



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**EVALUACIÓN DE UN MODELO TERMODINÁMICO EN LA PREDICCIÓN DE PARTÍCULAS
ATMOSFÉRICAS FINAS (COMPONENTE INORGÁNICA) A CONDICIONES DEL CENTRO
HISTÓRICO DE LA CIUDAD DE MÉXICO, DURANTE FEBRERO-MARZO, 2005**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

EDITH AMADA MATIAS PAZ



TUTORA: DRA. LUZ MIREYA MOYA NÚÑEZ

AÑO 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Mireya Moya por su guía, confianza, inteligencia, valor y solidaridad reunidas en una sola persona.

A los investigadores Athanasios Nenes y Christos Fountoukis, de Georgia Technology Institute, E.U.A., por la actualización del modelo SCAPE2.

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones, los doctores Fernando García, Arón Jazcilevich, Ana Martínez, Milton Medeiros y Angel Piñeiro

Al Dr. Michel Grutter por los datos de gases obtenidos mediante FTIR.

Al Mat. Delibes Flores por el apoyo computacional.

Al Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, de la UNAM, por los análisis químicos en partículas.

A la Red Automática de Monitoreo Ambiental (RAMA-GDF) por las facilidades para llevar a cabo las mediciones.

A CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de maestría.

Al proyecto PAPIIT IN107306 por la beca en el marco de la investigación *Modelado de Aerosoles Atmosféricos Urbanos Componente Orgánica e Inorgánica. Parte II.*

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Esta investigación se realizó en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, de la UNAM.

Para ustedes, que me quieren

INDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades	1
1.2 La contaminación atmosférica en la Ciudad de México	2
1.3 Bibliografía	5
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	7
2.1 Conceptos básicos	7
2.2 Procesos que afectan el tamaño de partícula	9
2.3 Modelación de partículas	12
2.4 Estudios de partículas en México.....	15
2.5 Utilidad de modelar partículas	16
2.6 Bibliografía	19
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN	22
3.1 Justificación	22
3.2 Objetivos del estudio	24
3.3 Hipótesis	24
3.4 Bibliografía	25
CAPÍTULO 4. FORMULACIÓN TEÓRICA DEL MODELO DE EQUILIBRIO	26
4.1 Principios termodinámicos	26
4.1.1 Energía interna y Potencial químico	26
4.1.2 Energía de Gibbs	27
4.1.3 Condiciones para el Equilibrio químico	29
4.2 Potenciales químicos y Constantes de equilibrio	31
4.3 Coeficientes de actividad	33
4.4 Actividad del agua	37
4.5 Dependencia de la HRD con la Temperatura	38
4.6 Delicuescencia de aerosoles multicomponentes	40

4.7 Efecto Kelvin	42
4.8 Descripción del modelo SCAPE2	45
4.9 Evaluación del modelo	48
4.10 Otros modelos de equilibrio	51
4.11 Bibliografía	55
CAPÍTULO 5. OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES	59
5.1 Metodología general	59
5.2 Muestreo ambiental 2003	60
5.3 Muestreo ambiental 2005	65
5.3.1 Medición de partículas	66
5.3.2 Caracterización y métodos analíticos	67
5.3.3 Medición de gases	68
5.3.4 Medición indirecta del HNO ₃	69
5.3.5 Validación de datos de partículas	69
5.3.6 Validación de gases	73
5.4 Resultados	78
5.4.1 Resultados de partículas	78
5.4.2 Resultados de gases	84
5.4.3 Parámetros ambientales	85
5.5 Partición de las fases gas partícula	87
5.6 Bibliografía	90
CAPÍTULO 6. RESULTADOS	94
6.1 Atributos de la simulación	94
6.2 Resultados de las simulaciones	95
6.2.1 Ruta de Delicuescencia	95
6.2.2 Ruta de Eflorescencia	98
6.3 Versión de SCAPE2 actualizada	100
6.3.1 Ruta de Delicuescencia	100
6.3.2 Ruta de Eflorescencia	102

6.3.3 Elementos crustales	105
6.4 Desempeño general de SCAPE2	106
6.5 Bibliografía	108
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	110
7.1 Conclusiones	110
7.2 Sugerencias de trabajo futuro	111
ANEXO. DIFUSIÓN DE RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN .	
Congresos nacionales	i
Conferencias internacionales	iv

RESUMEN

Se evaluó el modelo de equilibrio termodinámico para aerosoles atmosféricos SCAPE2 bajo condiciones de la Ciudad de México. Los datos experimentales necesarios para la modelación se obtuvieron mediante un muestreo ambiental durante Febrero del 2005 en el que se colectaron partículas finas (tamaños 1 y 2.5 micrómetros) y se caracterizó su componente inorgánica (cloruro, amonio, nitrato, sulfato, sodio, potasio, magnesio y calcio). También se midieron los gases precursores ácido nítrico, ácido clorhídrico y amoniaco mediante la técnica espectroscópica FTIR, así como ácido nítrico por el Método de Diferencia de Despojador. Aún cuando se presentó volatilización de ácido nítrico en los filtros por las tardes, los datos obtenidos con el Método del Despojador fueron más confiables que los de FTIR debido a limitaciones de la técnica espectroscópica con esa especie.

El modelo SCAPE2 se evaluó en una versión anterior y en una actualizada a través de una colaboración con los investigadores Athanasios Nenes y Christos Fountoukis. En la evaluación del modelo, que se enfocó en la predicción de las especies semivolátiles nitrato y amonio en las fases gas y partícula, se obtuvieron errores normalizados promedio considerados aceptables en el área de modelación de calidad del aire. El intervalo de error para las predicciones de los dos tamaños de partícula (1 y 2.5 micrómetros) simulados es del mismo orden. Existe una gran diferencia en resultados en la simulación del periodo vespertino (14:00-18:00 horas) al aplicar las rutas de equilibrio delicuescencia y eflorescencia; ésta última parece representar mejor el comportamiento de los aerosoles en la Ciudad de México.

Palabras clave: partículas, atmosféricas, aerosoles, modelación, contaminación

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Durante las últimas décadas, la calidad del aire ha mostrado una clara tendencia al deterioro como consecuencia de la industrialización. Asimismo, tanto la salud de la población como la capacidad de renovación y recuperación del medio ambiente y de los recursos naturales se han visto afectadas. Siete contaminantes han sido denominados *criterio* por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), para designar a aquellos compuestos que por sus características provocan daños en los ecosistemas al rebasar un límite establecido. Estos contaminantes son ozono (O₃), dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), monóxido de carbono (CO) y partículas suspendidas con diámetros menores a 10 µm y 2.5 µm. A éstas últimas se les conoce como PM por las siglas en inglés de Material Particulado y se utiliza un subíndice para indicar su diámetro en micrómetros por lo que, para su estudio y legislación, son llamadas PM₁₀ y PM_{2.5} respectivamente.

En la década de los 90's se llevaron a cabo estudios epidemiológicos que mostraron una relación directa entre altos niveles de concentración de partículas y diversas enfermedades respiratorias, especialmente manifestadas en niños (Dockery *et al.*, 1993, 1996; Spengler *et al.*, 1996; Raizenne *et al.*, 1996), encontrando morbilidad extensa aún en casos de niveles de contaminación inferiores a los estándares permitidos. Estudios más recientes han confirmado la existencia de patologías en la mucosa nasal por exposición a partículas en el aire (Calderón-Garcidueñas *et al.*, 2001; Nikasinovick *et al.*, 2006). Actualmente existe una evidencia creciente de la exacerbación de enfermedades cardíacas isquémicas y/o arrítmicas por altos niveles de partículas (Peters A., 2005; Schulz *et al.*, 2005), así como potenciales efectos neurodegenerativos como consecuencia del ingreso al cerebro de partículas menores a 100 nm (Peters *et al.*, 2006). La composición química es un parámetro tan importante como el tamaño, pues diversos metales traza tales como plomo, vanadio, manganeso y cadmio pueden alcanzar niveles tóxicos para el organismo humano. Por otro lado, los sulfatos, además de proporcionar acidez a las partículas, podrían cambiar

la química de los metales al actuar como núcleos, haciéndolos más solubles en la sangre (Kaiser J., 2005).

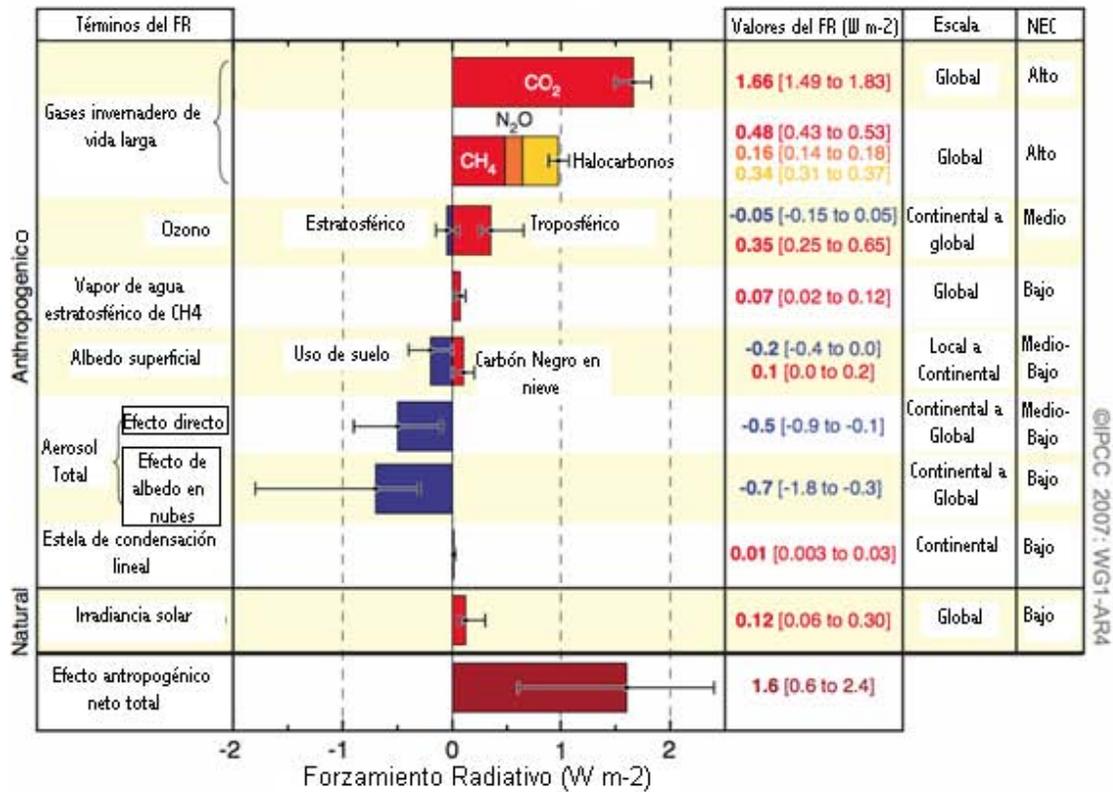
Muestreos experimentales confiables en combinación con análisis precisos de efectos en la salud, especialmente en grupos considerados de riesgo (aquellos que por su condición tienen mayor sensibilidad como niños, ancianos y personas asmáticas) pueden contribuir esencialmente en la comprensión de los efectos a la salud durante la exposición al material particulado.

Por otro lado, el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) concluyó en su último reporte que la contribución antropogénica de aerosoles, principalmente sulfatos, carbón orgánico, carbón elemental, nitrato y polvo, producen en conjunto un efecto de enfriamiento, contribuyendo con un forzamiento radiativo directo total de -0.5 W/m^2 (IPCC 2007, ver Figura 1.1). El nivel de entendimiento científico (NEC) de los aerosoles es medio-bajo. Por otro lado, los aerosoles tienen la capacidad de incrementar la reflectividad de las nubes (albedo) y, por lo tanto, de enfriar la superficie terrestre; este es un efecto indirecto cuya contribución al forzamiento radiativo es de -0.7 W/m^2 . En la Figura 1.1 también se puede observar la contribución de gases como CO_2 , metano y ozono, así como su nivel científico de comprensión. Es importante notar que el entendimiento de los aerosoles es aún escaso con respecto a los gases de efecto invernadero, y esto se debe a que cada componente en las partículas produce efectos diferentes en el comportamiento físico-químico de las mismas.

1.2 La contaminación atmosférica en la Ciudad de México

La ciudad de México es una de las áreas metropolitanas más grandes del mundo. Alberga aproximadamente la quinta parte de la población nacional lo que equivale a más de 20 millones de habitantes (INEGI, 2000), esto se ve reflejado notablemente en la contaminación generada por el transporte y la industria. Actualmente, el Valle de México presenta altos índices de contaminación, debido al crecimiento de la población y del desarrollo industrial. La principal fuente de contaminación atmosférica es el sector del transporte que cuenta con aproximadamente 3.5 millones de vehículos privados y públicos, y el de las industrias, que ascienden a cerca de 5,000.

Componentes del Forzamiento Radiativo (FR)



El forzamiento radiativo es una medida de la influencia que un factor tiene para alterar el balance de energía que entra y sale del sistema Tierra-atmósfera, e indica su potencial efecto sobre el cambio climático. Sus valores se expresan en watts por metro cuadrado (W/m²). El forzamiento positivo tiende a calentar la superficie mientras que el negativo tiende a enfriarla

Figura 1.1 Estimación de los factores implicados en el forzamiento radiativo. Se muestra el promedio global estimado en el año 2005, así como la escala espacial y el nivel de entendimiento científico (NEC).

En la Tabla 1.1 se indican los valores permisibles que establece la Norma Oficial Mexicana para material particulado (NOM-025-SSA1-1993-Modificación 2005), así como los valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2005). Tanto el promedio de 24 horas como el promedio anual para PM_{2.5}, exceden la Norma Oficial Mexicana varias veces al año en diferentes zonas de la Ciudad de México (Chow *et al.*, 2002; De Vizcaya-Ruiz *et al.*, 2006; Grutter *et al.*, 2006; SMA, 2006) desde el 2004, año en el que se inició el monitoreo regular en esa fracción de tamaño.

Clasificación	Periodo de exposición	Valor promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		Norma Mexicana	OMS
PM ₁₀	Promedio 24 horas	120	50
PM ₁₀	Promedio anual	50	20
PM _{2.5}	Promedio 24 horas	65	25
PM _{2.5}	Promedio anual	15	10

Tabla 1.1 Valores permisibles de material particulado según la Norma Oficial Mexicana y los recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

En muchas ciudades del mundo se han llevado a cabo estudios para identificar las fuentes y la magnitud de la contaminación, así como para evaluar su impacto. Éstos han tenido una amplia cobertura en Estados Unidos y Europa, donde se han implementado normas para restringir la emisión de contaminantes a partir de un adecuado seguimiento a esos estudios. En México, el problema de la contaminación atmosférica se ha estudiado desde la década de los sesenta (Bravo H.A., 1960) desde diversos puntos de vista y han sido analizados gases, masa de partículas y polvo con fines descriptivos principalmente. Aunque los gobiernos federal y local han implementado algunas medidas de control, aún falta mucho por hacer.

Los estudios integrales sobre calidad del aire implican mediciones experimentales de gases y partículas, así como la modelación de su comportamiento. La emisión, formación, reacción y remoción de las partículas atmosféricas involucra un conjunto de procesos fisicoquímicos más complejos que la de los gases, por lo que estos últimos han sido estudiados y entendidos más ampliamente.

Con el objetivo de entender mejor estos procesos, se han desarrollado en los últimos años diversos modelos matemáticos que tratan de representar el comportamiento de gases y partículas desde diversos enfoques. Actualmente, se considera que estos modelos son una herramienta útil para la comprensión de la formación, transporte, eliminación e impacto que las partículas atmosféricas tienen en la salud de la población y el clima.

1.3 Bibliografía

- Ansari A.S., Pandis S.N., 2000. The effect of metastable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and aerosol phases. *Atmospheric Environment* **34**, 157-168
- Bravo H.A., 1960. Variation of different pollutants in the atmosphere of Mexico City. *Journal of the Air Pollution Control Association* **10**, 447-449.
- Calderón-Garcidueñas L., Valencia-Salazar G., Rodríguez-Alcaraz A., Gambling T.M., García R., Osnaya N., Villareal-Calderón A., Devlin R.B., Carson J.L., 2001. Ultrastructural nasal pathology in children chronically and sequentially exposed to air pollutants. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology* **24**, 132-138.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., 2002. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment* **287**, 177-201.
- De Vizcaya-Ruiz A., Gutiérrez-Castillo M.E., Uribe-Ramirez M., Cebrián M.E., Mugica-Alvarez V., Sepúlveda J., Rosas I., Salinas E., García-Cuéllar C., Martínez F., Alfaro-Moreno E., Torres-Flores V., Osornio-Vargas A., Sioutas C., Fine P.M., Singh M., Geller M.D., Kuhn T., Miguel A.H., Figuren-Fernandez A., Schiestl R.H., Reliene R., Froines J., 2006. Characterization and in vitro biological effects of concentrated particulate matter from Mexico City. *Atmospheric Environment* **40**, S583-S592.
- Dockery, D.W., Pope, X., Xu, J.D., Spengler, J.H., Ware, M.E., Fay, B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* **329**, 1753–1759.
- Dockery, D., Cunningham, J., Damokosh, A., Neas, L., Spengler, J., Koutrakis, P., Ware, J., Raizenne, M., Speizer, F., 1996. Health effects of acid aerosols on North American children: Respiratory symptoms. *Environmental Health Perspectives* **104**, 500-505.
- Grutter M., Moya M., Matías E., Báez A., 2006. Diurnal chemical characterization of aerosols at downtown Mexico City during the cold dry seasons of 2003 and 2005. Part I. Data Validation. 2006 *American Geophysical Union Fall Meeting Proceedings*.
- INEGI. 2000. XII Censo General de Población y Vivienda 2000. Tabulados de la muestra censal. www.inegi.gob.mx.
- IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers*. Intergovernmental Panel on Climate Change. Switzerland. <http://www.ipcc.ch>.

- Kaiser J., 2005. Mounting evidence indicts fine-particle pollution. *Science* **307**, 1858-1861.
- Nikasinovic, L., Just, J., Sahraoui, F., Seta, N., Grimfeld, A., Momas, I., 2006. Nasal inflammation and personal exposure to fine particles PM_{2.5} in asthmatic children. *Journal of Allergy Clinical Immunology* **117**, 1382 – 1388.
- NOM-025-SSA1-1993 - Modificación 2005. Norma Oficial Mexicana. Criterios para evaluar el valor límite permisible para la concentración de material particulado. Diario Oficial de la Federación.
- Peters A., 2005. Particulate matter and heart disease: Evidence from epidemiological studies. *Toxicology and Applied Pharmacology* **207**, S477-S482.
- Peters A., Veronessi B., Calderón-Garcidueñas L., Gehr P., Chi Chen L., Geiser M., Reed W., Rothen-Rutishauser B., Schürch S., Schulz H., 2006. Translocation and potential neurological effects of fine and ultrafine particles. A critical update. *Particle and Fibre Toxicology* **3**:13. doi:10.1186/1743-8977-3-13.
- Raizenne M., Neas L., Damokosh A., Dockery D., Spengler J., Koutrakis P., Ware J., Speizer F., 1996. Health effects of acid aerosols on North American children: Pulmonary function. *Environmental Health Perspectives* **104**, 506-514.
- Schulz, H., Harder, V., Ibaldo-Mulli, A., Khandoga, A., Koenig, W., Krombach, F., Radykewicz, R., Stampfl, A., Thorand, B., Peters, A., 2005. Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine* **18**, 1-22.
- SMA, 2006. http://www.sma.df.gob.mx/simat/tablas_xls/indicadores/PM25a.xls.
- Spengler J., Koutrakis P., Dockery D., Raizenne M., Speizer F., 1996. Health effects of acid aerosols on North American children: Air pollution exposures. *Environmental Health Perspectives* **104**, 492-499.
- WHO, 2005. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. World Health Organization.

CAPÍTULO 2.

ANTECEDENTES

2.1 Conceptos Básicos

Las partículas, aerosoles o material particulado (PM) hacen referencia a una diversidad de sustancias que existen en forma de material sólido o líquido suspendido en el aire, con un amplio intervalo de tamaño que va de 0.005 μm a 100 μm . Las partículas son generadas por una gran variedad de fuentes antropogénicas y naturales. Las emisiones naturales incluyen erupciones volcánicas, resuspensión de polvo de suelo, spray marino, incendios forestales y liberación de material biológico. Las principales fuentes antropogénicas incluyen quema de combustibles fósiles, emisiones de polvo por erosión, quema de biomasa y emisiones industriales (Jacobson, 2002). Pueden ser emitidas directamente a la atmósfera (partículas primarias) o formarse por la transformación de emisiones gaseosas (partículas secundarias) como los óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles.

Para evaluar la calidad del aire, las partículas de interés son aquellas que se mantienen en suspensión en la atmósfera durante periodos relativamente largos. El tamaño, que se mide en términos de diámetro aerodinámico, es un parámetro importante para caracterizar su comportamiento, ya que de él depende la capacidad de penetración y retención en diversas regiones de las vías respiratorias; también determina su tiempo de residencia en la atmósfera y por ende, la concentración a la que puede estar expuesta la población. En la Figura 2.1 se observa una clasificación de partículas atmosféricas por su distribución en tamaño.

Diversos indicadores métricos han sido o son aún utilizados. El término más general es el llamado TSP (siglas en inglés de Partículas Suspensas Totales), el cual incluye partículas de cualquier tamaño suspendidas en el aire y de origen indistinto. Sin embargo, las partículas mayores a 30-70 μm únicamente permanecen suspendidas por periodos cortos en el aire antes de que sedimenten. Durante la década pasada se incrementó considerablemente el estudio en material particulado con diámetro menor o igual a 10 μm (conocido como PM_{10}), especialmente con diámetro menor o igual a 2.5 μm (conocido como $\text{PM}_{2.5}$), con lo

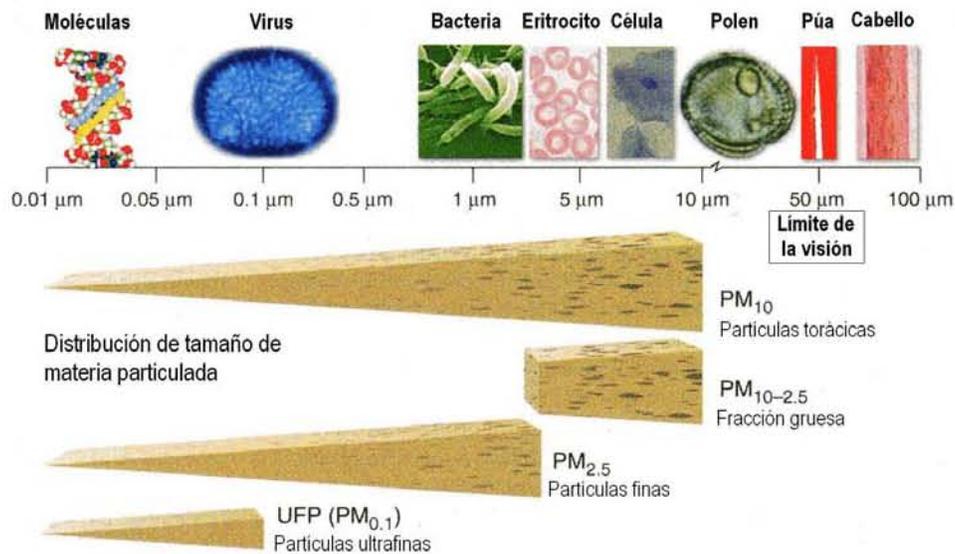


Figura 2.1 Distribución por tamaños de materia particulada a escala con longitudes de interés.

que el término partículas finas se atribuyó a ese tamaño para diferenciarlas del modo grueso o “coarse” ($PM_{10-2.5}$).

La definición actual con respecto a los tamaños no está totalmente delimitada, debido a que las investigaciones más recientes se enfocan a tamaños cada vez más pequeños ($2.5 \mu m$, $1.0 \mu m$ y $0.01 \mu m$). Dichos estudios proporcionan elementos de interés que justifican el seguir estudiando estos tamaños de partículas.

Las partículas con diámetro menor o igual a $10 \mu m$ (PM_{10}) son generadas principalmente por procesos mecánicos que liberan polvos y pueden ser suspendidas por el viento, prácticas agrícolas y tráfico vehicular en calles no pavimentadas. Este tamaño de partícula es removido de manera eficiente por procesos de sedimentación y tiene tiempos de vida media que van de minutos a horas (Seinfeld y Pandis, 1998).

Las partículas menores o iguales a $2.5 \mu m$ ($PM_{2.5}$), provienen principalmente de la combustión de combustibles fósiles en automóviles e industrias. (Jacobson, 2002; Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Una fracción importante de partículas es producida en la atmósfera a través de la conversión gas-partícula de emisiones naturales y antropogénicas (SO_2 , NO_x , compuestos orgánicos y amoníaco). Las partículas formadas como resultado de reacciones químicas de gases en la atmósfera son denominadas partículas secundarias, porque la emisión directa de una fuente es un gas que tras una serie de reacciones químicas,

se convierte a un producto de forma particulada. Las partículas de este tamaño están compuestas principalmente por sulfatos, nitratos, iones de amonio, hollín y polvo mineral (Seinfeld y Pandis, 1998).

Las partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a $0.1 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{0.1}$, llamadas ultrafinas) tienen una masa tan reducida que permanece en suspensión durante periodos muy largos, debido a interacciones moleculares que las mantiene en constante movimiento y flotando en el aire.

2.2 Procesos que afectan el tamaño de partícula

Los aerosoles se caracterizan por su distribución de tamaño y composición. La distribución de tamaño es la variación de la concentración (i.e., número, área superficial, volumen, o masa de partículas por unidad de aire) con respecto al tamaño. La concentración en número de partículas disminuye cuando el tamaño de éstas aumenta (Jacobson, 2002)

Los aerosoles urbanos siguen una distribución log-normal en su concentración numérica, lo cual comúnmente se representa en una distribución de superficie o volumétrica (masa). Existen diversos *modos* en los que se presenta la materia particulada.

El modo nucleación (diámetros menores a $0.1 \mu\text{m}$) contiene pequeñas partículas emitidas o formadas a partir de un gas. El modo acumulación contiene partículas con diámetros de 0.1 a $2 \mu\text{m}$ formados por crecimiento y coagulación del modo nucleación. El modo grueso está formado por partículas mayores a $2 \mu\text{m}$ de diámetro.

La fuente de partículas gruesas generalmente son procesos mecánicos, mientras que las partículas finas pueden ser primarias (emisiones directas de combustión) o secundarias (formadas por reacciones químicas en la atmósfera, conocidos como procesos de conversión gas-partícula). La composición química de los aerosoles urbanos está comprendida entre 30-50% de especies inorgánicas y del 30-60% de orgánicas de la masa total. Esto depende del lugar; sus condiciones ambientales, sus fuentes de contaminación y su ubicación geográfica entre otras. En la Figura 2.2 se muestran algunos componentes de un aerosol urbano característico así como las transformaciones que pueden llevarse a cabo entre la partícula y sus alrededores.

moléculas en exceso se difunden a la misma y ocurre la condensación, como se muestra en la Figura 2.3a). Si por el contrario, disminuye por debajo de la PVS, las moléculas del gas sobre la superficie se difunden lejos de ésta y las moléculas líquidas sobre la superficie se evaporan para mantener la saturación sobre la superficie (ver Figura 2.3b)).

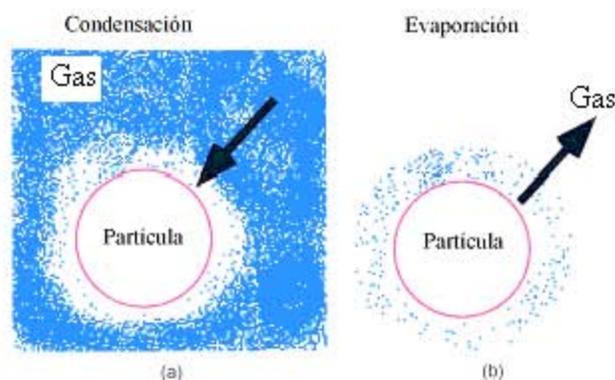


Figura 2.3 (a) La condensación ocurre cuando la presión parcial ambiental de un gas lejano a la superficie (representado por la nube espesa de gas que rodea la superficie) excede la presión de vapor de saturación (PVS) del gas sobre la superficie (representada por la nube rala de gas cercana a la superficie). (b) La evaporación ocurre cuando la PVS excede la presión parcial del gas.

La nucleación compite con la condensación debido a que cuando un gas alcanza su PVS, las moléculas de gas son transferidas a la fase particulada, ya sea por formación de una nueva partícula o por condensación sobre una ya existente. La condensación en partículas ya existentes prevalece cuando su concentración es alta. Por consiguiente, la nucleación es relevante únicamente cuando las concentraciones de partículas existentes son muy bajas (Wexler *et al.*, 1994).

Deposición/Sublimación: la deposición de vapor es el proceso por el cual el vapor se difunde a la superficie de la partícula y se deposita en ella (cambia de estado gaseoso a sólido). El inverso de la deposición es la sublimación.

La **conversión gas-partícula** es un proceso por el cual las moléculas de vapor se difunden en la superficie de una partícula y, posteriormente, se incorporan a la misma. Este proceso puede ser el resultado de uno o la combinación de tres mecanismos: difusión de la molécula de vapor a la superficie de la partícula, reacción en la superficie involucrando la molécula de vapor absorbida y la superficie de la partícula, y la reacción química involucrando las especies disueltas uniformemente en todo el volumen de la partícula (Jacobson, 1999).

Desde el punto de vista del tamaño, las partículas pueden estudiarse a través de dos categorías: resolución por tamaño o volumen total. En la resolución por tamaño (o diferenciación por tamaño) las partículas son agrupadas por secciones en las que se considera un intervalo de diámetros de partícula. En la Figura 2.4(a) se ilustra la resolución por tamaño de partículas de $2.5 \mu\text{m}$. Para la categoría volumen total se consideran todas las partículas que tienen el diámetro menor o igual a un tamaño determinado, como se ilustra en la Figura 2.4(b).

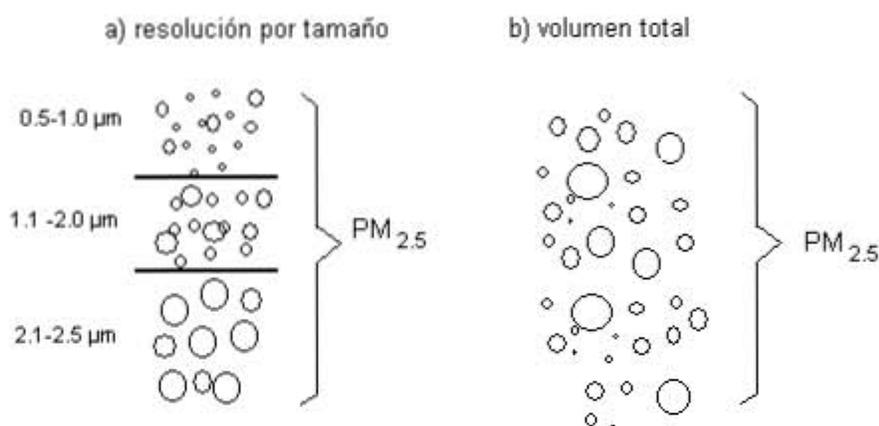


Figura 2.4 (a) Las partículas resueltas por tamaño están agrupadas por secciones que tienen un intervalo de diámetros de partícula. (b) El volumen total incluye todos los tamaños de partícula que tengan igual o menor diámetro de un tamaño determinado.

2.3 Modelación de partículas

Para establecer programas de control de contaminantes adecuados a las condiciones técnicas, económicas y sociales de cada país, el organismo a cargo de la implementación de dichos programas debe apoyarse en herramientas que lo ayuden a tener una predicción de los resultados antes de aplicar mecanismos o evaluar los que ya están en funcionamiento. Los modelos para evaluar la calidad del aire están formados por diversos módulos que se ilustran en la Figura 2.5, entre los que se encuentra el módulo de partículas. Los mecanismos de formación, transporte y distribución de gases y partículas en la atmósfera urbana, dependen de una combinación de factores físicos como topografía, meteorología, clima y geografía, que deben ser tomados en cuenta al integrar la modelación de calidad del aire.

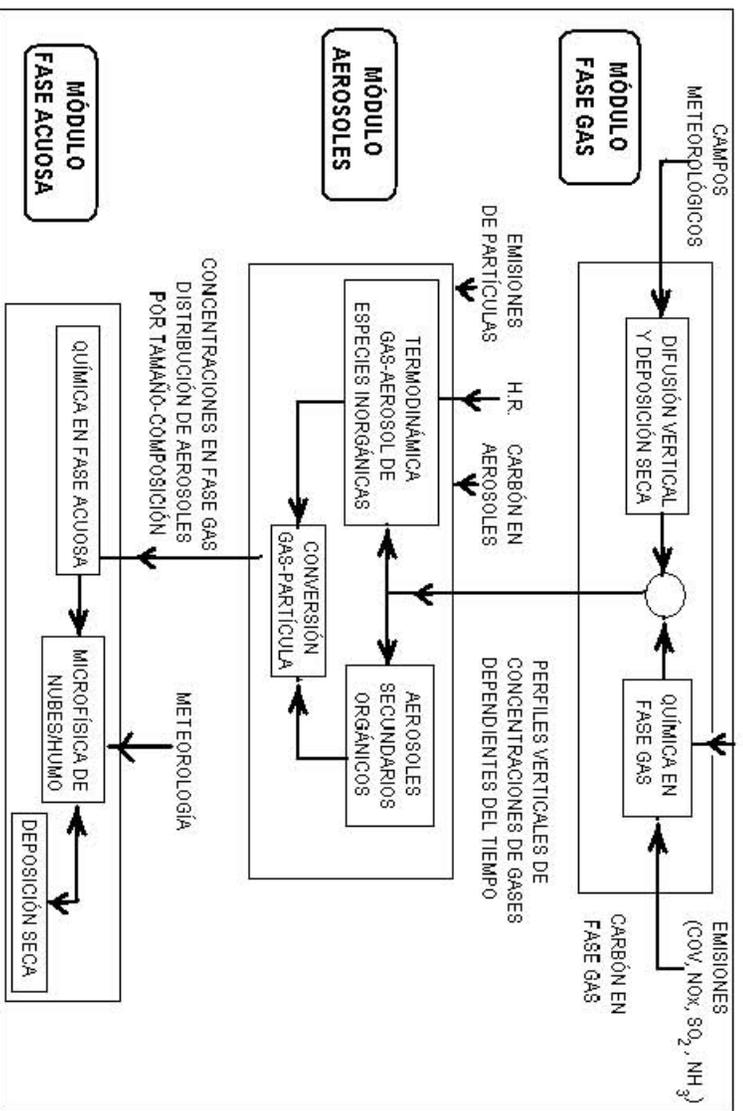


Figura 2.5 Esquema general de los componentes de un modelo de calidad del aire. El módulo de aerosoles es un módulo intermedio entre el módulo de fase gas y el de fase acuosa.

