$ . Para esto, se realizó primero la Figura 3.2 donde se muestra el NP en función del tamaño inicial para cada canal (ver Figura 3.1). El NP para cada tamaño se obtuvo del promedio diario de todos los datos de la campaña. La línea azul muestra un ajuste exponencial mientras que la línea roja punteada muestra el ajuste corregido por la aplicación del algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA), usado para resolver problemas de ajuste de la curva exponencial. Como se observa, ninguna de las dos opciones proporciona un buen ajuste para los tamaños iniciales de 2 y 3  $\mu\text{m}$ . Por esto, se decidió usar el promedio directo (línea gris) entre los canales 3 y 4 (cuyos tamaños iniciales son 2 y 3  $\mu\text{m}$ ) y de esa forma definir un nuevo "canal" cuyo tamaño inicial es 2,5  $\mu\text{m}$ . Restando este valor al del canal 3 (partículas > 2  $\mu\text{m}$ ) se obtuvo el NP entre 2 y 2,5  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se estimó el NP para tamaños menores a 2,5  $\mu\text{m}$  a través de la sumatoria del NP en los intervalos de >0,5-1,0  $\mu\text{m}$ , >1,0-2,0  $\mu\text{m}$  y >2,0-2,5  $\mu\text{m}$ . Cabe acotar que el hecho de no considerar las partículas menores a 0,5  $\mu\text{m}$  puede introducir un error, el cual no fue evaluado cuantitativamente. De forma similar, a través de la sumatoria de los canales 1 a 7 se definió el NP para tamaños menores a 10  $\mu\text{m}$  (NP de PM<sub>10</sub>).

### 3.2.2 Impacto de la meteorología en el MP

La meteorología tiene un impacto directo en el MP generado y transportado hacia y desde diferentes regiones. En esta sección se estudiaron las principales variables meteorológicas que impactan en el MP, usando rosas de vientos y mapas de retro-trayectorias de masas de aire. Las variables meteorológicas usadas fueron la temperatura, humedad, precipitación acumulada y la velocidad del viento. La información fue provista por la estación APRHi - Laboratorio de Hidráulica de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba, ubicada en la Ciudad Universitaria, a 500 m del sitio de medición del número de partículas y tomada del sitio web <https://magya.omixom.com/> (último acceso: 12/05/2021). Esta estación es parte del Programa Red Meteorológica Provincial del Gobierno de la Provincia de Córdoba. Las variables fueron tomadas como promedios mensuales a lo largo del período de mediciones (2017-2020). Los datos de viento fueron tomados del Aeropuerto Córdoba Ambrosio Taravella usando un aplicativo desarrollado por la Universidad de Iowa (Estados Unidos) y las rosas de vientos se construyeron para períodos mensuales. Las retro trayectorias de masas de aire que arriban a Córdoba fueron calculadas usando el modelo HYSPLIT. Este modelo fue configurado para obtener las retro-trayectorias de las masas de aire 48 horas antes de llegar al sitio de medida (31,4° S y 64,18° O) usando información meteorológica de reanálisis tomadas de GDAS global con una resolución espacial de 0,5° × 0,5°. Las variables consideradas fueron la altura del terreno (m), temperatura potencial y ambiente (K), precipitaciones (mm/h), humedad relativa (%), profundidad de la capa mixta (m) y flujo de radiación solar descendente ( $\text{Wm}^{-2}$ ). Este modelo se usó con el fin de evaluar el aporte de aerosoles transportados por las masas de aire en los días con mayor concentración de MP de meses representativos en cada año.

Diferentes trabajos del grupo de investigación (Olcese and Toselli, (1997); Palancar and Toselli, (2004); Achad et al., (2014); Lanzaco et al., (2017); Olcese et al., (2014)) han demostrado que



la meteorología en Córdoba afecta directamente al material particulado, especialmente en los meses de invierno. Sin embargo, hasta el momento no se disponía de una base de datos sistemática del NP en el sitio de medición. Para relacionar cuantitativamente los aumentos encontrados en el NP con la meteorología, se estudiaron, en primera instancia, los mapas de vientos característicos del período de invierno.

### 3.2.3 Variación horaria

La variación horaria del NP se obtiene del promedio de todas las mediciones en cada intervalo de tamaño y a cada hora. En este análisis se encuentran los picos máximos de nuestra campaña de mediciones 2017-2020. Estos picos se encontraron en cuatro diferentes horas (8:30 h, 12:00 h, 14:00 h y 17:30 h). Posteriormente, las horas pico se relacionaron con los intervalos de tamaños de partículas de (0,5-1,0)  $\mu\text{m}$ , (1,0-2,0)  $\mu\text{m}$ , (5,0-7,0)  $\mu\text{m}$  y  $>10,0$   $\mu\text{m}$ . Los demás intervalos de partículas tienen una representación similar y no son presentados. Con el desarrollo de esta metodología se encuentran las franjas horarias con mayor concentración de NP y se relacionan con el flujo vehicular más cercano al sitio de mediciones.

### 3.2.4 Variación diaria

Se realizó para cada intervalo de tamaño y a través de los promedios obtenidos a partir de todos los valores medidos en un día. Para que un día sea considerado válido para este promedio debe tener 4 horas consecutivas de mediciones o más del 50 % de las mediciones de un día típico (para mediciones de 8 h a 18 h el número de datos es de alrededor de 600). En esta variación horaria resaltan los días con mayor concentración de partículas. Estos días se aíslan y se relacionan con factores antropogénicos y meteorológicos con el objetivo de analizar y evaluar las posibles causas que originan los aumentos de NP en Córdoba en las fracciones finas y gruesas.

### 3.2.5 Variación mensual, estacional e interanual

Se presenta la variación mensual para el año 2019. Se caracteriza el comportamiento mensual del NP discriminado por tamaños para las partículas en el rango de 0,5-1,0  $\mu\text{m}$ , 1,0-2,0  $\mu\text{m}$ , 5,0-7,0  $\mu\text{m}$  y  $<10,0$   $\mu\text{m}$ . Además, se caracterizó la variación estacional para el año 2019. Para que el promedio de un mes sea válido debe incluir al menos 10 días medidos. En el caso de la variación estacional se consideró que se disponga de al menos 30 días para cada estación.

Por otro lado, se presenta la variación interanual solo para los meses donde se hayan realizado mediciones de al menos 7 días para diferentes años. Esto se realizó tomando las mediciones del mes de septiembre de los años 2013, 2017, 2018, 2019 y 2020. Esto permite analizar el comportamiento del mismo mes a lo largo de diferentes años. Las mediciones del mes de septiembre de 2013 son parte de la información histórica del grupo y permite evaluar un episodio puntual de incendios en las sierras de Córdoba (a aproximadamente 100 km de Córdoba capital). Por eso, estos valores se compararon posteriormente con los del mes de septiembre de 2020, registrando de esta manera no sólo los dos episodios de incendios más

grandes de la década 2010-2020 en la provincia de Córdoba sino también su relación frente a otros años de incendios moderados.

### 3.2.6 Conversión del número de partículas a concentración en masa.

En esta sección se presentan dos diferentes metodologías para convertir el número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) a concentración en masa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). En la primera metodología (metodología 1) se siguió el trabajo de Tittarelli et al., (2008). En este trabajo se realiza la conversión de número de partículas a concentración en masa (PM2.5 y PM10) suponiendo partículas esféricas con una densidad de  $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ . Distintos estudios determinaron por diferentes métodos experimentales la densidad promedio de partículas en la atmósfera encontrándose valores entre  $1,10$  a  $2,00 \text{ g cm}^{-3}$  (Heinrich, 2003; Kannosto et al., 2008; Nakao et al., 2013). Por eso, como un valor intermedio, en esta tesis se usó el valor de  $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ , de acuerdo al trabajo de Tittarelli et al., (2008). Para hacer las conversiones se usan las ecuaciones (3.1) y (3.2). En la ecuación (3.1) se usa el volumen de una esfera para determinar el volumen de las partículas. Para reducir el error en el volumen total se consideró la ecuación (3.1) para cada intervalo de tamaños, obteniendo así el volumen promedio de las partículas en cada intervalo (Figura 3.1) y luego sumando los volúmenes de todos los intervalos involucrados para obtener el volumen total ( $V_t$ ) de partículas por  $\text{m}^3$ .

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot NP \quad (3.1)$$

donde el radio ( $r$ ) considerado para cada intervalo de tamaños fue el valor medio del intervalo.

Para obtener el volumen total de las partículas con diámetros aerodinámicos menores de  $2,5 \mu\text{m}$  (PM2.5) se sumaron los volúmenes de los intervalos de  $0,5$ - $1,0 \mu\text{m}$ ,  $1,0$ - $2,0 \mu\text{m}$  y  $2,0$ - $2,5 \mu\text{m}$ . Un procedimiento análogo se realiza para obtener el  $V_t$  de las partículas con diámetros menores a  $10 \mu\text{m}$  (PM10). Es importante mencionar que si bien las partículas menores a  $0,5 \mu\text{m}$  (no medidas por el instrumento) podrían representar un aporte importante en cuanto al número, estas representan un porcentaje pequeño en cuanto a volumen y masa. Por esto, se espera que esta limitación no introduzca errores significativos en las comparaciones frente a modelos.

Luego, usando una densidad constante de  $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ , para todas las partículas, en la ecuación (3.2), se estima la masa ( $m$ ) de todas las partículas por  $\text{m}^3$ .

$$m = V_t \cdot \delta \quad (3.2)$$

En la segunda metodología (metodología 2) se usaron datos del equipo de atenuación beta provistos por el Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) de la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad regional Córdoba. Este equipo mide la concentración de partículas en masa (PM10) de acuerdo a los estándares internacionales

de la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (US-EPA). Funciona extrayendo un volumen conocido de aire de la atmósfera, que luego es depositado en una cinta automática de filtros que cuantifica la atenuación de un haz de electrones (partículas  $\beta$ ) generada por una fuente radioactiva. La medición se registra continuamente a medida que se deposita mayor cantidad de material particulado (Macias and Húsar, 1976; Watson et al., 2012). Los datos medidos con el atenuador beta ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) durante el mes de agosto de 2019 en el centro de Córdoba (Casona Municipal, 31,41 °S; 64,18 °O) se relacionaron con el número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) medido el mismo mes en Ciudad Universitaria. En total se usaron 18 días (de lunes a viernes) de agosto. Para cada día se realizó el promedio diario de las medidas entre las 9 h y las 19 h con el fin de comparar las mismas horas de ambos equipos. A través de la relación, se busca obtener un factor que pueda ser usado para convertir el número de partículas a concentración en masa.

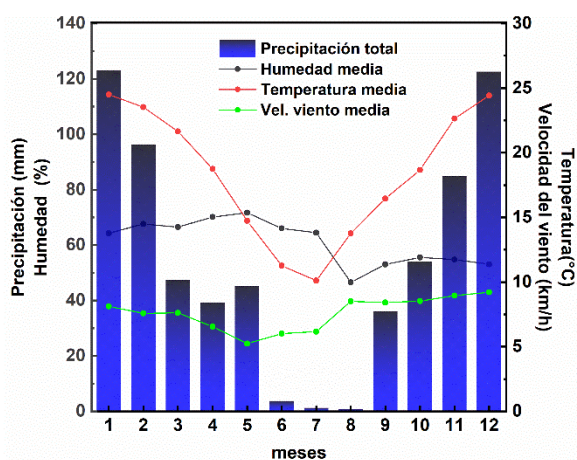
### 3.3 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de la concentración del número de partículas (NP) discriminadas por tamaños a escala horaria, diaria, estacional, anual e interanual, así como su relación con la meteorología, la velocidad y dirección del viento, la humedad relativa, la presencia (o ausencia) de precipitaciones y episodios de incendios. Adicionalmente, se consideró un factor antrópico, como lo son las emisiones vehiculares (fuentes móviles), en especial en las horas de mayor circulación (horas pico).

#### 3.3.1 Impacto de la meteorología sobre el MP

El MP en Córdoba presenta una gran variabilidad temporal, debido a la meteorología local y a la influencia del tráfico (Achad et al., 2013). Para cuantificar esto se usaron gráficos de variables meteorológicas, de trayectorias de masas de aire y rosas de vientos.

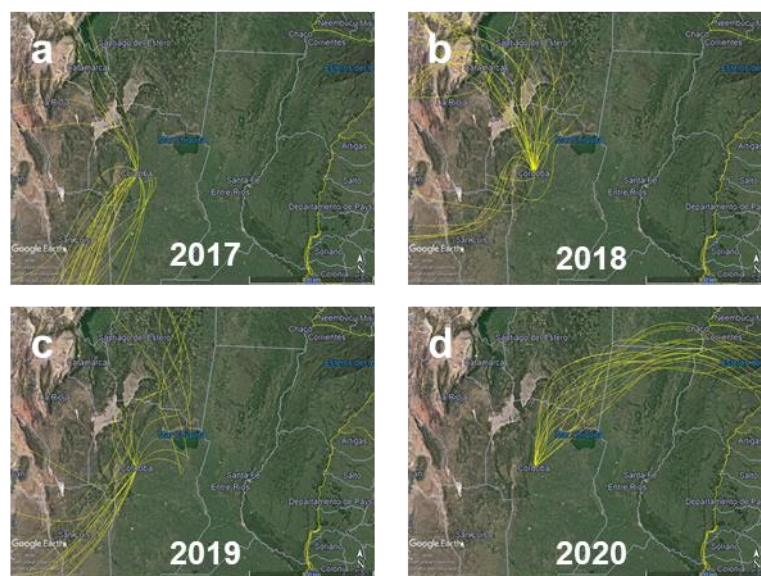
En la Figura 3.3 se presenta la variación mensual media de los principales factores meteorológicos durante el período 2017-2020. Esta figura muestra que para los meses de



**Figura 3.3.** Valores mensuales medios de la velocidad del viento, la temperatura, la humedad relativa, y la precipitación total acumulada para Córdoba en el período 2017-2020.

junio a septiembre se presenta la menor acumulación de lluvias, las velocidades promedio de viento más altas y la humedad más baja. Las condiciones encontradas en los meses de invierno son ideales para la generación y el transporte de partículas en el aire y la formación de focos de incendios. Además, es importante resaltar que el período de menor acumulación de lluvias coincide con el período con mayor aumento de material particulado como lo presenta Olcese et al., (2014).

Por otro lado, en la Figura 3.4 se muestran, a modo de ejemplo, las retro trayectorias para algunos días con mayor concentración de MP en septiembre (2017), agosto (2018), junio (2019) y marzo (2020). Aquí se observa que las masas de aire que llegan a Córdoba a 430 m de altura o en superficie, provienen mayoritariamente del Noreste y Suroeste, que son las direcciones predominantes de los vientos en la ciudad (ver Figura 3.5). En las Figura 3.4b y Figura 3.4d se evidencia que para los meses de agosto y marzo las masas de aire

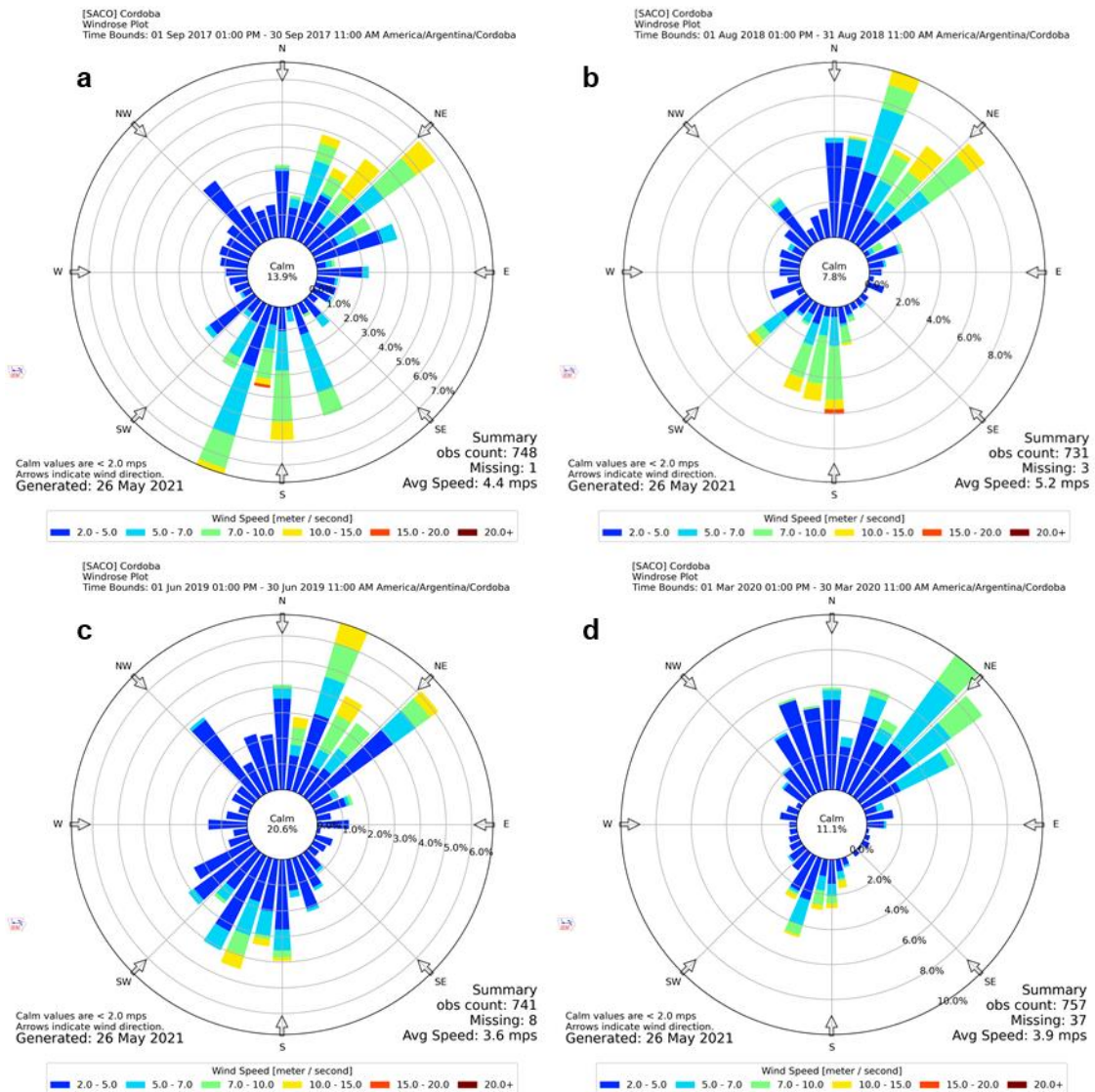


**Figura 3.4.** Retro-trayectorias de 48 h calculadas con HYSPLIT para diferentes días a lo largo de la campaña de mediciones. a) 2017-09-11, b) 2018-08-09, c) 2019-06-27 y d) 2020-03-04.

predominantes provienen del Noreste y Noroeste, respectivamente, mientras que en las Figura 3.4a y Figura 3.4c para los meses de septiembre y junio las masas de aire que predominan provienen del Suroeste.

Un comportamiento similar puede apreciarse en la Figura 3.5, donde se presentan las rosas de vientos para septiembre 2017, agosto 2018, junio 2019 y marzo 2020. Se aprecia en los gráficos la variación en la dirección y velocidad del viento, encontrando para días puntuales de agosto y septiembre fuertes ráfagas de viento provenientes del Noreste. Estos vientos afectan considerablemente la carga del MP en Córdoba ya que contribuyen tanto al transporte desde el noreste argentino, Paraguay y Sur de Brasil, donde en esta época se producen grandes incendios (Della Ceca et al., 2018) o quema de biomasa, como al aporte de emisiones del suelo local, seco debido a la falta de lluvias en los meses anteriores.

Por otro lado, como panorama general, en la Figura 3.6 se presenta el comportamiento de los vientos para todo el período 2017-2020. En esta figura se sigue encontrando la fuerte incidencia de los vientos desde el Noreste, lo que indica que el transporte desde esas regiones



**Figura 3.5.** Rosas de viento en Córdoba para meses seleccionados de la campaña de mediciones. a) septiembre 2017, b) agosto 2018, c) junio 2019 y d) marzo 2020. Información provista por la estación meteorológica en el aeropuerto de Córdoba.

no es un hecho puntual o esporádico sino un aporte constante a la carga de MP observado en Córdoba, en particular durante la estación de quema en Brasil (agosto-octubre).

En general, se evidencia la fuerte influencia que pueden tener las variables meteorológicas en el corto tiempo sobre el material particulado en la atmósfera. Por un lado, esto se ve reflejado en el aumento de la cantidad de partículas causado por la dirección y velocidad del viento. Por otro lado, el impacto de la meteorología se refleja en las disminuciones en el número de partículas debido a lluvias que limpian la atmósfera, depositando las partículas de todos los tamaños. Estos efectos se muestran en las secciones siguientes.

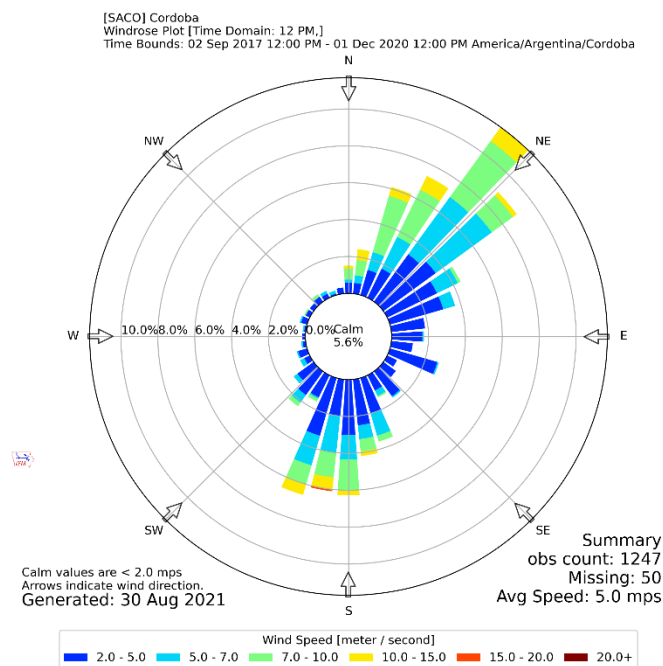


Figura 3.6. Rosa de vientos para todo el período de mediciones (2017 – 2020).

### 3.3.2 Variación horaria

En la Figura 3.7 se muestra la variación del promedio horario del NP en el período 2017-2020 en Córdoba para todos los intervalos de tamaños. En la Figura 3.7a se observan dos aumentos que coinciden con las horas pico (*rush hour*) de la ciudad de Córdoba, una a la mañana (8:30 h) y otra a la tarde (19:00 h). Los mayores valores de NP se presentan en los tamaños de 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  o fracciones submicrométricas. Esto es debido al aporte de las emisiones vehiculares (Agudelo-Castañeda et al., 2016). Por lo anterior, los picos presentados en la Figura 3.7a se atribuyen al flujo vehicular, mientras que los picos que se presentan en la Figura 3.7b (fracciones gruesas), mucho menos marcados, se atribuyen a la meteorología, tal como se presentó en la sección 3.3.1. Si bien se espera que a mayor tamaño de partícula

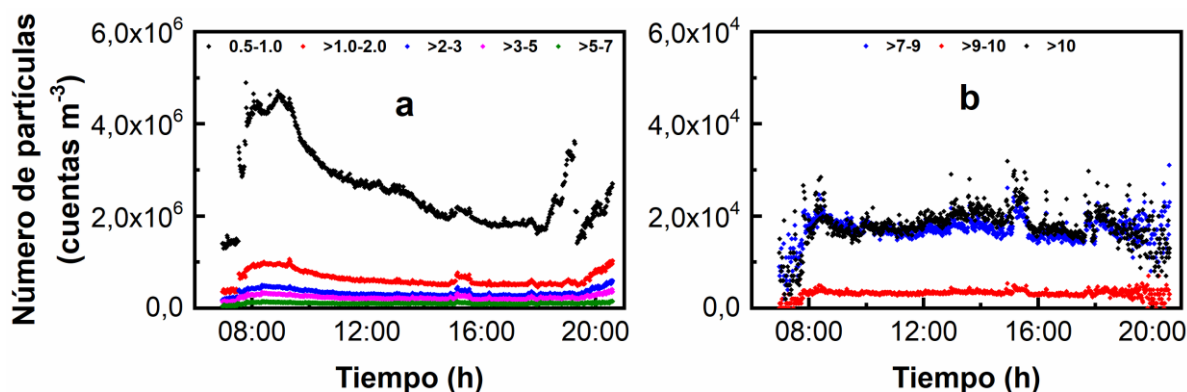
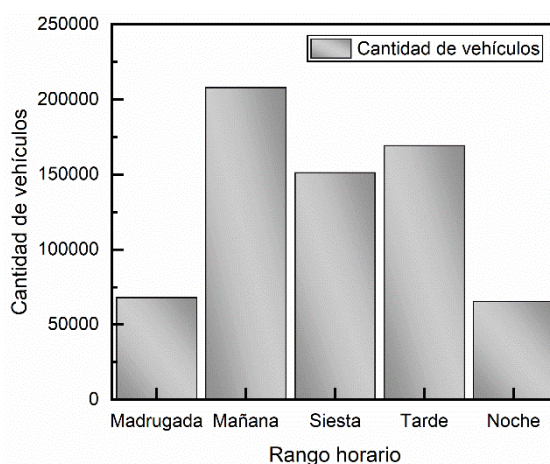


Figura 3.7. Variación horaria promedio del número de partículas (NP) distribuida por tamaños de todos los días de la campaña 2017 - 2020. a) Fracciones menores b) Fracciones mayores.

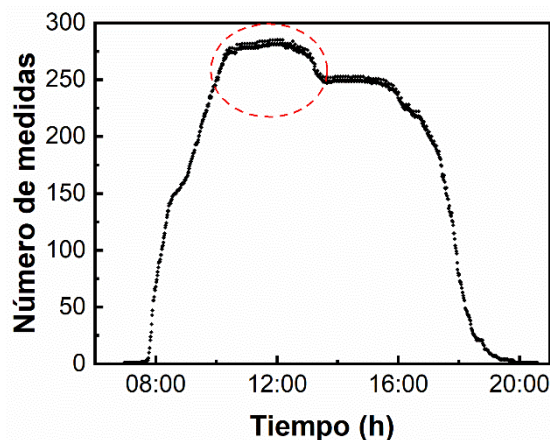
menor sea el NP, la figura 3.7 muestra la tendencia contraria para los intervalos 9,0-10,0  $\mu\text{m}$  y  $>10,0 \mu\text{m}$ . Esto se debe a la forma de medición del instrumento que agrupa todas las partículas mayores a 10  $\mu\text{m}$ , y hasta aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , en este último canal. Este hecho se ve reflejado en casi todas las comparaciones entre estos canales. La influencia del flujo vehicular en Córdoba sobre la concentración de partículas submicrométricas se puede inferir a partir de la Figura 3.8 donde se muestra la variación horaria del flujo vehicular más cercana al sitio de medidas (2 km), en el Bv. Chacabuco y Bv. Illia, según datos reportados por la municipalidad de Córdoba (página web: <https://servicios2.cordoba.gov.ar/TrafficStats/Mapa>, acceso: 10/05/2021). Si bien la elección de este sitio no es la óptima por no encontrarse en ciudad universitaria, la misma obedece fundamentalmente a dos razones. La primera es que es el sitio con datos métricos de flujo vehicular más cercano. La segunda, que atenúa parcialmente la distancia entre los sitios de medida, es que un alto porcentaje de los vehículos que circulan por ciudad universitaria, en especial colectivos y taxis transitan hacia la intersección de Bv. Chacabuco y Bv. Illia. Las franjas horarias con mayor tránsito vehicular son a la mañana (6 h a 12 h) y la tarde (16 h a 21 h). Estos picos en el flujo vehicular se corresponden con los dos picos en el NP observados en la Figura 3.7a. El pico de la mañana es de hasta  $4,63 \times 10^6$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ , para la fracción más pequeña, y se debe a que, especialmente en invierno, la capa límite es baja y hay una mayor circulación vehicular en Córdoba. Esto genera una mayor acumulación de partículas finas cerca de la superficie (Olcese and Toselli, 1997, 1998). El pico de la tarde muestra una concentración de partículas de  $3,57 \times 10^6$  cuentas  $\text{m}^{-3}$  para la misma fracción. Si bien a esta hora también hay emisiones comparables con las de la mañana, su valor más chico se relaciona con la mayor altura de la capa de mezclado y la turbulencia generada por la radiación solar durante el día, la cual provoca la dispersión de los contaminantes. En la Figura 3.7b se encontró un menor aumento en las partículas con intervalo de tamaños de 9,0-10,0  $\mu\text{m}$ . Se resaltan dos picos, uno en horas de la mañana, alrededor de las 8:30, y otro alrededor de las 16 h, aunque con diferentes orígenes. Dada la



**Figura 3.8.** Cantidad promedio de vehículos por intervalo horario (Av. Chacabuco y Boulevard Illia) en Córdoba (Datos de la municipalidad de Córdoba). Madrugada (0 h a 6 h), mañana (6 h a 12 h), siesta (12 h a 16 h), tarde (16 h a 21 h) y noche (21 h a 0 h).

hora, el primero es claramente la influencia del tráfico, pero desde el punto de vista de la generación mecánica del particulado (desgaste de neumáticos, resuspensión de particulado, etc.) que aporta a la fracción gruesa y no desde las emisiones (fracciones chicas) por lo que su incidencia en la magnitud del pico es diferente. El segundo pico se debe a un hecho puntual que fue una tormenta de tierra el día 7 de agosto de 2018. Los valores del NP fueron tan altos que se llega a observar su influencia aún en el valor promedio. El NP de los intervalos de tamaños 7,0-9,0  $\mu\text{m}$  y  $>10,0 \mu\text{m}$  tienen resultados similares, con valores que oscilan desde los  $6 \times 10^4$  hasta los  $3 \times 10^5$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ . La Figura 3.7b verifica el hecho que las partículas gruesas tienen un comportamiento diferente a las partículas finas, debido a que en las horas pico no se observan grandes aumentos. Esto refleja que las partículas gruesas se ven afectadas más por la meteorología que por el aumento en el flujo vehicular dando, con esto, una clara idea de su origen (Tittarelli et al., 2008). Por lo tanto, factores antrópicos y meteorológicos tienen un papel muy importante en la variación del número de partículas en Córdoba (Stein and Toselli, 1996).

Por otra parte, en la Figura 3.9 se presenta la cantidad de datos medidos en función de las horas a lo largo del día. En el círculo rojo punteado resalta un aumento en el período de mediciones. Este aumento corresponde a los meses de agosto a diciembre del 2020, donde se disminuyó el intervalo de tiempo de medición, de 9 h a 13 h, como medida de prevención debido a la crisis generada por el COVID-19. En esta figura también se encuentra que el



**Figura 3.9.** Cantidad de mediciones realizados en la campaña 2017 - 2020 para los días de la semana de cada año.

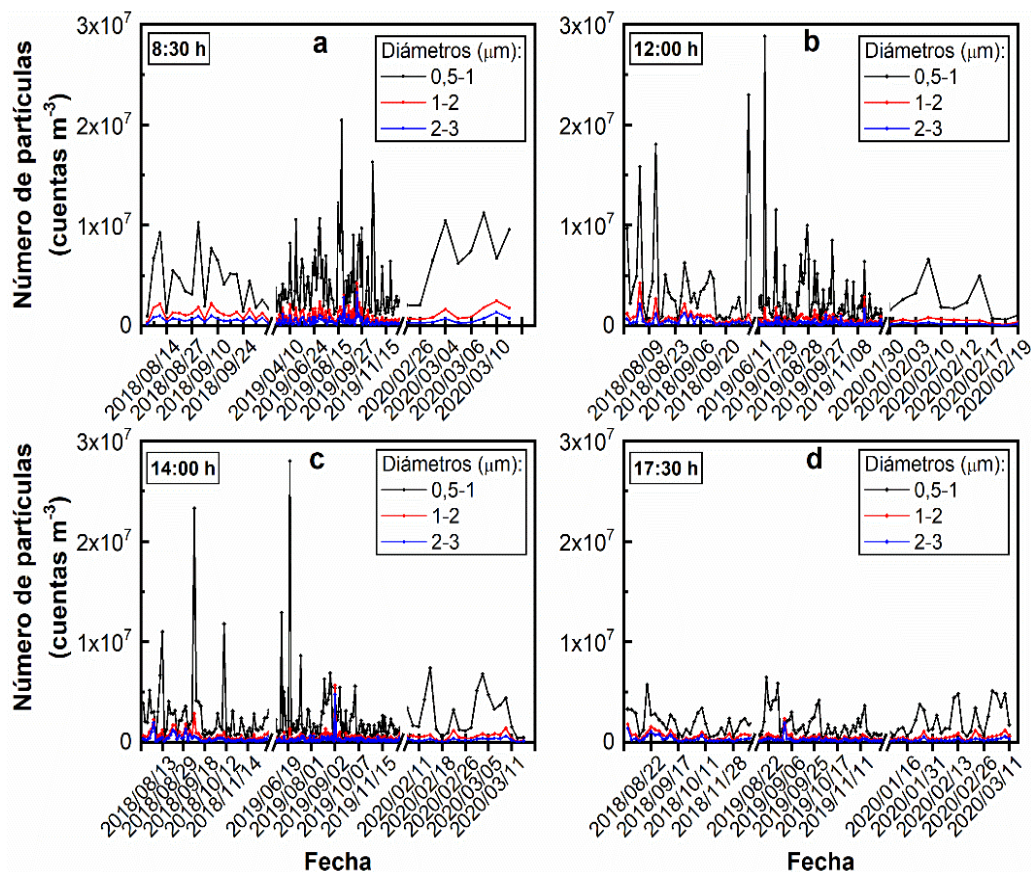
intervalo de tiempo donde se tiene mayor frecuencia de mediciones es de 10 h a 16 h.

Adicionalmente, en la Figura 3.10 se muestra la variación del número de partículas en las fracciones submicrométrica y fina (0,5 a 2,0  $\mu\text{m}$ ) a lo largo de los días para horas fijas: 8:30 h, 12:00 h, 14:00 h y 17:30 h. Se observa que la variabilidad en las partículas de 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  disminuye desde la mañana a la tarde. Estas partículas fácilmente quedan suspendidas en la atmósfera y de acuerdo a los valores de humedad pueden crecer formando partículas de mayor tamaño (Onat and Stakeeva, 2013), sufrir deposición seca o dispersarse. En la Figura 3.10 el NP de menor tamaño (0,5-1,0  $\mu\text{m}$ ) alcanza concentraciones de  $2,05 \times 10^7$ ,  $2,88 \times 10^7$ ,



$2,80 \times 10^7$  y  $6,48 \times 10^6$  cuentas  $m^{-3}$  a las 8:30 h, 12:00 h, 14:00 h y 17:30 h, respectivamente. Estos valores muestran que en horas de la mañana (6 a 12 h) se presentan los mayores valores de NP para la fracción más fina. En la Figura 3.11 también se muestra la variación horaria a las 8:30 h, 12:00 h, 14:00 h y 17:30 h, pero para las partículas de 7,0 a 10,0  $\mu m$ . El mayor número de partículas se encuentra en la fracción de tamaños de 7,0-9,0  $\mu m$ , y por su tamaño están mayormente relacionadas al efecto de la meteorología o a procesos mecánicos.

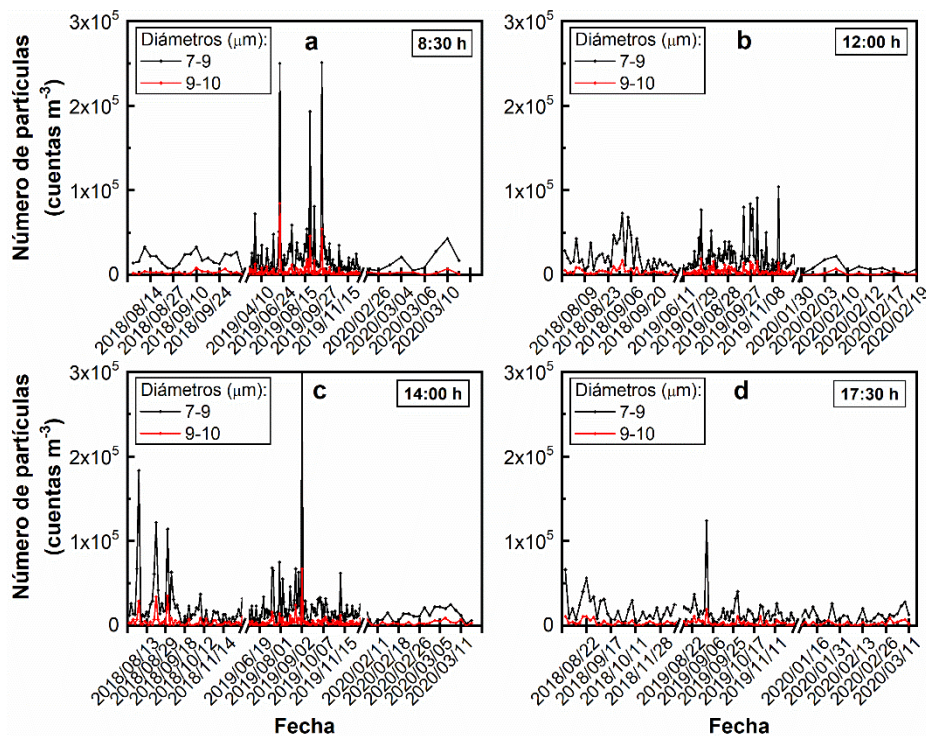
Las partículas de mayor tamaño, por lo general, se encuentran depositadas en el suelo y por la acción del viento se resuspenden en la atmósfera por períodos cortos de tiempo (Agudelo-Castañeda et al., 2016). Esto hace que su número sea dos órdenes de magnitud menor a las partículas finas. Sin embargo, al igual que para las fracciones menores, tanto el número como la variabilidad disminuye para las horas de la tarde (17:30 h). En la Figura 3.11 el NP de tamaño 7,0-9,0  $\mu m$  alcanza concentraciones de  $2,51 \times 10^5$ ,  $1,04 \times 10^5$ ,  $3,36 \times 10^5$  y  $1,24 \times 10^5$  cuentas  $m^{-3}$  a las 8:30 h, 12:00 h, 14:00 h y 17:30 h, respectivamente.



**Figura 3.10.** Variación del NP en función de los días para tamaños de  $>0,5-1,0 \mu m$ ,  $>1,0-2,0 \mu m$  y  $>2,0-3,0 \mu m$  en Córdoba y para horas del día específicas.

En general, el mayor número de partículas para las fracciones finas y gruesas se encuentran en el período invernal (junio – septiembre). Este período se caracteriza por ser seco y ventoso, siendo condiciones ideales para aumentar el número de partículas en el ambiente. Por otro lado, los aumentos en épocas diferentes del año pueden estar relacionados a eventos

meteorológicos puntuales, como ráfagas de vientos provenientes del Norte y Noreste. Esto, una vez más, muestra el impacto que tiene la meteorología en la variación del NP en cualquier época del año.

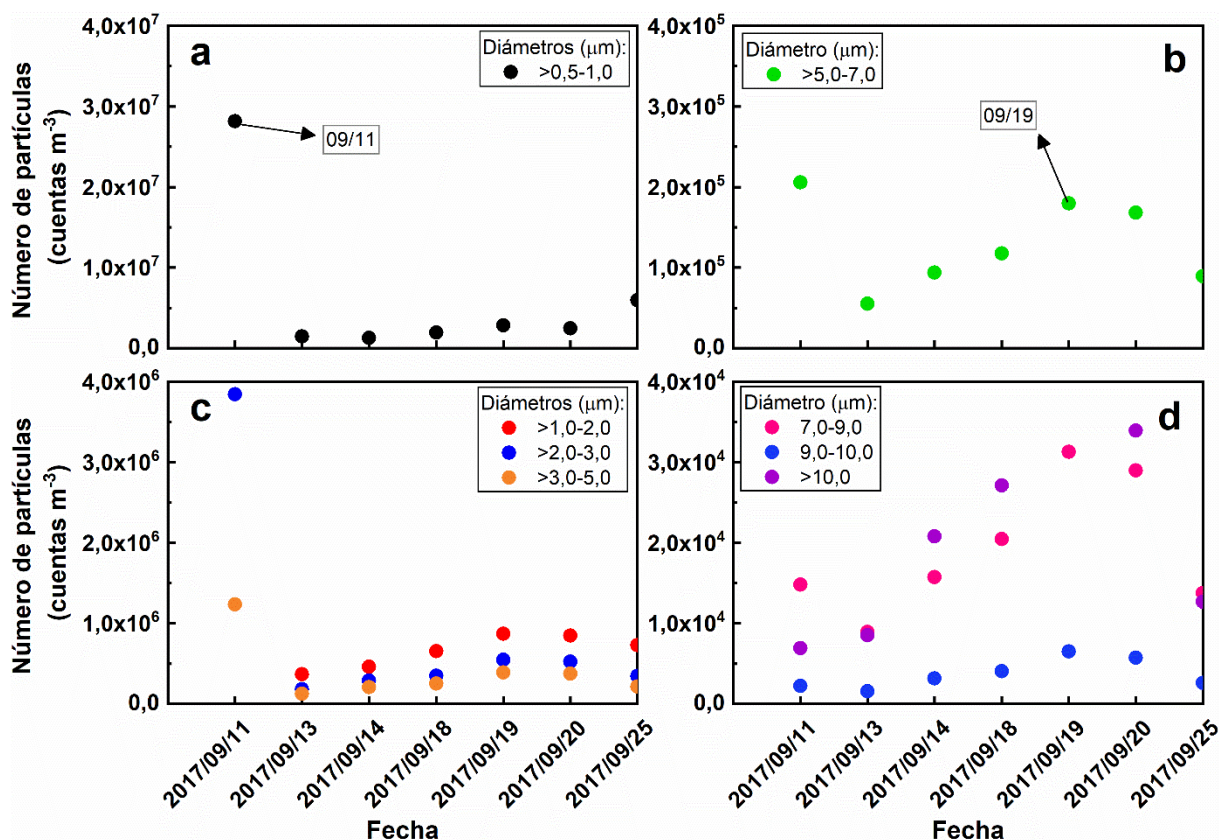


**Figura 3.11.** Variación del NP en función de los días para tamaños de  $>7,0-9,0 \mu\text{m}$  y  $>9,0-10,0 \mu\text{m}$  en Córdoba y para horas del día específicas.

### 3.3.3 Variación diaria

En general, las fracciones finas ( $<2,5\mu\text{m}$ ) representan el mayor número de partículas pero la menor contribución a la masa total, mientras que para las fracciones gruesas ocurre lo contrario (Agudelo-Castañeda et al., 2016). En la Figura 3.12 se muestra la variación del promedio diario del NP en los intervalos  $0,5-1,0 \mu\text{m}$ ,  $1,0-2,0 \mu\text{m}$ ,  $2,0-3,0 \mu\text{m}$ ,  $3,0-5,0 \mu\text{m}$ ,  $5,0-7,0 \mu\text{m}$ ,  $7,0-9,0 \mu\text{m}$ ,  $9,0-10,0 \mu\text{m}$  y  $>10,0 \mu\text{m}$  para todos los días medidos en septiembre de 2017. En la Figura 3.12a se observa que la mayor concentración de partículas en la fracción submicrométrica ( $>0,5-1,0 \mu\text{m}$ ) se alcanza el 11 de septiembre con un valor de  $2,82 \times 10^7$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ . La meteorología para este día mostró una humedad promedio de 55 %, velocidades de viento de hasta  $24 \text{ km h}^{-1}$  con dirección desde el Oeste en la mañana y desde Este-Sudeste en la tarde (ESE). En la Figura 3.12b se encontró la mayor concentración de partículas, en el rango de tamaños de  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$ , el día 11 de septiembre con un valor de  $2,05 \times 10^5$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ , aunque también se encontró el día 19 de septiembre un valor elevado en el NP siendo de  $1,79 \times 10^5$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ . La meteorología para este día mostró una humedad promedio de 50 %, velocidades de viento de hasta  $28 \text{ km h}^{-1}$  con dirección predominante del viento del Noreste (NE). En la Figura 3.12c se presenta el intervalo de tamaños de  $>1,0-2,0 \mu\text{m}$

con el mayor aumento de partículas para el día 11 de septiembre, siendo de  $1,09 \times 10^7$  cuentas  $m^{-3}$ . Por otro lado, en la Figura 3.12d, para las partículas mayores, se encuentra un mayor aumento en el intervalo de tamaños de  $>7,0-9,0 \mu m$  el día 19 de septiembre con un valor de  $3,13 \times 10^4$  cuentas  $m^{-3}$ . En esta figura se muestra que el intervalo de partículas  $>10,0 \mu m$  presentó mayores aumentos ( $3,31 \times 10^4$  cuentas  $m^{-3}$ ). Sin embargo, la medición de estas partículas está limitada por el caudal de la bomba, lo que lleva a valores relativamente inciertos. Por lo tanto, las partículas  $>10,0 \mu m$  se presentan en las figuras siguientes a modo ilustrativo, pero no serán tenidas en cuenta en los análisis ni en la discusión.



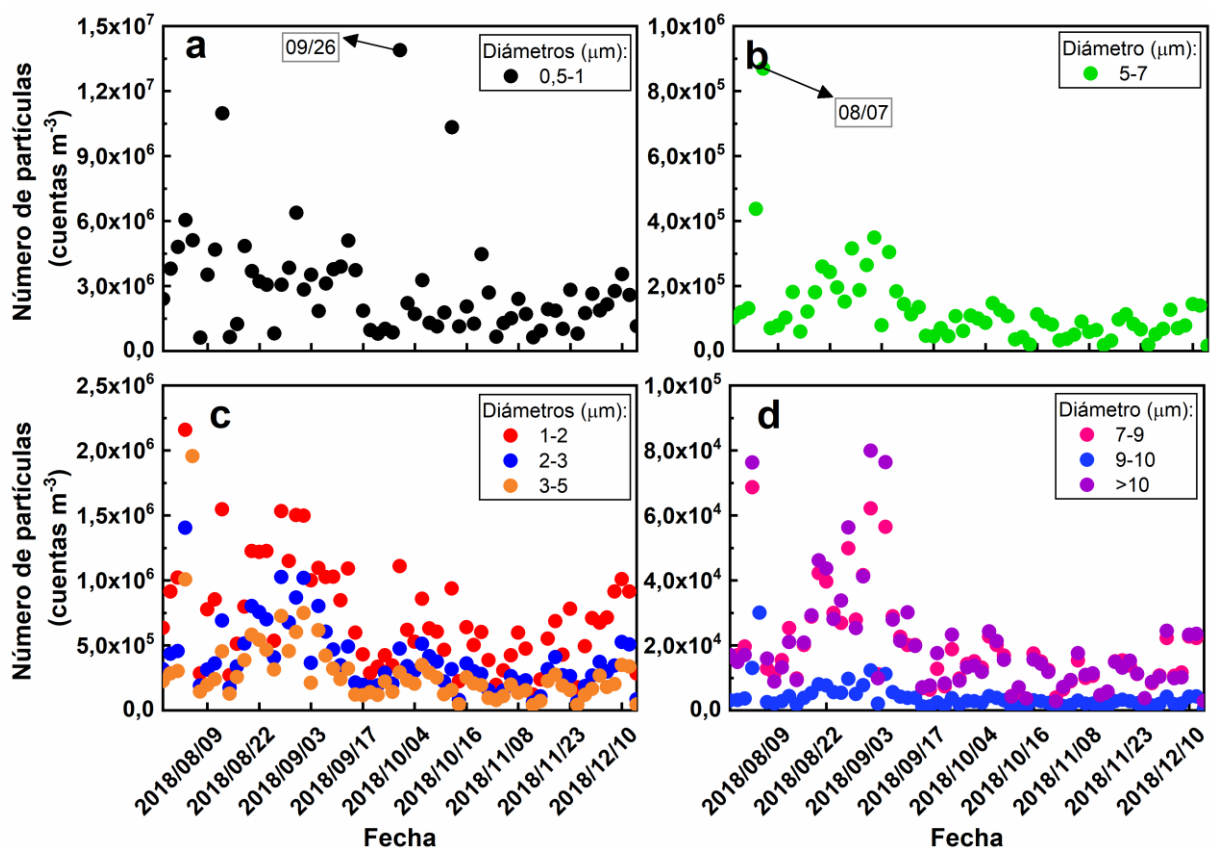
**Figura 3.12.** Variación del promedio diario del número de partículas (NP) discriminadas por tamaños para el mes de septiembre de 2017.

En septiembre de 2017, se presentaron también varios episodios de incendios (con más de 45000 hectáreas quemadas) en los departamentos de Colón, Minas, Punilla, Rio Cuarto, y Unión, entre otros, según el reporte de estadísticas de incendios forestales (SAyDS, 2017). Los tres primeros departamentos se encuentran localizados en el centro y Este de la provincia, en los alrededores de Córdoba capital. Los dos últimos en el Sur de la provincia. Los incendios, sumado a las condiciones meteorológicas reportadas los días 11 y 19, son posiblemente las causas de la acumulación de partículas en Córdoba capital.

Por otro lado, en la Figura 3.13 se presenta la variación de los promedios diarios del NP para todos los días de los meses agosto-diciembre de 2018. En esta figura se destacan nuevamente los máximos en los meses secos del año (agosto-octubre frente a noviembre-diciembre) para

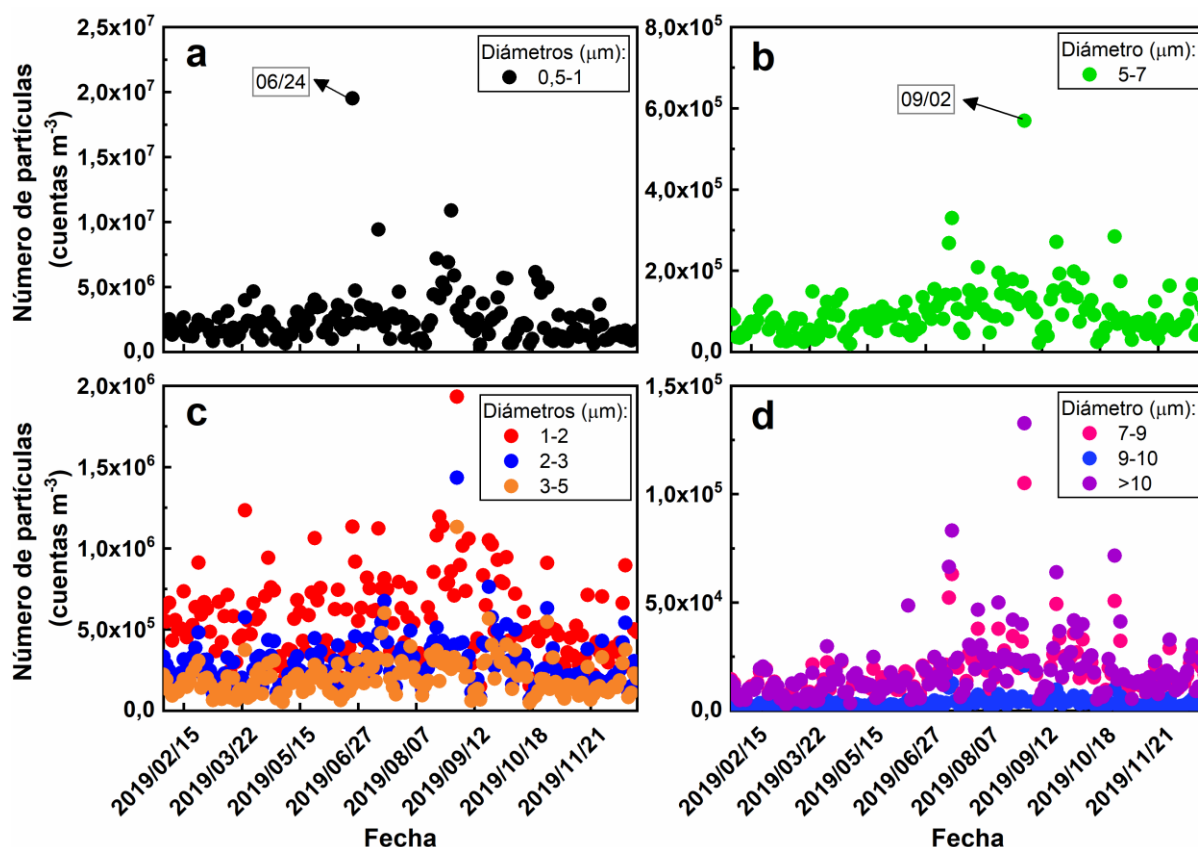
las partículas de todos los tamaños. El mayor aumento se encuentra en los intervalos de 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  para el 26 de septiembre con un valor de  $1,39 \times 10^7$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ . En las Figura 3.13b, Figura 3.13c y Figura 3.13d se presentan las partículas de mayor tamaño, donde se muestra que el mayor aumento se da el 7 de agosto, con valores de  $8,69 \times 10^5$ ,  $3,65 \times 10^6$  y  $1,89 \times 10^5$  cuentas  $\text{m}^{-3}$  para los intervalos  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$ ,  $>1,0-2,0 \mu\text{m}$  y  $>7,0-9,0 \mu\text{m}$ , respectivamente. Estos resultados muestran una mayor concentración de partículas al compararlo con los resultados obtenidos en 2017.

Resultados similares se muestran en las Figura 3.14a-d para el número de partículas medidos durante el año 2019. En la Figura 3.14a se encuentra el mayor aumento de NP el 24 de junio con un valor de  $1,95 \times 10^7$  cuentas  $\text{m}^{-3}$  para el intervalo de  $>0,5-1,0 \mu\text{m}$ . La Figura 3.14b, Figura 3.14c y Figura 3.14d muestran máximos para el 2 de septiembre con valores de  $5,69 \times 10^5$ ,  $1,93 \times 10^6$  y  $1,05 \times 10^5$  cuentas  $\text{m}^{-3}$  para tamaños  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$ ,  $1,0-2,0 \mu\text{m}$  y  $7,0-9,0 \mu\text{m}$ , respectivamente. La gran diferencia entre estos días y los anteriores y posteriores hace pensar que la causa de estos máximos son días particularmente ventosos con esporádicas pero intensas ráfagas de vientos. Esto se constató, por ejemplo, para el 2 de septiembre, ya que se registraron vientos que alcanzaron velocidades de  $46 \text{ km h}^{-1}$  con ráfagas de hasta  $68 \text{ km h}^{-1}$ .



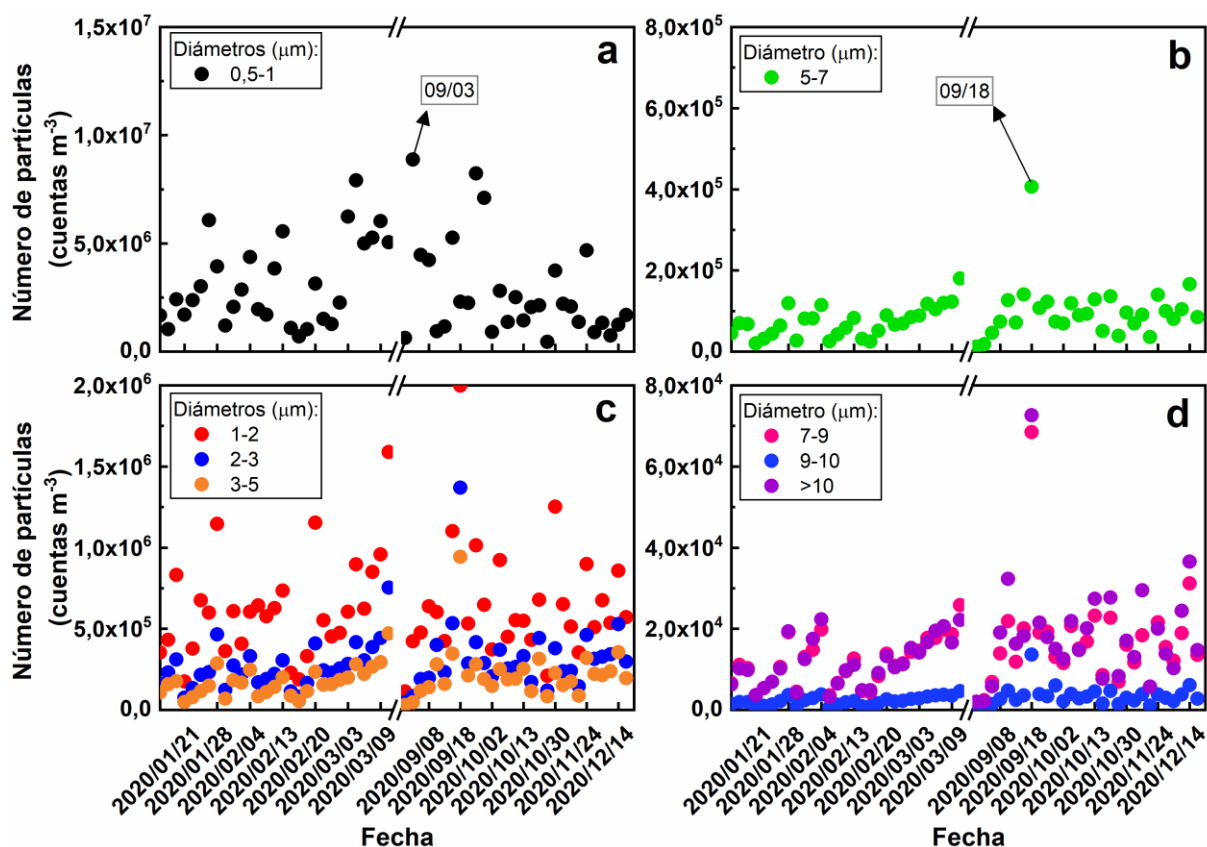
**Figura 3.13.** Variación del promedio diario del NP para los meses de agosto a diciembre de 2018. a)  $>0,5-1,0 \mu\text{m}$ . b)  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$  c)  $>1,0$  a  $5,0 \mu\text{m}$ . d)  $>7,0$  a  $>10,0 \mu\text{m}$ .

Esta intensidad del viento provoca la resuspensión de partículas de todos los tamaños medibles. Esta Figura 3.14 también muestra que el período que va desde noviembre a abril (pasando por febrero) presenta los valores más bajos en el NP. Esto es debido a que en estos meses se concentra la mayor cantidad de lluvias del año, alcanzando un promedio anual de 750,8 mm para el año 2019. Las lluvias generan la deposición húmeda de las partículas de todos los tamaños.



**Figura 3.14.** Variación del promedio diario del NP distribuido por tamaños para los meses de febrero a diciembre de 2019 según los intervalos de tamaños. a)  $>0,5-1,0 \mu\text{m}$ . b)  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$  c)  $>1,0$  a  $5,0 \mu\text{m}$ . d)  $>7,0$  a  $>10,0 \mu\text{m}$ .

Finalmente, la Figura 3.15 muestra que para los meses medidos durante el año 2020 los valores máximos del NP fueron menores que en los años anteriores. En la Figura 3.15a se encuentran varios aumentos en el NP como el que se presenta el 09 de marzo ( $8,87 \times 10^6$  cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) en el rango de  $0,5-1,0 \mu\text{m}$ . Este día presentó una velocidad máxima del viento de  $16,9 \text{ km h}^{-1}$  y ráfagas de hasta  $39,1 \text{ km h}^{-1}$  con una humedad promedio de  $58,1 \%$ . Por otro lado, la Figura 3.15b, Figura 3.15c y Figura 3.15d muestran valores máximos para el 18 de septiembre ( $4,06 \times 10^5$ ,  $1,99 \times 10^6$  y  $6,84 \times 10^4$  cuentas  $\text{m}^{-3}$  para los rangos de  $5,0-7,0 \mu\text{m}$ ,  $1,0-2,0 \mu\text{m}$  y  $7,0-9,0 \mu\text{m}$ , respectivamente). Este día se presentaron velocidades en el viento de  $20,7 \text{ km h}^{-1}$  con dirección Sur Sudoeste (SSO), ráfagas de hasta  $61,3 \text{ km h}^{-1}$  y una humedad promedio de  $23,1 \%$ . Estas condiciones favorecen la suspensión de partículas de todos los tamaños.



**Figura 3.15.** Variación del promedio diario del número de partículas (NP) distribuido por tamaños para los meses de enero a marzo y de agosto a diciembre de 2020 según los intervalos de tamaños. a)  $>0,5-1,0 \mu\text{m}$ . b)  $>5,0-7,0 \mu\text{m}$  c)  $>1,0$  a  $5,0 \mu\text{m}$ . d)  $>7,0$  a  $>10,0 \mu\text{m}$ .

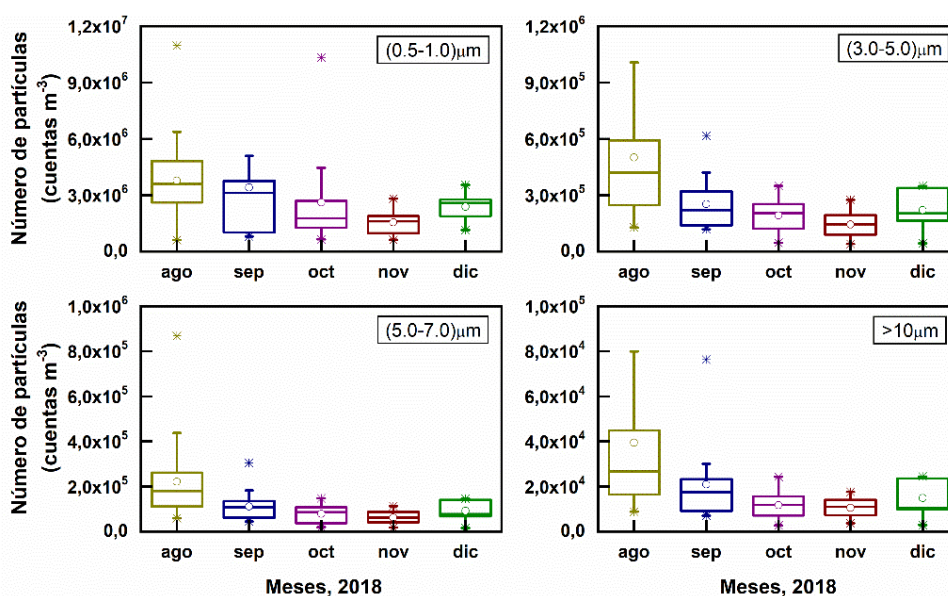
En general, se encontró que la mayor concentración de partículas corresponde a las fracciones submicrométricas ( $0,5-1,0 \mu\text{m}$ ). Además, se encontró una fuerte influencia de la meteorología, en particular de la combinación entre alta velocidad de viento y baja humedad relativa. Resultados similares con mayor número de partículas submicrométricas fueron observados en Porto Alegre, Brasil (Agudelo-Castañeda et al., 2016) y en Viena, Austria (Gomišček et al., 2004) donde se reportó la influencia de las emisiones vehiculares y de las condiciones meteorológicas características de cada lugar.

### 3.3.4 Comportamiento mensual, estacional e interanual del número de partículas

En esta sección se presenta la variación mensual en la campaña de mediciones y la variación estacional para el año 2019. Además, se presenta la variación interanual para los meses de septiembre (2017 a 2020). En el análisis, también se incluye el mes de septiembre de 2013 donde se evidenció un episodio de incendios en las sierras de Córdoba. La Figura 3.16, Figura 3.17 y Figura 3.18, presentan las variaciones mencionadas para el NP, evidenciando los máximos, mínimos, promedios, percentil 75 y meses con mayor dispersión.

