



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN NMHC/NO_x EN
DÍAS HÁBILES Y NO HÁBILES COMO
INDICADOR DE LA QUÍMICA ASOCIADA A LA
FORMACIÓN DE OZONO EN LA CIUDAD DE
MÉXICO

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MITCHEL DEHESA CASTILLEJOS



MÉXICO, D.F.

2010



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Dr. Victor Manuel Luna Pabello

VOCAL: Profesor: Dr. Alfonso Durán Moreno

SECRETARIO: Profesor: Dr. Ricardo Torres Jardón

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. José Agustín García Reynoso

2° SUPLENTE: Profesor: Q. Carlos Cosío Castañeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ricardo Torres Jardón

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. José Agustín García Reynoso

SUSTENTANTE:

Mitchel Dehesa Castillejos

A G R A D E C I M I E N T O S

A **Dios**, por darme la fuerza para alcanzar este objetivo y brindarme la oportunidad de experimentar un nuevo comienzo.

A mi madre **Xóchitl**, porque las palabras jamás bastarán para darle el reconocimiento que merece su esfuerzo, cariño y dedicación en todas las misiones que ha tenido encomendadas y haberme dejado la herencia más valiosa: la educación y los valores éticos.

A mi hermano **Erick**, por su apoyo, consejos, paciencia y enseñanzas que me han transmitido a lo largo de la vida y por fungir como guía en este sendero de la vida.

A mi padre **Abraham (†)**, mi hermano **José de Jesús (†)** y mis abuelitos **Tita (†)**, **Tina (†)** y **Manuel (†)**, y a mis tíos, primos y demás familia, quienes me acompañan siempre en mi mente y corazón.

A mi novia **Mariza**, por lo que significa para mí y ser fuente de inspiración, risas, amor y alegría, así como del apoyo incondicional que, junto con su familia, me ha brindado durante el tiempo que llevamos juntos.

A mi asesor **Dr. Ricardo Torres Jardón** por sus enseñanzas, su paciencia y apoyo en la realización de todo mi trabajo de culminación de estudios profesionales.

A la **Facultad de Química** y a mi **Universidad**, por recibirme generosa y dotarme de herramientas para la vida profesional

A mi tutora de toda la carrera, la profesora **Adela Castillejos Salazar**, por su devoción a la enseñanza y por todo su apoyo durante mi carrera, haciendo con sus consejos mucho más llevadero el paso por la Facultad de Química, además, por la oportunidad que me ha brindado de trabajar a su lado siendo parte de sus cursos en la formación de futuros profesionistas de la Química.

A **TODOS mis maestros**, quienes han sido partícipes de mi formación y en especial a los que, además de enseñanzas académicas, me han dejado en claro que mediante con el simple seguimiento de buenos valores, logramos el mejor método de enseñanza-aprendizaje.

A **TODOS mis amigos**, en especial a **Yazmín, Cecy, Iván, Gaby, Rodolfo, Félix, Karina, Gopar, Xanat, Lalo, Noé** y **Kike**, por su desinteresada amistad, y siempre agradable compañía.

Al **Ing. José Adán Ávalos Solórzano**, gran profesionista con la visión empresarial aplicada a la Ingeniería Química, a los Jefes de Área, Ingenieros de Línea y a todo el personal de la Terminal de Almacenamiento y Reparto, Salina Cruz, Oax. (Petróleos Mexicanos, PEMEX), todos ellos testigos de mi desarrollo durante toda la carrera y siempre con los ánimos hacia mi persona, ha sido en verdad un gran placer aprender tanto de ustedes y seguir haciéndolo, así como trabajar a su lado.

Y a **TODOS mis demás conocidos**, por el simple hecho de haber tocado mi existencia, **GRACIAS**.

- Mitchel

Esta tesis se llevó a cabo con apoyo de los proyectos:

CONACYT clave 52201: "Evaluación de las correlaciones entre O_3 y NO_y y su implicación como indicadores fotoquímicos en la evaluación de control de ozono en la Ciudad de México".