Dentro del módulo de aerosoles, la transferencia de masa entre las fases gas y partícula puede representarse mediante un enfoque **dinámico**, el cual considera que la difusión es una función del tamaño del aerosol. Esta metodología suele ser muy eficiente, sin embargo, el excesivo costo computacional requerido representa una desventaja al momento de incorporar un modelo dinámico a los a modelos regionales, cuyo fin es pronosticar la calidad del aire en tiempos adecuados.

Otro método para modelar la transferencia de masa entre las fases gas y partícula es suponer que ésta ocurre de forma instantánea, es decir, que el equilibrio **termodinámico** es el que determina la composición de la partícula. Las principales ventajas de los métodos de equilibrio termodinámico son su velocidad y simplicidad.

En un ambiente urbano contaminado, las sales de amonio NH_4NO_3 y NH_4Cl contribuyen con un 10-30% de la masa de partículas finas, mientras que el total de sales inorgánicas contribuye hasta con un 50% de su masa. En la década de los setenta, se formularon postulados en donde sales de amonio en aerosoles estaban en equilibrio

termodinámico con sus componentes en fase vapor (Stelson *et al.*, 1979). En la década de los ochenta, se realizaron investigaciones de laboratorio que apoyaron estos postulados (Tanner, 1982; Grosjean, 1982; Stelson y Seinfeld, 1982; Russell y Cass, 1986; Pio y Harrison, 1987). Esto permitió el desarrollo de una generación de modelos de aerosoles en la década de los noventa, que emplearon la aproximación de equilibrio termodinámico para predecir la composición química de las partículas así como su masa total.

Debido a su naturaleza higroscópica, los aerosoles pueden existir como sólidos y/o soluciones acuosas, y como tales, su comportamiento es una función de la humedad relativa ambiental. Este aspecto ha sido estudiado tanto de forma experimental como teórica, pues se ha encontrado que los aerosoles pueden alcanzar el equilibrio termodinámico por dos rutas principales; deliquesencia y eflorescencia, los cuales se explican a continuación.

La deliquesencia es la ganancia de agua de la fase gas por una partícula sólida para producir un líquido o una solución acuosa. El comportamiento de deliquesencia, el cual ocurre de forma natural con el incremento de la humedad relativa, es característico de un aerosol que contiene múltiples sales. Cuando la humedad relativa va en descenso, las sales pueden precipitar y/o cristalizar si se excede la saturación, haciendo que la partícula libere todo su contenido de agua y logre un estado termodinámicamente estable, como se observa en la Figura 2.6(a). Sin embargo la partícula puede seguir una ruta diferente cuando la humedad relativa decrece. Esto es, que la partícula no cristaliza o precipita en el mismo punto de deliquesencia inicial sino que continúa perdiendo agua continuamente convirtiéndose en una solución supersaturada hasta una humedad relativa mucho menor a la cual ocurre una eventual cristalización. La transferencia o pérdida de agua por la partícula a la fase gaseosa para producir un sólido cristalino se llama eflorescencia (ver Figura 2.6(b)). En este caso, la partícula sigue una ruta menos favorable, logrando un estado termodinámico metaestable.

Dicho comportamiento ha sido observado en numerosos estudios de laboratorio y en aerosoles atmosféricos urbanos. El estado de equilibrio metaestable corresponde a una partícula siguiendo la ruta de la eflorescencia, mientras que un estado de equilibrio estable corresponde a la ruta de la deliquesencia (Ansari y Pandis, 2000).

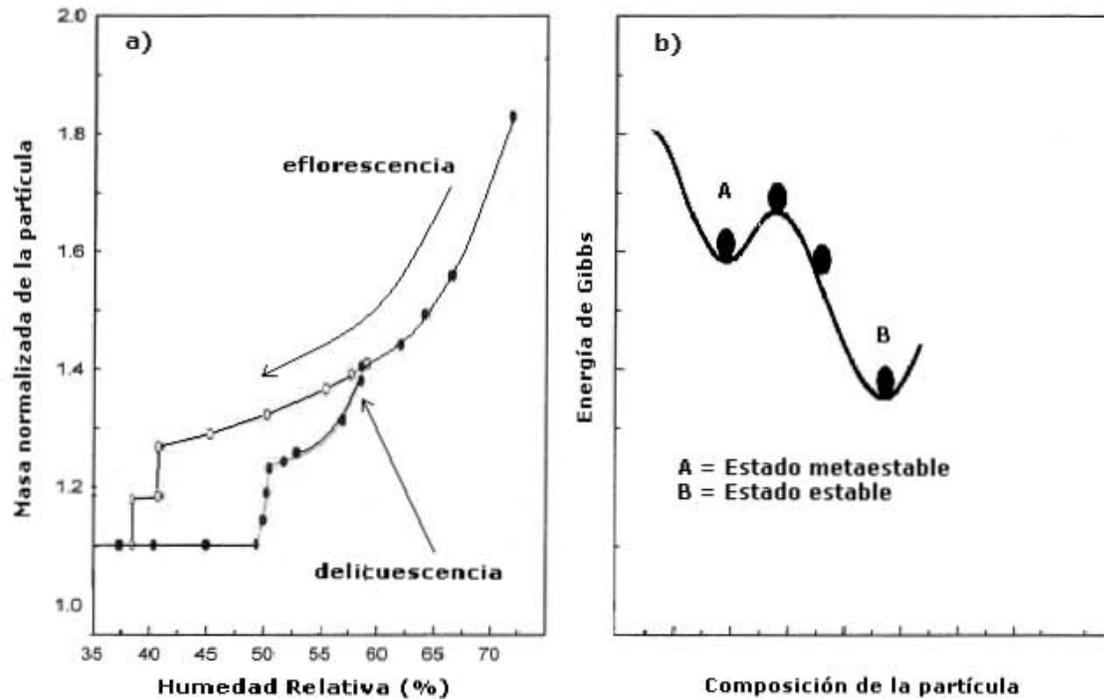


Figura 2.6 (a) Rutas de eflorescencia (sobresaturación) y delituescencia (liberación total de agua) que la partícula puede seguir para llegar al equilibrio. (b) Estados termodinámicos de equilibrio metaestable y estable; la energía de Gibbs mínima se da en el equilibrio estable

2.4 Estudios de partículas en México

Los estudios científicos sobre composición química de las partículas en la atmósfera de la ciudad de México datan de 1982 (Bravo *et al.*, 1982), enfocándose principalmente a Partículas Suspendidas Totales y PM_{10} , por lo menos hasta finales de los 90's (Raga *et al.*, 2001; Vega y Martínez, 2004).

En 1986 fue establecida la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en diversos sitios de la ciudad de México y zona conurbada. Esta red, que es competencia del gobierno local y ha ido creciendo a través de los años, se encarga de medir contaminantes como CO , O_3 , NO_x , SO_2 en fase gaseosa, así como concentración en masa de PM_{10} y $PM_{2.5}$ (este último implementado en 2003). También registra parámetros meteorológicos como temperatura, humedad relativa y vientos. La red se creó con el fin de vigilar y evaluar la calidad del aire, así como informar oportunamente a sus habitantes las medidas de salud

pública y fortalecer la toma de decisiones en programas de prevención y control de la contaminación atmosférica (SMA, 2004).

En 1997 fue inaugurado el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), como resultado de la cooperación de los gobiernos de México y Japón, a través del Instituto Nacional de Ecología (INE), la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) y la Agencia de Cooperación Internacional de Japón (JICA). El Centro, promueve y realiza investigación experimental en los diversos campos de la contaminación atmosférica.

Uno de los estudios sobre aerosoles y gases más amplios que se han llevado a cabo en la Ciudad de México es el denominado *Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico – Aerosol and Visibility Evaluation Research* mejor conocido por las siglas IMADA-AVER, durante Marzo del 1997, en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (Edgerton *et al.*, 1999). Este proyecto tuvo como objetivo principal proveer una amplia base de datos y la información necesaria para comprender mejor la naturaleza y origen de las altas concentraciones de partículas y el deterioro de la visibilidad que ocurren en el Valle de México. Se colectó material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) en diversos puntos de la ciudad para su caracterización química y gravimétrica (Chow *et al.*, 2002). La campaña contó con el supersitio Merced (lugar altamente instrumentado), en el cual se midieron los gases ácido nítrico y amoníaco, precursores del amonio y del nitrato en las partículas.

Otro estudio experimental de partículas fue el llamado *Área Metropolitana de la Ciudad de México 2003* (MCMA-2003), el cual se enfocó a la caracterización física y química de aerosoles (PM_1) y al estudio de la fotoquímica de gases criterio (Salcedo *et al.*, 2006). El estudio contó con un supersitio localizado en CENICA, al sureste de la ciudad de México en Iztapalapa, aunque también se realizaron mediciones en otros puntos.

2.5 Utilidad de modelar partículas

El desarrollo de indicadores cuantitativos está actualmente orientado hacia sistemas de partículas inorgánicas finas debido a que no hay una respuesta lineal de interés a los investigadores del grado en el cual el nitrato puede reemplazar al sulfato cuando se disminuyen las emisiones de SO_2 (Pun y Seigneur, 2001). La razón de amoníaco/nitrato total

está siendo probada como un indicador diagnóstico del estado del sistema inorgánico. Esto proporcionará información sobre si las reducciones en SO₂ y NH₃ darán lugar a la disminución de partículas finas totales o si el nitrato reemplazará al sulfato en el aerosol. Diversos estudios han indicado que no hay una respuesta lineal en este mecanismo (ver Figura 2.7). El porcentaje de reducción, así como las especies que deben ser reducidas depende de los niveles de concentración de cada especie, así como de las condiciones del lugar (geografía, topografía, época del año).

La regulación actual de materia particulada está referida a su concentración en masa, sin embargo, estudios epidemiológicos en ciudades contaminadas han demostrado que aún por debajo de esos niveles permisibles, existe evidencia de daño a las vías respiratorias y otras afecciones, por lo que la Organización Mundial de la Salud recomienda niveles menores. Esto muestra la necesidad de reglamentar los niveles de materia particulada con base en su composición. Aunque en la actualidad no se ha encontrado el valor umbral a partir del cual las partículas (en masa) son nocivas, la comunidad científica está dirigiendo los estudios hacia la composición de las partículas finas.

La capacidad de los modelos de partículas para predecir la relación entre tamaño y composición química en un lugar específico, debe ser probada si se desea contribuir en el desarrollo de estrategias de control y abatimiento de la contaminación, así como en la implantación y mejora de normas en la calidad del aire. Una vez que los modelos de partículas son validados en un lugar específico, se está en la posibilidad de incorporarlos a modelos de calidad del aire y pasar así de escala urbana (evaluación puntual) a escala regional con el objetivo de realizar pronósticos que sean útiles.

En la Ciudad de México, la evaluación de modelos de partículas finas ha sido escasa (Moya *et al.*, 2001; San Martini *et al.*, 2006), y se ha enfocado a la componente inorgánica debido a la complejidad de caracterizar y modelar especies orgánicas en partículas (Turpin *et al.*, 2000; Pun *et al.*, 2006).

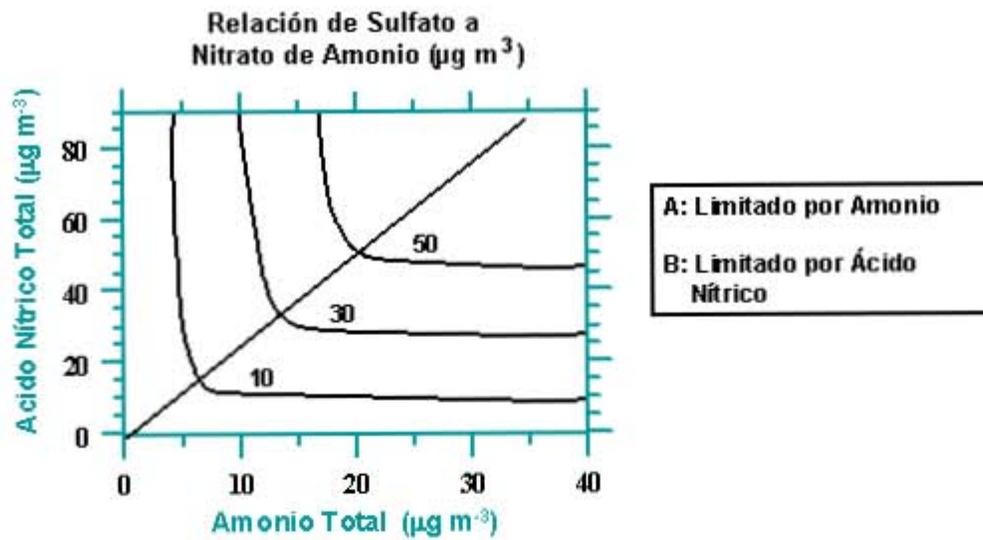


Figura 2.7 Relación de reactivo limitante (nitrato y amonio) para la formación de sulfato en Pittsburg, U.S.A., considerando diversos niveles de nitrato total y amonio total. En la zona A los niveles de sulfato están limitados por el amonio, mientras que en la zona B están limitados por el nitrato.

2.6 Bibliografía

- Bravo J., Salazar S., 1982. Concentración del aerosol mineral en la zona sur de la Ciudad de México. *Geofísica Internacional* **21**, 114-121.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., 2002. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment* **287**, 177-201.
- Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Gaffney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. 1999. Particulate air pollution in Mexico City: A collaborative research project. *Journal of the Air and Waste Management Association* **49**, 1221-1229.
- Finlayson-Pitts, B., Pitts, J., 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Ed. John Wiley and Sons. New York, USA.
- Grosjean D., 1982. The stability of particulate nitrate in the Los Angeles atmosphere. *Science of Total Environment* **25**, 263-275.
- Jacobson M.Z., 1999. Fundamentals of Atmospheric Modeling. Cambridge University Press., U.S.A.
- Jacobson M.Z., 2002. Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation. Cambridge University Press, U.K.
- Moya, M., Ansari, A.S., Pandis, S.N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* **35**, 1791-1804.
- Pio C.A., Harrison R.M., 1987. Vapor pressure of ammonium chloride aerosol: effect of temperature and humidity. *Atmospheric Environment* **21**, 2711-2715.
- Pun, B.K., Seigneur, C., 2001. Sensitivity of particulate matter nitrate formation to precursor emissions in the California San Joaquin Valley. *Environmental Science and Technology* **35**, 2979-2987.
- Pun B., Seigneur C., Lohman K., 2006. Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data. *Environmental Science and Technology* **40**, 4722-4731.

- Raga, G.B., Baumgardner, D., Castro, T., Martínez-Arroyo, A., Navarro-González, R., 2001. Mexico City air quality: A qualitative review of gas and aerosol measurements (1960-2000). *Atmospheric Environment* **35**, 4041-4058.
- Russell A.G., Cass G.R., 1986. Verification of a mathematical model for aerosol nitrate and nitric acid formation and its use for control measure evaluation. *Atmospheric Environment* **20**, 2011-2025.
- Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., De Carlo, P. F., Jayne, J. T., Mortimer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson, K. J., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Cardenas, B., Bernabe, R. M., Marquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanadan, V., Xie, Y., Brune, W. H., Leshner, R., Shirley, T. R., and Jimenez, J. L.. 2006 Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 925–946.
- San Martini, F. M., Dunlea, E. J., Grutter, M., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Shorter, J. H., Herndon, S. C., Zahniser, M. S., Ortega, J. M., McRae, G. J., Molina, L. T., and Molina, M. J. 2006. Implementation of a Markov Chain Monte Carlo method to inorganic aerosol modeling of observations from the MCMA-2003 Campaign. Part I: Model description and application to the La Merced site. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 4867–4888.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change. Wiley Interscience. New York. USA.
- SMA, 2004. Informe del Estado de la Calidad del Aire y Tendencias 2004. Sistema de Monitoreo Atmosférico, Gobierno del Distrito Federal.
- Stelson A.W., Friedlander S.K., Seinfeld J.H., 1979. A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmospheric Environment* **13**, 369-371.
- Stelson A.W., Seinfeld J.H., 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.

- Tanner R.L., 1982. An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system: aerosol H^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- — $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{HNO}_3(\text{g})$. *Atmospheric Environment* **16**, 2935-2942.
- Turpin B., Saxena P., Andrews E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* **34**, 2983-3013.
- Vega, E., Martínez, G., 2004. Estudio integral de partículas atmosféricas en la Ciudad de México. Ed. Instituto Mexicano del Petróleo, México.
- Wexler A.S., Lurmann F.W., Seinfeld J.H., 1994. Modeling urban and regional aerosols: I. Model development. *Atmospheric Environment* **28A**, 531-546.

CAPÍTULO 3.

JUSTIFICACIÓN

3.1 Justificación

Las concentraciones de partículas finas en la Ciudad de México rebasan continuamente los valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud en materia de contaminantes atmosféricos. Los procesos que se llevan a cabo entre las partículas y sus alrededores pueden ser representados a través de modelos que permitan estudiar los mecanismos a través de los cuales se emiten, forman y remueven los contaminantes. Entre estos modelos se encuentran los de equilibrio termodinámico, que son una alternativa por su simplicidad y eficiencia en cuanto al tiempo de cómputo.

Para llevar a cabo esta modelación es necesario contar con datos de partículas y sus gases precursores de un lugar representativo de contaminación urbana, además de algunos parámetros meteorológicos. La temperatura y humedad relativa ambientales tienen una variabilidad diurna significativa en la Ciudad de México, que incide en la representación de los procesos de conversión de estas especies en la atmósfera. En la Figura 3.1 se muestra el perfil de diversos parámetros en un día típico de invierno en la Ciudad de México. Por la mañana, la humedad relativa llega a 65%, mientras que por la tarde se pueden observar valores menores a 30%. A su vez, la temperatura ambiental logra sus valores más altos por la tarde. Esta variabilidad influye en la formación y permanencia de los contaminantes, pues dependiendo de la existencia de reacciones fotoquímicas y/o de conversión gas-partícula, el perfil de cada especie varía durante el día. La resolución en tiempo con la que se obtienen los datos experimentales está relacionada con su calidad, por lo que es importante diseñar las mediciones de tal forma que los cambios ambientales no afecten los valores experimentales, o bien que los representen de forma apropiada. Moya *et al.* (2001) encontraron que, en el contexto de esta variabilidad en parámetros ambientales, la duración de los periodos de muestreo de contaminantes en fase gas y partícula podría estar afectando los resultados de la modelación termodinámica, por lo que se recomendó disminuir el tiempo de medición para comprobar si los errores del modelo se debían a la calidad de los

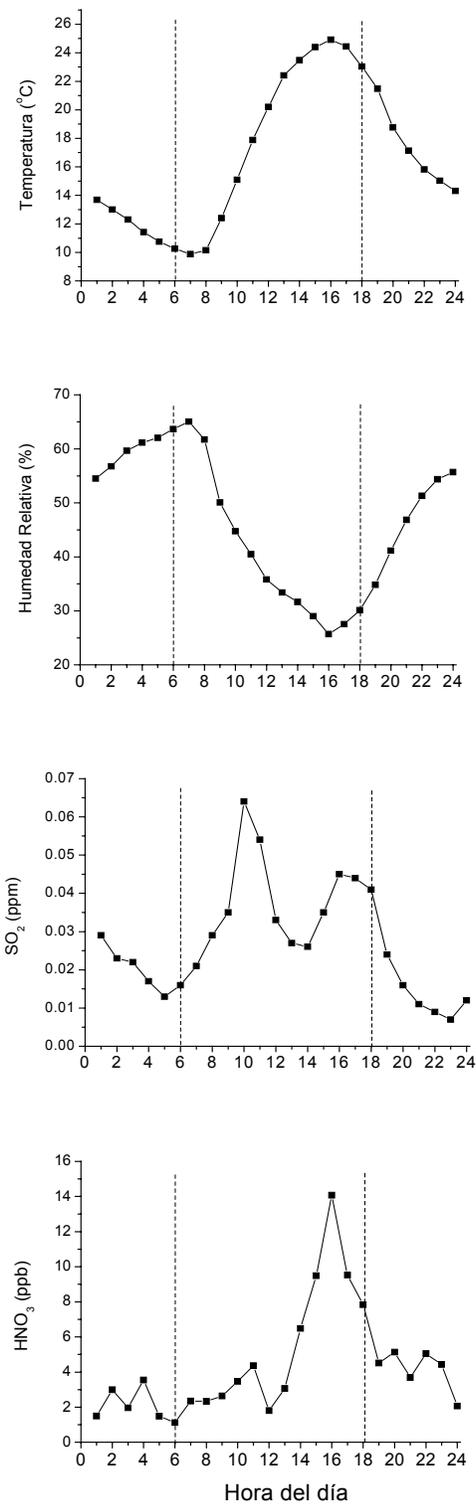


Figura 3.1 Variabilidad diaria de Temperatura, Humedad Relativa, SO₂ (contaminante criterio) y HNO₃ (gas precursor del nitrato particulado) en un día típico de invierno en la Ciudad de México.

resultados experimentales o al enfoque de equilibrio termodinámico utilizado en la modelación de aerosoles en la atmósfera.

3.2 Objetivo del estudio

La finalidad de este estudio es mejorar el conocimiento sobre los aerosoles atmosféricos y el papel de sus compuestos en diversos procesos de la atmósfera, además de proveer información útil para la revisión y/o implantación de futuras regulaciones.

Para llevar a cabo dicho objetivo se evaluará un modelo de equilibrio termodinámico para aerosoles bajo condiciones de la Ciudad de México en un sitio característico de alta contaminación. Primero es necesario obtener un conjunto de datos experimentales que incluyan concentraciones del sistema sulfato-nitrato-amonio-cloruro tanto en gases como en partículas. También es importante caracterizar elementos de origen geológico en las partículas debido a que, con su presencia, existe disponibilidad para formar otras sales y esto tiene un potencial efecto en la distribución de las especies en las fases gas y partícula. Una vez obtenidos, los datos deben someterse a una validación que asegure su calidad para poder ser utilizados en la modelación. El modelo que se evaluará en este trabajo considerará las rutas de equilibrio termodinámico, deliquesencia y eflorescencia, con el fin de proveer nuevos conocimientos en la representación de este proceso gas-partícula, bajo condiciones de la Ciudad de México.

3.3 Hipótesis

En décadas pasadas, experimentos de laboratorio con aerosoles demostraron que ciertas especies semivolátiles inorgánicas están en equilibrio con su componente en fase gas. Se extenderá este estado de equilibrio a las partículas atmosféricas y sus gases precursores, para demostrar si el equilibrio termodinámico representa adecuadamente el comportamiento de aerosoles en la Ciudad de México.

La forma en la que se distribuyen las especies inorgánicas entre las fases gas y partícula, está influenciada por la presencia de elementos de origen geológico como calcio,

magnesio y potasio (elementos crustales) ya que pueden unirse a los aniones inorgánicos nitrato, sulfato y cloruro, cambiando su reparto en las fases de forma significativa.

La temperatura y humedad relativa tienen una variabilidad diurna considerable en la Ciudad de México, que incide en la composición de la atmósfera. Si la medición de contaminantes se realiza con una resolución de tiempo que permita distinguir estos cambios, los datos experimentales serán representativos para las diferentes variables medidas, lo cual se verá reflejado en un desempeño adecuado del modelo termodinámico.

El significativo decremento en valores de la humedad relativa que se observa por las tardes en la Ciudad de México (Figura 3.1) podría sobresaturar las partículas llevándolas al equilibrio metaestable. Si durante la modelación se consideran las rutas de deliquesencia y eflorescencia, los resultados de la simulación harán posible distinguir si alguno de los dos estados de equilibrio representa mejor el proceso que se lleva a cabo en las partículas.

Las partículas de menor tamaño poseen un área superficial más grande con relación a su tamaño y por lo tanto alcanzan más rápido el equilibrio que las partículas mayores. En este contexto, se espera que el modelo de equilibrio proporcione mejores resultados a medida que el diámetro de las mismas disminuya.

3.4 Bibliografía

Moya, M. Ansari, A.S., Pandis, S. N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* **35**, 1791-1804.

CAPÍTULO 4.

FORMULACIÓN TEÓRICA DEL MODELO DE EQUILIBRIO

4.1 Principios termodinámicos

4.1.1 Energía interna y Potencial químico.

Una parcela de aire atmosférico puede ser vista termodinámicamente como un sistema homogéneo que intercambia energía, trabajo y masa con sus alrededores. Asumiendo que la parcela de aire contiene k especies químicas, tiene una temperatura T , presión p y un volumen V . Existen n_i moles de especies i en la parcela. Además de la energía cinética y potencial macroscópica que la parcela puede tener, ésta tiene una energía interna, U , que proviene de la energía cinética y potencial de los átomos y moléculas en el sistema. Suponiendo que el estado de la parcela de aire cambia infinitesimalmente, pero no existe intercambio de masa entre la parcela y sus alrededores, por lo que se considera que la parcela es un sistema cerrado. Entonces, de acuerdo a la primera ley de la termodinámica, el cambio infinitesimal de energía interna, dU , está dado por:

$$dU = dq + dw \quad (4.1)$$

donde dQ es la cantidad infinitesimal de calor que es absorbido por el sistema y dW es la cantidad infinitesimal de trabajo realizada para el sistema.

Un proceso reversible termodinámico está definido como aquél en el cual el sistema cambia lentamente de manera infinitesimal de un estado de equilibrio a otro. De acuerdo a la segunda Ley de la Termodinámica, el calor adicionado al sistema durante un proceso reversible, dQ_{rev} está dado por

$$dq_{rev} = T dS \quad (4.2)$$

donde S es la entropía del sistema. Por otra parte, el trabajo infinitesimal realizado sobre el sistema por sus alrededores es igual a

$$dW = - p dV \quad (4.3)$$

donde p es la presión del sistema y dV es el cambio infinitesimal de volumen.

Combinando las Ecs. (4.1), (4.2) y (4.3), se obtiene

$$dU = T dS - p dV \quad (4.4)$$

para un sistema cerrado. En la Ec. (4.4) se supone que el número de moles de todas las especies $n_1, n_2 \dots n_i$ en el sistema es constante. Asumiendo una composición variable en el sistema, se tiene

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots n_i)$$

con lo que resulta una diferencial total para U de n_i

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i \quad (4.5)$$

En esta expresión, el subíndice n en las primeras dos derivadas implica que las cantidades de todas las especies son constantes durante la variación en cuestión. Por otro lado, la última derivada parcial supone que todas las especies, excepto la i ésima son constantes. Entonces, la Ec. (4.5) puede escribirse como

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i \quad (4.6)$$

Definiendo el potencial químico de las especies i , como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (4.7)$$

Finalmente, la Ec. (4.6) puede reescribirse como:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.8)$$

4.1.2 Energía de Gibbs

El cálculo del cambio en la energía interna de un sistema (dU), requiere de la estimación de cambios en su entropía S , volumen V y número de moles n_i . Para aplicaciones químicas, incluyendo a la química atmosférica, resulta inconveniente trabajar con la entropía y el volumen como variables independientes; la temperatura y presión son mucho más útiles. El estudio de procesos atmosféricos puede facilitarse introduciendo otras

variables además de la energía interna U . Una de las más útiles es la Energía de Gibbs, G , definida como

$$G = U + pV - TS \quad (4.9)$$

diferenciando la Ec. (4.9)

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (4.10)$$

combinando las Ecs. (4.8) y (4.10) se obtiene

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.11)$$

Si se agrega a un sistema una pequeña cantidad de sustancia i , dn_i moles, manteniendo constantes T , p y los números de moles restantes, el aumento en la energía de Gibbs por mol de la sustancia añadida es, por lo tanto

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i \quad (4.12)$$

Esta ecuación expresa el significado de μ_i . Para cualquier sustancia i en una mezcla, el valor de μ_i es el aumento en energía de Gibbs que acompaña la adición de un número infinitesimal de moles de esa sustancia a la mezcla *por mol* de la sustancia añadida (la cantidad añadida debe ser infinitesimal, de modo que no cambie la composición de la mezcla ni el valor de μ_i).

Para un sistema a temperatura constante

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (4.13)$$

La Ec. (4.13) provee la forma de calcular los cambios infinitesimales en la energía de Gibbs en el sistema. Sea delimitada una superficie matemática pequeña y cerrada, en donde se designe la energía de Gibbs de este sistema por G^* y el número de moles de la especie *iésima* del sistema, por n_i^* . Si se hace crecer esta superficie matemática de modo que contenga mayor cantidad de mezcla surgirá la pregunta de cuánto aumentará la energía de Gibbs del sistema. Imaginando que la frontera final se amplía y deforma de manera tal que encierre cualquier cantidad deseada de mezcla en un recipiente de cualquier forma, que la energía de Gibbs del sistema ampliado sea G y que el número de moles sea n_i , se obtiene el cambio en energía de Gibbs integrando la Ec. (4.11) a T y p constantes, esto es

$$\int_{G^*}^G dG = \sum_i \mu_i \int_{n_i^*}^{n_i} dn_i; \quad (4.14)$$

$$G - G^* = \sum_i \mu_i (n_i - n_i^*) \quad (4.15)$$

Las μ_i fueron extraídas del signo de la integral, debido a que cada μ_i debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema de equilibrio. Suponiendo ahora que la pequeña frontera inicial se reduce hasta encerrar un volumen cero, entonces $n_i^* = 0$ y $G^* = 0$. Esto reduce la Ec. (4.15) a

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (4.16)$$

Conociendo los potenciales químicos y el número de moles de cada constituyente en una mezcla puede calcularse, empleando la Ec. (4.16), la energía de Gibbs total, G , de la mezcla a temperatura y presión especificadas. Si el sistema contiene sólo una sustancia, entonces la Ec. (4.16) se reduce a $G = n\mu$, o

$$\mu = \frac{G}{n_i} \quad (4.17)$$

Según la Ec. (4.17), el μ de una sustancia pura es simplemente la energía de Gibbs molar. En mezclas, μ_i es la energía de Gibbs parcial molar de la sustancia i .

4.1.3. Condiciones para el Equilibrio Químico.

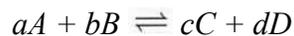
La segunda Ley de la Termodinámica establece que la entropía de un sistema aislado incrementa para un proceso irreversible y permanece constante en uno reversible. Esto puede expresarse en la forma

$$dS \geq 0 \quad (4.18)$$

Por consiguiente, un sistema tratará de incrementar su entropía y cuando éste alcance su valor máximo el sistema estará en equilibrio. Se puede demostrar que para un sistema a temperatura y presión constantes, el criterio correspondiente a la Ec. (4.18) es

$$dG \leq 0 \quad (4.19)$$

Considérese la reacción química general



que matemáticamente puede representarse como

$$aA + bB - cC - dD = 0 \quad (4.20)$$

La energía de Gibbs del sistema es

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B + \mu_C n_C + \mu_D n_D \quad (4.21)$$

Si dn_i moles de A reaccionan, entonces, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, consumirán también $(b/a)n_A$ moles de B y producirán $(c/a)n_A$ moles de C y $(d/a)n_A$ moles de D . El cambio correspondiente de la energía de Gibbs del sistema a temperatura y presión constantes, de acuerdo con la Ec. (4.13) es:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (4.22)$$

Sustituyendo y factorizando

$$dG = \left(\mu_A + \frac{b}{a} \mu_B - \frac{c}{a} \mu_C - \frac{d}{a} \mu_D \right) dn_A \quad (4.23)$$

En el equilibrio $dG = 0$ y, por consiguiente, la condición para el equilibrio es

$$\left(\mu_A + \frac{b}{a} \mu_B - \frac{c}{a} \mu_C - \frac{d}{a} \mu_D \right) = 0 \quad (4.24)$$

o

$$a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D = 0 \quad (4.25)$$

La condición general para el equilibrio puede ser escrita como

$$\sum_{i=1}^k v_i \mu_i = 0 \quad (4.26)$$

donde k es el número de especies que participan en la reacción y v_i los correspondientes coeficientes estequiométricos (positivos para reactivos, negativos para productos). La Ec. (5.27) es aplicable ya sea que los reactantes y productos sean sólidos, líquidos o gases.

Si se llevan a cabo múltiples reacciones en un sistema con k especies, la condición de equilibrio aplica a cada una de estas reacciones. Esto puede expresarse de la forma

$$\sum_{i=1}^k v_{ij} \mu_i = 0, j = 1, \dots, n \quad (4.27)$$

donde v_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j .

Por consiguiente, para determinar la composición química al equilibrio de un sistema multifásico, es necesario determinar los potenciales químicos de todas las especies como función de la temperatura, presión y concentraciones correspondientes.

4.2 Potenciales Químicos y Constantes de Equilibrio.

En general, el potencial químico de la especie i está dado por

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (4.28)$$

donde $\mu_i^0(T)$ es el potencial químico estándar a presión estándar (1.013 Pa) y temperatura T (K), R es la constante de los gases ideales y a_i es la actividad del componente i ésimo. Para fases sólidas puras $a_i = 1$, para gases ideales $a_i = p_i$, en donde p_i es la presión parcial del componente i ésimo y para soluciones acuosas de electrolitos $a_i = \gamma_i^{(v_+ + v_-)} m_+^{v_+} m_-^{v_-}$, en donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i en agua, v_+ y v_- son los moles de cationes y aniones, respectivamente, liberados por una mol de electrolito, y m_+ y m_- son las molalidades del catión y anión, respectivamente. Para electrolitos, el potencial químico está relacionado con los potenciales químicos $\mu_{i+}^0(T)$ y $\mu_{i-}^0(T)$ de los cationes y aniones, respectivamente, $\mu_i^0(T) = v_+ \mu_{i+}^0(T) + v_- \mu_{i-}^0(T)$.

Sustituyendo la Ec. (4.28) en la Ec. (4.29) para μ_i y reacomodando términos se encuentra que

$$\prod_i a_i^{v_{ij}} = K_j(T) \quad (4.29)$$

donde $K_j(T)$ es la constante de equilibrio de la j ésima reacción

$$K_j(T) = \exp \left[- \frac{\sum_{i=1}^k v_{ij} \mu_i^0(T)}{RT} \right] \quad (4.30)$$

El sistema de ecuaciones establecidas en la Ec. (4.30) se debe resolver para determinar la composición en el equilibrio termodinámico. La Tabla 4.1 muestra las reacciones químicas más comunes en las que participan los componentes de los aerosoles atmosféricos y su correspondiente expresión de la constante de equilibrio.