En la Figura 3.16 se muestra el promedio mensual del NP para los meses de agosto a diciembre del año 2018. Aquí se evidencia que, independientemente del tamaño de partícula, los

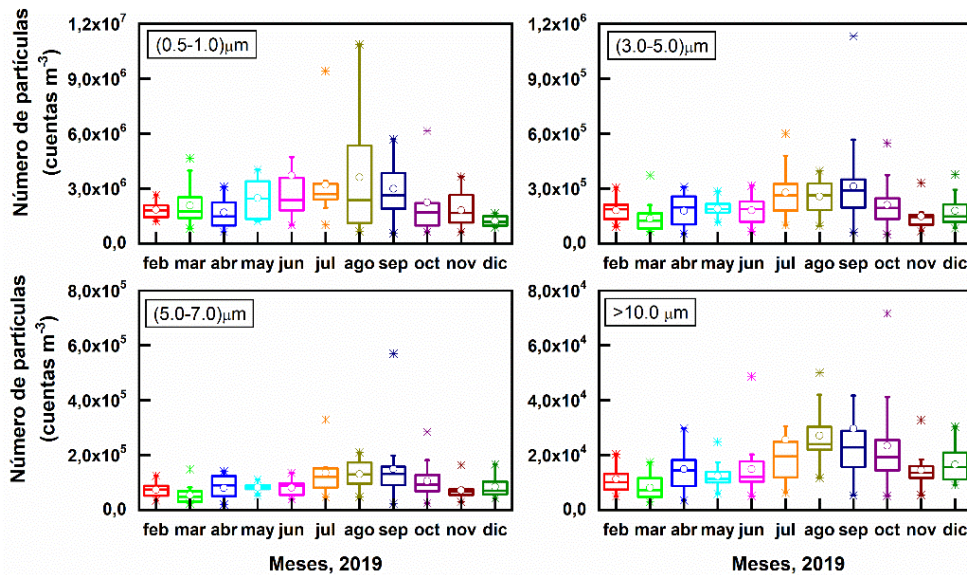
máximos siempre ocurren en el mes de agosto. Según datos históricos tomados del laboratorio de hidráulica de la UNC, para este mes de 2018 no se registraron precipitaciones, la humedad promedio fue de 45 %, la velocidad promedio del viento fue de 18 km h<sup>-1</sup> (velocidad máxima de 56 km h<sup>-1</sup>) y las ráfagas fueron de hasta 74 km h<sup>-1</sup>. Además, la dirección predominante de los vientos para este mes fue del Noreste. Por lo anterior, y como se mostró en secciones previas, el aumento encontrado en el NP está relacionado a los factores meteorológicos característicos del mes de agosto y al transporte desde las regiones de quema de biomasa. Los resultados muestran cómo el número de partículas disminuye hasta alcanzar el valor mínimo en noviembre. Este mínimo está relacionado a las precipitaciones que, en noviembre, mostraron un acumulado de 192 mm. También se observa un leve aumento en el NP en diciembre, comparable a octubre, aunque con mayor o menor dispersión de dependiendo de la fracción. Este aumento en diciembre puede estar relacionado a los máximos anuales de temperatura que suelen ocurrir entre diciembre y enero (ver Figura 3.3). Si bien diciembre



**Figura 3.16.** Variación del promedio mensual del número de partículas de tamaños de 0,5 a 10,0 μm para los meses de agosto a diciembre del año 2018.

suele ser un mes con precipitaciones, las altas temperaturas contribuyen a secar rápidamente el suelo, lo que facilita la resuspensión de las partículas. Aunque no son analizados en este trabajo, es también importante considerar los efectos de El Niño/La Niña, los cuales afectan los patrones de lluvia y consecuentemente de la carga de aerosoles, en todo Suramérica en la época de verano (Lanzaco et al., 2017).

En la Figura 3.17 se muestra la variación mensual del número de partículas para los meses de febrero a diciembre del año 2019. Como se observa, los resultados de agosto a diciembre son similares a los presentados anteriormente. Por otro lado, para los meses de noviembre a mayo (pasando por febrero) se presentan los menores valores de NP para todos los tamaños. Esto sucede porque las lluvias frecuentes impiden tanto la acumulación de partículas en el aire como su resuspensión debido al viento.



**Figura 3.17.** Variación mensual (febrero a diciembre del año 2019) del número de partículas de tamaños de 0,5 a 10,0  $\mu\text{m}$ .

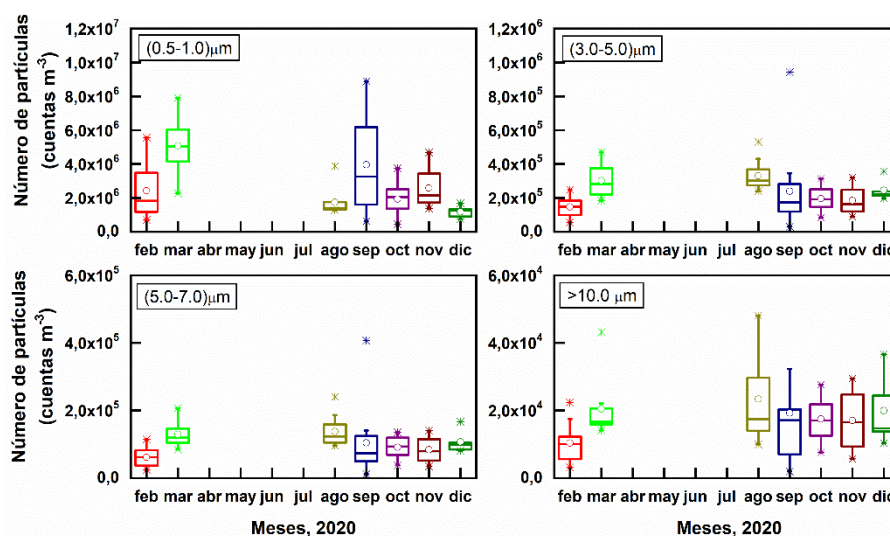
La variación del promedio mensual para el año de 2019 sigue un comportamiento oscilante. Con pequeñas variaciones de mes a mes, y pocas excepciones en las distintas fracciones, la curva anual va desde un mínimo en marzo a un máximo en agosto-septiembre. Este comportamiento se reproduce cada año y sólo se modifica con eventos puntuales que aportan o disminuyen el material particulado. La intensidad de estos eventos (de los cuales los incendios son los más importantes) también marca las variaciones de un año a otro. Las diferencias en la dispersión en las distintas fracciones remarcan este hecho.

Análogo a la Figura 3.17, en la Figura 3.18, se presenta la variación mensual de febrero a marzo y de agosto a diciembre del año 2020. Los meses no medidos (de abril a julio) se deben a las restricciones de circulación (cuarentena) tomadas por la República Argentina para hacer frente a la crisis generada por el COVID-19. En esta figura, se encuentra un valor promedio elevado para el mes de marzo al compararlo con el año 2019, aunque debe aclararse que las mediciones se realizaron sólo en la primera quincena. Durante este mes los vientos predominaron del NE con velocidades de hasta  $15,5 \text{ km h}^{-1}$  y alcanzando ráfagas de hasta  $35,6 \text{ km h}^{-1}$ . A esto debe sumarse temperaturas de hasta  $33^\circ \text{C}$  y un promedio acumulado de precipitaciones de sólo  $16,6 \text{ mm}$ . Como comparación, en marzo de 2019 las precipitaciones acumuladas fueron de  $121,4 \text{ mm}$ . Con esto se demuestra como un año húmedo afecta la concentración en el número de partículas. Este efecto se registró en el grupo de investigación,



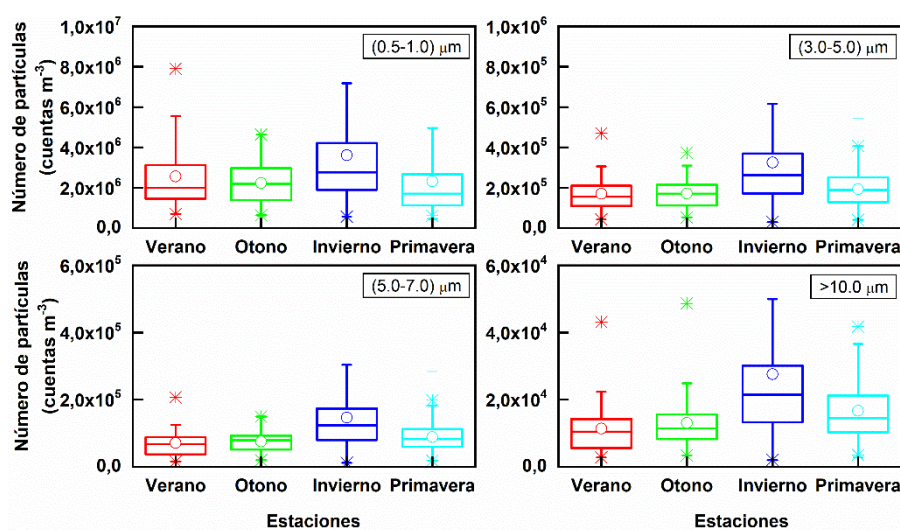
donde se presentó el comportamiento del MP mientras transcurría el fenómeno de El niño en Córdoba (Lanzaco et al., 2017).

Por otro lado, en la Figura 3.18 también se encuentra que los valores para el mes de agosto del año 2020 presentan una menor concentración en el número de partículas de menor tamaño (0,5-1,0  $\mu\text{m}$ ) al compararlo con los años 2018 y 2019. Esta comparación mostró una diferencia porcentual de 70 % en comparación al 2018 y de 60 % frente al 2019. Estas diferencias se deben principalmente a una reducción del flujo vehicular en los alrededores al



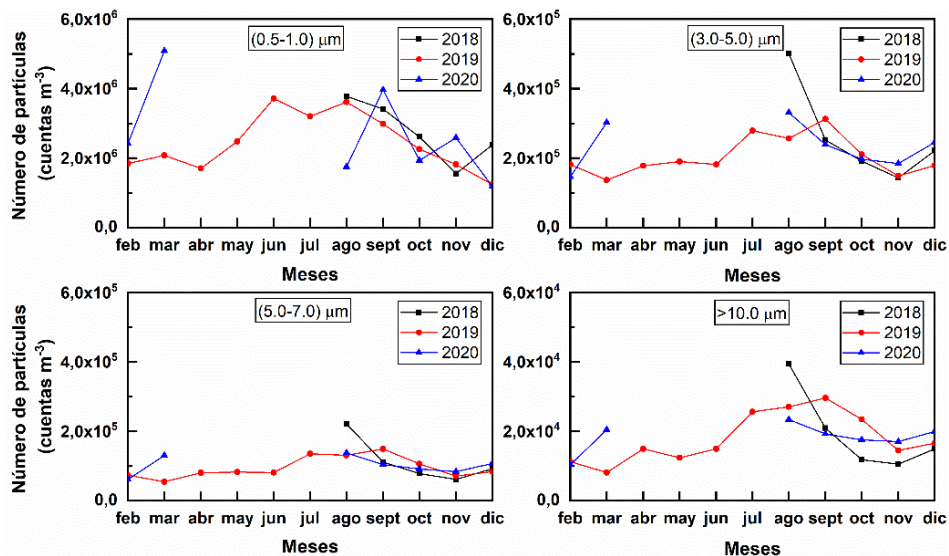
**Figura 3.18.** Variación mensual en el número de partículas de tamaños de 0,5 a 10,0  $\mu\text{m}$  para el promedio mensual de febrero a marzo y de agosto a diciembre del año 2020.

sitio de medida (y en la ciudad en general), debido a las medidas tomadas por la UNC para manejar la crisis generada por el COVID-19. Por otra parte, en las partículas con tamaños  $>10,0 \mu\text{m}$ , agosto muestra resultados medios comparables en magnitud con el mes de agosto



**Figura 3.19.** Variación estacional en el número de partículas de tamaños de 0,5 a 10,0  $\mu\text{m}$  para el año 2019.

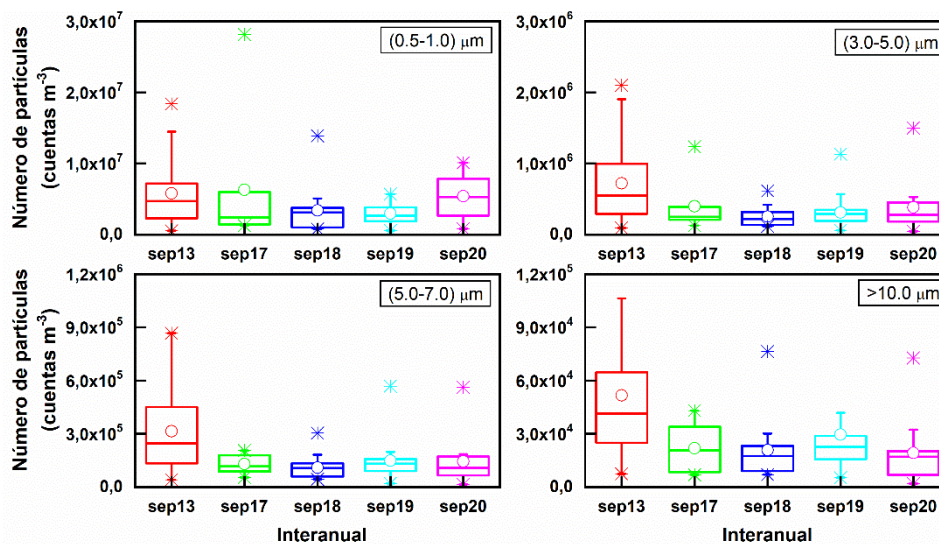
de 2018 y 2019. Este resultado se atribuye a que estas partículas son mayoritariamente de origen natural. Sin embargo, para los meses de septiembre y octubre se obtienen resultados medios de menor magnitud, esto puede estar relacionado a la meteorología local (dirección y velocidad del viento).



**Figura 3.20.** Variación mensual para los valores promedio del número de partículas de los tamaños 0,5-1,0 μm, 3,0-5,0 μm, 5,0-7,0 μm y >10,0 μm en los años 2018, 2019 y 2020.

En la Figura 3.19 se presenta la variación estacional para el año 2019. En esta figura se encuentra un aumento en la concentración del número de partículas para todos los tamaños durante la estación del invierno, mientras que los menores resultados de NP se encuentran en el verano. Los resultados encontrados son coherentes con lo observado en los análisis anteriores y con diferentes trabajos llevados a cabo en el grupo de investigación (Olcese and Toselli, 1997; Achad et al., 2013; Lanzaco et al., 2017; Sanguineti et al., 2020), en los cuales se encontró una mayor concentración en masa de material particulado PM<sub>2,5</sub> y PM<sub>10</sub> durante los meses de invierno. Por otro lado, en la Figura 3.20 se muestra la variación del promedio mensual del NP para los años 2018, 2019 y 2020, observándose un comportamiento similar para todos los años. Las diferencias más relevantes se encuentran en marzo y agosto de 2020 y fueron discutidas anteriormente.

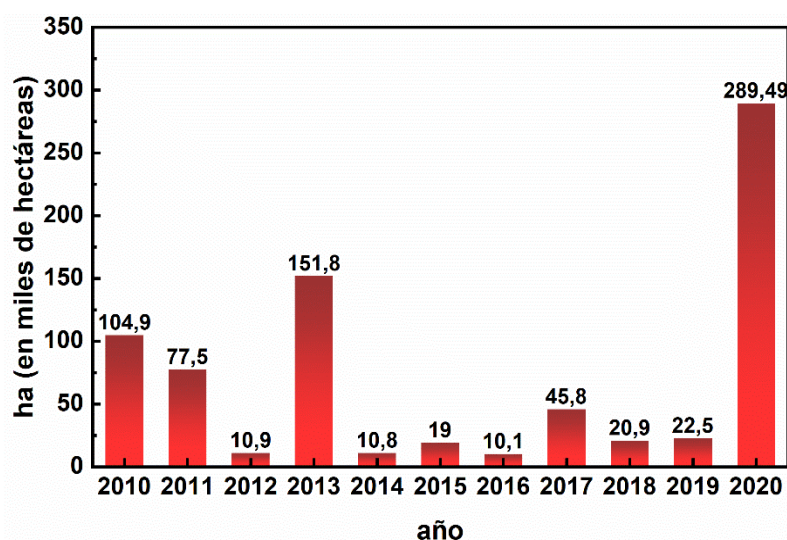
Finalmente, en la Figura 3.21 se presenta la variación interanual para el mes de septiembre de los años 2013, 2017-2020. En esta figura se incluyeron datos históricos del grupo para septiembre de 2013, mes que se corresponde con un gran episodio de incendios que tuvo lugar en las sierras de Córdoba (aproximadamente a 100 km de Córdoba capital). Esto permite comparar y analizar el efecto que tiene la quema de biomasa sobre el material particulado en la ciudad. En esta figura se encuentra que el mayor NP para todos los tamaños se registró en el 2013 y se relaciona con los incendios mencionados. Estos incendios tuvieron una duración



**Figura 3.21.** Variación interanual en el número de partículas de tamaños de 0,5 a 10,0  $\mu\text{m}$  para el promedio mensual de septiembre para los años 2013, 2017, 2018, 2019 y 2020.

de 7 días (del 6 al 12 de septiembre) con vientos predominantes del Sudeste (SE). Se resaltan dos efectos: el primero, se relaciona el aumento en el NP con la magnitud del episodio y, el segundo, se relaciona con el impacto de la velocidad y dirección del viento en el transporte y acumulación de NP en el sitio de estudio en relación al lugar de ocurrencia de los focos. A pesar de que durante el mes de septiembre suelen presentarse incendios de diferentes magnitudes en las sierras de Córdoba, la acción del viento direcciona y transporta el material particulado generado tanto durante el incendio como después de controlados los focos activos. Es por esto que no todos los focos de incendios que se presenten en las Sierras de Córdoba impactarán directamente sobre Córdoba capital.

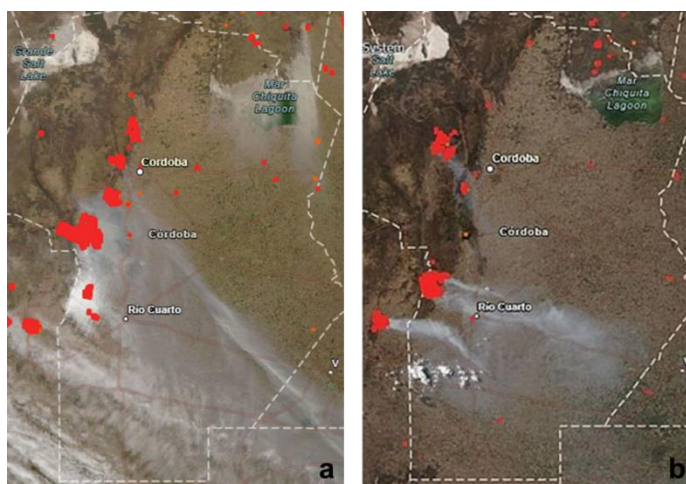
En la Figura 3.22 se muestra el área quemada en los incendios ocurridos en toda la provincia de Córdoba entre los años 2010 y 2020 (Información tomada del Plan de manejo del fuego de



**Figura 3.22.** Áreas quemadas (en hectáreas) en Córdoba en las temporadas de incendios para los años 2010 a 2020. Datos registrados hasta el 14 de octubre del 2020.

la Nación, Argentina, <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/manejo-del-fuego>). La mayoría de estos focos de incendio se concentran en los meses de agosto y septiembre, debido a las condiciones propias de estos meses. Si se correlacionan la Figura 3.22 con la Figura 3.21, se encuentra que en el año 2013 se quemaron aproximadamente 151000 ha. Dada la cercanía y la intensidad y dirección del viento predominante en esos días, este evento generó el aumento en el NP de todos los tamaños en Córdoba capital, como se presenta en la Figura 3.23a.

Para el año 2020, a pesar de ser considerados los incendios más devastadores de las últimas décadas, el impacto en el NP de Córdoba capital fue bajo, como se demostró en el sitio de medida. Esto está relacionado con la ubicación de los focos de incendios y la dirección predominante de los vientos como se puede observar en las plumas de humo que muestra la Figura 3.23b.

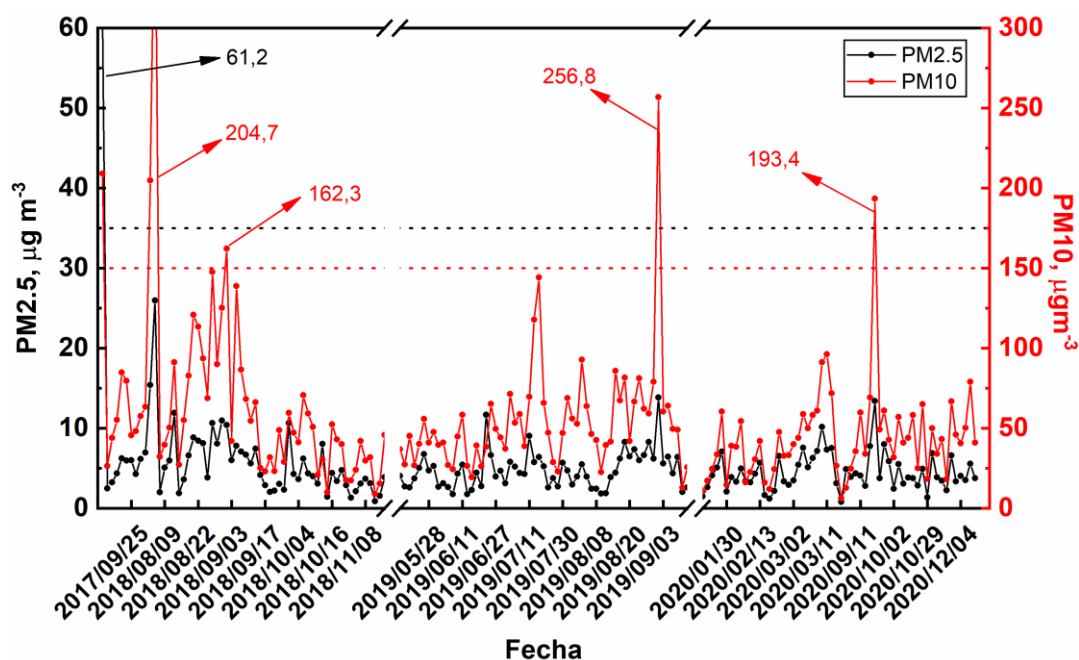


**Figura 3.23.** Imágenes satelitales de los focos de incendios en la provincia de Córdoba. **a)** 10 de septiembre de 2013 y **b)** 29 de septiembre de 2020. Información tomada de LANCE FIRMS operada por NASA en <https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map>.

En general, se encontró que los episodios de incendios de carácter local (en el ámbito de la provincia de Córdoba) están relacionados al aumento en el NP de todos los tamaños. Además, el transporte del MP a los diferentes lugares de la provincia de Córdoba depende del comportamiento del campo de vientos.

### 3.3.5 Conversión del número de partículas a concentración en masa

En el trabajo de Tittarelli et al. (2008) (ver sección 3.2.6) se compararon los promedios diarios de las masas estimadas a partir de un contador de partículas, con las masas medidas para PM10 y PM2.5. Los autores encontraron una buena la correlación obteniendo un  $r^2$  de 0,73 para PM10 y de 0,86 para PM2.5.

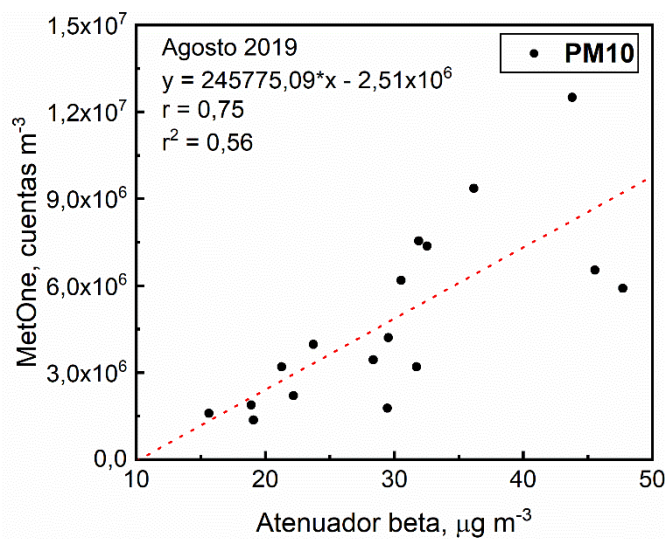


**Figura 3.24.** Variación de los promedios diarios de la concentración ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de PM2,5 y PM10 en la campaña de mediciones 2017 a 2020. Las líneas punteadas muestran los máximos permitidos por las normas internacionales (US-EPA, promedio de 24 h).

En la Figura 3.24 se presentan las variaciones del promedio diario del PM2.5 y del PM10 obtenidas aplicando la metodología de Tittarelli et al. (2008) para el período 2017-2020. En esta figura las líneas punteadas roja y negra indican los respectivos máximos permitidos (US-EPA). Dado que la masa estimada es directamente proporcional al NP los mayores valores de PM2.5 y PM10 se encuentran en los meses del invierno, como se presentó en las secciones previas para el número de partículas. En algunos casos, como por ejemplo para el PM10, estos valores superan los permitidos por la EPA. En el caso de PM2.5 el valor más elevado se encontró el 11 de septiembre de 2017 con  $61,17 \mu\text{g m}^{-3}$ . Sin embargo, debe recordarse que una zona cumple con el estándar de PM2.5 de 24 h si el percentil 98 de la concentración de 24 h en un año, promediado sobre tres años, es menor o igual a  $35 \mu\text{g m}^{-3}$ . Si bien la falta de medidas durante algunos meses y el período menor a 3 años de mediciones impiden establecer claramente si Córdoba cumple con este estándar, los valores observados en la Figura 3.24 permiten estimar que se cumpliría, aun considerando una densidad para las partículas mayor a la usada ( $1,65 \text{ g m}^{-3}$ ). Estos resultados se obtienen de una conversión con aproximaciones que simplifican de forma drástica la forma, el tamaño, la estructura y la

composición real de las partículas, pero es una de las pocas alternativas que existen para tener una primera estimación y poder comparar los niveles del material particulado local con los estándares internacionales. Esta primera metodología surge debido a la escasez de mediciones continuas de concentración en masa de PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> en Córdoba.

Por otro lado, en la metodología 2, se realizaron estudios preliminares de la comparación del contador de partículas para tamaños menores a 10  $\mu\text{m}$  con el equipo de atenuación beta (PM<sub>10</sub>) (Figura 3.25). Aquí se encontró una relación lineal con un  $r$  de 0,75. Estos resultados pueden deberse a la poca cantidad de datos relacionados (un mes), y/o a las diferencias en los entornos donde están ubicados cada uno de los equipos (con una distancia aproximada de 3 km). El equipo contador de partículas se encuentra en una explanada de la ciudad universitaria, mientras que el equipo de atenuación beta se encuentra en el centro de la ciudad. La ubicación de ambos equipos es un factor determinante, debido a que los obstáculos que los rodean (o no) como edificaciones, árboles, etc. modifican la circulación del aire y, por lo tanto, el acceso de las partículas al instrumento. A su vez, las fuentes cercanas a cada ubicación también pueden representar una importante diferencia. Sin embargo, dado el carácter regional de parte de la carga de aerosoles presente en la ciudad (Achad et al., 2013),



**Figura 3.25.** Relación entre el número de partículas menores a 10  $\mu\text{m}$  y la concentración en masa (PM<sub>10</sub>) medido con el equipo atenuador beta. Resultados para agosto de 2019.

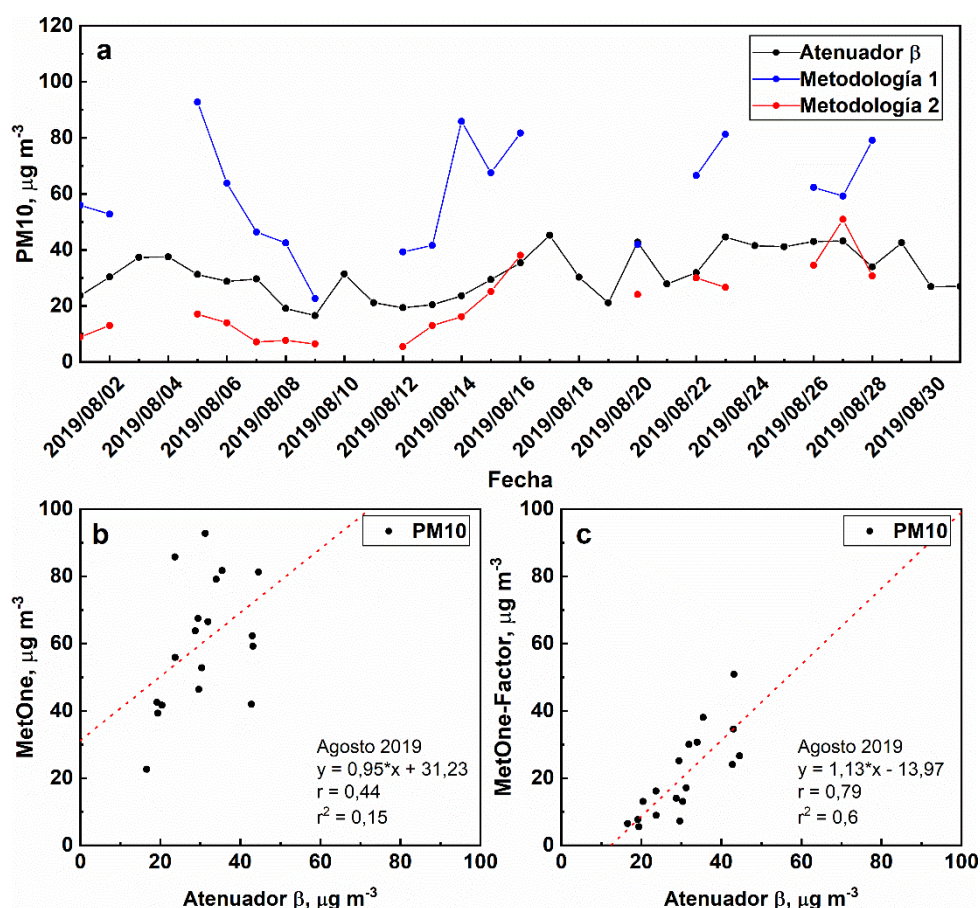
se puede esperar que ambas ubicaciones estén afectadas, al menos en parte, por los mismos aerosoles.

A pesar de esto, los resultados son alentadores y muestran una segunda metodología que puede implementarse para convertir número de partículas a concentración en masa de forma continua y referenciada a un equipo validado por la US-EPA. A partir de la pendiente del gráfico en la Figura 3.25 se obtiene el factor que relaciona ambas medidas. Estos resultados podrán mejorarse notoriamente colocando ambos equipos en el mismo sitio, usando una mayor

cantidad de datos y discriminando los mismos por horarios, días de semana y fines de semana, día y noche, invierno y verano, etc.

En la Figura 3.26a se presenta el material particulado PM10 en  $\mu\text{g m}^{-3}$  medido para agosto de 2019 con el equipo de atenuación beta (referencia) y las conversiones obtenidas con las dos metodologías presentadas. Usando la metodología 1 (en azul), se obtienen resultados sistemáticamente mayores a los valores de referencia. Claramente, esto se relaciona con las aproximaciones utilizadas y podrían reducirse usando una geometría distinta a la esférica o una densidad menor a  $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ . Sin embargo, al no haber mediciones de densidad de los aerosoles locales, el uso de otro valor de densidad sería igual de arbitrario.

Para la conversión usando la metodología 2 se obtienen resultados menores a los valores de referencia. Esto está relacionado a los factores que anteriormente se mencionaron que pueden mejorarse en la comparación. Entre ellos es particularmente importante la ubicación, ya que las emisiones directas del tráfico de la zona céntrica y/o la resuspensión de partículas debido al mismo se espera que sean unas de las principales fuentes de diferencia. En las Figura 3.26b y c se presentan los gráficos de dispersión para la relación de ambas metodologías frente



**Figura 3.26.** a) Promedios diarios del material particulado PM10 en  $\mu\text{g m}^{-3}$  para el mes de agosto de 2019. b) Relación medido-estimado para la metodología 1. c) Relación medido-estimado para la metodología 2.

a los valores de referencia mientras la tabla 3.1 resume los parámetros estadísticos de las comparaciones. En ambas figuras se encuentra una correlación lineal, aunque usando la metodología 2 se encuentran los mejores resultados con un  $r$  de 0,79. Usando la metodología 1 se sobreestima el valor PM10 con un MB de 28,62 y un NMB de 54,81 %, mientras que con la metodología 2 se subestima con un MB de -11,05 y un NMB de -18,19 %. Se encuentra un menor error medio cuadrático (RMSE) en la metodología 2 lo que deja en evidencia que las aproximaciones consideradas en la metodología 1 introducen un mayor error en la conversión. Por lo tanto, para aplicar la metodología 2, se recomienda tener datos de todo un año para relacionar todas las condiciones temporales y meteorológicas características de cada mes. De esta forma se pueden disminuir las diferencias encontradas y optimizar el método de conversión. Con la información presentada es posible concluir que usando la metodología 2 se alcanzan mejores resultados en la conversión de NP (cuentas  $m^{-3}$ ) a MP ( $\mu g m^{-3}$ ). Independientemente de la metodología utilizada, la conversión de número de partículas a masa aun necesita ser optimizada, en particular considerando un factor de corrección debido a que las partículas menores a 0,5 micras no son registradas por el instrumento utilizado.

**Tabla 3.1.** Coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ), sesgo medio (MB), sesgo medio normalizado (NMB), error medio cuadrático (RMSE), valores promedios obtenidos con el equipo de atenuación beta y con las dos metodologías usadas para el mes de agosto del año 2019.

	$r$	MB	NMB	RMSE	PM promedio Atenuador $\beta$	PM promedio MetOne
Metodología 1	0,44	28,62	0,55	34,11	31,55	60,17
Metodología 2	0,79	-11,05	-0,18	12,51	31,55	20,5

### 3.4 Conclusiones parciales

En este capítulo se cuantificó y caracterizó la variación del número de partículas en la ciudad de Córdoba para los años 2017-2020 (297 días). Esta caracterización se realizó en 8 rangos de tamaños que van desde  $0,5 \mu m$  a  $> 10,0 \mu m$ . La variación del número de partículas durante la campaña, presenta grandes aumentos o disminuciones debido al impacto de la meteorología local en Córdoba, en particular en las fracciones más grandes. Se encontró que durante los meses del invierno (junio a septiembre) se presentan los mayores NP. Por otro lado, los valores mínimos se encuentran en los meses de verano (diciembre a marzo) debido principalmente a la presencia de lluvias. El efecto de la meteorología se estudió con el promedio mensual de la humedad, la temperatura y la velocidad y dirección del viento medidos a 500 m del sitio de medición. Además, se usó el modelo HYSPLIT y construyeron rosas de vientos de los meses más representativos del período de mediciones con el fin de caracterizar las masas de aire por retro trayectoria y los vientos predominantes que arriban a Córdoba, siendo del Norte y del Noreste. Esto puede variar de acuerdo a las características meteorológicas de cada año.



En la variación horaria, se encontró que las partículas submicrométricas ( $<1.0 \mu\text{m}$ ) y finas ( $>1.0 \mu\text{m}$ ) en las horas pico (8 h y 19 h) se ven mayormente afectadas por el flujo vehicular en la ciudad, presentando altas concentraciones a lo largo del día en el sitio de medición. Esto se atribuyó al hollín emitido principalmente por autos antiguos o con mal funcionamiento. Además, la variación horaria refleja la influencia del viento (episodios, variación horaria y mensual). Estudios complementarios de asignación de fuentes deben realizarse para relacionar la variación horaria de los distintos tamaños con su correspondiente origen (Achad et al., 2014).

Según la variación diaria las partículas en Córdoba presentan un comportamiento multimodal. Este depende en gran medida de las emisiones antropogénicas, la variación estacional y los cambios meteorológicos a pequeña escala. Por otra parte, la variación interanual refleja la influencia de la quema de biomasa en el aumento de partículas de todos los tamaños aunque no todos los incendios en las sierras impactan directamente, o de forma proporcional a su magnitud, en el NP en la ciudad de Córdoba. Se encontró que los incendios ocurridos en el año 2013 generaron un gran número de partículas que afectaron en gran medida a Córdoba capital debido a la magnitud del evento, a la dirección y velocidad del viento, y a la ausencia de lluvias.

Finalmente, la conversión del número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) a concentración en masa de  $\text{PM}_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) se realizó usando dos diferentes metodologías. Ambas muestran valores consistentes con los encontrados en otros lugares del mundo y en el mismo sitio de medición (Sanguineti et al., 2020). En la metodología 1, se realizaron dos aproximaciones que introducen un alto error en la conversión. Al compararlo contra los valores de  $\text{PM}_{10}$  de referencia, se encuentra un error (RMSE) de  $34,11 \mu\text{g m}^{-3}$  y sobreestimaciones de hasta un 90 %. En la metodología 2 los resultados mejoran notoriamente debido al uso de un factor de conversión obtenido de la relación del equipo contador de partículas (MetOne) y el equipo de atenuación beta (referencia). La comparación de ambos resultados arrojó un error de  $12,51 \mu\text{g m}^{-3}$  y subestimaciones de un 35 %. Si bien ambas metodologías son estimaciones con importantes aproximaciones, para la segunda sólo se mostraron resultados preliminares, por lo que sus resultados tienen potencial de ser mejorados sustancialmente.

### 3.5 Bibliografía

- Achad, M., López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Tirao, G., Toselli, B.M., 2014. Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina. *Atmos. Environ.* 92, 522–532. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.001>
- Achad, M., López, M.L., Palancar, G.G., 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. *J. Aerosol Sci.* 64, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.05.008>
- Agudelo-Castañeda, D.M., Teixeira, E.C., Schneider, I.L., Pereira, F.N., Oliveira, M.L.S., Taffarel, S.R., Sehn, J.L., Ramos, C.G., Silva, L.F.O., 2016. Potential utilization for the evaluation of particulate and gaseous pollutants at an urban site near a major highway. *Sci. Total*

Environ. 543, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.030>

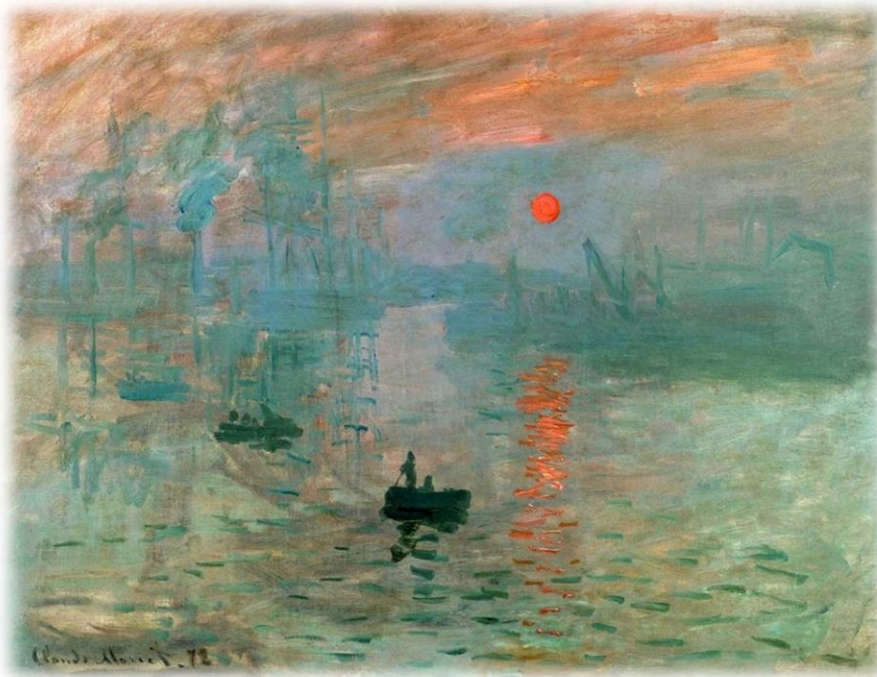
- Bocchi, C., 2019. Characterization of urban aerosol: Seasonal variation of genotoxicity of the water-soluble portion of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub>. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 841, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2019.04.005>
- Della Ceca, L.S., García Ferreyra, M.F., Lyapustin, A., Chudnovsky, A., Otero, L., Carreras, H., Barnaba, F., 2018. Satellite-based view of the aerosol spatial and temporal variability in the Córdoba region (Argentina) using over ten years of high-resolution data. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 145, 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.08.016>
- Gomišček, B., Hauck, H., Stopper, S., Preining, O., 2004. Spatial and temporal variations of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and particle number concentration during the AUPHEP - Project. *Atmos. Environ.* 38, 3917–3934. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.056>
- Heinrich, J., 2003. Variability of Apparent Particle Density of an Urban Aerosol 37, 4336–4342.
- Kannosto, J., Virtanen, A., Lemmetty, M., 2008. and Physics Mode resolved density of atmospheric aerosol particles 5327–5337.
- Kim, K.E., Cho, D., Park, H.J., 2016. Air pollution and skin diseases: Adverse effects of airborne particulate matter on various skin diseases. *Life Sci.* 152, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2016.03.039>
- Lanzaco, B., Olcese, L.E., Querol, X., Toselli, B.M., 2017. Analysis of PM<sub>2.5</sub> in Córdoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation. *Atmos. Environ.* 171, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.001>
- Macias, E.S., Húsar, R.B., 1976. Atmospheric Particulate Mass Measurement with Beta Attenuation Mass Monitor. *Environ. Sci. Technol.* 10, 904–907.
- Nakao, S., Tang, P., Tang, X., Clark, C.H., Qi, L., Seo, E., Asa-awuku, A., Cocker, D., 2013. Density and elemental ratios of secondary organic aerosol : Application of a density prediction method 68, 273–277. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.006>
- Olcese, L.E., Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2014. Aerosol optical properties in central Argentina. *J. Aerosol Sci.* 68, 25–37. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.11.003>
- Olcese, L.E., Toselli, B.M., 1998. Statistical analysis of PM<sub>10</sub> measurements in Cordoba City, Argentina. *Meteorol. Atmos. Phys.* 66, 123–130. <https://doi.org/10.1007/BF01030452>
- Olcese, L.E., Toselli, B.M., 1997. Effects of meteorology and land use on ambient measurements of primary pollutants in Córdoba City, Argentina. *Meteorol. Atmos. Phys.* 62, 241–248. <https://doi.org/10.1007/BF01029705>
- Onat, B., Stakeeva, B., 2013. Personal exposure of commuters in public transport to PM<sub>2.5</sub> and fine particle counts. *Atmos. Pollut. Res.* 4, 329–335. <https://doi.org/10.5094/APR.2013.037>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2004. Effects of meteorology on the annual and interannual cycle of the UV-B and total radiation in Córdoba City, Argentina. *Atmos. Environ.* 38, 1073–1082. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.057>

- Sanguineti, P.B., Lanzaco, B.L., López, L., Achad, M., Gustavo, G., Olcese, L.E., Toselli, B.M., 2020. PM<sub>2.5</sub> monitoring during a 10-year period: relation between elemental concentration and meteorological conditions.
- Sarti, E., Pasti, L., Rossi, M., Ascanelli, M., Pagnoni, A., Trombini, M., Remelli, M., 2015. The composition of PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples, metals and their water soluble fractions in the bologna area (Italy). *Atmos. Pollut. Res.* 6, 708–718. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.079>
- SAyDS, 2017. Estadística de incendios forestales 2017, Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación.
- Stein, A.F., Toselli, B.M., 1996. Street level air pollution in Cordoba City, Argentina. *Atmos. Environ.* 30, 3491–3495. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00097-0](https://doi.org/10.1016/1352-2310(96)00097-0)
- Tittarelli, A., Borgini, A., Bertoldi, M., De Saeger, E., Ruprecht, A., Stefanoni, R., Tagliabue, G., Contiero, P., Crosignani, P., 2008. Estimation of particle mass concentration in ambient air using a particle counter. *Atmos. Environ.* 42, 8543–8548. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.056>
- Watson, J.G., Chow, J.C., Chen, L.A., Kohl, S.D., Casuccio, G.S., Lersch, T.L., Langston, R., 2012. Elemental and morphological analyses of filter tape deposits from a beta attenuation monitor. *Atmos. Res.* 106, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.004>
- WHO, 2018. World Health Statistics 2018: Monitoring health for the SDGs.



# Capítulo 4

## MEDICIONES DE IRRADIANCIA EN SUPERFICIE



*Impresión, sol naciente. Claude Monet, 1872.*

*“El agua, con las malas hierbas que agitan en el fondo, es un espectáculo maravilloso, pero Te vuelves loco al tratar de pintarlo. Pero ese es el tipo de cosa que siempre me gusta abordar”.*



## 4 Medidas de irradiancia en superficie

*En este capítulo se presentan las mediciones en superficie de irradiancia UV-B ( $I_{UV}$ ) y Total ( $I_t$ ) en Córdoba en el período 2016 - 2019. Estas mediciones dan continuidad a la base de datos de medidas de radiación del grupo de trabajo. En el análisis se encuentran disminuciones y aumentos en los valores de irradiancia con respecto a valores calculados con el modelo TUV. Las disminuciones son generadas principalmente por nubes y aerosoles. Los aumentos se presentan en condiciones de cielo parcialmente nublado (efecto broken clouds). Este efecto es más evidente en la irradiancia total. Las mediciones y cálculos se usan como base para estudiar el efecto broken clouds. Se analiza y cuantifica el efecto de broken clouds usando el modelo TUV.*

### 4.1 Introducción y objetivos

La radiación solar es la principal fuente de energía en el sistema atmósfera-Tierra. Esta energía es necesaria para múltiples procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en superficie o en altura. Por esto, es necesario tener un monitoreo continuo y sostenido de la radiación solar. Ésta es afectada por diferentes factores como son albedo, ozono, nubes, aerosoles, distancia Tierra-Sol, ángulo cenital solar (SZA), especies químicas gaseosas absorbentes y la contaminación en general (Palancar and Toselli, 2002). En este estudio se ha continuado con las mediciones experimentales y los cálculos de irradiancia global total (300-3000 nm) e irradiancia global UV-B (280-315 nm) con el objetivo de analizar el efecto de las nubes sobre las mismas. La irradiancia global está compuesta por las componentes difusa y directa. Estas mediciones le dan continuidad a la base de datos de irradiancia global total y UV-B del grupo de investigación, con las cuales se han alcanzado los 20 años de información. De los diferentes factores que afectan la radiación solar, en este capítulo se abordarán el cambio en el ángulo cenital, las nubes y los aerosoles como los principales factores que la afectan. El ángulo cenital solar (SZA) permite estudiar la variación en la radiación dependiendo de la forma en que la luz solar incide sobre la superficie de la Tierra. El pico de radiación diaria de un día despejado se encuentra al menor SZA, momento que se denomina mediodía solar. Este momento es considerado como uno de los criterios para analizar la variación diaria de la irradiancia. Dentro de un año, el menor SZA en Córdoba sucede el 21 de diciembre, siendo de  $7,96^\circ$ . Por otro lado, la presencia de nubes ha sido problemática tanto para los cálculos de modelado como para las mediciones experimentales ya que en todo momento aproximadamente el 50 % de nuestro planeta está cubierto de nubes (Palancar et al., 2011). Éstas afectan los niveles de radiación en superficie y en altura provocando tanto grandes disminuciones como aumentos, en especial debido a la dispersión entre dos capas de nubes (Lane et al., 2002; Rosa and Silva,

2021). Estos efectos se deben tanto a la morfología de las nubes como a sus propiedades ópticas y microfísicas, las cuales son muy complejas y altamente variables en el espacio y en el tiempo. Por esto, las representaciones de las nubes en los modelos son, en el mejor de los casos, sólo aproximaciones de lo que son las nubes reales. A pesar de esto, se han encontrado comportamientos razonables para la comparación medida-modelo en diferentes campañas realizadas (Palancar et al., 2011; Shetter, Cinquini, et al., 2003; Shetter, Junkermann, et al., 2003). Por otra parte, los aerosoles, al igual que las nubes, también afectan significativamente la radiación. Su importancia radica además en que están presentes en todos los ambientes, en todo momento y pueden ser transportados en grandes cantidades y a grandes distancias. Su impacto en la radiación se encuentra en menor proporción que las nubes y esto es debido a que tiene menores valores en sus propiedades ópticas (Olcese et al., 2014; Palancar et al., 2016). Los aerosoles, además de alterar el balance radiativo, también tienen un impacto directo en la salud debido a que las partículas de menor tamaño pueden entrar en nuestro sistema respiratorio y derivar en enfermedades cardiorrespiratorias (Bocchi, 2019; Grana et al., 2017).

En esta sección se presentan las mediciones experimentales de irradiancia global total ( $I_t$ ) y de irradiancia global UV-B ( $I_{UV}$ ), las cuales son comparadas con sus respectivos cálculos. En particular, el modelo de transferencia radiativa Tropospheric Ultraviolet Visible (TUV) permite diferenciar entre radiación directa y difusa e incluso considerar la presencia de nubes y aerosoles con diferentes propiedades ópticas. Esto permite estudiar la interacción entre la radiación y las nubes, especialmente en días parcialmente nublados donde se observa el efecto de *broken clouds* (Antón et al., 2012; Rosa and Silva, 2021). Este efecto se define cuando, en un día parcialmente nublado, la irradiancia en superficie es mayor a la de un día completamente despejado o menor a la de un día completamente nublado. Estas situaciones tienen especial impacto en la salud (por la exposición al Sol) y en la química (por los coeficientes de fotodisociación).

Esta sección se enfoca en comparar y cuantificar las diferencias encontradas entre la  $I_t$  e  $I_{UV}$  medidas (condiciones reales) y las calculadas con cielo limpio y despejado (condiciones ideales) en Córdoba durante el período 2016 - 2019. Esta primera comparación es la base para luego identificar el efecto *broken clouds* de forma experimental y determinar, a través de cálculos, las condiciones en las que se generan los mayores aumentos en la irradiancia.

## 4.2 Metodología

Se realizaron mediciones de irradiancia global total ( $I_t$ ) y global ultravioleta UV-B ( $I_{UV}$ ) durante 397 días comprendidos en el período que va desde junio 2016 a diciembre 2019 (excepto durante los meses de enero). Las mediciones se hicieron en Ciudad Universitaria de Córdoba (sección 2.2) con una frecuencia diaria (9 h a 18 h), de lunes a viernes y bajo todas las condiciones meteorológicas, excepto en presencia de lluvia. La frecuencia se estableció en 30 segundos para captar adecuadamente la variación de la irradiancia, en particular en presencia de nubes, lo que da, aproximadamente un número de 1000 datos diarios por cada tipo de



irradiancia. Estas medidas experimentales posteriormente se comparan con cálculos teóricos que sirven como patrón de referencia para el valor máximo de  $I_t$  y  $I_{UV}$ . Además de la validación mutua entre modelo y medidas, la utilidad de estas comparaciones radica en que, una vez demostrado el buen acuerdo para cielo limpio y despejado, las diferencias pueden ser atribuidas al efecto de los factores atmosféricos en estudio (Ej: nubes y/o aerosoles).

#### 4.2.1 Irradiancia global total (300 – 3000 nm)

Las mediciones experimentales de  $I_t$  son realizadas con el radiómetro YES (*Yankee Environmental System*) modelo TSP-700 descrito en la sección 2.3.2. Los datos se registraron usando un equipo pocket logger XR-440 con un intervalo de tiempo de 30 segundos. Las medidas experimentales fueron comparadas con los cálculos ( $I_{tCalc}$ ) usando la parametrización propuesta por Kasten and Czeplak (1980), un modelo simple basado en la relación lineal entre el coseno del ángulo cenital ( $\cos \theta$ ) y la irradiancia global total en días despejados. (sección 2.4.1). La parametrización se obtiene usando días limpios y despejados (según un observador directo) por lo que su resultado ( $I_{tCalc}$ ) se aplica en las mismas condiciones (no predice atenuaciones por nubes o aerosoles). Sin embargo, dado que se construye con medidas experimentales, sí considera (en promedio) otras variables no determinadas de la atmósfera de Córdoba que pueden influir en la irradiancia. Por lo tanto, en relación a las nubes y a los aerosoles, es usado como el valor de referencia para condiciones ideales, pero sin dejar de considerar las condiciones promedio de la atmósfera local.

Con estas mediciones fue posible analizar la variación horaria y diaria de la  $I_t$ . Por otro lado, también se obtuvo la variación diaria de los valores máximos de  $I_t$  (al medio día solar). Además, los datos de las mediciones históricas de  $I_t$  se usan para comparar las simulaciones realizadas usando el modelo WRF-Chem (mayores detalles en la sección 5.3.3).

#### 4.2.2 Irradiancia global UV-B (280 – 315 nm)

Las mediciones experimentales de  $I_{UV}$  fueron realizadas con un radiómetro YES (*Yankee Environmental System*) modelo UVB-1 (sección 2.3.2). Estas mediciones se realizan en conjunto con las de  $I_t$  por lo que comparten el sitio, el data logger y la frecuencia temporal de los datos. En este caso, las medidas fueron complementadas con cálculos teóricos usando el modelo de transferencia radiativa TUV versión 5.3.1. Este modelo ha sido ampliamente validado bajo condiciones de cielo limpio y despejado (Madronich, 1987; Hofzumahaus et al., 2004; Palancar et al., 2011) (sección 2.4.2). El modelo TUV se puede configurar para incluir propiedades ópticas de aerosoles y nubes, así como también las columnas de diferentes gases de interés atmosférico. En esta sección el TUV se usó en condiciones de cielo limpio y despejado con el objetivo de obtener los valores de referencia de la  $I_{UV}$ .

Con estas mediciones se hizo un análisis de la variación diaria y de los valores máximos de  $I_{UV}$ , en ambos casos comparados con los respectivos cálculos. Usando los datos experimentales y el modelo TUV se realizó una aproximación inicial para cuantificar el efecto de *broken clouds*.

### 4.2.3 Efecto *broken clouds*

Se seleccionaron días donde se presenta el efecto de *broken clouds* para la  $I_t$  e  $I_{UV}$ . Estos días muestran, por momentos, valores de irradiancia mayores a los calculados en condiciones de cielo limpio y despejado. El valor porcentual de los aumentos para cada día fue cuantificado y analizado. En la  $I_{UV}$  este efecto, se presenta en una menor proporción debido a que el agua no absorbe en el rango de longitudes de onda de 280 a 315 nm y a que la contribución de la radiación difusa es tan importante como la de la directa. El modelo TUV se usó para calcular las componentes directa y difusa de la  $I_{UV}$  bajo condiciones de cielo completamente despejado y completamente nublado. Combinando estos cálculos y aplicando la aproximación de pixel independiente (IPA, Kniffka and Trautmann, 2011; Nack and Green, 1974) se obtuvo la  $I_{UV}$  en las dos condiciones de cielo parcialmente nublado: cuando el Sol está ocluido y cuando no lo está. En los cálculos, el paso óptico de las nubes (COD) se varía desde 1 hasta 30 y el porcentaje de cubrimiento (%C) desde 1% hasta 99%. Luego, de forma aleatoria, se asigna a cada hora del día la situación de Sol ocluido o Sol no ocluido y se procede al cálculo. Con esta metodología se cuantificó de forma teórica el efecto de *broken clouds* en superficie y para distintos SZA, COD y %C.

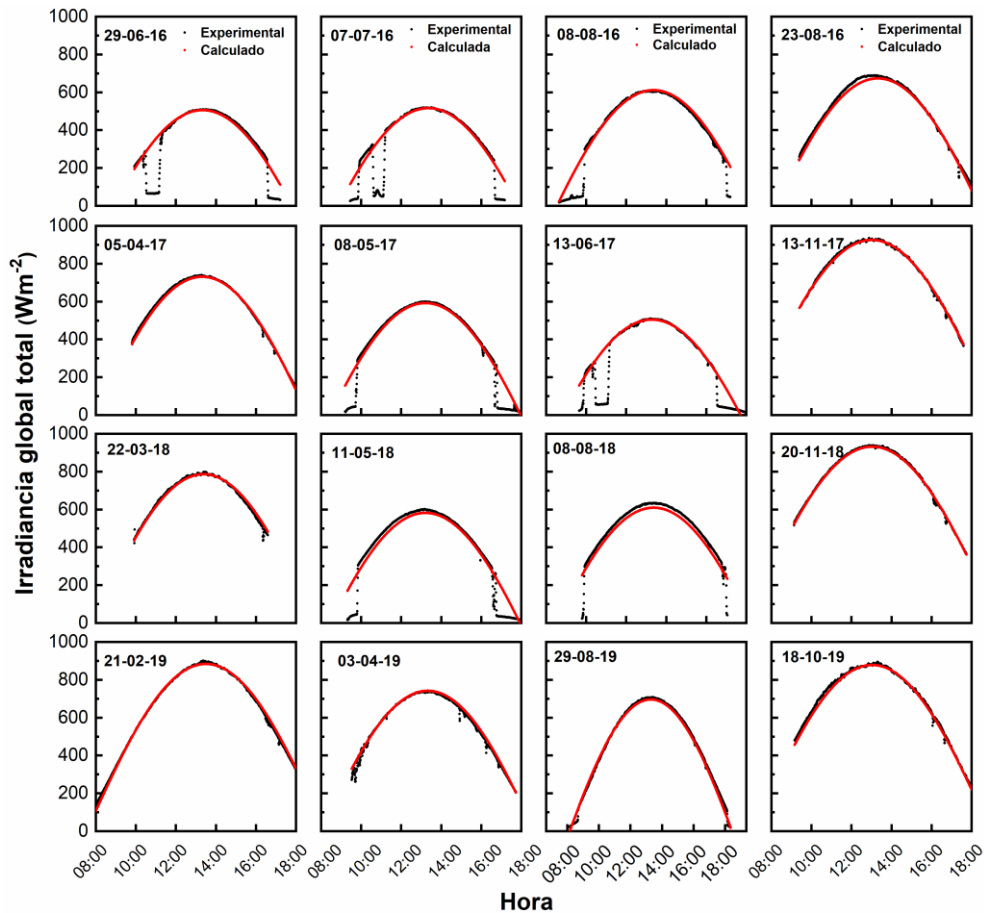
## 4.3 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados experimentales y calculados para la  $I_t$  y  $I_{UV}$ , es decir los valores de irradiancia en una atmósfera real (experimentales) y los valores ideales calculados (referencia). Las comparaciones se cuantifican en términos de porcentaje de acuerdo para días despejados o porcentaje de aumentos o disminuciones para días con nubes o aerosoles.

### 4.3.1 Variación de Irradiancia global total. Comparación con la parametrización de Kasten y Czeplack

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de las medidas experimentales y calculadas, usando la parametrización de Kasten y Czeplack, para la irradiancia global total ( $I_t$ ). En esta figura se presentan días seleccionados a lo largo de todo el período de mediciones en condiciones de cielo limpio y despejado. La comparación muestra muy buenos acuerdos dada la ausencia de factores atenuantes de la radiación, como nubes y aerosoles. Las diferencias que se encuentran en la Figura 4.1 en los intervalos de 10 a 11 h y 16 a 18 h, corresponden a los meses de mayo, junio y agosto. Estas diferencias ocurren porque el mínimo ángulo cenital tiene su valor más alto en estos meses y, debido a la presencia de edificios, se genera una obstrucción inevitable que causa la caída en los valores de irradiancia medidos experimentalmente. Esta abrupta caída se debe a que la mayor parte de la irradiancia total es de la componente directa (aproximadamente el 95%) por lo que, al ser bloqueada, la global cae prácticamente a cero. Esto fue presentado en trabajos previos desarrollados en el grupo (Palancar, 2003) y claramente no altera el buen acuerdo durante el resto de cada día. En esta

figura también se observa que los mayores valores de  $I_t$  se encuentran en los meses que corresponden al verano (diciembre a marzo).

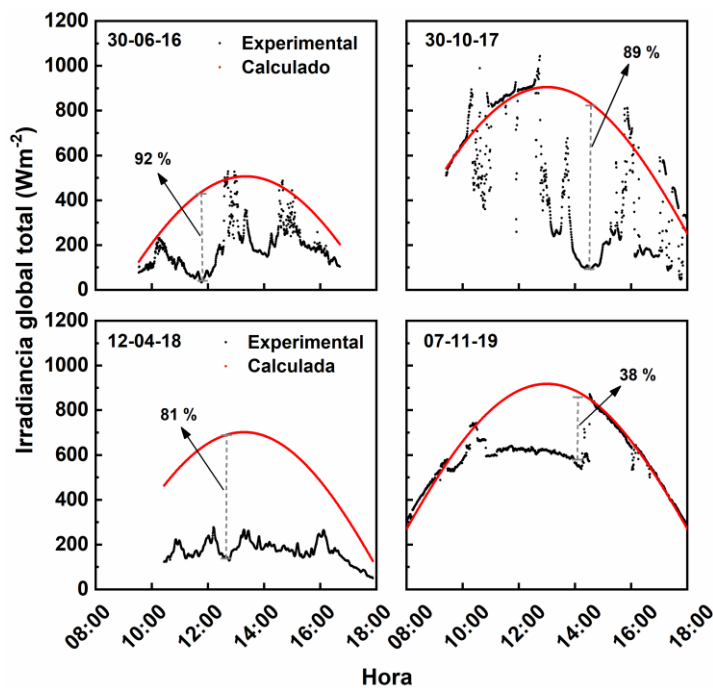


**Figura 4.1.** Variación horaria de la irradiancia global total para días despejados en el período de mediciones 2016 - 2019.

En este período el ángulo cenital presenta sus menores valores y debido a la relación inversa con la irradiancia, se obtienen los mayores valores de  $I_t$ . Por el contrario, en la Figura 4.2 se muestran días seleccionados con atenuaciones debido al efecto de nubes. Las mayores atenuaciones en los valores de irradiancia están relacionados a la presencia de nubes. Esto es debido a la fuerte absorción del  $H_2O$  en el infrarrojo y también a que a estas longitudes de onda (300 – 3000 nm) la contribución de la componente directa es mayoritaria. Sumado a esto, las nubes tienen un elevado paso óptico (Chiu et al., 2010; Luccini et al., 2016), a diferencia de los aerosoles que presentan pasos ópticos menores (Olcese et al., 2014).

En esta figura se encuentran a lo largo del día diferentes atenuaciones que fluctúan de acuerdo al ángulo cenital, al porcentaje de cubrimiento y al espesor óptico de las nubes. Estas dos últimas variables están relacionadas al tipo de nube presente en los días mostrados. En los días analizados se encontraron disminuciones de hasta 92 % en los valores de irradiancia global total. La gran variabilidad y aleatoriedad de las nubes hace que el estudio e interpretación de su efecto sobre la irradiancia sea muy complejo. Como complemento de las medidas experimentales se llevó un registro fotográfico de al menos tres momentos al día

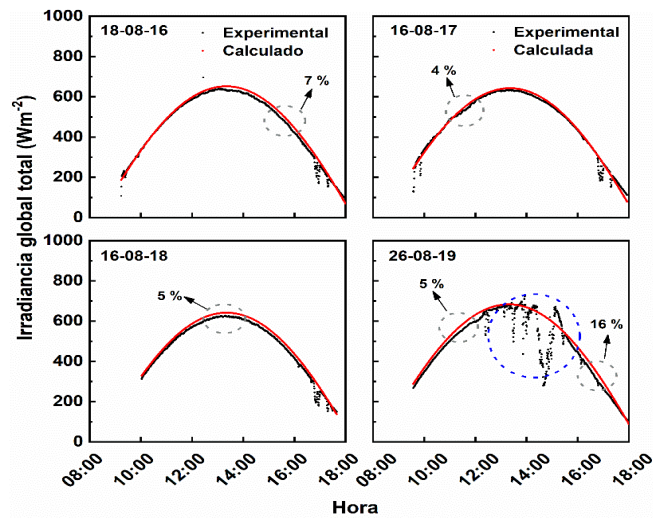
para tener una caracterización de las nubes. Este registro fotográfico complementa lo que habitualmente registra un observador directo. Sirvió además como base para identificar los diferentes tipos de nubes presentes en cada día y justificar en función de esto las variaciones observadas. La mayor cantidad de días se encontraron nubes tipo cirros, estratos y cúmulos. Cada tipo de nube tiene un impacto diferente sobre la irradiancia medida en superficie, pero todas las nubes en principio generan importantes atenuaciones. En la Figura 4.4 se presentan cuatro días con diferentes niveles de cubrimiento por nubes, tomado del registro fotográfico mencionado. Esta figura relaciona la presencia de nubes con las disminuciones observadas en la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Variación horaria de la irradiancia global total para días con nubes de distintos tipos en el período de mediciones 2016 - 2019.