CONACYT clave 23801: "Calidad del Aire en la Corona regional de ciudades del Centro de México: Climatología, química de especies oxidantes, ácidos y sus precursores".

Í N D I C E

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	9
2.1 Objetivo general	9
2.2 Objetivos particulares	9
3. MARCO TEÓRICO	10
3.1 Mecanismo de formación de ozono	10
3.2 Sensibilidad química a la formación de ozono	16
3.2.1 Relación COVs/NOx	20
3.3 Efecto de ozono en fin de semana	25
4. METODOLOGÍA	35
4.1 Medición de contaminantes	35
4.1.1 Analizador de ozono (O ₃)	37
4.1.2 Analizador de óxidos de nitrógeno (NO, NO ₂ y NOx)	38
4.1.3 Analizador de monóxido de carbono (CO)	41
4.1.4 Analizador de hidrocarburos (CH ₄ y NMHC)	43
4.1.5 Calibrador API Modelo 702	45
4.2 Análisis estadístico	46
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
5.1 Campañas de monitoreo	50
5.2 Series de tiempo para ozono	54
5.3 Rosa de vientos de contaminantes para ozono	58
5.4 Variaciones horarias de concentraciones	60

5.5 Variación de concentraciones por periodos de interés y por tipo de día	63
5.6 Variación de la relación NMHC/NOx	67
5.7 Implicación de la relación NMHC/NOx en el efecto fin de semana	76
6. CONCLUSIONES	85
7. REFERENCIAS	87
8. ANEXO I	93

Í N D I C E D E T A B L A S

Número	Nombre	Página
1	Parámetros del análisis exploratorio estadístico aplicados al análisis de datos de las campañas de monitoreo.	46
2	Porcentaje de completitud en la captura y validación de registros de los parámetros: temperatura, humedad relativa, presión atmosférica, O ₃ , NO _x , CO, y NMHC en las dos campañas de monitoreo.	51
3	Promedios de estimaciones de NMHC y de mediciones de NO _x entre las 6 - 9 a.m. y de la relación NMHC/NO _x en el periodo febrero 22 y abril 11 de 2010 para varios sitios de la ZMVM en días hábiles e inhábiles.	73
4	Promedios ponderados del coeficiente de reacción k _{OH} para familias genéricas de COVs para datos de Velasco et al. (2007).	78
5	Promedios ponderados del coeficiente de reacción k _{OH} para cada uno de los sitios con mediciones de COVs en el periodo 6-9 a.m. de acuerdo a Velasco et al. (2007) y valores de su interpolación en sitios de interés.	79
6	Coeficiente Θ entre las 6 - 9 a.m. por tipo de día de la semana para sitios de interés en la ZMVM.	80

Í N D I C E D E F I G U R A S

Número	Descripción	Página
1	Frecuencia anual de días y de horas con concentraciones por arriba del valor límite de una hora (0.110 ppm). Fuente RAMA.	2
2	Resumen esquemático de la formación de ozono. Figura adaptada de Jeanneret (1999).	16
3	Diagrama de isopletras EKMA para la simulación de la concentración de ozono máxima esperada de acuerdo a las concentraciones iniciales de NOx y COV típicas de zonas urbanas entre las 6 y las 9 a.m. Adaptada de Torres-Jardon 2004.	19
4	Variaciones diurnas promedio de O ₃ , NO, NO ₂ y CO en Azusa, California durante días de semana o hábiles (DS) y fines de semana o inhábiles (FS) en 1995.	27
5	Perfil de la concentración de ozono observada tras inyectar emisiones "frescas" de NOx poco antes del mediodía en un experimento de cámara de "smog" bajo condiciones de una relación COV/NOx muy grande. Adaptada de Hess et. al., (1992) por Larsen (2003).	30
6	Esquema general del arreglo de instrumentos y sistemas de apoyo de unidad móvil de monitoreo de la Sección Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.	35
7	Localización de unidad móvil de la Sección Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, al suroeste de la ZMVM.	36
8	Esquema del principio de operación del equipo API Modelo 400. Tomado del sitio web del SIMAT.	38
9	Esquema del principio de operación del equipo TEI M-48C.	41
10	Esquema general de la posición de la válvula de 8 puertos en los dos ciclos de operación típicos del analizador de NMHC TEI modelo 55C.	44