Reacción	Expresión de la Constante de Equilibrio
$\text{NaCl}_{(s)} + \text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{NaNO}_{3(s)} + \text{HCl}_{(g)}$	$\frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{NaCl}}}$
$\text{NaCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	$m_{\text{Na}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Na}^+ \text{Cl}^-}^2$
$\text{NaNO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$	$m_{\text{Na}^+} m_{\text{NO}_3^-} \gamma_{\text{Na}^+ \text{NO}_3^-}^2$
$\text{NaHSO}_{4(s)} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HSO}_4^-_{(aq)}$	$m_{\text{Na}^+} m_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{Na}^+ \text{HSO}_4^-}^2$
$(\text{Na})_2\text{SO}_{4(s)} \leftrightarrow 2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$m_{\text{Na}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{Na}^+ \text{SO}_4^{2-}}^3$
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \leftrightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)}$	$P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}$
$\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$	$\frac{1}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HNO}_3}}$
$\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$	$\frac{m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{NO}_3^-} \gamma_{\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-}^2}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HNO}_3}}$
$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	$\frac{m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-}^2}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(s)} \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\frac{m_{\text{NH}_4^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{NH}_4^+ \text{SO}_4^{2-}}^3}{P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}}$
$\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	$\frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+ \text{Cl}^-}^2}{P_{\text{HCl}}}$
$\text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$	$\frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{NO}_3^-} \gamma_{\text{H}^+ \text{NO}_3^-}^2}{P_{\text{HNO}_3}}$
$\text{HSO}_4^-_{(aq)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	$\frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{H}^+ \text{SO}_4^{2-}}^2}{m_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{HSO}_4^-}}$

Tabla 4.1 Reacciones químicas de los principales componentes presentes en los aerosoles atmosféricos y su correspondiente expresión de la Constante de Equilibrio

Para determinar las actividades de varios electrolitos, se necesitan las expresiones para los coeficientes de actividad de todas las sales implicadas.

A presión constante la constante de equilibrio K es una función de la temperatura y se expresa mediante la Ec. de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT^2} \quad (4.31)$$

donde $\Delta H^{\circ}(T)$ es el cambio de entalpía estándar correspondiente de la reacción a temperatura T . Una aproximación de $\Delta H^{\circ}(T)$ es

$$\Delta H^{\circ}(T) = \Delta H^{\circ}(T_o) + \Delta c_p^{\circ}(T - T_o) \quad (4.32)$$

donde K_o es el cambio de entalpía estándar correspondiente a la temperatura basal $T_o = 298.1$ K) y Δc_p° es el cambio de la capacidad calorífica a T_o . Sustituyendo la Ec. (4.32) para $\Delta H^{\circ}(T)$ en la Ec. (4.31) e integrando se obtiene:

$$K(T) = K_o \exp \left[-\frac{\Delta H^{\circ}(T_o)}{RT_o} \left(\frac{T_o}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p^{\circ}}{R} \left(1 + \ln \left(\frac{T_o}{T} \right) - \frac{T_o}{T} \right) \right] \quad (4.33)$$

donde $K(T_o) = e^{-\Delta G_{reacc}^{\circ} / RT_o}$

La Ec. (4.33) determina las constantes de equilibrio y su dependencia con la temperatura utilizando datos de ΔG_{fi}° , ΔH_{fi}° , C_{pi}° de la literatura (Wagman *et al.*, 1982). La Tabla 4.2 muestra el valor de la constante de equilibrio a 298.15 K para las correspondientes reacciones químicas presentadas en la Tabla 4.1

4.3 Coeficientes de actividad

Para especies iónicas en fase acuosa, la actividad se define de la forma

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (4.34)$$

donde m_i es la concentración molal de la especie i (mol de soluto/kg de disolvente) y γ_i es el coeficiente de actividad para una solución de sal simple que contiene un par iónico $i-j$, la actividad se expresa en la forma

Reacción	Valor de la constante de equilibrio		
	$K(298)$	a	b
$\text{NaCl}_{(s)} + \text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{NaNO}_{3(s)} + \text{HCl}_{(g)}$	3.96	5.50	-2.18
$\text{NaCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	37.74 ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$)	-1.57	16.89
$\text{NaNO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$	11.97 ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$)	-8.22	16.0
$\text{NaHSO}_{4(s)} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{HSO}_4^-_{(aq)}$	2.44×10^4 ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$)	0.79	4.53
$(\text{Na})_2\text{SO}_{4(s)} \leftrightarrow 2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	0.48 ($\text{mol}^3 \text{kg}^{-3}$)	0.98	39.57
$\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \leftrightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)}$	1.039×10^{-16} (atm^2)	-71.04	2.40
$\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$	3.35×10^{19} (atm^{-2})	75.11	-13.5
$\text{NH}_{3(g)} + \text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$	4.0×10^{17} ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2} \text{atm}^{-2}$)	64.7	11.51
$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	2.12×10^{17} ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2} \text{atm}^{-2}$)	65.08	14.51
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(s)} \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	1.425 ($\text{mol}^3 \text{kg}^{-3}$)	-2.65	38.55
$\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	2.03×10^6 ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2} \text{atm}^{-1}$)	30.21	19.91
$\text{HNO}_{3(g)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$	3.638×10^6 ($\text{mol}^2 \text{kg}^{-2} \text{atm}^{-1}$)	29.47	16.84
$\text{HSO}_4^-_{(aq)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	1.02×10^{-2} ($\text{mol} \text{kg}^{-1}$)	8.85	25.14

Todos los valores son de Seinfeld y Pandis (1998)

y donde

$$K(T) = K(298) \exp \left[a \left(\frac{298}{T} - 1 \right) + b \left(1 + \ln \left(\frac{298}{T} \right) - \frac{298}{T} \right) \right]$$

Tabla 4.2 Reacciones químicas de los principales componentes presentes en los aerosoles atmosféricos y su correspondiente valor de la Constante de Equilibrio a 298K (K°)

$$a_{ij} = a_i^{v_i} a_j^{v_j} = \gamma_i^{v_i} m_i^{v_i} \gamma_j^{v_j} m_j^{v_j} = \gamma_{ij}^v m_i^{v_i} m_j^{v_j} \quad (4.35)$$

$$\text{con } v = v_i + v_j \quad (4.36)$$

donde v_i es el número de moles de especies iónicas i por mol de las especies del par iónico i - j que se disocian completamente y γ_{ij} es el coeficiente de actividad binaria promedio del par iónico i - j . Así, la Ec. (4.29) se transforma en (omitiendo el subíndice j)

$$K = \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_i} \quad (4.37)$$

Por lo tanto, con los valores dados de K , es esencial estimar los coeficientes de actividad exactos para un cálculo de concentraciones al equilibrio exactas. Se han desarrollado diversos métodos para calcular los coeficientes de actividad multicomponente para especies en aerosol. A continuación se describen tres de esos métodos: Bromley, Kusik y Meissner (K-M) y Pitzer.

Los métodos Bromley y K-M han sido ampliamente usados en rutinas de equilibrio por su simplicidad ya que requieren un solo parámetro; el coeficiente de actividad binaria para cada par iónico. El método de Pitzer se deriva de la definición de exceso de energía libre de Gibbs y requiere cinco o seis parámetros para cada par iónico dependiendo del tipo.

Bromley (1973) propuso la siguiente fórmula para el coeficiente de actividad de un par iónico 1-2 en una solución multicomponente,

$$\log \gamma_{12} = -A_\gamma \frac{z_1 z_2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \left[\frac{F_1}{z_1} + \frac{F_2}{z_2} \right] \quad (4.38)$$

donde A_γ , la constante de Debye-Hückel para el coeficiente de actividad, tiene un valor de $0.511 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ a 298 K, y

$$F_1 = Y_{21} \log \gamma_{12}^o + Y_{41} \log \gamma_{14}^o + \dots + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} [z_1 z_2 Y_{21} + z_1 z_4 Y_{41} + \dots] \quad (4.39)$$

$$F_2 = X_{12} \log \gamma_{12}^o + X_{32} \log \gamma_{32}^o + \dots + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} [z_1 z_2 X_{12} + z_{31} z_2 X_{32} + \dots] \quad (4.40)$$

$$Y_{21} = \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \frac{m_2}{I}$$

$$X_{12} = \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \frac{m_1}{I}$$

donde I es la fuerza iónica

$$I = \sum_i \frac{1}{2} m_i z_i^2 \quad (4.41)$$

z_i es el número absoluto de carga unitaria en la especie iónica i , y γ_{ij}^o es el coeficiente de actividad iónica media para la solución de soluto que contiene sólo al par iónico $i-j$.

Kusik y Meissner (1978) propusieron el siguiente método

$$\log \gamma_{12} = \frac{z_2}{(z_1 + z_2)I} \left[m_2 \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \log \gamma_{12}^o + m_4 \left(\frac{z_1 + z_4}{2} \right)^2 \log \gamma_{14}^o + \dots \right] + \frac{z_1}{(z_1 + z_2)I} \left[m_1 \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \log \gamma_{12}^o + m_3 \left(\frac{z_3 + z_2}{2} \right)^2 \log \gamma_{32}^o + \dots \right] \quad (4.42)$$

Uniendo las Ecs. (4.38) y (4.42) se puede escribir,

$$\log \gamma_{12}(K-M) = \log \gamma_{12}(\text{Bromley}) + \frac{A_\gamma z_1 z_2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \left[1 - \frac{1}{z_1 + z_2 I} \left(z_2 m_2 \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 + z_4 m_4 \left(\frac{z_1 + z_4}{2} \right)^2 + \dots + z_1 m_1 \left(\frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 + z_3 m_3 \left(\frac{z_3 + z_2}{2} \right)^2 + \dots \right) \right] \quad (4.43)$$

Por consiguiente, el método K-M es en realidad una variante del método de Bromley. Esto es, si todas las especies iónicas están cargadas unitariamente, ambos métodos se reducen a la misma expresión.

Dos de los métodos más utilizados para calcular los coeficientes de actividad multicomponente (Kusik-Meissner y Bromley) se basan en coeficientes de actividad binaria.

Bromley (1973) propuso la siguiente fórmula para la estimación de coeficientes de actividad binaria

$$\log \gamma_{12}^o = \frac{0.511 z_1 z_2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{(0.06 + 0.06B) z_1 z_2 I}{\left(1 + \frac{1.5}{z_1 z_2} I \right)^2} \quad (4.44)$$

donde z_1 y z_2 son los valores absolutos de las cargas de los iones 1-2 e I es la fuerza iónica. El parámetro B es un valor obtenido para cada especie a partir de experimentos específicos, reportados por Bromley (1973).

El método de K-M utiliza la siguiente expresión para el cálculo de los coeficientes de actividad binaria

$$\Gamma^o = [1 + B(1 + 0.1I)^q - B] \Gamma^* \quad (4.45)$$

donde

$$b = 0.075 - 0.065q$$

$$\log \Gamma^* = \frac{-0.5107I^{1/2}}{1 + CI^{1/2}}$$

$$C = 1 + 0.055q \exp(-0.023I^3) \quad \text{y} \quad \Gamma^o = \gamma^{o(1/z_1 z_2)} \quad (4.46)$$

4.4 Actividad del Agua

El agua es un componente importante de los aerosoles atmosféricos. La mayoría del agua asociada con las partículas atmosféricas no está unida químicamente. La **Humedad Relativa** (conocida como **HR**) está asociada con la cantidad de agua en las partículas. A humedades relativas ambientales bajas, las partículas atmosféricas que contienen sales inorgánicas son sólidas. Conforme la humedad relativa incrementa, las partículas permanecen sólidas hasta que la humedad relativa alcanza un valor límite característico de la composición de aerosoles. A esta humedad relativa, la partícula sólida absorbe agua espontáneamente, produciendo una solución acuosa saturada. La humedad relativa a la cual ocurre esta transición se conoce como **Humedad Relativa de Delicuescencia (HRD)**.

El vapor de agua existe en la atmósfera en concentraciones del orden de g/m^3 de aire mientras que la concentración en la fase aerosol es menor a 1 mg/m^3 de aire. Como resultado, el transporte del agua hacia y desde la fase aerosol no afecta la presión de vapor ambiental del agua en la atmósfera. Esto contrasta con la fase acuosa en nubes, en donde existe una gran cantidad de agua en forma de gotas. Por lo tanto, la humedad relativa ambiental puede tratarse como una constante conocida en los cálculos de la termodinámica de aerosoles (Seinfeld y Pandis, 1998). Considerando el equilibrio,



y utilizando el criterio para equilibrio termodinámico y los potenciales químicos correspondientes

$$\mu_{H_2O(g)} = \mu_{H_2O(aq)}$$

o

$$\mu_{H_2O}^o + RT \ln p_w = \mu_{H_2O}^* + RT \ln a_w \quad (4.48)$$

donde p_w es la presión parcial de vapor de agua y a_w es la actividad del agua en solución. Para agua pura en equilibrio con su vapor, $a_w = 1$ y $p_w = p_w^o$ (la presión de saturación del agua a esta temperatura); por lo tanto

$$\mu_{H_2O}^* - \mu_{H_2O}^o = RT \ln p_w^o \quad (4.49)$$

Utilizando las Ecs. (4.48) y (4.49) se tiene

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^o} = \frac{HR}{100} \quad (4.50)$$

puesto que la relación p_w / p_w^o es, por definición, igual a la humedad relativa expresada en la escala de 0 a 1. Por lo tanto, la actividad del agua en la solución del aerosol atmosférico es igual a la humedad relativa en una escala de 0.0 a 1.0. Esta escala simplifica significativamente los cálculos de equilibrio para el aerosol atmosférico debido a que, para cada humedad relativa, la actividad del agua está fija para cualquier solución del aerosol.

El equilibrio del agua entre las fases gas y aerosol en el punto de deliquesencia requiere que la humedad relativa de deliquesencia de la sal satisfaga la ecuación

$$\frac{HRD}{100} = \alpha_{ws} \quad (4.51)$$

donde α_{ws} es la actividad del agua de la solución saturada de la sal a esa temperatura.

4.5 Dependencia de la HRD con la Temperatura

La HRD para una sal simple varía con la temperatura. considerando el equilibrio de fases del agua expresado en la Ec. (4.47) y el equilibrio vapor-líquido de una sal S expresada por la reacción:



donde n es la solubilidad de S en el agua en unidades de moles de soluto por mol de agua. El calor que se libera en la reacción (4.47) es el calor de condensación del vapor de agua, el cual es igual al valor negativo de su calor de vaporización, $-\Delta H_v$. El calor que este absorbe en la reacción es la entalpía de solución de la sal ΔH_s . Esta entalpía puede calcularse de los calores de formación registrados por Wagman (1968). El valor de ΔH , para las reacciones (4.47) y (4.52) es

$$\Delta H = n\Delta H_s - \Delta H_v \quad (4.53)$$

El cambio de la presión de vapor del agua sobre una solución con temperatura está dado por la ecuación Clausius-Clapeyron, que en este caso es

$$\frac{d \ln p_w}{dT} = -\frac{\Delta H_v}{RT^2} - n \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (4.54)$$

Aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron al agua pura se obtiene

$$\frac{d \ln p_w^o}{dT} = -\frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (4.55)$$

donde p_w^o es la presión de vapor de saturación del agua a temperatura T . Combinando las Ecs. (4.54) y (4.55) se obtiene

$$\frac{d \ln(p_w / p_w^o)}{dT} = -n \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (4.56)$$

sustituyendo la Ec. (4.50) en la Ec. (4.65) y aplicándolo a la HRD

$$\frac{d \ln(HRD / 100)}{dT} = -n \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (4.57)$$

La solubilidad n puede escribirse como un polinomio en función de T y la ecuación se puede integrar desde $T_o = 298$ a T , lo que da como resultado

$$\ln \frac{HRD(T)}{HRD(T_o)} = \frac{\Delta H_s}{R} \left[A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) - B \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) - C(T - T_o) \right] \quad (4.58)$$

o bien

$$HRD(T) = HRD(298) \exp \left[\frac{\Delta H_s}{R} \left[A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - B \ln \left(\frac{T}{298} \right) - C(T - 298) \right] \right] \quad (4.59)$$

La única suposición utilizada en (4.58) es que el calor de solución es casi constante en el intervalo de 298 K a T .

4.6 Delicuescencia de Aerosoles Multicomponentes

Las partículas de aerosol multicomponentes exhiben un comportamiento similar a las sales de un solo componente. A medida que la HR aumenta en el ambiente, la sal multicomponente es sólida, hasta que la HR alcanza el punto de delicuescencia de la mezcla, en el cual el aerosol absorbe humedad atmosférica y produce una solución saturada. Los procesos de delicuescencia, crecimiento, evaporación y cristalización que se aplican para la sal de un solo componente se aplican también a partículas multicomponentes. Wexler y Seinfeld (1991) han demostrado que la HRD de un electrolito disminuye con la adición de otro electrolito. Considerando dos electrolitos en una solución expuesta a la atmósfera. El cambio de la HRD de una solución acuosa con un solo componente, cuando otro electrolito es adicionado, puede ser calculada utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem, Ec. (4.19). Con T y p constantes para una solución que contiene dos electrolitos (1 y 2) y agua (w) se tiene

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_w d\mu_w = 0 \quad (4.60)$$

donde n_1 , n_2 , y n_w son el número de moles de los electrolitos 1, 2 y agua, respectivamente, y μ_1 , μ_2 , y μ_w son los potenciales químicos correspondientes. Suponiendo que al inicio el electrolito 1 está en equilibrio con la sal sólida 1 y la solución no contiene aún el electrolito 2. A medida que el electrolito 2 es adicionado a la solución, el potencial químico del electrolito 1 no se altera puesto que permanece en equilibrio con su fase sólida. Por consiguiente, $d\mu_1=0$ y la Ec. (4.58) puede reescribirse de la forma

$$n_2 d\mu_2 + n_w d\mu_w = 0 \quad (4.61)$$

Los potenciales químicos del electrolito 2 y el agua pueden ser expresados utilizando la definición dada en la Ec. (5.29). Combinando las Ecs. (4.28) y (4.58) se obtiene:

$$n_2 d \ln a_2 + n_w d \ln a_w = 0 \quad (4.62)$$

Tomando en cuenta que $n_2/n_w = M_w m_2 / 1000$, donde m_2 es la molalidad del electrolito 2 y M_w es el peso molecular del agua, entonces

$$m_2 d \ln a_2 + \frac{1000}{M_w} d \ln a_w = 0 \quad (4.63)$$

integrando esta expresión desde $m'_2=0$ hasta $m'_2=m_2$, se tiene

$$\ln \frac{a_w(m_2)}{a_w(0)} = - \frac{M_w}{1000} \int_0^{m_2} \frac{m'_2}{a_2(m'_2)} \frac{da_2(m'_2)}{dm'_2} dm'_2 \quad (4.64)$$

Puesto que $da_2/dm_2 \geq 0$ y, por consiguiente, la integral es positiva, entonces

$$a_w(m_2) \leq a_w(m_2 = 0) \quad (4.65)$$

Consecuentemente, la actividad del agua disminuye a medida que el electrolito 2 es adicionado al sistema, hasta que la solución se satura de este electrolito también. Dado que el aerosol está expuesto a la atmósfera, su HRD, disminuye también.

El análisis anterior puede ser extendido a aerosoles que contienen más de dos sales. Es posible demostrar que la actividad del agua llega a un mínimo en el punto de deliquesencia del aerosol. La consecuencia principal de este análisis es que la HRD de una sal multicomponente es siempre menor que la HRD mínima de cada sal individual que conforma la partícula:

$$HRD (sal_1, sal_2, \dots sal_n) < \min \{ HRD_{sal_1}, HRD_{sal_2}, \dots HRD_{sal_n} \}$$

La HRD de la mezcla no tiene un valor único, sino que es una función de la composición de la mezcla. La HRD mínima se conoce como Humedad Relativa de Deliquesencia Mutua (HRDM). A la HRDM, la fase acuosa está saturada con respecto a todas las sales, por lo que ésta es la única Humedad Relativa en la que una solución acuosa puede coexistir con un precipitado compuesto de todas las sales de aerosol. Wexler y Seinfeld (1991) investigaron las transiciones de fase para mezclas de dos electrolitos y encontraron este comportamiento. Potukuchi y Wexler (1995 a, b) extendieron este análisis para mezclas con más de tres sales describiendo las transiciones de fase sólido-acuoso en diagramas que determinan la composición y la humedad relativa de deliquesencia para varias mezclas de sales.

4.7 Efecto Kelvin

Hasta aquí se ha supuesto que el aerosol tiene una superficie plana. Sin embargo, una característica importante de las partículas y las gotas atmosféricas es su interfaz curva. Considerando el cambio de la energía de Gibbs durante la formación de una gota de la especie pura A de radio R_p que contiene n moléculas de la sustancia:

$$\Delta G = G_{gota} - G_{vapor-puro} \quad (4.66)$$

Suponiendo además que el número total de moléculas de vapor al inicio es N_i ; después que la gota se forma, el número de moléculas que quedan es $N_l = N_T - n$. Entonces, si g_v y g_l son la energía de Gibbs de una molécula en las fases vapor y líquida, respectivamente

$$\Delta G = N_l g_v + n g_l + 4\pi R_p^2 \sigma - N_T g_v \quad (4.67)$$

donde es $4\pi R_p^2 \sigma$ la energía asociada con una interfaz con radio de curvatura R_p y tensión superficial σ . La Ec. (4.67) puede reescribirse de la forma

$$\Delta G = n(g_l - g_v) + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (4.68)$$

El número de moléculas en la gota, n , y el radio de la gota, R_p están relacionados por

$$n = \frac{4\pi R_p^3}{3v_l} \quad (4.69)$$

donde v_l es el volumen ocupado por una molécula en la fase líquida. Combinando las Ecs. (4.68) y (4.69) se tiene

$$\Delta G = \frac{4\pi R_p^3}{3v_l} (g_l - g_v) + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (4.70)$$

Para evaluar la diferencia en la energía de Gibbs por molécula de los estados líquido y vapor, $g_l - g_v$, se puede aplicar la Ec. (4.8), suponiendo temperatura constante y, debido a que $dn_i=0$, $dg=vdp$ o $dg=(v_l - v_v)dp$. Dado que $v_v \gg v_l$ para todas las condiciones de interés en esta discusión, se puede despreciar v_l con relación a v_v en la Ec. (4.8), con lo que se obtiene $dg = -v_v dp$. Se supone que la fase vapor es ideal, por consiguiente, $v_v = kT/p$. Entonces, integrando

$$g_l - g_v = -kT \int_{p_A^o}^{p_A} \frac{dp}{p} \quad (4.71)$$

donde p_A^o es la presión de vapor de la especie pura A sobre una superficie plana y p_A es la presión parcial de equilibrio sobre el líquido. Entonces

$$g_l - g_v - kT \ln \frac{p_A}{p_A^o} \quad (4.72)$$

Definiendo el cociente p_A/p_A^o como el coeficiente de saturación S y substituyendo la Ec. (4.72) en la Ec. (4.70) se puede obtener la siguiente expresión para el cambio de la energía de Gibbs

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi R_p^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi R_p^2 r \sigma \quad (4.73)$$

Se puede ver que si $S < 1$, ambos términos en la Ec. (4.73) son positivos y ΔG aumenta con R_p . Por el contrario, si $S > 1$, ΔG contiene ambas contribuciones positivas y negativas. A pequeños valores de R_p la tensión superficial domina y el comportamiento de ΔG es similar al caso en que $S < 1$. A medida que R_p aumenta, el primer término del lado derecho de la Ec. (4.73) llega a ser cada vez más importante, de tal forma que ΔG alcanza un valor máximo y entonces decrece. El radio correspondiente al máximo se puede calcular haciendo $\partial \Delta G / \partial R_p = 0$ en la Ec. (4.73) para obtener

$$R_p^m = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S} \quad (4.74)$$

donde R_p^m es el radio de equilibrio de una gota con una sustancia pura al máximo valor de ΔG . Si se toma en cuenta la definición de radio de saturación, la Ec. (4.74) puede reescribirse como

$$p_A = p_A^o \exp\left(\frac{2\sigma v_l}{KTR_p}\right) \quad (4.75)$$

La Ec. (4.75) es llamada *ecuación de Kelvin*. Esta ecuación también puede ser expresada en términos de unidades molares como

$$p_A = p_A^o \exp\left(\frac{2\sigma M}{RT\rho_l R_p}\right) \quad (4.76)$$

donde M es el peso molecular de la sustancia y ρ_l es la densidad en fase líquida. Es de utilidad expresar esta ecuación en términos de la relación de presiones

$$\ln \frac{p_A}{p_A^o} = \left(\frac{2\sigma M}{R_T \rho_l R_p} \right) \quad (4.77)$$

La ecuación de Kelvin expresa que la presión de vapor sobre una interfaz curva siempre excede aquélla de la misma sustancia sobre una superficie plana. Una interpretación física común del efecto Kelvin se describe en la Figura 4.1. La presión de vapor de un líquido está determinada por la energía necesaria para separar una molécula de las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas vecinas, y traerla hacia la fase gas. Cuando existe una interfaz curva, como en una gota pequeña, existen menos moléculas adyacentes a una molécula en la superficie, que cuando la superficie es plana. Consecuentemente, es más fácil para las moléculas en la superficie de una gota pequeña escapar a la fase vapor, y por consiguiente, la presión de vapor sobre una interfaz curva es siempre mayor a aquélla sobre una superficie plana (Seinfeld y Pandis, 1998).

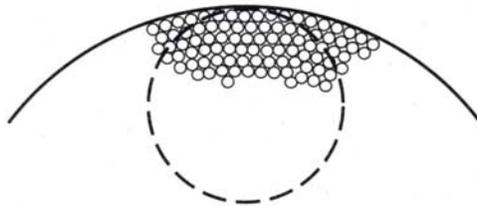


Figura 4.1 Efecto de la curvatura del radio de una gota sobre su presión de vapor. A medida que el radio disminuye, la presión de vapor en la gota aumenta.

Para el agua pura a 25° C se tienen los siguientes datos:

$$M_{H_2O} = 0.018 \text{ kg/mol}$$

$$\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\sigma = 72 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

Sustituyendo en la Ec. (4.77) se obtiene:

$$\ln \frac{p_A}{p_A^o} = \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{R_p}$$

En la Tabla 4.3 se muestran algunos cocientes p/p^o para tamaños de interés atmosférico. Entre 0.01 y 0.05 μm parece existir una influencia digna de tomarse en cuenta, del radio sobre la presión de vapor. Seinfeld y Pandis (1998) consideran que un diámetro de 0.05 μm es

R_p	p/p^o
5 μm	1.0002
1 μm	1.001
0.1 μm	1.01
0.05 μm	1.02
0.01 μm	1.11
1 nm	2.71

Tabla 4.3. Cocientes p/p^o para el agua en tamaños de partículas atmosféricas.

la magnitud aproximada en la que el efecto Kelvin comienza a ser importante para las partículas acuosas. Para sustancias orgánicas con pesos moleculares más altos, el efecto Kelvin es significativo para tamaños de partículas mayores, por lo que deberán de considerarse tamaños desde 0.2 μ .

4.8 Descripción del modelo SCAPE2.

El modelo SCAPE2, acrónimo de Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium (Kim *et al.*, 1993a,b; Kim y Seinfeld, 1995; Meng *et al.*, 1995) calcula la composición del sistema de gas-partícula resolviendo un conjunto de ecuaciones algebraicas basadas en reacciones reversibles derivadas de la suposición de equilibrio termodinámico. El sistema inorgánico de interés atmosférico incluye a los siguientes componentes:

Fase gas	NH ₃ , HNO ₃ , HCl, H ₂ O
Fase líquida	$\left. \begin{array}{l} \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \\ \text{Mg}^{2+}, \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \text{Aerosol}$
Fase sólida	

Los datos experimentales de entrada que el modelo necesita para simular cada evento son:

Temperatura: Se requiere el valor en K.

Humedad Relativa: Se requiere el valor en fracción de 0 a 1.

Amonio: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de amonio total (NH_4^+ en partículas + NH_3 gaseoso)

Nitrato: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de nitrato total (NO_3^- en partículas + NO_2 gaseoso)

Cloruro: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de cloruro total (Cl^- en partículas + HCl gaseoso)

Sulfato: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_4^{2-} en partículas (se considera que $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) = 0$, debido a su baja presión de vapor).

Potasio: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de potasio medido en partículas

Calcio: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de calcio medido en partículas.

Magnesio: Concentración en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de magnesio medido en partículas.

El modelo predice cuales especies pueden existir en la fase gas y cuales en la fase partícula, y calcula su concentración al equilibrio (ver Figura 4.2). Se puede elegir qué estado de equilibrio se va a representar: estado estable (mediante la ruta de deliquesencia) o estado metaestable (mediante la ruta de eflorescencia). En el primer caso el aerosol puede estar en forma sólida, líquida o ambas, mientras que en el segundo caso es siempre una solución acuosa.

Las propiedades termodinámicas involucradas en la formulación teórica del modelo son:

1. Constantes de equilibrio (K) - potenciales de equilibrio (μ)
2. Coeficientes de actividad (γ)
3. Actividad del agua (a_w) y
4. Humedad Relativa de Deliquesencia (HRD).

Las tres primeras determinan las concentraciones de los componentes y la última gobierna la humedad relativa máxima posible a la cual una especie sólida puede existir.

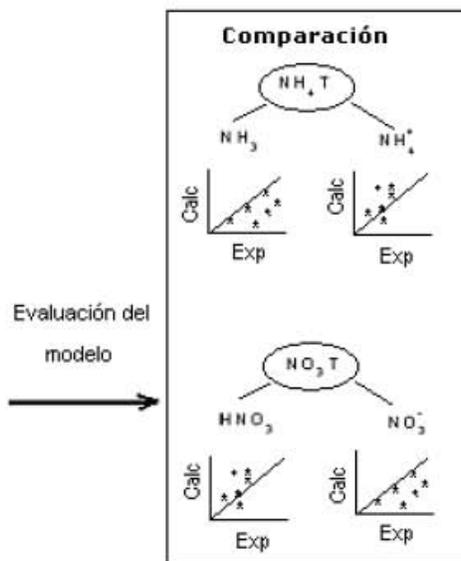
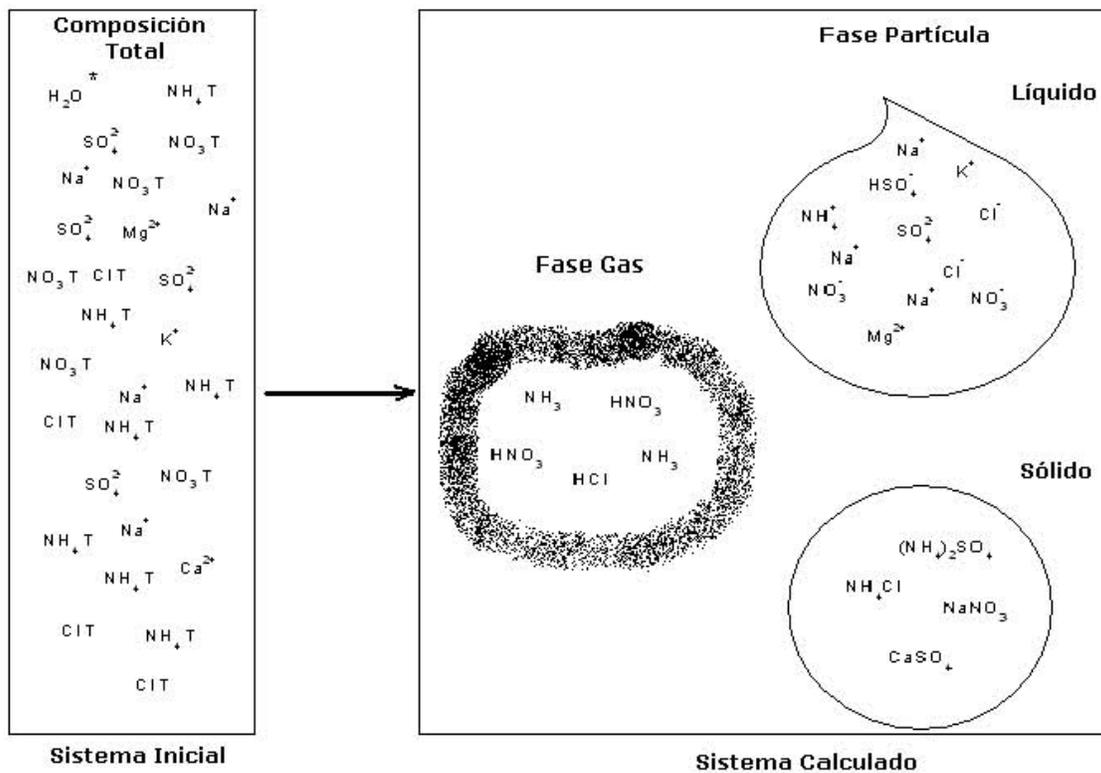
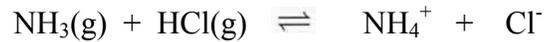


Figura 4.2 Esquema de funcionamiento del modelo SCAPE2. Para el sistema inicial se introducen los datos experimentales nitrato total ($NO_3T = HNO_3 + NO_3^-$), amonio total ($NH_4T = NH_3 + NH_4^+$), cloruro total ($ClT = HCl + Cl^-$), así como las demás especies en partículas. El modelo calcula la concentración de las especies al equilibrio y después se comparan estos cálculos con las mediciones originales en cada fase, tal y como se midieron en la atmósfera, para mostrar si la suposición de equilibrio es adecuada.

Por ejemplo, para la reacción de equilibrio



las actividades de las especies satisfacen la igualdad

$$\frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NH}_3(\text{g})} a_{\text{HCl}(\text{g})}} = \frac{m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-}^2}{p_{\text{NH}_3(\text{g})} p_{\text{HCl}(\text{g})}} \text{Keq}_j(T)$$

en donde m es la molalidad del ion, p es la presión parcial del gas, y $\gamma_{\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-}^2$ es el coeficiente de actividad multicomponente de NH_4Cl . Los coeficientes de actividad multicomponente pueden calcularse con el método de Bromley. Para este método se necesitan conocer los coeficientes de actividad binaria y en este caso se utiliza el método de Kusik-Meissner, el cual ha mostrado mejores resultados sobre otros métodos. El contenido de agua se calcula utilizando el método ZSR.

En la Figura 4.3 se esquematizan los cálculos que el modelo debe realizar para obtener las concentraciones de las especies. Este procedimiento se lleva a cabo para todas las reacciones del sistema atmosférico, lo que da lugar a un sistema de ecuaciones que se resuelven con los métodos Newton Raphson y bisección para determinar el estado físico al equilibrio y la composición del sistema.

4.9 Evaluación del modelo

La evaluación de modelos de calidad del aire y sus componentes, ha representado un reto desde que inició este tipo de estudios debido a las incertidumbres teóricas y experimentales. El objetivo de la evaluación es determinar el grado de aceptabilidad del modelo y su utilidad para aplicaciones específicas tanto en el ámbito científico como en los procesos regulatorios. La metodología de evaluación tiene dos componentes principales: la prueba de operación y la prueba de diagnóstico. El desempeño de operación se determina con la comparación directa de las especies contaminantes calculadas con las observaciones ambientales; esta es la forma más común de evaluar el modelo. La prueba de diagnóstico tiene el objetivo de proporcionar información para comprender mejor cómo es que se desempeña y comporta el modelo utilizando explicaciones a nivel de procesamiento de datos (EPA, 2000).