Por otro lado, en la Figura 4.3 se muestran disminuciones que van desde un 4 % a un 16 %. En este caso, éstas se atribuyen a la presencia de aerosoles. La discriminación entre nubes y aerosoles, fue posible realizarla debido a los registros fotográficos y visuales de las condiciones diarias de la atmósfera llevados a cabo en el presente trabajo. El efecto de los aerosoles es muy poco marcado en la  $I_t$  debido a que el paso óptico de los mismos disminuye exponencialmente con la longitud de onda (teniendo sus máximos valores en el rango del UV). Si bien la irradiancia UV está incluida en las mediciones de la  $I_t$ , esta representa sólo un 8% de la radiación solar total que llega a la superficie terrestre (es decir la  $I_t$ ). El registro fotográfico también permitió descartar el efecto de los aerosoles en otros días con disminuciones similares a las presentadas en la Figura 4.3. En este caso, las reducciones se atribuyen a las incertezas introducidas por la parametrización de Kasten y Czeplack.

Estas incertezas se presentan en la Figura 4.5, que muestra la relación  $I_t/I_{tCalc}$  para las mediciones históricas de irradiancia global total para días libres de nubes y aerosoles.



**Figura 4.3.** Variación diaria en los valores de irradiancia global total para días seleccionados con presencia de aerosoles. Los puntos negros indican las mediciones experimentales y los puntos rojos, los cálculos. Los círculos punteados grises indican las zonas con disminuciones por aerosoles y los azules debido a nubes.

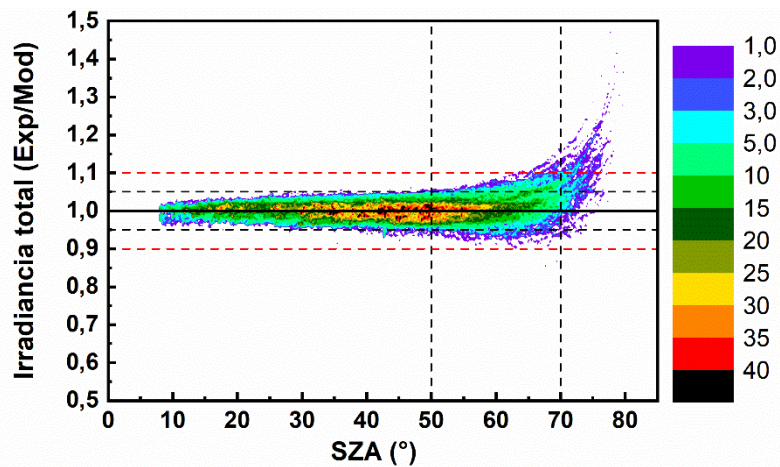
En esta figura se muestra que a ángulos cenitales menores de  $50^\circ$  se encuentra un error menor a 5 %, a ángulos cenitales mayores  $50^\circ$  y hasta  $70^\circ$  se encuentran errores menores a 10 % y



**Figura 4.4.** Registro fotográfico de las condiciones del cielo en el sitio de medición. Se registraron al menos tres momentos a lo largo de cada día medido.

para ángulos cenitales mayores a  $70^\circ$  se encuentran errores mayores a 10 %. Estos últimos errores son esperables debido a las conocidas incertezas que afectan tanto a medidas como a modelos a grandes ángulos cenitales. Aquí es importante notar que la mayor densidad de

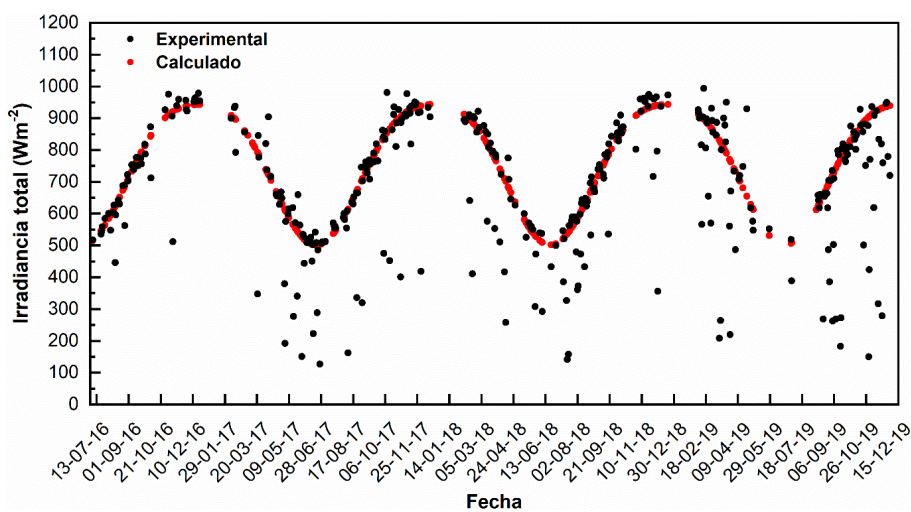
puntos, indicada por el código de colores, se ubica en acuerdos mejores al 5 % para ángulos de hasta aproximadamente 65°. En esta figura se usaron más de 340000 datos para días



**Figura 4.5.** Variación del cociente entre la irradiancia total experimental y la irradiancia modelada (Kasten y Czeplack) en función del ángulo cenital (SZA).

despejados recolectados durante 20 años por lo que se puede considerar que representa de una forma estadísticamente robusta el acuerdo entre medidas y parametrización.

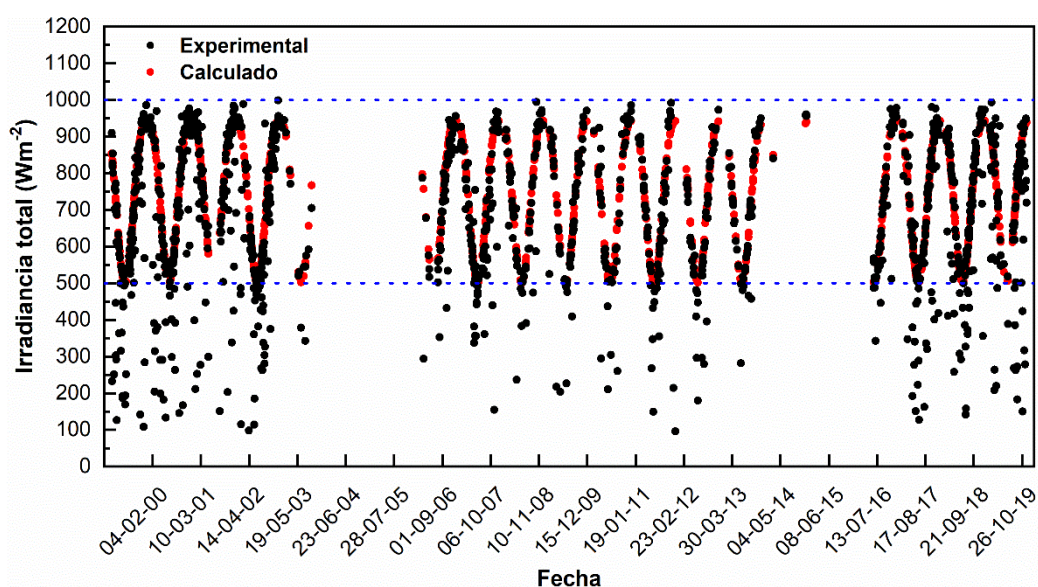
Finalmente, en la Figura 4.6 se muestran los valores diarios al mediodía solar (mínimo SZA, máxima irradiancia) para todo el período de mediciones. En esta figura se muestra claramente como en los meses de verano se encuentran los mayores valores de  $I_t$  siendo de alrededor de  $1000 \text{ Wm}^{-2}$ , mientras que los menores valores se encuentran en los meses de invierno y oscilan en valores cercanos a  $500 \text{ Wm}^{-2}$ . Dado el buen acuerdo mostrado en la Figura 4.5 para días despejados, los valores menores a los calculados pueden atribuirse al efecto de nubes y/o aerosoles.



**Figura 4.6.** Máximos diarios de irradiancia global total durante el período de mediciones para días bajo todas las condiciones meteorológicas.

Adicionalmente, en la Figura 4.7 se incluyeron los resultados de los máximos históricos obtenidos por el grupo de investigación desde el año 1999 hasta el año 2019. Nuevamente se observan las importantes atenuaciones debido a nubes y aerosoles. El último período observado (2016-2019) corresponde al aporte de esta tesis.

En general, la irradiancia global total varía de acuerdo al cambio en el ángulo cenital. Esta variación es afectada por la presencia de nubes y aerosoles. Las nubes tienen un mayor impacto debido a que tienen una rápida formación y variación y también un mayor espesor



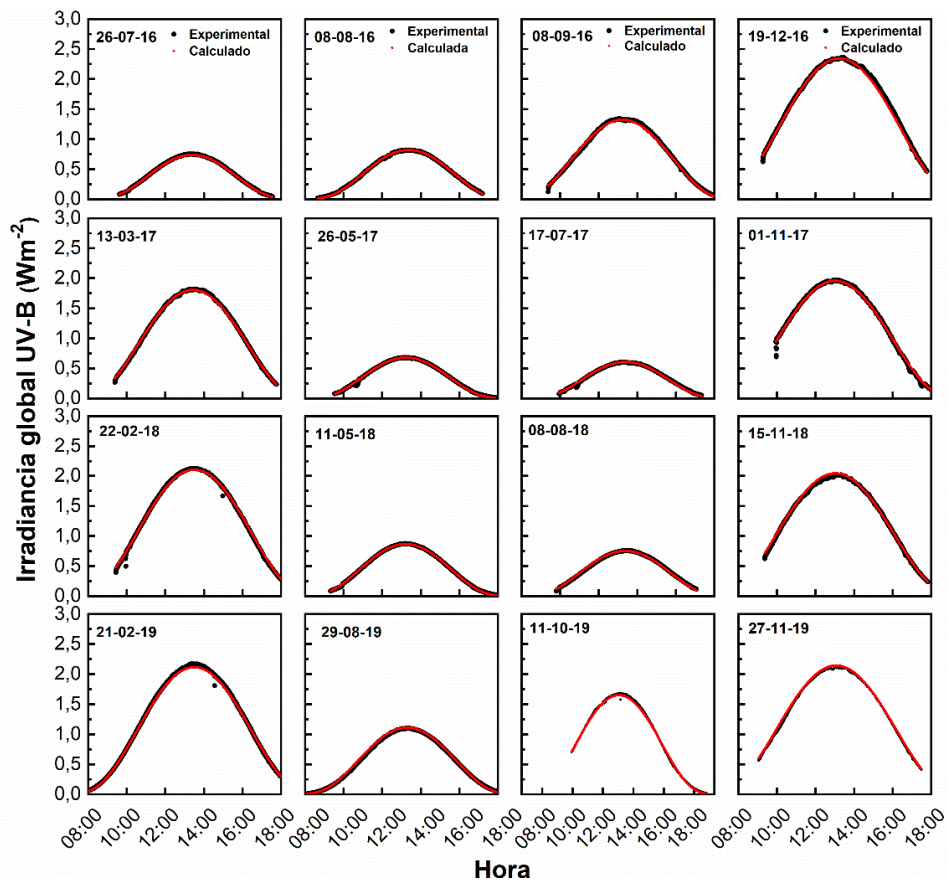
**Figura 4.7.** Valores máximos diarios históricos de las medidas de irradiancia global total (1999 - 2019). Los puntos negros indican las medidas experimentales y los rojos indican los valores calculados para cielo limpio y despejado.

óptico. Esto genera atenuaciones de hasta un 92 %, para los días presentados, con respecto al valor de referencia calculado usando la parametrización de Kasten y Czeplack.

### 4.3.2 Variación de irradiancia global UV-B. Comparación con el modelo TUV

En la Figura 4.8 se muestran los valores de  $I_{UV}$  para días despejados de nubes y limpios de aerosoles comparados con los calculados usando el modelo TUV en iguales condiciones. Para estos días, el acuerdo es bueno con diferencia  $<2\%$ . En este caso, el cambio en la irradiancia está regido por la variación en el ángulo cenital y de la columna de ozono. Los mayores valores se encontraron en los meses correspondientes al verano siendo el máximo absoluto de  $2,33 \text{ Wm}^{-2}$  para el mediodía solar del 19-12-2016. Los menores valores al mediodía solar (es decir los menores máximos) se encontraron en invierno siendo de  $0,68 \text{ Wm}^{-2}$  para el 17-07-2017. Por otro lado, en la Figura 4.9 se muestran disminuciones en la  $I_{UV}$  en días con presencia de nubes. En esta figura se encuentran disminuciones de hasta 93 % (27-07-18), de acuerdo al espesor óptico y al porcentaje de cubrimiento. A diferencia de los otros días, en

este día se observa cómo se presenta una atenuación por nubes a lo largo de todo el día de mediciones. Esto se refleja en los bajos valores de  $I_{UV}$  que no superan los  $0,18 \text{ Wm}^{-2}$ . Para los demás días presentados se encuentran fluctuaciones características de la variación espacial y

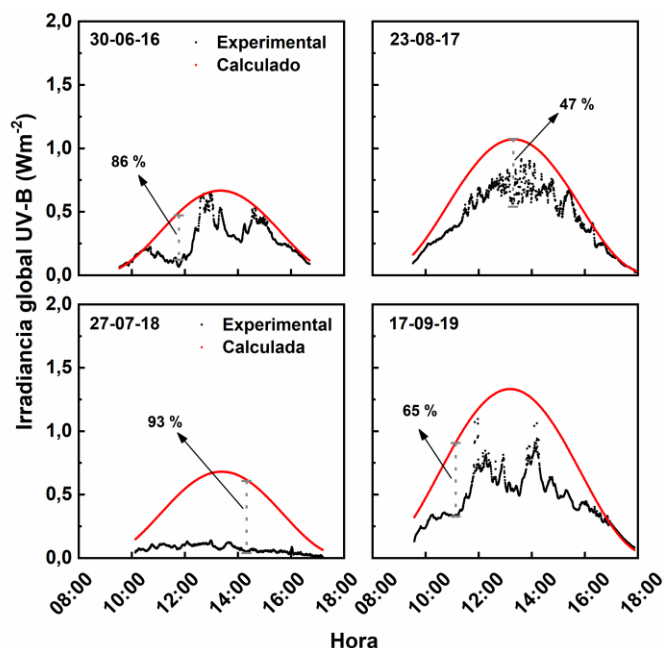


**Figura 4.8.** Variación horaria de la irradiancia global UV-B (280-315 nm) medida y calculada para días seleccionados en el período de mediciones 2016 - 2019.

temporal de las propiedades microfísicas y morfológicas de las nubes. Estas disminuciones afectan el balance radiativo de la atmósfera y, a su vez, impactan en las reacciones fotoquímicas que ocurren a nivel troposférico en las longitudes de onda de 280 - 315 nm. El impacto de las nubes sobre la  $I_{UV}$  es menor que en la  $I_t$  debido a la diferencia de longitudes de onda entre ambas mediciones y a que en el intervalo del UV el aporte de la componente difusa es de al menos un 50% durante todo el día. En la Figura 4.10 se muestran días con la presencia de aerosoles y su impacto sobre la  $I_{UV}$ . Estos días se escogieron en base al registro fotográfico, a la observación directa (en especial en lo relativo a la ausencia de nubes) y a la atenuación constante y sin caídas abruptas que se observa. En esta figura se observan mayores disminuciones que las encontradas en la  $I_t$ . Esto se debe a que el paso óptico de los aerosoles tiene su máximo en el UV, por lo tanto, la atenuación de la radiación solar en la zona UV será mayor. En la Figura 4.10 se encontraron disminuciones de hasta 18 %. Estas disminuciones se encontraron en agosto, mes característico de alta carga de aerosoles en Córdoba, como se ha encontrado en Olcese et al., (2014), Palancar et al., (2017) y Palancar and Toselli (2004).

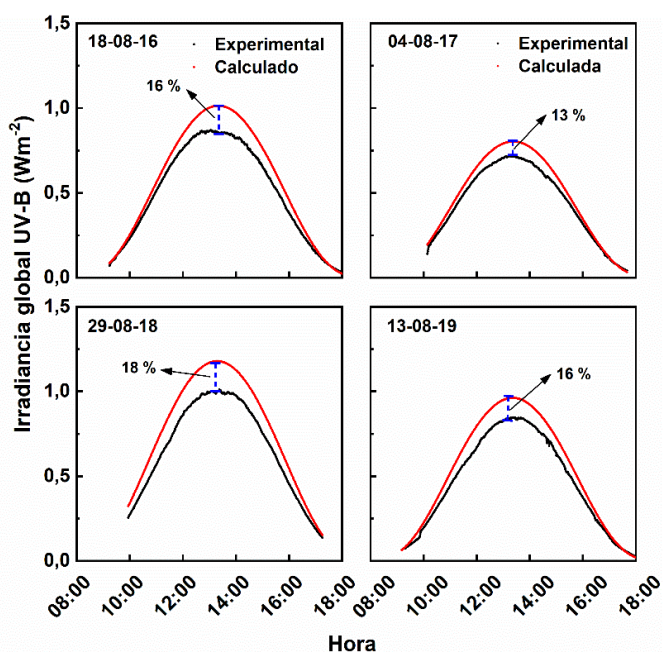


Además, las mayores disminuciones se encontraron cerca del mediodía solar, con ángulos cenitales entre 40 ° y 50°.



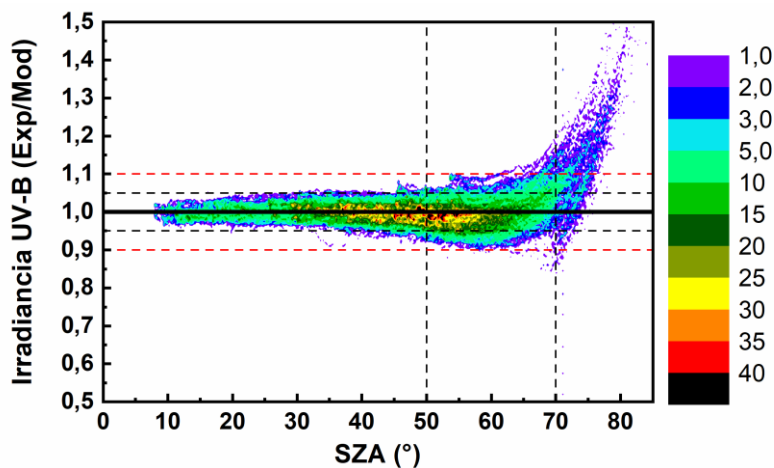
**Figura 4.9.** Variación horaria de la irradiancia global UV-B medida y calculada para días con presencia de nubes.

En la Figura 4.11 se muestra la variación de la relación entre la irradiancia experimental y la calculada (modelo TUV) en función del SZA, para el histórico de mediciones de días limpios y despejados. Esta figura muestra un acuerdo mejor que el 7 % para todas las mediciones a SZA menores a 50° y menor a un 10% para ángulos cenitales menores a 70°.



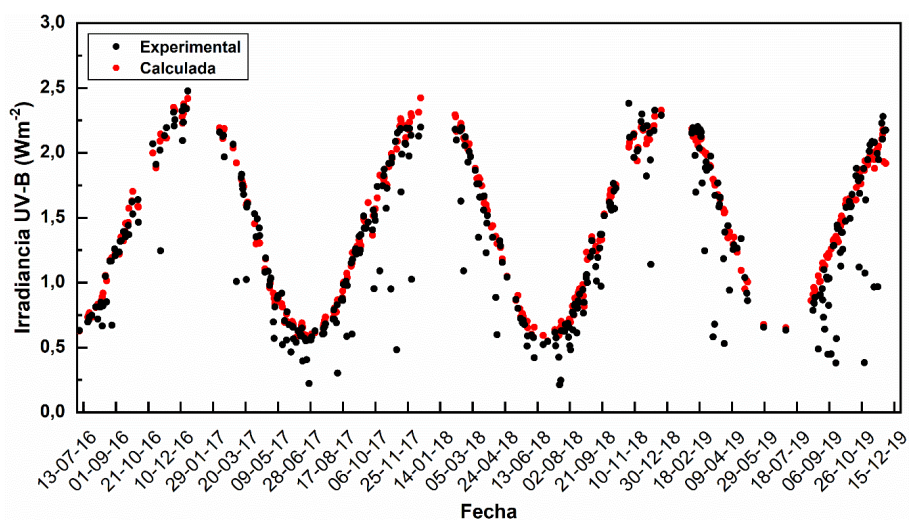
**Figura 4.10.** Variación horaria de la irradiancia global UV-B medida y calculada para días con presencia de aerosoles.

Nuevamente, si se considera la densidad de puntos indicada por el código de colores se observa un acuerdo mejor que 5% para ángulos de hasta 65°. Esta figura incluye 340000 mediciones tomadas durante 20 años. Verificada la ausencia de nubes y dado este buen acuerdo observado para días despejados las disminuciones en la  $I_{UV}$  pueden atribuirse al efecto de los aerosoles. Si bien la  $I_{UV}$  es también afectada por contaminantes troposféricos como el ozono ( $O_3$ ), el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) y el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) sus efectos son de mucho menor magnitud que el de los aerosoles. En términos generales, para que su efecto deba ser considerado deberían tener concentraciones que en la ciudad de Córdoba no se han registrado (Palancar, 2003).



**Figura 4.11.** Variación de la relación entre la irradiancia UV-B experimental y calculada en función del SZA.

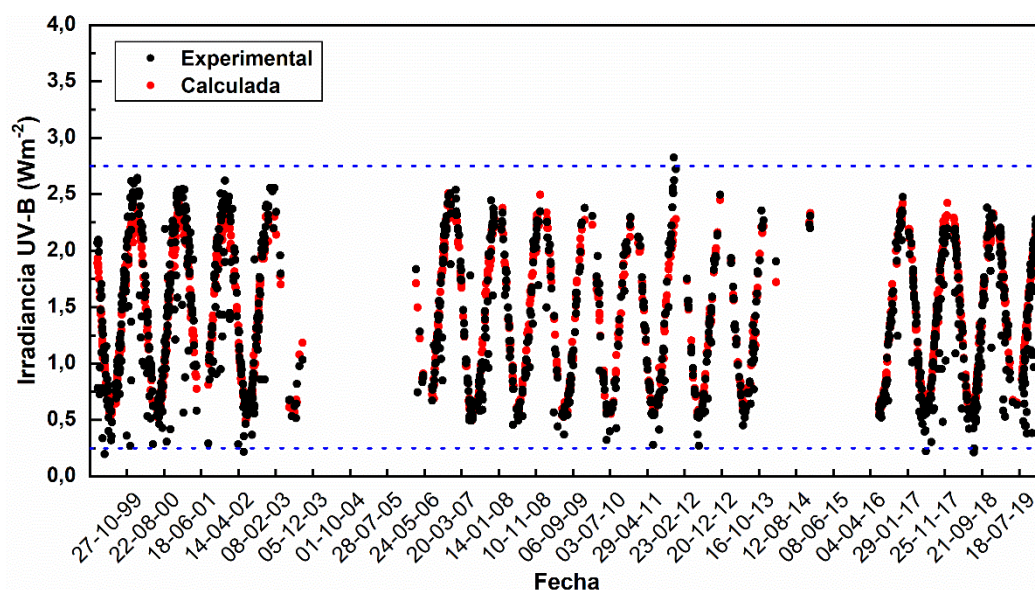
Finalmente, en la Figura 4.12 se muestran los valores máximos de irradiancia UV-B para el período 2016-2019. Los mayores valores de irradiancia se encuentran en los meses de verano y los menores valores se encuentran en los meses de invierno, siendo aproximadamente de  $2,4 \text{ Wm}^{-2}$  y  $0,5 \text{ Wm}^{-2}$ , respectivamente. Los puntos experimentales por debajo de los valores



**Figura 4.12.** Máximos diarios de irradiancia global UV-B durante el período de mediciones para días bajo todas las condiciones meteorológicas.

calculados (días limpios y despejados) representan días con presencia de nubes y/o aerosoles. Para mejorar el acuerdo en estos días se requiere la inclusión de las propiedades ópticas de nubes y aerosoles en el modelo, tarea que está fuera de los objetivos de esta tesis.

Finalmente, en la Figura 4.13 se presenta la comparación para los valores históricos de  $I_{UV}$  experimentales y calculados. En esta figura se evidencia (en líneas punteadas azules) que a lo largo de los últimos 20 años los niveles de  $I_{UV}$  se han mantenido en valores entre 0,25 y 2,75  $W m^{-2}$ . Las variaciones en los máximos de cada año (tanto experimental como modelado) se debe a la variación en la columna total de ozono que es el principal factor



**Figura 4.13.** Valores máximos diarios históricos de las medidas de irradiancia global UV-B en el período 1999 hasta 2019.

atmosférico que afecta la irradiancia UV-B.

### 4.3.3 Efecto *broken clouds* sobre irradiancia UV-B

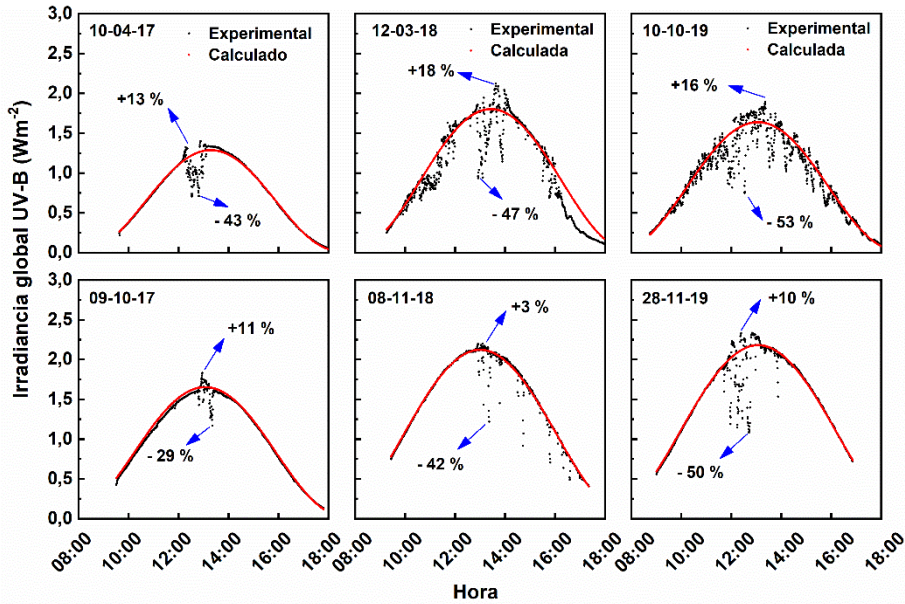
Los estudios previamente presentados (acuerdo medida-modelo, atenuación por nubes y aerosoles) sirven de base para avanzar en el estudio del llamado efecto de *broken clouds*. Este efecto se presenta en una condición de cielo parcialmente nublado y se caracteriza porque se genera una irradiancia en superficie mayor a la que habría en un día completamente despejado si el Sol no está ocluido por las nubes o una irradiancia menor que habría en un cielo completamente nublado si el Sol está ocluido. Para explicar la interacción entre las nubes y la radiación se usan las ecuaciones (4.1) y (4.2). En estas ecuaciones la irradiancia global ( $T$ ) está dada por la suma de las componentes directa,  $S$ , y difusa,  $D$ . De esta forma, para un cielo despejado y un cielo completamente nublado se tiene:

$$T_1 = S_1 + D_1 \quad \text{cielo nublado} \quad (4.1)$$

$$T_0 = S_0 + D_0 \quad \text{cielo despejado} \quad (4.2)$$

Donde el subíndice 0 representa cielo despejado y el subíndice 1 cielo completamente nublado.

El efecto *broken clouds* se evidencia en la Figura 4.14, donde se presenta la comparación de la irradiancia UV-B experimental (parcialmente nublado) con la calculada con el modelo TUV (despejado). En esta figura se muestra el comportamiento típico con los porcentajes de aumentos y reducciones. Si bien estos aumentos suponen un riesgo para la exposición al Sol,



**Figura 4.14.** Variación horaria de la irradiancia UV-B medida y calculada para días con efecto de *broken clouds*.

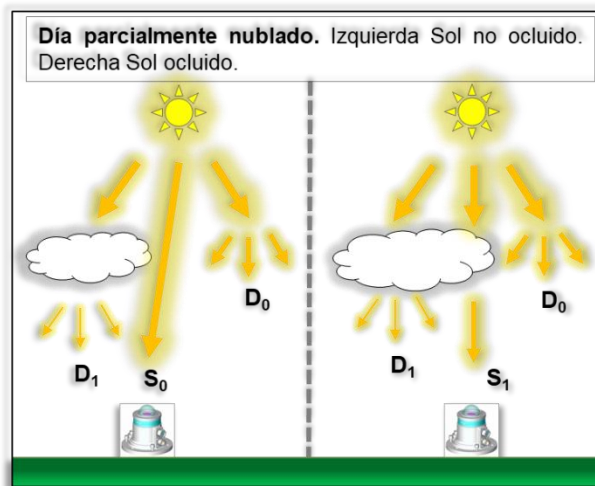
es importante resaltar que son de corta duración y que el promedio diario bajo estas condiciones no supera el promedio de un día despejado.

Este efecto es más frecuente encontrarlo con nubes de tipo cúmulos por la dispersión de la radiación con tres capas (superficie, nube y altura) (Rosa and Silva, 2021). Así, dependiendo del porcentaje de cubrimiento por nubes (%C) y de si la radiación directa incide en la superficie o no, se pueden dar los aumentos o caídas en la radiación que se resumen en las series de ecuaciones (4.3) y (4.4).

$$\begin{aligned}
 T_{pn}^{max} &= S_0 + (1 - c)D_0 + cD_1 \\
 T_{pn}^{max} &= S_0 + D_0 + c(D_1 - D_0) \quad \text{Sol no bloqueado por nubes} \\
 T_{pn}^{max} &= T_0 + c(D_1 - D_0)
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
 T_{pn}^{min} &= S_1 + (1 - c)D_0 + cD_1 \\
 T_{pn}^{min} &= S_1 + D_1 - (1 - c)(D_1 - D_0) \quad \text{Sol bloqueado por nubes} \\
 T_{pn}^{min} &= T_1 - (1 - c)(D_1 - D_0)
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

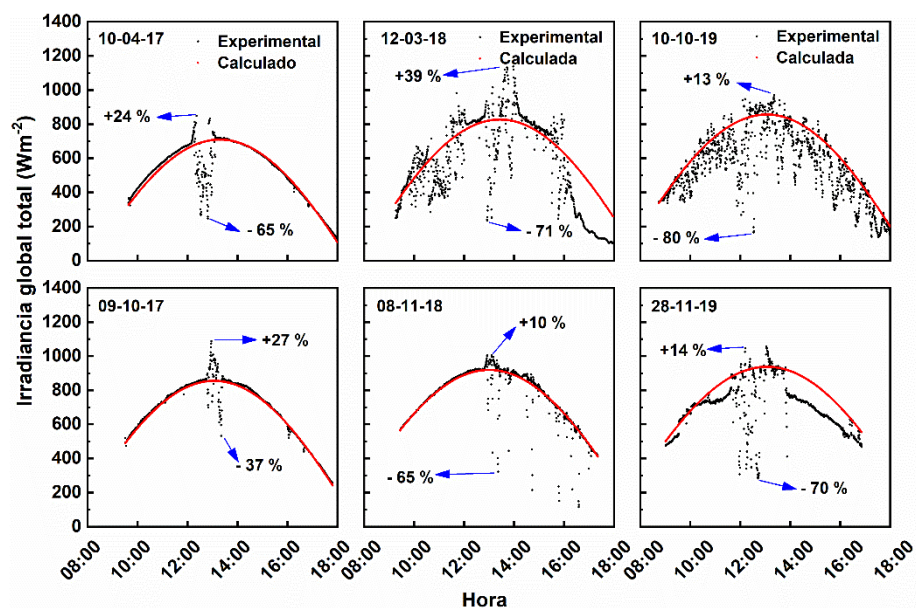
donde *pn* significa parcialmente nublado, *c* es la fracción del cielo cubierta por nubes (o porcentaje de cubrimiento %C) y max o min indican irradiancia máxima (mayor a un día despejado) o mínima (menor a un día completamente nublado), respectivamente.



**Figura 4.15.** Componentes directa y difusa de la radiación en un día parcialmente nublado.

En la Figura 4.15 se representan esquemáticamente los diferentes componentes de las ecuaciones (4.3) y (4.4) para las dos situaciones de cielo parcialmente nublado.

En la Figura 4.14, se encontraron aumentos (explicados por el factor  $c(D_1 - D_0)$  en la ecuación (4.3) desde 3 % hasta 18 % al compararlo con los cálculos en días con condición de cielo limpio y despejado, y caídas desde 29 % hasta 53 % (explicados en la ecuación (4.4)). En ambos casos la magnitud del efecto depende tanto del espesor óptico de la nube (COD) que bloquea el sol como del cubrimiento del cielo. El patrón de aumentos y reducciones se debe al paso de los elementos individuales de las nubes que alternadamente bloquean el Sol y la duración del mismo depende de la velocidad del viento que traslada las nubes, del tamaño de las nubes individuales, y/o del cambio de la posición del Sol en el cielo (SZA) a lo largo del día. En general, la duración va desde los 15 minutos como se observa el 09-10-17 hasta más de 30 minutos como se observa el 12-03-18.

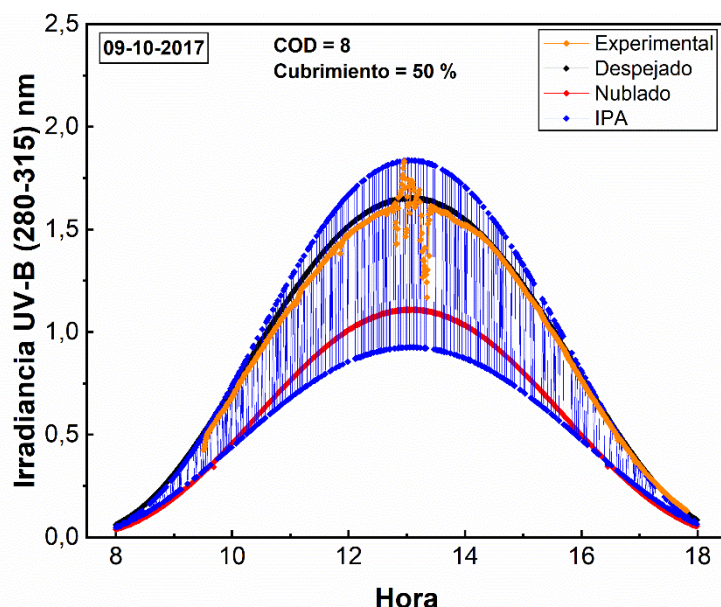


**Figura 4.16.** Variación horaria de la irradiación total para días seleccionados con evidencia del efecto *broken clouds* en el período de estudio.

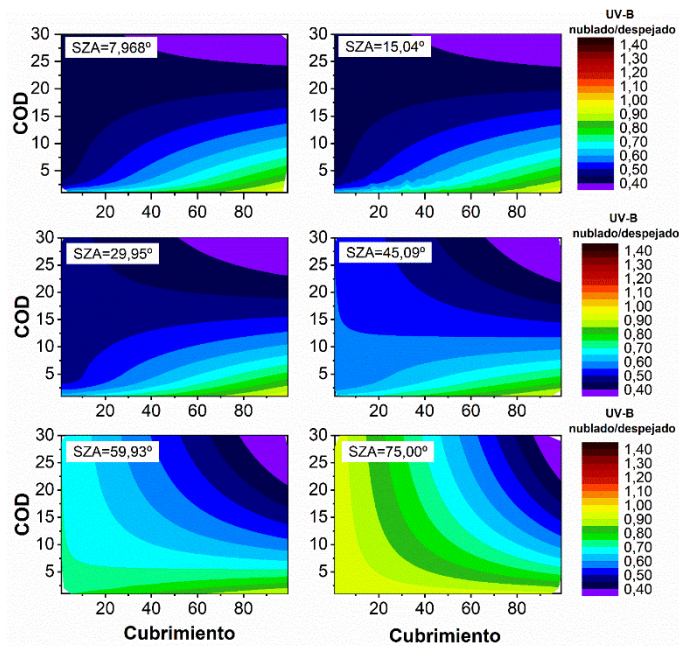
Por otra parte, en la Figura 4.16 se muestra el efecto *broken clouds* en la irradiancia total, para los mismos días analizados en la irradiancia UV-B. En esta figura se encuentran aumentos desde 14 % hasta 39 % y caídas desde 37 % hasta 71 %. Si se analiza el día 12-03-18 se encuentra que se obtiene un valor de 39 % para la  $I_t$ , mientras que para la  $I_{UV}$  se obtiene un valor de 18%. Esta diferencia porcentual de 21 %, muestra que hay un mayor impacto del efecto *broken clouds* sobre la  $I_t$ . A pesar de esto, no se tiene un modelo que permita estudiar teórica y analíticamente las diferentes componentes de esta radiación (difusa y directa). Por esto, para analizar este efecto se usó la irradiancia UV-B, ya que, a diferencia de la  $I_t$ , puede calcularse usando el modelo TUV. Este permite variar la altura, el espesor y las propiedades ópticas de las nubes (espesor óptico (COD), parámetro de asimetría, albedo de dispersión simple, etc.) para observar sus efectos sobre las componentes directa y difusa por separado. porcentaje de cubrimiento (%C). Luego, aplicando las ecuaciones 4.3 y 4.4 se incluye el efecto del cubrimiento (c).

Por lo tanto, usando el modelo TUV se presenta una metodología para estudiar el efecto *broken clouds* de forma teórica. Esto se realiza con el objetivo de conocer cuáles son las propiedades ópticas de las nubes que generan los mayores aumentos en la irradiancia y, por lo tanto, el mayor efecto sobre la fotoquímica.

En la Figura 4.17 se presenta la irradiancia global UV-B experimental para un día con efecto de *broken clouds* (naranja) y los cálculos para el día despejado (negro). El buen acuerdo durante la mañana y la tarde (con cielo despejado) demuestra que el aumento observado al mediodía solar es efecto de las nubes. Superpuestos, se muestran también los cálculos para el mismo día, pero completamente nublado (rojo) y también aplicando la aproximación de pixel independiente (azul, ecuaciones (4.3) y (4.4)). De forma resumida y simple esta aproximación



**Figura 4.17.** Simulación del efecto *broken clouds* para la variación horaria de la irradiancia UV-B en superficie (0,47 km). Bajo condiciones de cielo despejado, completamente nublado, aplicando la aproximación de píxel independiente (IPA) y en condiciones reales (experimental) para el 09-10-2017. El paso óptico y cubrimiento se consideraron constantes a lo largo del día.



**Figura 4.18.** Relación de irradiancias (parcialmente nublado/despejado) para distintos pasos ópticos (COD), porcentajes de cubrimiento del cielo y SZA cuando el Sol está bloqueado por nubes.

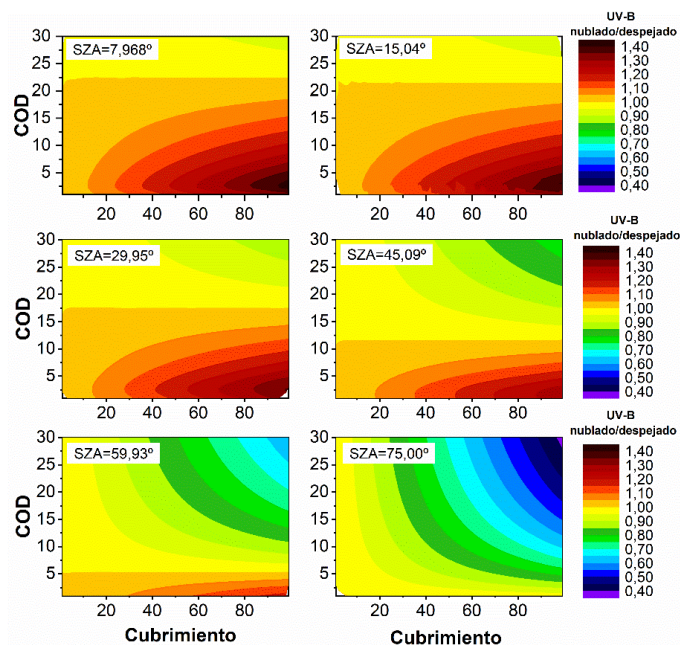
considera que para calcular la irradiancia en un día parcialmente nublado se puede dividir la atmósfera en columnas que se corresponden con un píxel en superficie. Cada uno de estos píxeles puede considerarse, excluyentemente, como completamente nublado o completamente despejado. El cálculo final de la irradiancia se obtiene ponderando la componente difusa de la radiación con la fracción de cielo nublada (Nack and Green, 1974). El concepto más importante (y la mayor aproximación en este planteo) es que se desprecia el transporte horizontal de fotones entre las columnas (dispersión horizontal).

En la Figura 4.17, la variación de la irradiancia en un día parcialmente nublado se calculó determinando aleatoriamente cada 30 segundos si el Sol estaba ocluido o no y usando luego las ecuaciones (4.3) o (4.4) según corresponda. La línea azul muestra los valores máximos (mayores a los de un día despejado) y los valores mínimos (menores a los de un día nublado) de irradiancia, lo que constituye el efecto de *broken clouds*. Entre las 12:30 h y las 13:30 h, donde la presencia de nubes genera el efecto *broken clouds*, se encuentra un aumento del 11 % y una reducción de 71 % que pueden ser explicados considerando una nube de 1 km de espesor, con su base a 1 km de la superficie y con un COD de 8 y un %C de 50 % constantes durante todo el día. Sin embargo, es importante resaltar que, al no tener un valor experimental de las propiedades ópticas de las nubes, se pueden encontrar muchas combinaciones COD - %C que expliquen las magnitudes observadas de este efecto. Por esto es importante la construcción de un método de análisis que justifique los aumentos y reducciones.

Usando el modelo TUV se hicieron múltiples simulaciones para una nube de 1 km de espesor, con su base a 1 km de altura y variando el COD de 1 a 30. Luego se aplicó la IPA variando el cubrimiento de 1 a 99 % a diferentes ángulos cenitales. Esto se realizó con el objetivo de conocer las condiciones que llevan a las mayores reducciones y a los máximos aumentos en la

irradiancia debido al efecto *broken clouds*. En la Figura 4.18 y Figura 4.19 se presenta la relación entre la irradiancia UV-B para cielo parcialmente nublado y despejado a todos los COD y %C, y a seis ángulos cenitales. La Figura 4.18 muestra la relación de irradiancias cuando el Sol está bloqueado por nubes (ver Figura 4.15; ecuación (4.4)). Esto hace que la contribución de la componente directa sea muy chica o nula y los valores obtenidos menores que 1. En esta figura se muestra que las mayores disminuciones en la irradiancia se encuentran a COD mayores a 20 y a cubrimientos variables que van cambiando de acuerdo a los SZA, pero siempre mayores a 30%.

En la Figura 4.19 se muestra la relación de irradiancias cuando el Sol no está bloqueado por nubes (Figura 4.15; ecuación (4.3)). En este caso, la componente directa contribuye en toda su magnitud y los valores obtenidos son mayores que 1. En esta figura se encuentra que los mayores aumentos se presentan a COD menores a 5 y cubrimientos variables según el SZA, pero siempre mayores a un 70%.



**Figura 4.19.** Relación de irradiancias (parcialmente nublado/despejado) para distintos pasos ópticos (COD), porcentajes de cubrimiento del cielo y SZA cuando el Sol no está bloqueado por nubes.

En este sentido y a modo de ejemplo, en la Figura 4.17 el mayor aumento experimental (línea naranja) se encuentra a un ángulo cenital próximo a 29,95°. Teniendo en cuenta el COD de 8 y el %C de 50 % en la Figura 4.19 el aumento en los valores de irradiancia no debe ser superior a 20 %. Esta condición se cumple para el día presentado que alcanza un aumento de 11 %. Además, en la Tabla 4.1, se presentan los días con efecto *broken clouds*, el ángulo cenital y el aumento encontrado al comparar la irradiancia experimental con la calculada en condición de cielo limpio y despejado. Con esta tabla, y a través de la Figura 4.19, es posible estimar un conjunto de combinaciones COD - %C para los días observados. Por ejemplo, el aumento de 18% observado para el día 12-03-2018 puede ser modelado con un COD de 5 y un %C de 60 %. Si bien se pueden presentar diferentes combinaciones que reflejen aumentos del 18 %, esta



metodología es una primera aproximación para estimar ambos parámetros de las nubes simultáneamente y a partir de medidas de irradiancia en superficie. La incertidumbre en la determinación de las condiciones de nubosidad (posibles combinaciones COD-%C) podría reducirse realizando gráficos como los de la Figura 4.18 y Figura 4.19 a cada SZA y cotejando no sólo los aumentos sino también las reducciones.

**Tabla 4.1.** Ángulos cenitales y aumentos observados para días con efecto *broken clouds*.

Día	SZA (°)	Aumento (%)
10-04-2017	42,13	13
09-10-2017	24,96	11
12-03-2018	28,38	18
08-11-2018	14,79	3
25-10-2019	20,17	10
28-11-2019	13,63	10

En trabajos futuros se espera medir el porcentaje de cubrimiento por nubes, de forma que el COD quede determinado unívocamente. Esto podría hacerse con un equipo YES TSI-440 Total Sky Imager, que provee la fracción del cielo cubierta por nubes.

## 4.4 Conclusiones parciales

Las propiedades microfísicas de los aerosoles y las nubes tienen un impacto directo sobre la irradiancia global UV-B (280 -315 nm) y total (300 -3000 nm) y esto, a su vez, afecta el balance radiativo en la atmósfera y los coeficientes de fotodisociación. El espesor óptico (COD) y el porcentaje de cubrimiento (%C) de las nubes son dos de los factores que afectan en mayor medida el flujo radiativo en la atmósfera. En los resultados mostrados, se encontraron disminuciones de hasta 92 % en la  $I_t$  y de hasta 96 % en la  $I_{UV}$  debido a la presencia de nubes. La presencia de aerosoles, con espesores ópticos mucho menores que las nubes, generan disminuciones de hasta un 16 % en la  $I_t$  y de hasta 40 % en la  $I_{UV}$ . La discriminación entre nubes y aerosoles se realizó usando un registro visual y fotográfico adicional a las mediciones diarias en el período de 2016 a 2019. Por otro lado, los valores diarios máximos de irradiancia muestran una estabilidad sostenida en el tiempo en la Ciudad de Córdoba. Esta estabilidad se encuentra también al comparar la relación de las mediciones experimentales con los valores calculados usando la parametrización de Kasten y Czeplack ( $I_{Calc}$ ) y el modelo TUV ( $I_{UV}$ ) a todos los SZA. Para ambos tipos de radiación, estas comparaciones muestran errores menores a un 5 % para SZA menores a 50° y errores hasta de un 10 % para SZA entre 50° y 70°, aunque con una mayor dispersión en la UV-B.

Por otra parte, con las mediciones experimentales de irradiancia global UV-B y total también fue posible observar, comparar y cuantificar el efecto de *broken clouds* sobre la irradiancia en Córdoba. Se observó experimentalmente que este efecto se presenta en condiciones de cielo parcialmente nublado y preferiblemente en la presencia de nubes tipo cúmulos. Este efecto muestra aumentos en la irradiancia superiores a los de un día despejado y valores inferiores a las de un día completamente nublado. Al cuantificarlo se encontró que tiene un mayor

impacto sobre la  $I_t$  con aumentos de hasta 39 % y reducciones de hasta 71 %, mientras que su impacto sobre la  $I_{UV}$  presenta aumentos de hasta 18 % y reducciones de hasta 50 %. Aunque estos aumentos pueden ser importantes, su duración es corta, por lo que, si se aplica la integral del día, se obtienen valores menores que los de un día despejado. Esto quiere decir que al integrar todo el día predominan las atenuaciones.

Adicionalmente a la observación experimental y análisis del efecto *broken clouds*, se calculó teóricamente este efecto usando el modelo TUV y la aproximación de píxel independiente para determinar las condiciones de nubosidad (espesor óptico y cubrimiento) en las que se daban los mayores aumentos y reducciones en la radiación. Los mayores aumentos se encuentran a cubrimientos altos, COD bajos, SZA chicos y el Sol no ocluido por las nubes. Trasladada a una atmósfera real, esta situación podría describirse como un cielo casi completamente nublado (alto cubrimiento), con nubes de poco espesor y brillantes (COD bajo, y la radiación difusa que emerge debajo de la nube mayor a las del cielo despejado), con una pequeña porción despejada por la que se observa el Sol (Sol no ocluido) y a una hora cercana al mediodía (SZA chico). Las mayores reducciones se obtienen a cubrimientos altos, COD altos y con el Sol ocluido por las nubes. En este caso estas grandes reducciones se presentan a todos los SZA. En una atmósfera real la situación podría describirse como un cielo casi completamente nublado (alto cubrimiento) con nubes de gran espesor, pero aún así brillantes (es decir blancas, pero con un COD alto), con una pequeña porción del cielo despejada y con el Sol bloqueado por las nubes (Sol ocluido). En general, estas condiciones sólo pueden darse en presencia de nubes tipo cúmulos pero dado el bajo COD también podrían ser cirros stratos. Tanto los aumentos como las reducciones muestran cambios importantes con el ángulo cenital debido a la forma en la que incide o pasa la radiación a través de las nubes. Comparando los aumentos observados experimentalmente con los patrones mostrados en las Figura 4.18 y Figura 4.19 se pudo estimar simultáneamente el COD y el %C durante el efecto de *broken clouds*. Estos gráficos se construyeron para la irradiancia UV-B por la posibilidad de contrastar las predicciones frente a las medidas experimentales. Dada la amplia validez del modelo TUV para cálculos de irradiancia UV-B, estos resultados son extrapolables a los coeficientes de fotodisociación aunque, en este caso, no sería posible contrastar frente a mediciones. Dado que las distintas especies fotodisociación en diferentes rangos de longitudes de onda se espera que los gráficos muestren diferencias, pero con un comportamiento general muy similar al observado a la Figura 4.18 y Figura 4.19. Para complementar y mejorar la metodología desarrollada es necesario realizar los mismos gráficos a cada SZA, medir experimentalmente la fracción de cielo cubierto y/o implementar criterios específicos o un método analítico que permita reducir las combinaciones posibles de COD y %C que llevan a determinados aumentos y reducciones.

## 4.5 Bibliografía

- Antón, M., Piedehierro, A.A., Alados-Arboledas, L., Wolfran, E., Olmo, F.J., 2012. Extreme ultraviolet index due to broken clouds at a midlatitude site, Granada (southeastern Spain). *Atmos. Res.* 118, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.06.007>
- Bocchi, C., 2019. Characterization of urban aerosol: Seasonal variation of genotoxicity of the

- water-soluble portion of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub>. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 841, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2019.04.005>
- Chiu, J.C., Huang, C.H., Marshak, A., Slutsker, I., Giles, D.M., Holben, B.N., Knyazikhin, Y., Wiscombe, W.J., 2010. Cloud optical depth retrievals from the Aerosol Robotic Network (AERONET) cloud mode observations 115, 1–12. <https://doi.org/10.1029/2009JD013121>
- Grana, M., Toschi, N., Vicentini, L., Pietroiusti, A., Magrini, A., 2017. Exposure to ultrafine particles in different transport modes in the city of Rome. *Environ. Pollut.* 228, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.032>
- Hofzumahaus, A., Lefer, B.L., Monks, P.S., Hall, S.R., Kylling, A., Mayer, B., Shetter, R.E., Junkermann, W., Bais, A., Calvert, J.G., Cantrell, C.A., Madronich, S., Edwards, G.D., Kraus, A., Mu, M., 2004. Photolysis frequency of O<sub>3</sub> to O(<sup>1</sup>D): Measurements and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMI) 109. <https://doi.org/10.1029/2003JD004333>
- Kasten, F., Czeplak, G., 1980. Solar and terrestrial radiation dependent on the amount and type of cloud. *Sol. Energy* 24, 177–189. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90391-6](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90391-6)
- Kniffka, A., Trautmann, T., 2011. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer Combining the independent pixel and point-spread function approaches to simulate the actinic radiation field in moderately inhomogeneous 3D cloudy media. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112, 1383–1393. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.01.026>
- Lane, D.E., Goris, K., Somerville, R.C.J., 2002. Radiative transfer through broken clouds : Observations and model validation. *J. Clim.* 15, 2921–2933. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2002\)015<2921:RTTBCO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2002)015<2921:RTTBCO>2.0.CO;2)
- Luccini, E., Rivas, M., Rojas, E., 2016. Cloud optical depth from total and UV solar irradiance measurements at two sites of the Atacama Desert in Chile. *Atmos. Res.* 174–175, 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.01.007>
- Madronich, S., 1987. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds. *J. Geophys. Res. Atmos.* 92, 9740–9752.
- Nack, M.L., Green, A.E.S., 1974. Influence of Clouds, Haze, and Smog on the Middle Ultraviolet Reaching the Ground 13, 2405–2415.
- Olcese, L.E., Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2014. Aerosol optical properties in central Argentina. *J. Aerosol Sci.* 68, 25–37. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.11.003>
- Palancar, G.G., 2003. Estudio de procesos cinéticos y radiativos de interés atmosférico. Universidad Nacional de Córdoba.
- Palancar, G.G., Olcese, L.E., Achad, M., López, M.L., Toselli, B.M., 2017. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer A long term study of the relations between erythemal UV-B irradiance, total ozone column, and aerosol optical depth at central Argentina. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 198, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.05.002>
- Palancar, G.G., Olcese, L.E., Lanzaco, B.L., Achad, M., López, M.L., Toselli, B.M., 2016. Aerosol radiative forcing efficiency in the UV-B region over central Argentina. *Atmos. Res.* 176–

177, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.02.016>

- Palancar, G.G., Shetter, R.E., Hall, S.R., Toselli, B.M., Madronich, S., 2011. Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: Model calculations and aircraft-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5457–5469. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5457-2011>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2004. Effects of meteorology on the annual and interannual cycle of the UV-B and total radiation in Córdoba City, Argentina. *Atmos. Environ.* 38, 1073–1082. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.057>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2002. Erythemal ultraviolet irradiance in Cordoba , Argentina 36, 287–292.
- Rosa, R.N., Silva, A.M., 2021. Solar radiation budget in the atmosphere under broken cloudy sky. An analytical model. *J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys.* 219, 105643. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2021.105643>
- Shetter, R.E., Cinquini, L., Lefer, B.L., Hall, S.R., Madronich, S., 2003a. Comparison of airborne measured and calculated spectral actinic flux and derived photolysis frequencies during the PEM Tropics B mission 108. <https://doi.org/10.1029/2001JD001320>
- Shetter, R.E., Junkermann, W., Swartz, W.H., Frost, G.J., Crawford, J.H., Lefer, B.L., Barrick, J.D., Hall, S.R., Hofzumahaus, A., Bais, A., Calvert, J.G., Cantrell, C.A., Madronich, S., Mu, M., Kraus, A., Monks, P.S., Edwards, G.D., Mckenzie, R., Johnston, P., Schmitt, R., Griffioen, E., Krol, M., Kylling, A., Dickerson, R.R., 2003b. Photolysis frequency of NO<sub>2</sub>: Measurement and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison ( IPMMI ) 108. <https://doi.org/10.1029/2002JD002932>

# Capítulo 5

## EVALUACIÓN DEL MODELO WRF-CHEM



La noche estrellada. Vincent Van Gogh, 1889.

*“Si escuchas una voz en tu interior que dice «no puedes pintar», entonces pinta por todos los medios y esa voz será silenciada. ¿Quieres intentarlo?”*



# 5 Evaluación del modelo WRF-Chem en Argentina

*En este capítulo se evalúa el modelo WRF-Chem frente a mediciones meteorológicas (MET), de calidad de aire (CA), de radiación global (RG), de material particulado (MP) y de paso óptico de aerosoles (AOD) en diversos sitios de Argentina durante febrero y septiembre de 2013. Los resultados MET son presentados para las variables temperatura (T), humedad relativa (HR) y velocidad del viento (VV), encontrando las mejores correlaciones en septiembre. Los resultados de CA son presentados para las variables PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO y O<sub>3</sub>, afectados por la rápida variación temporal y las emisiones locales en cada punto. Los resultados de RG, muestran un buen coeficiente de Pearson ( $r = 0,9$ ). Los resultados de AOD son presentados de forma local comparando frente a una estación de AERONET. En ambos casos se encuentran subestimaciones por parte del modelo. A escala regional, se usan los productos del sensor MODIS, a bordo de las plataformas Aqua y Terra, sobre la provincia de Córdoba. Se analiza la información obtenida y se presentan las diferencias en cada dominio según su resolución.*

## 5.1 Introducción y objetivos

En los Capítulos 3 y 4 se presentaron las diferentes herramientas experimentales usadas en este trabajo, que permiten determinar el material particulado y la radiación UV-B y total de banda ancha. En esta sección se presenta el modelo WRF-Chem como herramienta computacional y complemento de las mediciones experimentales con cobertura geográfica. El WRF-Chem, es un modelo de química transporte (CTM, *Chemical Transport Model*) que ha permitido el estudio de procesos de contaminación de especies químicas gaseosas (Georgiou et al., 2018), material particulado (PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>) (Saide et al., 2011) y quema de biomasa, así como también estudios de impacto en la calidad de aire y otros procesos a nivel troposférico (Fast et al., 2006) en muchas regiones del mundo, incluida Suramérica (Archer-Nicholls et al., 2015; Gavidia-Calderón et al., 2018; Ballesteros-González et al., 2020; López-Noreña et al., 2022). Estos estudios han permitido mejorar el entendimiento de procesos químicos en grandes ciudades y en zonas remotas.

Para lograr una buena aproximación a los resultados experimentales fue necesario realizar diferentes campañas meteorológicas (Ej: NEAQS, Grell et al., 2005) y químicas (Ej: MILAGRO, Molina et al., 2010), que permitieron evaluar los procesos de convección, advección, dinámica

atmosférica y la influencia del viento en la meteorología y la química en el modelo WRF-Chem. Adicionalmente, para el desarrollo y obtención de resultados con mejor índice de acuerdo, se ha implementado el uso de inventarios antropogénicos locales (Alonso et al., 2010), además de usar condiciones iniciales y de contorno químicas de modelos globales como CAM-Chem (Gavidia-Calderón et al., 2018; Roozitalab et al., 2020). Estos desarrollos permiten tener cada vez mejores acuerdos frente a estaciones de monitoreo terrestres o información satelital.

A pesar de las múltiples utilidades del modelado con WRF-Chem, también se encuentran desventajas como la capacidad de cómputo, el espacio de almacenamiento de la información y la divergencia de la información cuando no se cuenta con información inicial que permita establecer un contorno meteorológico y químico. A esto se suman regiones con topografía compleja (como la cordillera de los andes), que hacen que los procesos de mezclado en la atmósfera sean más complejos de calcular y presenten mayores incertidumbres (Puliafito et al., 2015). Sin embargo, el uso de esta herramienta computacional sigue siendo fundamental al momento de afrontar problemáticas de calidad de aire regionales donde se tenga muy poca información experimental y ausencia operativa de observaciones satelitales. Este es el caso de Argentina, donde se cuenta con muy pocas redes de monitoreo de calidad de aire y campañas de muy corta duración por lo que el uso del modelado atmosférico es esencial para afrontar esta problemática. A pesar de esto, la aplicación del modelo WRF-Chem se ha realizado sólo en las provincias de Buenos Aires (López-Noreña et al., 2022) y de Mendoza (Fernandez et al., 2017; Puliafito et al., 2017). En Buenos Aires, recientemente, se usó el modelo WRF-Chem con alta resolución sobre el área urbana, para evaluar los diferentes contaminantes atmosféricos ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ ) y la aplicación del inventario local GEAA-AEI (Puliafito et al., 2021). Mientras que, en Mendoza, se usó el WRF-Chem para adaptar sus salidas de contaminantes atmosféricos al modelo global CAM-Chem. Por otro lado, en Córdoba existen reportes del uso de otros modelos como el WRF-CHIMIERE (Ferreyra et al., 2016), con el cual se han realizado estudios del impacto de material particulado y especies gaseosas en diferentes puntos de Argentina. La ventaja que tiene el WRF-Chem sobre el WRF-CHIMIERE, es su desarrollo online (acoplado) de la meteorología y la química, lo que permite un mejor tratamiento de los procesos atmosféricos.

Por lo anterior, en este capítulo se aplicó el modelo WRF-Chem con dominio padre en Argentina y dominios hijos centrados en la provincia y en la ciudad de Córdoba (mayores detalles en la sección 2.3) para los períodos de febrero (verano) y septiembre (invierno) de 2013, con el objetivo de evaluar su desempeño en la obtención de información meteorológica y química. Esta evaluación se realiza comparando siempre los resultados modelados frente a mediciones experimentales de diferentes fuentes.

## 5.2 Metodología

En esta sección se presenta la metodología diseñada para evaluar los resultados calculados con WRF-Chem frente a las observaciones tomadas durante las primeras dos semanas tanto de febrero como de septiembre de 2013. Todas las comparaciones se realizaron para estos



dos períodos (1 al 16 de febrero y 1 al 16 de septiembre). Para todas las comparaciones se usa el esquema de fotólisis New-TUV (ver sección 6.2.2). Las observaciones se dividieron en dos partes. Por un lado, observaciones locales, que implican la obtención de resultados en un punto de coordenadas de latitud y longitud y, por otro, observaciones regionales, que implican el uso de datos satelitales en la región de Córdoba. Las observaciones locales fueron obtenidas de estaciones meteorológicas, de calidad de aire, de radiación total, de campañas de mediciones propias usando el contador de partículas MetOne (Profile 212-1) y de la red AERONET en Argentina mientras que las observaciones regionales fueron obtenidas de los instrumentos MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) a bordo de los satélites Aqua y Terra. Las comparaciones entre la información observada (OBS) y modelada (MOD) se realizan para los dominios 1, 2 y 3, según la variable. La configuración usada para las simulaciones está detallada en la sección 2.

Para evaluar el modelo se usaron el coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ), el sesgo medio (MB), el sesgo medio normalizado (NMB) y el error cuadrático medio (RMSE), que indican el nivel de acuerdo a través de la relación modelo-observación (MOD/OBS). Las definiciones de los parámetros usados se muestran a continuación:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})(M_i - \bar{M})}{\left(\sqrt{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2}\right) \left(\sqrt{\sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2}\right)} \quad (5.1)$$

$$MB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M_i - O_i \quad (5.2)$$

$$NMB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{M_i - O_i}{O_i} \times 100 \quad (5.3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i - O_i)^2}{n}} \quad (5.4)$$

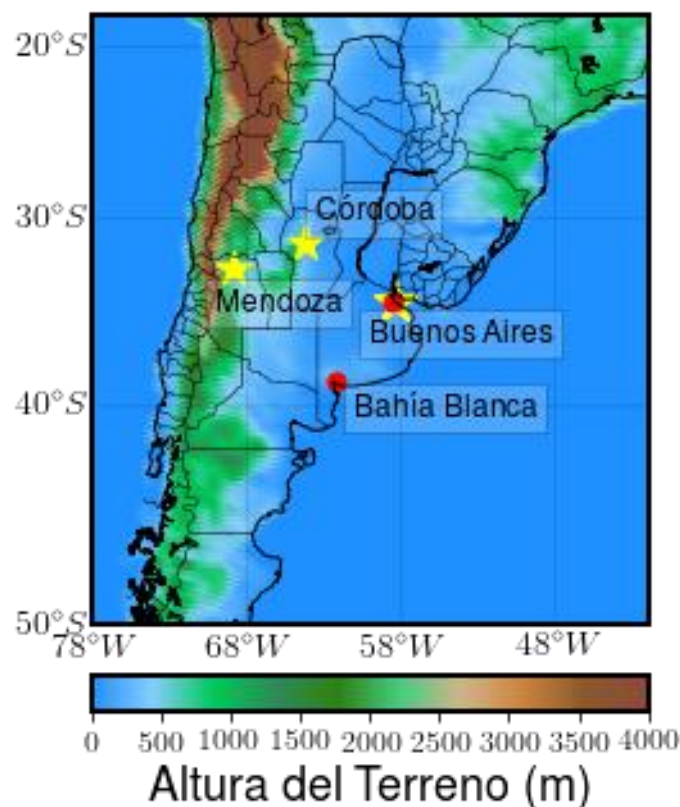
donde  $O$  indica observaciones y  $M$  valores modelados.