Número	Descripción	Página
11	Esquema de operación del calibrador API modelo 702.	45
12	Esquema de un gráfico "boxplot" y el significado típico de sus marcas.	48
13	Gráficas de caja para datos en promedios horarios de ozono, NO _x , NO, NO ₂ , NMHC y CO para las dos campañas de medición en 2009 y 2010.	53
14	Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la primera etapa de la campaña de monitoreo (26 de octubre al 15 de noviembre del 2009).	55
15	Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (22 de febrero al 14 de marzo de 2010).	56
16	Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (15 de marzo al 4 de abril de 2010).	57
17	Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (5 al 11 de abril de 2010).	58
18	Rosas de vientos de contaminantes para concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (5 al 11 de abril de 2010) acoplados a datos de dirección de viento de la estación Santa Úrsula de la RAMA.	59
19	Patrón de concentraciones horarias promedio de ozono, NO ₂ y NO con CO y NMHC para datos registrados en días hábiles (H) e inhábiles (IH) durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo en Ciudad Universitaria.	61
20	Gráficas de caja para registros de cada 5 minutos de ozono con unidad móvil en Ciudad Universitaria por día de la semana para la campaña de 2010.	64
21	Gráficas de caja para registros de cada 5 minutos de NO _x , y NMHC por día de la semana con unidad móvil en Ciudad Universitaria para la campaña de 2010.	65

Número	Descripción	Página
22	Comparación del porcentaje de cambio de las medianas de los registros de 5 minutos para ozono vespertino (12:00 a 17:00 hrs), NO, NO ₂ , NO _x , NMHC y la relación NMHC/NO _x matutinos (06:00 a 09:00 hrs) en Ciudad Universitaria, y de promedios horarios matutinos para CO interpolados de datos de las estaciones Pedregal y Santa Úrsula Gráficas (06:00 a 09:00 hrs) para la campaña de 2010.	67
23	Gráficas de caja para la relación NMHC/NO _x para el periodo 6 a 9 hrs con registros de promedios de 5 minutos realizados con la unidad móvil en Ciudad Universitaria durante la campaña de 2010.	69
24	Gráficas de correlación entre promedios de valores medidos de NO _x y promedios de estimados de NMHC (medidos para el sitio CCA) entre 6 y 9 a.m. para días hábiles y sábados y domingos entre febrero 22 y abril 11 de 2010 en la ZMVM.	75
25	Promedios de la relación NMHC/NO _x para días hábiles y días inhábiles para los periodos 06:00-09:00 hrs; 09:00-12:00 hrs; y 12:00-15:00 hrs para registros de 5 minutos realizados con la unidad móvil en Ciudad Universitaria durante la campaña de 2010.	82
26	Promedios de la relación NO ₂ /NO para días hábiles y días inhábiles para los periodos 06:00-09:00 hrs; 09:00-12:00 hrs; y 12:00-15:00 hrs para registros de 5 minutos realizados con la unidad móvil en Ciudad Universitaria durante la campaña de 2010.	83
27	Patrón de concentraciones horarias promedio de ozono, NO ₂ y NO con CO para datos registrados en días sábados (Sab) y domingos (Dom) durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo del 22 de febrero al 11 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria.	84

RESUMEN

Desde hace varios años, el problema de la contaminación atmosférica en la ZMVM ha sido una constante que se ha venido manifestando en diferentes grados. Si bien las medidas de control aplicadas a la fecha para reducir los niveles de ozono registrados, han logrado disminuir la incidencia de eventos en los cuales se rebasaba por mucho la concentración máxima permisible, aún persiste la ocurrencia de niveles importantes de este contaminante.