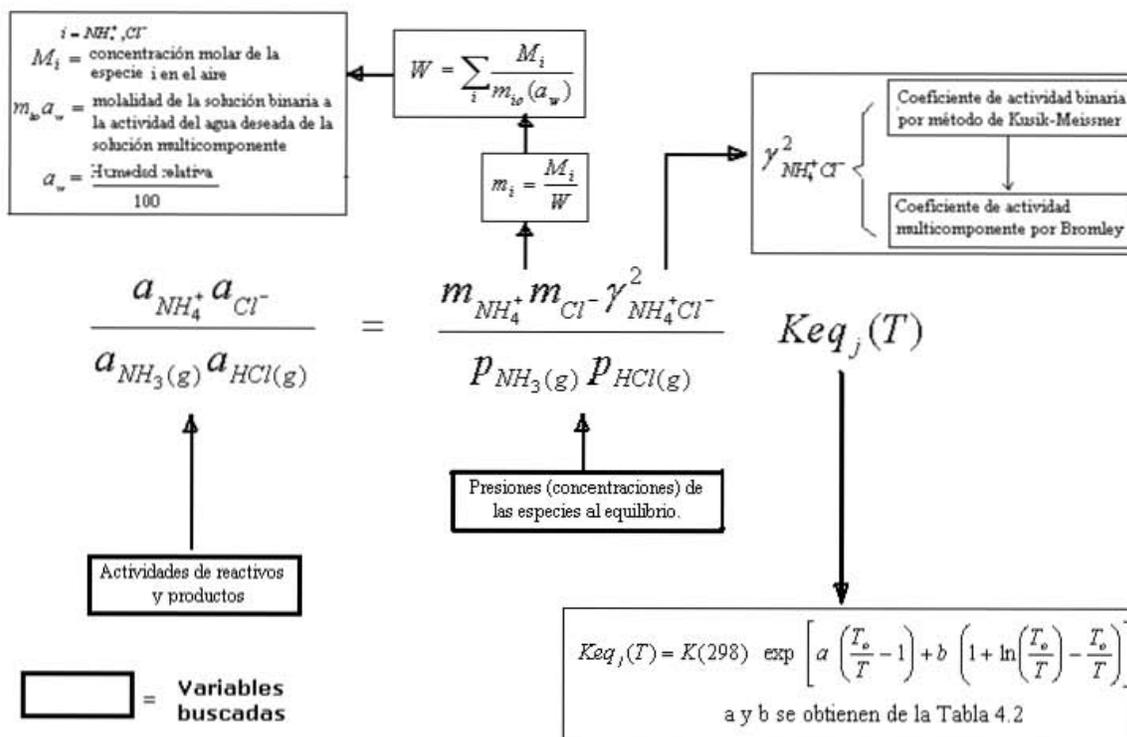


Figura 4.3 Diagrama de cálculos que el modelo SCAPE2 realiza para encontrar la concentración de las especies al equilibrio en cada reacción del sistema. El conjunto de ecuaciones formado es resuelto a través de los métodos Newton-Raphson y bisección.

En la Tabla 4.4 se describen algunos de los parámetros estadísticos más utilizados para evaluar el desempeño de modelos de partículas. Actualmente no existen lineamientos oficiales que describan indicadores métricos únicos, ya que cada grupo de investigación tiene sus propios métodos de evaluación. En la reunión de la USEPA en 2004, se analizaron y discutieron los criterios para seleccionar los diferentes parámetros estadísticos, debido a que, en ocasiones, la forma de representar gráfica y/o estadísticamente las simulaciones de un modelo frente a las mediciones, ofrece una impresión equivocada sobre las cualidades del modelo en cuestión (USEPA, 2004). Entre los acuerdos de esa reunión científica se concluye que las principales variables que se deben tomar en cuenta al evaluar un modelo son:

- Incertidumbres experimentales como límites de detección y señales de ruido en los métodos de colección y muestreo, así como en la determinación analítica de

Medida	Expresión Matemática	Notación
Exactitud de pico no apareado (Au)	$\frac{P_{peak}^u - O_{peak}}{O_{peak}}$	O_{peak} = observación del pico ap. ; P_{peak}^u = predicción del pico na. en 2 celdas de malla del sitio donde ocurre el pico
Exactitud de pico apareado (Ap)	$\frac{P - O_{peak}}{O_{peak}}$	P = Predicción del pico apareado en tiempo y espacio
Coefficiente de determinación	$\frac{\left[\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})(O_i - \bar{O}) \right]^2}{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2 \sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}$	P_i = predicción en tiempo y espacio i ; O_i = observación en tiempo y espacio i ; \bar{P} = promedio aritmético de P_i , $i=1,2,\dots, N$ \bar{O} = promedio aritmético de O_i , $i=1,2,\dots, N$
Error Medio Normalizado (NME)	$\frac{\sum_{i=1}^N P_i - O_i }{\sum_{i=1}^N O_i}$	Reportado como %
Raíz de Error Cuadrático Medio (RMSE)	$\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2 \right]^{1/2}$	
Error Bruto Absoluto Medio (MAGE)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i - O_i $	
Error Fraccional Bruto (FE)	$\frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ P_i - O_i }{ P_i + O_i }$	Reportado como %
Error Normalizado Medio Bruto (MNGE)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ P_i - O_i }{O_i}$	Reportado como %
Desviación Media (MB)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)$	Reportado como %
Desviación Normalizada Media (MNB)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(P_i - O_i)}{O_i}$	Reportado como %
Desviación Fraccionalizada Media (MFB)	$\frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i - O_i}{P_i + O_i} \right)$	Reportado como %
Desviación Media Normalizada (NMB)	$\frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)}{\sum_{i=1}^N O_i}$	Reportado como %
Factor de Desviación (BF)	$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{O_i}$	Factor de Desviación = $1 + MNB$; Reportado como notación de relación (predicción : observación)

Tabla 4. 4 Principales parámetros estadístico utilizados en la evaluación de modelos de partículas, con fines de modelado de calidad del aire

- compuestos. Se considera que los errores experimentales, asociados únicamente con la técnica analítica, consumen hasta un 30%.
- Incertidumbres en la representación asociadas con la geografía, la demografía y la época del año entre otras.
- En el caso de modelos tridimensionales, diferenciar la magnitud de los errores en tiempo y espacio.

Un rubro importante en este trabajo es que el modelo es utilizado de forma puntual (modelo de caja), pues se supone que el sitio elegido representa adecuadamente una zona urbana, por lo que se eligieron los parámetros estadísticos Desviación Normalizada Media y Error Normalizado Medio (MNB y MNE respectivamente), los cuales se detallan a continuación.

Desviación Promedio Normalizada (MNB por sus siglas en inglés), definido como:

$$MNB = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{P_i - O_i}{O_i}$$

Error Promedio Normalizado (MNE), definido como:

$$MNE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{|P_i - O_i|}{O_i}$$

donde m es el número de mediciones y P_i y O_i son los valores calculados y observados de la especie i, respectivamente (Seinfeld y Pandis, 1998). El límite inferior de ambos parámetros es -100%, pero no existe un límite superior. Dentro de la evaluación de estos modelos, los resultados se consideran aceptables a medida que los errores de la simulación (normalizados y/o promedio), se acercan a los errores provenientes de la colección y técnicas analíticas (aproximadamente 30%). Es necesario mencionar que las especies inorgánicas más importantes de calcular son el nitrato y amonio, pues su sensibilidad a la temperatura y humedad relativa produce generalmente errores considerables.

4.10 Otros modelos de equilibrio

Durante las pasadas tres décadas se han desarrollado modelos termodinámicos de aerosoles. Los modelos se pueden distinguir con base en dos características generales: 1) el método para calcular los coeficientes de actividad de las especies en fase partícula, y 2) la

técnica numérica que se utiliza para determinar el estado de equilibrio. La obtención de la composición al equilibrio del aerosol es un reto porque pueden existir múltiples especies líquidas y/o sólidas, dependiendo de la composición química, la humedad relativa y la temperatura. Es posible calcular la composición del aerosol ya sea resolviendo el conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales derivadas de los balances de masa y el equilibrio químico o bien, desarrollando una minimización directa de la energía de Gibbs.

Algunos de estos modelos de equilibrio termodinámico en aerosoles incluyen: MARS (Saxena *et al.*, 1986; Binkowski y Shankar, 1995), SEQUILIB (Pilinis y Seinfeld, 1987), AIM y AIM2 (Wexler y Seinfeld, 1991; Clegg *et al.*, 1992, 1994, 1995, 1998a,b, 2003; Wexler y Clegg, 2002), EQUISOLV y EQUISOLVII (Jacobson *et al.*, 1996; Jacobson 1999), GFEMN (Ansari y Pandis, 1999), EQSAM (Metzger *et al.*, 2002; Trebs *et al.*, 2005), ISORROPIA (Nenes *et al.*, 1998), MESA (Zaveri *et al.*, 2005), ADDEM (Topping *et al.*, 2005), UHAERO (Amundson *et al.*, 2006). En la Tabla 4.5 se describen algunas características de estos modelos.

Los modelos MARS, SEQUILIB e ISORROPIA crean compartimentos para la composición, dependiendo de la humedad relativa y la relación molar de amonio-sulfato. Para cada subdominio, se hacen las aproximaciones concernientes a las concentraciones de ciertos compuestos para reducir el número de equilibrios y componentes desconocidos. En la formulación de estos modelos, se aplican las ecuaciones de conservación de masa, electroneutralidad y equilibrio químico para calcular las fracciones gas-aerosol de las especies que tratan. SEQUILIB calcula la distribución de especies en secciones de diferente tamaño, mientras que los demás suponen que la fase aerosol está distribuida homogéneamente. MARS solamente trabaja con el sistema sulfato, nitrato y amonio. SEQUILIB e ISORROPIA además incluyen cloruro. ISORROPIA considera que la composición del aerosol es una función de la humedad relativa y de la temperatura.

Los modelos GFEMN, AIM2, ADDEM y UHAERO minimizan la energía libre de Gibbs. Esta opción tiende a ser más demandante en términos de tiempo computacional puesto que no se tienen aproximaciones iniciales. EQSAM no necesita iteraciones debido a que hace aproximaciones para el coeficiente de actividad. MESA utiliza ecuaciones diferenciales ordinarias que describen las reacciones de precipitación y disolución para todas las sales posibles en el estado estacionario, además de parametrizar la HRDM.

Nombre del modelo	Especies químicas del sistema	Método para calcular el coeficiente de actividad	Método computacional	Dependencia con la temperatura
MARS-A	$NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, H_2O$	Pitzer para CAB y Bromley para CAM.	Análítico	Constantes de Equilibrio
SEUILIB	$NH_4^+, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$	Pitzer para CAB y Bromley para CAM.	Clasifica el problema en subdominios y después combina los métodos de bisección y Newton-Raphson.	Constantes de Equilibrio
SCAPE2	$NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, CO_3^{2-}, H_2O$	Bromley, Kusik y Meissner y Pitzer para CAM. ZSR para contenido de agua.	Clasifica el problema en varios subdominios. Las ecuaciones no lineales se resuelven por bisección iterativa. Se asume que cada sal delicuesce a su propia HRD.	Constantes de equilibrio, HRD
ISORROPIA	$NH_4^+, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$	Bromley y ZSR para el agua.	Clasifica el problema en varios subdominios. Las ecuaciones no lineales se resuelven por bisección iterativa. Se asume que la mezcla delicuesce a HR > HRD más baja de todas las sales	Constantes de equilibrio, HRD
EQUISOLV II	$NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, CO_3^{2-}, H_2O$	Para CAB se utilizan diversas fuentes. Para CAM, se utiliza Bromley.	Iteración de Flujo Másico (MFI) e Iteración de Equilibrio Analítico (AEI).	Constantes de equilibrio, HRD, Coeficientes de actividad
GFEMN	$NH_4^+, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$	PSC para CAM. ZSR para contenido de agua	Minimización de la Energía libre de Gibbs por iteración.	Constantes de equilibrio, HRD,
AIM2 (Modelo III)	$NH_4^+, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$, ocho complejos de NH_4^+ y Na^+	PSC para CAM y la actividad del agua usando fracción molar	Minimización de la Energía libre de Gibbs por iteración.	Restringido a 298.16 K
EQSAM	$NH_4, Na, K, Ca^2, Mg^2, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$	Parametrización de la relación Coeficiente de Actividad-HR	No requiere iteraciones	--
MESA	<i>sólido – líquido</i> $NH_4^+, Na^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$	Elección de los Métodos PSC, MTEM/KM, Bromley. Para el agua, ZSR.	Iteración simultánea de todos los equilibrios sólido-líquido usando el método de continuación pseudo-transitorio	---
ADDEM	$NH_4^+, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$	PSC. Modelo de actividad del solvente de Clegg para el contenido de agua.	FFSQP (Programación Cuadrática Secuencial Veloz de Fortran) para la minimización de Energía libre de Gibbs	---
UHAERO	$NH_4^+, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, H_2O$	PSC. EXUNIQUAC	Minimización de la energía libre de Gibbs	---

CAB = Coeficientes de Actividad Binaria, CAM = Coeficientes de Actividad Multicomponente, PSC = Método de Pitzer, Simonson y Clegg

Tabla 4.5 Comparación de diversos modelos de equilibrio gas-aerosol

Por otro lado, ADDEM incluye en su formulación el efecto Kelvin, discutido en la Sección 4.7. UHAERO es capaz de representar las transiciones de fase y el estado para cualquier régimen de humedad relativa, prediciendo la actividad del agua mediante diagramas y algoritmos. Otra modalidad del enfoque termodinámico consiste en modelar la distinta composición por tamaños de partícula, es decir, obtener una distribución de tamaño por composición del aerosol (modelo SELIQUID, Moya *et al.*, 2002).

La transferencia de masa dinámica en diversos tamaños de partícula es representada en MADM (Pilinis *et al.*, 2000), MAM (Sartelet *et al.*, 2006) y SIREAM (Debry *et al.*, 2006). Como consecuencia del gasto computacional que involucra el equilibrio dinámico con respecto al termodinámico, se han hecho combinaciones de ambos enfoques resultando en modelaciones híbridas; en ellas se trata el enfoque de equilibrio termodinámico para las partículas finas y el enfoque dinámico para las partículas gruesas (Capaldo *et al.*, 2000; Koo *et al.*, 2003).

La mayoría de estos modelos han sido desarrollados y aplicados en ciudades de Estados Unidos, Canadá y Europa. En el estudio realizado por Moya *et al.* (2001), en el que se evaluó el desempeño de varios modelos de aerosoles con enfoque termodinámico aplicados a la ciudad de México, los mejores resultados se obtuvieron con los modelos ISORROPIA y SCAPE2. Con base en esos resultados y debido a que la inclusión de elementos crustales es de importancia en esta zona urbana, en el presente trabajo se decidió utilizar el modelo SCAPE2.

4.11 Bibliografia

- Ansari A., Pandis S. 1999. Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment*. **34**, 157-168.
- Amundson N.R., Caboussat A., He J.W., Martynenko A.V., Savarin V.B., Seinfeld J.H., and Yoo K.Y., 2006. A new inorganic atmospheric aerosol phase equilibrium model (UHAERO). *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 975-992.
- Binkowski, F.S., Shankar, U., 1995. The regional particulate matter model, 1: model description and preliminary results. *Journal of Geophysical Research* **100**, 26191-26209.
- Bromley, L. A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous Solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal* **19**, 313–320.
- Capaldo K.P., Pilinis C., Pandis S.N., 2000. A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment* **34**, 3617-3627.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., Wexler, A. S., 1998a. Thermodynamic Model of the System $H^+ - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ at Tropospheric Temperatures. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 2137–2154.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., Wexler, A. S., 1998b. Thermodynamic Model of the System $H^+ - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ at 298.15 K. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 2155–2171.
- Clegg, S.L., Pitzer, K.S., Brimblecombe, P., 1992. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes. *Journal of Physical Chemistry A* **96**, 9470–9479.
- Clegg, S. L., Pitzer, K. S., Brimblecombe, P., 1994 (additions and corrections for their published papers). *Journal of Physical Chemistry* **98**, 1368.
- Clegg, S. L., Pitzer, K. S., Brimblecombe, P., 1995 (additions and corrections for their published papers). *Journal of Physical Chemistry* **99**, 6755.
- Clegg, S. L., Seinfeld, J. H., Edney, E. O., 2003. Thermodynamic modeling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds. II. An extended Zdanovskii-Stokes-Robinson approach. *Journal of Aerosol Science* **34**, 667–690.

- Debry E., Fahey K., Sartelet K., Sportisse B., Tombette M., 2006. Technical Note: A new Size Resolved Aerosol Model (SIREAM). *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**, 1537-1547.
- EPA, 2000. Operational Evaluation of Models-3/Community Multiscale Air Quality for Ozone. <http://www.epa.gov/nerl/research/2000/html/g1-01.html>
- Jacobson, M., Tabazadeh, A., Turco, R., 1996. Simulating equilibrium within aerosols and non-equilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research* **101**, 9079–9091.
- Jacobson, M.Z., 1999. Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmospheric Environment* **33**, 3635-3649.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., Saxena, P., 1993a. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology* **19**, 157–181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., Saxena, P., 1993b. Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficients calculation methods. *Aerosol Science and Technology* **19**, 182-198.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., Saxena, P., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{2+} , K^+ and Mg^{2+} . *Aerosol Science and Technology* **22**, 93-110.
- Koo B., Gaydos T.M., Pandis S.N., 2003. Evaluation of the equilibrium, dynamic and hybrid aerosol modeling approaches. *Aerosol Science and Technology* **37**, 53-64.
- Kusik, C. L., Meissner, H. P., 1978. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *Institute of Chemical Engineering Journal Symposium Series* **173**, 14–20.
- Meng, Z. Y., Seinfeld, J. H., Saxena, P., Kim, Y.P., 1995. Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium IV. Thermodynamics of Carbonates. *Aerosol Science and Technology* **23**, 131–154.
- Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., Lelieveld, J., 2002. Gas/aerosol partitioning: 1. A computationally efficient model. *Journal of Geophysical Research* **107**(D16), 4312.
- Moya, M. Ansari, A.S., Pandis, S. N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* **35**, 1791-1804.

- Moya M., Pandis, S.N., Jacobson, M.Z., 2002. Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium? An application to Southern California. *Atmospheric Environment* **36**, 2349-2365.
- Nenes, A., Pilinis, C., Pandis, S. N., 1998. ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry* **4**, 123-152.
- Pilinis, C., Capaldo, K.P., Nenes, A., Pandis, S.N., 2000. MADM-A new multicomponent aerosol dynamic model. *Aerosol Science and Technology* **32**, 482–502.
- Pilinis, C., Seinfeld, J.H., 1987. Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453-2466.
- Potukuchi, S., Wexler, A. S., 1995a. Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols. I. Neutral-acidity solutions. *Atmospheric Environment* **29**, 1663-1673
- Potukuchi, S., Wexler, A. S., 1995b. Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols. II. Acidic solutions. *Atmospheric Environment* **29**, 3357–3364.
- Sartelet K.N., Hayami. H., Albriet B., Sportisse B., 2006. Development and preliminary validation of a modal aerosol model for tropospheric chemistry: MAM. *Aerosol Science and Technology* **40**, 118-127.
- Saxena P., Hudischewskyj A. B., Seigneur C., Seinfeld J. H., 1986. A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* **20**, 1471-1483.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change.* Wiley Interscience. New York. USA.
- Topping, D. O., McFiggans, G. B., and Coe, H., 2005. A curved multicomponent aerosol hygroscopicity model framework: Part 1 – Inorganic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**, 1205–1222
- Trebs, I., Metzger, S., Meixner, F. X., Helas, G., Hoffer, A., Rudich, Y., Falkovich, A. H., Moura, M. A. L., da Silva, R. S., Artaxo, P., Slanina, J., Andreae, M. O., 2005. The $NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ aerosol system and its gas phase precursors at a pasture

- site in the Amazon Basin: How relevant are mineral cations and soluble organic acids?
Journal of Geophysical Research **110**, D07303
- USEPA, 2004. PM Model Evaluation Workshop, Research Triangle Park. NC. February 9-10.
<http://www.cleairinfo.com/PMModelPerformanceWorkshop2004/agenda.htm>
- Wagman D.D., Evans WH., Harlow L., Parker V.B., Bailey S.M., Schumm R.H., 1968. Selected values of chemical thermodynamic properties; tables for the first thirty four elements in the standard order of arrangement. National Bureau of Standards. Technical Note 270. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Harlow, I., Bailey, S.M., Churney, K.K., Nuttall, R.L., 1982. *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Journal of Physical Chemistry Reference Data*, Vol II. Suppl. 2.
- Wexler, A. S., Clegg, S. L., 2002. Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- and H_2O . *Journal of Geophysical Research* **107**, 4207.
- Wexler A.S., Seinfeld, J.H., 1991. Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment* **25**, 2731-2748.
- Zaveri, R. A., Easter, R. C., Peters, L. K., 2005. A computationally efficient Multicomponent Equilibrium Solver for Aerosols (MESA). *Journal of Geophysical Research* **110**, D24203.

CAPÍTULO 5.

OBTENCIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

5.1 Metodología general

Los datos experimentales se obtienen según el siguiente orden:

Muestreo → Caracterización → Validación

En este capítulo se describen bases de datos experimentales obtenidas en dos años diferentes: una obtenida en el año 2003 y otra en el 2005. Los datos del año 2003 fueron descritos por Moya et al. (2004) y en la investigación se analizó la composición de partículas y su variabilidad durante el día en la categoría resolución por tamaño, además de la relación de los gases precursores con sus especies particuladas. En este trabajo se realiza la validación de dichos datos en la categoría volumen total con fines de modelado. Para el muestreo del año 2005, se describe toda la metodología.

Las mediciones ambientales de ambos muestreos (2003 y 2005), se realizaron en las instalaciones de la Escuela Secundaria Federal #116 Francisco Zarco, ubicada en Av. Congreso de la Unión y Stand de Tiro, Colonia Merced Balbuena, México D.F. (19.38°N, 99.12°W; ver Figura 5.1). La Av. Congreso de la Unión presenta circulación en ambos sentidos y flujo vehicular alto de autos particulares, microbuses, autobuses, camionetas pick up, camiones de carga, trailers y motocicletas. De aquí en adelante se le llamará **sitio Merced** al lugar en donde se llevaron a cabo las campañas experimentales. A unos metros del sitio de muestreo se encuentra la estación de monitoreo Merced de la RAMA, que mide concentraciones de los principales contaminantes atmosféricos, y de la Red Meteorológica (REDMET) que mide temperatura, humedad relativa y velocidad y dirección del viento. De acuerdo a estas mediciones, el sitio Merced presenta constantemente altas concentraciones de gases y partículas contaminantes, por lo que se considera un sitio característico de alta contaminación. Durante los últimos 25 años, la zona centro de la ciudad ha sufrido cambios de uso de suelo favoreciendo a comercios, oficinas, bodegas y

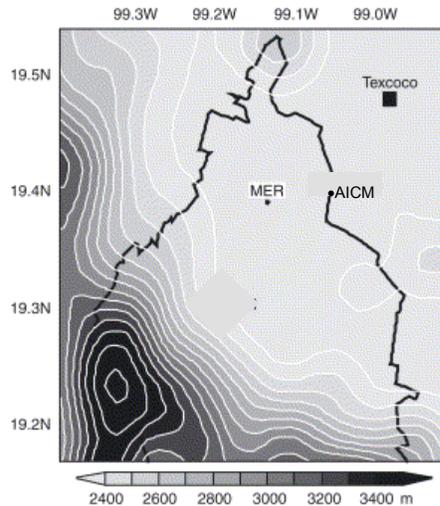


Figura 5.1 Ubicación del sitio Merced (MER) en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. A 2.5 km al NE se encuentra el Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México (AICM). El lago seco de Texcoco cubre un área aproximada de 2 km² y se encuentra a ~ 15 km al NE.

servicios concentrando así una fuerte actividad económica y un gran movimiento de personas y vehículos; esto se refleja en la gran densidad poblacional de la zona de estudio, la cual asciende a 14,000 hab/km² (INEGI 2000, 2005) y una flota vehicular de cerca de 2.5 millones de vehículos (SMA, 2003). Esto hace al sitio Merced una zona urbana representativa de estudio. Además, dentro de toda la red del monitoreo, esta estación es considerada un supersitio debido a que posee una instrumentación más amplia que otras estaciones.

5.3 Muestreo ambiental 2003

Muestreo y Caracterización: La colección de partículas, medición de gases, caracterización química de especies y análisis de resultados en la categoría resolución por tamaño, se detallan en Moya *et al.* (2004).

Validación de datos: Los resultados de masa y especies químicas en partículas que se obtuvieron en la categoría resolución por tamaño fueron sumados agrupando las etapas en cuatro tamaños principales para conseguir el equivalente a PM₁, PM₂, PM₃ y PM₁₀, y así llevar a cabo la modelación en la categoría volumen total (Tabla 5.1).

Tamaño colectado en la categoría resolución por tamaño	Grupo formado por adición, categoría volumen total			
0.18 μm	} 1 μm	} 2 μm	} 3 μm	} 10 μm
0.32 μm				
0.56 μm				
1.00 μm				
1.78 μm				
3.16 μm				
5.62 μm				
10.0 μm				

Tabla 5.1. Agrupación de tamaños de partículas medidas durante el muestreo en el sitio Merced, 2003.

Se consiguieron 40 conjuntos de datos para cada tamaño de partícula. Una vez organizada esta información, se llevó a cabo un proceso de validación para cada grupo, de acuerdo al análisis de datos presentado por Watson *et al.*, (1989); Chow *et al.*, (1994) y Moya *et al.*, (2001). Éste se conforma por los siguientes niveles:

Nivel I: Verificar parámetros del muestreo de campo (e.g., mal desempeño de instrumentos, fallas en la energía eléctrica, pérdida de información importante para la muestra)

Nivel II: Integrar datos de varios métodos de medición en una sola base y aplicar pruebas de consistencia interna basadas en relaciones físicas entre variables.

Después de verificar el Nivel I, de acuerdo a los datos obtenidos y a su organización por grupos, fue posible realizar las pruebas de Nivel II que se describen a continuación:

1. Suma de especies contra masa: La suma de las concentraciones de especies químicas debe ser menor o igual a las correspondientes concentraciones de masa pesada analíticamente. Esta prueba se realizó para PM_1 , PM_2 y PM_3 . En la Figura 5.2 se presenta la suma de especies para cada tamaño frente a su masa. El 86% de los datos fue consistente para PM_1 , el 81% para PM_2 y el 75% para PM_3 . Las sumas de las especies fueron en promedio 40% menores a las masas medidas en los tres grupos.

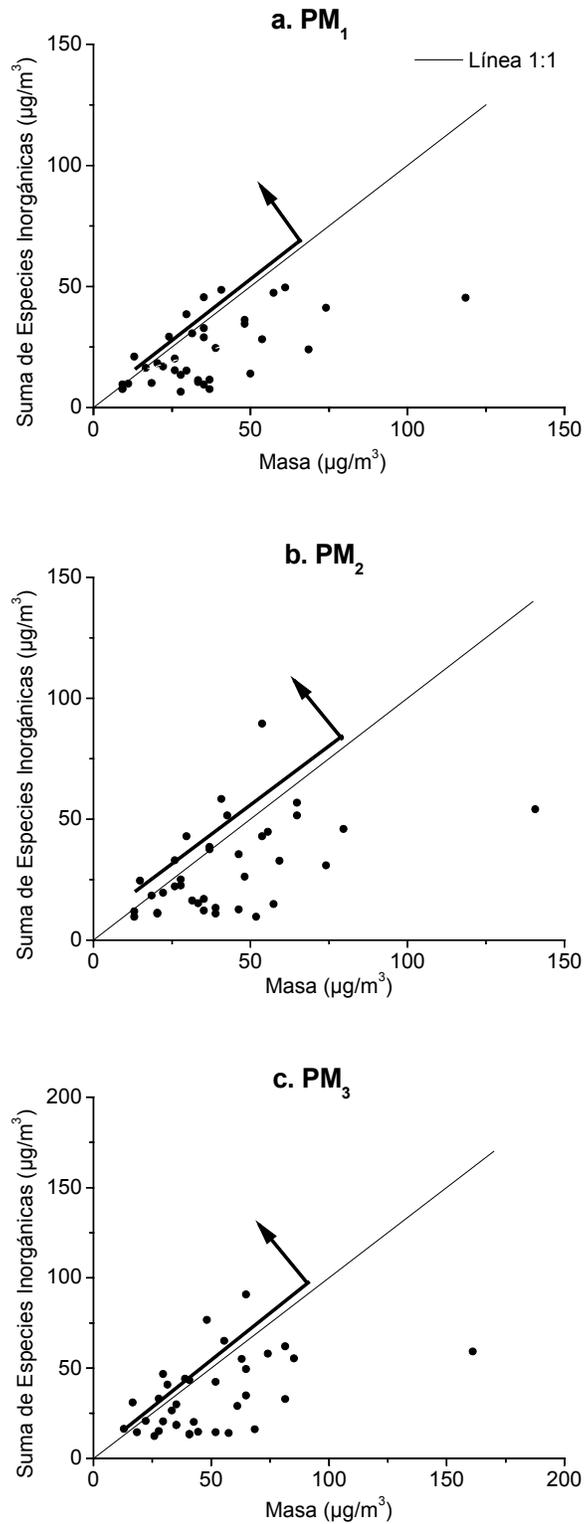


Figura 5.2 Suma de especies inorgánicas frente a la masa para a) PM₁, b) PM₂ y c) PM₃, durante el muestreo ambiental 2003 en el sitio Merced. Los datos que se encuentran por encima de la línea 1:1 (flecha) son eliminados.

2. Gravimetría PM₁₀: Masa TEOM en función de la masa por pesado del filtro. Debido a que la RAMA no contaba aún con mediciones para PM_{2.5} en ese año, se compararon los resultados de masa PM₁₀ medidos con un método semiautomático (TEOM) por la RAMA con aquellos pesos analíticos. Ambas series mostraron una tendencia diurna (Figura 5.3). La temperatura de operación del TEOM, 35-50°C (Rivera *et al.*, 2006), permite que exista una mayor pérdida de masa por volatilización de especies químicas, mientras que el MOUDI opera a temperatura ambiental; sin embargo, las mediciones que se hicieron por pesado de filtros fueron en promedio 40% menores a las medidas con TEOM. Una posible explicación a esto son los errores acumulados al sumar las 8 etapas que comprenden el impactor, por lo que la pérdida de masa (en particular, en especies semivolátiles) originalmente pequeña en cada etapa, se acumula a medida que se suman varias etapas para el cálculo gravimétrico final. Se ha encontrado que las partículas de tamaños entre la etapa impactora correspondiente y la previa en el impactor, se pierden de forma constante entre esas dos etapas, y que las pérdidas crecen cuando el tamaño de la partícula es mayor, debido a que el efecto inercial es más severo (Marple *et al.*, 1991). Además, el flujo que atraviesa las diversas etapas del impactor, cambia la presión superficial en cada impacto, haciendo difícil calcular la pérdida de materia que es especialmente sensible a este cambio (especies semivolátiles). Por esta razón, esta prueba no se consideró una validación como tal, sino un comparativo de la tendencia en el análisis gravimétrico.

Una vez validados los datos de material particulado, éstos se acoplaron con los datos en fase gas para obtener la partición gas-partícula en las especies semivolátiles amonio/nitrato, la cual se muestra en la Figura 5.4. De acuerdo a la partición calculada por Moya *et al.* (2001) con datos de la campaña IMADA AVER de 1997 (Edgerton *et al.*, 1999) para las fases gas y partícula en el mismo sitio, se realizó una comparación de ambas campañas mostrada en la Figura 5.4. En ésta se puede observar que la fase partícula es significativamente menor en la Campaña Merced 2003. Esto apoya la suposición planteada sobre la pérdida de material semivolátil a través de las diversas etapas de muestreo del MOUDI. Por otro lado, la incertidumbre en la medición de HNO₃ por FTIR aumenta la diferencia en la partición.

Aún cuando los resultados experimentales mostraron consistencia durante la validación y arrojaron resultados importantes, la base de datos generada no es apta para una modelación de este tipo, pues como ya se mencionó, la confiabilidad y precisión de los datos de entrada de una simulación son determinantes en el desempeño del modelo.

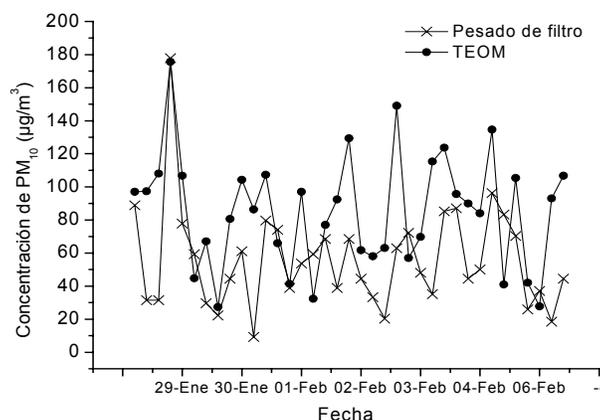


Figura 5.3. Concentración de PM_{10} medida por dos métodos en el sitio La Merced, 2003.

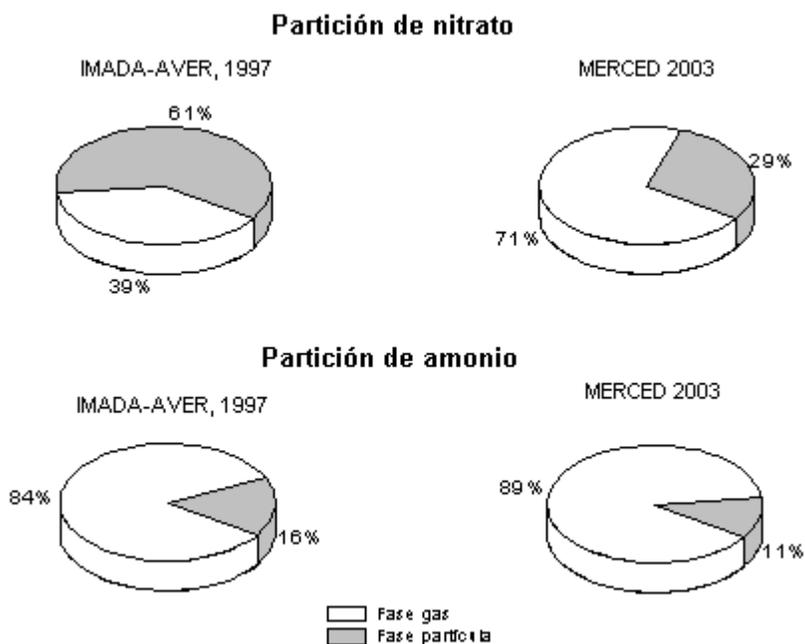


Figura 5.4 Partición de nitrato y amonio para las campañas Merced 2003 (PM_3) e IMADA-AVER 1997 ($PM_{2.5}$).