Para la comparación MOD/OBS se usan los parámetros estadísticos como promedio de las estaciones (verano e invierno), esto con el objetivo de mostrar las tendencias estadísticas para cada estación de acuerdo al período analizado. Este promedio se realizó agrupando todos los datos observados y modelados de cada estación, según la ecuación que corresponda para  $r$ , MB, NMB y RMSE.

## 5.2.1 Medidas meteorológicas

Las variables meteorológicas calculadas con WRF-Chem son comparadas frente a tres estaciones dentro del dominio 1, localizadas en Buenos Aires (BA; 34,59° S, 58,43° O), Mendoza (MDZA; 32,85° S, 68,82° O) y Córdoba (CBA; 31,43° S, 64,18° O), como se muestra en la Figura 5.1. Estas estaciones se caracterizan por diferentes usos de suelo y su diferente orografía debido a la cercanía al Río de la Plata, a la cordillera de los Andes y a las Sierras de

Córdoba, respectivamente. Las variables evaluadas a nivel de superficie son la temperatura (T), la humedad relativa (HR) y la velocidad del viento a 10 m (VV), y fueron tomadas del sitio web weather.com (<https://weather.com/>) con una frecuencia horaria. Estas observaciones fueron comparadas con los resultados del WRF-Chem para un total de 361 horas en el dominio padre (resolución de 27 km) (ver Figura 5.1).



**Figura 5.1.** Mapa de elevación del terreno para el dominio 1. Las estrellas amarillas y los puntos rojos, muestran la ubicación de las estaciones meteorológicas y de calidad de aire, respectivamente.

## 5.2.2 Medidas de calidad de aire

Para evaluar el desempeño del modelo en la predicción de variables químicas en superficie, se compararon sus resultados frente a medidas de dos estaciones de monitoreo de calidad de aire de Argentina. La comparación fue llevada a cabo en los puntos de grilla más cercanos a la ubicación de cada estación y para ambos períodos (febrero y septiembre). Una estación está localizada en el área metropolitana de Buenos Aires (BA) y la otra en la ciudad de Bahía Blanca (BB). Ambas están localizadas en el dominio 1 (27 km) y fueron las únicas estaciones operativas disponibles en el año 2013. Dentro de BA, cuatro estaciones estuvieron operativas generando valores diarios de CO, NO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub>. Sin embargo, como todas ellas están en un radio más pequeño que la resolución del dominio 1, solo se usó la información de la estación La Boca (34,62° S, 58,36° O). Esta estación está localizada a 1 km del Río de la Plata en una zona mixta (residencial-comercial) con un bajo flujo vehicular. En un primer análisis general, las otras estaciones arrojaron resultados similares a los observados en la estación La Boca. La

información fue provista por el Ministerio de Ambiente y Espacio Público, *Agencia de Protección Ambiental (APRA)* y están disponibles en <https://data.buenosaires.gob.ar/dataset/calidad-aire> (Acceso: febrero 2020). La estación de Bahía Blanca está localizada en el polo petroquímico cercano a esta ciudad (38,75 °S, 62,28 °O) y su información incluye concentraciones de CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. En este caso la información fue provista por el EMCABB (Estación de monitoreo Continuo del Aire de Bahía Blanca).

La información de ambas estaciones de calidad de aire fue procesada con una resolución temporal horaria con el objetivo de comparar directamente la información obtenida del modelo WRF-Chem.

### 5.2.3 Medidas de irradiancia global total

La comparación de los resultados del WRF-Chem para la variable de irradiancia global total (300 - 3000 nm) se llevó a cabo con la información tomada del dominio 3 (d03) con una resolución de 3 km y se realizó frente a dos puntos localizados en la provincia de Córdoba. La información a comparar para el primer punto fue provista por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN) para la estación meteorológica localizada en Pilar (31,4° S, 63,53° O), con una resolución temporal de 60 segundos. La información para el segundo punto fue tomada de la base de datos histórica de radiación solar del grupo de calidad de aire y radiación de la UNC que sigue la metodología explicada en la sección 4.2.1. Este sitio de medición está localizado en Ciudad Universitaria de la ciudad de Córdoba (31,4° S, 64,18° E) y los datos tienen una resolución temporal de 30 segundos. A fin de realizar la comparación directa con el WRF-Chem, la información de ambos sitios de medición de irradiancia fue procesada y obtenida en valores horarios.

### 5.2.4 Medidas locales de paso óptico de aerosoles

Las mediciones de paso óptico de aerosoles (AOD) a 550 nm fueron tomadas de AERONET (*Aerosol Robotic Network*). Esta es una red mundial de monitoreo establecida y mantenida por la NASA y LOA-PHOTONS, y equipada con fotómetros solares Cimel (CE318 y CE318-T). Esta red posee una base de datos histórica y pública de las propiedades ópticas, radiativas y microfísicas de los aerosoles troposféricos. Los fotómetros solares usados realizan mediciones directas de la radiación solar en ocho bandas espectrales (340, 380, 440, 500, 670, 870, 940 y 1020 nm). El AOD se obtiene midiendo la extinción espectral del haz de luz directo a cada longitud de onda y estimando las atenuaciones por la dispersión de Rayleigh, absorción de ozono y por contaminantes gaseosos. Las mediciones se obtienen de un promedio de tres medidas a cada longitud de onda y se informan con una resolución temporal de 15 minutos. La información se encuentra disponible en el sitio web: [aeronet.gsfc.nasa.gov](http://aeronet.gsfc.nasa.gov), donde se pueden descargar a distintos niveles de calidad. Mayores detalles sobre el método de medición y los algoritmos de inversión usados pueden consultarse en la página web de AERONET y en bibliografía específica (Holben et al., 1998).

En este trabajo se tomaron datos de AOD del nivel 2.0 que indica un filtrado de nubes y calidad asegurada en la información. Esta información se procesó usando la ecuación (5.5) y (5.6) para obtener el AOD a 550 nm ( $AOD_{550}$ ) con una resolución horaria. Por otra parte, con el WRF-Chem se obtiene el AOD a 300 nm, 400 nm, 600 nm y 999 nm. Por esto, para obtenerlo a 550 nm, se aplican las ecuaciones (5.5) y (5.6). Primero se calcula el exponente de Angstrom (AE) con resolución horaria usando los AOD a 400 nm y 600 nm (Ec. (5.5)). Luego se calcula el AOD a 550 nm usando la ley de potencia de Angstrom (Ec. (5.6)) según Crippa et al., (2016).

Posteriormente, se comparó la variación horaria del AOD a 550 nm obtenida de AERONET y con WRF-Chem. Para esto se tomaron los datos de la estación de AERONET CEILAP-BA ( $34,55^\circ$  S,  $58,50^\circ$  O) localizada en Buenos Aires. Estos datos fueron comparados con el AOD obtenido con WRF-Chem en el punto de grilla más cercano a la estación (dominio 1). La comparación se realizó de acuerdo a la disponibilidad de datos de la red AERONET CEILAP-BA.

$$AE = \frac{\ln \frac{AOD_{400}}{AOD_{600}}}{\ln \frac{600}{400}} \quad (5.5)$$

$$AOD_{\lambda} = AOD_{400} \times \frac{\lambda^{(-AE)}}{400} \quad (5.6)$$

## 5.2.5 Medidas regionales de paso óptico

La información satelital usada en esta tesis corresponde al producto AOD a 550 nm provista por el instrumento MODIS a bordo de los satélites Terra y Aqua (Martins et al., 2017). MODIS es un radiómetro multiespectral, diseñado para obtener los productos de las propiedades ópticas y microfísicas de los aerosoles sobre la tierra y el océano (Levy et al., 2013). Con un ancho de barrido de 2330 km, MODIS produce una cobertura global en 1 o 2 días y captura la variación de los aerosoles debido a esta alta frecuencia de medidas, aunque está limitado por las regiones con nubes, nieve y hielo (Yang et al., 2018). Inicialmente, el algoritmo estándar de MODIS para Aqua y Terra tenía una resolución de 10 km, pero los resultados mejoraron logrando una resolución de 3 km (Sathe et al., 2019). Recientemente, fue aplicado el algoritmo MAIAC (*Multiangle Implementation of Atmospheric Correction*) a la información que MODIS provee de AOD a 550 nm para lograr una resolución espacial de 1 km, la que permite mejorar el estudio de aerosoles locales en una región urbana (Lyapustin et al., 2018). Este algoritmo fue aplicado con éxito no solo en muchas partes del mundo sino también en la región de Córdoba (Della Ceca et al., 2018). MAIAC usa ocho diferentes modelos de aerosoles y los mismos canales que el algoritmo *Dark Target* (DT) de MODIS para la inversión de AOD. Una completa descripción del algoritmo MAIAC puede ser encontrada en Lyapustin et al. (2018).

En esta tesis, se usa la colección 6 de MODIS procesada con la última versión del algoritmo MAIAC para obtener valores de AOD a 550 nm ( $AOD_{MAIAC}$ ) sobre la región de la provincia de

Córdoba (dominio 2, resolución 9 km). Estos valores fueron usados para comparar y evaluar espacial y temporalmente los valores de AOD obtenidos con el modelo WRF-Chem ( $AOD_{WRF}$ ), para los períodos de febrero y septiembre de 2013. Los valores de AOD comparados se corresponden a los tiempos más cercanos a los que los satélites Terra (entre 14:00 y 15:00 UTC) y Aqua (entre 18:00 y 19:00 UTC) sobrevuelan la provincia de Córdoba. Para esta comparación se usa un código desarrollado en Python. Este código crea dos grillas con iguales coordenadas, lo que permite la relación de ambas variables. Luego, y de acuerdo a sus coordenadas, se trasladan los valores de  $AOD_{WRF}$  y  $AOD_{MAIAC}$  a la nueva grilla para lograr una comparación punto a punto. Esta comparación está limitada por la cobertura espacio-temporal del instrumento MODIS, ya que no se cubren todos los puntos de grilla a todas las horas. Comparaciones similares entre WRF-Chem y MODIS se encuentran en Crippa et al., (2016) y Raman et al., (2021).

## 5.2.6 Medidas locales de número de partículas

La comparación del modelo WRF-Chem para el material particulado (MP), se realizó teniendo en cuenta el número de partículas (NP). Esta fue realizada en un punto del dominio de mayor resolución (d03, 3 km) y usando el esquema de aerosoles MOSAIC, el cual permite discriminar el NP por bins (o intervalos de tamaño) (ver sección 2.4.3). El NP modelado ( $NP_{MOD}$ ) se comparó frente al número de partículas medidas ( $NP_{OBS}$ ) con el contador de partículas MetOne Profiler 212-1 del 3 al 13 de septiembre de 2013, período que coincide con uno de los episodios de incendios de mayor magnitud de la década pasada. La información del  $NP_{OBS}$  fue tomada en la ciudad universitaria de la Universidad Nacional de Córdoba ( $31,43^\circ S$ ,  $64,18^\circ O$ ) de lunes a viernes, con una resolución de 60 segundos. Para efectos de la comparación se usó una variación diaria. Esta se hizo con un promedio desde las 8 h hasta las 18 h con la información medida y modelada. La metodología usada para la medición de las partículas se encuentra en la sección 3.2.1, donde se presenta la definición del NP en el intervalo de  $>0,5-2,5 \mu m$  que se usa para la relación frente a WRF-Chem.

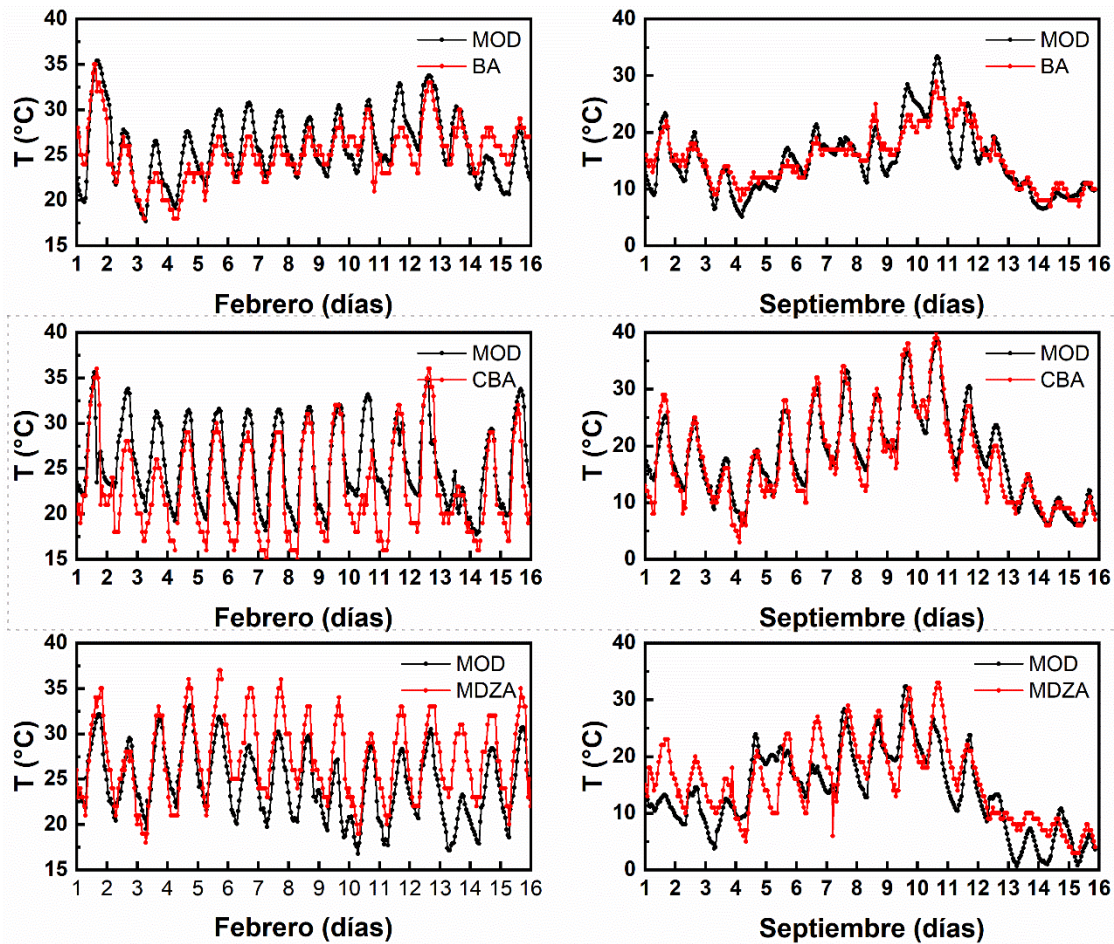
## 5.3 Resultados y discusión

### 5.3.1 Evaluación del modelo WRF-Chem frente a mediciones meteorológicas

En la Figura 5.2 se muestran las variaciones horarias de la temperatura a lo largo de ambos períodos para las tres estaciones analizadas (BA, CBA y MDZA). En todas las estaciones la variación horaria a lo largo del día es, en general, bien representada por el modelo. Sin embargo, se presentan sobreestimaciones, particularmente en febrero, en las 6 a 8 horas anteriores al valor mínimo, donde la temperatura modelada ( $T_{MOD}$ ) es sistemáticamente 3 a 5 °C más elevada que las observaciones.

En general, y después de encontrar sesgos medios positivos y negativos, la  $T_{MOD}$  muestra un sesgo medio debajo de 1 °C (promedio de las tres estaciones) y un RMSE promedio de

alrededor de 3 °C. Resultados similares fueron encontrados usando el WRF-Chem en Europa, América del Norte (Brunner et al., 2015) y también en India (Ashrit and Mohandas, 2010). Las mayores discrepancias fueron encontradas para la estación meteorológica localizada en la provincia de Mendoza, que muestra diferencias máximas de alrededor de 10 °C en ambos períodos. Estos desacuerdos podrán estar relacionados con la cercanía de esta estación a la cordillera de los Andes (ver Figura 5.1), que afecta fuertemente la circulación de vientos y la



**Figura 5.2.** Variación horaria de la temperatura Modelada (MOD) y observada en las estaciones meteorológicas de Buenos Aires (BA), Córdoba (CBA) y Mendoza (MDZA).

irradiancia a nivel superficial, causando cambios considerables en la temperatura del aire en tiempos de escala menores a la resolución temporal de 1 h usada en las simulaciones. Sin embargo, Puliafito et al. (2017) encontró mejores acuerdos en esta región usando un mapa de elevación de alta resolución y una mejora en la información del uso y cobertura del suelo (LULC) (ver sección 6.3.2.3). En la Tabla 5.1, se encuentran los valores horarios promedio de la relación MOD/OBS. En esta tabla se muestra que la temperatura es la variable mejor reproducida por el modelo.

La Figura 5.3 muestra la HR modelada y observada ( $HR_{MOD}$  y  $HR_{OBS}$ ) para las tres estaciones en ambos períodos. En general, la humedad relativa (RH) presenta un acuerdo razonable con las

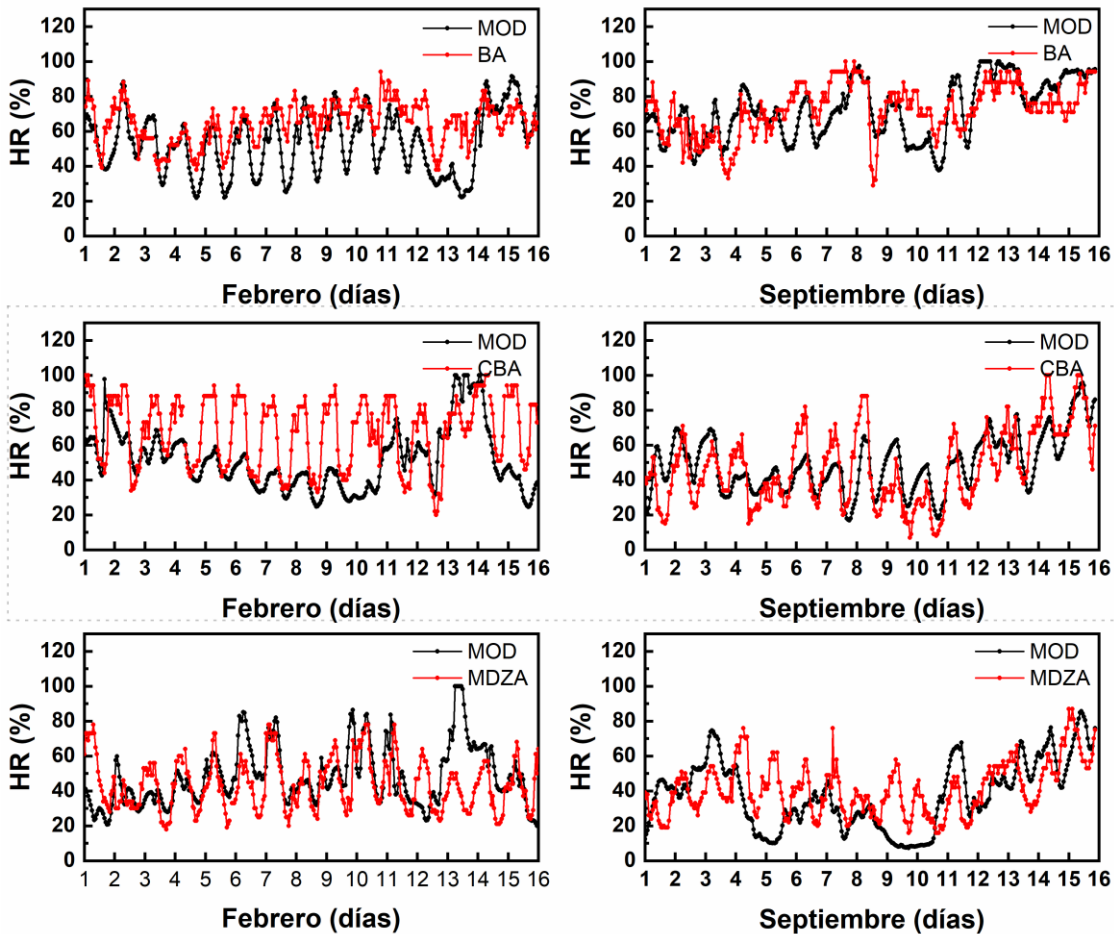
observaciones meteorológicas encontrándose una buena predicción de los horarios de máximos y mínimos en la variación diaria. Más allá del acuerdo punto a punto, no hay una clara tendencia a sobreestimar o subestimar de parte del modelo. La información para la estación de Córdoba para el período de verano debería ser considerada cuidadosamente debido a que las observaciones parecen afectadas por errores sistemáticos (para varios días el valor máximo de HR es 88 %, además de mantenerse constante por varias horas). Aunque la HR<sub>MOD</sub> para las horas alrededor de los valores mínimos presentan un buen acuerdo con HR<sub>OBS</sub>, las mayores diferencias alrededor del máximo conducen a los valores relativamente altos mostrados en la Tabla 5.1 para el RMSE.

**Tabla 5.1.** Coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ), sesgo medio (MB), sesgo medio normalizado (NMB) y error cuadrático medio (RMSE) para la información horaria de las variables meteorológicas (T, HR y VV). La disponibilidad de la información para ambos periodos fue mayor al 95 %.

		Verano			Promedio	Invierno			Promedio
		BA	CBA	MDZA		BA	CBA	MDZA	
T (°C)	$r$	0,73	0,83	0,81	<b>0,70</b>	0,91	0,96	0,86	<b>0,90</b>
	MB	0,36	2,61	-2,57	<b>0,13</b>	-0,62	0,48	-1,72	<b>-0,62</b>
	NMB	0,01	0,11	-0,1	<b>0,005</b>	-0,04	0,03	-0,1	<b>-0,04</b>
	RMSE	2,47	3,88	3,7	<b>3,40</b>	2,67	2,52	4,39	<b>3,30</b>
HR (%)	$r$	0,56	0,36	0,23	<b>0,39</b>	0,56	0,70	0,54	<b>0,72</b>
	MB	-9,76	-18,02	1,50	<b>-8,76</b>	-0,19	1,83	-9,76	<b>-0,25</b>
	NMB	-0,15	-0,27	0,03	<b>-0,15</b>	-0,003	0,04	-0,15	<b>-0,005</b>
	RMSE	17,91	27,62	20,99	<b>22,54</b>	14,69	15,48	17,91	<b>16,50</b>
VV (m/s)	$r$	0,41	0,42	0,21	<b>0,34</b>	0,49	0,64	0,23	<b>0,42</b>
	MB	0,04	-0,18	1,42	<b>0,43</b>	-0,35	-0,98	1,16	<b>-0,12</b>
	NMB	0,01	-0,05	0,65	<b>0,13</b>	-0,07	-0,2	0,39	<b>-0,03</b>
	RMSE	2,05	1,74	2,76	<b>2,22</b>	2,32	2,23	2,88	<b>2,47</b>

Por otro lado, del 3 al 13 de febrero en Buenos Aires se muestran subestimaciones sistemáticas. El comportamiento general de la variación de la HR es bien reproducido, pero con mayores amplitudes diarias que conducen a mínimos más bajos para estos días. En este caso, el máximo tiene un buen acuerdo. Como consecuencia, para el 65 % de los casos el modelo subestima la HR entre un 5 y un 30%. En general, los resultados de la HR presentan un MB, como promedio de las estaciones, que oscila entre -8,76 % y -0,25 %. A modo de comparación Zhang et al., (2016) aplicó el modelo WRF-Chem sobre el Este de Asia con una resolución de grilla de 36 km, encontrando MB de +0,4 % a +23,4 % para la HR. Estos valores son consistentes con los resultados presentados en este trabajo, aunque en este caso predominan las sobreestimaciones por parte del modelo.

La velocidad del viento a 10 m (VV) es una variable de cambio muy rápido, como se muestra en la Figura 5.4 para las tres estaciones meteorológicas. Por lo tanto, el acuerdo punto a punto no es la comparación clave. En cambio, se debe considerar el comportamiento general. El

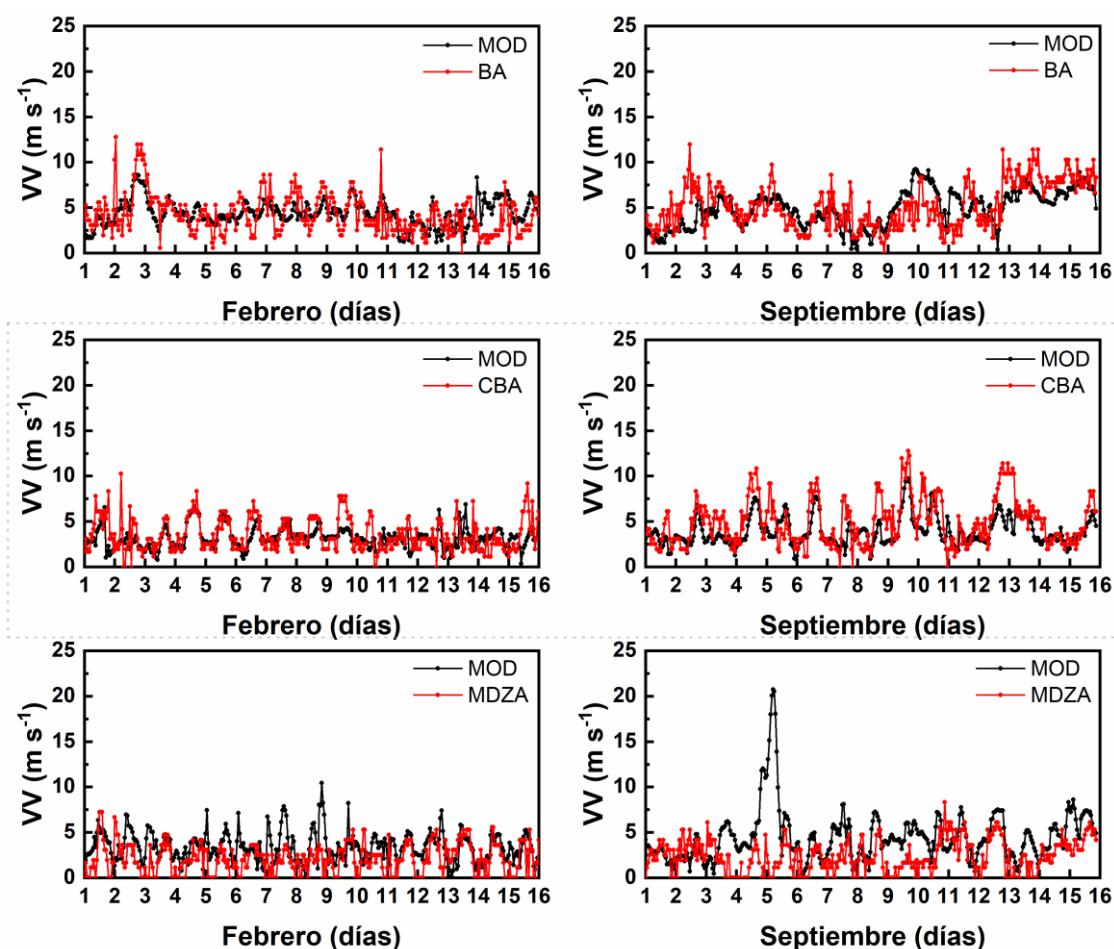


**Figura 5.3.** Variación horaria de la humedad relativa modelada (MOD) y observada en las estaciones meteorológicas de Buenos Aires (BA), Córdoba (CBA) y Mendoza (MDZA).

modelo WRF-Chem captura relativamente bien el comportamiento y las tendencias a lo largo de los días con valores entre los máximos y mínimos medidos, pero con una amplitud mucho menor a la observada (por ejemplo, la magnitud de los cambios repentinos hora a hora, o las ráfagas de viento, no son bien reproducidas). En promedio, las tendencias del modelo WRF-Chem sobreestiman la velocidad del viento, excepto para la estación de Córdoba. Como se esperaba, la estación meteorológica localizada en Mendoza muestra el mayor desacuerdo (NMB de 65 %) de las tres estaciones. Aunque durante el verano la VV es relativamente baja (con un máximo de  $9 \text{ m s}^{-1}$ ), se encontraron muchos períodos de calma (24 % de la información reportada por la estación MDZA indica valores de  $0 \text{ m s}^{-1}$ ) que podría sugerir un error sistemático en el instrumento de medida a bajas velocidades de viento (Cheng and Steenburgh, 2005) y/o la incapacidad del modelo de predecir la ausencia de viento, conduciendo en ambos casos a valores bajos en el coeficiente de Pearson. En el invierno los resultados son similares, pero en este caso, la razón para este nivel de acuerdo bajo es la sobreestimación del modelo. La elevación de la cordillera de los Andes, que actúa como



barrera, y la compleja topografía hacen que la simulación de los vientos en esta región sea un desafío.



**Figura 5.4.** Variación horaria de la velocidad del viento a 10 m modelada (MOD) y observada en las estaciones meteorológicas de Buenos Aires (BA), Córdoba (CBA) y Mendoza (MDZA).

Además, una resolución espacial de 27 km y una resolución temporal de una hora dificulta la captura de los detalles a pequeña escala generados por la compleja topografía de la región (Sicard et al., 2021). Estas condiciones son difíciles de reproducir y afectan el rendimiento del modelo cuando se compara frente a observaciones en superficie. La prueba de esto es el viento Zonda, característico de la región, que puede producir ráfagas de vientos mayores a  $90 \text{ km h}^{-1}$  ( $25 \text{ m s}^{-1}$ ) (Puliafito et al, 2015). Por otro lado, localizados en una zona llana de una ciudad costera, la estación meteorológica de Buenos Aires presenta un mejor acuerdo ( $\text{NMB} = 1 \%$ ). En la estación de Córdoba, el modelo subestima las observaciones, con un  $\text{NMB} = 5 \%$  para el verano, pero un  $\text{NMB}$  alrededor de  $21 \%$  para el invierno. Es probable que estos cambios estén relacionados a la meteorología de la región, que en invierno es seca y con vientos fuertes y cambiantes, además de sus cercanías con las sierras de Córdoba.

### 5.3.2 Evaluación del modelo WRF-Chem frente a medidas de calidad de aire

En esta sección los resultados de las simulaciones de WRF-Chem fueron comparados frente a dos puntos de observaciones: uno en la Ciudad de Buenos Aires (BA) y otro en la ciudad de Bahía Blanca (BB), para las variables CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y PM10. El hecho de que las comparaciones se realicen dentro del dominio padre (d01) es una consecuencia de la escasez de mediciones en Argentina. Por lo tanto, es importante remarcar que un análisis comprensivo de las diferencias (y las razones de estas diferencias) está fuera del alcance de esta tesis y serán objeto de futuros estudios. En cambio, el objetivo en esta sección es verificar que la configuración básica del WRF-Chem produzca concentraciones razonables para algunas de las especies químicas más importantes a nivel superficial.

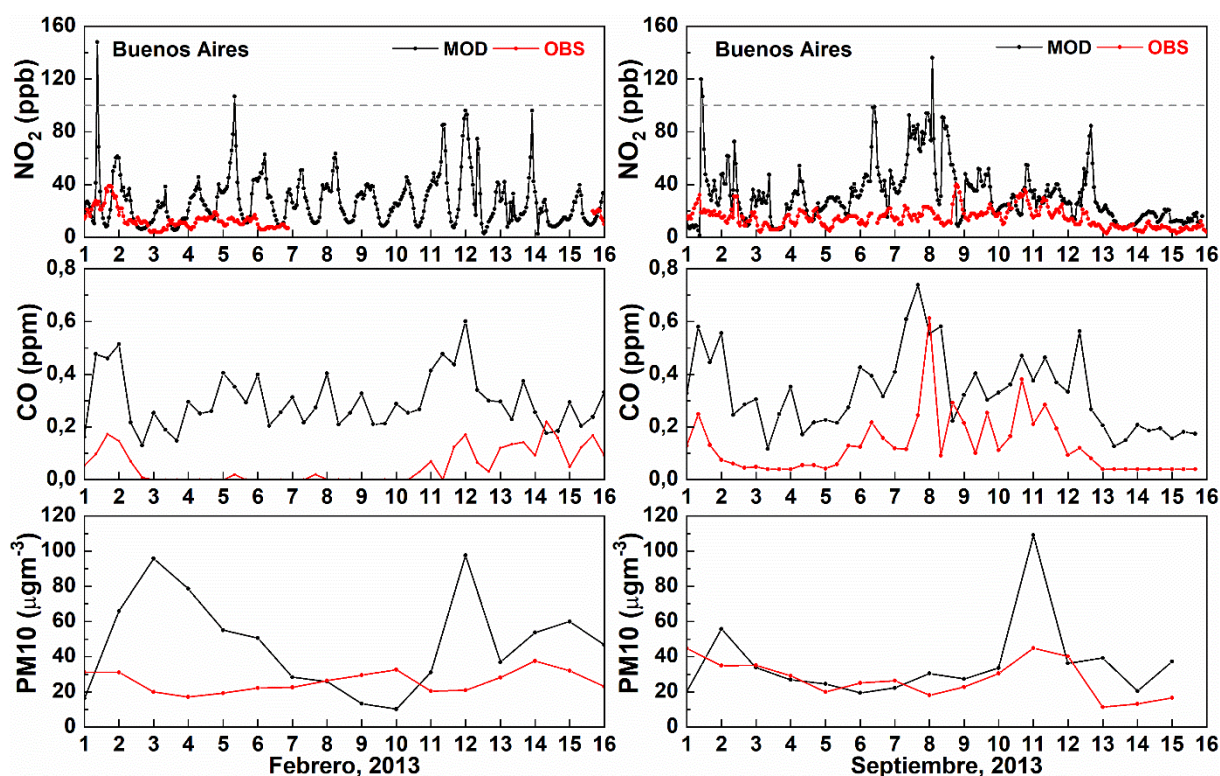
**Tabla 5.2** Tiempos de promediado para los principales contaminantes atmosféricos de acuerdo a las normativas provistas por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (US-EPA).

Contaminantes gaseosos	Normativa US-EPA	Tiempo promedio
CO	9 ppm	8 h
NO <sub>2</sub>	0.10 ppm/100 ppb	1 h
PM10	150 µg/m <sup>3</sup>	24 h
O <sub>3</sub>	0.070 ppm/70 ppb	8 h
SO <sub>2</sub>	0.075 ppm/75 ppb	1 h

Además de verificar si las concentraciones observadas y modeladas presentan valores dentro de los permitidos por los estándares internacionales US-EPA NAAQ (ver Tabla 5.2), se evaluó la tendencia y comportamiento de cada variable química frente a la estación de monitoreo según los parámetros estadísticos (ver Tabla 5.3).

Las variaciones de las especies medidas en las estaciones de Buenos Aires y Bahía Blanca, se muestra en la Figura 5.5 y Figura 5.6, respectivamente. El nivel de acuerdo encontrado entre los valores observados y modelados depende del período, la estación y la variable a analizar. Lamentablemente, en las bases de datos usadas no se informan los errores de medición de los equipos por lo que no es posible incluirlos en los gráficos. El NO<sub>2</sub> no muestra un buen acuerdo ya que el modelo sobreestima la mayor parte del tiempo (estación BA) o subestima (estación BB) las observaciones por un factor de entre 2 y 3 y de entre 5 y 7, con un sesgo medio en febrero de 15,82 ppb y -3,96 ppb, respectivamente para BA y BB (ver Tabla 5.3). Los picos diarios de las observaciones (en BA) o los valores modelados (en BB) empiezan a hacerse evidentes cuando los valores son modificados por los factores mencionados (no mostrado).

En este caso se hace además evidente que en la mayoría de los casos los tiempos de los valores diarios máximos no son bien reproducidos por el modelo.

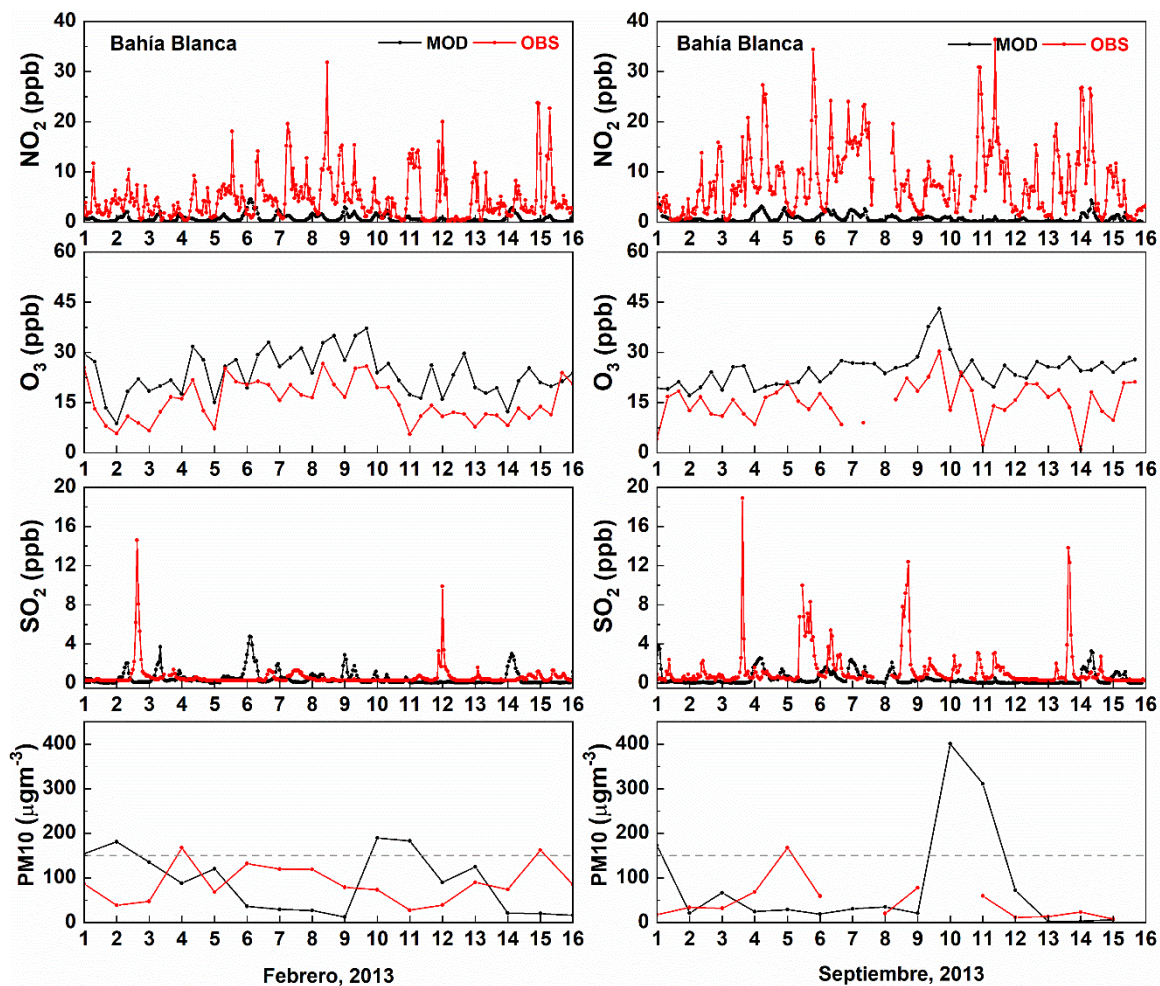


**Figura 5.5.** Variación horaria del material particulado (PM10) y las especies gaseosas ( $\text{NO}_2$  y CO) modeladas (MOD) y observadas (OBS) en la estación de calidad de aire La Boca (BA), para cada período. La línea punteada indica el valor máximo permitido por la US-EPA. Para CO y PM10 los límites quedan fuera de la escala.

De acuerdo a la Tabla 5.2, las concentraciones modeladas y observadas en BB están por debajo del valor estándar de  $\text{NO}_2$ , mientras que en BA los valores observados difieren de los valores modelados. Por un lado, las concentraciones observadas se encuentran por debajo del estándar de  $\text{NO}_2$ , por otro lado, las concentraciones modeladas presentan valores aislados en ambos períodos que superan el estándar. El parámetro RMSE muestra que los menores errores se encuentran en BB siendo de 5,97 ppb y 9,98 ppb para febrero y septiembre, respectivamente.

En cambio, el comportamiento general del  $\text{O}_3$  (sólo disponible en BB) está bien reproducido por el modelo, con concentraciones sobreestimadas en sólo 5-7 ppb (valores absolutos), lo que equivale a un 33 % de error relativo en promedio para febrero y septiembre. En este caso, los valores son inferiores a los permitidos por la US-EPA (ver Tabla 5.2) y se encontró la mejor correlación para el período de febrero ( $r = 0,70$ ), el cual refleja el buen desempeño del modelo para esta variable. En las concentraciones de  $\text{SO}_2$  (sólo disponibles en BB) se encontró una línea base muy cercana a cero tanto en las observaciones como en los cálculos. Sin embargo, un patrón irregular de picos aparece en ambos períodos, más frecuentemente en septiembre y con elevadas concentraciones en las observaciones. Los picos de las observaciones y el

modelo, con concentraciones superiores a 19 ppb y 5 ppb respectivamente, no coinciden ni en tiempo ni en magnitud, pero todos los valores están por debajo de los límites permitidos para este estándar. Se encontró que el modelo subestima en ambos períodos con un NMB de -22 % y -65 % para febrero y septiembre, respectivamente. Las concentraciones de CO (sólo disponibles para BA en febrero) son en general sobreestimadas por el modelo (MB = 0,25). Del 3 al 11 de febrero casi todas las observaciones son iguales a cero, que podría sugerir algún problema en la lectura del instrumento. Las observaciones muestran también varios picos (más regulares en febrero que en septiembre), de los cuales sólo algunos son reproducidos por el modelo. En todos los casos, las concentraciones están por debajo de 1 ppm (incluyendo los picos) y, por lo tanto, lejos de los valores máximos permitidos por la norma US-EPA. Por otro lado, en septiembre se reproduce bien el comportamiento general, aunque siguen persistiendo sobreestimaciones por parte del modelo en BA y subestimaciones en BB con un MB de 0,205 ppb y -0,007 ppb, respectivamente.



**Figura 5.6.** Variación horaria del material particulado (PM10) y las especies gaseosas (NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) modeladas (MOD) y observadas (OBS) en la estación de Bahía Blanca (BB) para cada período. La línea punteada indica el valor máximo permitido por la US-EPA.

Finalmente, los niveles de PM10 son razonablemente reproducidos por el modelo, aunque de acuerdo al promedio de las estaciones el modelo sobreestima en ambos períodos con un NMB = 21 % y 31 % para febrero y septiembre, respectivamente. Alrededor del 11 de septiembre el modelo muestra un pico en ambas estaciones (mucho mayor en la estación de BB alcanzando los 400  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), lo cual podría indicar aerosoles generados en un episodio de incendios y/o efectos de transporte de largo alcance (las estaciones están a una distancia de 600 km entre sí). Este pico sólo se encuentra en la estación de BB y desafortunadamente, no hay registro para estas horas, probablemente debido al proceso de filtrado de datos.

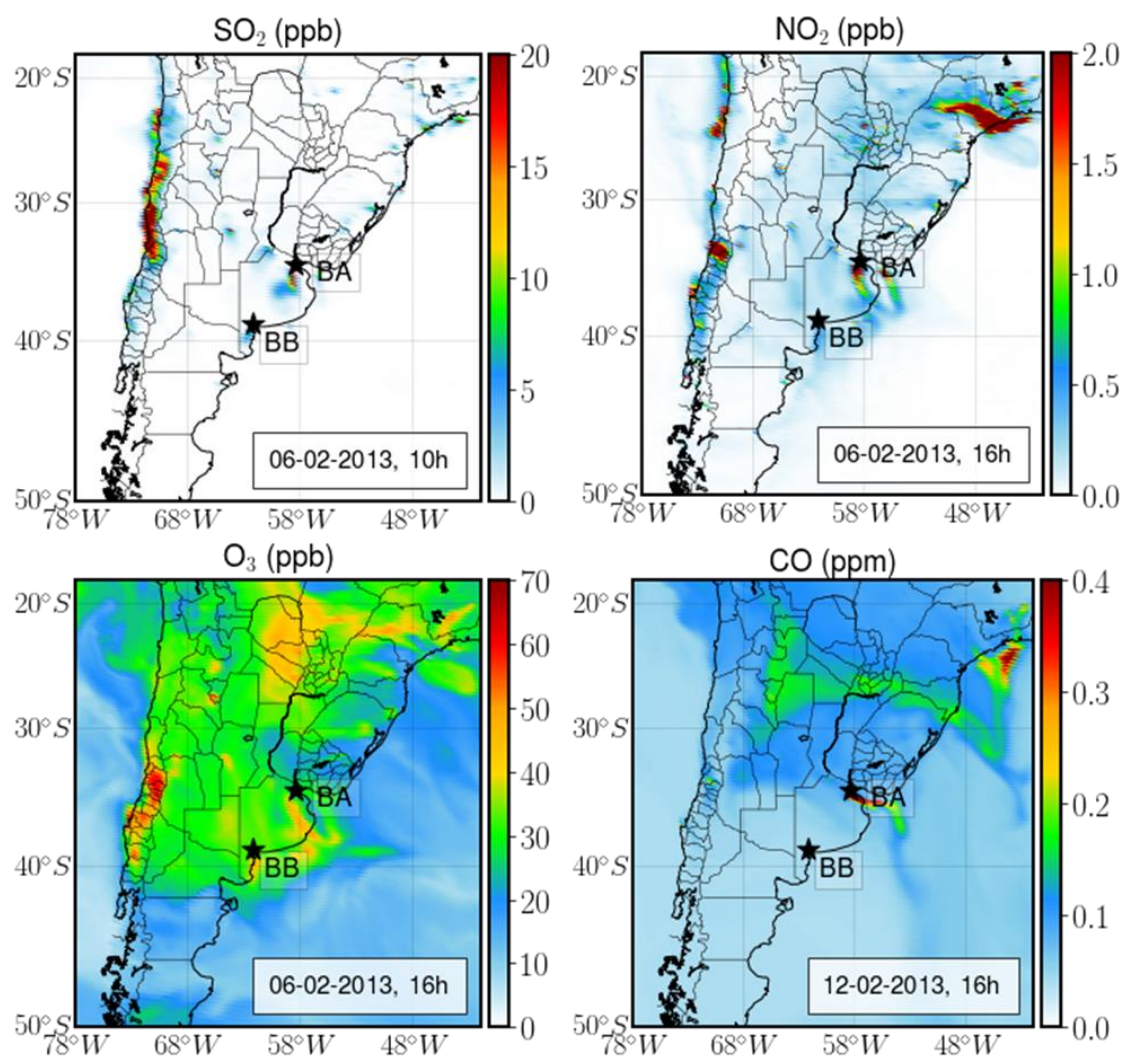
**Tabla 5.3** Coeficiente de Pearson ( $r$ ), sesgo medio (MB), sesgo medio normalizado (NMB) y error medio cuadrático (RMSE) para las variables químicas analizadas para febrero y septiembre de 2013 y localizadas en las estaciones de Buenos Aires (BA) y Bahía Blanca (BB).

		Febrero (verano)				Septiembre (invierno)			
		$r$	MB	NMB	RMSE	$r$	MB	NMB	RMSE
CO	BA	0,232	0,257	4,991	0,284	0,542	0,205	1,608	0,241
	BB	-	-	-	-	0,058	-0,007	-0,341	0,090
	<b>Prom</b>	<b>0,232</b>	<b>0,257</b>	<b>4,991</b>	<b>0,284</b>	<b>0,324</b>	<b>0,092</b>	<b>0,663</b>	<b>0,182</b>
NO <sub>2</sub>	BA	0,057	15,819	1,285	27,964	0,275	17,383	1,152	26,332
	BB	0,079	-3,959	-0,855	5,971	0,275	-7,483	-0,912	9,982
	<b>Prom</b>	<b>0,460</b>	<b>7,372</b>	<b>0,379</b>	<b>16,729</b>	<b>0,432</b>	<b>4,880</b>	<b>0,431</b>	<b>20,074</b>
PM10	BA	-0,395	21,469	0,812	35,733	0,444	8,243	0,299	21,094
	BB	-0,550	3,038	0,035	91,457	-0,005	35,402	0,321	95,638
	<b>Prom</b>	<b>-0,049</b>	<b>12,254</b>	<b>0,217</b>	<b>69,430</b>	<b>0,084</b>	<b>22,475</b>	<b>0,312</b>	<b>66,971</b>
O <sub>3</sub>	BB	0,703	7,662	0,499	9,031	0,407	9,384	0,609	10,975
SO <sub>2</sub>	BB	-0,103	-0,128	-0,220	1,340	-0,112	-0,857	-0,658	2,425

Además de resultados locales, con WRF-Chem se obtuvieron mapas regionales con la información de las especies químicas presentadas. Esto permite tener una mayor cobertura de información para estas especies. Como ejemplo, las Figura 5.7 y Figura 5.8, muestran las concentraciones de especies químicas gaseosas en ppb (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) y en ppm (CO) en toda la región de estudio (dominio 1) a una hora fija para los días 6 y 12 de febrero (Figura 5.7) y 6 y 12 de septiembre (Figura 5.8) de 2013. El mapa muestra para los distintos contaminantes los puntos de altas emisiones, las cuales pueden ser de origen tanto natural (incendios, salinas) como antropogénicos (grandes ciudades, polos industriales). Se presentan los días con concentraciones de especies químicas elevadas. Además, se encontraron valores modelados de CO relativamente bajos en comparación con los observados (Figura 5.5), esto puede estar relacionado a una subestimación por parte del modelo, debido que la mayor proporción de CO se obtiene de inventarios antropogénicos, y debería mejorar con el uso de inventarios locales como lo plantea López-Noreña et al., (2022).

Se evidencia además el efecto de la meteorología en la dispersión de los contaminantes ya que, por ejemplo, las áreas afectadas son mayores en invierno, donde predominan velocidades de viento mayores (ver por ejemplo la pluma de NO<sub>2</sub> para el 6 de septiembre). En

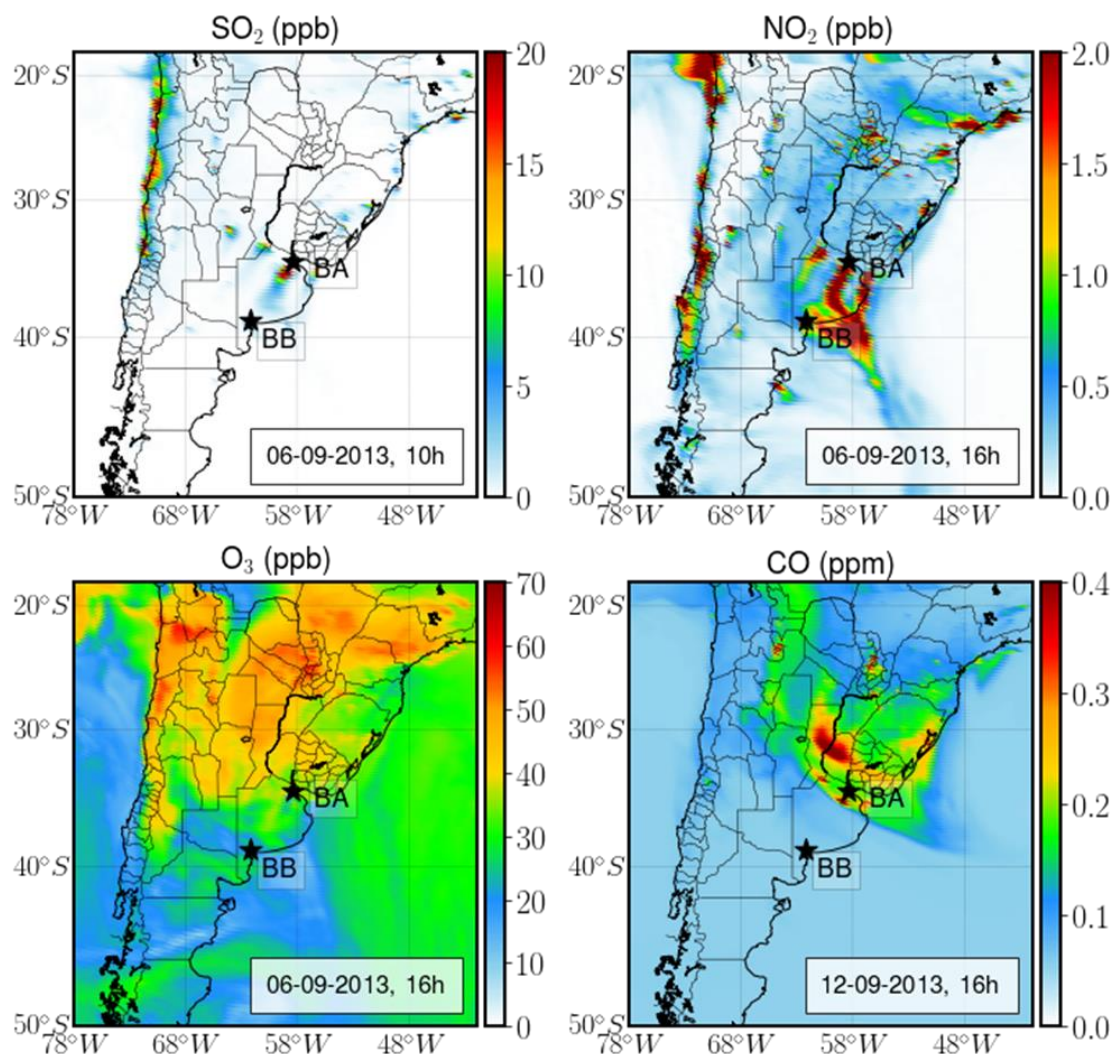
general se observa que, en el mes de septiembre, hay un ligero aumento en todas las especies, no sólo en concentración sino también en el área afectada. El aumento en la concentración de CO para el mes de septiembre se observa al centro y este del dominio (Buenos Aires y Córdoba), y puede estar relacionado con incendios presentados al Sur de Brasil (septiembre es la época de quema), que afectan las concentraciones hasta en un 30-40 % debido al transporte de largo alcance (Della Ceca et al., 2018).



**Figura 5.7.** Mapa de especies químicas gaseosas (CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) para días y horas seleccionadas de febrero de 2013 en el dominio padre (d01). Las estrellas negras corresponden a las estaciones de calidad de aire en Buenos Aires (BA) y Bahía Blanca (BB).

El aumento en otras especies en general puede estar relacionado al aporte de las emisiones antropogénicas locales combinados con las condiciones meteorológicas propias de cada región, como por ejemplo inversiones térmicas (que son típicas del invierno). El análisis detallado de la variación regional y temporal de cada contaminante está más allá del alcance de los objetivos de esta tesis. En cambio, se pretende demostrar el potencial de esta

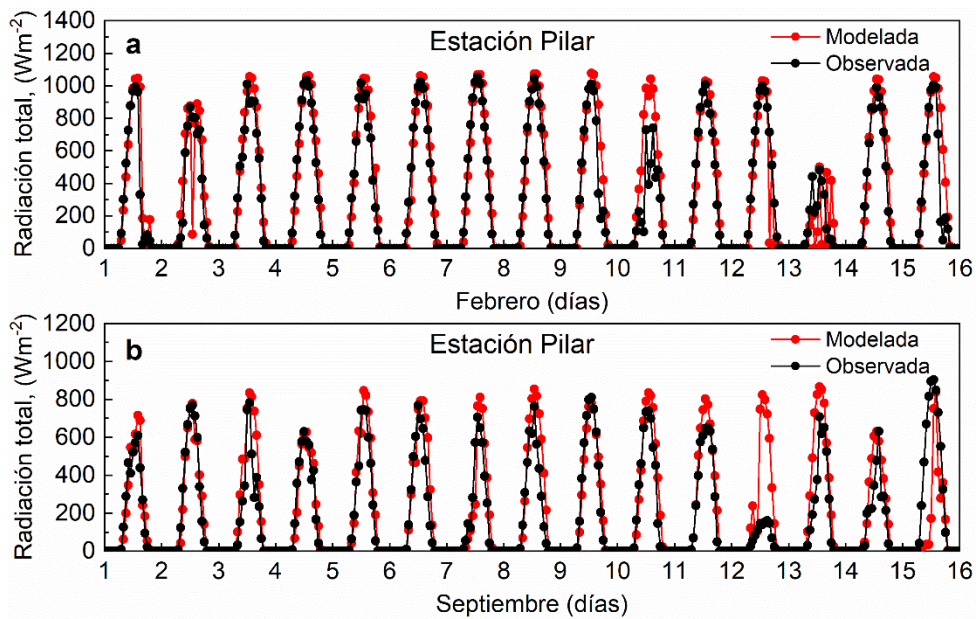
herramienta computacional para expandir el análisis del tema de interés, tanto por el aporte de información de numerosas variables como por la cobertura espacio-temporal que brinda.



**Figura 5.8.** Mapa de especies químicas gaseosas ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_3$ ) para días y horas seleccionadas de septiembre de 2013 en el d01. Las estrellas negras corresponden a las estaciones de calidad de aire en BA y BB.

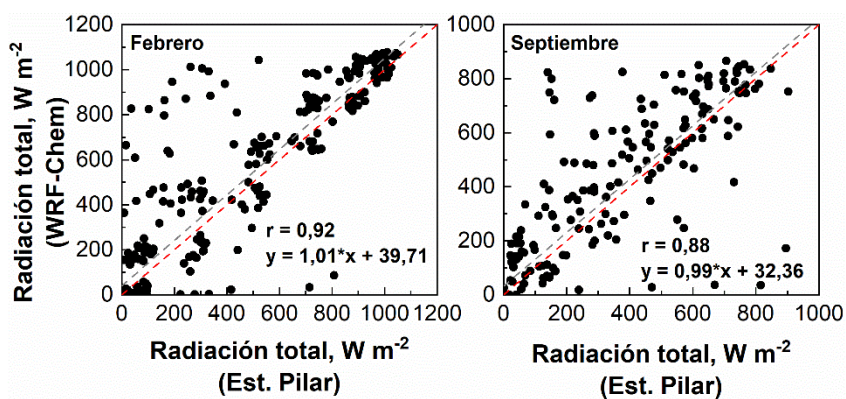
### 5.3.3 Evaluación del modelo WRF-Chem frente a medidas de irradiancia global total

En la Figura 5.9 se encuentra que la irradiancia modelada ( $I_{\text{MOD}}$ ) representa bien la tendencia y comportamiento de la irradiancia observada ( $I_{\text{OBS}}$ ) para la mayoría de los días. Para los días 13 de febrero y 14 de septiembre también se reproducen las atenuaciones debido a la presencia de nubes y/o aerosoles. Las mayores diferencias se encuentran en los días 10 de febrero y 12 de septiembre. Considerando las observaciones, en estos días el modelo falla en



**Figura 5.9.** Variación horaria de la irradiancia modelada y observada.

capturar la formación de nubes en períodos relativamente cortos de tiempo (un día). Específicamente, falla en predecir un día parcialmente nublado y un día completamente nublado y con alto paso óptico, respectivamente. La relación entre medidas y modelo (Figura 5.10) muestra un buen acuerdo, con un coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) de 0,92 y 0,88 para febrero y septiembre, respectivamente. Estos valores son consistentes con los encontrados por Wild (2005), Pan and Li (2011), y Dasari et al. (2019) que presentan valores de  $r$  de 0,6 a 0,98 de acuerdo a las condiciones de cielo nublado o despejado.



**Figura 5.10.** Correlación entre la irradiancia global total medida y modelada. Las observaciones corresponden a la estación meteorológica de Pilar, Córdoba.

En la Figura 5.10, se muestra como la mayoría de los datos se distribuyen alrededor de la bisectriz (línea roja punteada), lo cual se corrobora con los valores de ambas pendientes muy cercanos a 1. La línea gris punteada muestra el ajuste lineal, indicado por la ecuación incluida en los respectivos gráficos. Esta línea muestra ser prácticamente paralela a la bisectriz (línea



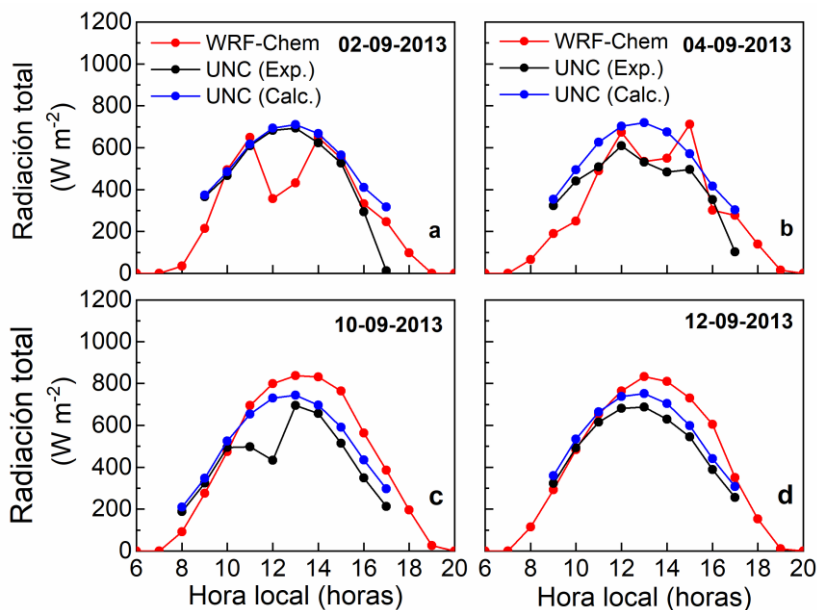
roja punteada), indicando el buen acuerdo tanto para valores altos como para valores bajos de radiación total. La posición de ambas líneas también muestra una pequeña pero sistemática sobrestimación del modelo respecto a las observaciones. De acuerdo a los parámetros estadísticos (ver Tabla 5.4), se encontró un sesgo promedio normalizado (NMB) de 10 % y 7 % y un sesgo medio (MB) de  $63,5 \text{ Wm}^{-2}$  y  $12,5 \text{ Wm}^{-2}$  para febrero y septiembre, respectivamente. Esto sugiere el buen acuerdo del modelo frente a la irradiancia para ambos períodos, a pesar de las sobreestimaciones presentadas.

**Tabla 5.4** Parámetros estadísticos  $r$  de Pearson, sesgo medio (MB), sesgo medio normalizado (NMB) y error medio cuadrático (RMSE) de la relación observado/modelado en las estaciones de Pilar y UNC, para la variable de radiación total para febrero/septiembre de 2013 (en la UNC sólo se dispone de valores para septiembre).