El fenómeno denominado “efecto fin de semana”, en el cual se observan mayores concentraciones de ozono durante los fines de semana, a pesar de la disminución en las emisiones de sus precursores debido a la reducción de la actividad urbana e industrial en sábados y domingos, representa un experimento “natural” que puede servir para identificar el tipo de sensibilidad química asociada a formación de este contaminante secundario.

En esta tesis se conjugó la evaluación del “efecto fin de semana” con la teoría química de la formación de ozono troposférico-urbano y la relación de sus precursores NMHC/NO_x para investigar el tipo de sensibilidad química presente en la ZMVM, para lo cual se realizaron dos campañas de monitoreo de las especies O₃, NO_x, NMHC y CO en un sitio receptor de ozono del suroeste de la ciudad de México entre 2009 y 2010. Los resultados de este estudio confirman la existencia del “efecto de fin de semana” como una evidencia clara de que la formación de ozono en la ZMVM es sensible a la disminución de hidrocarburos. Lo anterior sugiere que futuras medidas de mitigación de la contaminación por ozono deberían enfocarse a la reducción en la emisión de este tipo de precursores. Asimismo, se confirma que la relación simple NMHC/NO_x no resulta un buen indicador de esta sensibilidad para el caso particular de la ZMVM.

1. INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación atmosférica de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), aunque es agravado por una serie de características geográficas y climáticas propias de la zona, depende principalmente de las emisiones contaminantes que se liberan en ella día a día (Molina et al., 2007).

Si bien se han reducido los niveles de concentraciones de varios de los contaminantes criterio en el aire como resultado de la aplicación de diversas medidas de control de la contaminación del aire específicas para la ZMVM, aún se siguen observando problemas con contaminantes secundarios como el ozono (O_3) y con las partículas suspendidas con tamaño menor o igual a 10 micras (PM_{10}), éstas últimas producto tanto de emisiones directas en forma de contaminantes primarios como de su formación en el aire como contaminantes secundarios.

De acuerdo con los resultados de tendencia del indicador percentil 95 de la concentración máxima de O_3 , realizados por la Red de Automática de Monitoreo Atmosférico del Gobierno de la Ciudad de México (RAMA) en 5 de sitios representativos de las zonas del área metropolitana (Pedregal, Cerro de la Estrella, Merced, Tlalnepantla, y Xalostoc), estos indicadores tuvieron una tendencia decreciente significativa durante el periodo 1990-2008. Al evaluar la frecuencia de días y horas en que se rebasa la Norma Mexicana de Calidad del Aire para ozono de 1 hora de exposición promedio (0.11 ppm, 1 hora, una vez al año) en la última década se observa que las concentraciones de O_3 en la ZMVM aún rebasan cotidianamente el límite establecido por la respectiva norma. La Figura 1 muestra este comportamiento de acuerdo a fuentes oficiales.