5.3 Muestreo ambiental 2005

Del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005 se realizaron mediciones atmosféricas en el sitio Merced con diversos fines, como se describe en la Figura 5.5

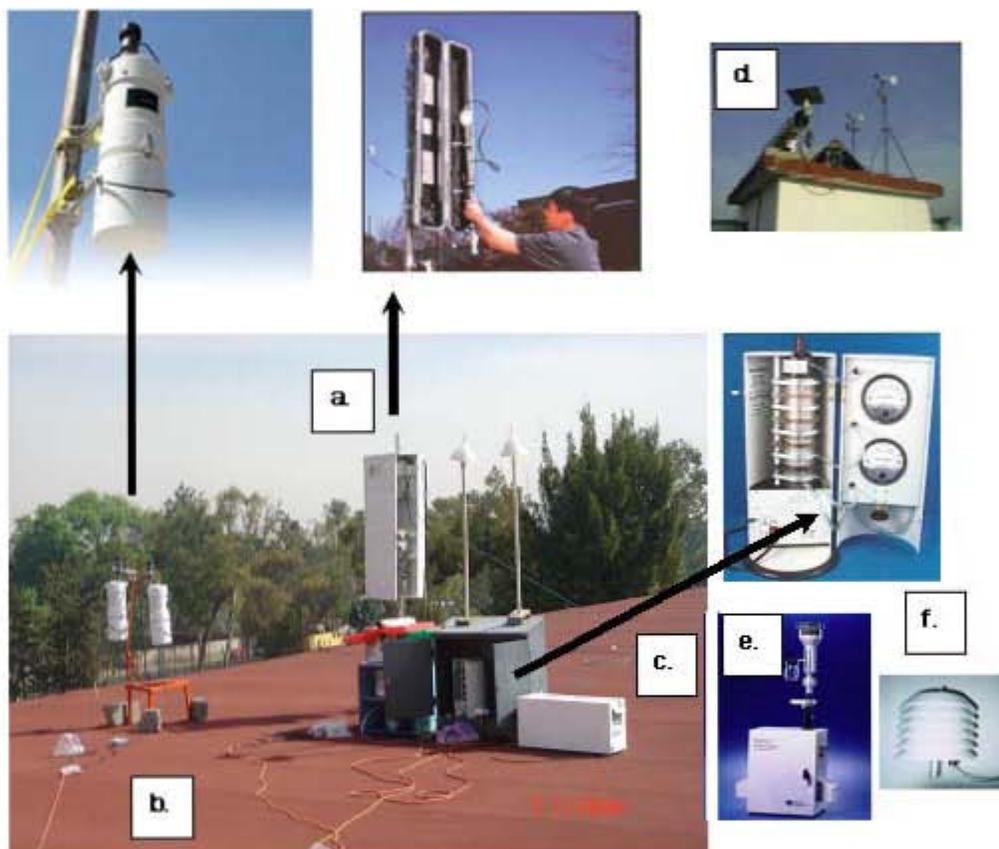


Figura 5.5 Sistemas de muestreo utilizados en el sitio Merced, del 28 de Enero al 7 de Febrero del 2005. (a) Colección de partículas PM_1 y $PM_{2.5}$ mediante un sistema de muestreadores de ciclón, en tres periodos diurnos de 4 horas para el análisis de especies inorgánicas. (b) Colección de partículas $PM_{2.5}$ mediante dos muestreadores de bajo volumen Minivol instalados en paralelo, en periodos de 24 horas continuas a un flujo de 5 L/min para el análisis de metales traza. (c) Colección de partículas diferenciadas por tamaño con Impactores de Cascada (MOUDI) de 8 etapas que van de 0.18 a 10 μm , a un flujo de 35 L/min, en periodos de 12 horas, para el análisis de especies orgánicas y morfología. (d) Gases precursores: se midieron los gases HNO_3 , NH_3 y HCl con un espectrómetro de trayectoria abierta Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR). Adicionalmente se midió el HNO_3 con el Método de Diferencia del Despojador (DDM por sus siglas en inglés) acoplado al sistema de ciclones. (e) Concentración en masa de $PM_{2.5}$ registrada mediante el equipo Microbalanza Oscilatoria de Elemento Ahusado (TEOM) por la estación Merced de la RAMA. (f) Temperatura y Humedad Relativa obtenidas de la estación Merced, a través de la Red Meteorológica (REDMET)

Puesto que este trabajo de investigación se concentra en el modelado de especies inorgánicas en $PM_{2.5}$ y PM_1 , se describirán las características de los sistemas 5(a), 5(d), 5(e) y 5(f).

5.3.1 Medición de partículas

Se colectaron PM_1 y $PM_{2.5}$. Para ello se utilizaron ciclones de entrada selectiva marca URG Inc. para PM_1 y $PM_{2.5}$ (ver Fig. 5.6). El flujo se estabilizó en 15 L/min para PM_1 y en 10 L/min para $PM_{2.5}$. Las mediciones se realizaron a temperatura y presión ambientales. El muestreo se realizó en los siguientes periodos del Tiempo Local Estándar (LST):

Primero: 06:00-10:00 hrs

Segundo: 10:00-14:00 hrs

Tercero: 14:00-18:00 hrs

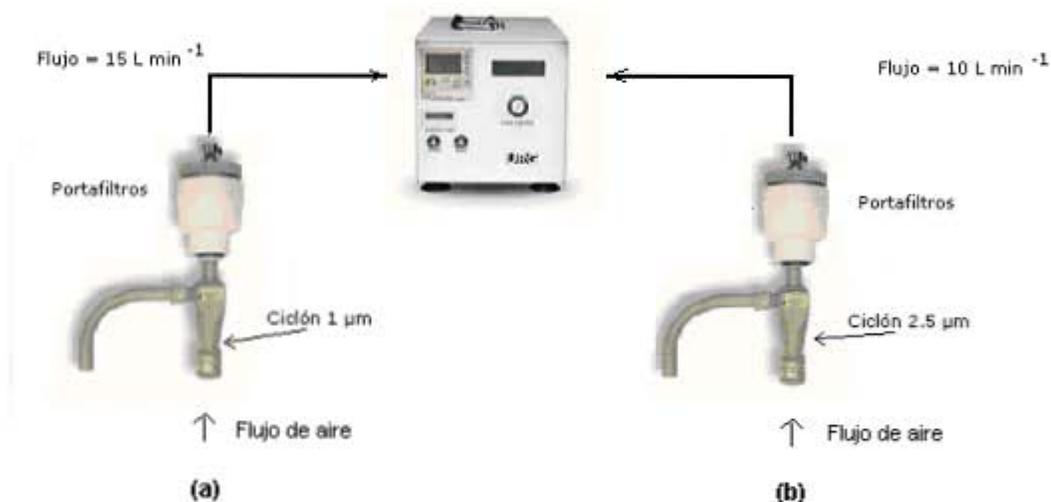


Figura 5.6 Sistema de ciclones para colección de partículas (a) ciclón de tamaño $1 \mu\text{m}$ y (b) ciclón de tamaño $2.5 \mu\text{m}$.

Del 7 al 23 de Febrero del 2005, se utilizaron filtros de membrana de Teflón (PTFE) con anillo marca Millipore[®] de 47 mm de diámetro para los sistemas de ciclón. Del 25 de Febrero al 4 de Marzo, se implementó una variante utilizando un filtro respaldo marca GelmanSciences[®] Zefluor, separado de un filtro frontal Nylasorb[®] de la misma

marca y tamaño. Este último se utiliza para coleccionar el posible nitrato evaporado del primer filtro (EPA, 1999; ver Figura 5.7).

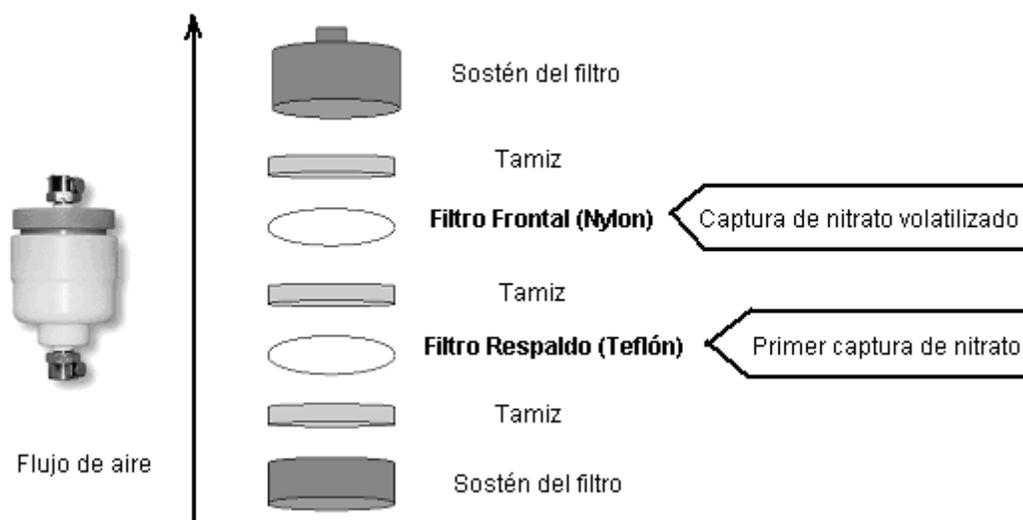


Figura 5.7 Dispositivo para recuperar posible nitrato volatilizado. Tras el ingreso de flujo de aire, las partículas quedan coleccionadas en el primer filtro (respaldo). El nitrato que se volatiliza después de impactar en el primer filtro es capturado y retenido al pasar por el segundo filtro (frontal), debido a las características del material.

Los filtros del sistema de muestreo se utilizaron para determinar su peso y, posteriormente, la determinación analítica de las especies inorgánicas Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ y Ca^{2+} y Mg^{2+} .

5.3.2 Caracterización y métodos analíticos

(i) Gravimétrico. La masa se determinó por diferencia del peso de los filtros antes y después del muestreo. Los filtros se pesaron en una microbalanza marca Startorius, Modelo MC210S con precisión de ± 0.01 mg. Previo al pesado, los filtros fueron acondicionados por cerca de 24 horas a una humedad relativa (HR) de 40 ± 5 % y aproximadamente a 25°C de temperatura. Después del muestreo, los filtros se almacenaron en un cuarto frío (5°C) en la oscuridad hasta su análisis químico. De forma paralela, se obtuvieron las concentraciones en masa de $\text{PM}_{2.5}$ obtenidas en la estación Merced de la RAMA.

(ii) Iónico. Para la determinación analítica de los iones inorgánicos Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ y K^+ fueron analizados usando métodos de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). El nitrato, sulfato y cloruro fueron analizados por Cromatografía Iónica no suprimida, mientras que el amonio, sodio y potasio solubles se analizaron por Cromatografía Iónica suprimida con un cromatógrafo Perkin Elmer. El calcio soluble se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS por sus siglas en inglés) utilizando un espectrómetro GBC. Los límites de detección para todos los iones determinados por Cromatografía Iónica estuvieron en el intervalo de 1.1 a 5.0 neq/ml, lo que corresponde a concentraciones en el aire de 1.6 – 7.0 neq/m³. Para el calcio, el límite de detección fue de 0.5 neq/ml, correspondiente a 0.7 neq/m³ de aire. Estos análisis fueron realizados por el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

5.3.3 Medición de gases

Los gases precursores HNO_3 , NH_3 y HCl fueron medidos con un espectrómetro de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) de trayectoria abierta, para la detección *in situ*, y monitoreo en tiempo real. La técnica está basada en la detección de absorciones que las moléculas exhiben en el infrarrojo y las cuales son inducidas por un haz que atraviesa la atmósfera de forma horizontal, a pocos metros sobre la superficie (ver detalles en Grutter *et al.*, 2003). Debido a problemas iniciales en la instalación del equipo FTIR, la medición de los gases tuvo un comienzo distinto a la medición de partículas, desfasándose el periodo de medición por varios días. Así, del 17 al 23 de Febrero se monitorearon los gases NH_3 , HCl y HNO_3 , mientras que del 24 de Febrero al 4 de Marzo solamente fue medido el NH_3 .

El SO_2 es el gas precursor del H_2SO_4 , y éste a su vez del sulfato particulado. El equilibrio del H_2SO_4 favorece su presencia como sulfato en partículas o como iones disueltos en solución acuosa. Debido a sus características fisicoquímicas y a su baja concentración, actualmente no existe una técnica accesible y de vanguardia que mida con precisión el H_2SO_4 atmosférico. Las concentraciones del gas SO_2 se obtuvieron de la estación Merced de la RAMA, que analiza ese gas a través del Método Fluorescencia Pulsante.

5.3.4 Medición indirecta de HNO_3

Se utilizó el Método de Diferencia del Despojador, que es un método basado en filtros, y el cual se describe en la Figura 5.8. Esta medición se llevó a cabo en el mismo periodo de todo el sistema de ciclones URG (del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005).



Figura 5.8 Esquema del funcionamiento del Método de Diferencia del Despojador: En el sistema sin despojador (SD), se captura el nitrato total ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$). En el sistema con despojador (CD) se hace pasar el aire succionado por un tubo anular llamado despojador, el cual está cubierto por una solución de Na_2CO_3 cuya función es eliminar el HNO_3 que ingresa al sistema. La concentración de HNO_3 se obtiene restando el nitrato obtenido del filtro con despojador (CD) del nitrato del filtro sin despojador (SD). (Shaw *et al.*, 1982).

5.3.5 Validación de datos de partículas

Nivel de Validación I. Durante el pesado analítico de filtros, se obtuvieron valores muy altos para los filtros muestreados del 25 de Febrero al 4 de Marzo, periodo en el que fue montado el sistema de filtros frontal y respaldo. El 50% de los filtros respaldo pesaron

más que los frontales y viceversa, excediendo el peso hasta en un 150% por encima de los filtros regulares de Teflón, por lo que parece haber errores en el proceso de pesado. En contraste, el análisis químico presentó concentraciones muy cercanas al límite de detección en amonio y nitrato para los filtros frontal y respaldo, sugiriendo pérdidas para ambas especies. Es necesario considerar que algunas especies particuladas son más difíciles de medir que otras debido a fenómenos físico-químicos que ocurren durante o después de su colección, provenientes de sus propiedades intrínsecas (alta presión de vapor). El nitrato de amonio, es una de las especies semivolátiles más predominantes en los aerosoles y su estabilidad es fuertemente dependiente de la humedad relativa y la temperatura. El muestreo experimental de compuestos muy reactivos, conduce a errores llamados *artefactos* que dan como resultado una sobreestimación de la fase particulada (*artefacto* positivo) o una subestimación (*artefacto* negativo) de la misma. La evidencia de *artefactos* negativos en las mediciones de nitrato particulado en filtros, ha sido discutida en la literatura en estudios previos. Por un lado, la volatilización depende del material que constituye al filtro y de las condiciones atmosféricas, como temperatura y humedad relativa (Chow, 1995; Hering y Cass, 1999). Generalmente se acepta que temperaturas mayores a 30° C y/o humedades relativas menores a 40%, la constante de disociación del nitrato de amonio se incrementará, favoreciendo que tanto el nitrato como el amonio permanezcan en la fase gaseosa (Chang *et al.*, 2000; Schaap *et al.*, 2004). Desde la década de los 80's se han realizado diversos estudios para explicar este problema. Cheng y Tsai (1997) mostraron que ocurre una evaporación considerable durante las etapas con menor concentración en la colección con impactores, pues la cantidad de partículas es muy baja con respecto a la superficie. En la búsqueda de una solución a este problema, se han desarrollado diversas estrategias experimentales que ayuden a evitar estas pérdidas (Sioutas *et al.*, 1997; Meyer *et al.*, 2000).

Aún cuando los substratos utilizados en este muestreo siguen los lineamientos recomendados por la USEPA para recuperar nitrato volatilizado (EPA, 1999), los resultados indican que hubo pérdidas tanto de nitrato como de amonio. Tras la obtención y el análisis de estos artefactos negativos, se procedió a eliminar los datos correspondientes al periodo del 25 de Febrero al 3 de Marzo, quedando como datos válidos los comprendidos del 7 al 23 de Febrero y el 4 de Marzo.

En relación con la concentración gravimétrica, se realizó la comparación de la masa para $PM_{2.5}$, obtenida por pesado del filtro frente TEOM (este tamaño de partícula es el menor que mide la RAMA). En la Figura 5.9 se observa que en algunos días, la masa del TEOM es menor y en otras mayor. Diferencias de este tipo han sido descritas previamente en la literatura (Allen *et al.*, 1997; Charron *et al.*, 2004), en donde se discutió que la relación entre métodos gravimétricos varía ampliamente dependiendo de la localización del sitio, temporada del año, rango de concentración en las partículas y tipo de muestreador. Por lo general, el TEOM presenta pérdidas de material semivolátil originadas por su temperatura de operación (30-50° C). Para hacer más confiables los datos obtenidos con el TEOM, se han propuesto factores matemáticos de corrección (Hauck *et al.*, 2004) y dispositivos físicos. Debido a que la incertidumbre de las mediciones obedece en ambos casos a la volatilización de material semivolátil en algún grado, estos resultados no se rechazaron en esta prueba, quedando como válidos los resultados remanentes hasta ese momento y quedando sólo como referencia que la tendencia en las mediciones es comparable. Adicionalmente, Ayers (2001) mostró que el análisis de regresión lineal no es una herramienta apropiada para una comparación como esta, puesto que este método estadístico supone que las observaciones de la variable independiente son exactas; esto haría suponer que uno de los dos métodos de medición provee la concentración correcta, sin embargo, se sabe que ambos métodos presentan volatilización de material en alguna forma.

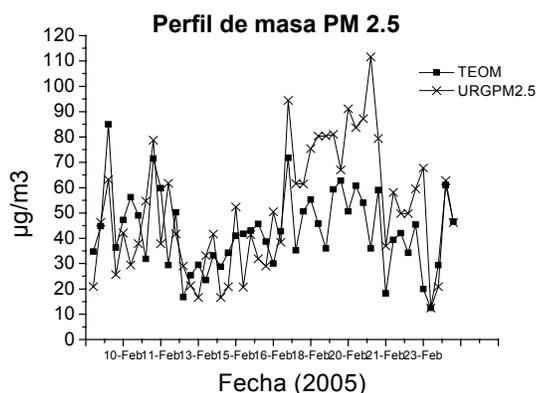


Figura 5.9 Perfil de concentración en masa obtenido por diferentes métodos

Nivel de Validación II. Los datos se sometieron a las siguientes pruebas: 1) Masa PM_1 vs $PM_{2.5}$, 2) Suma de Especies vs Masa, 3) Balances Iónicos.

1. Masa PM_1 vs $PM_{2.5}$. Los pesos de PM_1 deben ser menores o iguales a los de $PM_{2.5}$. Los datos que no cumplieron con la condición, fueron eliminados.

2. Suma de Especies químicas vs Masa: La suma de las concentraciones químicas individuales para $PM_{2.5}$ y PM_1 debe ser menor o igual a las correspondientes concentraciones en masa por pesado del filtro. En el caso de $PM_{2.5}$, se registran los resultados analíticos obtenidos en los filtros del sistema sin despojador. Para esta prueba se encontraron coeficientes de correlación muy similares para ambos tamaños ($r \approx 0.8$). Los valores de las pendientes están en el intervalo de 0.6 a 0.7, e indican que las sumas de las especies son consistentemente más bajas que la masa medida, tras la eliminación de los valores que no cumplen con esta condición, los datos remanentes se consideran.

3. *Balances Iónicos.* La cantidad de amonio en las partículas se puede inferir a partir de los cocientes estequiométricos que surgen de las reacciones de origen, con lo que se compara el amonio calculado con el medido experimentalmente (Chow *et al.*, 1994). En dichos balances se considera que el sulfato se encuentra ya sea como sulfato de amonio (i.e., amonio calculado = $0.38 \times \text{sulfato} + 0.29 \times \text{nitrato}$) o como bisulfato de amonio (i.e. amonio calculado = $0.19 \times \text{sulfato} + 0.29 \times \text{nitrato}$). Las concentraciones de amonio medido experimentalmente deberían de ser iguales a aquellas calculadas a partir del nitrato, sulfato y bisulfato de amonio, en base molar. La Figura 5.10 representa el amonio calculado contra el medido en PM_1 y $PM_{2.5}$. Como la desviación en el valor de las pendientes es muy similar y, dadas las incertidumbres en la obtención de los valores experimentales, aparentemente la presencia de ambas especies, $(NH_4)_2HSO_4$ y NH_4HSO_4 , es relevante.

Los resultados indican que el bisulfato de amonio es aparentemente la especie predominante en los dos tamaños de partícula muestreados y que el sulfato aparentemente es neutralizado por el amoniaco disponible en el ambiente (suficiencia de NH_3).

En estas pruebas de validación, fueron aceptados el 80% de los datos para PM_1 y el 87% para $PM_{2.5}$.

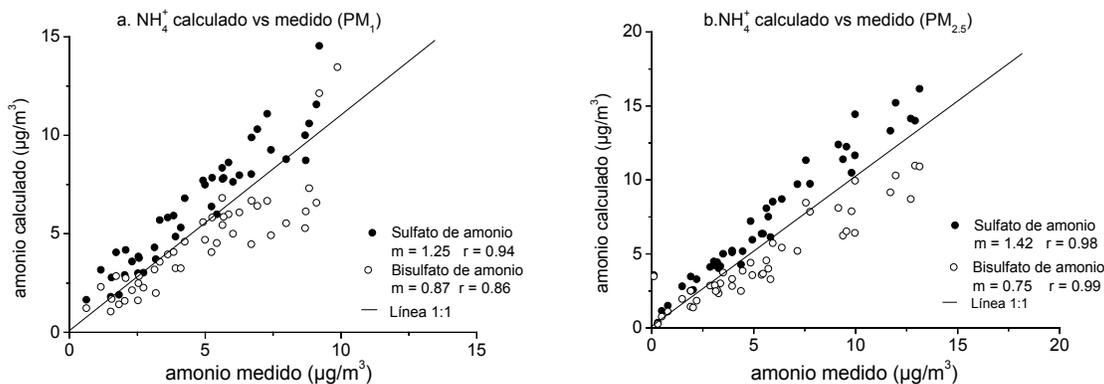


Figura 5.10 Balances de amonio para a) PM_{10} y b) $\text{PM}_{2.5}$ en el sitio Merced durante 2005. Aparentemente la presencia de ambas especies, $(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_4$ y NH_4HSO_4 , es relevante según las pendientes y los coeficientes de correlación.

5.3.6 Validación de gases

La incertidumbre del FTIR en la medición de NH_3 varían de 15 a 20% (Moya *et al*, 2004), mientras que la del HNO_3 es hasta de un 45%. La Figura 5.11 muestra la región en la que la molécula de HNO_3 es analizada; en comparación con la medición de Febrero del 2003, la del 2005 tiene más ruido, mermando la calidad de los resultados y aumentando la incertidumbre de medición en la determinación de este gas. Por esta razón, se realizará la validación del HNO_3 medido con FTIR con respecto a los resultados obtenidos por el Método de Diferencia del Despojador (DDM) para determinar cuáles resultados son más confiables. En esta campaña se observaron valores muy bajos de HCl, por lo que se utilizó como referencia los menores niveles observados durante el 2003, que en promedio fueron de 0.5 ppb.

Nivel de Validación I. HNO_3 por el Método de Diferencia del Despojador (DDM): Se utilizaron las mediciones analíticas de nitrato colectado en el sistema sin despojador y con despojador, obteniéndose por diferencia la concentración de HNO_3 , según se explica en la Figura 5.8. Durante esa sustracción se obtuvieron valores de concentración negativos o extremadamente altos, los cuales fueron eliminados, al igual aquellos que no contaban con su respectivo par (filtro con despojador o filtro sin despojador).

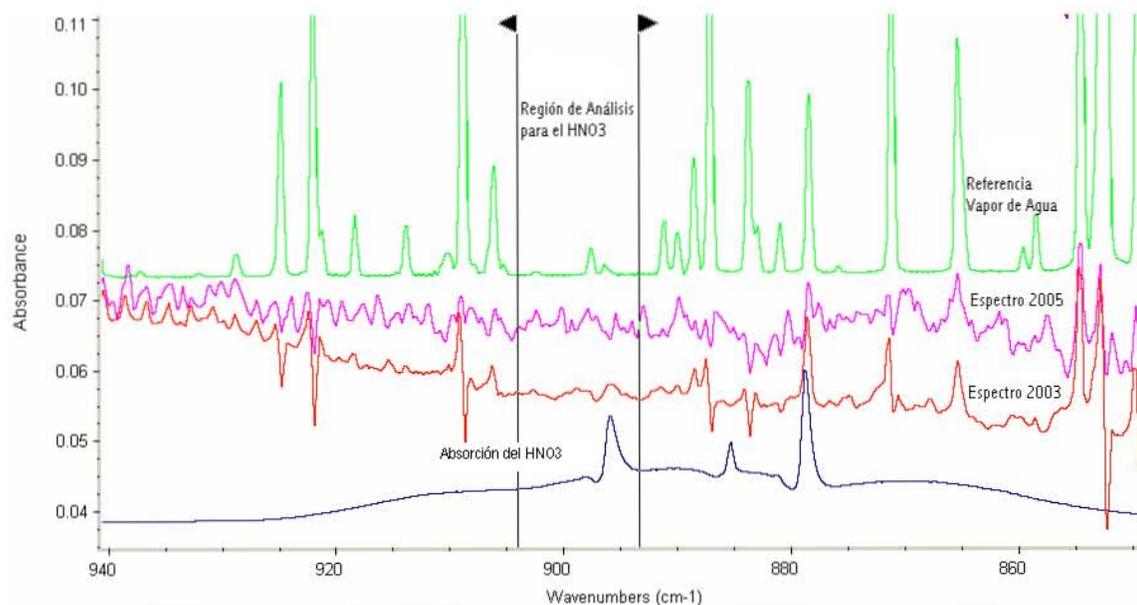


Figura 5.11 Espectros FTIR del HNO₃ en el 2003 y 2005 con referencia al vapor de agua. El espectro del 2005 presenta más ruido en la zona de análisis del HNO₃.

Nivel de Validación II:

Ácido Nítrico (HNO₃): Se compararon las mediciones horarias hechas por FTIR con los promedios del despojador (4 horas de muestreo). En la Figura 5.12 se muestra el perfil en tiempo de las concentraciones obtenidas por ambos métodos. Las mediciones por FTIR fueron hasta 5 veces mayores que las obtenidas por DDM. Durante las primeras horas de la mañana (06:00-10:00) existe poca cantidad de HNO₃, pues durante ese periodo es emitido el NO₂ directamente de las fuentes móviles, posteriormente (10:00-14:00) se produce la formación fotoquímica del ácido nítrico a partir del NO₂. En el tercer periodo (14:00-18:00) la fotoquímica del HNO₃ disminuye. Para el HNO₃ – DDM, los valores máximos se obtuvieron consistentemente durante el segundo periodo (10:00-14:00), y durante los otros periodos el valor fue menor. Esta variabilidad diurna de concentración del ácido nítrico (bajo-alto-bajo) se observó en las mediciones con FTIR del 2003, pero en el 2005 esta tendencia solamente se vio 20 al 23 de Febrero, tiempo en el que el ruido espectral fue menor al resto de la campaña y el espectro es más claro.

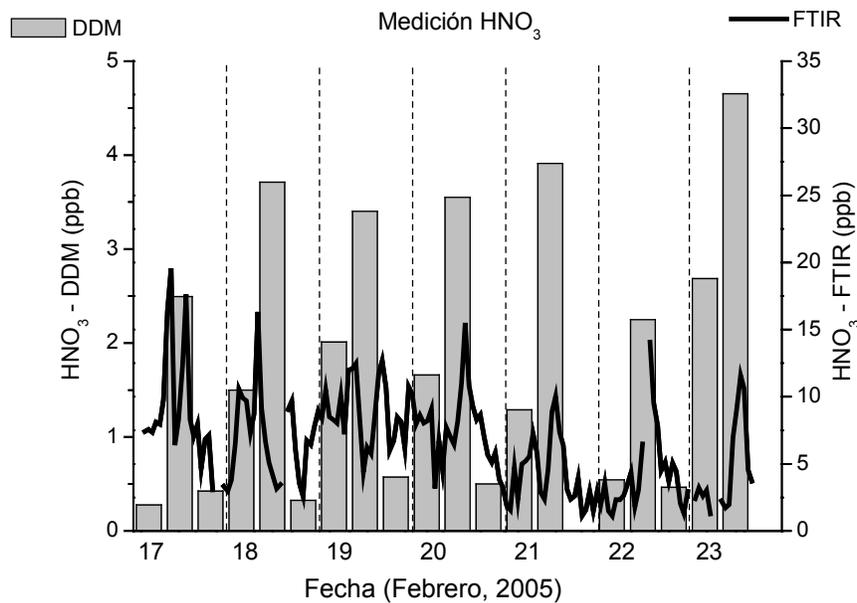


Figura 5.12 Perfil de HNO₃ en el sitio Merced, del 17 al 23 de Febrero del 2005. Los valores del FTIR son los promedios horarios registrados durante todo el día, mientras que los medidos por DDM son promedios diurnos de 4 horas (06:00-10:00, 10:00-14:00, 14:00-18:00)

Después de promediar los valores de 4 horas para los datos obtenidos por FTIR, se compararon con aquellos obtenidos por DDM y se estratificaron por periodos, los datos de FTIR fueron mayores que los de DDM del 50 al 75% en el primer periodo (06:00-10:00 hrs), hasta el 55% durante el segundo periodo (10:00-14:00 hrs) y el 90% consistentemente en el tercer periodo (14:00-18:00 hrs) (ver Figura 5.13). Es posible que las mediciones estén relacionadas con las condiciones ambientales para el tercer periodo de muestreo, ya que por la tarde prevalecen temperaturas cercanas a 30°C y humedades relativas menores a 25%, por lo que es difícil lograr una buena medición del HNO₃ mediante el sistema de filtros, considerando que se puede volatilizar fácilmente durante estas 4 horas de muestreo. Por el contrario, para el FTIR, puede ser que el vapor de agua, dados los valores de humedad relativas bajas, no interfiera de manera tan significativa durante la tarde, como se observa en la Figura 5.14.

Los valores obtenidos por cada uno de los métodos se compararon con los obtenidos en la campaña IMADA-AVER durante Marzo de 1997 en el mismo sitio. En aquella campaña de muestreo se utilizaron también despojadores para obtener las concentraciones de ácido nítrico, obteniéndose valores de 1 a 5 ppb en los periodos diurnos de 6 horas.

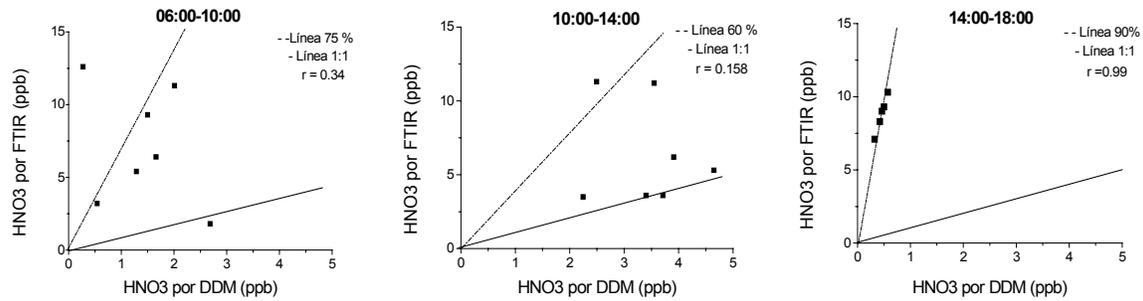


Figura 5.13 Comparación de concentraciones de HNO₃ medidas por FTIR versus HNO₃ medidas por DDM. Se muestran en unidades ppb y estratificados por periodos.

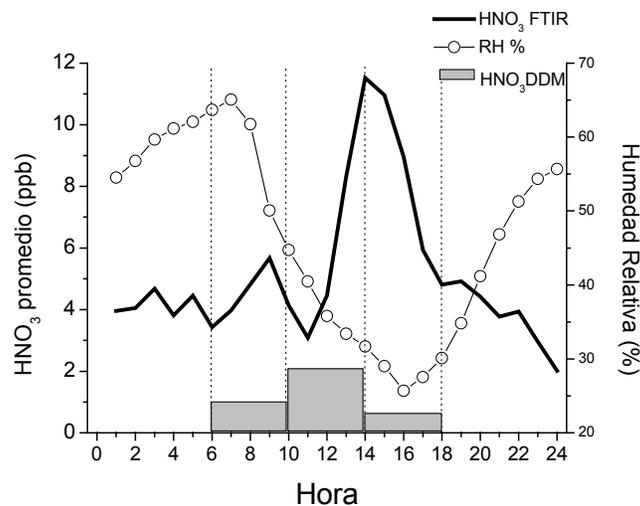


Figura 5.14 Perfil de concentraciones promedio de HNO₃ por FTIR y DDM y Humedad Relativa (%)

Se realizó una revisión de los niveles de NO₂ (gas precursor del HNO₃) en la Ciudad de México medidos por la estación Merced de la RAMA, y éstos no han variado significativamente de 1997 al 2005, lo cual sugiere que el Método de Diferencia del Despojador está arrojando valores dentro del mismo rango (0.5-9 ppb) de HNO₃. Por otro lado, las concentraciones en ciudades como Nueva York y Los Ángeles, con niveles medios-altos de contaminación, se encuentran en intervalos que van de 0.1 a 7 ppb (Arnold *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2005; Bari *et al.*, 2003, Neuman *et al.*; 2003, Stockwell *et al.*, 2003), aunque cada lugar tiene sus propias características en cuanto a contaminantes. Considerando la alta incertidumbre del FTIR para medir esta especie, se eligieron los resultados del método del despojador como los más confiables para el trabajo de modelación.

Amoniac (NH_3): Por décadas, la emisión de amoniac se atribuyó únicamente a fenómenos relacionados con actividades agropecuarias como el uso de fertilizantes, procesos biológicos naturales en suelos y desechos de ganado. A finales de los 90's, Fraser y Cass mostraron que la introducción de convertidores catalíticos de tres vías en los vehículos estaba directamente relacionada con la producción de amoniac en zonas urbanas (Fraser y Cass, 1998). Perrino *et al.* (2002), reportaron altas concentraciones de amoniac en una zona urbana ($7 - 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durante Febrero-Marzo del 2001 para periodos de muestreo de 30 minutos. Se obtuvo una alta correspondencia del CO (contaminante poco reactivo) con la producción del NH_3 , además de que estaba gobernada por la temperatura, que fue de 8 a 36°C durante el muestreo.