	$r$	MB	NMB	RMSE
<b>Estación Pilar</b>	0,92/0,81	63,5/12,55	0,1/0,07	164,21/171,45
<b>UNC – Exp</b>	0,72	-36,96	0,12	158,15
<b>UNC – Calc</b>	0,81	-116,01	-0,04	127,37

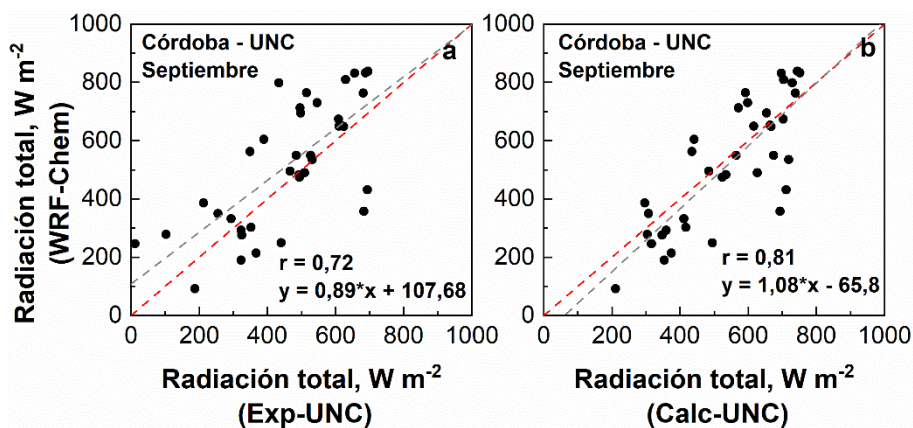
El otro punto de mediciones de irradiancia está localizado en la Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional de Córdoba ( $31,43^\circ \text{ S}$ ;  $64,18^\circ \text{ O Córdoba}$ ). Las mediciones son llevadas a cabo por el grupo de calidad de aire y radiación, y se realizan en períodos diurnos y con frecuencia de tiempo variable. Como ejemplo, en la Figura 5.11, se muestra la variación horaria para el 2, 4, 10 y 12 de septiembre de 2013 (en febrero de 2013, no se realizaron medidas de irradiancia total). El día 2 muestra un buen acuerdo para las horas con mediciones, excepto al mediodía donde el modelo predice la presencia de nubes que no se observan en las mediciones. La parametrización (UNC-Calc) de Kasten y Czeplak (1980) (ver sección 2.4.1) fue desarrollada para el cálculo en condiciones de cielo despejado, por lo que su coincidencia con las medidas también avala la ausencia de nubes. En el día 4 de septiembre el WRF-Chem predice exitosamente la presencia de nubes al mediodía con la consecuente atenuación en la radiación. La asignación de esta atenuación a la presencia de nubes (y no a otras causas como por ejemplo aerosoles) se deduce por la magnitud de la misma y el corto lapso de tiempo modificado. Para los días 10 y 12 de septiembre de 2013 el modelo presenta un muy buen acuerdo durante la mañana, pero sobreestimaciones a partir del mediodía, tanto frente a las mediciones experimentales como frente a la parametrización de Kasten y Czeplak. Dada la magnitud de las diferencias (10-20%), estas pueden estar relacionadas a múltiples causas. Una de ellas puede ser el error introducido por el aumento en la carga de aerosoles como consecuencia de los incendios desarrollados en las sierras de Córdoba en este período (con un pico entre el 9 y el 12 de septiembre). Si bien el WRF-Chem considera estos eventos a través del inventario FINN, los parámetros considerados (tasa de emisión, uso de la tierra, superficie quemada, velocidad y dirección de viento, dispersión de los contaminantes, etc.) pueden diferir de la realidad, generando estas diferencias. Otra causa, aunque menos específica, puede ser el cambio en las propiedades ópticas de la atmósfera, lo que afecta la radiación. La falta de simetría en la curva de irradiancia de estos dos días muestra que las propiedades

ópticas de la atmósfera no fueron constantes a lo largo de las horas del día (cualquiera sea su causa).



**Figura 5.11.** Variación horaria de la irradiancia global total (300 a 3000 nm) medida (UNC Exp), modelada con WRF-Chem y parametrizada (UNC Calc) para distintos días de septiembre de 2013.

Finalmente, las incertezas propias de las observaciones y de las distintas instancias de cálculo dentro del WRF-Chem también pueden contribuir a esas diferencias, aunque difícilmente sean las causas únicas de las mismas. La Figura 5.12 muestra la correlación entre la irradiancia global total modelada (WRF-Chem) y la observada (UNC-Exp) o parametrizada (UNC-Calc) para los cuatro días de septiembre con medidas experimentales (Figura 5.11), las cuales muestran un  $r$  de 0,72 y 0,81, respectivamente. Esto refleja una buena correlación, a pesar de obtener relativamente pocos datos. La Tabla 5.4, muestra que en este caso el modelo en promedio



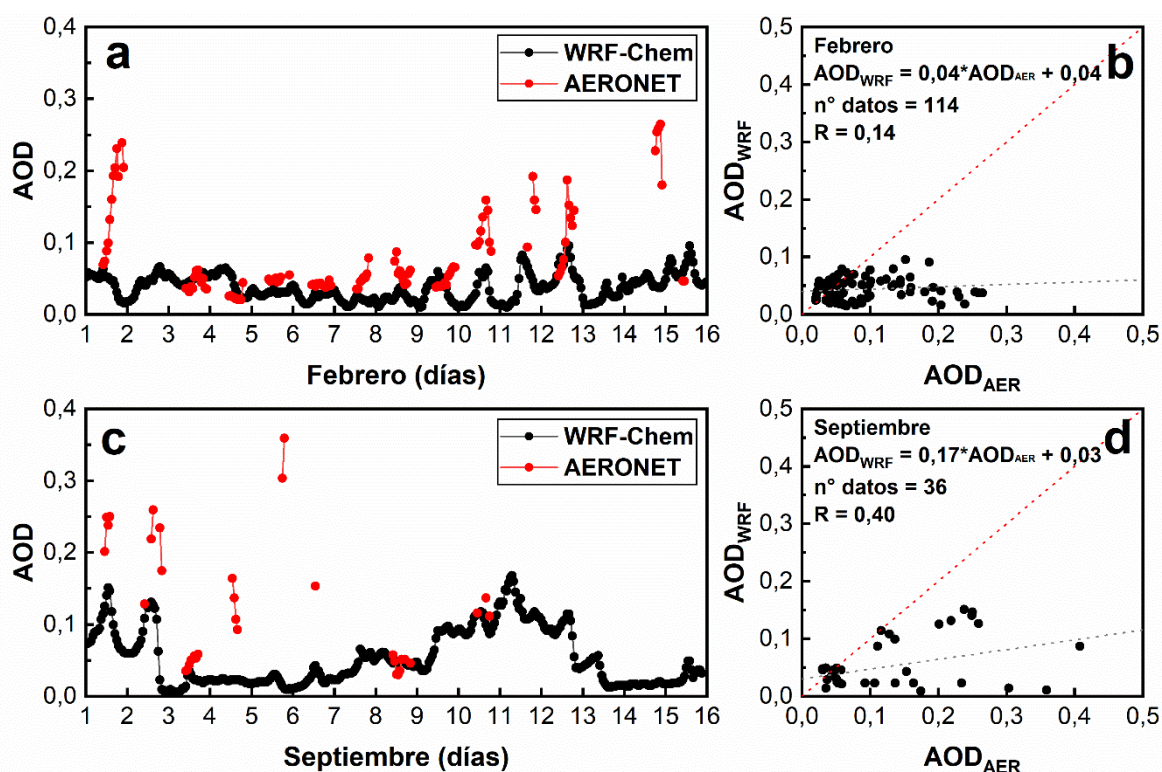
**Figura 5.12.** Correlación entre la irradiancia global total (300 – 3000 nm) modelada (WRF-Chem) y la observada (a) o parametrizada (b) obtenidas en la UNC.

subestima las observaciones con un MB de  $36,96 \text{ Wm}^{-2}$  y  $116,01 \text{ Wm}^{-2}$  y presenta un sesgo medio normalizado de 12% y 4% frente a las observaciones experimentales y calculadas con la parametrización, respectivamente, lo que refleja un buen desempeño del WRF-Chem en el cálculo de la irradiancia global total.

El buen acuerdo de los resultados de irradiancia, está relacionado, entre otras cosas, al uso del dominio con mayor resolución (3 km). Esto demuestra la importancia de usar grillas con mayor definición para mejorar el acuerdo frente a mediciones experimentales.

### 5.3.4 Evaluación del modelo WRF-Chem frente la red AERONET

En esta sección se presentan los resultados de la comparación del modelo WRF-Chem frente a medidas locales de paso óptico de aerosoles a 550 nm para los períodos simulados. Se usa el dominio padre (d01, resolución de 27 km) para realizar la evaluación local con la información provista por la red de monitoreo terrestre AERONET estación CEILAP-BA ( $34,55^\circ \text{ S}$ ,  $58,50^\circ \text{ O}$ ). Las comparaciones no se realizaron en el dominio con mayor resolución (d03, 3 km), debido a la falta de información terrestre por parte de AERONET. En esta sección, luego de la comparación punto a punto se analiza el comportamiento y tendencia general del AOD a 550 nm.



**Figura 5.13.** a) y c) Variación horaria del AOD a 550 nm modelado ( $\text{AOD}_{\text{WRF}}$ ) y medido por AERONET ( $\text{AOD}_{\text{AER}}$ ). En b) y d) se muestran las correlaciones medida-modelo para cada período.

En la Figura 5.13 a y c, se muestra la variación horaria para febrero y septiembre de la variable AOD de acuerdo a la disponibilidad de datos de AERONET ( $AOD_{AER}$ ). Estos resultados se compararon frente al AOD modelado con WRF-Chem ( $AOD_{WRF}$ ) y se encontró que en ambos períodos el modelo arroja buenos resultados a valores bajos de AOD, como se observa los días 3-6, 9 y 12 de febrero, y los días 3, 8 y 10 de septiembre. En varias ocasiones el WRF-Chem simula correctamente los horarios de los picos diarios (10-12 de febrero y 1-2 de septiembre) pero con la mitad del valor observado para  $AOD_{AER}$ . Esto es debido al uso de inventarios de emisiones antropogénicas globales, que no incluyen las características locales como el aporte del flujo vehicular, emisiones industriales, emisiones fugitivas y erodibilidad (Cremades et al., 2017), entre otros factores, al material particulado, por lo que se obtienen resultados más bajos que los observados por AERONET.

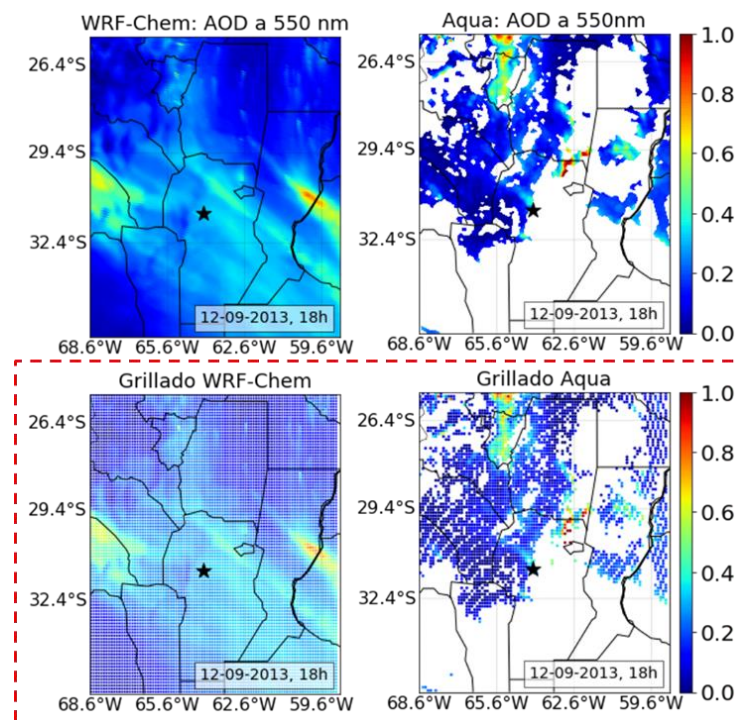
En la Figura 5.13 c y d se muestra una baja correlación en ambos períodos, presentando valores de  $r$  de 0,14 y 0,40 para febrero y septiembre, respectivamente. Aquí se observan dos efectos. El primero es la tendencia del WRF-Chem a subestimar los valores de  $AOD_{AER}$  (los valores se ubican debajo de la bisectriz, línea punteada roja) y el segundo es que los mejores acuerdos para ambos períodos se presentan a bajos valores de AOD. En la Tabla 5.5, se muestra un sesgo medio (MB) negativo que indica subestimaciones por parte del modelo, un sesgo medio normalizado (NMB) aproximado de un 50 % en ambos períodos y un RMSE mayor para el período de septiembre. En general, se encuentra una mejor relación del AOD observado y modelado ( $AOD_{AER}/AOD_{WRF}$ ) para el período de septiembre de 2013, con un  $r = 0,4$ . Sin embargo, en septiembre se encuentran los mayores errores con un  $RMSE = 0,12$ . Esto puede estar relacionado a la baja cantidad de datos recolectados y al aumento en la carga de aerosoles (Della Ceca et al., 2018), no reproducidos por el modelo. Por el contrario, el período de febrero presenta el menor error con un  $RMSE = 0,07$ . Además de tener una mayor cantidad de información experimental disponible, este mes es característico por una baja concentración de aerosoles. Posiblemente, esta diferencia entre ambos períodos genera un menor RMSE en el mes de febrero.

**Tabla 5.5** Parámetros estadísticos para la relación  $AOD_{WRF}$  y  $AOD_{AER}$ , para cada período simulado.

	$r$	MB	NMB	RMSE
<b>Febrero</b>	0,14	-0,04	-49 %	0,07
<b>Septiembre</b>	0,40	-0,07	-56 %	0,12

### 5.3.5 Evaluación del modelo WRF-Chem frente a mediciones satelitales de AOD a 550 nm

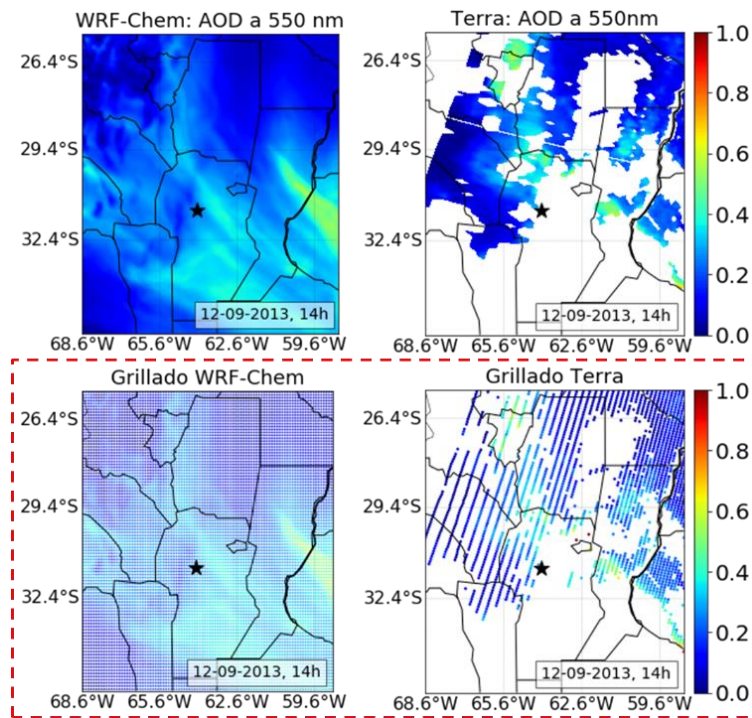
Además de la evaluación local del AOD, se realizó una evaluación regional del AOD a 550 nm frente al producto de los instrumentos MODIS a bordo de los satélites Aqua y Terra. Esta información permite hacer una relación punto a punto de acuerdo a la región simulada por el modelo. En la Figura 5.14 y Figura 5.15, se muestra el dominio evaluado (d02, con resolución de 9 km).



**Figura 5.14.** Mapa de AOD a 550 nm obtenida con WRF-Chem y con MODIS-Aqua para el dominio 2. En el recuadro punteado se observa el grillado realizado para septiembre.

Para esta comparación no es necesario llevar a cabo una colocación espacio-temporal de la información, debido a que el modelo arroja los resultados en una grilla de puntos latitud-longitud. Sin embargo, sí es necesario construir una grilla que permita la relación de los puntos más cercanos, es decir donde coincidan los datos del modelo y de MODIS (ej: el recuadro punteado rojo en la Figura 5.14 y Figura 5.15). Las áreas sin datos para las capturas con Aqua y Terra corresponden a zonas no cubiertas por el paso del satélite a esa hora o al filtrado por nubes que afectan la medida de AOD. Al igual que en la sección anterior, al comparar punto a punto se encontró que el modelo presenta buenos resultados cuando el AOD observado es bajo, pero subestima cuando el AOD es alto. Resultados similares se obtienen para el período de febrero (no mostrado), este período tiene mayor filtrado de datos debido a la presencia de nubes.

En la Figura 5.16 se muestra la relación directa, punto a punto en todo el dominio 2, del  $AOD_{WRF}$  frente al AOD obtenido del algoritmo MAIAC para los satélites Aqua y Terra ( $AOD_{Aqua}$  y  $AOD_{Terra}$ ). Los coeficientes de correlación encontrados varían desde 0,27 hasta 0,78 de acuerdo a la hora, día y período analizado. El menor coeficiente de correlación corresponde al mes de febrero y se relaciona al aumento en las precipitaciones que afecta los datos de AOD simulados (Crippa et al., 2017; Kant et al., 2021).

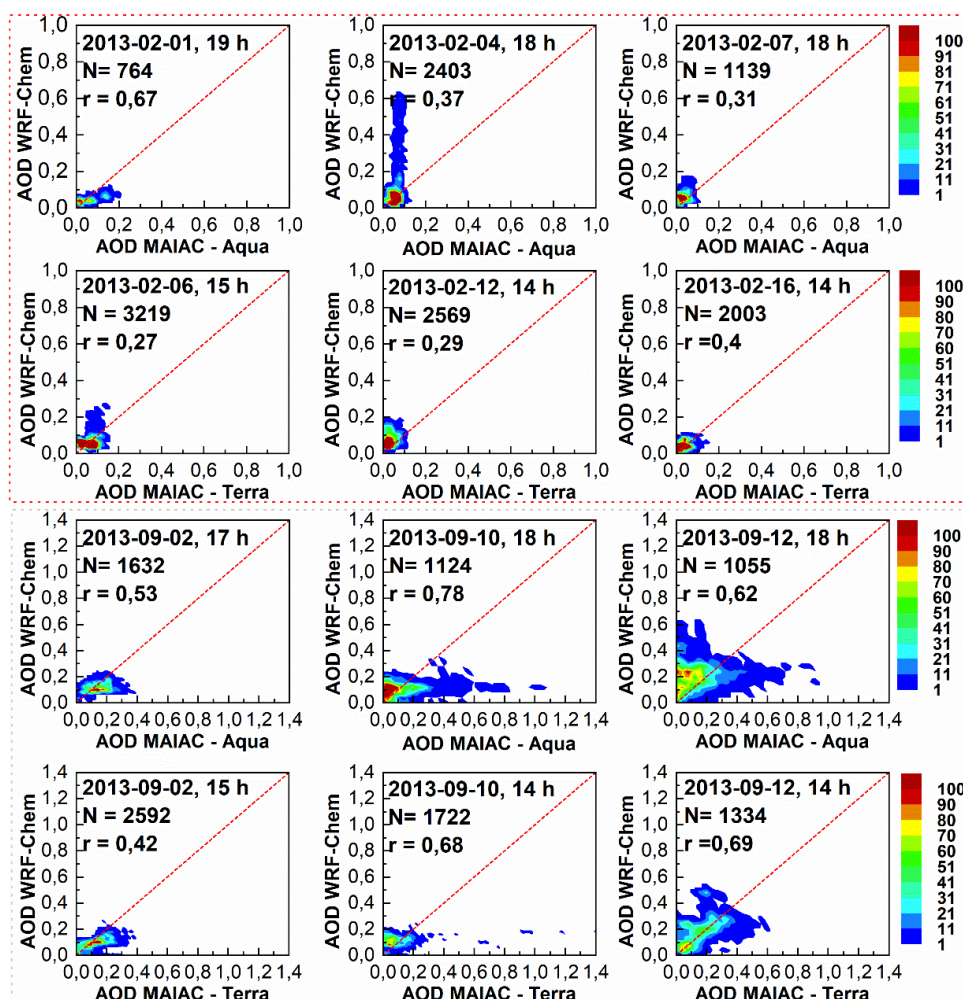


**Figura 5.15.** Mapa para la variable AOD a 550 nm obtenida con WRF-Chem y con MODIS-Terra para el dominio 2. En el recuadro punteado se observa el grillado realizado para septiembre.

El período de septiembre presenta un  $r$  de 0,63, lo que indica un acuerdo razonable para los días analizados. Coeficientes de correlación similares (0,473 - 0,685) fueron encontrados por Ukhov et al., (2020). Sin embargo, nuestros resultados para el período de verano presentaron menores valores a los reportados en el trabajo mencionado, lo que probablemente esté relacionado a las diferencias en la localización y en las condiciones meteorológicas propias del estudio llevado a cabo en Oriente Medio.

En la Tabla 5.6, se presentan los parámetros estadísticos para la relación del  $AOD_{WRF}$  frente al  $AOD_{Aqua}$  y al  $AOD_{Terra}$ . Se encontró que el AOD modelado tiende a ser menor al observado en septiembre con un NMB entre 1% y 18 %, mientras que es mayor en el período de febrero con un NMB entre un 38 % y 51 %. Estas sobreestimaciones, pueden estar relacionadas a los errores introducidos por la presencia de nubes y aerosoles en la región de estudio (Ma et al., 2021). Estos resultados son además consistentes con el trabajo de Lanzaco et al. (2016) que encuentra sobreestimaciones del AOD obtenido con AERONET (CEILAP-BA) frente al AOD obtenido de MODIS para los satélites Aqua y Terra, usando los algoritmos Deep Blue y Dark

Target. Al igual que en el trabajo mencionado, en la Tabla 5.6 también se encontró un error más bajo usando la comparación con el satélite Terra para ambos períodos.



**Figura 5.16.** Gráficos de dispersión punto a punto de la variable  $AOD_{WRF}$  y  $AOD_{MAIAC}$ , para para horas y días seleccionados dentro de los períodos analizados. La línea roja indica la relación 1:1.

**Tabla 5.6** Parámetros estadísticos de cada período analizado para la correlación de  $AOD_{WRF}$  frente a  $AOD_{Aqua}$  y  $AOD_{Terra}$ . Coeficiente de Pearson ( $r$ ), error de sesgo medio (MB), sesgo normalizado (NMB) y error medio cuadrático (RMSE).

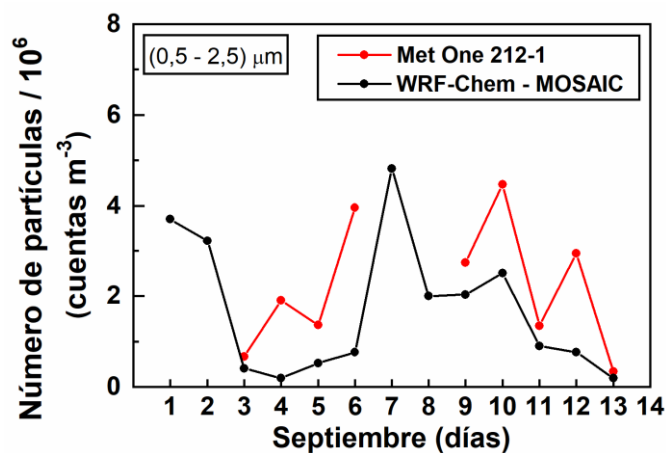
		$r$	MB	NMB	RMSE
<b>Febrero</b>	$AOD_{Aqua}$	0,272	0,031	0,514	0,099
	$AOD_{Terra}$	0,281	0,019	0,386	0,040
<b>Septiembre</b>	$AOD_{Aqua}$	0,636	-0,020	-0,181	0,045
	$AOD_{Terra}$	0,634	-0,0014	-0,0139	0,032

Estos resultados sugieren que para determinar la variable AOD usando el modelo WRF-Chem es importante utilizar bases de datos locales que mejoren la calidad de los datos iniciales (ej:

LULC y erodibilidad), utilizar una alta resolución espacial y mejorar la caracterización de los aerosoles y sus propiedades ópticas en la región de estudio.

### 5.3.6 Evaluación del modelo WRF-Chem frente a mediciones de número de partículas

En esta sección se presenta la comparación de los resultados del material particulado (MP), expresado en número de partículas en el intervalo 0,5-2,5  $\mu\text{m}$  obtenidos con WRF-Chem ( $\text{NP}_{\text{MOD}}$ ) frente a las mediciones ( $\text{NP}_{\text{OBS}}$ ) tomadas con el equipo contador de partículas MetOne Profiler 212-1 (Ver sección 5.2.6) y de acuerdo al tratamiento de datos presentado en la sección 3.2.1. Los resultados están limitados por la información experimental (9 días del mes de septiembre de 2013), que coincide con el período simulado, y con un gran episodio de incendios ocurridos a 100 km del sitio de medida desde el 6 al 12 de septiembre). En la Figura 5.17, se presenta la variación de los promedios diarios del  $\text{NP}_{\text{OBS}}$  y del  $\text{NP}_{\text{MOD}}$  donde se observa que el modelo reproduce razonablemente bien el comportamiento y la tendencia de los resultados del  $\text{NP}_{\text{OBS}}$ . La relación  $\text{NP}_{\text{OBS}}/\text{NP}_{\text{MOD}}$  muestra el mejor acuerdo para los días 3, 11 y 13, un acuerdo razonable para los días 5 y 9, y diferencias importantes para los días 4, 6, 10 y



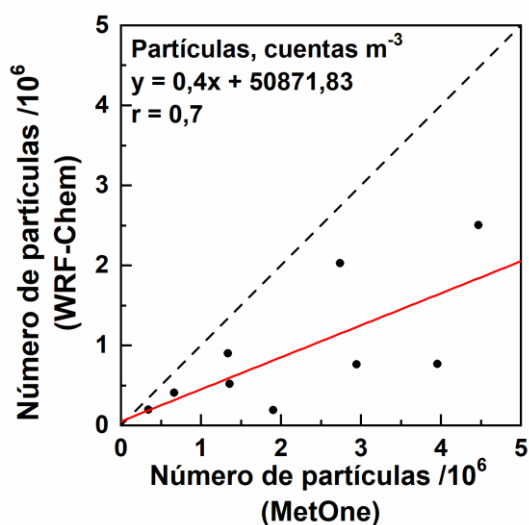
**Figura 5.17.** Variación del promedio diario del número de partículas (cuentas  $\text{m}^{-3}$ ) para  $\text{NP}_{\text{OBS}}$  (línea roja) y  $\text{NP}_{\text{MOD}}$  (línea negra) en septiembre de 2013.

12 de septiembre. En mayor o menor grado, para todos los días el modelo subestima los valores medidos, pero al igual que en las secciones anteriores, se observa que el mejor acuerdo es cuando la carga de aerosoles es baja. Los valores relativamente altos que predice el modelo para los días 1 y 2 son muy probablemente un efecto del *spin up* (estabilización del cálculo), por lo que no se considerarán en el análisis. Dada la alternancia del acuerdo a lo largo de los días, se puede considerar que no hay errores sistemáticos en el modelo, sino que los mayores desacuerdos se deben a diferencias en algunas variables modeladas con escalas de tiempo menores a un día, ya que, en definitiva, se logra reproducir la tendencia general. Al igual que en el análisis regional, entre estas variables se pueden mencionar la tasa de emisión (de incendios, la cual depende del uso del suelo) y la velocidad y dirección del viento, las cuales



son responsables del transporte de las partículas emitidas. Estas dos últimas variables pueden ser las responsables de que el valor observado para el día 6 recién se alcance en el modelo en el día 7. En este mismo sentido, los picos observados los días 10 (pico del incendio) y 12 son esbozados por el modelo, pero no con la magnitud correcta.

En el trabajo de Achad et al., (2013) se demostró que un 30% de los aerosoles que afectan el sitio de medición tiene origen rural, mientras que el 70% restante es de origen urbano. Si a esto se le suma que septiembre es uno de los meses con mayores velocidades de viento en el año (Olcese et al., 2014) y la falta de inventarios locales de emisión (sólo hay disponibles inventarios globales), se concluye que la variación diaria del número de partículas representa



**Figura 5.18.** Relación entre los promedios diarios de  $NP_{MOD}$  y  $NP_{OBS}$  en cuentas  $m^{-3}$ .

un escenario realmente complejo, que no necesariamente puede explicarse a partir de una única fuente o unas pocas variables. Finalmente, no debe ignorarse como una fuente más de incerteza (aunque se estima que sea la menor de todas), la aproximación utilizada para derivar el límite de  $2,5 \mu m$  a partir de los valores experimentales del número partículas en el rango de  $2$  y  $3 \mu m$ . Sin embargo, aún considerando todas las incertezas e ignorando el *spin up* (días 1 y 2), es evidente que el modelo, usando el mecanismo MOSAIC, captura el efecto de los incendios dentro de la variación del número de partículas.

La Figura 5.18 muestra la relación entre  $NP_{MOD}$  y  $NP_{OBS}$ , presentando un MB de  $-8,81 \times 10^5$ , que refleja la subestimación por parte del modelo, una correlación ( $r$ ) de 0,7 que muestra un ajuste razonable, un NMB de 58 % y un RMSE de  $1,61 \times 10^6$  cuentas  $m^{-3}$  que representa las diferencias para los valores más elevados de material particulado.

En vista de las incertezas analizadas, para una mejor evaluación del desempeño del modelo se sugiere hacer simulaciones para diferentes períodos de tiempo, con diferentes características meteorológicas y, en especial, contar con mayor disponibilidad de observaciones.

## 5.4 Conclusiones parciales

Para la evaluación local del modelo WRF-Chem se tomaron los resultados de estaciones de monitoreo en superficie para variables meteorológicas, químicas, de irradiancia, paso óptico de aerosoles y número de partículas de aerosoles. La evaluación meteorológica reproduce de forma realista el comportamiento de las observaciones superficiales de temperatura, humedad relativa y velocidad del viento en los puntos evaluados. Las diferencias entre simulaciones y observaciones, cuantificadas a través de los parámetros estadísticos (ver Tabla 5.1), están dentro de rangos razonables y principalmente relacionadas con las escalas de tiempo, la resolución de la cuadrícula (la comparación se hizo en el dominio padre, 27 km de resolución) y la representación inexacta de los parámetros estáticos de la región, como la topografía. La evaluación química arrojó un resultado razonable, a pesar de usar el dominio de menor resolución (27 km) para la comparación directa en puntos específicos de la grilla. La evaluación de las especies químicas estudiadas ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_3$ ) y el material particulado (PM10), presentaron tendencias y comportamientos razonables, con una mejor correlación para el  $\text{O}_3$  en febrero y el  $\text{CO}$  en septiembre respectivamente de 0,70 y 0,54. Para estas especies se encontraron sobreestimaciones en BA y subestimaciones en BB, debido principalmente a la incapacidad del modelo de simular los picos máximos diarios. Las concentraciones de  $\text{NO}_2$  presentan diferencias importantes (y contrarias) en ambas estaciones y para ambos períodos, lo que amerita un estudio más detallado para determinar las causas. En la evaluación del material particulado (PM10) se encontraron resultados razonables, pero con sobreestimaciones en ambos períodos por parte del modelo. Usando el modelo WRF-Chem se logran construir mapas regionales de las especies químicas analizadas, donde se consigue mostrar los lugares con mayores concentraciones. La evaluación de la irradiancia global total (300 a 3000 nm) se realizó en el dominio de mayor resolución (3 km), lo cual permitió un mejor desempeño del modelo frente a los puntos analizados, alcanzando coeficiente de correlación de hasta 0,92, lo que sugiere una buena representación para días despejados. En los resultados del sitio de medida, en la UNC, afectados por la presencia de nubes y aerosoles, se obtiene un  $r$  de 0,72. En la evaluación del paso óptico de aerosoles ( $\text{AOD}_{550}$ ) a nivel local los resultados presentan un alto error por parte del modelo, debido principalmente a la resolución usada y a la rápida variación espacio-temporal de los mismos. Sin embargo, los resultados presentan una tendencia adecuada con valores mínimos muy cercanos a los obtenidos por el fotómetro de AERONET y subestimando los valores máximos. En la evaluación del material particulado modelado, expresado en número de partículas, se encuentra el mismo comportamiento que los resultados observados de AOD, donde se presenta una buena representación para las concentraciones bajas, mientras que el modelo no reproduce los picos máximos. Aún así, en general para el período de tiempo evaluado, se encontró una buena correlación de 0,70.

Por otro lado, para la evaluación regional se utilizaron los resultados de AOD a 550 nm del instrumento MODIS (resolución de 1 km usando el algoritmo MAIAC), los cuales fueron comparados con los resultados modelados (resolución espacial de 9 km, d02). Aquí se

obtuvieron resultados razonables de acuerdo a la comparación espacial realizada, con coeficientes de correlación en el rango de 0,27 a 0,78. Esta correlación podría mejorarse usando una mayor resolución de grilla por parte del modelo. El modelo en la evaluación regional tiende a sobreestimar los valores altos de AOD a 550 nm.

En resumen, el desempeño del modelo respecto de diferentes variables relacionadas a los aerosoles (AOD local y regional y NP) es mejor cuando la carga de aerosoles es baja. Las comparaciones de las diferentes variables se realizaron frente a medidas experimentales (o parametrizaciones) independientes y de diversa índole. Por esto, con los análisis realizados se logra la evaluación local y regional del desempeño de los principales módulos y variables involucrados, en diferente grado, en el cálculo de coeficientes de fotodisociación. Esto permite concluir que el modelo, en general, presenta patrones espacio-temporales confiables y razonables para las variables de meteorología y químicas estudiadas, con una buena correlación, en especial, para las evaluaciones realizadas con el dominio de mayor resolución (3 km, d03). Si bien no todas las comparaciones arrojan resultados o parámetros estadísticos óptimos, se considera que los resultados del modelo son suficientemente realistas por lo que no llevarán a grandes errores en el cálculo de los coeficientes de disociación, principal objetivo de este trabajo.

## 5.5 Bibliografía

- Achad, M., López, M.L., Palancar, G.G., 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. *J. Aerosol Sci.* 64, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.05.008>
- Alonso, M.F., Longo, K.M., Freitas, S.R., Mello da Fonseca, R., Marécal, V., Pirre, M., Klenner, L.G., 2010. An urban emissions inventory for South America and its application in numerical modeling of atmospheric chemical composition at local and regional scales. *Atmos. Environ.* 44, 5072–5083. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.013>
- Archer-Nicholls, S., Lowe, D., Darbyshire, E., Morgan, W.T., Bela, M.M., Pereira, G., Trembath, J., Kaiser, J.W., Longo, K.M., Freitas, S.R., Coe, H., McFiggans, G., 2015. Characterising Brazilian biomass burning emissions using WRF-Chem with MOSAIC sectional aerosol. *Geosci. Model Dev.* 8, 549–577. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-549-2015>
- Ashrit, R., Mohandas, S., 2010. Mesoscale model forecast verification during monsoon 2008. *J. Earth Syst. Sci.* 119, 417–446.
- Ballesteros-González, K., Sullivan, A.P., Morales-Betancourt, R., 2020. Estimating the air quality and health impacts of biomass burning in northern South America using a chemical transport model. *Sci. Total Environ.* 739, 139755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139755>
- Brunner, D., Savage, N., Jorba, O., Eder, B., Giordano, L., Badia, A., Balzarini, A., Baró, R., Bianconi, R., Chemel, C., Curci, G., Forkel, R., Jiménez-Guerrero, P., Hirtl, M., Hodzic, A., Honzak, L., Im, U., Knote, C., Makar, P., Manders-Groot, A., van Meijgaard, E., Neal, L.,

- Pérez, J.L., Pirovano, G., San Jose, R., Schröder, W., Sokhi, R.S., Syrakov, D., Torian, A., Tuccella, P., Werhahn, J., Wolke, R., Yahya, K., Zabkar, R., Zhang, Y., Hogrefe, C., Galmarini, S., 2015. Comparative analysis of meteorological performance of coupled chemistry-meteorology models in the context of AQMEII phase 2. *Atmos. Environ.* 115, 470–498. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.032>
- Cheng, W.Y.Y., Steenburgh, W.J., 2005. Evaluation of surface sensible weather forecasts by the WRF and the Eta Models over the western United States. *Weather Forecast.* 20, 812–821. <https://doi.org/10.1175/WAF885.1>
- Cremades, P.G., Fernández, R.P., Allende, D.G., Mulena, G.C., Puliafito, S.E., 2017. High resolution satellite derived erodibility factors for WRF/Chem windblown dust simulations in Argentina. *Atmosfera* 30, 11–25. <https://doi.org/10.20937/ATM.2017.30.01.02>
- Crippa, P., Sullivan, R.C., Thota, A., Pryor, S.C., 2017. The impact of resolution on meteorological, chemical and aerosol properties in regional simulations with WRF-Chem. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 1511–1528. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1511-2017>
- Crippa, P., Sullivan, R.C., Thota, A., Pryor, S.C., 2016. Evaluating the skill of high-resolution WRF-Chem simulations in describing drivers of aerosol direct climate forcing on the regional scale. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 397–416. <https://doi.org/10.5194/acp-16-397-2016>
- Dasari, H.P., Desamsetti, S., Langodan, S., Attada, R., Kunchala, R.K., Viswanadhapalli, Y., Knio, O., Hoteit, I., 2019. High-resolution assessment of solar energy resources over the Arabian Peninsula. *Appl. Energy* 248, 354–371. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.105>
- Della Ceca, L.S., García Ferreyra, M.F., Lyapustin, A., Chudnovsky, A., Otero, L., Carreras, H., Barnaba, F., 2018. Satellite-based view of the aerosol spatial and temporal variability in the Córdoba region (Argentina) using over ten years of high-resolution data. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 145, 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.08.016>
- Fast, J.D., Gustafson, W.I., Easter, R.C., Zaveri, R.A., Barnard, J.C., Chapman, E.G., Grell, G.A., Peckham, S.E., 2006. Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *J. Geophys. Res. Atmos.* 111, 1–29. <https://doi.org/10.1029/2005JD006721>
- Fernandez, R.P., Schiavone, J.F., Cremades, P.G., Santos, J.R., Isabel, A., Noreña, L., Puliafito, S.E., 2017. Development of a New Spatial and Temporal resizing Tool of Natural and Anthropogenic Emissions for use in WRF / Chem Regional Modeling 19, 5716. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1423-2012>
- Ferreyra, M.F.G., Curci, G., Lanfri, M., 2016. First Implementation of the WRF-CHIMERE-EDGAR Modeling System Over Argentina. *IEEE J. Sel. Top. Appl. Earth Obs. Remote Sens.* 9, 5304–5314. <https://doi.org/10.1109/JSTARS.2016.2588502>
- Gavidia-Calderón, M., Vara-Vela, A., Crespo, N.M., Andrade, M.F., 2018. Impact of time-dependent chemical boundary conditions on tropospheric ozone simulation with WRF-Chem: An experiment over the Metropolitan Area of São Paulo. *Atmos. Environ.* 195, 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.026>

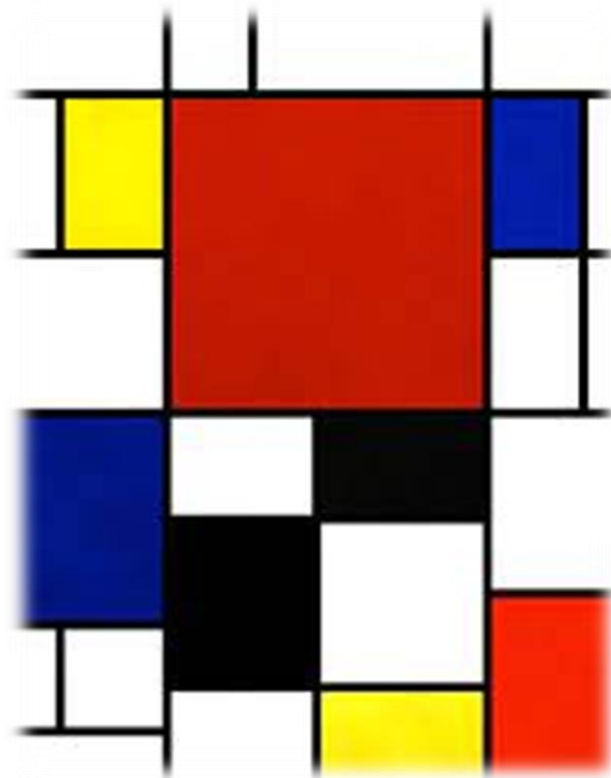
- Georgiou, G.K., Christoudias, T., Proestos, Y., Kushta, J., Hadjinicolaou, P., Lelieveld, J., 2018. Air quality modelling in the summer over the eastern Mediterranean using WRF-Chem: Chemistry and aerosol mechanism intercomparison. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 1555–1571. <https://doi.org/10.5194/acp-18-1555-2018>
- Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., Eder, B., 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>
- Holben, B.N., Eck, T.F., Slutsker, I. al, Tanre, D., Buis, J.P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J.A., Kaufman, Y.J., Nakajima, T., 1998. AERONET—A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sens. Environ.* 66, 1–16.
- Kant, S., Panda, J., Rao, P., Sarangi, C., Ghude, S.D., 2021. Study of aerosol-cloud-precipitation-meteorology interaction during a distinct weather event over the Indian region using WRF-Chem. *Atmos. Res.* 247, 105144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105144>
- Kasten, F., Czeplak, G., 1980. Solar and terrestrial radiation dependent on the amount and type of cloud. *Sol. Energy* 24, 177–189. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90391-6](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90391-6)
- Lanzaco, B.L., Olcese, L.E., Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2016. A method to improve MODIS AOD values: Application to South America. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 1509–1522. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.05.0375>
- Levy, R.C., Mattoo, S., Munchak, L.A., Remer, L.A., Sayer, A.M., Patadia, F., Hsu, N.C., 2013. The Collection 6 MODIS aerosol products over land and ocean. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 2989–3034. <https://doi.org/10.5194/amt-6-2989-2013>
- López-Noreña, A.I., Berná, L., Tames, M.F., Millán, E.N., Puliafito, S.E., Fernandez, R.P., 2022. Influence of emission inventory resolution on the modeled spatio-temporal distribution of air pollutants in Buenos Aires , Argentina , using WRF-Chem. *Atmos. Environ.* 269, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118839>
- Lyapustin, A., Wang, Y., Korkin, S., Huang, D., 2018. MODIS Collection 6 MAIAC algorithm. *Atmos. Meas. Tech.* 11, 5741–5765. <https://doi.org/10.5194/amt-11-5741-2018>
- Ma, Y., Jin, Y., Zhang, M., Gong, W., Hong, J., Jin, S., Shi, Y., Zhang, Y., Liu, B., 2021. Aerosol optical properties of haze episodes in eastern China based on remote-sensing observations and WRF-Chem simulations. *Sci. Total Environ.* 757, 143784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143784>
- Martins, V.S., Lyapustin, A., De Carvalho, L.A.S., Barbosa, C.C.F., Novo, E.M.L.M., 2017. Validation of high-resolution MAIAC aerosol product over South America. *J. Geophys. Res.* 122, 7537–7559. <https://doi.org/10.1002/2016JD026301>
- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., Foy, B. de, Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J.L., Lamb, B., 2010. An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 8697–8760.
- Olcese, L.E., Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2014. Aerosol optical properties in central Argentina. *J. Aerosol Sci.* 68, 25–37. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.11.003>
- Pan, X., Li, X., 2011. Validation of WRF model on simulating forcing data for Heihe River Basin.

Sci. Cold Arid Reg. 3, 344–357. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1226.2011.00344>

- Puliafito, S.E., Bolaño-ortiz, T.R., Fernandez, R.P., Berná, L.L., Pacual-Flores, R.M., Urquiza, J., López-Noreña, A.I., Tames, M.F., 2021. High-resolution seasonal and decadal inventory of anthropogenic gas-phase and particle emissions for Argentina. *Earth Syst. Sci. Data* 13, 5027–5069
- Puliafito, S.E., Allende, D.G., Castesana, P.S., Ruggeri, M.F., 2017. High-resolution atmospheric emission inventory of the argentine energy sector. Comparison with edgar global emission database. *Heliyon* 3, e00489. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00489>
- Puliafito, S.E.E., Allende, D.G.G., Mulena, C.G.G., Cremades, P., Lakkis, S.G.G., 2015. Evaluation of the WRF model configuration for Zonda wind events in a complex terrain. *Atmos. Res.* 166, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.06.011>
- Raman, A., Arellano, A.F., Delle Monache, L., Alessandrini, S., Kumar, R., 2021. Exploring analog-based schemes for aerosol optical depth forecasting with WRF-Chem. *Atmos. Environ.* 246, 118134. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118134>
- Roozitalab, B., Carmichael, G., Guttikunda, S., 2020. Improving regional air quality predictions in the Indo-Gangetic Plain-Case study of an intensive pollution episode in November 2017. *Atmos. Chem. Phys.* 1–29. <https://doi.org/10.5194/acp-2020-744>
- Saide, P.E., Carmichael, G.R., Spak, S.N., Gallardo, L., Osses, A.E., Mena-Carrasco, M.A., Pagowski, M., 2011. Forecasting urban PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> pollution episodes in very stable nocturnal conditions and complex terrain using WRF-Chem CO tracer model. *Atmos. Environ.* 45, 2769–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.001>
- Sathe, Y., Kulkarni, S., Gupta, P., Kaginalkar, A., Islam, S., Gargava, P., 2019. Application of Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) Aerosol Optical Depth (AOD) and Weather Research Forecasting (WRF) model meteorological data for assessment of fine particulate matter (PM 2.5 ) over India. *Atmos. Pollut. Res.* 10, 418–434. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.08.016>
- Sicard, P., Crippa, P., De Marco, A., Castruccio, S., Giani, P., Cuesta, J., Paoletti, E., Feng, Z., Anav, A., 2021. High spatial resolution WRF-Chem model over Asia: physics and chemistry evaluation. *Atmos. Environ.* 244, 118004.
- Ukhov, A., Mostamandi, S., Da Silva, A., Flemming, J., Alshehri, Y., Shevchenko, I., Stenichkov, G., 2020. Assessment of natural and anthropogenic aerosol air pollution in the Middle East using MERRA-2, CAMS data assimilation products, and high-resolution WRF-Chem model simulations. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 9281–9310. <https://doi.org/10.5194/acp-20-9281-2020>
- Wild, M., 2005. Solar radiation budgets in atmospheric model intercomparisons from a surface perspective. *Geophys. Res. Lett.* 32, 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL022421>
- Yang, Q. et al., 2018. Title: The relationships between PM 2.5 and AOD in China: About and behind spatiotemporal variations Authors: Qianqian Yang 1–35.
- Zhang, Y., Zhang, X., Wang, L., Zhang, Q., Duan, F., He, K., 2016. Application of WRF/Chem over East Asia: Part I. Model evaluation and intercomparison with MM5/CMAQ. *Atmos. Environ.* 124, 285–300. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.022>

# Capítulo 6

## FOTÓLISIS A NIVEL TROPOSFÉRICO



Composición en rojo, amarillo, azul, blanco y negro. Piet Mondrian, 1921.

*“El arte no está hecho para nadie, y es, al mismo tiempo, para todos. Es preciso casar las dos versiones para conocer la verdad”*





## 6. Fotólisis a nivel troposférico

*En este capítulo se analizan los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ) en la provincia de Córdoba, utilizando el modelo local de transferencia radiativa, Tropospheric Ultraviolet Visible (TUV) versión 5.3.1 y el modelo regional de química transporte, Weather Research Forecast coupled with Chemistry (WRF-Chem) versión 3.9.1.1. Se usó como referencia el modelo TUV (cielo limpio y despejado). Se presentan los resultados de la comparación de ambos modelos en el punto de latitud y longitud (-31.43 y -64.18), correspondiente a la ciudad de Córdoba. Se obtienen los resultados de WRF-Chem luego de variar dos esquemas de fotólisis (New-TUV y Fast-J). Se evalúa el comportamiento de la fotólisis para dos períodos característicos durante febrero y septiembre del año 2013. Con los resultados de WRF-Chem, se encuentran disminuciones en superficie y aumentos en altura para los valores de  $J$ . Estas disminuciones y aumentos corresponden al efecto de factores atmosféricos y meteorológicos sobre la fotólisis. Se analizan y se presentan posibles causas.*

### 6.1. Introducción y objetivos

Los procesos de fotodisociación (o fotólisis) son esenciales para entender no sólo la formación de especies de interés atmosférico, sino también para evaluar la velocidad de su formación y el tiempo de residencia de las mismas. La determinación experimental de los coeficientes de fotodisociación de especies de interés atmosférica es compleja, debido a que dependen de un intervalo de longitudes de onda (específico para cada especie), de la altura (por su dependencia con la presión y la temperatura), de la radiación disponible en cada punto de la atmósfera y de otros parámetros meteorológicos, físicos y químicos, que son difíciles de medir. Es por esto que las mejores herramientas para estudiar los procesos de fotodisociación son los modelos computacionales. Éstos han permitido entender y explicar los fenómenos atmosféricos mediante el uso de modelos de transferencia radiativa y de transporte químico. Sin embargo, el cálculo de  $J$  históricamente ha implicado grandes desafíos tanto para los modelos de transferencia radiativa (Castro et al., 2001; Hall et al., 2018; Wu et al., 2020), como para los modelos de química transporte (Li et al., 2011; Tian et al., 2019), debido principalmente al efecto de las nubes, de los aerosoles y al efecto combinado de estos factores.

En este capítulo se usa el modelo de transferencia radiativa *Tropospheric Ultraviolet Visible* (TUV) y el modelo de química transporte *Weather Research and Forecast with Chemistry* (WRF-Chem) para estudiar los coeficientes de fotodisociación del ozono ( $JO_3$ ) y del dióxido de

nitrógeno ( $JNO_2$ ) en la región de Córdoba. En la Tabla 6.1 se encuentran las reacciones de fotodisociación usadas. El modelo TUV se usa porque está ampliamente validado para condiciones de cielo limpio y despejado (Palancar et al., 2013) y el modelo WRF-Chem se usa porque es actualmente uno de los más avanzados a escala regional. Además, integra múltiples factores que afectan el cálculo de la fotodisociación. Esto permite obtener resultados más cercanos a una atmósfera real. Adicionalmente, se usan dos diferentes esquemas para el cálculo de la fotólisis, Fast-J y New-TUV. Estos esquemas aplican diferentes aproximaciones para obtener la  $J$ . Posteriormente, los resultados obtenidos con ambos modelos son comparados entre sí con la finalidad de analizar cómo la fotólisis del ozono ( $O_3$ ) y del dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) se ve afectada por la presencia de nubes y aerosoles en Córdoba.

**Tabla 6.1.** Reacciones de fotodisociación de interés atmosférico, estudiadas en este trabajo.

Reacción	J	Intervalo de $\lambda$ (nm)
$O_3 + hv \rightarrow O(^1D) + O_2$	$JO_3(O^1D)$	$\lambda < 315$
$O_3 + hv \rightarrow O(^3P) + O_2$	$JO_3(O^3P)$	$315 < \lambda < 1200$
$NO_2 + hv \rightarrow NO + O(^3P)$	$JNO_2(O^3P)$	$\lambda < 420$

## 6.2. Metodología

Los modelos TUV y WRF-Chem fueron previamente implementados y configurados de acuerdo a diferentes niveles de complejidad (mayores detalles se encuentran en el capítulo 2). Una vez configurados ambos modelos se calcularon los coeficientes de fotodisociación del  $O_3$  y  $NO_2$  en Córdoba capital, en el punto con coordenadas  $-31,43$  °S y  $-64,18$  °O. Los valores de  $J$  se obtienen en superficie y en altura para 16 días de febrero y septiembre de 2013. Estos valores se calculan con una frecuencia horaria lo que permite la comparación de ambos modelos. Una vez se obtienen los resultados de  $J$ , se analizan de forma individual para cada modelo, y posteriormente se comparan ambos resultados entre sí. Por un lado, se usa el modelo TUV, que obtiene valores de  $J$  de referencia, es decir, bajo condiciones de cielo limpio y despejado. Estos valores se obtienen en un punto seleccionado en superficie o en altura. Por otro lado, se usa el modelo WRF-Chem que obtiene los valores de  $J$  bajo condiciones de atmosfera real. En este caso,  $J$  se obtiene de dos diferentes esquemas, Fast-J (Wild et al., 2000) y New-TUV (Ryu et al., 2017). Estos esquemas usan diferentes aproximaciones para llegar al resultado. Adicionalmente, se incluye un paquete de mejoras al flujo del código que corrige los datos de entrada sobre la región de Argentina. Este paquete fue desarrollado por el Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales (GEAA), con sede en la Universidad Tecnológica Nacional – Mendoza que llamaremos *mejoras GEAA* (Puliafito et al., 2021). Finalmente, se analiza el efecto de un gran *episodio de incendios* sobre los valores de  $J$ . Este incendio ocurrió entre el 6 y 12 de septiembre de 2013 en las sierras de Córdoba.

### 6.2.1. Esquema de fotólisis Fast-J

El esquema Fast-J (FJ) fue diseñado para ser computacionalmente eficiente en su implementación en el modelo WRF-Chem. Este esquema resuelve la ecuación de transferencia

radiativa usando el método *discrete ordinate (8-stream Feautrier)*. Fue configurado con 17 longitudes de ondas para llevar a cabo los cálculos y emplea la aproximación de capas plano paralelas para que las propiedades ópticas sean constantes en el plano horizontal y la ecuación de transferencia radiativa esté en función del plano vertical (Wild et al., 2000; Barnard et al., 2004).

## 6.2.2. Esquema de fotólisis New-TUV

El esquema New-TUV (NT) es el último esquema de fotólisis implementado en el WRF-Chem (2018, Alma Hodzic, comunicación personal) y se basa en el modelo TUV. Este esquema resuelve la ecuación de transferencia radiativa usando un método aproximado de la familia *2-streams* con la aproximación delta-Eddington. También usa 140 longitudes de onda para llevar a cabo el cálculo de la fotólisis. Con este esquema pueden calcularse 109 reacciones de fotólisis de las especies químicas de mayor relevancia en la tropósfera y baja estratósfera. Además, incluye las más recientes actualizaciones en los datos de la sección eficaz de absorción y el rendimiento cuántico, parámetros que dependen de la longitud de onda y son esenciales para determinar la fotólisis (Hodzic et al., 2016; Ryu et al., 2018).

## 6.2.3. Paquete de mejoras a nivel local en WRF-Chem

El grupo de estudios atmosféricos ambientales (GEAA) desarrolló y optimizó un paquete que permite realizar tres mejoras en el modelo sobre la región de Argentina. La primera es mejorar la representación de la compleja topografía local, a través del uso de información de elevación del suelo de alta resolución, tomado de *Shuttle Radar Topography Mission (SRTM3)*, (Rodríguez et al., 2005). La segunda optimización es mejorar la caracterización del uso de tipos de suelo incluidos en el modelo en la región de estudio. Esto se logró unificando los desarrollos de mapas locales de diferentes instituciones en Argentina, como son el Instituto Nacional de Tecnología Agrícola (INTA) y la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) entre otros. Estos mapas fueron reasignados para ajustarse dentro de las 24 categorías de usos de terreno definidas por USGS (United States Geological Survey) (Cruzate et al., 2007; Wang et al., 2009). La tercera optimización, es la incorporación de emisiones antropogénicas locales (obtenido por GEAA). Esta base de datos local contiene emisiones desglosadas espacialmente para las especies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , VOC,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{PM}_{10}$ , y  $\text{PM}_{2.5}$  con una resolución de  $0,025^\circ \times 0,025^\circ$ . Es importante resaltar que estas optimizaciones fueron aplicadas únicamente sobre el territorio de Argentina por lo que para todas las regiones fuera del dominio de Argentina se usa el inventario de emisiones antropogénicas global (EDGAR-HTAP). Los datos fusionados GEAA-EDGAR, son incorporados en el código WRF-Chem con una modificación en la versión de la herramienta *anthro\_emiss*, desarrollada inicialmente por NCAR (se encuentra en el sitio web: <https://www2.acom.ucar.edu/wrf-chem/wrf-chem-tools-community>), siguiendo a Schiavone et al., (2017). Detalles adicionales respecto de la configuración local están descritos en Cremades et al., (2017); Puliafito et al., (2017) y Arino et al., (2012). De las tres mejoras implementadas, el inventario local de emisiones antropogénicas es la más importante para evaluar las *J*.

Por otra parte, en la Tabla 6.2 se muestran las diferentes simulaciones realizadas con el modelo WRF-Chem para febrero (F) y septiembre (S) de 2013. En total se realizaron 8 simulaciones con diferentes variaciones, para analizar el efecto que tiene la época del año y la inclusión de las mejoras GEAA sobre el cálculo de los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ).

**Tabla 6.2.** Simulaciones realizadas para los períodos de febrero (F) y de septiembre (S) de 2013, variando los esquemas de fotólisis FJ y NT e incluyendo las mejoras GEAA (FJ-GEAA y NT-GEAA)

Período	Variación esquema de fotólisis
F1/S1	Simulación usando FJ.
F2/S2	Simulación usando NT.
F3/S3	Simulación usando FJ-GEAA.
F4/S4	Simulación usando NT-GEAA.

#### 6.2.4. Evento de incendios en las sierras de Córdoba

La simulación llevada a cabo en septiembre de 2013, coincide con el peor episodio de incendios ocurridos en la provincia de Córdoba en los últimos 10 años (excluyendo los incendios ocurridos en el año 2020), afectando seriamente a los valles de Calamuchita, Paravachasca y Punilla y dejando 90000 hectáreas de área quemada (<https://www.argentina.gob.ar/ciencia/conae/educacion-y-formacion-masiva/materiales-educativos/incendios-en-cordoba-terra-modis-10-de-septiembre-de-2013>). Debido a la magnitud del evento en las cercanías a Córdoba capital (aproximadamente 60-100 km), se incluyó en el modelo WRF-Chem el inventario global de incendios FINN (Fire Inventory from NCAR). De esta forma se integra en el cálculo de  $J$  el efecto de la presencia de los aerosoles provenientes de este evento de incendios en las Sierras de Córdoba. FINN usa información de satélites para informar número y tamaño de focos de incendios activos, así como también el tipo de cubrimiento del suelo, con una resolución de 1 km. Estos datos son esenciales para determinar la zona de incidencia del foco de incendio y estimar la carga de combustible y el factor de emisión (Wiedinmyer et al., 2011), los que posteriormente son incluidos en el modelo WRF-Chem (Jiang et al., 2012). Mayores detalles del inventario global de emisiones de incendios se puede encontrar en Wiedinmyer et al. (2006).

Este inventario ha sido considerado en los cálculos de ambos períodos (febrero y septiembre) con la finalidad de evaluar el impacto que puede tener el aumento en la carga de aerosoles para el período de septiembre sobre la fotodisociación del  $O_3$  y  $NO_2$ .

## 6.3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan primero los resultados obtenidos con el modelo TUV, usado como parámetro de referencia para el cálculo de coeficientes de fotodisociación en condiciones ideales (cielo limpio y despejado), y luego con el modelo WRF-Chem, que simula la fotólisis en la atmósfera bajo condiciones más cercanas a las reales. Este último incluye en su cálculo la meteorología, el transporte, las nubes y los aerosoles (así como también las interacciones nubes-aerosoles-radiación), y los inventarios de emisiones antropogénicas, biogénicas y de incendios. Los resultados de los valores de  $J$  se presentan en Córdoba capital para febrero (verano) y septiembre (invierno) de 2013.

### 6.3.1. Cálculo de coeficientes de fotodisociación usando el modelo TUV

Para abordar el cálculo ideal de los coeficientes de fotodisociación del ozono ( $O_3$ ) y dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), se presentan los resultados de los valores de  $J$  según la variación horaria en superficie (sección 6.3.1.1) y en altura (sección 6.3.1.2) para los dos períodos simulados. El comportamiento ideal implica que el cálculo de  $J$  no incluye la presencia de nubes, ni aerosoles, ni contaminantes que lo atenúen ( $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$  troposférico), por lo que se obtienen sus valores máximos.

#### 6.3.1.1. Variación horaria en superficie

En la Figura 6.1 se presentan las variaciones horarias de  $J$  en la superficie de Córdoba a 458 m (sobre el nivel del mar) para febrero y septiembre de 2013. Se presentan los resultados calculados con el modelo TUV para  $JO_3$  ( $O^1D$ ),  $JO_3$  ( $O^3P$ ) y  $JNO_2$  ( $O^3P$ ). Estos resultados corresponden a los de una atmósfera ideal. Para  $JO_3$  ( $O^1D$ ) se observa una fluctuación en sus valores máximos que se corresponde con la variación de la columna de ozono. El valor de ozono es tomado de las mediciones del Ozone Monitoring Instrument (OMI) a bordo de la plataforma AURA, el cual provee un valor diario para la columna de ozono en unidades Dobson (DU) (Veefkind et al., 2006).

En la Figura 6.2 se muestra la relación entre los máximos diarios (SZA entre  $16^\circ$  y  $22^\circ$ ) de los coeficientes de fotodisociación para  $O_3$  ( $O^1D$ ) y para  $NO_2$  ( $O^3P$ ) y la columna de ozono expresada en unidades Dobson en el período de febrero de 2013. Para el  $JO_3(O^1D)$ , se encuentra una buena correlación lineal y se puede apreciar como a mayores valores en la columna de ozono se presentan menores valores de  $J$ . Este comportamiento se presenta en esta especie debido a su rango de fotodisociación (ver Tabla 6.1).

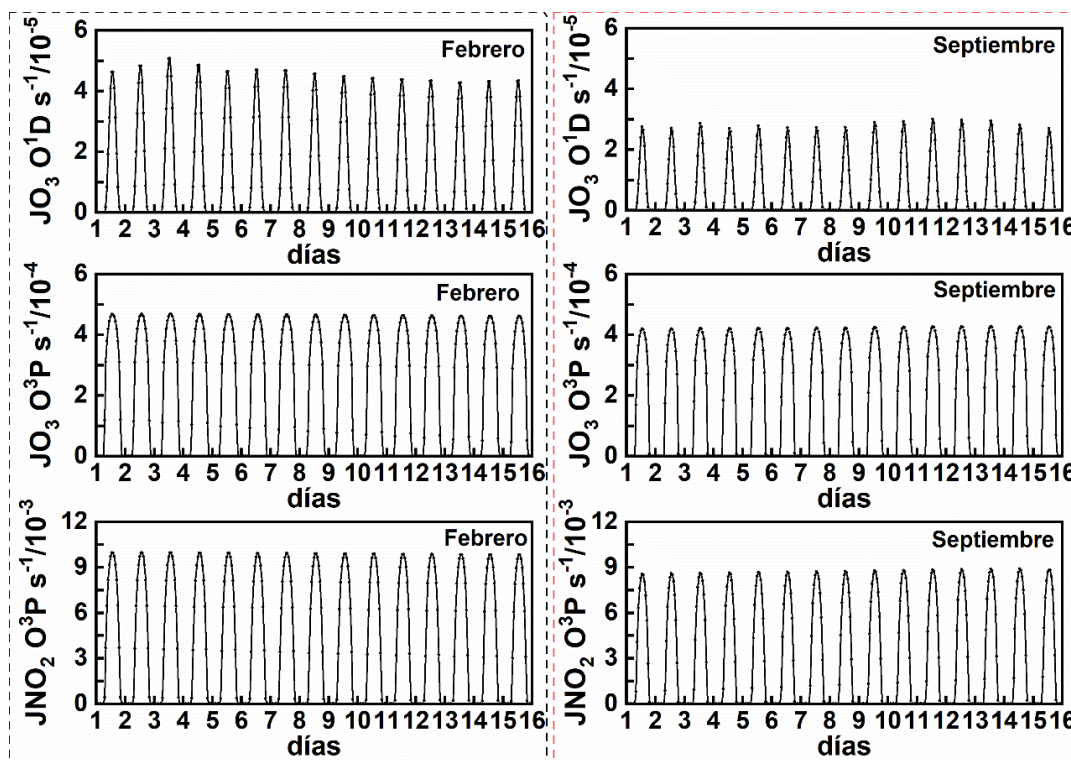


Figura 6.1. Variación temporal de  $JO_3(O^1D)$ ,  $JO_3(O^3P)$  y  $JNO_2(O^3P)$  calculada con el modelo TUV, para los períodos estudiados (febrero y septiembre de 2013).