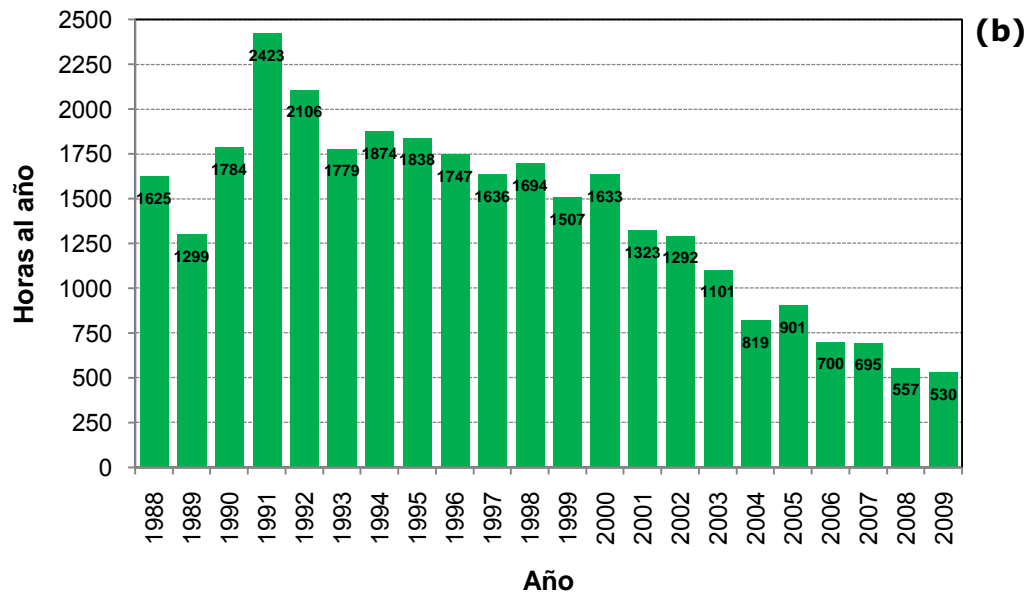
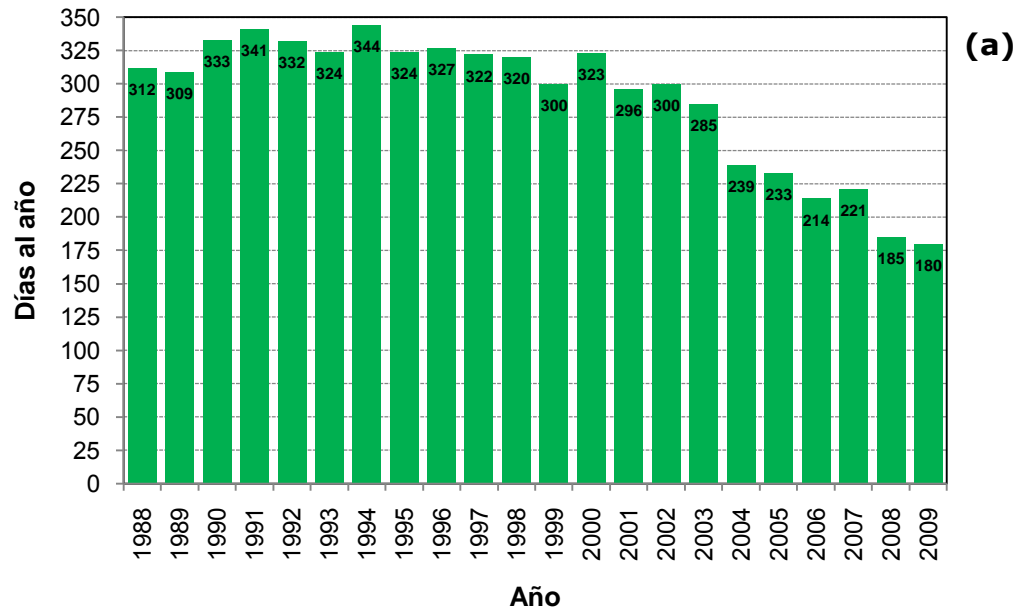


Figura 1. (a) Frecuencia anual de días con concentraciones por arriba del valor límite de una hora (0.110 ppm). (b) Frecuencia anual de horas con concentraciones por arriba del valor límite de una hora (0.110 ppm). Fuente RAMA.

Por ser un contaminante secundario, el ozono no es emitido directamente por fuentes de emisiones de contaminantes. Este contaminante es formado en la atmósfera baja (troposfera) a través de una serie compleja de reacciones químicas que son iniciadas por la luz ultravioleta proveniente del sol. Las reacciones químicas involucran principalmente a los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) y a los hidrocarburos o compuestos orgánicos volátiles (COVs), los cuales son contaminantes primarios denominados **“precursores de ozono”**.