Durbin *et al.*, (2004) investigaron si la cantidad de azufre en las gasolinas incidía en la producción de amoniac, encontrando que los niveles de azufre son directamente proporcionales a la producción de amoniac sólo para ciertas condiciones de manejo, además de la influencia que tiene la edad del catalizador con estas emisiones. Condiciones de manejo lento (horas de tráfico) y de aceleración se relacionan con mayores niveles de amoniac (Heeb *et al.*, 2006).

Para la Ciudad de México, los valores de NH_3 encontrados durante la campaña del 2005, coinciden con los reportados en la campaña del 2003 en el mismo sitio, cuyo intervalo fue de 4 – 50 ppb y el promedio de valores máximos fue de 45 ppb (Moya *et al.*, 2004).

En la Figura 5.15 se muestra el perfil de concentraciones horarias diurnas (periodo comprendido entre 06:00 y 18:00 hrs) de NH_3 medidas por FTIR comparadas con las de CO, correspondientes al periodo 17 de Febrero al 4 Marzo del 2005. Existen diversos estudios que investigan de forma experimental cómo es producido el amoniac en el convertidor catalítico de los automóviles, en donde se observa que el NH_3 es emitido del escape de los autos pocos minutos después del CO (Chambers *et al.*, 2001, Reyes *et al.*, 2006).

SO_2 : La técnica analítica que utiliza la RAMA en su medición (Fluorescencia pulsante) es un método equivalente avalado por la USEPA, y ha sido validado por otras técnicas analíticas, por lo que se consideró que los datos tienen una calidad aceptable y no tuvieron validación adicional.

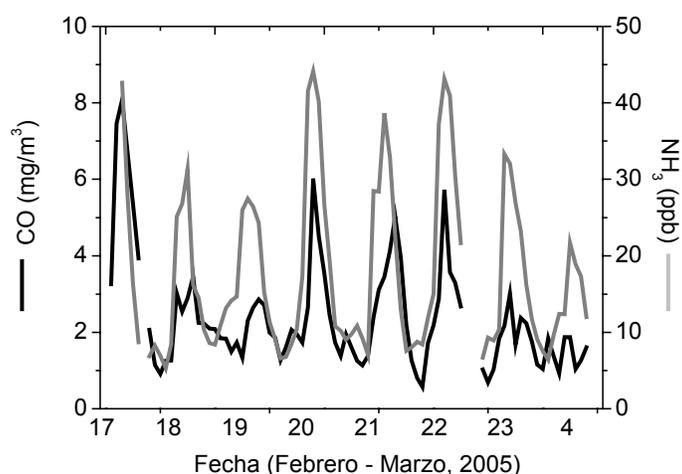


Figura 5.15 Correspondencia de CO y NH₃, como productos de emisión primarios del proceso de combustión. La comparación sólo incluye mediciones diurnas de 06:00 a 18:00 hrs.

5.4 Resultados

5.4.1 Resultados de partículas

1. Mediciones de concentración en masa PM₁ y PM_{2.5}.

La Tabla 5.2 presenta un resumen estadístico de las concentraciones promedio y máximas para PM₁ y PM_{2.5} medidas en el sitio Merced.

	06:00 - 10:00		10:00 - 14:00		14:00 - 18:00	
	Promedio (DE) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor máx.	Promedio (DE) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor máx.	Promedio (DE) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valor máx.
PM₁	45.5 (8.6)	59.6	48.4 (18.8)	89.4	39.8 (12.5)	57.5
PM_{2.5}	49.9 (15.3)	80.3	54.1 (27.2)	94.4	44.5 (22)	87.2

DE = Desviación Estándar

Tabla 5.2 Estadísticas de concentración en masa para PM₁ y PM_{2.5}, estratificadas por periodos de muestreo, del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

La Figura 5.16 muestra las concentraciones en masa obtenidas durante la Campaña Merced 2005, estratificadas por periodo. De forma general, las concentraciones más altas para PM₁

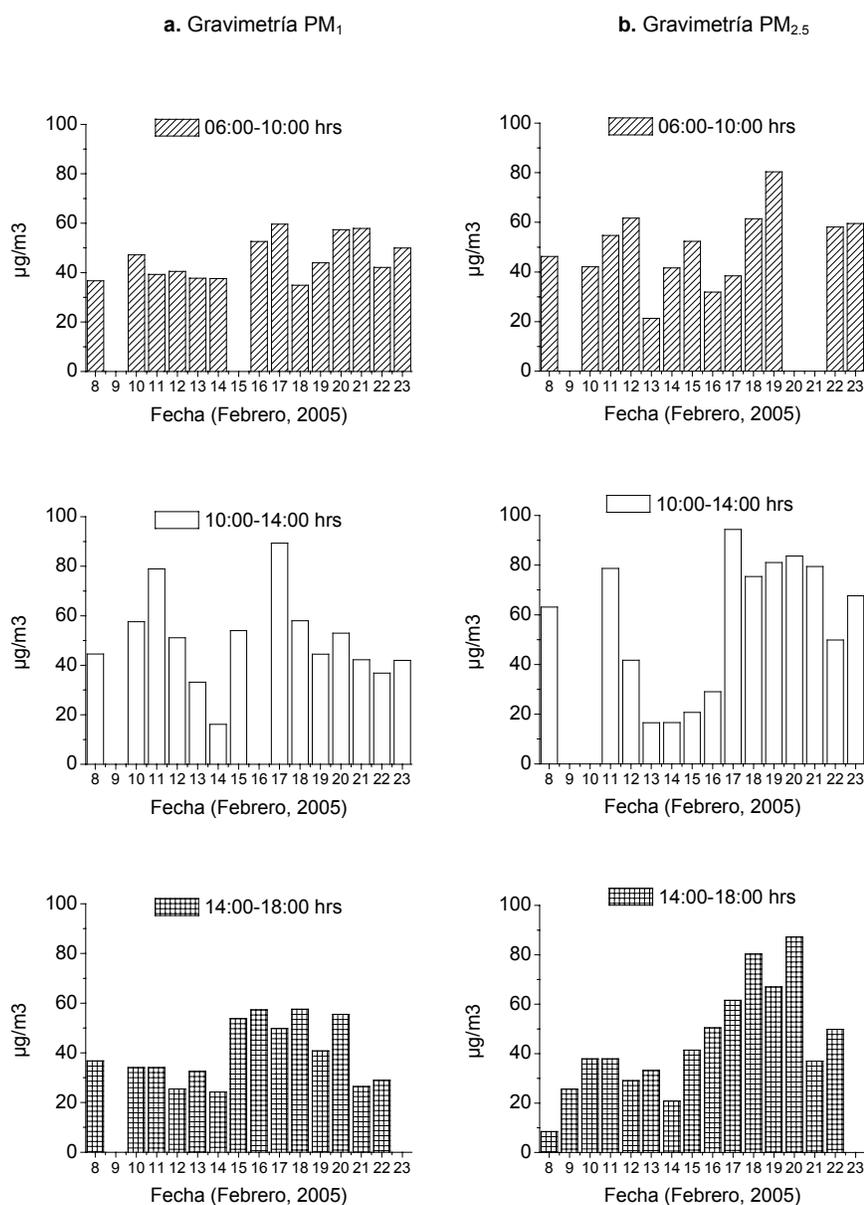


Figura 5.16 Concentraciones en masa para PM₁ y PM_{2.5}, estratificadas por periodos de muestreo, del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced. Los espacios vacíos indican que el dato no existe (no pasó alguna etapa de la validación).

ocurrieron durante el 2º periodo (10:00-14:00 hrs), lo que concuerda con la teoría en la que los procesos de conversión gas-partícula se han llevado a cabo a media mañana, una vez que se han emitido los precursores gaseosos de las partículas (emisiones primarias). Para

PM_{2.5} hubo altas concentraciones tanto en el segundo como en el tercer periodo de muestreo, especialmente los días 17-21 de Febrero; durante estos días el clima se caracterizó por vientos vespertinos que favorecieron la suspensión de polvo. Debido a que los elementos crustales son característicos de este fenómeno, en la Figura 5.17 se muestra el contenido de sodio + crustales que integraron ambos tamaños de partícula, observándose un aumento de los mismos para PM_{2.5} durante los días en cuestión. Aunque la Norma Mexicana para PM_{2.5} está referida a 24 horas (65 µg/m³), se realizó una comparación con los promedios correspondientes a las 12 horas muestreadas para tener un indicativo de los niveles que se alcanzan en la Ciudad de México. En la Figura 5.18 se muestra este perfil de concentración, en donde se aprecia el alcance que se tiene respecto a la norma. Considerando la recomendación hecha por la Organización Mundial de la Salud de 25 µg/m³ (24 horas) para este contaminante, se observa una mayor diferencia. Dicho valor responde a la evidencia de que aún a bajas concentraciones se presentan efectos adversos a la salud y todavía no se ha identificado un valor umbral preciso (WHO, 2005).

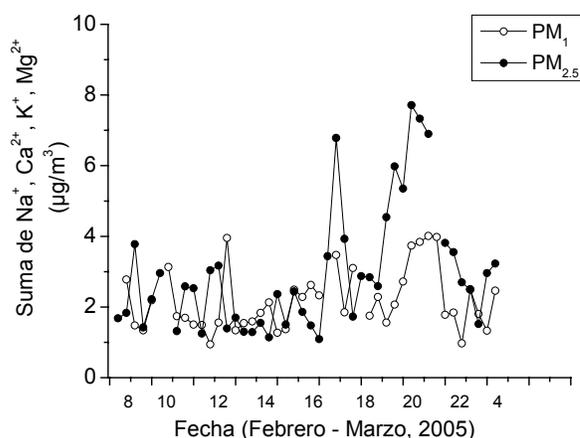


Figura 5.17 Relación de elementos crustales (Na⁺, Ca²⁺, K⁺ y Mg²⁺) contenidos en PM₁ y PM_{2.5} del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced

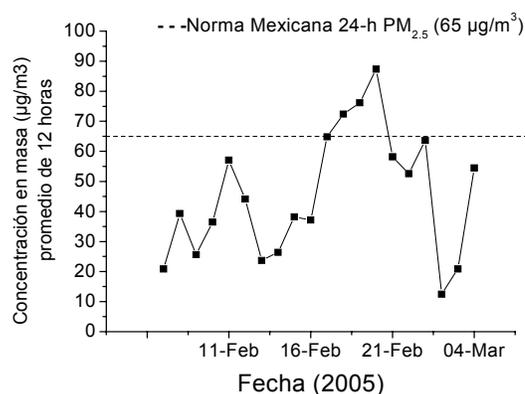


Figura 5.18 Promedio de concentración en masa de 12 hrs para PM_{2.5} medidas del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

2. Composición de especies inorgánicas.

En la Tabla 5.3 se presentan los promedios y valores máximos de las especies inorgánicas medidas en PM₁ y PM_{2.5}. De forma general en ambos tamaños, las especies predominantes fueron sulfato, nitrato y amonio. El sulfato alcanza valores máximos de hasta 30 µg/m³; sus concentraciones son constantes durante los tres periodos de muestreo y aporta cerca de un 25% de peso a la partícula tanto en PM₁ como en PM_{2.5}, lo cual es un indicativo de que el sulfato se concentra en la fracción más fina (PM₁). Puesto que el gas precursor del sulfato es el H₂SO₄ y que éste a su vez el de SO₂, se realizó un análisis del perfil en tiempo del SO₂ (promedio de 4 horas) con las correspondientes mediciones de sulfato, obteniéndose la gráfica de la Figura 5.19.

a. PM₁						
	06:00-10:00		10:00-14:00		14:00-18:00	
	Promedio (µg/m ³)	Valor Max.	Promedio (µg/m ³)	Valor Max.	Promedio (µg/m ³)	Valor Max.
Cl⁻	0.8 (0.8)	2.9	0.3 (0.6)	2.2	0.2 (0.2)	0.7
NO₃⁻	7.2 (2.6)	13.1	12.7 (8.2)	35.7	3.3 (2.3)	8.7
SO₄⁻²	10.8 (5.1)	23.2	10.9 (4.4)	17.3	12.4 (8.2)	26.2
Na⁺	0.5 (0.5)	1.5	0.6 (0.8)	2.8	0.6 (0.6)	1.9
NH₄⁺	4.3 (1.8)	8	5.8-82.5	9.9	4.1 (2.8)	9.1
K⁺	1.1 (0.3)	1.7	1.1 (0.4)	1.9	1.2 (0.6)	2.5
Ca⁺²	0.5 (0.2)	0.9	0.4 (0.3)	1.1	0.4 (0.2)	0.9
Mg⁺²	0.1 (0.1)	0.2	0.1 (0.1)	0.2	0.1 (0.1)	0.5

b. PM_{2.5}						
	06:00-10:00		10:00-14:00		14:00-18:00	
	Promedio (µg/m ³)	Valor Max.	Promedio (µg/m ³)	Valor Max.	Promedio (µg/m ³)	Valor Max.
Cl⁻	1.0 (0.6)	2.5	0.3 (0.3)	1.1	0.3 (0.3)	1
NO₃⁻	7.0 (4.3)	17.2	12.3 (10.0)	33.5	2.8 (2.7)	11.7
SO₄⁻²	14.2 (8.1)	28.6	12.7 (7.7)	27.7	13.2 (9.4)	30.1
Na⁺	0.7 (0.9)	3.5	0.8 (0.9)	3.1	0.7 (0.8)	2.9
NH₄⁺	5.8 (3.5)	12.7	6.4 (4.2)	13.1	4.6 (3.2)	10
K⁺	1.6 (0.6)	2.9	1.5 (0.6)	2.8	1.4 (0.8)	2.9
Ca⁺²	0.7 (0.9)	3.5	0.5 (0.4)	1.1	0.4 (0.4)	1.1
Mg⁺²	0.2 (0.1)	0.6	0.1 (0.1)	0.4	0.1 (0.1)	0.2

Tabla 5.3 Promedios obtenidos por especie química para los tamaños PM₁ y PM_{2.5} del 7 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced. La desviación estándar se muestra entre paréntesis.

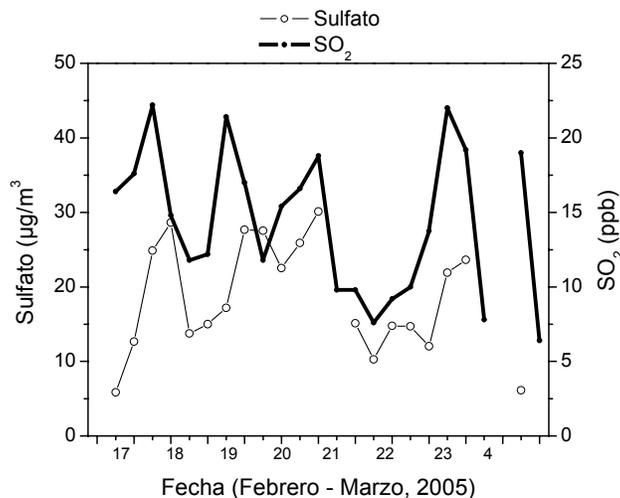


Figura 5.19 Perfil en tiempo de SO₂ y sulfato particulado (PM_{2.5}) del 17 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

El intervalo de valores de sulfato obtenido en la campaña IMADA-AVER 97 en el mismo sitio, fue de 6 a 15 µg/m³ en PM_{2.5} (6 horas), mientras que en la Merced 2003 (4 horas) fue de 5 - 20 µg/m³ para la suma en PM₃. Los valores obtenidos en el 2005 fueron mayores (hasta de 30 µg/m³), aún cuando la concentración de SO₂ no aumentó con los años, lo cual podría tratarse de un *artefacto* positivo, en la medición del sulfato, tal como reportaron Eldred y Cahill (1997), originado por la retención de SO₂ en filtros de Teflón cuando el ambiente es alcalino. Sin embargo, como se verá más adelante, se presentaron niveles más altos que años anteriores en la mayoría de las especies.

En relación con el amonio, su promedio varía entre 5 y 13 µg/m³, observándose un ligero aumento en su concentración durante el segundo periodo de muestreo, tiempo en el que el NH₃, su gas precursor, ha sido llevado a la fase partícula. El amonio aporta cerca de un 10% en peso a la partícula, y se concentra también en PM₁. Los promedios medidos en IMADA-AVER 1997 y en el 2003 fueron de 3 a 7 µg/m³, ligeramente menores a los reportados para el 2005.

Es notorio que el sulfato y el amonio se producen durante todo el día de forma constante por lo que su origen parece ser el mismo: combustión debida a fuentes móviles. La zona de estudio tiene alto flujo vehicular en vías cercanas produciendo altos niveles de

contaminantes durante todo el día, lo que pudo verificarse observando los índices de contaminación por zonas en la Ciudad de México en las diferentes estaciones de la RAMA.

Otro componente importante es el nitrato, el cual tiene una variabilidad marcada totalmente por las condiciones ambientales. En la Tabla 5.3, el valor promedio de nitrato particulado para el primer periodo es de $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en el segundo aumenta a $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en el tercero disminuye hasta $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los promedios están en los mismos intervalos obtenidos en la campaña IMADA-AVER de 1997 y Merced 2003, aunque los niveles máximos de nitrato en el 2005 rebasaron hasta dos veces a los de anteriores campañas.

En cuanto a las especies crustales, se observa gran abundancia de éstas como se encontró previamente en Moya *et al.* (2004), siendo de gran importancia su contribución en el aerosol para la partición de las fases. El potasio ha sido sugerido como un trazador de sodio antropogénico. El cociente en peso de K/Na en partículas finas (PM_{10}) tiene como referencia el valor de crustal marino $\text{K}/\text{Na} = 0.036$ (origen biogénico) y a medida que crece, también aumenta la posibilidad de que su origen sea antropogénico (Svane *et al.*, 2005). Durante esta campaña, el valor promedio de K/Na fue de 5.2, en un intervalo de 0.4 a 23, lo que demuestra el origen fuertemente antropogénico de estas partículas.

3. Balances de Electroneutralidad. Como parte del análisis, se realizaron balances de neutralidad para ambos tamaño de partícula, con el fin de evaluar su posible efecto nocivo en la salud. Los balances hacen referencia a la relación de cationes y aniones totales, cuyo resultado expresa acidez, alcalinidad o neutralidad de las partículas. Las concentraciones de las especies se convirtieron de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a neq/m^3 , para representar adecuadamente las posibles combinaciones entre aniones y cationes. En la Figura 5.20 se muestran los balances, cuyos coeficientes de correlación indican que las partículas son aparentemente neutras en ambos tamaños. En el mismo sentido se examinó el cociente molar amonio/sulfato total. De acuerdo a la teoría, si la razón molar $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ está muy cerca de 2, el sulfato presente es neutralizado totalmente por el amonio, y el componente predominante en el sistema es la sal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o una solución de sus iones (Seinfeld y Pandis, 1998), para este estudio se alcanzaron razones molares de 1.8 a 2.3, quedando de manifiesto que la abundancia del amonio procedente de altas cantidades de amoniaco registradas en la Ciudad de México, son suficientes para neutralizar el sulfato presente en las partículas.

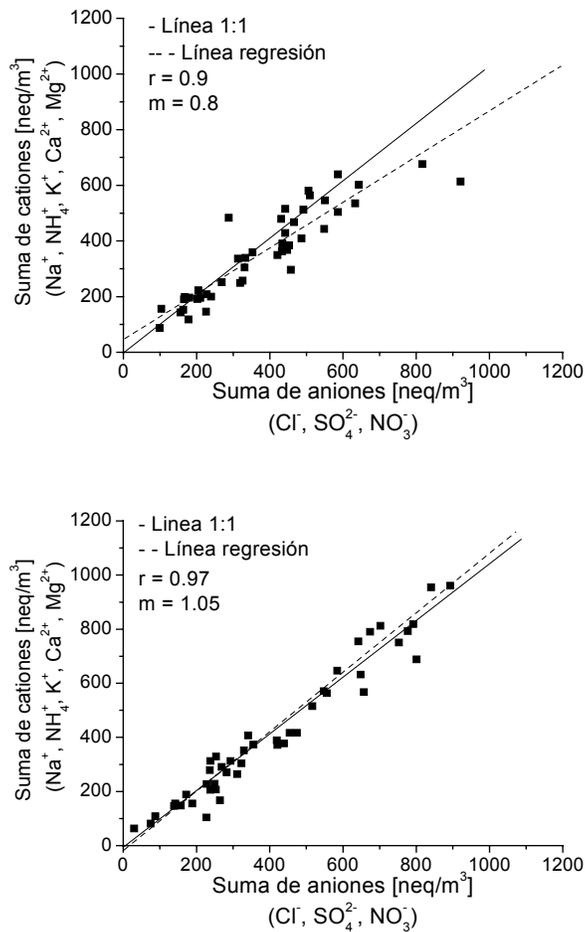


Figura 5.20 Balances de electroneutralidad para PM₁ y PM_{2.5} en el sitio Merced.

5.4.2 Resultados de gases

Amoniaco (NH₃).

El perfil temporal promedio de amoniaco medidos por FTIR del 17 al 4 de Marzo se muestran en la Figura 5.21. Los valores promedio y máximo de amoniaco se muestran en la Tabla 5.4. Los resultados están en los mismos niveles que los medidos en 2003 en el mismo sitio, y mayores que los medidos en IMADA-AVER (1997) cuyo método usado fue con despojadores en periodos de muestreo de 6 horas. Los picos más altos se observan durante las primeras horas de la mañana, correspondientes al 1er periodo, pues es un gas que proviene directamente de procesos de combustión.

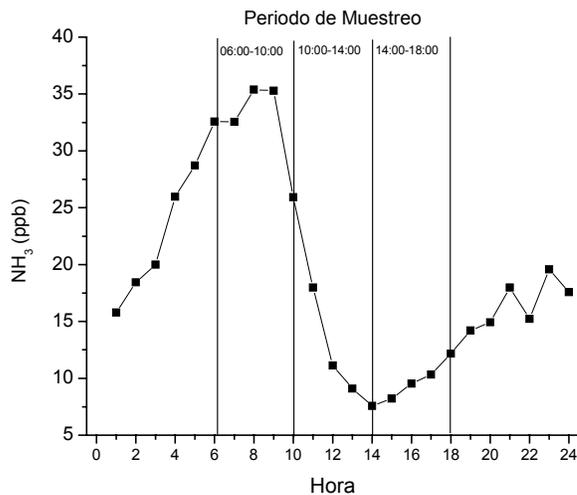


Figura 5.21 Promedios horarios de NH₃ medidos del 17 al 23 de Febrero del 2005, sitio Merced.

Promedios de amoniaco		
Periodo	Promedio (DE) (ppb)	Máximo (ppb)
06:00-10:00	32.3 (4.4)	38
10:00-14:00	11.4 (4.6)	12.7
14:00-18:00	10.1 (1.7)	34

DE = Desviación Estándar

Tabla 5.4. Promedios de NH₃ medidos del 17 al 23 de Febrero del 2005, sitio Merced.

Ácido Nítrico (HNO₃)

Los promedios y valores máximos de 4 horas de ácido nítrico obtenidos por el Método del Despojador (DDM) se muestran en Figura 5.22. Los valores más altos se encontraron durante el segundo periodo (10:00-14:00 hrs) (Tabla 5.5). Este comportamiento es el resultado de la transformación fotoquímica del NO₂ en HNO₃.

5.4.3 Parámetros ambientales.

La Temperatura y Humedad Relativa fueron promediadas por hora y representadas en la Figura 5.24. En ella se muestra la división por periodos que tiene lugar en un día y muestra los promedios para cada periodo de 4 horas, que es el utilizado para la simulación. Los promedios y valores máximos se muestran en la Tabla 5.6.

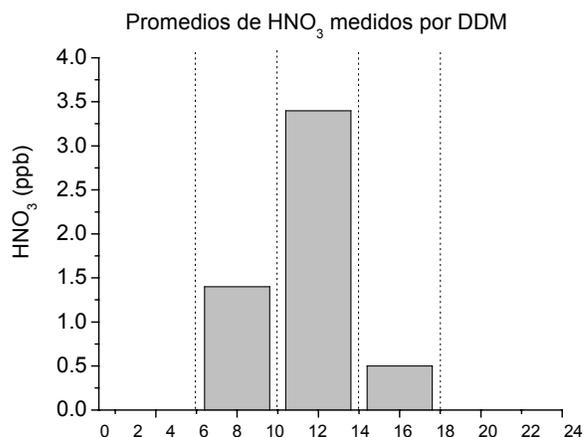


Figura 5.22 Promedios de 4 - h de HNO₃ medidos del 17 al 23 de Febrero del 2005, sitio Merced.

Promedios de ácido nítrico		
Periodo	Promedio (DE) (ppb)	Máximo (ppb)
06:00-10:00	1.4 (0.8)	2.7
10:00-14:00	3.4 (0.8)	4.7
14:00-18:00	0.5 (0.1)	0.6

DE = Desviación Estándar

Tabla 5.5 Promedios de HNO₃ medidos del 17 al 23 de Febrero del 2005, sitio Merced.

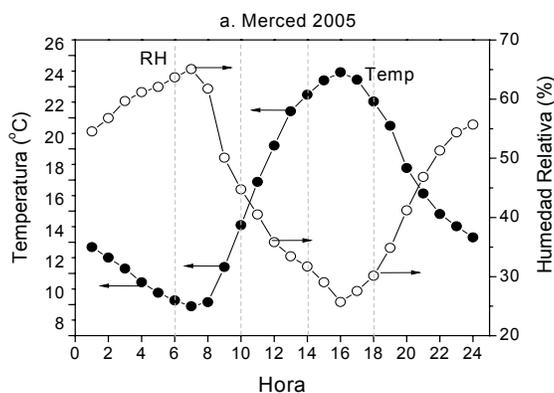


Figura 5.24 Perfil de Temperatura y Humedad Relativa promedio en el sitio Merced del 17 de Febrero al 4 de Marzo del 2005

Promedios de parámetros ambientales					
Periodo	Temperatura (oC)		Humedad Relativa (%)		
	Promedio (DE)	Máximo	Promedio (DE)	Máximo	
06:00-10:00	11.7 (1.4)	13.7	06:00-10:00	61.0 (11.1)	78.8
10:00-14:00	19.6 (1.6)	21.3	10:00-14:00	39.7 (7.2)	55.6
14:00-18:00	24.2 (1.5)	26.9	14:00-18:00	29.5 (5.7)	37.2

DE = Desviación Estándar

Tabla 5.6 Promedios de Temperatura y Humedad Relativa correspondientes a los periodos de muestreo en el sitio Merced, 2005

5.5 Partición de las fases Gas y Partícula

Dado que para las mediciones en fase gas se tuvo un desfase en el tiempo de inicio respecto a las mediciones de partículas, las simulaciones que se pueden realizar son aquellas que contienen los datos de ambas fases; es decir, las correspondientes al periodo del 17 de Febrero al 4 de Marzo.

Esta distribución de las fases es representada en la Figura 5.25, en donde se aprecia la contribución de cada una de ellas para las especies semivolátiles de mayor interés en el tamaño $PM_{2.5}$. Para el caso de PM_1 , la contribución en la fase gas es ligeramente mayor, pero con la misma tendencia.

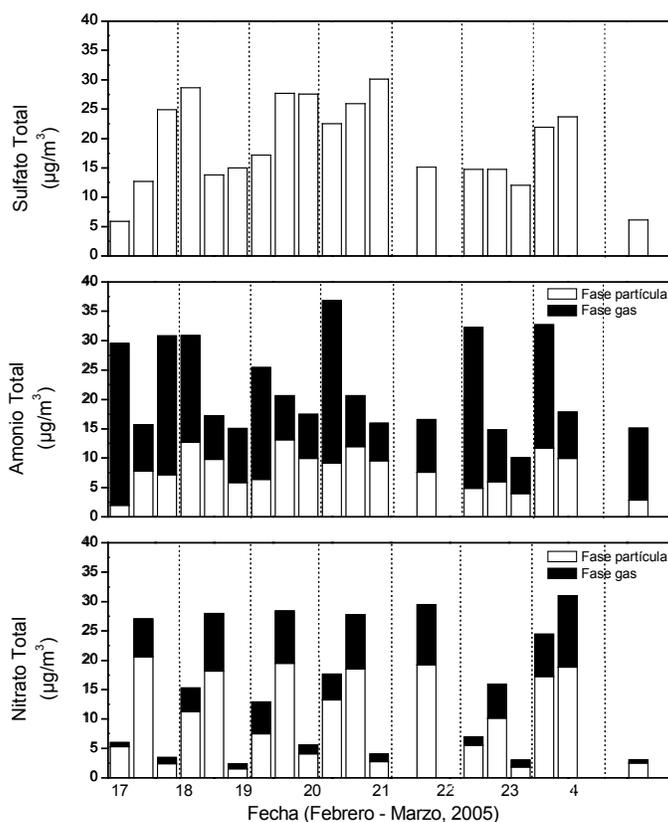


Figura 5.25 Partición de las fases gas y partícula de las especies nitrato, amonio y sulfato para $PM_{2.5}$ medidos del 17 al 23 de Febrero del 2005, sitio Merced.

Se realizó una comparación de la partición de las fases gas – partícula en la campaña IMADA-AVER 1997 sitio Merced (Chow *et al.*, 2002; Moya *et al.*, 2001; ver Tabla 5.6). Para el periodo correspondiente a la tarde se encontró una diferencia de hasta 40% en la partición del nitrato, sin embargo, se debe considerar que para la campaña IMADA 97 el promedio está referido a todos los periodos de 6 horas (diurnos y nocturnos), mientras que en el 2005, los periodos son diurnos de 4 horas.

Los datos que permanecieron hasta este paso, constituyen el conjunto de datos de entrada al modelo y se muestran en la Tabla 5.7.

PM ₁												
Conjunto	Fecha	Periodo	Temp (K)	HR (%)	Na ⁺ µg/m ³	SO ₄ ⁻² µg/m ³	Amonio (NH ₃ + NH ₄ ⁺) µg/m ³	Nitrato (HNO ₃ + NO ₃ ⁻) µg/m ³	Cloruro (HCl + Cl ⁻) µg/m ³	K ⁺ µg/m ³	Ca ⁺² µg/m ³	Mg ⁺² µg/m ³
1	17-Feb-05	06:00-10:00	285.25	0.39	0.27	5.11	29.55	6.02	3.35	1.34	0.15	0.08
2	17-Feb-05	10:00-14:00	294.23	0.29	0.94	9.93	15.71	27.05	1.37	0.90	1.09	0.17
3	17-Feb-05	14:00-18:00	298.51	0.23	0.49	23.77	30.85	3.45	1.24	2.55	0.91	0.51
4	18-Feb-05	06:00-10:00	282.99	0.69	0.40	17.14	26.18	11.91	1.09	0.80	0.46	0.09
5	18-Feb-05	10:00-14:00	290.57	0.47	0.52	9.94	13.70	24.27	0.83	1.28	0.43	0.05
6	18-Feb-05	14:00-18:00	296.05	0.35	0.07	7.23	11.76	1.69	0.81	1.12	0.36	0.00
7	19-Feb-05	06:00-10:00	283.01	0.72	0.06	7.17	21.60	9.35	1.33	1.50	0.47	0.03
8	19-Feb-05	10:00-14:00	291.05	0.43	0.57	13.70	16.23	21.13	1.63	1.53	0.56	0.06
9	19-Feb-05	14:00-18:00	296.61	0.31	1.86	18.72	14.18	4.64	0.80	1.40	0.42	0.07
10	20-Feb-05	06:00-10:00	285.47	0.52	1.46	13.84	33.69	12.66	1.17	1.72	0.52	0.14
11	20-Feb-05	10:00-14:00	294.11	0.35	1.48	17.33	17.53	23.12	0.81	1.91	0.47	0.15
12	20-Feb-05	14:00-18:00	298.41	0.28	1.77	22.85	13.83	3.28	0.80	1.59	0.57	0.06
13	21-Feb-05	06:00-10:00	285.91	0.57	0.34	14.75	28.25	9.98	1.09	0.74	0.60	0.10
14	21-Feb-05	10:00-14:00	293.43	0.35	0.63	10.46	14.70	23.57	0.81	0.63	0.48	0.08
15	22-Feb-05	06:00-10:00	286.55	0.43	1.34	10.88	31.52	5.53	1.51	0.60	0.34	0.21
16	22-Feb-05	10:00-14:00	293.88	0.29	0.07	12.17	14.09	11.93	0.81	1.03	0.59	0.12
17	22-Feb-05	14:00-18:00	298.15	0.25	0.07	9.04	9.31	2.12	0.80	0.87	0.36	0.03
18	23-Feb-05	06:00-10:00	284.55	0.65	0.58	9.73	24.87	14.93	0.94	1.24	0.57	0.07
19	23-Feb-05	10:00-14:00	292.03	0.42	0.03	12.32	13.52	22.91	0.92	1.13	0.38	0.01

PM _{2.5}												
Conjunto	Fecha	Periodo	Temp (K)	HR (%)	Na ⁺ µg/m ³	SO ₄ ⁻² µg/m ³	Amonio (NH ₃ + NH ₄ ⁺) µg/m ³	Nitrato (HNO ₃ + NO ₃ ⁻) µg/m ³	Cloruro (HCl + Cl ⁻) µg/m ³	K ⁺ µg/m ³	Ca ⁺² µg/m ³	Mg ⁺² µg/m ³
1	17-Feb-05	06:00-10:00	285.25	0.39	1.09	5.86	30.76	7.90	2.57	1.64	3.50	0.55
2	17-Feb-05	10:00-14:00	294.23	0.29	1.63	12.67	17.16	40.04	1.18	1.18	0.87	0.25
3	17-Feb-05	14:00-18:00	298.51	0.23	0.53	24.86	32.38	3.02	0.81	0.81	0.38	0.01
4	18-Feb-05	06:00-10:00	282.99	0.69	0.29	28.64	30.90	15.32	1.28	1.39	1.01	0.18
5	18-Feb-05	10:00-14:00	290.57	0.47	0.19	13.75	17.25	27.96	0.95	1.70	0.85	0.10
6	18-Feb-05	14:00-18:00	296.05	0.35	0.11	15.01	15.07	2.34	0.92	1.86	0.61	0.01
7	19-Feb-05	06:00-10:00	283.01	0.72	0.44	17.19	25.45	12.93	2.11	2.85	1.06	0.19
8	19-Feb-05	10:00-14:00	291.05	0.43	2.52	27.68	20.66	28.43	0.85	2.30	1.02	0.15
9	19-Feb-05	14:00-18:00	296.61	0.31	1.51	27.55	17.45	5.57	0.83	2.55	1.11	0.18
10	20-Feb-05	06:00-10:00	285.47	0.52	3.52	22.53	36.83	17.68	1.48	2.69	1.28	0.22
11	20-Feb-05	10:00-14:00	294.11	0.35	3.05	25.90	20.67	27.80	0.84	2.80	1.11	0.36
12	20-Feb-05	14:00-18:00	298.41	0.28	2.87	30.12	15.96	4.05	0.83	2.91	0.99	0.13
13	21-Feb-05	10:00-14:00	293.43	0.35	1.04	15.13	16.59	29.49	1.89	1.67	0.97	0.13
14	22-Feb-05	06:00-10:00	286.55	0.43	0.10	14.77	32.27	6.97	2.27	1.33	1.08	0.18
15	22-Feb-05	10:00-14:00	293.88	0.29	0.04	14.73	14.80	15.98	0.92	1.62	0.74	0.09
16	22-Feb-05	14:00-18:00	298.15	0.25	0.04	12.04	10.07	3.03	0.83	1.00	0.47	0.01
17	23-Feb-05	06:00-10:00	284.55	0.65	0.08	21.90	32.73	24.47	1.46	2.02	0.80	0.06
18	23-Feb-05	10:00-14:00	292.03	0.42	0.59	23.65	17.86	31.02	0.94	1.31	1.06	0.27
19	04-Mar-05	10:00-14:00	295.25	0.34	0.16	6.13	15.14	3.08	0.89	0.46	0.16	0.02

Tabla 5.7 Base de datos de composición química y parámetros ambientales, obtenida para modelación de PM₁ y PM_{2.5}

5.6 Bibliografía

- Allen, G.A., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Wilson, W., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air and Waste Management Association* **47**, 682-689.
- Arnold J. R., Hartsell B.E., Luke W.T., Rahmat Ullah S.M., Dasgupta P.K., Huey L.G., Tate P., 2007. Field Testing Four Methods for Gas-Phase Ambient Nitric Acid. *Atmospheric Environment*, Article in Press.
- Ayers G.P., 2001. Comment on regression analysis of air quality data. *Atmospheric Environment* **35**, 2423-2425.
- Bari A., Dutkiewicz V., Judd Ch., Wilson L., Luttinger D., Husain L.R., 2003. Regional sources of particulate sulfate, SO₂, PM_{2.5}, HCl and HNO₃, in New York, NY. *Atmospheric Environment* **37**, 2837-2844.
- Chang, M.C., Sioutas C., Kim S., Gong H., Linn W.S., 2000. Reduction of nitrate losses from filter and impactor samplers by means of concentration enrichment. *Atmospheric Environment* **34**, 85-98.
- Chambers D., Angove D., Cant N., 2001. The formation and hydrolysis of isocyanic acid during the reaction of NO, CO, and H₂ mixtures on supported platinum, palladium, and rhodium. *Journal of Catalysis* **204**, 11-22.
- Charron A., Harrison R., Moorcroft S., Booker J., 2004. Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment* **38**, 415-423.
- Cheng, Y., Tsai, C., 1997. Evaporation loss of ammonium nitrate particles during filter sampling. *Journal of Aerosol Science* **28**, 1553-567.
- Chow, J.C., Fujita, E.M., Watson, J.G. Lu, Z., Lawson, D.R., 1994. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring and Assessment* **30**, 49-80.
- Chow J.C., 1995. Critical review: measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air and Waste Management Association* **45**, 320-382.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., 2002. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Science of the Total Environment* **287**, 177-201.