En cambio, para  $JNO_2$  se encuentra una menor correlación lineal y una pendiente menos marcada debido a que la fotodisociación del  $NO_2$  sucede en un rango de longitudes de ondas (hasta 420 nm) donde la absorción del ozono es despreciable.

También se presentan los errores asociados a la desviación estándar en cada caso.

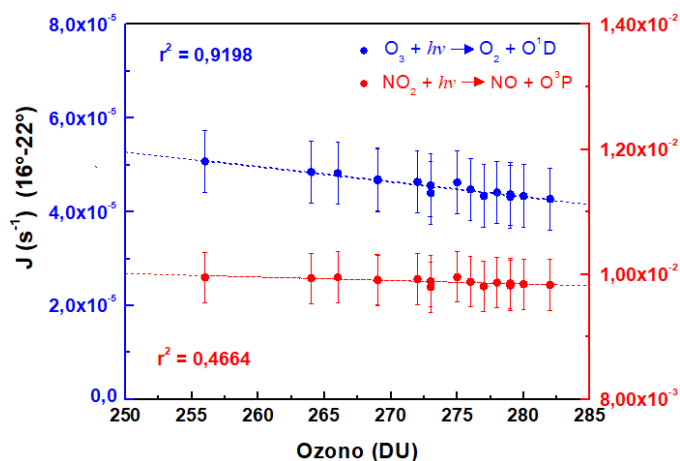
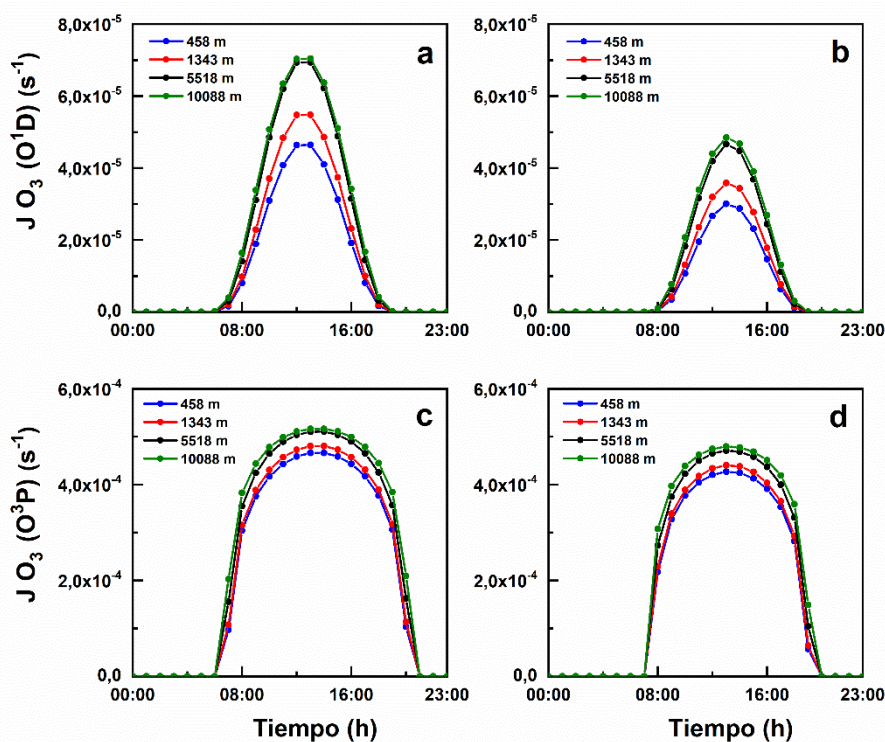


Figura 6.2. Dependencia de los coeficientes de fotodisociación del  $O_3(O^1D)$  y  $NO_2$  con la columna de ozono del 1 al 16 de febrero de 2013. Sólo se usaron datos para SZA en el intervalo  $16^\circ - 22^\circ$ .

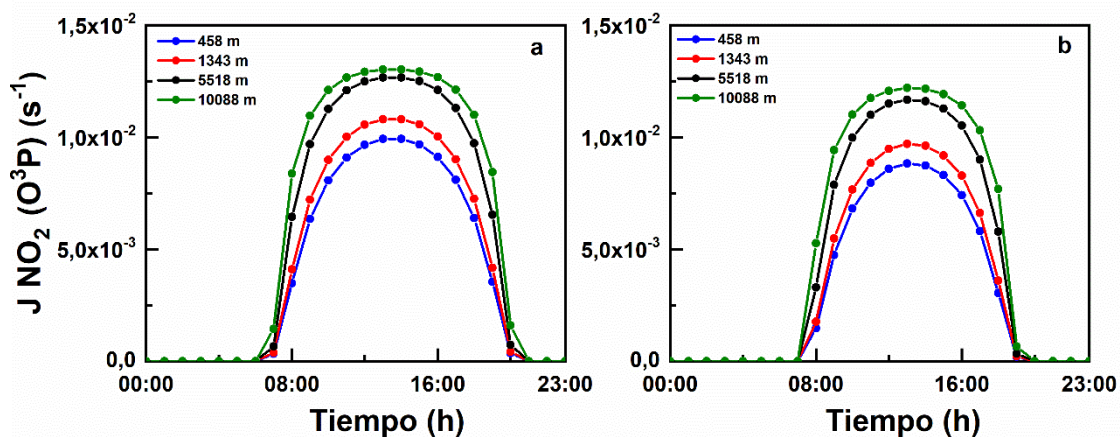
### 6.3.1.2. Variación en altura

En la Figura 6.3, se muestra el comportamiento ideal para la variación horaria de  $JO_3(O^1D)$  en febrero (Figura 6.3 a y c) y septiembre (Figura 6.3 b y d) a cuatro diferentes alturas. Estas fueron seleccionadas de acuerdo a la distribución de niveles específicos de altura en el modelo regional WRF-Chem. Las alturas corresponden a la altura superficial aproximada de Córdoba capital (458 m.s.n.m.), a la capa límite planetaria media anual aproximada para Córdoba (1343 m, Palancar and Toselli, 2004), una altura caracterizada por la presencia de nubes altas (5518 m) y la altura aproximada de la tropopausa (10088 m). En la Figura 6.3 a. se observa que, a medida que ascendemos en la atmósfera, aumenta el valor de  $JO_3(O^1D)$  y que este aumento no es lineal con la altura. Esto es debido a la disminución en el coeficiente de extinción de Rayleigh (Jacobson, 1998) y a la mayor disponibilidad de radiación de mayor energía (la sección eficaz del ozono presenta la mayor absorción en la banda de Huggins (Grebenshchikov et al., 2007; Takahashi et al., 1996), con un pico máximo cerca de los 250 nm). Se encuentra que, con respecto al máximo valor de  $JO_3(O^1D)$  en superficie, hay aumentos de 19 %, 56 % y 63 % para las alturas de 1343 m, 5518 m y 10088 m, respectivamente. Resultados similares se presentan en la Figura 6.3b, para la  $JO_3(O^1D)$  calculada para el 11 de septiembre (invierno). La diferencia en la magnitud de  $JO_3(O^1D)$  obedece al rango de ángulos cenitales en esos días, siendo al mediodía de aproximadamente  $30^\circ$  para el 5 de febrero y de  $50^\circ$  para el 11 de septiembre. Las diferencias en altura son similares y proporcionales a las obtenidas en el mes de febrero con respecto a los cálculos en superficie.



**Figura 6.3.** Variación horaria de  $JO_3(O^1D)$  y  $JO_3(O^3P)$  a cuatro alturas (458 m, 1343 m, 5518 m y 10088 m). a y c) calculado para el 5 de febrero de 2013. b) y d) para el 11 de septiembre de 2013.

Por otro lado, en las Figura 6.3 c y d se presentan los valores de fotodisociación del ozono ( $J(O_3(O^3P))$ ). Como mencionamos anteriormente, el cálculo de  $J(O_3(O^3P))$  está dominado por el cambio en el ángulo cenital, debido a que los demás factores que la afectan fueron fijados en el cálculo. Se presenta el mismo comportamiento descrito anteriormente al variar la altura de 458 m hasta 10088 m. Una diferencia es que la fotodisociación del ozono a  $O^3P$  se presenta a longitudes de ondas mayores a 315 nm (ver Tabla 6.1). La sección eficaz de absorción para el ozono presenta un segundo pico de absorción a longitudes de ondas mayores, cercano a los 600 nm, en la zona del visible y correspondiente a la banda de Chappuis (Grebenshchikov et al., 2007). Estas longitudes de onda llegan a la superficie por lo que, en este caso, la altura tiene una influencia menos marcada sobre la fotodisociación. Los valores de  $J(O_3(O^3P))$  para el 5 de febrero y 11 de septiembre presentan un ligero aumento aproximadamente de 3 %, 10 % y 13 % a los 1343 m, 5518 m y 10088 m respecto de su valor en superficie.



**Figura 6.4.** Variación horaria de  $JNO_2$  a cuatro alturas (458 m, 1343 m, 5518 m y 10088 m). a) 5 de febrero de 2013. b) 11 de septiembre de 2013.

Las Figura 6.4 a y b, corresponden a la fotodisociación del dióxido de nitrógeno ( $JNO_2(O^3P)$ ), que ocurre a longitudes de onda menores a 420 nm (ver Tabla 6.1). En este caso, para las alturas de 1343 m, 5518 m y 10088 m, se presentan diferencias de 9 %, 28 % y 31 % para el día de febrero y de 10 %, 33 % y 38 % para el día de septiembre, siempre respecto de los valores en superficie.

### 6.3.2. Cálculo de coeficientes de fotodisociación usando el modelo WRF-Chem

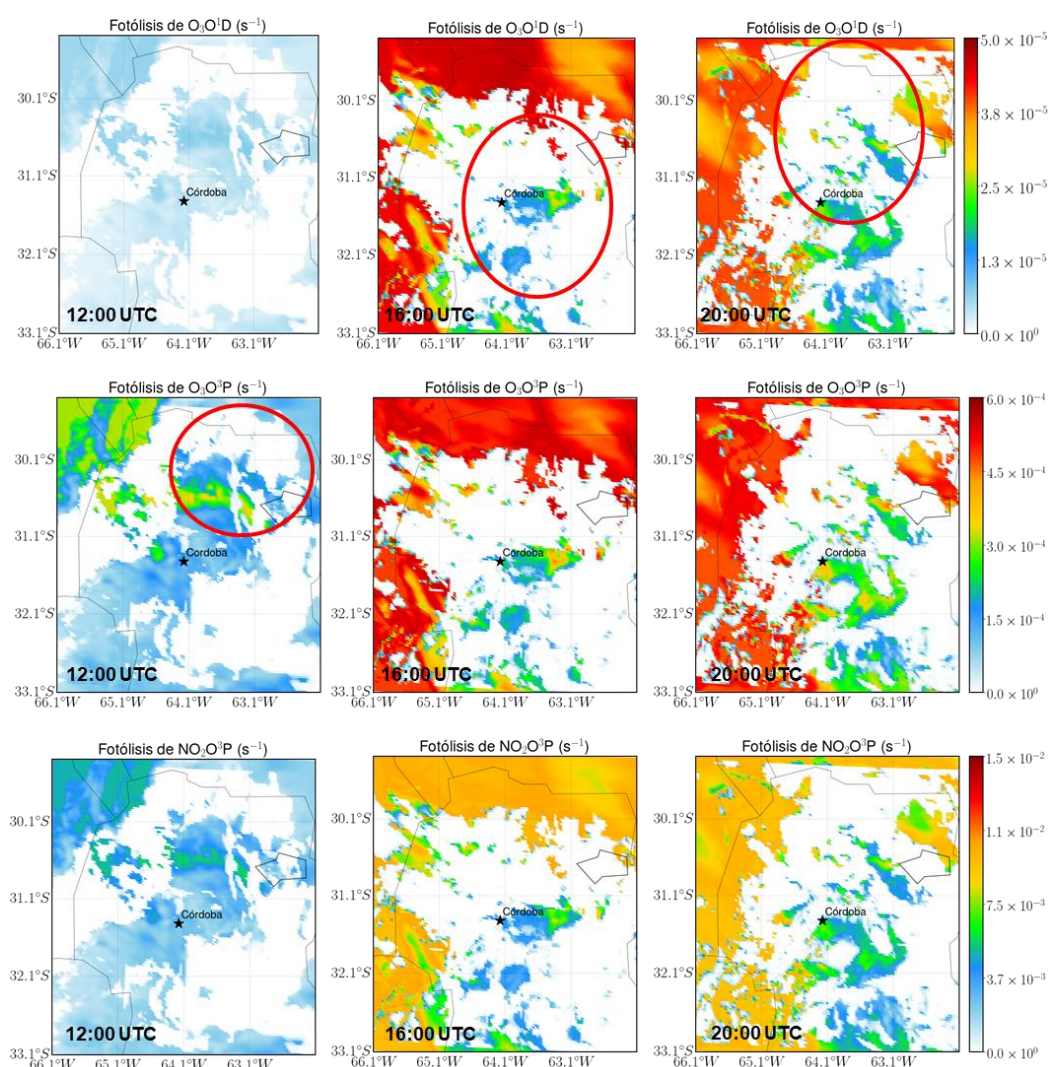
En esta sección se presentan los resultados obtenidos con el modelo WRF-Chem, usando la configuración presentada en la sección 2.4.3. Las atenuaciones observadas en superficie son principalmente producto de la presencia de nubes y aerosoles, mientras que los aumentos observados en altura son debido al efecto de la radiación reflejada por una capa de nubes (albedo de las nubes). En esta sección se presentan en detalle las variaciones obtenidas para los coeficientes de fotodisociación para los dos períodos analizados. Estos períodos fueron



escogidos debido a las diferencias meteorológicas que presentan, febrero caracterizado por la nubosidad y precipitaciones frecuentes y septiembre por el suelo seco (de varios meses sin lluvia) y vientos fuertes. Los incendios forestales en las sierras de Córdoba también son característicos de este mes. Además, se comparan los resultados obtenidos con los esquemas de fotólisis New-TUV (NT) y Fast-J (FJ) y se analizan los cambios en los coeficientes de fotodisociación al incluir un paquete de mejoras en los datos de entrada.

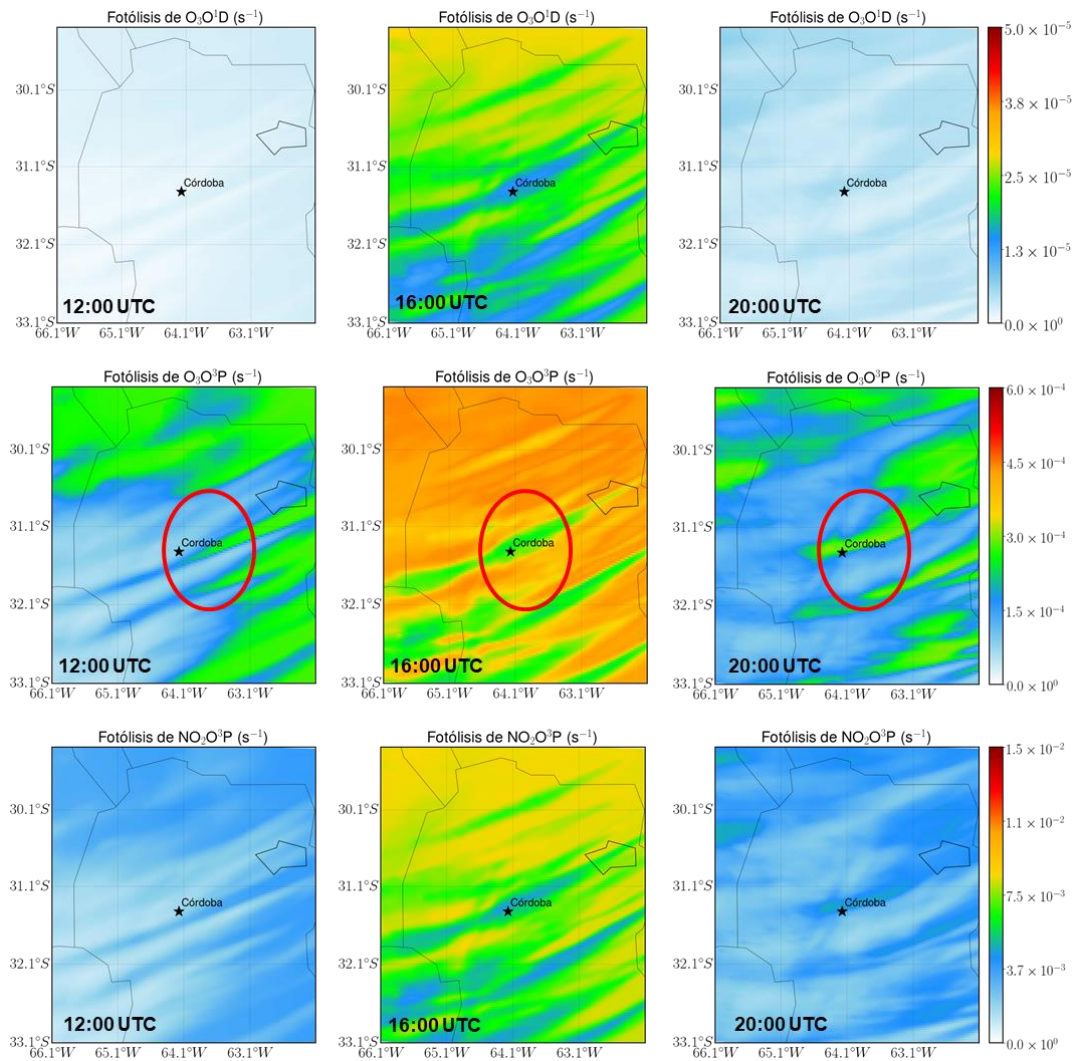
### 6.3.2.1. Cálculos en superficie: efecto de nubes y aerosoles

En esta sección se presentan los resultados en superficie de los coeficientes de fotodisociación del  $O_3$  y  $NO_2$  usando el esquema de fotólisis NT. Se estudió el efecto que tienen las nubes y los aerosoles (principales atenuantes de la radiación) sobre la fotodisociación. El efecto de las nubes sobre la fotodisociación es complejo de modelar (Hall et al., 2018) desde el punto de vista de su generación y su rápida variación (espacio-temporal). El modelo WRF-Chem usa



**Figura 6.5.** Coeficiente de fotodisociación del ozono ( $O_3 \rightarrow O^1D$ ,  $O_3 \rightarrow O^3P$ ) y del dióxido de nitrógeno ( $NO_2 \rightarrow O^3P$ ) calculado a las 12 h, 16 h y 20 h (UTC) el 13 de febrero de 2013 en la región de estudio (dominio 3).

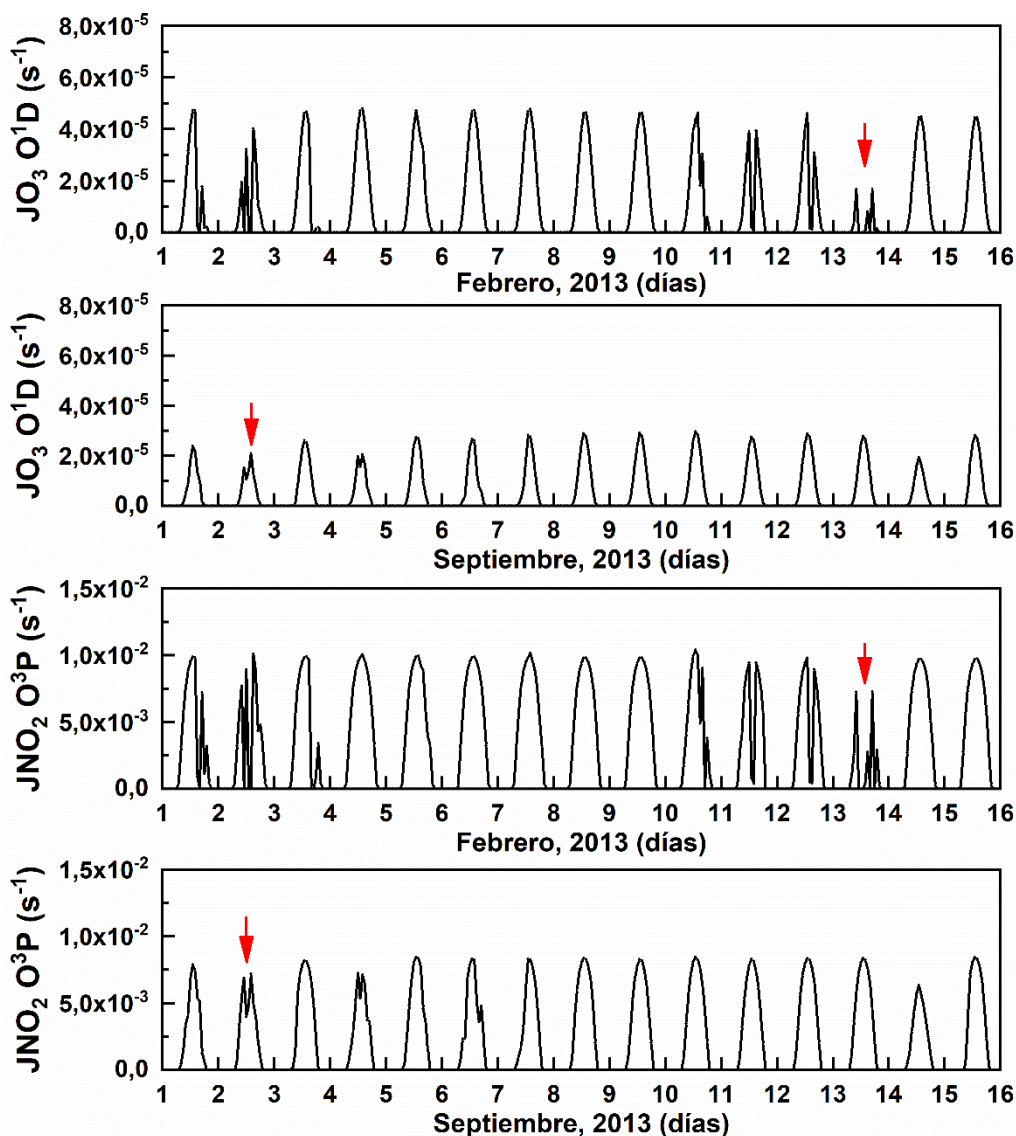
diferentes módulos (transferencia radiativa, microfísica, aerosoles, fotólisis, entre otros) para describir esta interacción. Estos módulos se encuentran relacionados entre sí, de tal manera que un aumento en la formación de nubes genera una reducción en la transferencia radiativa y esto se ve reflejado en una disminución en la fotodisociación, debido a que disminuye el flujo actínico. Este efecto se encontró en las Figura 6.5 y Figura 6.6 donde se observan disminuciones en los coeficientes de fotodisociación del  $O_3(O^1D)$ ,  $O_3(O^3P)$  y el  $NO_2(O^3P)$  para el 13 de febrero y el 4 de septiembre de 2013 a las 12, 16 y 20 h (UTC) en toda la región de estudio (dominio 3). Estas disminuciones en los valores de  $J$  están relacionadas al tipo de nube que se forme y al esquema de fotólisis usado. Se encontraron resultados muy bajos (a modo de ejemplo ver zonas marcadas con círculos rojos en Figura 6.5, con valores de 0) para  $JO_3$  y  $JNO_2$ . Estos resultados no corresponden a valores reales, debido a que, la presencia de una nube no genera una reducción total en la radiación. Esto se comprobó con el modelo TUV, donde se usó el paso óptico de una nube con un valor muy alto (paso óptico de 512). Se encontró que aun así se presenta un valor muy bajo pero distinto a 0 para la fotodisociación de  $O_3$  y  $NO_2$ . Este resultado sugiere que el tratamiento de nubes por parte del esquema NT



**Figura 6.6.** Coeficiente de fotodisociación del ozono ( $O_3 \rightarrow O^1D$ ,  $O_3 \rightarrow O^3P$ ) y del dióxido de nitrógeno ( $NO_2 \rightarrow O^3P$ ) calculado el 4 de septiembre 2013 en la región de estudio (dominio 3).

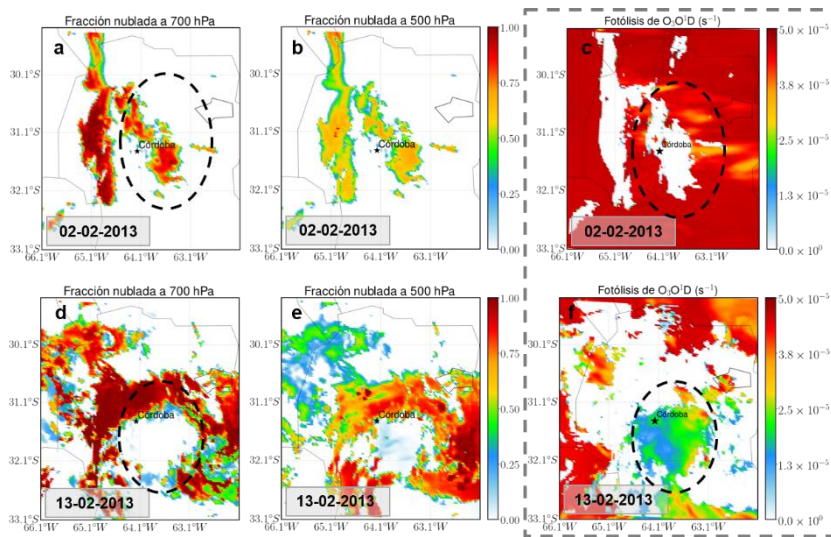
subestima cuando hay un mayor cubrimiento por nubes (Figura 6.5), mientras que con menor cubrimiento por nubes los resultados son razonables y con valores de  $J$  coherentes con los obtenidos con el modelo TUV para días despejados (Figura 6.6).

Al igual que se observó en las Figura 6.3 y Figura 6.4, las diferencias en los valores absolutos son causadas por los distintos ángulos cenitales en los dos períodos simulados. En la Figura 6.7 se presenta la variación temporal de  $JO_3(O^1D)$  y  $JNO_2(O^3P)$  en las coordenadas  $-31,43^\circ S$  y  $-64,18^\circ O$  (Ciudad Universitaria), para cada período. En esta figura se observa que, a lo largo de ambas series temporales, se presentan diferentes disminuciones o atenuaciones en las curvas. Estas atenuaciones se atribuyen principalmente al efecto de nubes, aerosoles o la combinación de



**Figura 6.7.**  $JO_3(O^1D)$  y  $JNO_2(O^3P)$  calculados usando el esquema New-TUV para los meses de febrero y septiembre de 2013. Las marcas rojas indican los días con presencia de nubes con mayor paso óptico/cubrimiento.

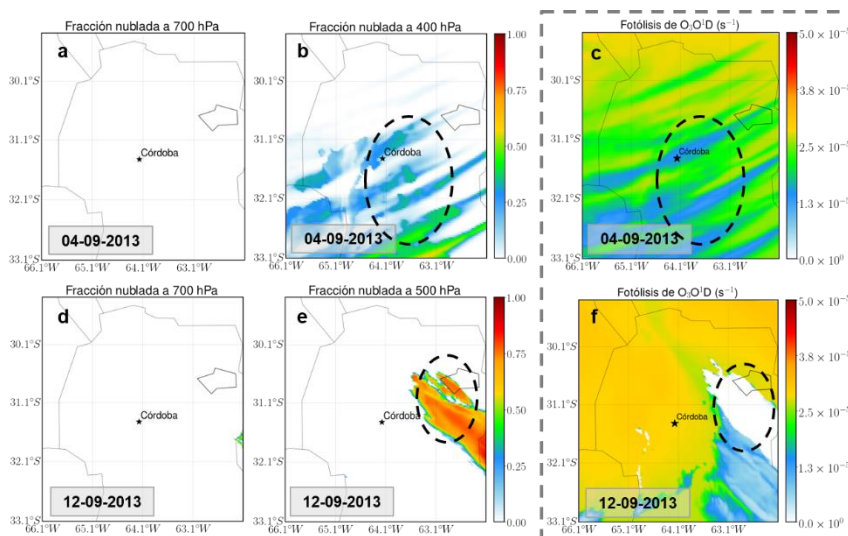
ambos. Las mayores disminuciones y de efecto más marcado (picos y valles pronunciados) se



**Figura 6.8.** a, b, d y e) Fracción nublada a 700 hPa y 500 hPa (dominio 3) para el 2 y 13 de febrero de 2013 a las 16 h (UTC). c y f) presenta la fotodisociación del  $O_3(O^1D)$  en superficie.

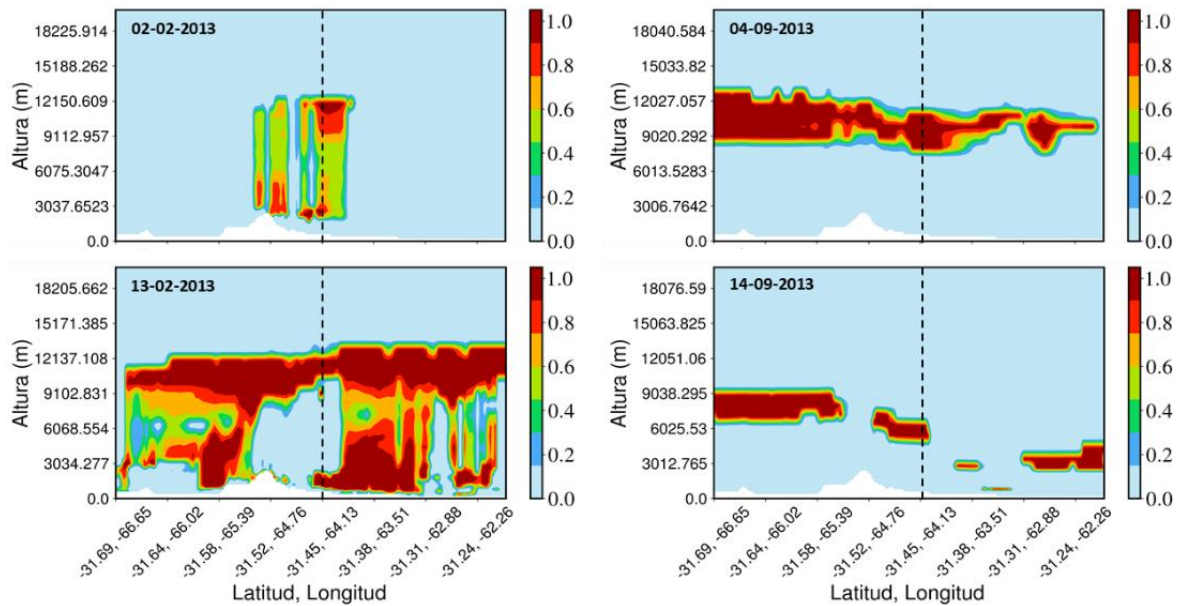
atribuyen específicamente a la presencia de nubes, ya que estas presentan un paso óptico mayor que los aerosoles y una variación temporal y espacial más rápida.

En la Figura 6.8 y Figura 6.9, se muestra la fracción nublada (*cloud fraction*) a diferentes alturas (700, 500 y 400 hPa, su equivalente aproximado en metros sería 3000, 5500 y 7250 m, respectivamente) y la  $JO_3$  en superficie, para los días 2 y 13 de febrero y 4 y 12 de septiembre de 2013 a las 16 h. En los círculos punteados se encuentra la presencia de nubes en altura y el efecto sobre la fotodisociación en superficie. En el recuadro punteado en las Figura 6.8 y Figura 6.9 se muestra la comparación visual del efecto que genera la presencia de nubes en la fotodisociación en superficie. La fracción nublada de cada columna del modelo es asignada como igual a 1 si la relación de mezcla de agua de la nube (*cloud water mixing ratio*) es mayor



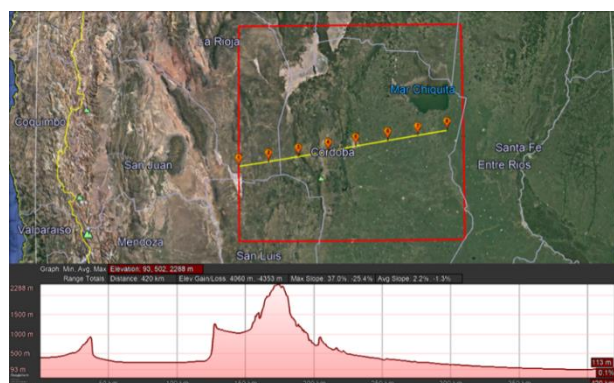
**Figura 6.9.** a, b, d y e) Fracción nublada a 700 hPa, 500 hPa y 400 hPa (dominio 3) para el 4 y 12 de septiembre de 2013 a las 16 h (UTC). c y f) presenta la fotodisociación del  $O_3(O^1D)$  en superficie.

a  $0,01 \text{ g kg}^{-1}$  en cualquier lugar de la columna por debajo de 700 hPa. De lo contrario se le asigna a la columna un valor igual a 0 (Yang et al., 2011).



**Figura 6.10.** Perfil vertical de la fracción nublada para los días 2 y 13 de febrero y 4 y 14 de septiembre de 2013 a las 16 h (UTC) para diferentes puntos dentro del dominio 3. La línea vertical punteada indica el punto más cercano a Córdoba capital.

Al comparar visualmente la Figura 6.8 y Figura 6.9 a, b, d y e con los resultados de  $J$  (c y f) en superficie, se encuentra una correlación directa entre las atenuaciones en los coeficientes de fotodisociación y la fracción nublada a distintas alturas en la región de estudio. Esto quiere decir, que la fotodisociación en superficie disminuye cuando a una altura dada se forman las nubes. Esta disminución en los valores de  $J$  depende de las propiedades ópticas de las nubes. Esto deja en evidencia que de acuerdo a la altura de nube se produce una disminución en los valores de  $J$ , causada por la disminución de la radiación directa. En la Figura 6.9 b se presentan



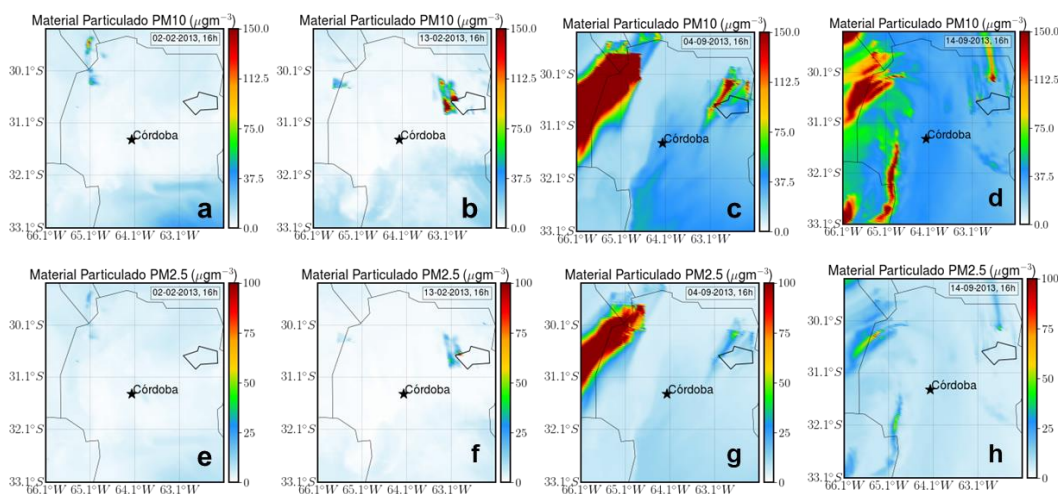
**Figura 6.11.** Puntos de latitud y longitud indicando el camino de la sección vertical transversal de la fracción nublada en el dominio de mayor resolución espacial (d03) y la elevación del suelo para el camino recorrido tomado de Google Earth.

las nubes a una altura geopotencial diferente (400 hPa) porque a mayores alturas (ej. 500 hPa y 700 hPa) no había presencia de nubes.

Otro factor a tener en cuenta es el paso óptico de las nubes (COD, por sus siglas en inglés). Cuanto mayor es el paso óptico, mayor es la atenuación del coeficiente de fotodisociación, tal como se encontró en los resultados del 2 y 13 de febrero. En la Figura 6.10 se muestra la fracción nublada a todas las alturas en diferentes puntos del dominio 3. Aunque no es directamente proporcional al paso óptico, el perfil vertical de la fracción nublada en cada columna es un buen indicador para inferir en qué lugares la atenuación provocada por las nubes presentes será mayor. La Figura 6.11 muestra el dominio 3 con la latitud y longitud de cada punto graficado en la Figura 6.10. En la parte inferior se observa la elevación superficial a lo largo de la línea amarilla que contiene los puntos modelados.

Aunque en menor proporción que las nubes, el otro factor que tiene una gran influencia en el cálculo de los coeficientes de fotodisociación es el material particulado o aerosoles. En este trabajo se evalúa la presencia de material particulado en sus fracciones PM10 y PM2.5. Los aerosoles pueden absorber o dispersar la radiación por lo que afectarán los valores de  $J$  tanto en superficie como en altura. A diferencia del PM10, el PM2.5 no sólo puede ser transportado largas distancias (Dinoi et al., 2017; Martins et al., 2018; Squizzato et al., 2012) sino que también tiene un efecto más nocivo sobre la salud debido a que por su tamaño puede ingresar en el sistema respiratorio de las personas. Por esta razón se lo relaciona con patologías cardíacas y pulmonares (Busso et al., 2017; Lanzaco et al., 2017).

En la Figura 6.12 se muestra el material particulado en sus fracciones PM10 y PM2.5 en la región de Córdoba para el 2 y 13 de febrero y 4 y 14 de septiembre de 2013. Aquí pueden observarse varios resultados que demuestran el desempeño del WRF-Chem respecto no sólo

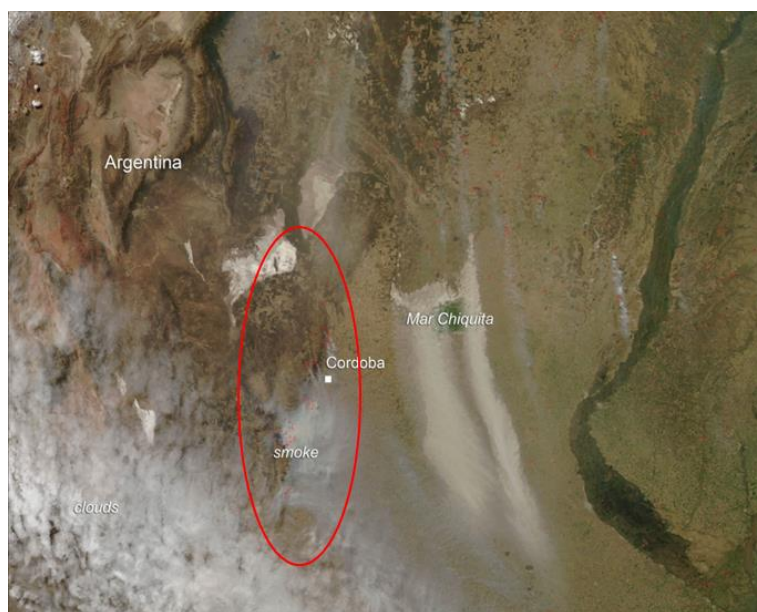


**Figura 6.12.** Material particulado en sus fracciones PM10 y PM2.5 en el dominio 3 para el 2 a, e y 13 b, f de febrero y 4 c, g y 14 d, h de septiembre de 2013 a las 16 h (UTC).

de la climatología de la región en ambos períodos modelados sino también al uso del suelo y al episodio de incendios en las Sierras de Córdoba. Respecto de la simulación de PM10 para el

2 y 13 de febrero (Figura 6.12 a y b) se observan valores bajos debido a que es la estación lluviosa. Las concentraciones más altas (de  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  o superiores) que se observan en el límite Noroeste del dominio se corresponden con una zona de salares que abarca parte de las provincias de Córdoba, Catamarca, Santiago del estero y La Rioja. Estos salares, entre los que se encuentran el Lago Salinas Grandes, el lago Salinas de Ambargasta, el Lago salinas la Antigua y las salinas de San Bernardo, se caracterizan por alternar períodos de sequía con períodos en los que están cubiertos por una capa de agua poco profunda.

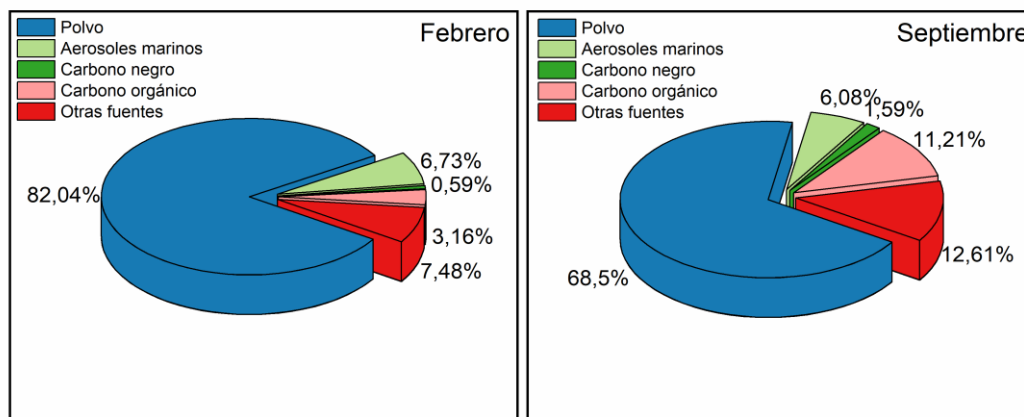
La acción del viento sobre estas zonas secas es la responsable de los aerosoles observados, probablemente constituidos por NaCl y sulfatos. En las Figura 6.12 c y d correspondientes al PM10 del 4 y 14 de septiembre (cuando se acumulan varios meses sin lluvia) se observa no sólo la alta concentración sino también la magnitud de las emisiones de aerosoles que se originan en esta zona. Un caso similar se observa en la zona noreste del dominio (al igual que en la Figura 6.12 b). Si bien el mapa muestra un contorno para la Laguna Mar Chiquita (Mar de Ansenúza), el tamaño real actual supera el límite Norte de la provincia de Córdoba, por lo que las emisiones que se observan se corresponden con las zonas de menor profundidad, donde la evaporación de las aguas más superficiales deja expuesta la superficie salina.



**Figura 6.13.** Imagen satelital en color natural (MODIS-Aqua) para 10 de septiembre de 2013. Los puntos rojos dentro del óvalo indican las áreas quemadas detectadas por las bandas térmicas de MODIS (Imagen cortesía de NASA, Jeff Schmaltz, MODIS Rapid Response Team).

Finalmente, la extensa línea vertical de alta concentración de PM10, que va desde el Sur del dominio hasta la latitud  $31,1^\circ$  aproximadamente, muestra las emisiones de los incendios ocurridos entre el 6 y el 12 de septiembre en varias localidades de las Sierras de Córdoba que se ubican a lo largo de esta línea. La Figura 6.13 muestra una imagen satelital de los incendios obtenida para el 10 de septiembre de 2013 por el instrumento MODIS-Aqua.

Respecto de las simulaciones de PM<sub>2.5</sub> para 4 y 14 de septiembre (Figura 6.12 g y h), se observan mayores concentraciones en las mismas zonas descritas para PM<sub>10</sub>. Las diferencias se centran en la magnitud de las emisiones, tanto a nivel concentración como a nivel cobertura geográfica. Esto se explica considerando que las emisiones descritas son de origen primario y se generan por métodos mecánicos (principalmente la acción del viento), lo que sitúa las partículas mayormente en el tamaño del PM<sub>10</sub>. Además del tamaño de partículas, la naturaleza química también es importante a la hora de evaluar el efecto que tienen los aerosoles sobre la fotólisis, debido a que esta influye directamente en sus propiedades ópticas. Por ejemplo, los aerosoles carbonáceos (ej. carbono negro) tienen características absorbentes (Chylek et al., 2019; Rajesh and Ramachandran, 2018), mientras que los aerosoles provenientes de especies de sulfatos (ej. aerosoles marinos) tienen características dispersantes (Xuehai et al., 2019; Zou et al., 2019). Los cálculos muestran que el PM<sub>10</sub> posee una composición diferente de acuerdo a los períodos de tiempo simulados (ver Figura 6.14).



**Figura 6.14.** Composición porcentual promedio del PM<sub>10</sub> calculada con WRF-Chem para febrero y septiembre de 2013.

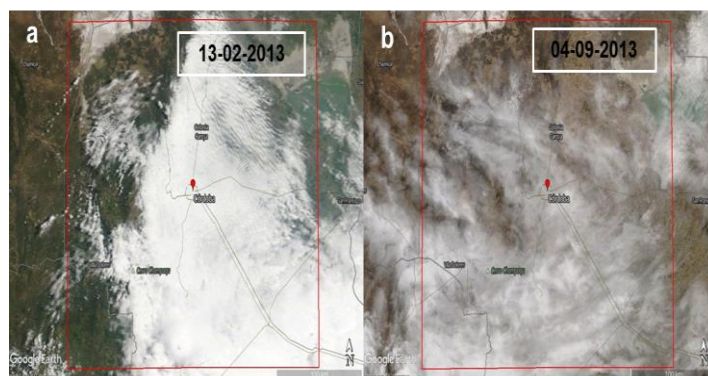
En la ciudad de Córdoba, se encontró que la mayor proporción en la composición de la fracción PM<sub>10</sub> en la serie temporal corresponde al polvo dispersado en la atmósfera (dust), siendo del 80 % para febrero y del 68 % para septiembre de 2013. La fracción de carbono orgánico es baja para febrero (3,16%) pero considerable para el mes de septiembre (11,21 %), ya que está asociado a la presencia de incendios en las sierras de Córdoba y al consecuente aporte de la quema de biomasa al material particulado. A pesar de ser una zona mediterránea el porcentaje relativamente alto de aerosoles marinos no sorprende, debido a que muy probablemente tienen su origen en las zonas de salares y en las zonas aledañas a la Laguna Mar Chiquita. Lanzaco et al., (2017) encontró experimentalmente la presencia de aerosoles marinos (salt) en Córdoba vinculados a la laguna de Mar Chiquita (30,75° S y 62,5° E) y a las Salinas Grandes. Estos se relacionaron a las altas concentraciones de Na y Cl<sup>-</sup> encontradas y corresponden a un 1,2 % del promedio de PM<sub>2.5</sub> analizado. Sin embargo, los resultados difieren con los de este trabajo porque fueron analizados diferentes años. Además, en la presente tesis, se hace una descripción para el material particulado PM<sub>10</sub>, por lo tanto, se esperan valores mayores. Si bien se analizaron todos los días de ambos períodos, los ejemplos presentados demuestran el buen desempeño del modelo, no sólo en los cálculos de PM<sub>10</sub> y



PM2.5 sino también en el acople del módulo de aerosoles con los inventarios de uso del suelo (LCLU) y de incendios (FINN).

### 6.3.2.2. Cálculos en altura

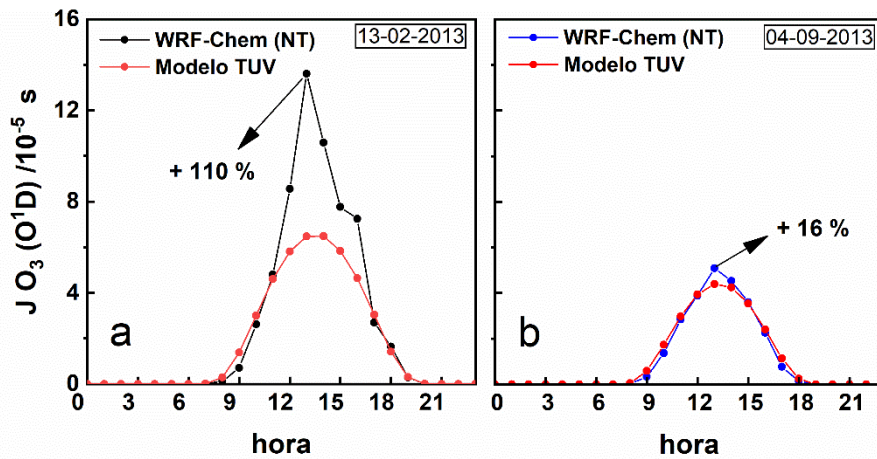
En esta sección se presenta la variación de los coeficientes de fotodisociación con la altura. Para esto se analizan los resultados obtenidos con el esquema de fotólisis NT a aproximadamente 10 km de altura sobre Córdoba capital (-31,43°, -64,18°). En la sección anterior (6.3.2.1) se mostró que las nubes afectan el balance radiativo, disminuyendo la fotodisociación en superficie. Sin embargo, para alturas por encima de una capa de nubes se



**Figura 6.15.** Cobertura de nubes capturado por el instrumento MODIS a bordo del satélite AQUA. Imagen tomada de NASA Worldview application (<https://worldview.earthdata.nasa.gov>)

registran aumentos, debido a la reflexión de la radiación en la parte superior de las mismas (Palancar et al., 2011). Además, se encontró que la altura máxima de las nubes, de acuerdo a las simulaciones realizadas, oscila alrededor de los 10 a 12 km (ver Figura 6.10) para febrero y septiembre. Por otro lado, en la Figura 6.15 se muestra, a modo de ejemplo, la cobertura de nubes captada por MODIS-Aqua para un día seleccionado de febrero y septiembre de 2013. Donde se observa una mayor cobertura de nubes para el día de febrero seleccionado.

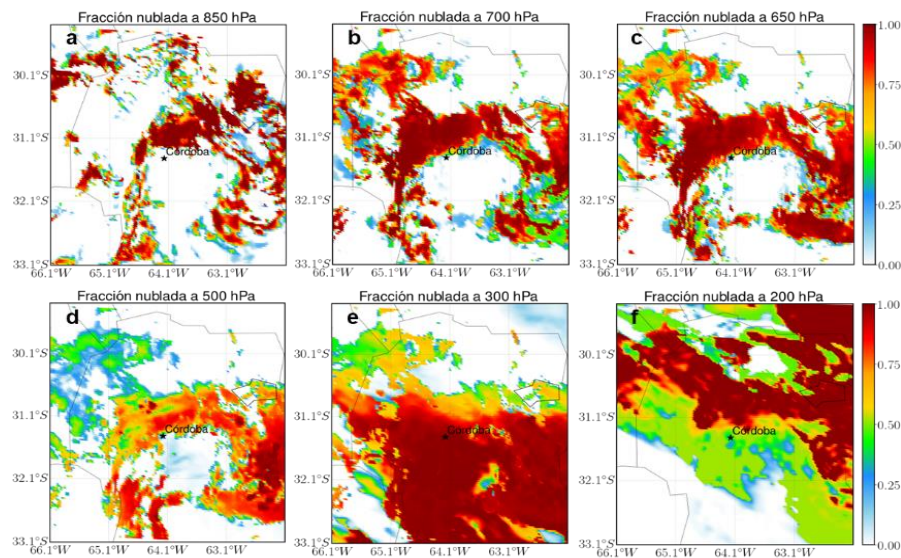
En la Figura 6.16, se presenta la variación horaria en la ciudad de Córdoba de  $JO_3(O^1D)$  a aproximadamente 10 km en altura. Se muestra la comparación con el modelo TUV (sin incluir nubes ni aerosoles) para un día de febrero y septiembre. Para el 13 de febrero se evidencia un fuerte aumento que representa el 110 % respecto del día despejado, mientras que para el 4 de septiembre se presentan aumentos de hasta un 16 %. Este efecto es difícil de estudiar y está relacionado al tipo y altura de la nube, a sus propiedades microfísicas, al ángulo de incidencia de la radiación y a la naturaleza variable de las nubes.



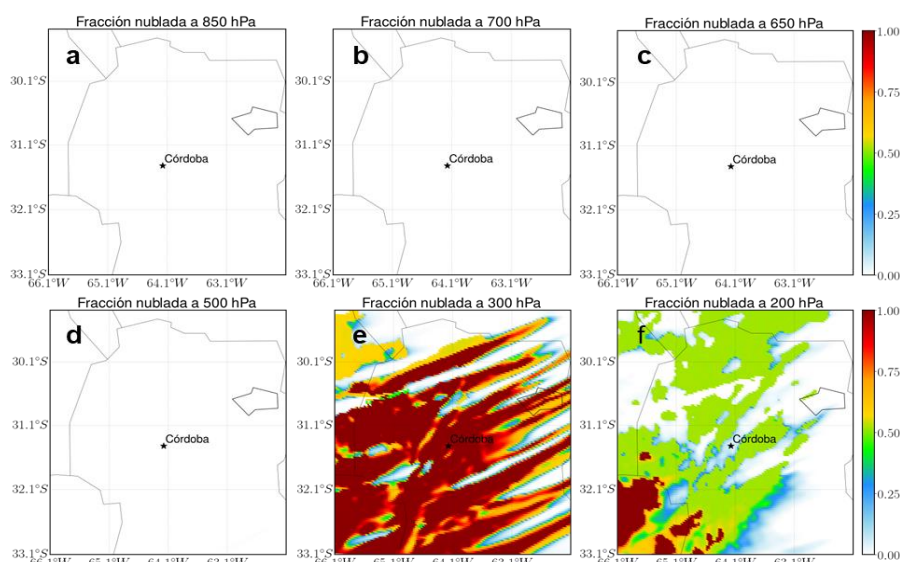
**Figura 6.16.** Variación horaria en los coeficientes de fotodisociación de  $O_3(O^1D)$  a 10 km de altura para el 13 de febrero y 4 de septiembre de 2013, muestra aumentos mayores a un día despejado en los valores de  $J$ , debido posiblemente a la reflexión de la radiación causada por la presencia de nubes y aerosoles.

El esquema NT muestra que puede reproducir este efecto. Por ejemplo, para el 13 de febrero, tanto el pico a las 13 h como el cambio que se observa entre las 15 y las 16 h, responden a cambios en las nubes que llevan a importantes aumentos en los valores de  $J$ . El relativamente moderado aumento durante el 4 de septiembre puede estar relacionado a una capa de aerosoles dispersantes a alturas relativamente altas (Palancar et al., 2013), a nubes altas y de bajo espesor óptico (tipo cirrus) o, más probablemente, a unas pocas nubes y dispersas. Para entender cómo afecta la distribución de nubes en altura, se presenta en la Figura 6.17 el desarrollo vertical de las nubes desde 850 hPa (aprox. 1500 m) hasta 200 hPa (aprox. 11700 m).

Este resultado para el 13 de febrero a las 16 h (UTC) muestra cómo, por debajo de los 850 hPa y debido a las nubes, se presentan atenuaciones en los valores de  $J$  (ver sección 6.3.1.1) y por



**Figura 6.17.** Fracción nublada para el 13 de febrero de 2013 a las 16 h UTC a diferentes alturas para el dominio 3 en la región de Córdoba. Muestra el desarrollo vertical de nubes en toda la columna.



**Figura 6.18.** Fracción nublada para el 4 de septiembre de 2013 a las 16 UTC (13 h en hora local) a diferentes alturas para el dominio 3 en la región de Córdoba. Se muestra el desarrollo vertical de nubes en toda la columna.

arriba de los 500 hPa (aprox. 5500 m) se presentan aumentos en los valores de  $J_s$  de hasta 110 %, como se muestra en la Figura 6.16, debido a la reflexión de la radiación sobre una capa de nubes.

En la Figura 6.18 se muestra que el 4 de septiembre está despejado hasta los 5500 m de altura (500 hPa) y a mayores alturas (300 y 200 hPa) se presenta un aumento en la fracción nublada. Estas nubes, al estar a grandes alturas, no afectan significativamente la fotólisis en superficie (ver Figura 6.7) pero sí a aproximadamente 10 km, causando el aumento de 16 %. Este aumento es bajo debido a la distribución de la radiación a esa altura (> 9 km), al tipo de nube y a sus propiedades ópticas.

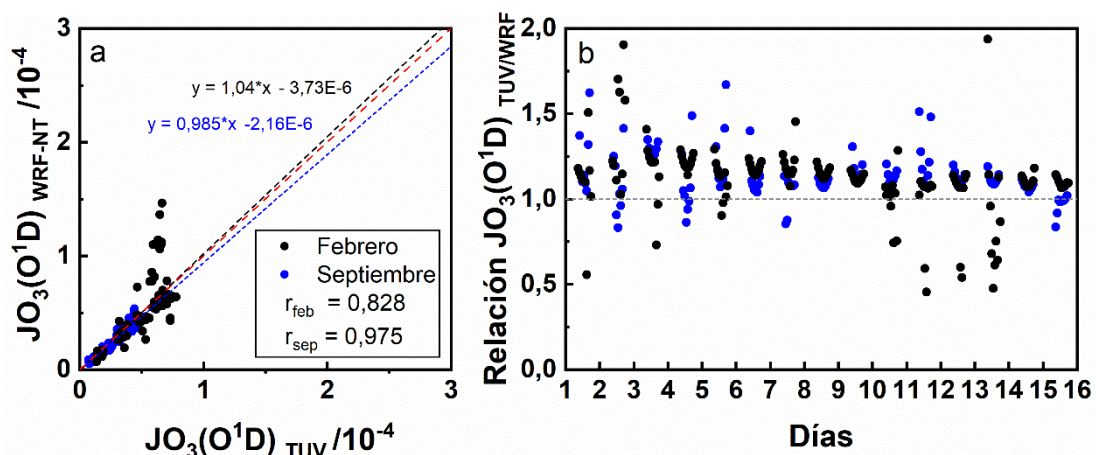
Por otro lado, en la Figura 6.19 se presentan los gráficos de dispersión para la comparación directa de las  $JO_3(O^1D)$  calculadas a 10080 m con el modelo TUV y con el modelo WRF-Chem (Figura 6.19a), y el respectivo gráfico con la relación TUV/WRF-Chem (Figura 6.19b), ambos calculados sobre la ciudad de Córdoba. En estos gráficos se incluyen los datos horarios de todos los días de ambos períodos estudiados. En la Figura 6.19a se observa, en general y para los tiempos con cielo despejado (datos sobre la bisectriz), un buen acuerdo entre ambos modelos para ambos períodos, con una tendencia del TUV a sobrestimar los valores del WRF-Chem, algo esperable considerando que el TUV no incluye aerosoles. Considerando todos los datos se observa un mejor acuerdo para el mes de septiembre con un coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) de 0,975 mientras que para el mes de febrero se encontró mayor dispersión en los datos y un  $r$  de 0,828. Estos resultados dejan en evidencia el aumento en el cubrimiento de nubes para el mes de febrero y el consecuente aumento en los valores de  $J$  y en la dispersión de los resultados en altura.

La Figura 6.19b muestra la relación de  $J$  (TUV/WRF-NT) para la misma altura. Aquí se observa que el incremento en  $JO_3(O^1D)$  debido a la reflexión en la parte superior de las nubes llega a ser de casi dos veces el valor de un día con cielo despejado. Los valores mayores que 1 ponen en evidencia la sobrestimación del modelo TUV respecto al WRF-Chem. Los valores mayores por hasta aproximadamente un 20% (la mayor parte) pueden explicarse por el acuerdo propio entre dos modelos de muy diferente complejidad. Las diferencias mayores (factor de casi 2) pueden deberse a datos de entrada (en especial columna de ozono) o a valores muy chicos, donde diferencias pequeñas en valores absolutos (amanecer/atardecer) pueden generar grandes diferencias relativas. Parte de este tipo de diferencias fueron eliminadas usando sólo ángulos cenitales menores a  $70^\circ$ , ya que a ángulos mayores las aproximaciones realizadas en los cálculos llevan a grandes incertezas. En el mes de septiembre, al presentar poca nubosidad, el efecto de la reflexión en las nubes es menor, las diferencias de menor magnitud y los valores menos dispersos.

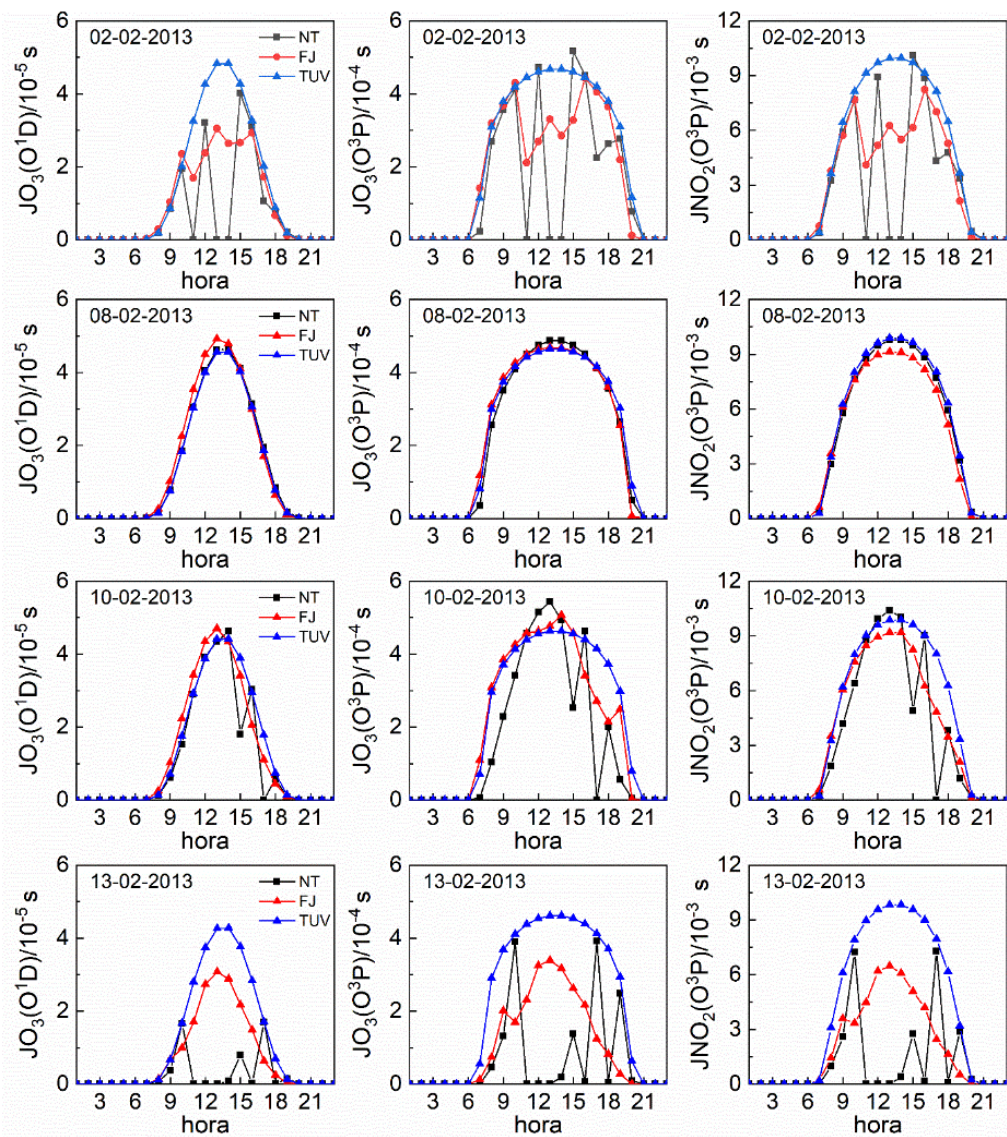
Resultados similares se encuentran para la fotólisis de  $O_3$  a  $O^3P$  y de  $NO_2$  a  $O^3P$ , de acuerdo a las longitudes de onda de fotodisociación para cada especie. Estos valores están sujetos a las incertidumbres propias del modelo y al método matemático para el cálculo de nubes. El esquema de fotólisis New-TUV usa la aproximación *maximum-random overlap* e interacciona directamente con el esquema de radiación generando una disminución en los valores de  $J$  que se relaciona con las propiedades ópticas y microfísicas de las nubes. Más allá de las incertezas en los casos específicos, el WRF-Chem demostró ser una herramienta útil para estudiar la variación espacio-temporal de las nubes y su interacción con la fotodisociación.