Prácticamente todas las emisiones de NO_x y una parte importante de los COVs son emitidos por actividades antropogénicas, y sólo una fracción de los COVs son de origen natural o biogénico. Si se eliminaran todas las contribuciones antropogénicas de los NO_x y COVs a la tropósfera, las concentraciones de O_3 estarían alrededor de las 40 ppb. Sin embargo, cuando hay contribuciones antropogénicas significativas de estos precursores, las concentraciones de O_3 pueden alcanzar niveles con efecto potencial a la salud y a los ecosistemas.

No obstante, dada la complejidad y la no linealidad de las reacciones involucradas en la química de formación de ozono, no es posible reducir la producción de este contaminante secundario a partir de la reducción directa de cualquiera de los dos grupos de precursores sin conocer de antemano las características del sistema reaccionante. Incluso una mala selección en la estrategia de reducción de las emisiones del precursor equivocado podría resultar en la ocurrencia de una mayor concentración de O_3 contrario a lo deseado (Torres-Jardón et al., 2009).

Por ejemplo, cuando la concentración de los NO_x es relativamente baja y la de los COVs abundante, una reducción en los NO_x restringiría la formación

de O_3 pero la incrementaría si aumenta la emisión de NO_x , mientras que si bajo este mismo escenario se redujeran los niveles de COVs, el nivel de O_3 se mantendría. En otra situación, cuando los COVs y los NO_x son abundantes, el sistema está en un límite de sensibilidad química en el que podría o no funcionar una reducción en cualquiera de los dos precursores o incluso aumentar los niveles de ozono. Sin embargo, si los NO_x son abundantes y los COVs no lo son y se efectúa una reducción en los NO_x , habría un incremento adicional de O_3 , mientras que una reducción en los COVs tendría posiblemente una reducción en el ozono (NARSTO, 2000).

Por otro lado, cuando la concentración de los COVs se pondera con respecto a la reactividad de los grupos de hidrocarburos y/o compuestos orgánicos presentes en el aire para formar ozono, se puede encontrar una correlación directamente proporcional entre esta concentración ponderada y los NO_x . Sin embargo, esta misma correlación puede ser o no observada cuando se evalúan los niveles de NO_x directamente con respecto a la concentración de los COVs sin considerar su reactividad, lo que hace difícil establecer una estrategia de control basándose sólo en términos de concentraciones directas de los precursores (Seinfeld y Pandis, 1998).

Adicionalmente, la sensibilidad química de formación de ozono del sistema reaccionante con respecto a la abundancia relativa entre los NO_x y los COVs (sensibilidad O_3 - NO_x -COV) también varía dependiendo de la hora del día y de la localización geográfica del área de interés (Seinfeld y Pandis, 1998; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

En la práctica, una apropiada estrategia de control de los niveles de O_3 debería ser resultado de la aplicación de modelos matemáticos de calidad del aire calibrados, verificados y retroalimentados con respecto a mediciones

de especies químicas asociadas con la producción fotoquímica del ozono (NARSTO, 2000). Sin embargo, a pesar de que se han realizado algunos esfuerzos de planteamiento de estrategias de control de este contaminante en México con esta metodología, al parecer las políticas actuales de control de ozono no han estado del todo fundamentadas en principios científicos que pudieran asegurar su éxito (Torres-Jardón et al., 2009). Adicionalmente, la verificación del desempeño del modelo matemático utilizado sólo podría evaluarse en un término de mediano a largo plazo, siempre y cuando se contara con datos apropiados y de que fueran aplicadas las recomendaciones de control tal y como fueran planteadas.

A la fecha se han realizado varios estudios para definir el tipo de sensibilidad química de producción de ozono que se presenta en la ZMVM y se ha sugerido que este contaminante es más sensible a la reducción de COVs que a la de NOx (Torres-Jardón et al., 2009 y referencias ahí citadas; Sillman, 2009). Esta conclusión se ha apoyado tanto en estudios de modelación de la calidad del aire principalmente, como en la combinación de modelación con el análisis especializado de concentraciones medidas de especies indicadoras como ozono, NOx y especies NOy ($\text{NOy} = \text{NOx} + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{NO}_3 + \text{otros}$).