- Durbin T., Pisano J., Younglove T., Sauer C., Rhee S., Huai T., Wayne M. J., MacKay G., Hochhauser A., Ingham M., Gorse R., Beard J. L., DiCicco D., Thompson N., Stradling R., Rutherford J., Uihlein J., 2004. The effect of fuel sulfur on NH₃ and other emissions from 2000-2001 model year vehicles. *Atmospheric Environment* **38**, 2699-2708.
- Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Gaffney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. 1999. Particulate air pollution in Mexico City: A collaborative research project. *Journal of the Air and Waste Management Association* **49**, 1221-1229.
- Eldred R.A., Cahill T.A., 1997. Sulfate sampling artifact from SO₂ and alkaline soil. *Environmental Science and Technology* **31**, 1320-1324.
- EPA, 1999. Compendium Method IO 4.2. Determination of Reactive Acidic and Basic Gases and Strong Acidity of Atmospheric Fine Particles (<2.5 µm). June 1999.
- Fraser M., Cass G., 1998. Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control. *Environmental Science and Technology* **32**, 1053-1057.
- Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R., Ruiz-Suarez, L.G., 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City. *Atmospheric and Oceanic Optics* **16**, 232-236.
- Hauck H., Berner A., Gomiscek B., Stopper S., Puxbaum H., Kundi M., Preining O., 2004. On the equivalence of gravimetric PM data with TEOM and beta-attenuation measurements. *Aerosol Science* **35**, 1135-1149.
- Heeb N., Forss A., Brühlman S., Lüscher R., Saxer C., Hug P., 2006. Three-way catalyst-induced formation of ammonia-velocity- and acceleration-dependent emission factors. *Atmospheric Environment* **40**, 5986-5997.
- Hering, S., Cass, G., 1999. The magnitude of bias in the measurement of PM_{2.5} arising from volatilization of particulate nitrate from Teflon filters. *Journal of Air and Waste Management Association* **49**, 725-733.
- INEGI. 2000. XII Censo General de Población y Vivienda 2000. Tabulados de la muestra censal. www.inegi.gob.mx.

- INEGI 2005. II Censo de Población y vivienda 2005. Población Total. www.inegi.gob.mx.
- Marple V.A., Rubow K.L., Behm S.M., 1991. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, calibration, and use. *Aerosol Science and Technology* **14**, 434-446.
- Meyer M., Patashnick H., Ambs J., Rupprecht E., 2000. Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor. *Journal of the Air and Waste Management Association* **50**, 1345-1349.
- Moya, M. Ansari, A.S., Pandis, S. N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* **35**, 1791-1804.
- Moya, M., Grutter, M. Baez, A., 2004. Diurnal variability of size differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment* **38**, 5651-5661.
- Neuman, J.A., Nowak J. B., Brock C.A., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Holloway J.S., Hubler G., Hudson P., Murphy D.M., Nicks J. D. K., Orsini D., Parrish D.D., T.B. Ryerson, Sueper D.T., Sullivan A., Weber R.J., 2003. Vertical gradients and spatial variability in ammonium nitrate formation and nitric acid depletion over Southern California. *Journal of Geophysical Research* **108** (D17), 2003.
- Perrino C., Catrambone M., Di Menno Di Bucchianico A., Allegrini I., 2002. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* **36**, 5385-5394.
- Reyes F., Grutter M., Jazcilevich A., González Oropeza R., 2006. Technical Note: Analysis of non-regulated vehicular emissions by extractive FTIR spectrometry: tests on a hybrid car in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 5339-5346.
- Rivera O., Campos A., Retama A. Reporte Técnico 02-05/06. 2006. Reporte de la Auditoría Interna 2006-1 al desempeño de los monitores continuos de Partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} y de los muestreadores FRM PM_{2.5}. Secretaría del Medio Ambiente. Dirección de Monitoreo Atmosférico.
- Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Müller K., Brüggemann E., ChiX., Putaud J.P., Hitzenberger R., Puxbaum H., Baltensperger U., Brink H. Ten., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in

- the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment* **38**, 6487-6496.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change*. Wiley Interscience. New York. USA.
- Shaw R.W., Stevens, R.K., Bowermaster J., Tesch J.W., Tew E., 1982. Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: the denuder difference experiment. *Atmospheric Environment* **16**, 845-853.
- Sioutas, C., Koutrakis, P., Godleski, J.J., Ferguson, S.T., Kim, C.S., Burton, R.M., 1997. Fine particle concentrators for inhalation exposures - effect of particle size and composition. *Journal of Aerosol Science* **28**, 1057-1071.
- SMA, 2003. Secretaría del Medio Ambiente, www.sma.df.gob.mx/sma/download/archivos/gaa/03.pdf
- Stockwell W. R., Kuhns H., Etyemezian V., Green M. C., Chow J. C., Watson J. G., 2003 The Treasure Valley secondary aerosol study II: modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmospheric Environment* **37**, 525-534.
- Svane M., Janhäll S., Hagström M., Hallquist M., Petterson J.B.C., 2005. On-line alkali analysis of individual aerosol particles in urban air. *Atmospheric Environment* **39**, 6919-6930.
- Watson, J.G., Lioy, P.J., Mueller, P.K., 1989. The measurement process: Precision, Accuracy, and Validity; in Hering, S.V. (Ed.) *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*, 7th ed., American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, OH.
- WHO, 2005. World Health Organization. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment.
- Yu S., Dennis R., Roselle S., Nenes A., Walker J., Eder B., Schere K., Swall J., Robarge W., 2005. An assessment of the ability of three-dimensional air quality models with current thermodynamic equilibrium models to predict aerosol NO₃⁻. *Journal of Geophysical Research* **110**, D07S13.

CAPÍTULO 6.

RESULTADOS

6.1 Atributos de la Simulación

Las simulaciones fueron realizadas en una estación de trabajo Sun (Solaris 1.6), Sistema Operativo UNIX. El código fue compilado con Fortran 77. La versión del modelo SCAPE2 utilizada fue proporcionada por el grupo de Modelos Atmosféricos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Carnegie Mellon (CMU; Prof. Spyros Pandis). En la aplicación del mismo, se utilizaron las concentraciones totales (gas + partícula) de las especies nitrato, sulfato, amonio y cloruro para PM_{10} y $PM_{2.5}$ en unidades $\mu\text{g}/\text{m}^3$ medidas durante la Campaña Merced 2005. Para el nitrato total se utilizó el ácido nítrico medido por el Método de Diferencia del Despojador (DDM) por ser los datos más confiables según se estimó en la validación de datos. Se introdujeron las mediciones directas de sodio, potasio, magnesio y calcio para las simulaciones de todos los conjuntos de datos. Fue utilizado el método Kussik y Meissner para la estimación de coeficientes de actividad binarios y para los coeficientes de actividad multicomponente se eligió el Método de Bromley por ser los que ofrecen mejores resultados en la simulación (Kim *et al.*, 1995; Kuhns *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2006). Se aplicaron las dos posibles rutas de equilibrio; deliquescente y eflorescente. En la Tabla 6.1 se resumen los intervalos de temperatura y humedad relativa estratificados por periodos de muestreo que fueron utilizados en las simulaciones y a los que se hace referencia en el texto de este capítulo. Dado que el sulfato está siempre en la fase partícula debido a su baja presión de vapor, no existe partición entre las dos fases; por lo que solo se calcula su distribución en las sales, ya sea en solución o como sólidos.

Periodo	Temperatura oC	Humedad Relativa (%)
06:00-10:00	10 - 14	39 - 72
10:00-14:00	17 - 22	30 - 47
14:00-18:00	23 - 26	23 - 35

Tabla 6.1 Intervalos de temperatura y humedad relativa observados del 17 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

6.2 Resultados de las simulaciones

6.2.1 Ruta de Delicuescencia

Las Tablas 6.2 y 6.3 muestran el desempeño de SCAPE2 para PM_{10} y $PM_{2.5}$ estratificado por periodos, al aplicar la ruta de delicuescencia. La concentración de amonio en partícula fue calculado con un error de 20-50% durante todos los periodos para PM_{10} y $PM_{2.5}$. Para la concentración de nitrato en partícula el error estuvo dentro del 40 – 60% en el primer y segundo periodos para PM_{10} , mientras que para $PM_{2.5}$ el error fue del 35%. En dichos periodos la humedad relativa varió del 40 al 70%. En el tercer periodo, caracterizado por humedades relativas menores a 40 %, el modelo mostró dificultad para predecir la concentración de nitrato en el aerosol y llevó el nitrato total hacia la fase gas, dando como resultado un error del 100% para ambos tamaños (subestimación en la fase partícula). El modelo tiende a sobreestimar las concentraciones de nitrato y amonio particulados en los periodos matutinos y a subestimarlos durante la tarde. Esta tendencia obedece a que la temperatura y humedad relativa en la mañana permiten la formación del nitrato de amonio una vez que se forman las sales del sistema amonio-sulfato, mientras que por la tarde, las condiciones son desfavorables, pues al ser el nitrato de amonio una especie fuertemente dependiente de la temperatura, puede volatilizarse fácilmente. Esta tendencia en la predicción del nitrato fue observada también por Moya *et al.* (2001). Las principales sales obtenidas durante el cálculo del modelo fueron $(NH_4)_2 SO_4$, NH_4NO_3 y en algunos casos NH_4Cl y Na_2SO_4 . Para todos los conjuntos fue calculada la formación de $CaSO_4$ y K_2SO_4 , ya fuera en la fase acuosa o como cristal.

El cálculo para el amoniaco, gas precursor del amonio particulado, tuvo un error del 10 – 30%. Las partículas están inmersas en un ambiente rico en amonio, suficiente para neutralizar al sulfato y producir $(NH_4)_2SO_4$ (la sal más favorecida termodinámicamente). Por esta razón, la predicción de amonio en fase gas y partícula resulta bastante adecuada.

Con relación al HNO_3 los errores son significativamente altos durante todos los periodos de muestreo, pudiendo ser originados por la incertidumbre en la medición del mismo especialmente en el tercer periodo, pues aunque las mediciones con despojador se consideraron más confiables, las incertidumbres aparentemente continúan siendo altas, lo

PM₁

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	0	18	-14	10	-13	3
	% MNE	12	32	95	63	48	126
06:00-10:00	% MNB	-6	48	-93	58	-83	175
	% MNE	6	48	93	58	83	175
10:00-14:00	% MNB	-9	20	-55	40	34	-95
	% MNE	13	20	55	40	34	95
14:00-18:00	% MNB	20	-27	153	-100	19	-100
	% MNE	20	27	153	100	19	100

Tabla 6.2 Desempeño del modelo SCAPE2 para amonio, nitrato y cloruro en PM₁, aplicando la ruta de delicuescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

PM_{2,5}

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	4	-3	27	-12	-7	-42
	% MNE	16	25	125	52	46	89
06:00-10:00	% MNB	0	-4	-96	34	-85	74
	% MNE	6	32	96	34	85	74
10:00-14:00	% MNB	-8	10	10	10	38	-93
	% MNE	15	22	100	35	38	93
14:00-18:00	% MNB	29	-24	200	-100	13	-100
	% MNE	29	24	200	100	13	100

Tabla 6.3 Desempeño del modelo SCAPE2 para amonio, nitrato y cloruro en PM_{2,5}, aplicando la ruta de delicuescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

que está en concordancia con trabajos previos de simulación (Pun y Seigneur, 2001; Kuhns *et al.*, 2003; San Martini *et al.*, 2005).

El total de los conjuntos contiene por lo general, los mismos niveles de sulfato. Sin embargo, algunos con gran cantidad de nitrato total ($20-30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fueron considerados por el modelo como pobres en sulfato, generando una falta de convergencia para el cálculo de sólidos. Para esos sistemas, fueron calculados CaSO_4 y K_2SO_4 en forma sólida, aún cuando existía in déficit de aniones, por lo que el balance de materia fue desajustado.

Para humedades relativas $> 65\%$, los crustales Ca^{2+} y K^{2+} compitieron por el sulfato con el amonio y lograron combinarse con él. De esta manera, el amonio remanente se combinó para dar lugar al NH_4NO_3 con lo que se formaron en estos conjuntos un mayor número de moles de NH_4NO_3 que de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4HSO_4 .

El CaSO_4 posee una humedad relativa de aproximadamente 97% y una constante del producto de solubilidad de $4.3 \times 10^{-5} \text{ M}^2$, haciéndola una especie muy insoluble. En la práctica esta sal se presenta en forma sólida a las humedades relativas de este estudio (siempre $< 97\%$), por lo que una cantidad de ella fue calculada en todos los conjuntos. Aunque el K_2SO_4 no tiene una constante de solubilidad tan pequeña ($1.6 \times 10^{-2} \text{ M}^3$), el algoritmo calculó la presencia de esta especie en todos los sistemas.

Durante la ruta de deliquesencia, el sistema puede llevar especies a la fase sólida cuando la humedad relativa está cerca del punto de deliquesencia. Cuando la humedad relativa estuvo entre $40-70\%$, el modelo calculó una cantidad de agua para el aerosol, formando especies en solución y/o en forma sólida. Para aquellos conjuntos de datos en los que la humedad relativa fue $< 38\%$ (tercer periodo y algunos del segundo) el modelo calculó $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de agua, llevando todas las especies a la fase sólida (partícula seca). A temperaturas y humedades relativas del tercer periodo, la formación de nitrato de amonio fue desfavorecida, además de que la cantidad de nitrato medida fue muy baja a esas condiciones.

Con respecto al cloruro, las predicciones presentaron errores muy altos, especialmente para la fase partícula. Durante el primer periodo, el modelo calcula la formación de NH_4Cl debido a que el sistema es rico en amonio y la humedad relativa lo favorece. Para el segundo y tercer periodos, la cantidad de amonio ya no es suficiente y puesto que el sodio está combinado preferentemente con el sulfato, el cloruro particulado es

subestimado. Los errores son especialmente altos para esta especie, considerando que la concentración en fase gas fue una suposición, el modelo distribuye la suma de las fases gas y partícula como lo haría el originalmente el sistema.

6.2.2. Ruta de Eflorescencia

Al aplicar el equilibrio eligiendo la ruta de eflorescencia, aquellos conjuntos de datos en donde la humedad relativa fue mayor o igual a 38% (todos los del primer periodo y algunos del segundo) el modelo presentó prácticamente los mismos niveles de error que en la ruta de deliquesencia. Esta similitud se espera cuando la humedad relativa está en regiones altas, pues el aerosol aún contiene agua y, por lo tanto, especies en solución. Si la humedad relativa del ambiente aún no está suficientemente cerca de la región RDH de la solución (humedad relativa de deliquesencia), la concentración de las especies en la fase acuosa serán muy similares en una u otra ruta. Si existe una formación parcial de sólidos, la cantidad total de materia particulada estará bien distribuida en las fases líquido-sólido, dando como resultado muy ligeros cambios en los errores de predicción por las dos diferentes rutas.

Para humedades relativas menores a 38%, el modelo no calculó agua en el aerosol, presentando errores de inestabilidad. Puesto que el principio de eflorescencia se basa en la sobresaturación de sales en el líquido (conservación de agua), los resultados de datos con $HR < 38\%$ fueron invalidados, e incluyeron todos los conjuntos del tercer periodo y algunos del segundo.

Todos los resultados remanentes fueron nuevamente estratificados por periodos, y sus errores se muestran en las Tablas 6.4 y 6.5. Se puede observar que el desempeño del modelo es prácticamente el mismo en la ruta de eflorescencia que en la de deliquesencia, a humedades relativas mayores o iguales a 38%.

Clegg y Brimblecombe (1995) notaron que para aplicaciones atmosféricas, los métodos de coeficientes de actividad del agua generalmente introducían errores en condiciones cercanas a la saturación y a la sobresaturación, pues hasta ese momento la actividad del agua para la mayoría de las especies no había sido estudiada a humedades

PM₁

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	-6	32	-69	49	-13	108
	% MNE	9	36	69	49	74	148
06:00-10:00	% MNB	-5	38	-80	55	-29	145
	% MNE	5	41	80	55	92	173
10:00-14:00	% MNB	-8	19	-42	33	23	21
	% MNE	18	24	42	33	32	88
14:00-18:00	% MNB	-	-	-	-	-	-
	% MNE	-	-	-	-	-	-

Tabla 6.4 Desempeño del modelo SCAPE2 para amonio, nitrato y cloruro en PM₁, aplicando la ruta de eflorescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced. En el tercer periodo se anularon los resultados debido a la falta de cálculo de agua.

PM_{2.5}

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	0	-2	-73	28	-40	48
	% MNE	8	23	73	28	57	65
06:00-10:00	% MNB	0	-6	-91	32	-58	58
	% MNE	5	30	91	32	81	70
10:00-14:00	% MNB	-1	8	-38	18	-4	29
	% MNE	13	9	38	18	10	55
14:00-18:00	% MNB	-	-	-	-	-	-
	% MNE	-	-	-	-	-	-

Tabla 6.5 Desempeño del modelo SCAPE2 para amonio, nitrato y cloruro en PM_{2.5}, aplicando la ruta de eflorescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced. En el tercer periodo se anularon los resultados debido a la falta de cálculo de agua.

relativas bajas ($< 40\%$). Dichas bases de datos fueron las que se utilizaron en este trabajo de simulación, razón por la cual se obtuvo esa inestabilidad numérica.

Además esta versión del modelo permite la saturación del aerosol a molalidades fuera del rango comúnmente observado (mayores a 100 molal), produciendo que la absorción de agua por el aerosol se desvíe a estas humedades relativas bajas.

6.3 Versión de SCAPE2 actualizada.

Los investigadores C. Fountoukis y A. Nenes, de Georgia Institute of Technology (GIT) en Georgia, Estados Unidos, utilizaron datos actualizados de actividad del agua (Ha y Chan, 1999; Kelly y Wexler, 2006; AIM model). que incluyen valores para NH_4HSO_4 con una humedad relativa de deliquesencia de 30%, y para $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con humedad relativa de deliquesencia de 24%, haciendo posible que la solución se siga saturando (y conservando agua), lo que asegura estabilidad numérica aún a bajas humedades relativas.

Con esta versión actualizada de SCAPE2 (de aquí en adelante SCAPE2*), se realizaron las simulaciones para nuestro sistema de estudio.

6.3.1 Ruta de Deliquesencia

Las Tablas 6.6 y 6.7 muestran los errores del desempeño de SCAPE2* para la ruta de deliquesencia. Los errores para el nitrato particulado (PM_1 y $\text{PM}_{2.5}$) en el tercer periodo disminuyeron del 100 al 80% con respecto a la versión anterior, pues aún para la ruta de deliquesencia, el cálculo de agua en el aerosol resultó importante en la predicción de especies en la fase acuosa, contribuyendo a la distribución en fase partícula. A excepción del tercer periodo, los errores de SCAPE2 y SCAPE2* estuvieron en los mismos intervalos, esto es, el error para el nitrato particulado en los primeros periodos estuvo dentro del 30-50%. Los errores para el amonio permanecieron dentro de un 30-50% para todos los periodos.

PM₁

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	-1	9	-21	13	-20	18
	% MNE	13	31	82	56	43	117
06:00-10:00	% MNB	-3	19	-95	58	-85	181
	% MNE	6	47	95	58	85	181
10:00-14:00	% MNB	-11	22	-43	35	27	-68
	% MNE	16	23	47	36	27	74
14:00-18:00	% MNB	18	-22	113	-82	7	-89
	% MNE	18	22	113	82	7	89

Tabla 6.6 Desempeño del modelo SCAPE2* para amonio, nitrato y cloruro en PM₁, aplicando la ruta de delicuescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

PM_{2,5}

Periodo de muestreo		amonio		nittrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	4	6	12	-5	-6	-24
	% MNE	15	24	105	44	49	79
06:00-10:00	% MNB	-3	31	-93	34	-85	72
	% MNE	5	33	93	34	85	72
10:00-14:00	% MNB	-4	6	0	11	35	-55
	% MNE	14	18	82	30	37	77
14:00-18:00	% MNB	27	-24	156	-78	23	-91
	% MNE	27	24	156	78	23	91

Tabla 6.7 Desempeño del modelo SCAPE2* para amonio, nitrato y cloruro en PM_{2,5}, aplicando la ruta de delicuescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

6.3.2 Ruta de Eflorescencia

Las Tablas 6.8 y 6.9 muestran los errores de SCAPE2* para la ruta de eflorescencia. El sistema calculó cierta cantidad de agua en la partícula para todos los conjuntos, dando lugar a la solución saturada que se espera cuando el sistema elige esta ruta de equilibrio, a diferencia de SCAPE2, por lo que la comparación de ambas rutas puede llevarse a cabo.

En estas simulaciones de SCAPE2*, la ruta de eflorescencia mostró una mejora del 20% para el nitrato particulado en el tercer periodo tanto para PM_1 como para $PM_{2.5}$, con respecto a la ruta de deliquesencia. La Figura 6.1 muestra las predicciones frente a las observaciones para nitrato y amonio particulados. Como se puede apreciar, las predicciones en ambas rutas son muy parecidas durante el primer y segundo periodos, y para el tercer periodo una ligera mejora se logra cuando se elige la ruta de eflorescencia.

Ansari y Pandis (2000), analizaron el efecto que tiene la composición química sobre las diferencias entre una y otra ruta de equilibrio. Cuando el ambiente es rico en amonio, éste se encuentra disponible para reaccionar con ácido nítrico gaseoso; aquí el sulfato tiene un efecto en la partición total del nitrato entre las fases gas y aerosol. El cociente molar sulfato/nitrato (SN), hace referencia a la cantidad de sulfato en el sistema con respecto al nitrato; los cocientes S/N encontrados para los conjuntos de datos simulados se muestran en la Tabla 6.10. La Figura 6.2 muestra las diferencias promedio entre las rutas deliquescente y eflorescente, en donde las concentraciones de nitrato en el aerosol son una función de la humedad relativa y del cociente SN. Una diferencia negativa indica una concentración mayor del nitrato particulado en la ruta de eflorescencia, y una positiva, una concentración mayor en la ruta de deliquesencia. Para humedades relativas del tercer periodo (23 – 35%), y cociente molar SN entre 1.6 y 3.4, las concentraciones de nitrato particulado para la ruta de eflorescencia se incrementan (desviación negativa) con respecto a la ruta de deliquesencia. En esos casos, el que exista sulfato adicional, favorece la formación de nitrato particulado en la solución acuosa y, por lo tanto, las concentraciones de la ruta eflorescente se incrementan, mientras que en la deliquescente permanecen constantes en este régimen de humedad relativa. El aumento de sulfato para la ruta deliquescente no tiene efecto sobre el nitrato particulado cuando las partículas son sólidas. A humedades relativas mayores, la diferencia permanece aproximadamente constante aunque el cociente SN se incremente.

PM₁

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	7	0	1	2	-21	35
	% MNE	15	31	83	51	40	106
06:00-10:00	% MNB	-3	18	-95	58	-81	175
	% MNE	6	46	95	58	81	175
10:00-14:00	% MNB	11	-5	42	-10	20	-31
	% MNE	22	24	74	37	23	63
14:00-18:00	% MNB	16	-20	78	-61	5	-68
	% MNE	16	20	78	61	5	68

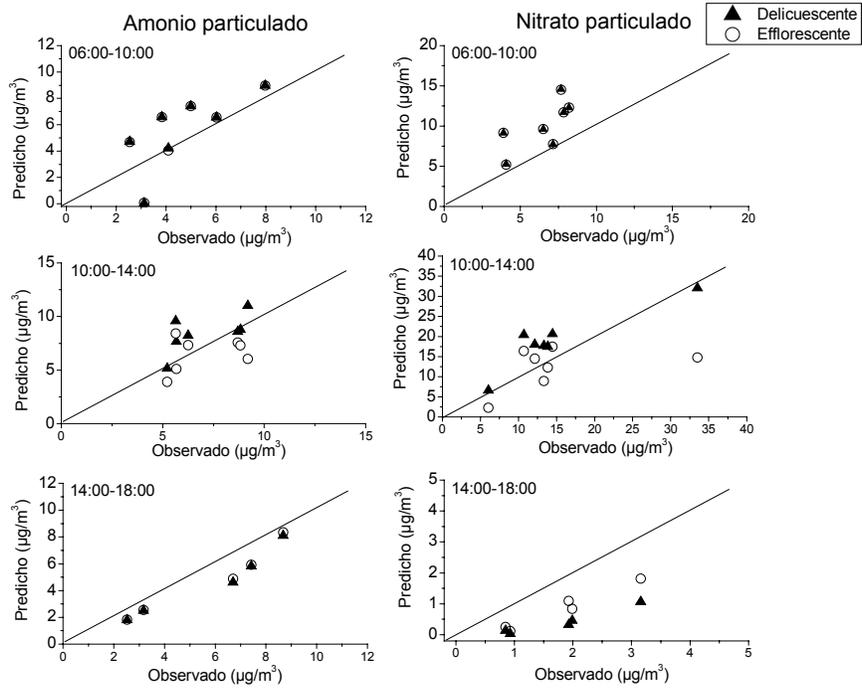
Tabla 6.8 Desempeño del modelo SCAPE2* para amonio, nitrato y cloruro en PM₁, aplicando la ruta de eflorescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

PM_{2.5}

Periodo de muestreo		amonio		nitrato		cloruro	
		gas	part.	gas	part.	gas	part.
General	% MNB	13	-5	36	-15	9	-18
	% MNE	18	23	101	42	49	73
06:00-10:00	% MNB	-3	21	-83	32	-30	53
	% MNE	4	24	83	32	92	75
10:00-14:00	% MNB	16	-15	73	-23	30	-32
	% MNE	24	23	103	38	34	65
14:00-18:00	% MNB	26	-22	119	-60	22	-82
	% MNE	26	22	119	60	22	82

Tabla 6.9 Desempeño del modelo SCAPE2* para amonio, nitrato y cloruro en PM_{2.5}, aplicando la ruta de eflorescencia, durante el periodo 17 de Febrero – 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

a) PM₁



b) PM_{2.5}

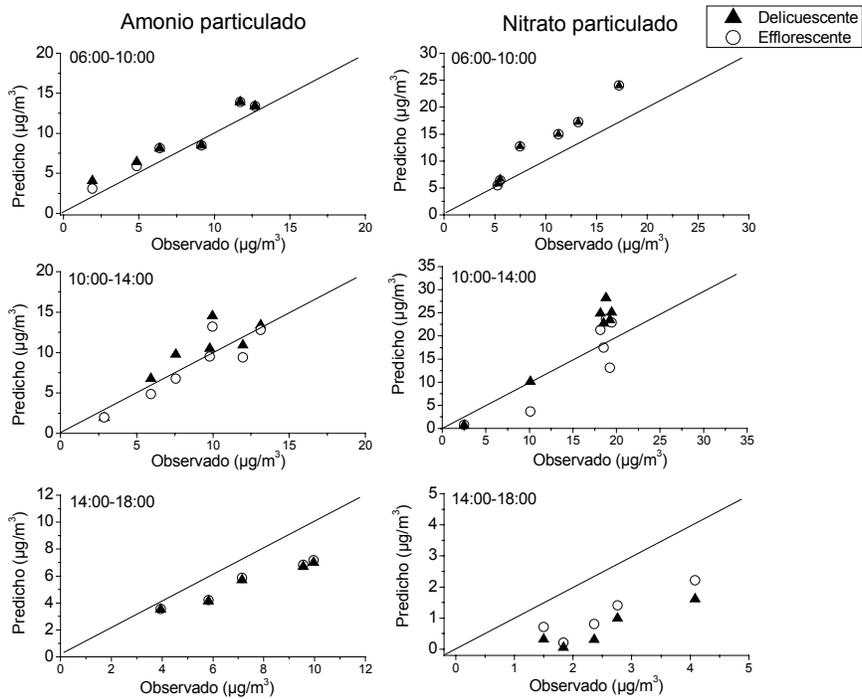


Figura 6.1 Predicciones de SCAPE2* versus observaciones de nitrato y amonio particulados para a) PM₁ y b) PM_{2.5}, aplicando ambas rutas de equilibrio (delicuescencia y eflorescencia).

Periodo	Cociente Molar Sulfato/Nitrato (SN)	
	PM ₁	PM _{2.5}
06:00-10:00	0.8	0.9
10:00-14:00	0.4	0.6
14:00-18:00	3.4	1.6

Tabla 6.10 Cociente Molar Sulfato/Nitrato (SN) observadas durante el periodo de simulaciones.

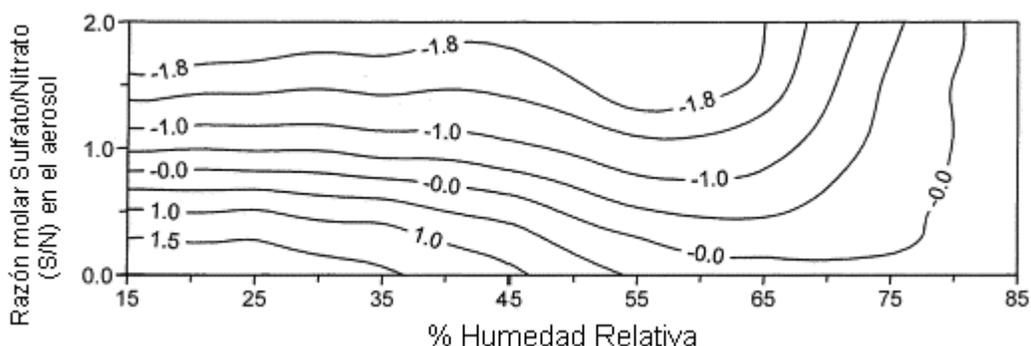


Figura 6.2 Regiones que muestran la diferencia promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de concentraciones de nitrato particulado en las rutas deliquescente y eflorescente como función de la humedad relativa y el cociente sulfato/nitrato (SN). Una desviación positiva indica una concentración de nitrato más alta en la ruta deliquescente, mientras que una negativa, mayor concentración de nitrato en la ruta eflorescente.

6.3.3 Elementos crustales

Se realizó la modelación de todos los conjuntos de datos omitiendo las concentraciones de elementos crustales (potasio, calcio y magnesio). Los resultados obtenidos fueron iguales a los obtenidos considerando su presencia, tanto para PM₁ como para PM_{2.5}. En este contexto es necesario remarcar que se está representando una escala urbana mediante un estudio puntual en tiempo y espacio, pero su representación en una escala regional podría tener resultados diferentes si se consideran estas concentraciones, especialmente en ciertas zonas de la Ciudad de México en hay predominancia de polvo, sea de forma regular o en contingencia.

6.4 Desempeño general de SCAPE2*

La modelación del amonio se basa en la formación de sulfato de amonio, la cual se ve termodinámicamente favorecida, debido a que la baja presión de vapor del sulfato desplaza el equilibrio hacia la fase aerosol. No se puede decir lo mismo para el nitrato de amonio, pues su constante de equilibrio depende fuertemente de la temperatura y humedad relativa, haciéndolo una especie muy sensible. En la Figura 6.3 se puede observar una pendiente considerable en el intervalo de temperatura (20 – 30° C) a una humedad relativa moderada (50%).

Es importante considerar las rutas de equilibrio delicuescencia y eflorescencia en la modelación bajo condiciones de la Ciudad de México, pues el error en el cálculo de la concentración de nitrato particulado mejoró en un 20% en los datos en donde la humedad relativa es muy baja (< 38%) y pudiera darse la ruta eflorescente. Sin embargo, es importante notar que algunos errores continúan siendo altos (60%) con respecto a la predicción del amonio.