### 6.3.2.3. Estudio de sensibilidad al variar los esquemas de fotólisis (Fast-J y New-TUV)

En las secciones anteriores se ha presentado los resultados del cálculo de coeficientes de fotodisociación usando por defecto el esquema New-TUV (F2/S2) para analizar su variación horaria, en superficie y en altura. En esta sección se presentan los resultados en superficie



**Figura 6.19.** Comparación de los valores de  $JO_3(O^1D)$  calculados con los modelos TUV y WRF-Chem (New-TUV) a 10080 m de altura para febrero y septiembre de 2013.

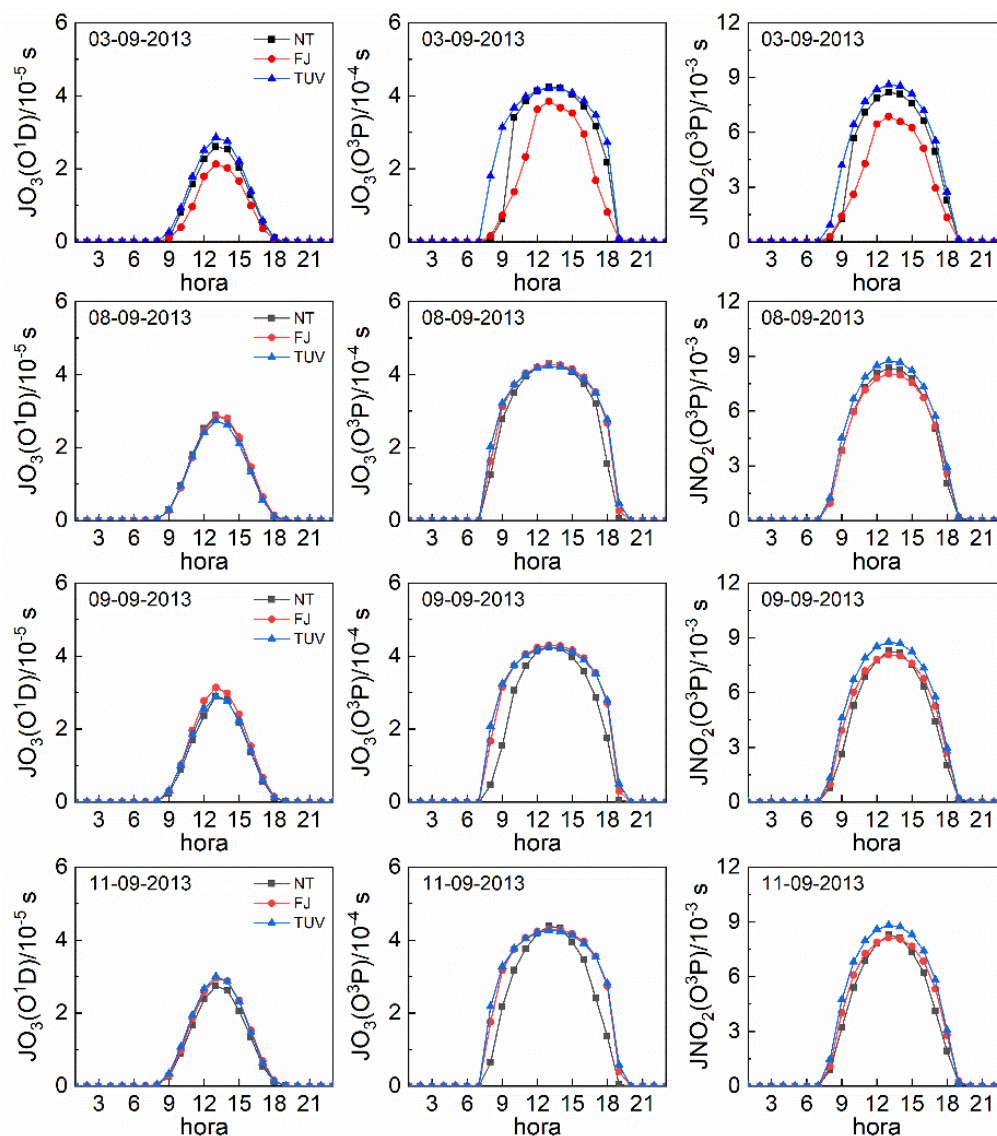


**Figura 6.20.** Variación horaria de  $JO_3(O^1D)$ ,  $JO_3(O^3P)$  y  $JNO_2(O^3P)$  calculada para días de febrero con el modelo TUV y con el modelo WRF-Chem (esquemas new-TUV y Fast-J).

para  $JO_3$  y  $JNO_2$  usando el esquema de fotólisis Fast-J (F1/S1). El objetivo es evaluar la sensibilidad en los resultados y analizar el desempeño de ambos esquemas frente a los valores de fotodisociación obtenidos por el modelo TUV (como referencia) en superficie. Las Figura 6.20 y Figura 6.21 muestran la variación horaria de los 3 coeficientes de fotodisociación para días seleccionados de febrero (F1 y F2) y septiembre (S1 y S2), respectivamente.

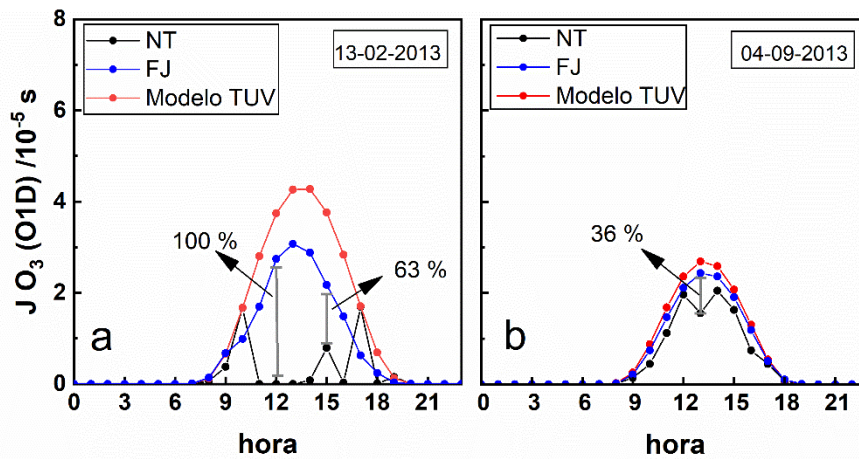
Al comparar los resultados de ambos esquemas para días sin nubes y en un punto específico de latitud y longitud (Ciudad de Córdoba) se encontró que, en general, arrojaron resultados similares a los del modelo TUV. Aunque en febrero se presentan aumentos, estos no superan el 10 % (ej. 10-02-2013, Figura 6.20). Estas diferencias, mayores para el esquema FJ, se deben a que los esquemas de fotólisis tienen diferentes aproximaciones para resolver la ecuación de transferencia radiativa. El esquema FJ usa el método *8-stream Feautrier* (un método exacto) con 17 longitudes de onda específicas (baja resolución) mientras que el esquema New-TUV

usa el método *2-stream* (un método aproximado) con la aproximación *delta-Eddington* con 140 longitudes de onda (alta resolución).



**Figura 6.21.** Variación horaria de  $JO_3(O^1D)$ ,  $JO_3(O^3P)$  y  $JNO_2(O^3P)$  calculada para días de septiembre con el modelo TUV y el modelo WRF-Chem (esquemas new-TUV y Fast-J).

Por otro lado, las mayores diferencias encontradas entre ambos esquemas corresponden a la inclusión de las nubes y aerosoles en el cálculo. Las propiedades de ambos factores se calculan en módulos específicos dentro del WRF-Chem. Luego, esa información llega por diferentes vías a los distintos módulos de fotólisis, los cuales, a su vez, procesan esa información de acuerdo a sus aproximaciones. Debido a esto, surgen grandes diferencias, no sólo en la comparación entre ambos módulos sino también de cada uno de ellos frente al modelo TUV. Por ejemplo, las diferencias entre ambos esquemas para los días de febrero son de hasta 100 % para nubes con pasos ópticos elevados y/o gran cubrimiento y de hasta 63 % para nubes con pasos de ópticos y/o cubrimientos moderados. Para el mes de septiembre (ver Figura 6.21)



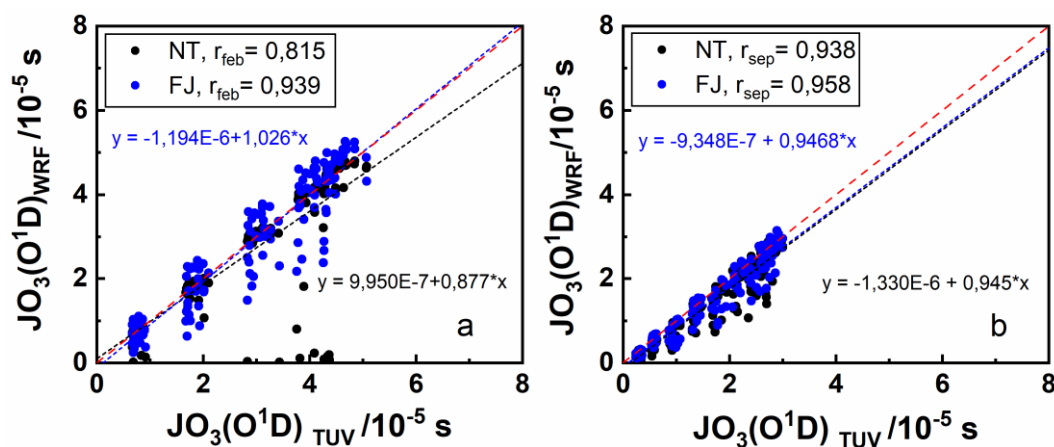
**Figura 6.22.** Variación horaria de  $J O_3(O^1D)$  calculada con los esquemas de fotólisis Fast-J y New-TUV para un día con nubes de cada uno de los periodos estudiados.

se presentan diferencias de hasta 36 % debido, principalmente, a menores pasos ópticos y/o cubrimientos.

En la Figura 6.22 se muestra a modo de ejemplo la variación horaria de  $J O_3(O^1D)$  para los días 13 de febrero y 4 de septiembre de 2013. Para el día 13 de febrero el esquema Fast-J presenta una disminución constante a lo largo del día en los valores de  $J O_3(O^1D)$ . Dado que la curva diaria mantiene la forma de campana (gaussiana) podría asignarse esta disminución al efecto de aerosoles, ya que estos tienen una variación más lenta. Sin embargo, la disminución al mediodía solar es de un 30%, lo cual lo hace poco probable para un mes lluvioso como febrero. La explicación es que el módulo Fast-J considera, en función de las propiedades microfísicas y ópticas de las nubes generadas, un factor de atenuación que aplica a lo largo del día. A diferencia del esquema Fast-J, el esquema New-TUV presenta grandes disminuciones y picos en la variación horaria, de acuerdo a los cambios en las nubes a medida que varía el ángulo cenital. Las disminuciones observadas hacen que  $J O_3(O^1D)$  tome valores iguales o muy cercanos a cero en varios momentos del día. Sin embargo, aún para grandes pasos ópticos y/o cubrimientos de nubes los valores iguales a cero representan una condición poco realista en horas de la mañana y mediodía por lo que fueron eliminados de los gráficos subsiguientes (por ejemplo, en la Figura 6.23). El registro meteorológico ([wunderground.com](http://wunderground.com), acceso: 2/10/2020) indica que desde las 7:00 h y hasta las 23:00 h las condiciones fueron "mayormente nublado" o "nublado" con una humedad relativa que fue desde 65% a 94%. En resumen, se encontró que para este día el esquema Fast-J subestima la presencia y las propiedades de nubes con grandes pasos ópticos, lo cual lleva a valores mayores en la fotólisis, mientras que el esquema New-TUV sobrestima la presencia y los valores de las propiedades ópticas de estas nubes llevando a valores de fotólisis demasiado bajos. Esto fue corroborado realizando un cálculo sencillo con el modelo TUV configurando una nube entre 4 y 5 km de altura y con un paso óptico de 512 (muy alto). En este caso la disminución de  $J$  al mediodía fue de un orden de magnitud, pero no llegó a valores tan cercanos a cero. Para el día 4 de septiembre de 2013 ambos esquemas muestran mejores resultados en comparación al

modelo TUV. En este caso el esquema Fast-J vuelve a mostrar una atenuación constante a lo largo del día mientras que el esquema New-TUV muestra una caída al mediodía.

La atenuación mucho menor mostrada en este caso por el esquema Fast-J puede tener su origen no sólo en un paso óptico y/o cubrimiento bajo sino también en la gran altura de la nube generada por el modelo (9-12 km, ver Figura 6.10). Aquí es importante separar el desempeño de los esquemas de fotólisis de las condiciones reales observadas. Ambos esquemas responden a los datos de entrada que provienen de otros módulos (nubes, aerosoles, etc.) reflejando en el valor de  $J$  los efectos de esos factores. Para este día, los registros meteorológicos no indican nubosidad al mediodía, pero sí muy baja humedad relativa (17%), alta velocidad de viento ( $35 \text{ km h}^{-1}$ ) desde la dirección Norte y fuertes ráfagas ( $50 \text{ km h}^{-1}$ ). Estas condiciones durante septiembre usualmente llevan a una alta carga de aerosoles que, de ser reproducidas por el modelo, serían también responsables de las atenuaciones observadas. Mientras la Figura 6.22 muestra a modo de ejemplo la variación horaria de  $J$  en superficie para un día de cada uno de los períodos estudiados, la Figura 6.23 muestra la comparación de los resultados de cada uno de los esquemas frente a los del modelo TUV para todas las horas de ambos períodos. Esta figura muestra, simultáneamente, dos comparaciones: las de cada esquema frente al TUV y la de ambos esquemas entre sí. Ambos esquemas muestran la mayor parte de los puntos agrupados cerca de la bisectriz y con un comportamiento lineal, lo que indica que estos puntos corresponden a las horas con condiciones de cielo despejado. Los puntos fuera de la recta corresponden a horas con presencia de nubes y/o aerosoles, donde claramente se aprecia que los esquemas difieren en la forma en que responden a estos factores. Estas diferencias son más notorias en febrero y se reflejan en los valores de  $r$  mostrados en las figuras para cada esquema y cada período. Teniendo en cuenta los valores de  $r$  relativamente altos y el hecho que los cálculos con TUV no incluyen ni nubes ni aerosoles se puede considerar que ambos esquemas muestran un comportamiento muy similar.

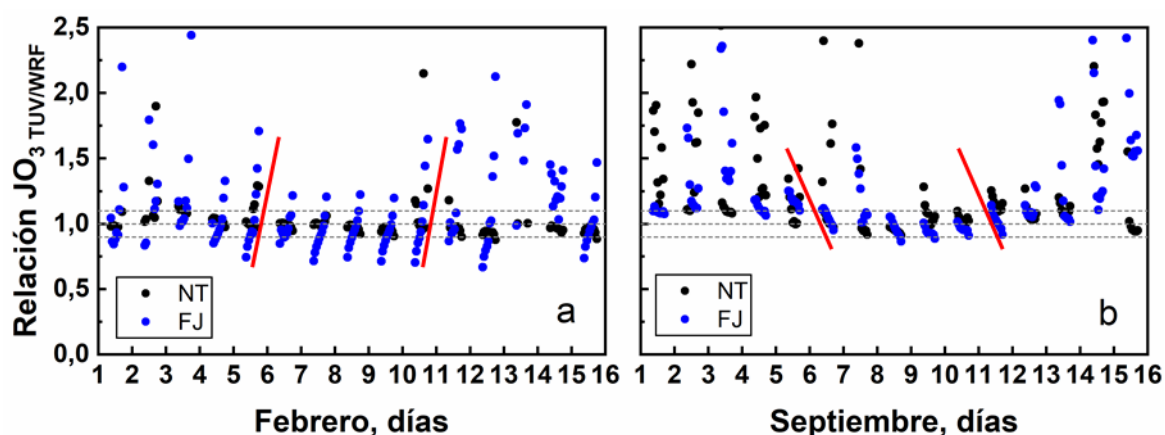


**Figura 6.23.** Comparación de  $JO_3(O^1D)$  a ángulos cenitales menores a  $70^\circ$  en superficie y en el punto Lat-Long  $-31,43^\circ$  y  $-64,18^\circ$  obtenidos con los esquemas NT y FJ y evaluados frente a los obtenidos con el modelo TUV durante febrero y septiembre de 2013.



A fin de mostrar cuantitativamente la magnitud y signo de las diferencias observadas en la Figura 6.23, la Figura 6.24 presenta la relación del modelo TUV frente a cada esquema de fotólisis a lo largo de ambas series temporales. En el mes de febrero se encuentran horas donde el esquema Fast-J sobrestima hasta en un 35 % o subestima por hasta casi un factor de dos los valores del TUV para los días simulados para la fotodisociación del  $O_3$  ( $O^1D$ ). Estas diferencias tienen orígenes y explicaciones diferentes. Las sobrestimaciones indican desviaciones importantes, no sólo por la magnitud sino porque la  $J$  es mayor a la obtenida para condiciones de cielo limpio y despejado. Más allá de la complejidad de ambos modelos, estas diferencias tienen su origen en los datos de entrada que describen el perfil de la atmósfera y la superficie. Es importante mencionar que el hecho de obtener valores de  $J$  más altos en un modelo no implica que estos factores aumentan la radiación, sino que los valores (o propiedades) usados podrían hacer que la atenuación sea menor de lo necesario para reflejar el valor correcto de  $J$ . Dentro de estos factores, la columna total de ozono y el albedo superficial son, muy probablemente, los principales responsables. Sin embargo, es importante recalcar que estos valores se observan siempre al amanecer (cuando los valores de  $J$  son muy bajos y las diferencias relativas muy grandes) y disminuyen durante la mañana. Las líneas rojas inclinadas en la Figura 6.24a indican la variación de la relación TUV/WRF para dos días (5 y 10 de febrero). Esto muestra que la relación va cambiando de forma sistemática a lo largo del día (en la mayoría de los días), indicando que algún factor atmosférico que varía paulatinamente puede ser el responsable de este comportamiento. Por ejemplo, el modelo TUV considera un único valor de columna de ozono para todo el día mientras que el WRF-Chem considera su variación según la evolución de la atmósfera. Por la tarde, el esquema FJ muestra valores menores de  $J$  por hasta un factor de dos, aunque éstos no pueden ser enteramente atribuidos a incertezas en el modelo, sino que el mayor responsable es el efecto de nubes y aerosoles que el TUV no considera.

Por otro lado, para el mismo período de tiempo se encuentran aumentos de hasta un 10 % (límite indicado por la línea gris punteada) que pueden estar relacionadas con el cálculo del

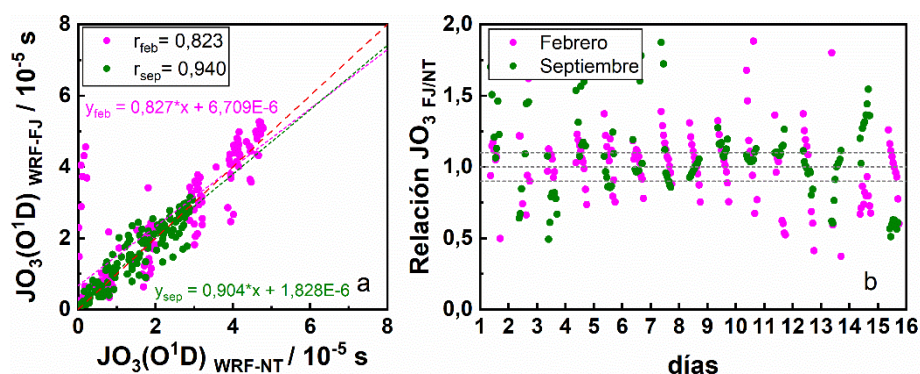


**Figura 6.24.** Relación horaria de  $JO_3(O^1D)$  calculada con el modelo WRF-Chem (esquemas NT y FJ) y el modelo TUV durante los períodos húmedo (febrero) y seco (septiembre) en Córdoba capital.

albedo, la columna de ozono o incertezas entre el modelo TUV y el esquema NT. Estos aumentos están dentro de las diferencias esperadas considerando la cantidad de variables incluidas, las diferencias en el alcance espacial (local o regional) y las diferentes complejidades de ambos modelos. Las disminuciones presentadas en el mes de febrero corresponden, al igual que para el esquema FJ, a la presencia combinada de nubes y aerosoles. Estas disminuciones para ambos modelos llegan a ser superiores a 90 % cuando se presentan nubes con pasos ópticos elevados. Al no tener una referencia para comparar los cálculos en presencia de nubes y/o aerosoles no puede indicarse cuál de los esquemas tiene un mejor tratamiento de estos factores. Sin embargo, puede observarse que el esquema FJ lleva a atenuaciones más frecuentes y de mayor magnitud. Para el mes de septiembre los aumentos para ambos esquemas son de hasta 10 %. La reducción en los aumentos del esquema FJ respecto a febrero puede deberse al cambio estacional dentro del WRF-Chem en las propiedades de la atmósfera o de la superficie, como por ejemplo el Land Use Land Cover (LULC) o el albedo, ya que estos cambios no se consideran en el TUV. A esto puede deberse el cambio de comportamiento de la relación TUV/FJ a lo largo del día. Nótese que en este caso muestra atenuaciones a la mañana y aumentos por la tarde, como lo indican las líneas rojas para los días despejados 7 y 11 de septiembre (Figura 6.24b). El mejor acuerdo puede también deberse a la atenuación de los aerosoles propios de esta época del año, con el agregado de los aerosoles provenientes de la quema de biomasa de este período en particular. Las disminuciones presentadas por ambos esquemas pueden dividirse en tres partes: del 1 al 7, del 8 al 12 y del 13 al 15 de septiembre. Hasta el día 7 se observan grandes atenuaciones, aunque los registros meteorológicos (Wunderground.com) indican cielo despejado. Esto resalta el hecho de que los resultados de un módulo de fotólisis están directamente ligados no sólo a las aproximaciones y procesos considerados en el esquema sino también a la capacidad de todo el modelo para reproducir las condiciones atmosféricas donde debe desarrollarse el cálculo. En este caso la magnitud de las atenuaciones indica que las nubes generadas en el WRF-Chem tienen un gran paso óptico, aunque no se corroboran con las observaciones. Para los días 8 a 12 las atenuaciones son aproximadamente del 25 % y corresponden al comportamiento esperado para días despejados durante un período de incendios, debido a la generación de material particulado. Por lo tanto, la mayoría de las atenuaciones presentadas se atribuyen al efecto directo ocasionado por los incendios ocurridos en las sierras de Córdoba del 6 al 12 de septiembre de 2013 y por la pluma de aerosoles con dirección a Córdoba capital. Para los días 13 a 15 de septiembre el modelo WRF-Chem reflejó las condiciones de cielo nublado registradas por las estaciones meteorológicas de Córdoba y las consecuentes atenuaciones que se observan en los valores de  $JO_3(O^1D)$ . Estas atenuaciones difieren para ambos esquemas tanto en magnitud como en horario, pero en ambos casos llegan a ser, al igual que en febrero, de hasta un 90%. Tanto el cubrimiento como las propiedades de estas nubes están muy probablemente relacionados con las emisiones de aerosoles de los incendios en los días previos. Considerando que ambos esquemas contemplan los procesos más importantes en la transferencia de la radiación a través de la atmósfera, se puede concluir que para este caso de estudio es más conveniente una buena resolución en longitud de onda que un método exacto de resolución.

Esto es especialmente válido para las horas del mediodía, es decir a ángulos cenitales chicos (Sol en el cenit), y se observa en la Figura 6.24 donde se incluyen todos los datos locales para el  $JO_3(O^1D)$ . Si bien no se muestran aquí las figuras equivalentes para el  $JO_3(O^3P)$  y  $JNO_2$ , en las mismas se observan resultados similares (ver la Figura 6.35 y Figura 6.36).

En la Figura 6.25a se presenta el gráfico de dispersión para la comparación directa del esquema NT con el esquema FJ para cada período calculado. Se encuentra que para el mes de febrero el valor de  $r$  es de 0,823 y para el mes de septiembre de 0,904. Estos resultados reflejan el tratamiento individual que cada esquema tiene sobre el módulo de nubes y como este impacta sobre la dispersión en los resultados de fotodisociación. En la Figura 6.25b se presenta la relación horaria del  $JO_3(O^1D)$  en la ciudad de Córdoba con el esquema NT y FJ para febrero y septiembre. En ambas figuras se encuentra que los valores oscilan alrededor de la bisectriz o del valor 1 (salvo unas pocas excepciones) lo que indica que, más allá de su acuerdo frente al modelo TUV, ninguno de los dos esquemas presenta grandes desviaciones sistemáticas frente al otro. Para el mes de febrero se encuentran, en promedio, sobrestimaciones de 31 % y subestimaciones de 33 %, mientras que para el mes de septiembre se encuentran, también en promedio, sobrestimaciones de 18 % y subestimaciones de 28 %, en todos los casos por parte del esquema FJ sobre el esquema NT (FJ/NT). Las menores

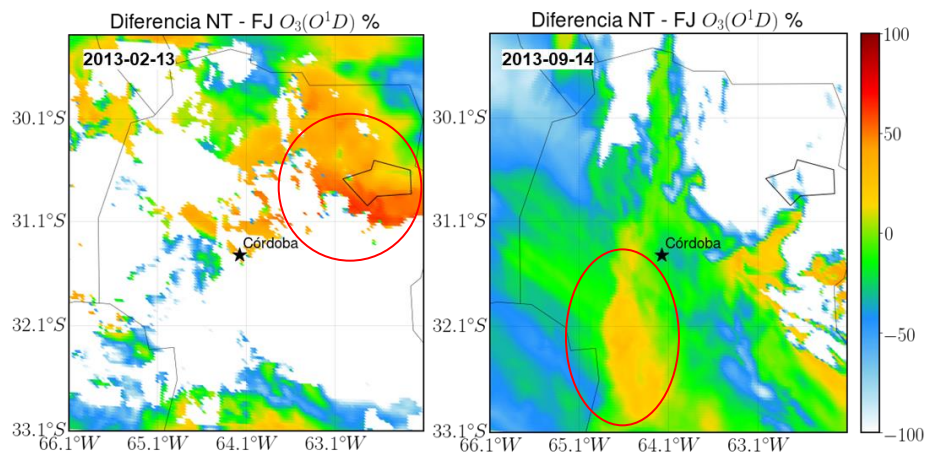


**Figura 6.25.** Comparación de los valores de  $JO_3(O^1D)$  en superficie calculados con los esquemas FJ y NT para ángulos cenitales menores a  $70^\circ$  durante los dos períodos simulados. En el punto de latitud y longitud (  $-31,43, -64,18$ ). a) comparación directa y b) relación horaria de ambos esquemas.

diferencias presentadas en el mes de septiembre se relacionan con la disminución en el cubrimiento por nubes característico de esta época, lo que demuestra que estos valores dependen de la interacción de cada esquema con los módulos de nubes y de aerosoles.

Finalmente se presenta en la Figura 6.26, a modo de ejemplo, el mapa de diferencias porcentuales entre ambos esquemas a todas las latitudes y longitudes en el dominio 3 para el 13 de febrero y el 14 de septiembre a las 14 h UTC. Las diferencias se realizan tomando como esquema de referencia al NT ( $(NT-FJ) \times 100 \% / NT$ ). Para el 13 de febrero el círculo rojo resalta que la zona con mayor diferencia es la aledaña a la laguna de Mar Chiquita. En este caso el origen de las diferencias entre ambos esquemas es el tratamiento de los aerosoles emitidos

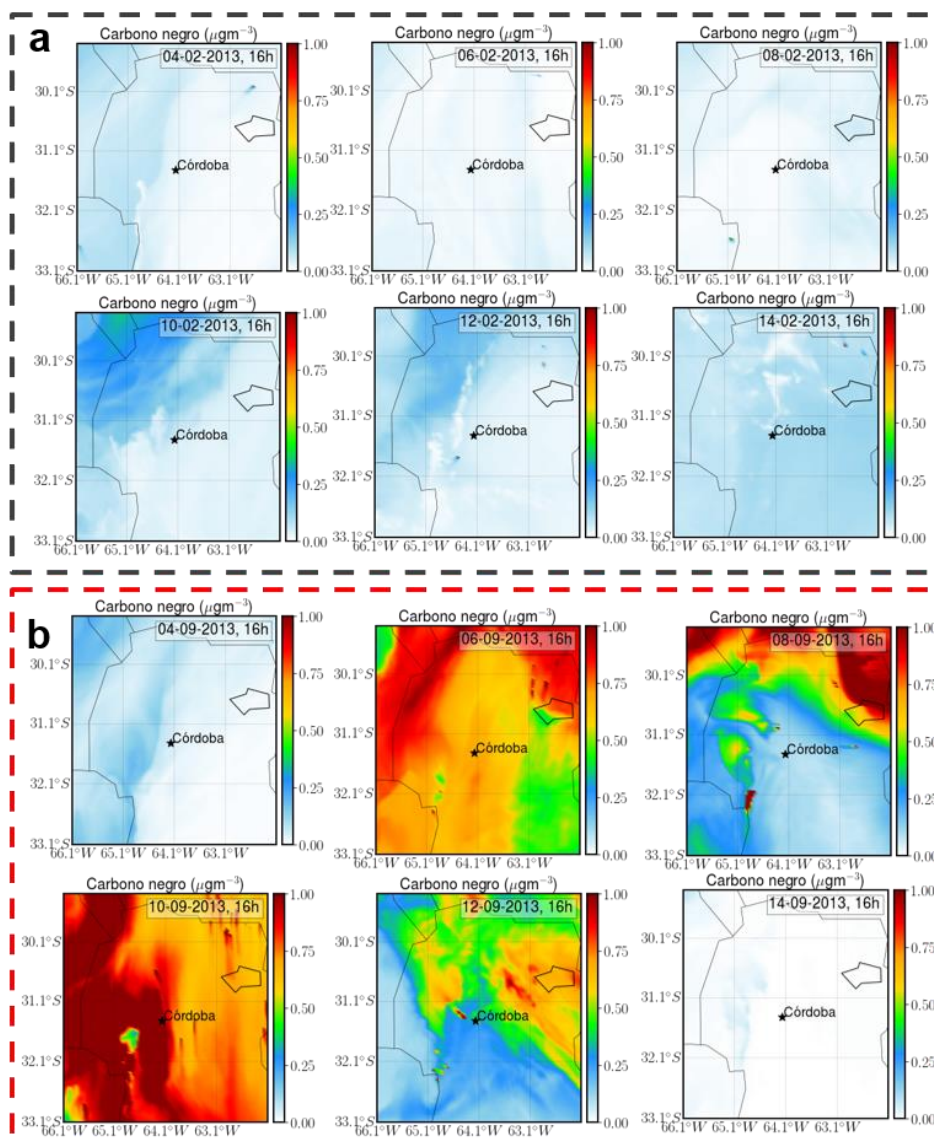
desde las inmediaciones de la laguna (ver Figura 6.12) que a veces generan las llamadas "nubes de sal". En el ejemplo del 14 de septiembre se observa que una de las zonas con las mayores diferencias es aquella donde dos días antes habían sido controlados los incendios forestales también remarcados en la Figura 6.12. En este caso, las cenizas levantadas por el viento y/o las emisiones de las zonas aún humeantes marcan otra diferencia en el tratamiento que hacen los dos esquemas de los aerosoles. En general, se puede apreciar que las diferencias, de hasta el 100 %, entre ambos esquemas, se deben a las características propias de cada zona dentro de la región (geografía, uso de la tierra, emisiones, albedo, etc.) y del período de tiempo presentado, debido al mayor cubrimiento por nubes.



**Figura 6.26.** Diferencia porcentual de  $JO_3(O^1D)$  calculada con los esquemas New-TUV y Fast-J para el 13 de febrero y 14 de septiembre a las 14 h (UTC) en el dominio tres de la región de estudio.

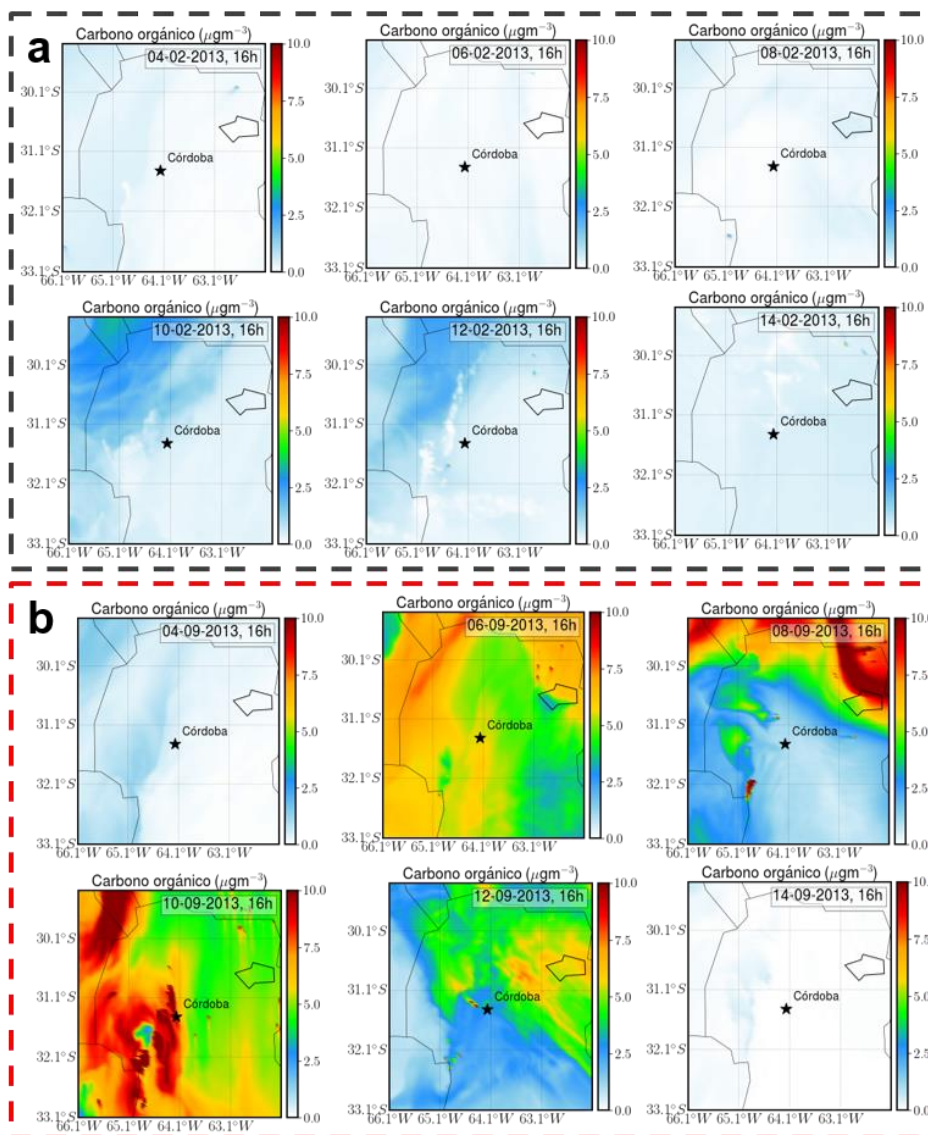
### 6.3.2.4. Evaluación del impacto de un episodio de incendio sobre los coeficientes de fotodisociación de $O_3$ y $NO_2$

Los incendios de gran magnitud tienen un alto impacto sobre la atmósfera regional, debido a la formación y transporte de aerosoles de diferentes tamaños que llegan a afectar el balance radiativo. Los aerosoles tienen la característica de absorber y dispersar la radiación, logrando un impacto directo en la variación de los coeficientes de fotodisociación. También pueden aportar en la formación de núcleos de condensación, modificando el paso óptico de las nubes, el tiempo de vida, el albedo y la capacidad de iniciar precipitaciones (Primer y segundo efectos indirectos o efecto Twomey y efecto Albrecht). A partir de los meses de julio-agosto y hasta las primeras lluvias, que pueden llegar recién en noviembre, las Sierras de Córdoba son

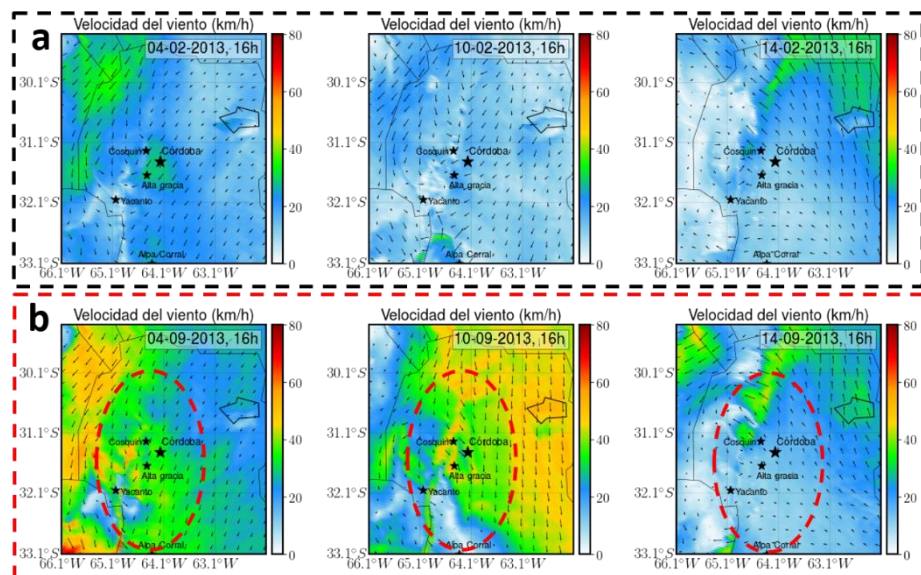


**Figura 6.27.** Concentración de carbono negro (BC) en el dominio 3 para febrero (a) y septiembre de 2013 (b). Los incendios afectaron principalmente la zona Suroeste del dominio entre el 6 y el 13 de septiembre.

afectadas año a año por incendios forestales. Si bien la magnitud es variable dependiendo de la meteorología del año, siempre se queman miles de hectáreas, principalmente de pastizales y bosque nativo (2.152.000 ha quemadas entre 1993 y 2012). Los factores determinantes de la frecuencia de incendios en las Sierras de Córdoba son tanto naturales como antrópicos. La precipitación anual explica el 22 % de la variabilidad, seguido por la densidad poblacional (13 %), la distancia a las áreas urbanas (12 %) y el tipo de cubierta del suelo (10 %) (Argañaraz et al., 2016, 2015). En esta sección y mediante el uso del modelo WRF-Chem, se analizan los efectos, en particular sobre los valores de  $J$ , de los incendios ocurridos en las sierras de Córdoba en septiembre de 2013, los cuales han sido catalogados como los más devastadores en la última década por su impacto en la agricultura y medio ambiente (sin considerar los de 2020 que se desarrollaron durante la escritura de esta tesis). Los incendios son una fuente de, entre otras cosas, aerosoles carbonáceos, compuestos principalmente por carbono negro (BC)



**Figura 6.28.** Concentración de carbono orgánico (OC) en el dominio 3 para febrero (a) y septiembre (B) de 2013. Los incendios afectaron principalmente la zona Suroeste del dominio entre el 6 y el 12 de septiembre.

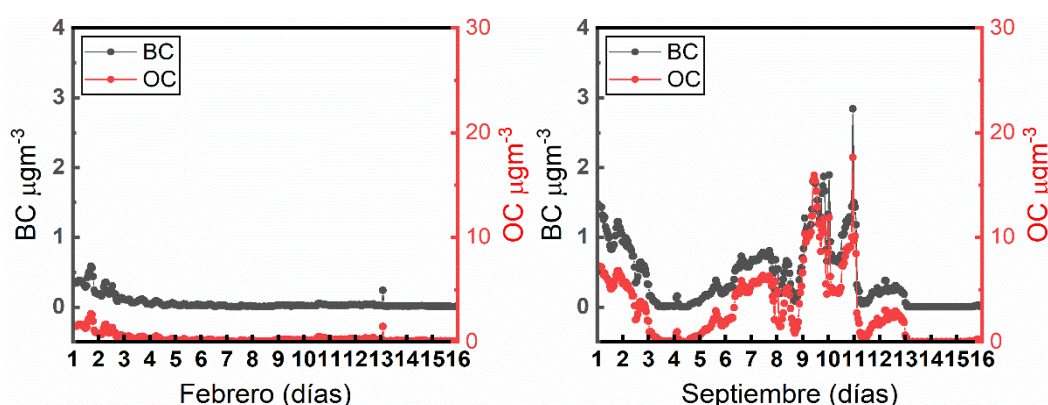


**Figura 6.29.** Mapa de la velocidad y vectores de dirección de viento para los días 4, 10 y 14 de febrero (a) y septiembre (b) de 2013 a las 16 h UTC calculados con WRF-Chem.

y carbono orgánico (OC) (Archer-Nicholls et al., 2015). Los resultados obtenidos con el modelo WRF incorporan el inventario de incendios (FINN), por lo cual, en septiembre, está considerado el aporte de material particulado característico de los incendios. Para observar las diferencias en el aumento de material particulado se evalúan las variables de carbono negro (BC) y carbono orgánico (OC) para los dos períodos simulados, de forma de cuantificar el aumento en la carga de MP en el período de septiembre con respecto al mes de febrero de 2013. En la Figura 6.27 se muestran las concentraciones de carbono negro ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para seis días de febrero y septiembre. Para septiembre, los gráficos representan las condiciones antes, durante y después de los incendios. Para el mes de febrero (Figura 6.27a) se pueden encontrar concentraciones muy bajas (de hasta  $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$ ) causadas no sólo por la frecuencia de las precipitaciones y por la alta humedad relativa característica de este período, sino también por la ausencia de grandes fuentes de BC y OC. Los altos niveles observados al Norte del dominio para el 6 y 8 de septiembre pueden estar relacionados a incendios en el Norte de Argentina o incluso en Paraguay y Sur de Brasil (Della Ceca et al., 2018). Sin embargo, para el día 8 ya se vislumbra, al Suroeste del dominio, el primer foco de los incendios en las Sierras. Para el día 10 de septiembre (Figura 6.27b) ya se observan claramente los cinco grandes focos al Oeste y Suroeste de Córdoba Capital y zonas con picos de concentración muy elevados (con máximos superiores a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) localizados en todo el dominio 3, principalmente en las Sierras Grandes y en las Sierras Chicas. Para el día 14, la lluvia y el viento restablecieron las condiciones observadas para el 4 de septiembre. En la Figura 6.28 se presenta un análisis similar al anterior para la especie de carbono orgánico (OC). Aquí se evidencia un aumento en su concentración debido a los incendios (con máximos cercanos a los  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y a la dirección de los vientos (ver Figura 6.29b). Esto permite el transporte de las partículas hacia la ciudad de Córdoba afectando tanto la fotólisis en la atmósfera, como la visibilidad y la salud de la población. En la Figura 6.29 se muestra el mapa de vientos para los mismos días, con los sitios de ocurrencia

del evento de incendios. En el mapa se encuentra la velocidad del viento que va desde los  $20 \text{ km h}^{-1}$  hasta los  $60 \text{ km h}^{-1}$  y los vectores de dirección del viento. Se evidencia la variabilidad del viento para cada día presentado y también se muestra como hay un aumento en la velocidad de los vientos para el mes de septiembre en los lugares de ocurrencia del incendio. Estas condiciones no sólo agravan los incendios, sino que también generan que el OC y BC se trasladen de las Sierras a Córdoba capital, como se puede observar en la Figura 6.29b el día 10 de septiembre a las 16 h, donde los vectores del viento van desde Cosquín hacia Córdoba. También se resalta la compleja orografía de la zona, donde las sierras de Córdoba actúan como barrera que modifica la dirección del viento. Esto se observa en Villa Yacanto (marcado con estrella) el 10 de septiembre, donde la dirección del viento proveniente del Norte cambia a Sur. Este cambio en la dirección ocasiona que el BC y OC puedan ser transportados en dirección hacia Córdoba, lo que se evidencia en la Figura 6.30. Esta figura presenta la variación diaria de la concentración de BC y OC en la Ciudad de Córdoba para ambos períodos estudiados. Mientras para febrero se observa poca variación y valores cercanos a cero (ver también Figura 6.23 y Figura 6.24), para el mes de septiembre se encuentran grandes aumentos que llegan a aproximadamente  $3$  y  $17 \mu\text{g m}^{-3}$  de BC y OC, respectivamente.

Estos aumentos se observan para los días que van del 6 al 12, lo cual coincide con el período de ocurrencia de los incendios. Es importante notar que para los días 1 a 3, tanto de febrero

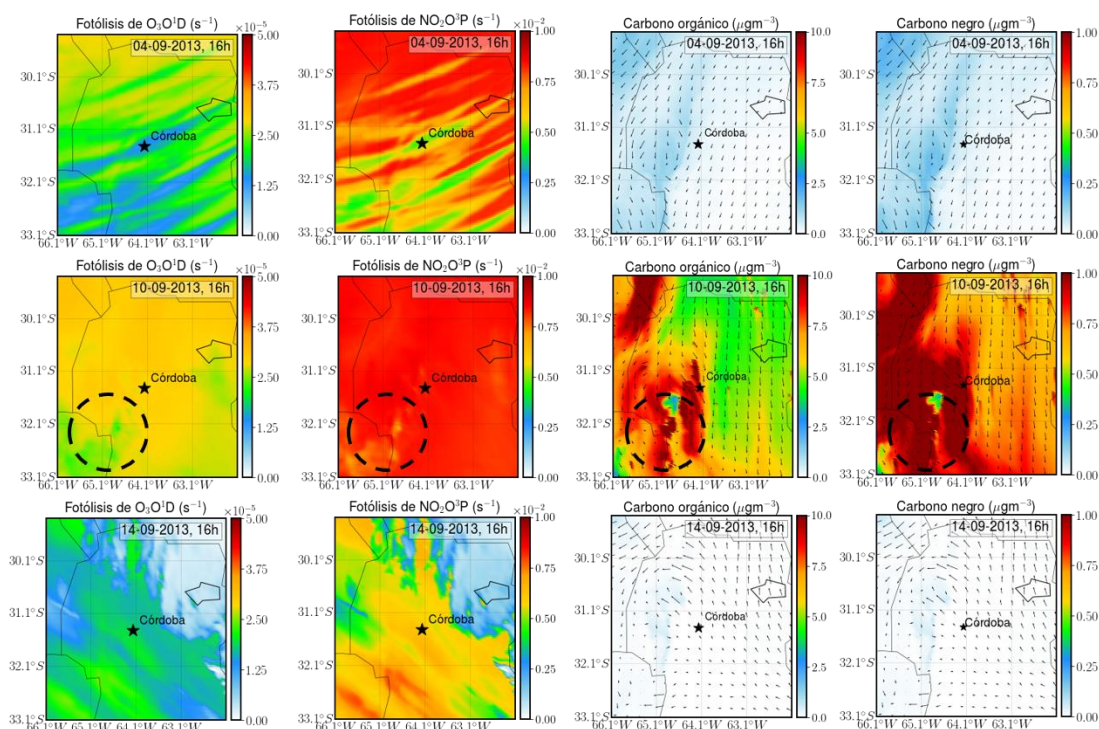


**Figura 6.30.** Variación de la concentración de BC y OC en la Ciudad de Córdoba para los períodos simulados de 2013.

como de septiembre, se observan valores relativamente altos de BC y OC. Sin embargo, estas no son concentraciones verdaderas sino un efecto del spin up del modelo, ya que incluso presentan en ambos casos el mismo comportamiento temporal. Resultados similares para OC, debido a diferentes eventos de quema de biomasa, se encuentran en Roy et al., 2016; Targino and Krecl, 2016 con concentraciones de  $19,51 \mu\text{g m}^{-3}$  (India) y  $18,3 \mu\text{g m}^{-3}$  (Brasil), y para OC en Wang et al., 2010 con valores promedios de  $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$  (Canadá). Dada la arquitectura del WRF-Chem no se puede discriminar cuál es el impacto del BC o del OC sobre los coeficientes de fotodisociación de  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$ . Esto es debido a que los esquemas de fotólisis integran el efecto del módulo de aerosoles sin hacer la discriminación por tipo o tamaño de partículas. Sin embargo, para días y zonas despejadas de nubes es posible relacionar la disminución en los valores de fotodisociación con el aumento en la carga de aerosoles (OC y BC).



En la Figura 6.31 se muestran los mapas de  $J$  del  $O_3$  y del  $NO_2$  junto a los mapas de OC y de BC para un mismo tiempo. Para el día 10, en el pico de los incendios, los círculos  $\mu$  indican que aquellas zonas donde el OC y el BC muestran niveles altos, los valores de  $J$  muestran atenuaciones con la misma forma distribución espacial. Esto demuestra cómo los incendios afectan la fotodisociación de estas moléculas, sin excluir que otras variables pueden afectarla en menor o mayor proporción (nubes y MP natural).



**Figura 6.31** Comparación de la fotodisociación del  $O_3$   $O^1D$  y  $NO_2$  con especies carbonáceas (OC y BC) para los días 4, 10 y 14 de septiembre a las 16 h.

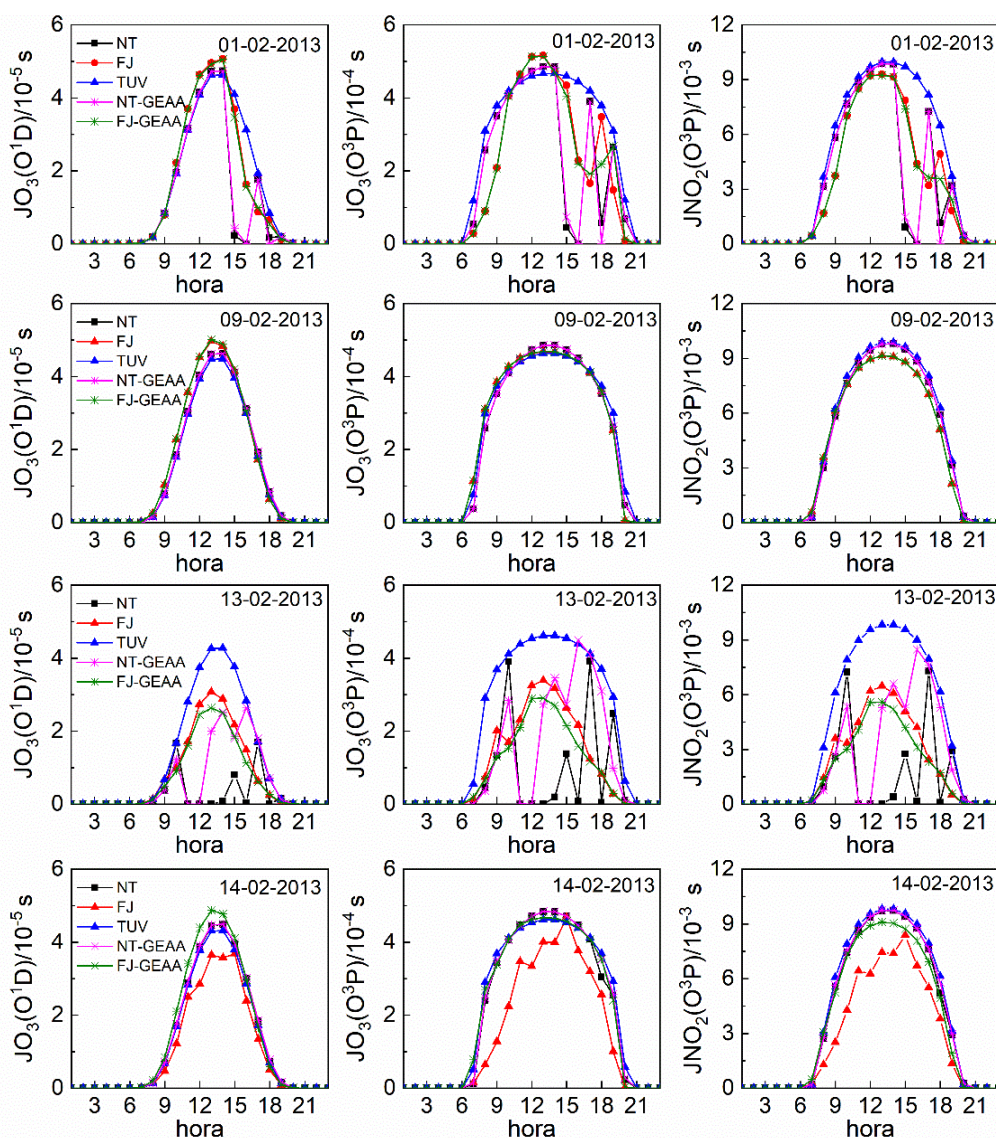
### 6.3.2.5. Estudio de sensibilidad al aplicar el paquete de mejoras GEAA

En esta sección se presenta un estudio de sensibilidad al aplicar el paquete de mejoras GEAA sobre el modelo WRF-Chem. La implementación de este paquete permite mejorar sustancialmente la resolución de los datos de entrada, las variables químicas y los resultados en los valores de  $J$  del  $O_3$  y  $NO_2$  (ver Figura 6.32 y Figura 6.33). Adicionalmente, en la Tabla 6.3 se resume la metodología usada, indicando los cálculos realizados, los períodos y la relación usada para el análisis de los resultados.

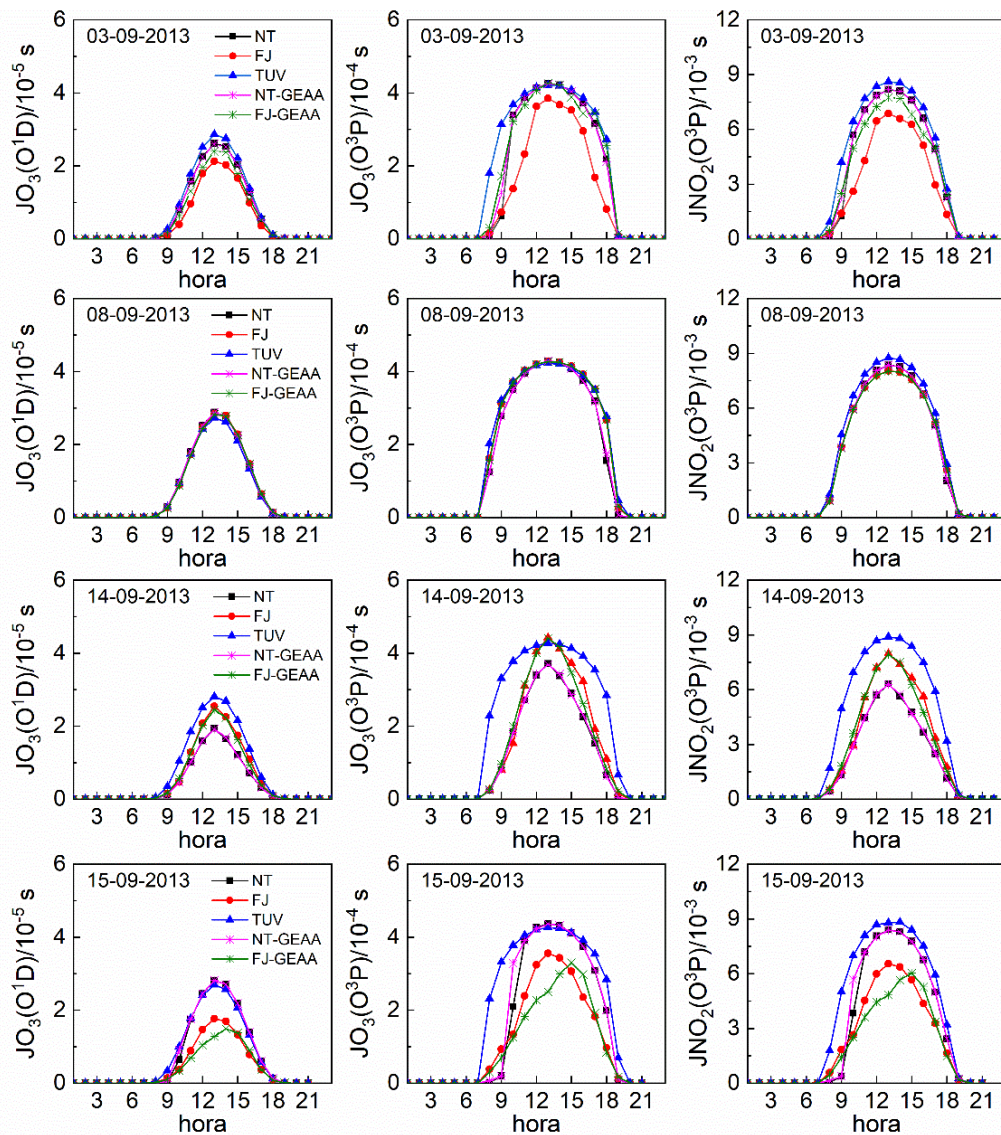
**Tabla 6.3** Cálculos realizados para analizar el efecto de las mejoras introducidas en el modelo WRF-Chem para cada esquema New-TUV (NT), Fast-J (FJ) y las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA).

Esquema de fotólisis	Relación	Simulaciones
NT (NT-GEAA)	TUV/NT (TUV/NT-GEAA)	F2/F4, S2/S4
FJ (FJ-GEAA)	TUV/FJ (TUV/FJ-GEAA)	F1/F3, S1/S3

La Figura 6.32 y Figura 6.33 muestran las variaciones horarias de los 3 coeficientes de fotodisociación para días seleccionados de febrero (Figura 6.32) y septiembre (Figura 6.33) calculados con el modelo TUV y con el modelo WRF-Chem (esquemas NT y FJ). Se incluyen



**Figura 6.32.** Variación horaria de  $JO_3(O^1D)$  y  $(O^3P)$  y  $JNO_2(O^3P)$  calculada para días de febrero con TUV y WRF-Chem por defecto (NT y FJ) y con las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA).

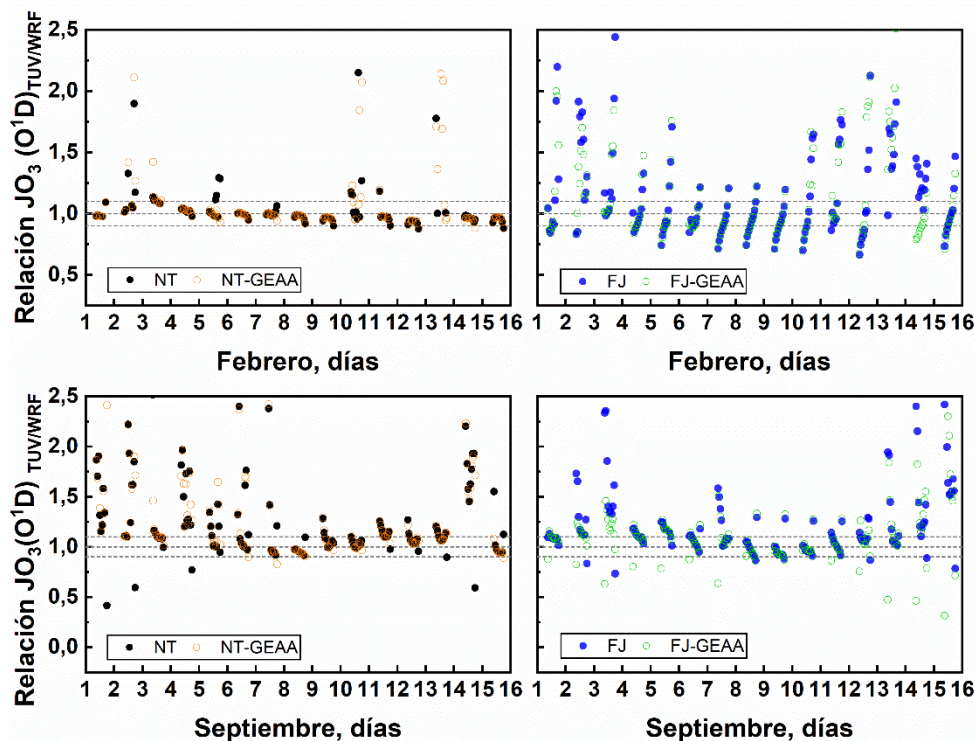


**Figura 6.33.** Variación horaria de  $JO_3(O^1D)$  y  $(O^3P)$  y  $JNO_2(O^3P)$  calculada para días de septiembre con TUV y WRF-Chem (NT y FJ) y con las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA).

también los resultados cuando se implementan las mejoras GEAA en los cálculos con cada uno de los esquemas (NT-GEAA y FJ-GEAA). En la Figura 6.32 se observa que el mayor efecto del paquete de mejoras se presenta sobre el 13-02-2013 donde se logra ver que tanto para el esquema NT y FJ hay diferencias sustanciales. Esto puede estar relacionado a una mejor interpretación del uso del suelo, el esquema de nubes, y el aumento en la resolución de los aerosoles, ya que, hay horas del día donde el esquema NT arroja valores de  $J$  iguales a 0 y al incluir NT-GEAA se presenta la corrección de estos valores. Por otro lado, con el esquema FJ se muestran resultados menores de  $J$  al usar FJ-GEAA manteniéndose la forma de la campana, lo cual indica que con este esquema de fotólisis a pesar de usar el paquete de mejoras se sigue presentando una atenuación a lo largo del día. La Figura 6.33 muestra que el efecto de GEAA sobre los valores de  $J$  son menores. Esto se puede relacionar a que septiembre tiene menos influencia de la presencia de nubes, y como se mostró en la Figura 6.32, el mayor efecto de GEAA se encontró con la presencia de nubes. En general y mediante una comparación visual,

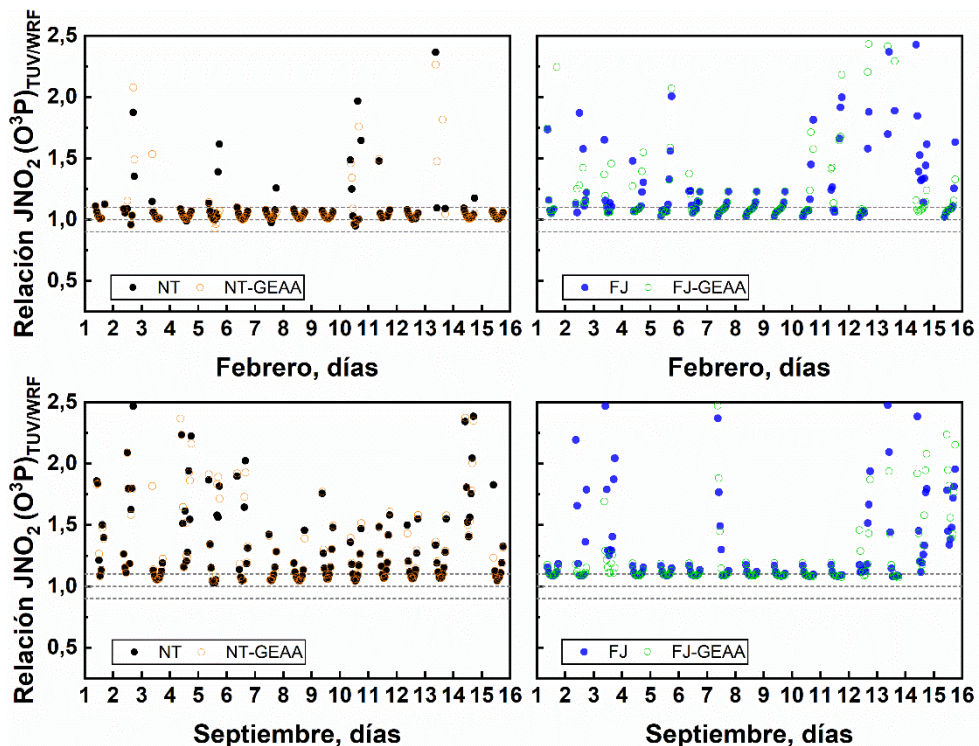
en ambas figuras se observa que con el uso de GEAA no se introducen grandes cambios en los valores de  $J$ , esto es debido a que este paquete mejora principalmente el uso del suelo y el inventario de emisiones antropogénicas, por lo tanto, se esperaría un mayor impacto sobre la concentración de especies químicas pero este análisis está fuera de los objetivos de esta tesis.