Los primeros esfuerzos por combinar mediciones de indicadores apropiados con resultados de modelos de calidad del aire para identificar la sensibilidad química de la formación de ozono en la ZMVM fueron realizados por Torres-Jardón (2004), quién soportó sus hallazgos analizando en forma adicional el **efecto de "ozono en fin de semana"**.

El efecto de "ozono en fin semana" se refiere a la observación de que las concentraciones máximas de ozono en estos días y/o en días no hábiles en

ciertas áreas viento abajo de los centros urbanos son en general más altas o iguales que las respectivas mediciones de concentraciones realizadas en días hábiles. Lo anterior en principio podría ser contradictorio, ya que en fines de semana o inhábiles las emisiones antropogénicas de precursores de ozono como emisiones de automóviles, camiones, fábricas y otras fuentes son menores en estos días en comparación con los días hábiles. Este fenómeno **representa por sí mismo un "experimento natural" que puede ser utilizado** para entender e identificar como una primera evidencia empírica la sensibilidad química de formación de ozono cuando se combina adecuadamente la teoría de formación de O_3 con mediciones de la abundancia relativa de sus precursores, los NO_x y los COVs matutinos en días hábiles y en días de descanso.

Torres-Jardón (2004) encontró, mediante el análisis de concentraciones, por tipo de día de la semana, de O_3 y NO realizadas en abril de 2004 en una **estación receptora de "smog" fotoquímico** al suroeste de la ZMVM, que el efecto de ozono en fin de semana estaba presente en esta zona toda vez que los niveles de este contaminante en fines de semana fueron prácticamente iguales y en ocasiones más altos que en días hábiles y que por lo contrario, los niveles matutinos de NO fueron significativamente menores en fines de semana que en los días hábiles, en gran similitud a los esperado en un escenario químico de sensibilidad de formación de ozono a los COVs.

Posteriormente, Stephens et al. (2008) analizaron los patrones de las concentraciones de CO, NO_x , PM_{10} y ozono medidos en estaciones representativas de la red de monitoreo oficial de la ZMVM en el periodo 1986-2007 y encontraron que en general las concentraciones de CO, NO_x , y PM_{10} fueron menores en sábados y aún más en domingos, comparadas con las de los demás días, mientras que las de ozono tuvieron un incremento

relativamente mínimo y ocasionalmente muy alto en días no hábiles. Estos mismos autores también concluyeron que la sensibilidad a la formación de ozono podría ser hacia los COVs reactivos.

Un análisis de de concentraciones por día de la semana de ozono realizado por la Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México (2008) para el periodo 1990-2007, indica que entre 1990 y 2003 las concentraciones máximas de ozono que se registraban de lunes a sábado tenían magnitudes similares, pero que en domingo las concentraciones máximas eran de menor magnitud. En contraposición, los resultados de este mismo análisis de concentraciones máximas de ozono registradas entre 2004 y 2007, estos mismos autores indican que la magnitud de éstas fue similar de lunes a domingo, aunque este mismo estudio subraya que en 2007 los sábados y domingos fueron los días con mayor número de eventos por arriba de la norma de calidad del aire para ozono de 1-hr.

Recientemente, García-Reynoso et al. (2009) analizaron a detalle un evento de ozono en fin de semana ocurrido en la ZMCM en 2008 que motivo la aplicación de una contingencia ambiental y concluyeron que contribuciones de contaminantes de ciudades localizadas fuera de la Cuenca del Valle de México fueron transportadas por los vientos a esta cuenca sumándose a los niveles de ozono generados dentro de ella para alcanzar niveles importantes de este contaminante.