Ansari y Pandis (2000) encontraron que a bajas concentraciones de nitrato particulado (< 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) las predicciones tanto en la ruta delicuescente como en la eflorescente muestran errores más altos que a mayores cantidades de nitrato. En la Tabla 6.11, se observa que las concentraciones de nitrato para PM_1 y $\text{PM}_{2.5}$ en el tercer periodo y PM_1 durante el primer periodo, son $\leq 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los errores que resultaron en esos conjuntos fueron los más altos. Esto podría ser un indicativo de volatilización del nitrato, considerando que la medición del ácido nítrico se realizó a través de la del nitrato particulado (medición indirecta), las incertidumbres comparten el mismo origen, siendo especialmente volátil a altas temperatura y bajas humedades relativas características del tercer periodo de muestreo.

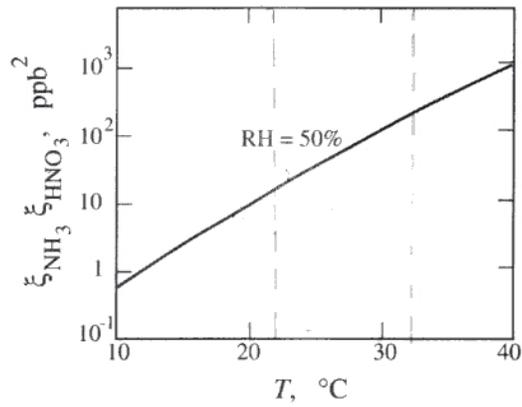


Figura 6.3 Constante de equilibrio de disociación del NH_4NO_3 como una función de la temperatura a Humedad Relativa de 50%

Nitrato particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
Periodo de muestreo	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$
06:00-10:00	3 - 8	5 - 17
10:00-14:00	6 - 20	2 - 33
14:00-18:00	1 - 3	1.5 - 4

Tabla 6.11 Concentraciones de nitrato particulado medidas durante el periodo 17 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, sitio Merced.

6.5 Bibliografía

- AIM model. <http://www.hpcl.uea.ac.uk/~e770/aim.html>
- Ansari A., Pandis S., 2000. The effect of metastable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and aerosol phases. *Atmospheric Environment* **34**, 157-168.
- Clegg, S.L., Brimblecombe P., 1995. A generalized multicomponent thermodynamic model applied to the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}$ - H_2SO_4 - H_2O system to high supersaturation and low relative humidity at 298.15 K. *Journal of Aerosol Science* **26**, 19-38.
- Ha, Z., Chan C.K., 1999. The water activities of MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , and their mixtures. *Aerosol Science and Technology* **31**, 154-169.
- Kelly J.Y., Wexler A.S., 2006. Water uptake by aerosol: Water activity in supersaturated potassium solutions and deliquescence as a function of temperature. *Atmospheric Environment* **40**, 4450-4468.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., Saxena, P., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{2+} , K^+ and Mg^{2+} . *Aerosol Science and Technology* **22**, 93-110.
- Kuhns H., Bohdan V., Chow J., Etyemezian V., Green., Herlocker D., Kohl S., McGown M., Ramsdell J., Stockwell W., Toole M., Watson J., 2003. The Treasure Valley secondary aerosol study I: measurements and equilibrium modeling of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmospheric Environment* **37**, 511-524.
- Lee, S., Ghim, Y. S., Kim, Y. P., and Kim, J. Y., 2006. Estimation of the seasonal variation of particulate nitrate and sensitivity to the emission changes in the greater Seoul area. *Atmospheric Environment* **40**, 3724-3736.
- Moya, M., Ansari, A.S., Pandis, S. N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* **35**, 1791-1804.
- Pun, B.K., Seigneur, C., 2001. Sensitivity of particulate matter nitrate formation to precursor emissions in the California San Joaquin Valley. *Environmental Science and Technology* **35**, 2979-2987.

San Martini, F.M., West J.J., de Foy, B., Molina L.T., Molina J.M., Sosa G., McRae G., 2005. Modeling inorganic aerosols and their response to changes in precursor concentration in Mexico City. *Journal of the Air and Waste Management Association* **55**, 803-815.

CAPÍTULO 7.

CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones

Los resultados de la modelación para el nitrato y amonio con el modelo SCAPE2, indican que la suposición de equilibrio termodinámico puede ser adecuada en la modelación de partículas atmosféricas bajo condiciones de la Ciudad de México,

El sistema de estudio SO_4^{2-} - NH_4^{+} - NO_3^- - Cl^- - Na^+ no mostró diferencias significativas cuando en su modelación se consideraron elementos crustales y cuando se omitieron, aunque esta representación puntual de la zona centro de la Ciudad de México podría cambiar eventualmente en una escala regional.

Durante el análisis de las estadísticas, se observó que la ruta de eflorescencia representa mejor el comportamiento de los aerosoles cuando la humedad relativa es menor a 40%. Esto indica que, para modelar las partículas atmosféricas en el Valle de México bajo el enfoque termodinámico, es necesario considerar que los aerosoles pueden presentarse como una solución multicomponente sobresaturada si la humedad relativa ambiental es baja.

Se encontraron errores en la modelación debidos a los datos experimentales obtenidos para nitrato. Debido a que la volatilización del nitrato se presenta de forma más marcada cuando la temperatura ambiental incrementa considerablemente (periodos vespertinos), la calidad de los resultados de la simulación para esos periodos también se vio afectada.

Los cálculos que el modelo realizó para PM_1 y $\text{PM}_{2.5}$ estuvieron en el mismo orden de concentración, produciendo errores con diferencias de aproximadamente 3% entre los dos tamaños, es decir, el modelo se desempeñó de la misma forma para ambos tamaños de partícula. Esto indica que las especies inorgánicas están concentradas en los tamaños más pequeños, por lo que es posible modelar bajo el enfoque termodinámico hasta el tamaño $2.5 \mu\text{m}$.

7.2 Sugerencias de Trabajo Futuro

Adecuar técnicas experimentales que midan de forma más eficiente el nitrato particulado y gaseoso, pues como ya se ha visto, los datos de entrada para la modelación necesitan ser de una calidad óptima.

Incorporar éste u otro modelo de equilibrio termodinámico para partículas en algún modelo de calidad del aire, partiendo de escalas medias (urbano-regional). Esto permitiría evaluar los niveles de materia particulada en el Valle de México con relación a las normas oficiales actuales y desarrollar un sistema de pronóstico que proporcione información oportuna.

La discusión de la comunidad científica sobre la necesidad de estudiar la relación entre composición química de las partículas y la morbilidad-mortalidad, especialmente en una ciudad tan contaminada como la Ciudad de México, teniendo como consecuencia el replanteamiento de las regulaciones que actualmente se basan en su concentración en masa y no en su composición. En este contexto, es importante dirigir dichos estudios hacia la fracción fina (PM_{1} y $PM_{2.5}$) y superfina ($PM_{0.1}$), pues las investigaciones más recientes muestran relación directa entre éstos tamaños y efectos adversos en la salud.

ANEXO I

DIFUSIÓN DE RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

CONGRESOS NACIONALES

VALIDACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES SOBRE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS DE LA CAMPAÑA MERCED 2003, CD. MÉXICO

Edith Matias¹, Mireya Moya², Michel Grutter²

¹Posgrado en Ciencias Químicas, ²Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México. e-mail: edith@atmosfera.unam.mx

Presentado en el XLI Congreso Mexicano de Química, Cd. de México (2006)

1. INTRODUCCIÓN/OBJETIVO

Las partículas atmosféricas tienen un papel importante en diversos procesos atmosféricos siendo quizás, uno de los más importantes, los efectos directos e indirectos que estas tienen en el balance energético del sistema tierra-atmósfera, y por tanto en lo que conocemos como cambio climático global. Dado que los efectos sobre este balance energético dependen enormemente de la composición química de las partículas, la modelación de aerosoles se ha convertido en una herramienta útil, cuando se pretende predecir concentraciones de partículas atmosféricas en un ambiente urbano regional-global. Para ello, es indispensable contar con bases de datos experimentales de alto nivel de calidad que minimicen errores durante el modelado. El objetivo del presente trabajo es validar datos de materia particulada obtenidos durante la Campaña Merced 2003 llevada a cabo en un sitio cercano al centro histórico de la Ciudad de México para su integración a modelos de aerosoles.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- **Suma de especies vs masa (PM_{10}):** Se eliminaron valores cuya desviación mínima normalizada individual (DMNI) fue mayor a +1.0. El 86 % de los datos fue consistente para PM_{10} , el 81% para $PM_{2.5}$ y el 75% para PM_{10} . Las sumas de las especies fueron en promedio 40% menores a las masas medidas en los tres grupos. La prueba de consistencia fue positiva.

2.- **Masa PM_{10} RAMA vs masa PM_{10} medida gravimétricamente:** Se compararon los resultados de masa particulada de tamaño $10 \mu m$ (PM_{10}) medidos por gravimetría de los filtros en la Campaña Merced 2003, con aquellos medidos simultáneamente por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del D.F. en el sitio antes mencionado, mediante un método semiautomático (TEOM). Ambas series mostraron una tendencia muy similar. Fueron eliminados datos con DMNI anormal, quedando el 92% de los datos originales. Las mediciones que se hicieron por pesada de filtros fueron en promedio 40% menores a las medidas con TEOM. Este resultado no era el esperado, dado que la temperatura de operación del TEOM, $35^{\circ}C$, permite que exista una mayor pérdida de masa por volatilización de especies químicas, mientras que el MOUDI opera a temperatura ambiental.

Una posible explicación a esto son los errores acumulados al sumar las 8 etapas que comprenden el impactor. Las pérdidas de material semivolátil durante el muestreo han sido reportadas previamente, por lo que la pérdida de masa originalmente pequeña (en una etapa), se acentúa a medida que se suman varias etapas para el cálculo gravimétrico final.

Una vez validados los datos de material particulado, se acoplaron con los datos en fase gas para obtener la partición gas-partícula en las especies semivolátiles amonio/nitrato. Esta distribución se comparó con la obtenida en la campaña IMADA AVER realizada en el mismo sitio en la Cd. de México durante Febrero-Marzo de 1997 (Moya et al., 2001). La comparación de resultados se muestra en la Tabla 1.

2. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

La Campaña Merced 2003 se llevó a cabo del 28 de Enero al 7 de Febrero de 2003. Partículas diferenciadas por tamaño (de 0.18 a $10 \mu m$) fueron colectadas en Impactores de Cascada de 8 etapas (MOUDI). La campaña se dividió en los siguientes periodos de muestreo: 1^o (06:00-09:00, LST), 2^o (09:00-12:00, LST), 3^o (12:00-15:00, LST) y 4^o (15:00-18:00, LST). Se analizaron los iones inorgánicos Cl^{-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , Na^{+} , NH_4^{+} , K^{+} y Ca^{2+} por HPLC y AA. En fase gaseosa se midieron los precursores inorgánicos HNO_2 , NH_3 y HCl por técnicas espectroscópicas (Grutter et al., 2003). Una descripción del sitio MER ($19.38^{\circ}N$, $99.12^{\circ}W$) se detalla en Moya et al., 2004.

3. VALIDACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Los resultados de masa y especies químicas obtenidos para cada etapa fueron sumados agrupando las etapas en cuatro tamaños principales: 1, 2, 3 y $10 \mu m$. Se contó con un total de 40 datos para cada tamaño de partícula. Se realizaron las pruebas de validación para cada grupo, de acuerdo a las técnicas de análisis de datos presentadas en la literatura (Chow et al., 1994). En este trabajo se reporta un nivel de validación II.

Especie	Fase gas %		Fase partícula %	
	Merced 2003	IMADA 1997	Merced 2003	IMADA 1997
Nitrato	74	39	26	61
Amonio	90	64	10	36

Tabla 1. Partición de nitrato y amonio para las campañas Merced 2003 e IMADA AVER 1997

Se observa que la fase partícula es significativamente menor en la Campaña Merced 2003. Esto apoya la hipótesis anteriormente mencionada sobre la pérdida de material semivolátil a través de las diversas etapas de muestreo del MOUDI.

5. CONCLUSIONES

Se probó la validez de una base de datos experimentales, mediante pruebas específicas referenciadas en la bibliografía. Esto posibilita la conformación de una base de datos confiable para iniciar el modelado de aerosoles con un arrastre menor de errores, y reconoce posibles fallas para futuros diseños experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a M.C. Torres, H. Fariña, R. Huitman y R. García por la colaboración en el análisis de iones. Esta investigación no hubiera sido posible sin el apoyo de PAPIT-USAM (SEMEX) a través de los proyectos E51179-03, U314694, E5107706, E. Matias agradece el apoyo de beca CONACYT. Se agradece a la RAMA-GEF por las facilidades para llevar a cabo el muestreo.

Referencias

- Chow, J.C., Pardo, E.H., Watson, J.G., Lu, S., Larson, E.K., 1996. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1997 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring and Assessment* 33, 69-86.
- Gruber, M., Flores, E., Sanchez, E., Rodriguez, L.G., 2003. Campaign FEM spectroscopy studies of the trace gases over Mexico City. *Atmospheric and Oceanic Technology* 20, 225-235.
- Moya, M., Azeiteiro, A.S., Fariña, H., 2001. Particling of nitrogen compounds between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35, 479-489.
- Moya, M., Grutter, M., Diaz, A., 2004. Diurnal variability of size differentiated nitrogen compounds and their gas-phase precursors during January and February of 2003 over downtown Mexico City. *Atmospheric Environment* 38, 3619-3631.

Prediciendo la Variabilidad Diurna de Partículas Inorgánicas y sus Precursores Gaseosos para Condiciones de la Ciudad de México (2003-2005)

¹Edith Matias, ²Mireya Moya[✉], ³Athanasios Nenes, ³Christos Fountoukis, ⁴Michel Grutter
¹Posgrado Ciencias Químicas, ²Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Cd. México, DF 04510, México. ✉mmoya@servidor.unam.mx
³Georgia Institute of Technology, 311 Ferst Drive, Atlanta, Georgia 30332-0340, E.U.A.

PRESENTADO EN EL VI SIMPOSIO DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA 2007, MÉXICO D.F.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han desarrollado diversos modelos de aerosoles que intentan simular el comportamiento de los mismos mediante los enfoques de transferencia de masa dinámica o de equilibrio termodinámico. La modelación termodinámica consume menor tiempo computacional que la dinámica, la cual representa una ventaja cuando se piensa en el acoplamiento de un módulo de partículas dentro de los modelos de calidad del aire. El estudio de la partición de especies semivolátiles entre las fases gas y partícula es de gran importancia para desarrollar estrategias de control efectivas. Moya y colaboradores (2001) estudiaron la partición de especies inorgánicas semivolátiles en $PM_{2.5}$ aplicando diversos modelos de equilibrio termodinámico sobre mediciones realizadas en la Ciudad de México en la campaña IMADA-AVER en 1997 (Edgerton et al., 1999), en donde se observó que la duración de los periodos de muestreo experimental podían afectar los resultados de las simulaciones. En el presente trabajo se evalúa el modelo de equilibrio para aerosoles SCAPE2 utilizando datos de campañas experimentales llevadas a cabo en el Centro Histórico de la Ciudad de México en 2003 y 2005.

2. FORMULACIÓN DEL MODELO

El modelo de equilibrio termodinámico SCAPE2 (Kim et al., 1993 a,b; Kim and Seinfeld, 1995) aplica ecuaciones de conservación de masa, electroneutralidad y equilibrio químico para calcular la partición de las fases gas y partícula del sistema inorgánico nitrato-sulfato-amonio, cuando están presentes cloruro, sodio y cristales como calcio, nitrato y magnesio. El modelo consigue llegar al estado de equilibrio mediante dos posibles rutas a elegir: la ruta de eflorescencia (para llegar al equilibrio metastable) y la ruta de deliquescencia (para el equilibrio estable). Las especies cristalinas forman parte importante en la composición de los aerosoles en la Ciudad de México (Chow et al., 2002) y tienen un potencial efecto en la partición de especies semivolátiles. Si por ello que SCAPE2 fue el modelo de elección.

3. CAMPAÑAS EXPERIMENTALES

Los datos de entrada necesarios para la modelación, se obtuvieron a través de las campañas experimentales llevadas a cabo en el sitio Maracá, en Febrero-Marzo de 2003 y 2005. Los muestreos experimentales, técnicas analíticas utilizadas y validación de datos se resumen en la figura 1.



Figura 1. Campaña de muestreo durante 2003 y 2005 en el sitio Maracá.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS SIMULACIONES

Campaña 2003

Se obtuvieron errores inaceptables en el cálculo de las concentraciones de nitrato y amonio. Los incómodos en la medición de NO_3^- por FIP al estar como la pérdida de material semivolátil en las partículas afectaron la predicción de las especies.

Campaña 2005

El modelo SCAPE2 se aplicó a treinta y ocho casos correspondientes al periodo de muestreo del 17 al 23 de Febrero del 2005. Se utilizaron las dos rutas de equilibrio (deliquescencia y eflorescencia).

A. Ruta de deliquescencia - equilibrio estable

Las Tablas 1 y 2 muestran el desempeño de SCAPE2 para PM_2 y PM_{10} estratificado por periodos. El amonio particulado fue predicho con un error de 20-50% durante todos los periodos para PM_2 y PM_{10} . Para el nitrato particulado estuvo dentro del 35 - 60% cuando la Humedad Relativa (HR) fue mayor a 38% (primer y segundo periodos). En el tercer periodo, caracterizado por HR menores a 38%, el modelo mostró dificultad para predecir nitrato en el aerosol y llevó el nitrato total hacia la fase gas, dando como resultado un error del 100% para ambos tamaños (sub-estimación total en la fase partícula).

Cuando la humedad relativa estuvo entre 40-70%, el modelo siempre calculó una cantidad de agua en el aerosol. Para aquellos casos en los que la HR fue < 38% (tercer periodo y algunos del segundo) el modelo calculó 0.0 $\mu g/m^3$ de agua, llevando todas las especies a la fase sólida (partícula seca). En la figura 1 se muestran las predicciones versus observaciones obtenidas para $PM_{2.5}$.

El gas amonio tuvo errores de predicción del 20-50% mientras que para el ácido nítrico fueron mayores a 50%.

B. Ruta de eflorescencia - Equilibrio metastable

Para los datos con HR mayor o igual a 38% (primer y segundo periodo) el modelo presentó errores en los mismos rangos que la ruta de deliquescencia. Esta similitud se espera cuando la humedad relativa está en regiones altas, pues el aerosol contiene agua suficiente y por lo tanto también especies en solución. Si existe una formación partícula de sólidos, la cantidad total de materia particulada estará bien distribuida en las fases líquido-sólido, dando como resultado muy ligeros cambios en los errores de predicción por las dos diferentes rutas.

Para humedades relativas menores a 38% (tercer periodo), el modelo fue incapaz de calcular agua en el aerosol, presentando errores de inestabilidad numérica. El método de coeficiente de actividad del agua introduce errores en condiciones cercanas a la saturación y a la super saturación debido a que no existen datos experimentales completos sobre actividad del agua para $(NH_4)_2SO_4$ y $(NH_4)H_2PO_4$ a HR bajas (< 40%).

Periodo	HR (%)	Amo ⁺ (pred/obs)	NO ₃ ⁻ (pred/obs)
1	38-70	1.2	0.8
2	38-70	1.5	1.1
3	<38	1.0	1.0

Tabla 1. Errores en la predicción de nitrato y amonio para PM_2 .

Periodo	HR (%)	Amo ⁺ (pred/obs)	NO ₃ ⁻ (pred/obs)
1	38-70	1.3	0.9
2	38-70	1.4	1.0
3	<38	1.0	1.0

Tabla 2. Errores en la predicción de nitrato y amonio para PM_{10} .

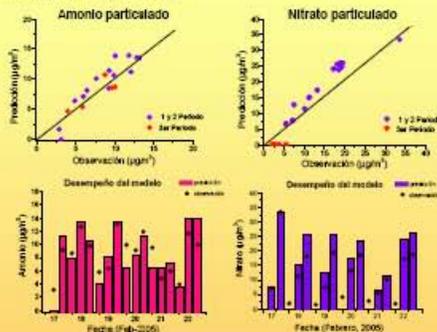


Figura 1. Predicción/observación de amonio y nitrato particulados para $PM_{2.5}$. Los resultados para PM_{10} , estuvieron en el mismo rango.

5. CONCLUSIONES

La predicción de amonio en sus fases gas y partícula tuvo menos errores que las del nitrato. El tiempo de resolución en las mediciones mostró que el modelo tiene dificultades específicamente cuando la Humedad Relativa es menor a 40% (tercer periodo de muestreo), que son condiciones ambientales características de la Cd. de México. Por su alto grado de volatilización, tanto el nitrato como el ácido nítrico implican incertidumbres considerables en mediciones basadas en filtros, lo que puede afectar los resultados de la simulación.

Chow, J.C., et al., 2002. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Sci. Tot. Env.* 287, 177-201.
 Edgerton, S.A., et al., 1999. Particulate air pollution in Mexico City: A collaborative research project. *JARMA*, 49, 1221-1226.
 Kim, T.F., et al., 1993a. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology*, 14, 123-140.
 Kim, T.F., et al., 1993b. Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology*, 14, 147-160.
 Kim, T.F., et al., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements: Ca²⁺, H⁺ and Mg²⁺. *Aerosol Science and Technology*, 22, 320-330.
 Moya, M., et al., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phase during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City. *Atm. Env.* 35, 1793-1804.
 Moya Moya agradece a los proyectos PAPI-UNAM 01-7903, 01-7-ANM, 01-072004 y Conacyt 51760. E. Matias fue apoyada por una beca CONACYT. Investigaciones del IMPA-UNAM por las facilidades para hacer sus cálculos en servidores. Los autores de estas fichas agradecen al Laboratorio de Neoclimática Atmosférica OCA-UNAM por H. Padilla, M.C. Torres, E. Beltrán y B. González. D. Reyes también proporcionó el soporte computacional.

CONFERENCIAS INTERNACIONALES

Diurnal Chemical Characterization of Aerosols at Downtown Mexico City During the Cold Dry Seasons of 2003 and 2005. Part I. Data Validation

¹Michel Grutter, ¹Mireya Moya[✉], ²Edith Matias, ¹Armando Báez

¹Centro de Ciencias de la Atmosfera, ²Posgrado Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Mexico City, DF 04510, México. ✉mmoya@servidor.unam.mx



PRESENTED AT THE 2006 AGU FALL MEETING

1. INTRODUCTION

The air quality in the Valley of Mexico has worsened in last decades due to high levels of particulated matter (PM) and ozone exceeding the Mexican 24-h standards several days or year (Edgerton et al., 1999; Moya 2006). Aerosols play an important role in many areas including human health effects, visibility reduction and radiative budget (IPCC Report, 2001). Particulated matter with aerodynamic diameters less than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) has been associated with excess of mortality (Dockery et al., 1993); therefore, one of the most important issues for atmospheric pollution management is human health. In this work, chemical characterization of fine collected particles during 2003 and 2005 at downtown Mexico City are presented and their acidic/basic characteristics are examined. Gas-phase precursors were also measured to get the approached partitioning of semivolatile compounds. Two different analytical methods to measure HNO_3 were recorded and compared during this study.

2. SITE AND SAMPLING DESCRIPTION

Measurements were done in downtown Mexico City, in a site next to the atmospheric monitoring station Merced run by the City Government (19.38°N, 99.12°W, Fig. 1.) Site-differentiated atmospheric particles and gas precursors measurements made in 2003 field campaign are described in Moya et al., 2004.

Several measurement systems were set during February-2005 field campaign (Fig. 2). Particulate matter in sizes ranges of 1 and 2.5 μm (URG cyclone) were collected over 4-h diurnal periods. An additional anion-donor - PM_{10} filter pack was installed to provide nitric acid concentrations by applying Denuder Difference Method (DDM). Inorganic ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ analyses are fully described in Moya et al., 2004. HCl , NH_3 and HNO_3 gas phase precursors were obtained using an open path Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer, which performance is detailed in Grutter et al., 2003.

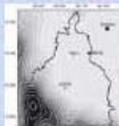


Fig. 1. Downtown Mexico City Merced site (MER)



Fig. 2. Measurement system assembly at Merced site (2005)

3. DATA VALIDATION

2003: Size differentiated particles data were worked in groups enclosed in four main sizes: 1, 2, 3 and 10 μm and were tested by a) sum of species versus mass and b) mass concentration from two different methods; TEOM versus filter based weighting. Semivolatile material was lost through weighting errors (9-stage PM_{10} collection).

2005: Bulk particles data were validated Level I, Level II comparisons were made for: a) PM_{10} to $\text{PM}_{2.5}$ ratio for mass, b) sum of chemical species versus measured mass (Figure 3), c) Ammonia/total sulfate ratio (Figure 4). Outliers were identified and removed remaining 91% of PM_{10} data and 85% of $\text{PM}_{2.5}$ data.

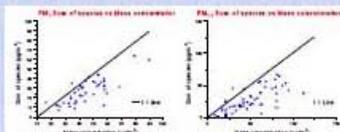


Fig. 3. Sum of chemical species versus measured mass concentration during February 2005, at Merced site

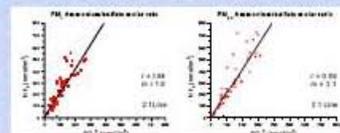


Fig. 4. Ammonia/sulfate molar ratio

Ammonia uncertainties for FTIR measurements were between 15% and 20%, whereas for nitric acid determination is around 40%. The higher uncertainty in the HNO_3 measurement relative to that for NH_3 is due to the small HNO_3 fingerprint and the strong water interference in the spectral window. Only from the period February 17-23 validated HNO_3 concentrations were achieved.

4. RESULTS

A. Mass concentration. Mass concentrations were analyzed for 2005 Merced Campaign stratifying data by periods. The highest values occurred during the 2nd period (10:00-14:00 LST) in agreement with gas-particle conversion processes. $\text{PM}_{2.5}$ measurements indicated the recent (2005) 24-h Mexican standard of 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was exceeded four times.

B. Chemical composition. Distribution of species are observed in Fig. 5. Sulfate, nitrate and ammonium were dominant species through higher concentrations of NaCl were observed during the 2003 field campaign. Concentration of this species was explained in terms of the potential influence of the nearby dry salt-lake of Texcoco (Moya et al., 2004; Janclevich et al., 2000).

C. Electro-neutrality Balance. Slopes of 6.8 and 1.03 were obtained for PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ respectively, indicating neutrality in particles. The significant presence of gas-phase NH_3 (> 40 ppb, Fig. 6.) observed consistently during the morning sampling periods in the Valley of Mexico was of importance in providing enough NH_4^+ to neutralize observed sulfate concentrations.

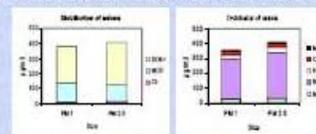


Figure 5. Distribution of species during the 2005 field campaign.

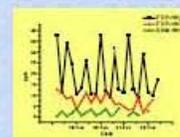


Fig. 6. 4-h averages NH_3 and HNO_3 (FTIR and DDM) in ppb during and 2005 field campaign

Calculated partitioning indicated that FTIR- HNO_3 measurements were high regarding denuded HNO_3 concentrations. By applying an equilibrium model, validation of this data should be further analyzed before predict the partitioning.

5. CONCLUSIONS

Chemical characterization of inorganic aerosol particles and gas-phase precursors collected during the cold dry seasons at a site near downtown Mexico City provided information regarding the composition of inorganics and partition of semivolatile species between the gas and particulate phases.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge to H. Paillet, M.C. Torres, R. Belmont and R. Goparano for the chemical analysis of inorganic ions and to RAMA-GOP for providing logistic help. M. Moya was supported by the PAPIIT-UNAM grants IN117945, 32161604 and IN107506. M. Grutter is grateful for the financial support of CONACYT through project 333520. T. E. Matias was supported by CONACYT grant.

REFERENCES

- Dockery, D.W., Pope, X., Xu, J.D., Spengler, J.H., Ware, M.E., Fay, R.G. and Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* 329, pp. 1753-1759.
- Edgerton SA, et al. Particulate air pollution in Mexico City. *J Air Waste Manage Assoc* 1999; 49:1221-1229.
- Grutter, M., Rivas, E., Soakoff, R., Ruiz-Suarez, L.G., 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City. *Atmospheric and Oceanic Technol* 15, 232-236.
- Janclevich A, Fuentes, V., Manrique, E. and Jara, S., 2000. Simulated urban climate response to historical land use modification in the basin of Mexico. *Climate Change* 44, pp. 515-536.
- Moya, M. et al., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-MER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35, 1791-1804.
- Moya, M. et al., 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosol and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment* 38, 5431-5441.

Diurnal Chemical Characterization of Aerosols at Downtown Mexico City During the Cold Dry Seasons of 2003 and 2005. Part II. Modeling

¹Edith Matias, ²Mireya Moya[✉], ³Michel Grutter

¹Posgrado Ciencias Químicas, ²Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Cd. México, DF 04510, México. ✉mmoya@servidor.unam.mx



PRESENTED AT THE 2006 AGU FALL MEETING

1. OVERVIEW/GOALS

2. Understanding the partitioning behavior of semivolatile species between the gas and aerosol phases is needed to developing effective control strategies. Several atmospheric models have been developed and applied to quantify the pollutants in the United States and Europe mainly. One of the most critical constraints to model fine PM is due to the lack of quality data. Moya et al. (2001) studied $PM_{2.5}$ behavior in applying equilibrium aerosol models based on 1997 Mexico City ambient measurements (Edgerton et al., 1999), one of the issues discussed in this work was related to the long duration of the sampling periods. The primary goal of this study is to use data available from 2003 and 2005 field campaigns carried out in downtown Mexico City (Part I of this work) to evaluate the SCAPE2 model performance, the issue of short resolved time in sampling periods are pursued in these studies.

2. MODEL FORMULATION

Particulate ammonium nitrate, ammonium sulfate and ammonium bisulfate result from gas-particle conversion processes. SCAPE2 model applies equations of conservation of mass, electroneutrality and chemical equilibrium to calculate the aerosol and gas fraction of sodium, nitrate, sulfate, ammonium, chloride and crustal species. (Kim et al., 1993 a,b; Kim and Seinfeld, 1995). The latter were proved to be a key feature in aerosols behavior in Mexico City (Moya et al., 2004). By this reason SCAPE2 was selected as the PM model.

3. RESULTS AND DISCUSSION

I. 2003 Field Campaign

By applying SCAPE2 model, very high errors were achieved. Calculated partitioning of 2003 nitrate and ammonium data proved there were losses of semivolatile material and very high levels of HNO_3 disproportionately affecting the predicted partitioning in simulated nitrate.

II. 2005 Field Campaign

Thirty-eight cases, corresponding to the sampling period of February 17-23, 2005 were analyzed to evaluate SCAPE2 performance. Simulations were performed for PM_1 and $PM_{2.5}$ size ranges. The first and main evaluation considering denuded HNO_3 concentrations was made. Table 1 shows the SCAPE2 performance, assuming deliquescence branch. Overall particulate nitrate and ammonium were overpredicted. During the third period (14:00-18:00 LST) both ammonia and nitrate are underpredicted and errors slightly increase. Due to ammonia neutralize sulfate and even exceeds it, is allowed to form ammonium nitrate. During the third periods (14:00-18:00) a significant nitrate (but not ammonium) decrease is observed; since ammonia is scavenged by sulfate, and particulate nitrate is drive into the gas phase.

	PM1		PM2.5	
	% AMB	% MFB	% AMB	% MFB
Ammonia	0.03-0.08	0	0	0
	0.03-0.14	0	0	0
	0.03-0.08	-0.1	0	0
Nitrate	0.03-0.08	0	0	0
	0.03-0.14	0	0	0
	0.03-0.08	-0.08	0	0

Table 1. SCAPE2 performance -deliquescence branch for 4-h PM_1 and $PM_{2.5}$ measurements at Merced site, during Feb 17-23, 2005

By applying efflorescence branch, errors are increased (Table 2). Here, both nitrate and ammonium are overpredicted in all periods; since ions are forced to stay in particulate phase (liquid).

	PM1		PM2.5	
	% AMB	% MFB	% AMB	% MFB
Ammonia	0.03-0.08	0	0	0
	0.03-0.14	0	0	0
	0.03-0.08	0	0	0
Nitrate	0.03-0.08	0	0	0
	0.03-0.14	0	0	0
	0.03-0.08	0	0	0

Table 2. SCAPE2 performance -efflorescence branch for 4-h PM_1 and $PM_{2.5}$ measurements at Merced site, during Feb 17-23, 2005

Figure 1 shows predicted particulate nitrate and ammonium versus measurements for every $PM_{2.5}$ sampling period at Merced site. Although not shown PM_1 behavior is very close).

Additional performance evaluation using FTIR HNO_3 measurements was made. By using these data, model performance did not improve due to large uncertainties in HNO_3 measurements (Part I of this work).

In this work, performance model is improved from that published previously (Moya et al., 2001) due to a better quality of data (i.e. shorter periods of time and HNO_3 measurements with less uncertainties) which results in a better approach Mexico City ambient data and concentrations.

4. CONCLUSIONS

By applying SCAPE2 equilibrium model, $PM_{2.5}$ and PM_1 nitrate and ammonium were predicted within 50-70% during the morning sampling periods. For afternoon sampling periods (14:00-18:00 LST) higher errors in predicting aerosol concentrations were obtained. 2005 field campaign ambient parameters and concentrations were better approached than previous data base published for this megacity resulting in a better improvement of model performance.

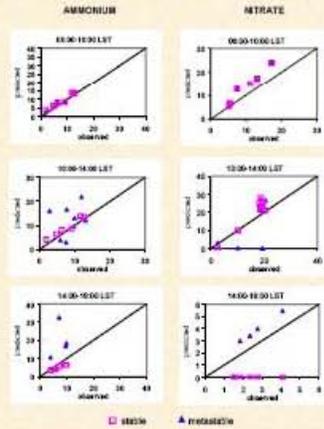


Figure 1. Predicted and measured ammonium and nitrate at Merced site for February 17 - 23, 2005 (retrievable and metastable cases).

ACKNOWLEDGMENTS

Authors are grateful to T. Padilla, M.C. Torres, R. Ramirez and R. Gaspariano for their collaboration in the analysis for inorganic ions, to RAMA-GDF for providing facilities at monitoring network site and to D. Flores Roman for computational assistance. M. Moya was supported by the FAPEIT-UNAM grants IN1790, IN18004 and IN10785. M. Grutter is grateful for the financial support of CONACYT through project 33525-1. E. Matias was supported by CONACYT grant.

REFERENCES

- Edgerton SA, et al. Particulate air pollution in Mexico City. J Air Waste Manage Assoc 1991; 41:221-222.
- Moya M, et al. 2005. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City. Atmospheric Environment 39, 1791-1804.
- Moya M, et al. 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosol and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. Atmospheric Environment 38, 565-590.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1993a. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. Atmosol Science and Technology 10, pp. 137-181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1993b. Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficients calculation methods. Atmosol Science and Technology 10, pp. 182-195.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺ and Mg²⁺. Atmosol Science and Technology 22, pp. 95-110.