En la Figura 6.34 se presenta la relación horaria de los resultados de  $JO_3$  calculados con el modelo TUV respecto a los resultados de cada uno de los esquemas de fotólisis para la ciudad de Córdoba en los períodos estudiados. Las Figura 6.35 y Figura 6.36 presentan la misma relación, pero para  $JNO_2$  y  $JO_3(O^3P)$ , respectivamente. Lo que se evalúa en estas comparaciones es: 1) si se corrigen los aumentos del WRF-Chem, es decir los valores de  $J$  mayores a los de un día limpio y despejado (representados por los resultados del modelo TUV) y 2) Si hay cambios sistemáticos (o considerables) en las atenuaciones generadas por nubes y aerosoles dentro del WRF-Chem. En la Figura 6.34 los resultados muestran que para el esquema New-TUV las sobrestimaciones respecto al TUV se reducen, para ambos períodos, a un máximo de aproximadamente un 10%, lo que significa una mejora y un muy buen acuerdo considerando las diferencias entre los dos modelos. Esto es apenas perceptible en febrero, pero notorio en septiembre donde ya no se observan las pocas, pero grandes sobrestimaciones. Esto implica que, en este último caso, las sobrestimaciones no pueden ser atribuidas a diferencias en la columna de ozono, sino que estaban relacionadas a factores troposféricos, de superficie, de resolución de los datos de entrada o de la magnitud de las emisiones consideradas. Esto incluye correcciones de valores que muestran pequeños



**Figura 6.34.** Relación entre las  $JO_3(O^1D)$  calculadas con el modelo TUV y con los esquemas de fotólisis New-TUV y Fast-J e incorporando las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA) para los meses de febrero y septiembre.

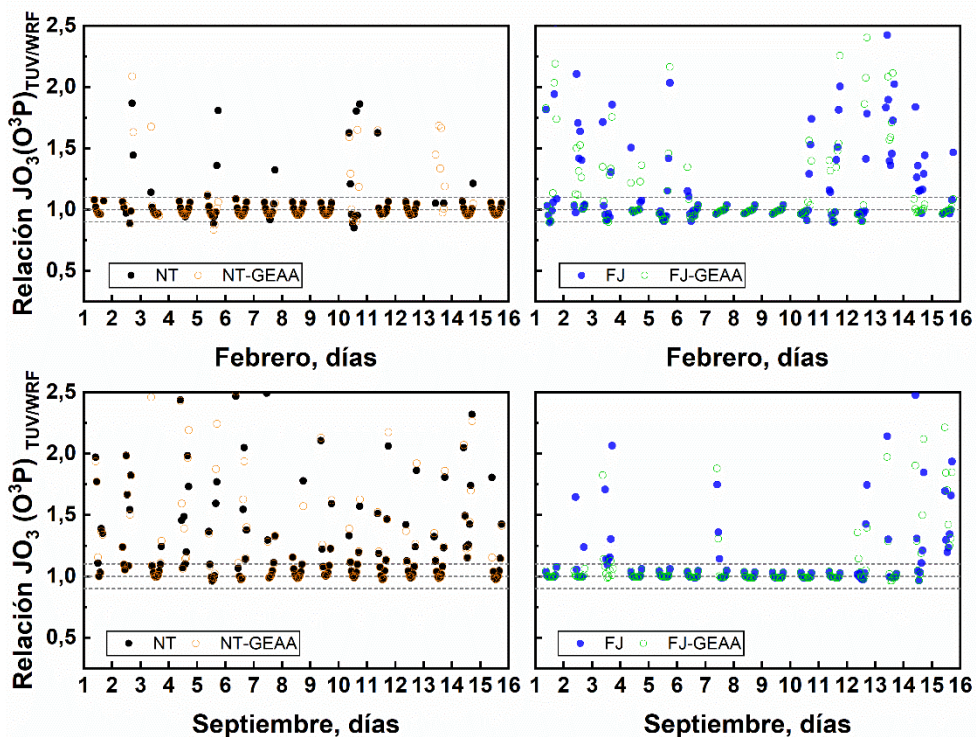
cambios absolutos pero grandes cambios relativos como los que ocurren a ángulos cenitales grandes (Ver sección 6.3.1.1), cuando los valores de  $J$  son muy pequeños. Las atenuaciones observadas en los cálculos por defecto se deben en gran medida a la presencia de nubes (ver Figura 6.8 y Figura 6.9) por lo que la evaluación de las diferencias es mucho más compleja. En febrero se observa un mayor número de atenuaciones, pero de magnitud equivalente a las del cálculo sin el inventario GEAA. Dado que las nuevas atenuaciones son relativamente altas es poco probable que las mismas se deban a la inclusión de contaminantes o aerosoles generados por el inventario GEAA. Una posible explicación es que se deban a la generación de una mayor carga de aerosoles (Cremades et al., 2017), algunos de los cuales hayan actuado como núcleos de condensación y hayan influido en la formación y/o propiedades de las nubes generadas por el WRF-Chem. En septiembre no se observan cambios significativos ni en el número ni en la magnitud de las atenuaciones. Esto se cumple tanto para los períodos con nubes como para el período despejado y con presencia sólo de aerosoles (8 al 12 de septiembre). Por otro lado, el esquema Fast-J muestra pocos cambios, tanto en febrero como en septiembre. En particular, se reduce un poco la magnitud de algunas de las atenuaciones más grandes (nubes con grandes pasos ópticos) pero las sobrestimaciones no logran corregirse (incluso se suman algunas en febrero y varias más de mayor magnitud en septiembre). Las sobrestimaciones que antes eran en septiembre de aproximadamente un 25% ahora exceden el 50%, lo que representa importantes incertezas. Los patrones de cambio paulatino de la relación TUV/WRF



**Figura 6.35.** Relación entre las  $JNO_2$  calculadas con el modelo TUV y con los esquemas de fotólisis New-TUV y Fast-J e incorporando las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA) para los meses de febrero y septiembre.

a lo largo del día (ver Figura 6.24) se mantienen incluso con las mismas pendientes (positivas en febrero y negativas en septiembre).

Un análisis similar se realizó para las otras dos reacciones mostradas en la Tabla 6.1. Los resultados muestran comportamientos similares por lo que no se describirán aquí con el mismo nivel de detalle. La Figura 6.35 muestra los resultados para  $JNO_2$  y la Figura 6.36 para  $JO_3(O^3P)$ . Para estas reacciones los rasgos a resaltar son: 1) la implementación del paquete de mejoras GEAA cambia algunos valores, pero no cambia sustancialmente el comportamiento observado con ninguno de los dos esquemas; 2) con ninguno de los dos esquemas se presentan grandes sobrestimaciones respecto al TUV, siendo las pocas observadas menores al 5%; 3) el esquema Fast-J muestra un patrón de cambio horario sistemático más moderado que en el caso del  $JO_3(O^1D)$  y los resultados con GEAA acompañan este cambio; 4) el esquema Fast-J muestra en septiembre atenuaciones moderadas atribuibles a aerosoles eólicos o antropogénicos (10-20%), pero estas atenuaciones no cambian con la corrección de GEAA y no se corresponden con la magnitud esperada de los efectos de la emisión de aerosoles debido a los incendios forestales entre los días 6 y 12 de septiembre. El punto 1) puede indicar que las sobrestimaciones observadas en el caso de  $JO_3(O^1D)$  (Figura 6.34) podrían deberse a diferencias entre las columnas totales de ozono usadas en el modelo TUV y el modelo WRF-Chem. La disociación del  $NO_2$  ocurre a longitudes de onda de hasta 420 nm por lo que la región de absorción del ozono (longitudes de onda menores a 330 nm) no tiene una influencia tan marcada en el cálculo de  $JNO_2$ , ni en el  $JO_3(O^3P)$  cuyo intervalo de disociación ocurre a



**Figura 6.36.** Relación entre las  $JO_3(O^3P)$  calculadas con el modelo TUV y con los esquemas de fotólisis New-TUV y Fast-J e incorporando las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA) para los meses de febrero y septiembre.

longitudes de onda mayores a 315 nm. Por otro lado, el punto 3 hace referencia a que los valores de  $J$  se mantienen constantes desde el día 8 al 12 de septiembre y con atenuaciones de entre el 10 y el 25%. Esto indicaría una pobre (o tardía) interacción entre el módulo de aerosoles, el inventario FINN y este esquema de fotólisis.

En general la implementación del paquete GEAA no introduce cambios significativos en el comportamiento observado en los dos períodos y para los dos esquemas. En particular, el esquema Fast-J muestra para muchos días de septiembre un acuerdo muy bueno ( $\pm 5\%$ ) frente al modelo TUV, tanto para los cálculos por defecto como para aquellos con la implementación de GEAA. Sin embargo, esto nuevamente indica que se están ignorando no sólo los aerosoles provenientes de las grandes quemas de biomasa sino también los aerosoles naturales y antropogénicos. Como se mencionó anteriormente, la relación TUV/WRF en presencia de nubes muestra cocientes muy alejados (mayores) del valor uno debido a que los cálculos con el modelo TUV son en condiciones de cielo limpio y despejado. Además, las atenuaciones provocadas por las nubes son de mucho mayor magnitud que aquellas provocadas por los aerosoles (Palancar et al., 2011; Sivan and Manoj, 2019). Dado que algunos de los cambios introducidos con el inventario GEAA apuntan específicamente a mejorar la emisión de aerosoles de origen eólico (Cremades et al., 2017) la evaluación del efecto de la implementación de estas mejoras se realizó considerando sólo días sin nubes. Para esto se seleccionaron los días 4 a 9, 14 y 15 de febrero y los días 3, 5, 8 a 13 y 15 de septiembre (ver Figura 6.7) y se consideraron, como se realizó siempre hasta ahora, sólo ángulos cenitales (SZA) menores a  $70^\circ$ . Dada la resolución temporal de los cálculos con WRF-Chem (1 hora) esto significa que se usaron resultados entre las 10 h (SZA:  $61,4^\circ$ ) y las 17 h (SZA:  $66,3^\circ$ ) en septiembre y entre las 9 h (SZA:  $62,4^\circ$ ) y las 18 h (SZA:  $62,3^\circ$ ) en febrero. La Tabla 6.4 resume los promedios de todos los valores calculados para las relaciones TUV/WRF-Chem de cada  $J$ , de cada esquema y de cada período únicamente para días despejados. Se incluyen además los promedios para los cálculos por defecto y para los modificados con la implementación del inventario GEAA.

**Tabla 6.4.** Relación (TUV/WRF) de los valores de  $J$  simuladas con el modelo WRF usando los esquemas por defecto y con la implementación del paquete de mejoras GEAA para los días sin nubes. En paréntesis se encuentra el valor promedio más cerca al medio día solar.

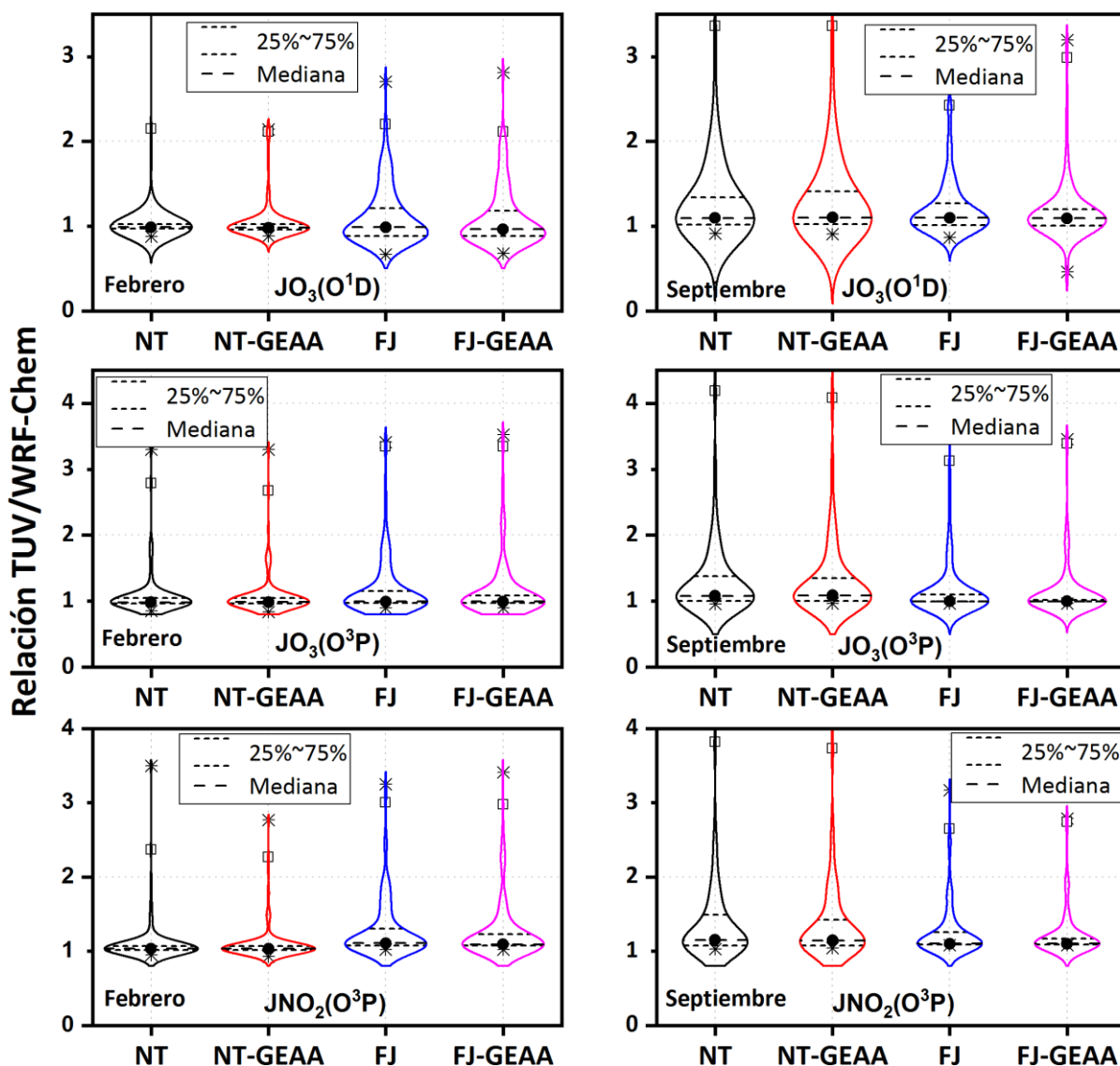
Período	$J$	New-TUV	NT-GEAA	Fast-J	FJ-GEAA
Febrero	$JO_3$ ( $O^1D$ )	0,99 (1,00)	0,98(0,99)	1,01(0,97)	0,96(0,93)
	$JO_3$ ( $O^3P$ )	1,01 (0,94)	0,99 (0,94)	1,08 (1,01)	1,03 (0,98)
	$JNO_2$ ( $O^3P$ )	1,05 (1,00)	1,03 (1,00)	1,19 (1,12)	1,13 (1,08)
Septiembre	$JO_3$ ( $O^1D$ )	1,07 (1,03)	1,08 (1,04)	1,20 (1,06)	1,17 (1,05)
	$JO_3$ ( $O^3P$ )	1,10 (0,98)	1,10 (0,98)	1,19 (1,00)	1,15 (0,99)
	$JNO_2$ ( $O^3P$ )	1,15 (1,05)	1,16 (1,06)	1,27 (1,11)	1,24 (1,09)

Teniendo en cuenta la gran variedad de condiciones, variables y configuraciones que abarcan

los distintos cálculos, los promedios muestran un muy buen acuerdo entre modelos. Considerando los cálculos por defecto (con New-TUV y Fast-J), sólo en un caso el WRF-Chem sobrestima al TUV y con una discrepancia menor a un 1%. Los valores más alejados de 1 (donde WRF-Chem subestima al TUV por hasta un 27%) tienen su justificación en la carga de aerosoles (considerada sólo en el WRF-Chem). Al introducir el paquete de mejoras GEAA en los cálculos con el esquema New-TUV se observan muy pequeños cambios sin una dirección preferencial. En el caso del esquema Fast-J, los cambios no sólo son más notorios, sino que tienden a mejorar el acuerdo por hasta un 6%. En la Tabla 6.4 se encuentra el valor promedio más próximo al medio día solar (en paréntesis), demostrando que los promedios mayores a 1 se originan a ángulos cenitales grandes. Para NT y FJ por defecto se encuentran sobrestimaciones de 5 % a 6 % frente al TUV, siendo resultados razonables de acuerdo a los factores incluidos en WRF-Chem. Las atenuaciones son de un 12 % atribuibles a la presencia de aerosoles. Estos promedios cuantifican el acuerdo general entre los esquemas New TUV y Fast-J frente al modelo TUV, así como también los cambios que introduce el paquete GEAA en estos acuerdos. Sin embargo, la Figura 6.25 y Figura 6.26, y la Figura 6.34 y Figura 6.36 muestran sobrestimaciones y subestimaciones, tanto en las relaciones entre esquemas como entre cada esquema y el modelo TUV. Estas discrepancias pueden cancelarse entre sí (en un cierto grado) en los valores promedio, por lo que, para ahondar en el comportamiento de este cociente, se realizaron los gráficos de violín, dónde además de la mediana se puede observar la distribución de probabilidad de los valores del cociente (Figura 6.37). Estos gráficos se construyeron usando un tipo de curva *kernel smooth*, un ancho de banda Scott y un ancho de banda extendido automático. Como se observa en las Figura 6.37, el acuerdo entre esquemas y TUV es a veces muy pobre en la primera o dos primeras horas de la mañana, arrojando cocientes iguales a 4, 5, o incluso mayores. La principal causa de estos desacuerdos está relacionada al método de resolución de la ecuación de transferencia radiativa (método aproximado 2-stream con alta resolución de longitud de onda (New-TUV) vs. método exacto *Discrete Ordinate 8-streams* con baja resolución en longitud de onda (Fast-J)). Esto impacta directamente en el cálculo de la radiación difusa, cuya contribución es mayoritaria a estas horas (ángulos cenitales grandes). Además, la dependencia de la proporción de radiación difusa con la longitud de onda justifica la divergencia en los comportamientos de los distintos valores de  $J$  calculadas. Sin embargo, dada su magnitud y frecuencia, claramente estos grandes desacuerdos no representan el comportamiento general del cociente TUV/WRF. Por esto, y para tener una mejor resolución de los gráficos de violín en el rango típico del acuerdo, algunos de estos valores (considerados *outliers*) quedan fuera de escala. Sin embargo, para subrayar este carácter de *outliers*, se incluyó en todos los gráficos el percentil 99% (cuadrado vacío). Entre los rasgos más importantes se observa que en todos los casos la distribución es unimodal con la mediana muy cercana al máximo de la misma y con colas largas en la dirección de los valores máximos del cociente. Estas colas son en general muy angostas y son consecuencia de los cocientes en las primeras horas de la mañana, como se mencionó anteriormente. A su vez, el máximo de la distribución es siempre muy cercano a 1, siendo levemente mayor en septiembre (excepto  $JO_3(O^3P)$  para Fast-J) y levemente menor solamente en  $JO_3(O^1D)$  para



Fast-J en febrero. Tanto la forma como la ubicación del máximo de la distribución indican que los valores promedio de la Tabla 6.4 responden al buen desempeño del modelo WRF-Chem más que a compensaciones de los aumentos y las atenuaciones. Debe notarse que los percentiles 25%-75% están centrados en el máximo de la distribución (ej: NT para todas las  $J$  en febrero) o en valores mayores que éste (todos los cálculos en septiembre). Esto último indica valores menores en el WRF-Chem, lo que es consistente con las atenuaciones esperadas por los aerosoles provenientes de los incendios y/o de la temporada de sequía/viento en Córdoba (agosto-octubre). Esta dispersión en los resultados también se refleja en el ancho de



**Figura 6.37.** Gráficos de violín de la relación TUV/WRF-Chem de los tres coeficientes de fotodisociación para los días despejados de febrero y septiembre. Se muestran los cálculos usando los esquemas New-TUV (NT) y Fast-J (FJ) por defecto y los respectivos resultados al incluir las mejoras GEAA (NT-GEAA y FJ-GEAA). Las líneas puntuadas indican los percentiles 25% y 75%, los cuadrados vacíos el percentil 99%, los círculos negros llenos la mediana, y los asteriscos los valores máximos y mínimos (outliers). Los contornos indican la distribución de probabilidad de los datos (KDE, Kernel Density Estimate).

la distribución de la cola hacia los valores máximos, siendo el caso más evidente el de  $JO_3(O^1D)$  para NT en septiembre (ver por Figura 6.7). Una vez analizados los cálculos por defecto (NT-FJ), se pueden observar los cambios al incluir el paquete de mejoras GEAA. En general, se observa que se conservan o hay pequeñas variaciones en las formas y la ubicación del máximo de las distribuciones. Sin embargo, evaluando rasgos más específicos, se puede señalar que en las distribuciones con GEAA se observan uno o más de los cambios que se analizan a continuación. El máximo de la distribución presenta un pico más angosto (ej:  $JO_3(O^1D)$  para NT-GEAA en febrero), lo que indica una mayor proporción de valores cercanos a uno. El valor máximo (*outlier*) es menor, aunque no lo es significativamente el percentil 99% (ej:  $JO_3(O^1D)$  y  $JNO_2(O^3P)$  para NT-GEAA en febrero). El rango de valores para los percentiles 25%-75% es más acotado y más cercano a uno. Esto se observa en la mayoría de los cálculos con FJ-GEAA, pero no en aquellos con NT-GEAA, y es la razón de la mejora más notoria en los valores promedio de los cálculos con FJ, como se observa en la Tabla 6.4. Finalmente, en la mayor parte de los casos (excepto y  $JO_3(O^1D)$  para septiembre) la cola de la distribución hacia los valores máximos (y en algunos casos también hacia los mínimos) se hace más angosta indicando una menor proporción de valores con grandes desacuerdos. Si bien algunos de estos cambios son consecuencias unos de otros, sean uno o varios y de mayor o menor magnitud, todos indican mejoras respecto de los cálculos sin el paquete de mejoras GEAA. El único caso donde se observa un cambio negativo es en  $JO_3(O^1D)$  para FJ en septiembre donde los *outliers* (máximo y mínimo) se incrementan. Aun así, sólo involucra unos pocos valores puntuales que no modifican el acuerdo general ni el comportamiento de la distribución.

## 6.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se evaluaron y compararon los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ) de  $O_3$  ( $O^1D$  y  $O^3P$ ) y  $NO_2$  ( $O^3P$ ) en Córdoba capital, calculados con los modelos TUV y WRF-Chem para febrero y septiembre de 2013. Con el modelo TUV se obtienen resultados ideales de  $J$  (usado como referencia de cielo limpio y despejado). En el caso del WRF-Chem se usan dos diferentes esquemas de fotólisis para el cálculo de  $J$ , NT y FJ. Los cálculos con WRF-Chem incluyen procesos radiativos, microfísicos, meteorológicos y químicos que ocurren en la atmósfera. Por lo tanto, los coeficientes de fotodisociación se obtienen bajo una atmósfera real. Los valores de  $JO_3(O^1D)$  en superficie calculados con WRF-Chem (usando el esquema NT) presentan sobrestimaciones menores al 10 % para ambos períodos. Estos aumentos son causados por las diferencias entre ambos modelos y son aceptables debido a la cantidad de factores tenidos en cuenta por el modelo WRF-Chem. Además, se presentan atenuaciones que alcanzan el 80 % para el mes de febrero y el 35 % para el mes de septiembre. Estas atenuaciones son atribuidas al efecto combinado de nubes y aerosoles sobre la radiación, afectando directamente los coeficientes de fotodisociación.

Por otro lado, los valores de  $JO_3(O^1D)$  en altura calculados con WRF-Chem (usando el esquema NT) muestran resultados razonables cuando se interpreta el efecto de las nubes en altura. Este efecto implica la reflexión de la radiación por arriba de la capa de nubes y se obtienen

resultados de  $J$  hasta dos veces mayores a los de referencia para el mes de febrero. En el caso de septiembre se encontraron aumentos del 16 %, atribuido a las diferencias en el campo de nubes generado y a las propiedades de las mismas. El cambio en el cubrimiento por nubes, se evidenció en los coeficientes de Pearson ( $r$ ) siendo de 0,828 y 0,975 para febrero y septiembre, respectivamente. Estos resultados son consistentes con el mayor cubrimiento por nubes en el mes de febrero.

También se evaluó el desempeño y se compararon los resultados de los esquemas NT y FJ usados en el modelo WRF-Chem en superficie. Se encontró que el esquema NT presenta una variación horaria en las propiedades de las nubes, mientras el esquema FJ toma un factor constante a lo largo del día para considerar su atenuación. Esta característica lleva al esquema NT a tener diferencias de hasta un 100 % frente al esquema FJ para el mes de febrero. Por otra parte, para el mes de septiembre se encontraron diferencias de un 36 % para el período analizado, relacionado a nubes con bajo espesor óptico y a aerosoles provenientes de la quema de biomasa. Además, se analizaron los coeficientes de correlación de Pearson ( $r$ ) para cada esquema frente al modelo TUV. Esta correlación presentó resultados con menor dispersión para el esquema FJ siendo de 0,939 y 0,958 para febrero y septiembre, respectivamente. Mientras los valores de  $r$  para el esquema NT presentan una mayor dispersión siendo de 0,815 y 0,938 para febrero y septiembre. Estos resultados son coherentes con la comparación realizada debido a que el modelo TUV no incluye ni nubes ni aerosoles. Por lo tanto, el esquema NT al tener una mejor variación diaria de nubes que el esquema FJ, va a obtener mayores desviaciones frente al modelo TUV.

Para días despejados en Córdoba capital (aunque con aerosoles) ambos esquemas arrojan resultados razonables comparados con el modelo TUV, siendo más exacto el esquema NT en ambos períodos y en todos los valores de  $J$  analizadas. Estos resultados se interpretan principalmente en términos de la variación horaria y del comportamiento estadístico. En una comparación punto a punto las diferencias tanto en la complejidad de ambos modelos (y esquemas) como en las configuraciones y en los datos de entrada llevan, en algunos casos (ángulos cenitales grandes), a grandes discordancias. La inclusión del paquete de mejoras GEAA tiene mayor impacto cuando se usa el esquema FJ con mejoras del 6 % en febrero y de 4 % en septiembre respecto al esquema FJ por defecto. Por otro lado, el esquema NT-GEAA introduce mejoras de hasta un 2 % para febrero y 1 % para septiembre respecto del esquema NT. Sin embargo, aún con estas mejoras el acuerdo del FJ frente al modelo TUV no es mejor que el logrado usando el esquema NT.

Se concluye que la implementación del modelo WRF-Chem como herramienta computacional, permite el estudio de la fotodisociación de forma regional y local con una alta resolución espacio-temporal. Se obtienen resultados razonables para días despejados con sobrestimaciones menores al 10 % respecto de los cálculos de cielo limpio y despejado. Esto se demostró con las comparaciones usando el modelo local TUV. Además, se obtienen atenuaciones que se relacionan a la presencia de nubes, aerosoles y a su efecto combinado. Finalmente, se demuestra que con el uso del WRF-Chem es posible obtener los coeficientes

de fotodisociación de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> bajo condiciones de una atmósfera real y con una buena exactitud.

## 6.5. Bibliografía

- Archer-Nicholls, S., Lowe, D., Darbyshire, E., Morgan, W.T., Bela, M.M., Pereira, G., Trembath, J., Kaiser, J.W., Longo, K.M., Freitas, S.R., Coe, H., McFiggans, G., 2015. Characterising Brazilian biomass burning emissions using WRF-Chem with MOSAIC sectional aerosol. *Geosci. Model Dev.* 8, 549–577. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-549-2015>
- Argañaraz, J.P., Gavier Pizarro, G., Zak, M., Landi, M.A., Bellis, L.M., 2015. Human and biophysical drivers of fires in Semiarid Chaco mountains of Central Argentina. *Sci. Total Environ.* 520, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.081>
- Argañaraz, J.P., Landi, M.A., Bravo, S.J., Gavier-Pizarro, G.I., Scavuzzo, C.M., Bellis, L.M., 2016. Estimation of Live Fuel Moisture Content From MODIS Images for Fire Danger Assessment in Southern Gran Chaco. *IEEE J. Sel. Top. Appl. Earth Obs. Remote Sens.* 9, 5339–5349. <https://doi.org/10.1109/JSTARS.2016.2575366>
- Arino, O., Ramos Perez, J.J., Kalogirou, V., Bontemps, S., Defourny, P., Van Bogaert, E., 2012. Global land cover map for 2009 (GlobCover 2009). ESA UCL.
- Barnard, J.C., Chapman, E.G., Fast, J.D., Schmelzer, J.R., Slusser, J.R., Shetter, R.E., 2004. An evaluation of the FAST-J photolysis algorithm for predicting nitrogen dioxide photolysis rates under clear and cloudy sky conditions. *Atmos. Environ.* 38, 3393–3403. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.034>
- Busso, I.T., Vera, A., Mateos, A.C., Amarillo, A.C., Carreras, H., 2017. Histological changes in lung tissues related with sub-chronic exposure to ambient urban levels of PM<sub>2.5</sub> in Córdoba, Argentina. *Atmos. Environ.* 167, 616–624.
- Castro, T., Madronich, S., Rivale, S., Muhlia, A., Mar, B., 2001. The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City. *Atmos. Environ.* 35, 1765–1772. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00449-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00449-0)
- Chylek, P., Lee, J.E., Romonosky, D.E., Gallo, F., Lou, S., Shrivastava, M., Carrico, C.M., Aiken, A.C., Dubey, M.K., 2019. Mie Scattering Captures Observed Optical Properties of Ambient Biomass Burning Plumes Assuming Uniform Black, Brown, and Organic Carbon Mixtures. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124, 11406–11427. <https://doi.org/10.1029/2019JD031224>
- Cremades, P.G., Fernández, R.P., Allende, D.G., Mulena, G.C., Puliafito, S.E., 2017. High resolution satellite derived erodibility factors for WRF/Chem windblown dust simulations in Argentina. *Atmosfera* 30, 11–25. <https://doi.org/10.20937/ATM.2017.30.01.02>
- Cruzate, G., Gomez, L., Pizarro, M.J., Mercury, P., Bancharo, S., 2007. Mapas de suelos de la República Argentina. *Proy. PNUD ARG/85* 19.
- Della Ceca, L.S., García Ferreyra, M.F., Lyapustin, A., Chudnovsky, A., Otero, L., Carreras, H., Barnaba, F., 2018. Satellite-based view of the aerosol spatial and temporal variability in the Córdoba region (Argentina) using over ten years of high-resolution data. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 145, 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.08.016>

- Dinoi, A., Cesari, D., Marinoni, A., Bonasoni, P., Riccio, A., Chianese, E., Tirimberio, G., Naccarato, A., Sprovieri, F., Andreoli, V., Moretti, S., Gullì, D., Calidonna, C.R., Ammoscato, I., Contini, D., 2017. Inter-comparison of carbon content in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> collected at five measurement sites in Southern Italy. *Atmosphere (Basel)*. 8, 243. <https://doi.org/10.3390/atmos8120243>
- Grebenshchikov, S.Y., Qu, Z.-W., Zhu, H., Schinke, R., 2007. New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2044–2064. <https://doi.org/10.1039/b701020f>
- Hall, S.R., Ullmann, K., Prather, M.J., Flynn, C.M., Murray, L.T., Fiore, A.M., Correa, G., Strode, S.A., Steenrod, S.D., Lamarque, J.F., Guth, J., Josse, B., Flemming, J., Huijnen, V., Luke Abraham, N., Archibald, A.T., 2018. Cloud impacts on photochemistry: Building a climatology of photolysis rates from the Atmospheric Tomography mission. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 16809–16828. <https://doi.org/10.5194/acp-18-16809-2018>
- Hodzic, A., Ryu, Y., Walters, S., Madronich, S., Conley, A., 2016. Updates to photolysis calculations in WRF-Chem and evaluation with measurements.
- Jacobson, M.Z., 1998. Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban airshed. *Gas photochemistry Gas-to-particle conversion Wind speed Wind direction Air pressure Nucleation Freezing / Melting* 103.
- Jiang, X., Wiedinmyer, C., Carlton, A.G., 2012. Aerosols from fires: An examination of the effects on ozone photochemistry in the Western United States. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11878–11886. <https://doi.org/10.1021/es301541k>
- Lanzaco, B.L., Olcese, L.E., Querol, X., Toselli, B.M., 2017. Analysis of PM<sub>2.5</sub> in Córdoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation. *Atmos. Environ.* 171, 49–58.
- Li, G., Zavala, M., Lei, W., Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., Pandis, S.N., Canagaratna, M.R., Molina, L.T., 2011. Simulations of organic aerosol concentrations in Mexico City using the WRF-CHEM model during the MCMA-2006/MILAGRO campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3789–3809. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3789-2011>
- Martins, L.D., Hallak, R., Alves, R.C., de Almeida, D.S., Squizzato, R., Moreira, C.A.B., Beal, A., da Silva, I., Rudke, A., Martins, J.A., 2018. Long-range transport of aerosols from biomass burning over Southeastern South America and their implications on air quality. *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 1734–1745. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.11.0545>
- Palancar, G.G., Lefer, B.L., Hall, S.R., Shaw, W.J., Corr, C.A., Herndon, S.C., Slusser, J.R., Madronich, S., 2013. Effect of aerosols and NO<sub>2</sub> concentration on ultraviolet actinic flux near Mexico City during MILAGRO: Measurements and model calculations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1011–1022. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1011-2013>
- Palancar, G.G., Shetter, R.E., Hall, S.R., Toselli, B.M., Madronich, S., 2011. Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: Model calculations and aircraft-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5457–5469. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5457-2011>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2004. Effects of meteorology and tropospheric aerosols on UV-B

radiation: A 4-year study. *Atmos. Environ.* 38, 2749–2757. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.036>

- Puliafito, S.E., Bolaño-ortiz, T.R., Fernandez, R.P., Berná, L.L., Pacual-Flores, R.M., Urquiza, J., López-Noreña, A.I., Tames, M.F., 2021. High-resolution seasonal and decadal inventory of anthropogenic gas-phase and particle emissions for Argentina. *Earth Syst. Sci. Data* 13, 5027–5069.
- Puliafito, S.E., Allende, D.G., Castesana, P.S., Ruggeri, M.F., 2017. High-resolution atmospheric emission inventory of the argentine energy sector. Comparison with edgar global emission database. *Heliyon* 3, e00489. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00489>
- Rajesh, T.A., Ramachandran, S., 2018. Black carbon aerosol mass concentration, absorption and single scattering albedo from single and dual spot aethalometers: Radiative implications. *J. Aerosol Sci.* 119, 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.02.001>
- Rodriguez, E., Morris, C.S., Belz, J.E., Chapin, E.C., Martin, J.M., Daffer, W., Hensley, S., 2005. An assessment of the SRTM topographic products.
- Roy, D., Gautam, S., Singh, P., Singh, G., Das, B.K., Patra, A.K., 2016. Carbonaceous species and physicochemical characteristics of PM10 in coal mine fire area—a case study. *Air Qual. Atmos. Heal.* 9, 429–437. <https://doi.org/10.1007/s11869-015-0355-2>
- Ryu, Y.H., Hodzic, A., Barre, J., Descombes, G., Minnis, P., 2018. Quantifying errors in surface ozone predictions associated with clouds over the CONUS: A WRF-Chem modeling study using satellite cloud retrievals. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 7509–7525. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7509-2018>
- Ryu, Y.H., Hodzic, A., Descombes, G., Hall, S., Minnis, P., Spangenberg, D., Ullmann, K., Madronich, S., 2017. Improved modeling of cloudy-sky actinic flux using satellite cloud retrievals. *Geophys. Res. Lett.* 44, 1592–1600. <https://doi.org/10.1002/2016GL071892>
- Schiavone, J.F., Fernandez, R., Lopez, A.I., Santos, R., Puliafito, E., 2017. Desarrollo de una herramienta de redimensionamiento espacial y temporal de emisiones naturales y antropogénicas, in: PROIMCA - PRODECA. pp. 1–10.
- Sivan, C., Manoj, M.G., 2019. Aerosol and cloud radiative forcing over various hot spot regions in India. *Adv. Sp. Res.* 64, 1577–1591. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2019.07.028>
- Squizzato, S., Masiol, M., Innocente, E., Pecorari, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012. A procedure to assess local and long-range transport contributions to PM2.5 and secondary inorganic aerosol. *J. Aerosol Sci.* 46, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.12.001>
- Takahashi, K., Matsumi, Y., Kawasaki, M., 1996. Photodissociation Processes of Ozone in the Huggins Band at 308– 326 nm: Direct Observation of O (1D2) and O (3P j) Products. *J. Phys. Chem.* 100, 4084–4089.
- Targino, A.C., Krecl, P., 2016. Local and regional contributions to black carbon aerosols in a mid-sized city in southern Brazil. *Aerosol Air Qual. Res.* 16, 125–137. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.06.0388>
- Tian, R., Ma, X., Jia, H., Yu, F., Sha, T., Zan, Y., 2019. Aerosol radiative effects on tropospheric

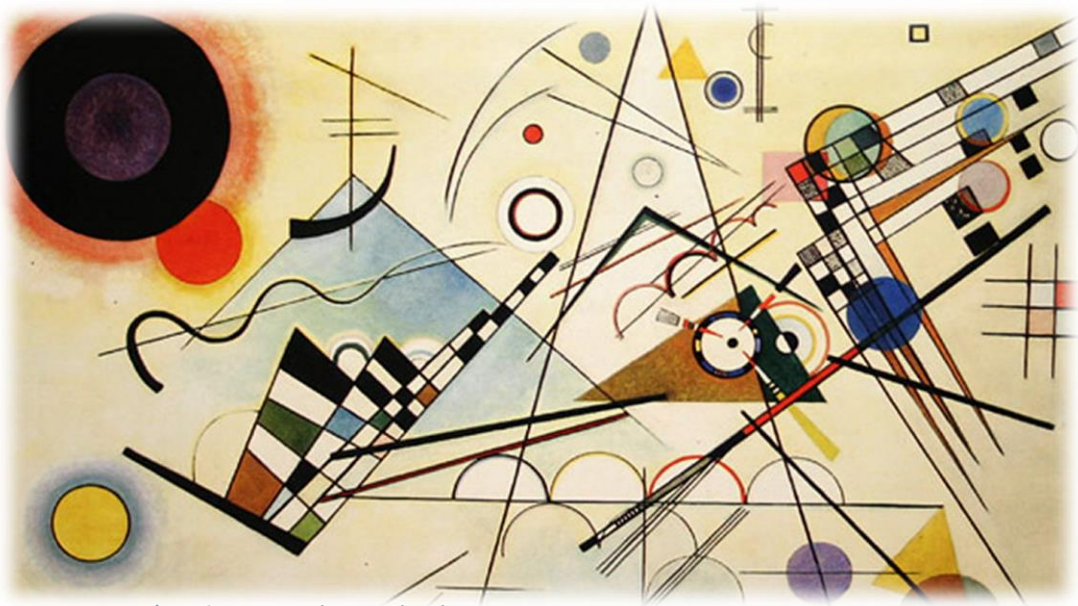
- photochemistry with GEOS-Chem simulations. *Atmos. Environ.* 208, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.03.032>
- Veefkind, J.P., de Haan, J.F., Brinksma, E.J., Kroon, M., Levelt, P.F., 2006. Total ozone from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) using the DOAS technique. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 44, 1239–1244.
- Wang, W., Bruyère, C., Duda, M., Dudhia, J., Gill, D., Lin, H.C., Michalakes, J., Rizvi, S., Zhang, X., 2009. Advanced research WRF (ARW) version 3 modeling users guide, mesoscale & microscale meteorology division. Natl. Cent. Atmos. Res. (NCAR), USA. [http://www.mmm.ucar.edu.ar/wrf/users/docs/arw\\_v3.pdf](http://www.mmm.ucar.edu.ar/wrf/users/docs/arw_v3.pdf).
- Wang, Y., Huang, J., Zananski, T.J., Hopke, P.K., Holsen, T.M., 2010. Impacts of the Canadian forest fires on atmospheric mercury and carbonaceous particles in northern New York. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8435–8440. <https://doi.org/10.1021/es1024806>
- Wiedinmyer, C., Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Emmons, L.K., Al-Saadi, J.A., Orlando, J.J., Soja, A.J., 2011. The Fire INventory from NCAR (FINN): A high resolution global model to estimate the emissions from open burning. *Geosci. Model Dev.* 4, 625–641. <https://doi.org/10.5194/gmd-4-625-2011>
- Wiedinmyer, C., Quayle, B., Geron, C., Belote, A., McKenzie, D., Zhang, X., O'Neill, S., Wynne, K.K., 2006. Estimating emissions from fires in North America for air quality modeling. *Atmos. Environ.* 40, 3419–3432.
- Wild, O., Zhu, X., Prather, M.J., 2000. Fast-J: Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models. *J. Atmos. Chem.* <https://doi.org/10.1023/A:1006415919030>
- Wu, J., Bei, N., Hu, B., Liu, S., Wang, Y., Shen, Z., Li, X., Liu, L., Wang, R., Liu, Z., Cao, J., Tie, X., Molina, L.T., Li, G., 2020. Aerosol–photolysis interaction reduces particulate matter during wintertime haze events. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 117, 9755–9761. <https://doi.org/10.1073/pnas.1916775117>
- Xuehai, Z., Congming, D., Xin, Z., Heli, W., Xijuan, Z., Jing, M., 2019. Effect of relative humidity and particle shape on the scattering properties of sea salt aerosols. *Infrared Laser Eng.* 6, 809002-0809002(8).
- Yang, Q., Jr, W.I.G., Fast, J.D., Wang, H., Easter, R.C., Morrison, H., Lee, Y., Chapman, E.G., 2011. and Physics Assessing regional scale predictions of aerosols , marine stratocumulus , and their interactions during VOCALS-REx using WRF-Chem 11951–11975. <https://doi.org/10.5194/acp-11-11951-2011>
- Zou, J., Wang, M., Zhao, S., Wu, X., Zhao, L., Liu, J., Gao, W., Tang, G., Xin, J., Wang, L., Ji, D., Xu, H., Wang, Y., Hu, B., 2019. Case study of the effects of aerosol chemical composition and hygroscopicity on the scattering coefficient in summer, Xianghe, southeast of Beijing, China. *Atmos. Res.* 225, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.03.026>





# Capítulo 7

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS



Composición N° 8. Wassily Kandinsky, 1923.

*"Una persona debe ser ella misma, debe tener el valor de decir: soy yo, eso es lo que soy. No es fácil. A todos nosotros nos encanta gustar. ¿Estás de acuerdo conmigo?"*



## 7 Conclusiones y Perspectivas

*En esta tesis se implementó el modelo regional WRF-Chem y se realizó una evaluación del cálculo de los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ) en presencia de nubes y aerosoles dentro de este modelo. El interés se centró en el territorio argentino con énfasis en la región de Córdoba. El estudio se basó en una constante comparación entre valores modelados (MOD) y observados (OBS), lo que permitió evaluar la configuración usada y los resultados obtenidos con el modelo. Algunas observaciones se obtuvieron en la Ciudad de Córdoba (31,43 °S, 64,18 °O) con equipos propios de irradiancia total y UV-B y un equipo contador de partículas. Otras se obtuvieron de estaciones meteorológicas y de calidad de aire distribuidas en diferentes puntos de Argentina. Estas medidas, junto con los datos del AOD de la red AERONET, permitieron una validación local del WRF-Chem, mientras que con los datos satelitales del instrumento MODIS se realizó una validación regional. Todo esto se aplicó al estudio de los  $J$  del  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  obtenidos usando dos diferentes esquemas de fotólisis (Fast-J y New-TUV) cuyos resultados fueron, además, comparados con el modelo de transferencia radiativa TUV.*

### 7.1 Conclusiones generales

#### 7.1.1 Medición del material particulado

Las mediciones en superficie del número de partículas discriminadas por tamaño ( $0,5 \mu\text{m}$  a  $>10,0 \mu\text{m}$ ) realizadas con el equipo Met One Profiler 212-1 en la ciudad de Córdoba mostraron que las partículas de menor diámetro son, por varios órdenes de magnitud, las más abundantes. En los meses de invierno (julio a septiembre) se encontró la mayor cantidad de partículas para todos los tamaños. El promedio horario para los 297 días medidos (de lunes a viernes) muestra que los máximos se dan a las 8:30 y a las 19:00 horas. Estos máximos son más marcados en las partículas de menor tamaño ( $0,5 - 1,0 \mu\text{m}$  y  $1,0 - 2,0 \mu\text{m}$ ) lo que revela el efecto del tránsito vehicular. Entre los meses de agosto de los años 2018 a 2020 no se observaron grandes diferencias a pesar de que el último año estuvo afectado por fuertes restricciones de circulación debido a la pandemia de COVID-19. Esto indica que una parte importante de las partículas observadas es de origen natural (eólico). En Córdoba, las condiciones meteorológicas como la baja humedad y vientos intensos son características de este período y son las principales responsables del aumento de la carga de partículas a lo largo del año ( Olcese and Toselli, 1998; Olcese et al., 2014; Achad et al., 2014; Lanzaco et al., 2017).

Los incendios en las sierras de Córdoba afectan de forma notoria el nivel de partículas en la ciudad aun cuando se desarrollan a muchos kilómetros de distancia. También se presentaron dos metodologías, ambas de forma preliminar, para convertir el número de partículas (cuentas  $m^{-3}$ ) a concentración en masa ( $\mu g m^{-3}$ ), lo cual permite la comparación directa con los estándares de referencia de la US-EPA. Con ellas se obtienen resultados razonables frente al modelo WRF-Chem pero los mismos pueden ser mejorados con un mayor número de mediciones (24 horas, 7 días a la semana) y un análisis más detallado. Estas metodologías permiten validar la hipótesis inicial para la conversión de número de partículas a concentración en masa. Sin embargo, es un desarrollo preliminar, que debe ser evaluado con mayor rigurosidad y número de mediciones.

### 7.1.2 Medición de irradiancia UV-B y total

Las mediciones de irradiancia UV-B y total permitieron la continuidad de las mediciones realizadas en el grupo de investigación y se alcanzó un total de 20 años de mediciones desde 1999 hasta 2019. Con esto se mostró la estabilidad de los valores de irradiancia, sostenidos en el tiempo, en la ciudad de Córdoba (Palancar et al., 2017). Las observaciones fueron comparadas con el modelo TUV, lo que permitió cuantificar las disminuciones y aumentos en sus valores. Las disminuciones se presentaron principalmente por la presencia de nubes y aerosoles (Palancar and Toselli, 2004). Se mostró que los aerosoles afectan en mayor medida la irradiancia UV-B, mientras que las nubes impactan en ambas irradiancias con mayores atenuaciones en la irradiancia total. Los aumentos observados en los valores de irradiancia (de hasta 18% en la irradiancia UVB y de 39 % en la total) fueron causados por el efecto *broken clouds* en días parcialmente nublados. Además, se calculó teóricamente este efecto usando el modelo TUV y la aproximación de píxel independiente determinándose que a ángulos cenitales menores a  $30^\circ$  pueden darse aumentos de hasta 40% para pasos ópticos muy bajos (1-5) y cubrimientos altos (90-99%) si el Sol no está ocluido. Por otro lado, con el Sol ocluido, reducciones de más de un 60% se dan a todos los ángulos cenitales si el paso óptico es mayor a 20 y el cubrimiento mayor a 30%.

### 7.1.3 Modelado atmosférico

Una vez implementado el modelo WRF-Chem (Grell et al., 2005), se validó su configuración frente a observaciones de temperatura, humedad relativa y velocidad del viento en Buenos Aires, Córdoba y Mendoza. La temperatura fue la variable con mejor desempeño en todas las estaciones obteniendo valores de RMSE de  $3,40^\circ C$  y  $3,30^\circ C$  y correlaciones de 0,70 a 0,90 en febrero y septiembre, respectivamente. La velocidad del viento presentó el desempeño más alejado de la realidad con RMSE de  $2,22 m s^{-1}$  y  $2,47 m s^{-1}$  y correlaciones de 0,34 a 0,42 en febrero y en septiembre, respectivamente. La humedad relativa tiene una buena representación por parte del modelo, obteniendo un RMSE de 22,54 % para febrero y un 16,50 % para septiembre. Estos resultados mostraron las diferencias que introduce la topografía (ej: la cordillera de los andes) sobre las variables meteorológicas evaluadas. A pesar de los desacuerdos encontrados, se concluyó que el modelo reproduce razonablemente bien los

valores y el comportamiento de las variables en las estaciones meteorológicas del dominio 1, de menor resolución.

Por otro lado, las variables químicas que se validaron fueron el CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, además del material particulado PM<sub>10</sub>, en Buenos Aires (BA) y Bahía Blanca (BB). La variable química con mejor desempeño fue el O<sub>3</sub>, que presentó un  $r$  de 0,70 y 0,40 para febrero y septiembre, respectivamente. Se encontraron sobrestimaciones por parte del WRF-Chem en ambos períodos. En la variable NO<sub>2</sub> se encontraron las mayores subestimaciones (BB) y sobreestimaciones (BA) por parte del modelo, probablemente debido al manejo de los compuestos orgánicos volátiles en el mecanismo químico o a la falta de caracterización de las emisiones locales. Estas sobreestimaciones en algunos puntos superaban los valores permitidos por la US-EPA. Se encontró un  $r$  de 0,460 y 0,432 para febrero y septiembre, y un menor RMSE para el período de febrero. El SO<sub>2</sub> modelado subestimó los valores observados en ambos períodos y obtuvo el menor RMSE en febrero. Las concentraciones de CO son siempre sobrestimadas por el modelo mostrando mejores acuerdos a valores bajos. Aun así la tendencia diaria para el mes de septiembre es bien reproducida con una correlación de 0,54. El PM<sub>10</sub> presentó un buen acuerdo respecto de la magnitud y al comportamiento diario sin una clara tendencia a sub o sobrestimar por parte del modelo. Algunos de los valores superiores (tanto MOD como OBS) sobrepasan los permitidos por la US-EPA. En BB, en particular, esto está relacionado al aporte de aerosoles de las actividades industriales cercanas y a la rápida variación del viento. Aunque el desempeño del modelo para reproducir estas variables ha sido aceptable, se espera que muestre mejoras importantes si se aumenta la resolución del dominio y se complementan los inventarios globales con datos de emisiones locales.

También se validó la variable AOD a 550 nm de forma local (en el dominio 1) con la red AERONET y regional (en el dominio 2) con el instrumento MODIS. Por un lado, el AOD local mostró un buen desempeño con una mejor distribución en el mes de febrero, pero con subestimaciones por parte del modelo. Esto se debe a la baja carga de aerosoles (y por lo tanto altas incertezas) características de este mes. En septiembre se encontró una mejor correlación, pero también un valor mayor de RMSE. Por otro lado, la evaluación regional se realizó punto a punto en una grilla latitud-longitud y mostró un buen desempeño del esquema de aerosoles (GOCART) usado con el modelo con correlaciones desde 0,42 hasta 0,78 para los períodos analizados. Adicionalmente, se validó la irradiancia global total y el número de partículas en Córdoba capital (dominio 3). En este dominio se encontró el mejor desempeño de las variables analizadas, debido a la alta resolución. Además, se encontró un buen acuerdo y tendencia en la relación MOD/OBS con un  $r = 0,92$  para la irradiancia global total y un  $r = 0,7$  para el número de partículas.

Con estas variables se validó el modelo en sus tres dominios, encontrando que la configuración planteada arroja resultados razonables para las variables meteorológicas, químicas y radiométricas analizadas.

Los modelos atmosféricos regionales son una buena herramienta para estudiar múltiples problemáticas químicas que afectan el ambiente (Brasseur and Jacob, 2017), así como también los procesos fotoquímicos mediados por la radiación solar. La complejidad de los procesos físicos, químicos y radiativos que se representan simultáneamente y de forma acoplada en el WRF-Chem hacen necesario validar los resultados obtenidos frente a observaciones, directas o indirectas al objeto de estudio. En Argentina, las mediciones son escasas (aunque esto esté cambiando paulatinamente) lo que agrega un grado más de complejidad al trabajo de realizar comparaciones (MOD/OBS) de forma permanente.

#### 7.1.4 Coeficientes de fotodisociación con WRF-Chem

Luego de la validación de variables meteorológicas, químicas y radiométricas, se evaluaron los coeficientes de fotodisociación ( $J$ ) del  $O_3$  y  $NO_2$ , para febrero y septiembre de 2013 y usando los esquemas Fast-J (FJ) y New-TUV (NT). Los valores de  $J$  se calcularon para los tres dominios con ambos esquemas, pero solo se analizaron los resultados obtenidos con el dominio de mayor resolución (dominio 3). Debido a la falta de mediciones de  $J$ , los cálculos computacionales resultan ser una buena herramienta para su estudio. Sin embargo, su alto costo computacional en modelos regionales lleva a realizar grandes aproximaciones y, por lo tanto, generar grandes incertezas. Por esto, en esta tesis los resultados del WRF-Chem se evaluaron usando el modelo de transferencia radiativa TUV (ampliamente validado) con una configuración para un cálculo de gran exactitud (8-stream) para cielo limpio y despejado. De la comparación para ambos esquemas en superficie, se encontró que el esquema FJ muestra la mejor correlación frente al TUV tanto para febrero ( $r = 0,939$ ) como para septiembre ( $r = 0,958$ ), ya que este esquema toma un factor constante a lo largo de un día para considerar la atenuación por nubes. A diferencia de esto, el esquema NT considera una variación horaria de acuerdo a como varían las propiedades ópticas de las nubes a lo largo del día. Por esto, se encuentra una menor correlación con este esquema, siendo de  $r = 0,815$  (febrero) y  $r = 0,938$  (septiembre), probablemente debido a que febrero se caracteriza por tener un mayor cubrimiento y variabilidad en las nubes. Estos resultados permiten definir, que para una interpretación más realista (incluyendo nubes y aerosoles) sobre los valores de  $J$ , se requiere el uso del esquema de fotólisis NT. Sin embargo, se debe considerar que para nubes con pasos ópticos elevados se introduce una mayor incertidumbre.

Por otro lado, se analizó el efecto de la implementación del paquete de mejoras desarrollado por el Grupo de Estudios Atmosféricos y Ambientales (GEAA) de la UTN (FR Mendoza) sobre los coeficientes de fotodisociación calculados con los esquemas FJ y NT. Este paquete incluye un inventario de emisiones antropogénicas locales (sobre Argentina), un mapa de elevación del terreno de alta resolución y una mejora en el tipo y uso del suelo. Se concluyó que la inclusión de este inventario representa un aporte en el cálculo de los  $J$  para el  $O_3$  y del  $NO_2$ , aunque el mismo no es significativo, ya que modifica las concentraciones de especies químicas contaminantes como el  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ ,  $CH_2O$ , entre otras, pero éstas sólo introducen pequeñas variaciones en los valores de  $J$  del  $NO_2$  y del  $O_3$ . Aun así, las mayores variaciones al incluir el paquete GEAA se encontraron en el esquema FJ con un 6 % y 4 % de mejoras para febrero y

septiembre, respectivamente. Sin embargo, aún con estas mejoras el acuerdo del FJ frente a TUV no es mejor que el logrado usando el esquema NT. La fotodisociación de otras especies debería evaluarse para determinar si las mejoras pueden ser determinantes para otras moléculas. Con la inclusión del paquete de mejoras GEAA, se logró validar la hipótesis planteada, con respecto a que, el uso de inventarios locales sobre Argentina impacta en el cálculo de los coeficientes de fotodisociación. Si bien hay un mayor impacto sobre la concentración de especies químicas (López-Noreña et al., 2022), su análisis y estudio no hace parte de los objetivos de esta tesis. De esta forma, los resultados que se encontraron en los valores de  $J$ , al incluir el paquete de mejoras de GEAA fueron coherentes, ya que, de obtener mayores diferencias implicaba que el uso de inventarios globales generaba grandes incertezas.

Finalmente, se concluyó que la implementación del modelo WRF-Chem como herramienta computacional, permite el estudio de la fotodisociación de forma regional y local con una alta resolución espacio-temporal siempre y cuando se dispongan de los recursos computacionales apropiados. Para días despejados se obtuvieron buenos acuerdos, con sobrestimaciones menores al 10 % respecto de los valores calculados con el modelo TUV. Además, el WRF-Chem genera nubes y aerosoles que se traducen en las atenuaciones observadas. Debido a la alta variabilidad de las nubes (temporal, espacial y de sus propiedades ópticas y microfísicas), una comparación horaria y punto a punto en una grilla regional no es el objetivo a alcanzar. En cambio, se buscó evaluar el desempeño general del modelo (en tendencia, magnitud, variabilidad, integral diaria, parámetros estadísticos, etc.) frente a diferentes herramientas que representen las condiciones reales de la atmósfera local. Por esto, puede considerarse que con el uso del WRF-Chem se obtuvieron resultados confiables de los coeficientes de fotodisociación de  $O_3$  y  $NO_2$  en las condiciones de una atmósfera real.

## 7.2 Aportes de la tesis

En el grupo de investigación de calidad de aire y radiación, se han realizado una gran cantidad de trabajos que abordan problemáticas de contaminación ambiental en Córdoba capital. Se ha realizado la caracterización en masa, el estudio de las propiedades ópticas y estudios de la morfología de los aerosoles ( $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ), incluso se han estudiado aerosoles en sus fracciones submicrométricas y cuasi ultrafinas ( $PM_{0.5}$  y  $PM_{0.25}$ ). Además, se ha estudiado el balance radiativo que alcanza la superficie con las medidas de irradiancia UV-B y total. Esto permitió estudiar el efecto de los aerosoles sobre la irradiancia UV-B (280 nm-315nm) y compararlo con el modelo TUV para encontrar reducciones de hasta el 40 % debido a las propiedades ópticas de los aerosoles (paso óptico ( $\tau$ ), albedo de dispersión simple ( $\omega_0$ ), y factor de asimetría ( $g$ )). Con todos estos trabajos se caracterizó el comportamiento de los aerosoles y el flujo radiativo en Córdoba capital. En esta tesis se dio continuidad a las mediciones de irradiancia UV-B y total alcanzando los 20 años de mediciones. También se midió por primera vez de forma constante, sistemática y durante un largo período de tiempo el número de partículas discriminadas por tamaños. Esto permitió hacer una caracterización horaria, diaria, mensual e interanual del comportamiento de las partículas y su relación con la

meteorología local. Además, se implementó por primera vez en el grupo de investigaciones (y a nuestro entender también en Córdoba) un modelo regional de química y transporte como el WRF-Chem aplicado a toda Argentina. Con este modelo se alcanzó una cobertura regional (en superficie y en altura) de numerosas variables meteorológicas y químicas, material particulado (en concentración en masa y en número de partículas) y procesos radiativos, entre otras variables. Su implementación permitió el cálculo de los coeficientes de fotodisociación, específicamente del NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, y de la evaluación de sus dos esquemas de fotólisis más importantes bajo una atmósfera real.

Del trabajo de esta tesis se espera publicar cuatro trabajos de investigación en revistas internacionales con referato y de alto índice de impacto. Los trabajos van a desglosarse de los diferentes capítulos de esta tesis, uno sobre la evaluación o validación del modelo WRF-Chem sobre Córdoba en función de las variables meteorológicas y químicas. Un segundo trabajo relacionado al efecto de nubes y aerosoles sobre los coeficientes de fotodisociación, integrando el paquete de mejoras GEAA. Este estaría enlazado a la validación inicial del modelo. Un tercer trabajo relacionado a la caracterización de los aerosoles en Córdoba en función del número de partículas, de su variación horaria, diaria, mensual, estacional e interanual y un método de conversión de número de partículas a concentración en masa. Finalmente, un último trabajo relacionado a la investigación del efecto de *broken clouds* desde el punto de vista teórico como experimental, usando mediciones de radiación UV-B y la aproximación de pixel independiente (IPA).

## 7.3 Perspectivas

En trabajos futuros se espera medir el porcentaje de cubrimiento por nubes y con este dato construir un método analítico que permita determinar el espesor óptico de las mismas. Esto podría hacerse con un dispositivo que integra, por un lado, un espejo cóncavo y una cámara digital y, por otro, un método de corrección de la imagen y el procesamiento de las mismas. Con el desarrollo de este método sería posible calcular teóricamente el efecto *broken clouds* con las propiedades ópticas adecuadas. También, como perspectiva futura se espera mejorar la metodología presentada para la conversión de número de partículas (cuentas m<sup>-3</sup>) a concentración en masa (µg m<sup>-3</sup>). Esto permitirá calcular de forma confiable esta variable para establecer sus niveles en Córdoba y evaluarlos frente a los estándares de referencia

Finalmente, se espera poder desarrollar un esquema de fotólisis que optimice el tiempo de cálculo con las longitudes de ondas usadas para la simulación de los coeficientes de fotodisociación y así obtener un mejor desempeño del modelo general. Aunque las perspectivas resultan ambiciosas, con la implementación del modelo WRF-Chem, se ha dado un primer gran paso. Esto permitirá enfocarse en el estudio de procesos cada vez más específicos y complejos para mejorar nuestro entendimiento de la fotodisociación en la atmósfera y de todos los factores que la afectan. Esto redundará, a su vez, en mejoras de las capacidades predictivas de los modelos atmosféricos. “Con cada desafío abordado se construye la ciencia del mañana”.



## 7.4 Bibliografía

- Achad, M., López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Tirao, G., Toselli, B.M., 2014. Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina. *Atmos. Environ.* 92, 522–532. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.001>
- Brasseur, G.P., Jacob, D.J., 2017. *Modeling of atmospheric chemistry*. Cambridge University Press.
- Crippa, P., Sullivan, R.C., Thota, A., Pryor, S.C., 2016. Evaluating the skill of high-resolution WRF-Chem simulations in describing drivers of aerosol direct climate forcing on the regional scale. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 397–416. <https://doi.org/10.5194/acp-16-397-2016>
- Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., Eder, B., 2005. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos. Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027>
- Lanzaco, B., Olcese, L.E., Querol, X., Toselli, B.M., 2017. Analysis of PM<sub>2.5</sub> in Córdoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation. *Atmos. Environ.* 171, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.001>
- López-Noreña, A.I., Berná, L., Tames, M.F., Millán, E.N., Puliafito, S.E., Fernandez, R.P., 2022. Influence of emission inventory resolution on the modeled spatio-temporal distribution of air pollutants in Buenos Aires, Argentina, using WRF-Chem. *Atmos. Environ.* 269, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118839>
- Olcese, L.E., Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2014. Aerosol optical properties in central Argentina. *J. Aerosol Sci.* 68, 25–37. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.11.003>
- Olcese, L.E., Toselli, B.M., 1998. Statistical analysis of PM<sub>10</sub> measurements in Cordoba City, Argentina. *Meteorol. Atmos. Phys.* 66, 123–130. <https://doi.org/10.1007/BF01030452>
- Palancar, G.G., Olcese, L.E., Achad, M., López, M.L., Toselli, B.M., 2017. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer A long term study of the relations between erythemal UV-B irradiance, total ozone column, and aerosol optical depth at central Argentina. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 198, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.05.002>
- Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2004. Effects of meteorology on the annual and interannual cycle of the UV-B and total radiation in Córdoba City, Argentina. *Atmos. Environ.* 38, 1073–1082. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.057>