Queda claro que aún existen huecos de conocimiento en el fenómeno de ozono en fin de semana y su implicación como evidencia empírica en la identificación del tipo de sensibilidad química hacia la formación de este contaminante en la ZMVM, y en consecuencia en su control. Con este trabajo

se pretende reforzar ese conocimiento ampliando la gama de parámetros medidos y discutiendo a un mayor detalle la implicación de los mecanismos químicos asociados al efecto de ozono en fin de semana.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

El propósito de esta tesis es profundizar tanto en el estudio del origen del fenómeno del ozono en fin de semana en la ZMVM, como de presentar evidencia empírica “natural” del tipo de sensibilidad química de formación de ozono en esta metrópoli mediante el análisis especializado de mediciones de ozono, y de los precursores NO_x y COVs realizadas en el suroeste de la ZMVM en dos periodos de 2009 y 2010, en función a la relación NMHC/NO_x y la teoría de la formación química del O₃.

2.1 Objetivos particulares

De manera particular, este trabajo pretende:

- Tomar como base el fenómeno de “fin de semana” en las concentraciones observadas de ozono para determinar si la proporción en la disminución en las emisiones de sus precursores, los NMHC y NO_x, en días no hábiles y en consecuencia en sus concentraciones, influyen en la ocurrencia de este fenómeno.
- Fortalecer con datos de monitoreo atmosférico de contaminantes criterio (O₃, NO_x, y CO) y no criterio (NMHC) y la implicación química de sus comportamiento, la identificación de la sensibilidad química a la formación de ozono que prevalece en la ZMVM, así como discutir si la relación simple entre las concentraciones matutinas de NMHC y NO_x es suficiente para definir esta sensibilidad.

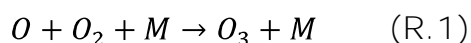
3. MARCO TEÓRICO

3.1 Mecanismo de formación de ozono

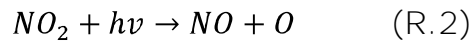
El ozono (O_3) es una molécula triatómica formada por átomos de oxígeno. Es un alótropo del oxígeno mucho más reactivo que el oxígeno diatómico (O_2). El ozono es un gas a condiciones normales muy poco soluble y además, es un poderoso oxidante que reacciona rápidamente con otros compuestos químicos.

El ozono es un componente natural de la atmósfera y su química es bien conocida (Seinfeld, 1986; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). La mayor parte del ozono se encuentra en la parte superior de la atmósfera, en una región de la estratosfera a más de 10 km de la superficie, llamada ozonósfera en donde se concentra más del 90% del ozono atmosférico y forma una capa que limita el ingreso de radiación ultravioleta proveniente del sol (SIMAT, 2010).

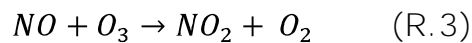
En la atmósfera baja (troposfera), el ozono es un contaminante del aire que a altas concentraciones provoca efectos nocivos en la salud humana, las plantas y los animales. El O_3 en la troposfera es producido por la reacción de un átomo de oxígeno (O) con el oxígeno molecular (O_2) presente en la misma (R.1).



Mientras que el O_2 es abundante en la atmósfera, los átomos de oxígeno libre no lo son. En la troposfera, los átomos libres de oxígeno son producidos principalmente por la fotodisociación del dióxido de nitrógeno (NO_2) en óxido de nitrógeno (NO) y un átomo de oxígeno (R.2).



Esta fotodisociación o fotólisis del NO_2 ocurre porque, a bajas altitudes, la longitud de onda de la radiación UV es mayor a 280 nm, siendo la necesaria para que la reacción se lleve a cabo. Sin embargo, cuando se encuentran moléculas de óxido de nitrógeno (NO) con moléculas de ozono, este último reacciona rápidamente con el NO para regenerar oxígeno y dióxido de nitrógeno (R.3). Esta reacción se conoce como "titulación del ozono".



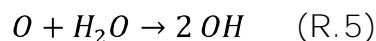
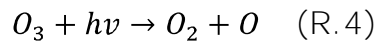
Las reacciones (R.1) a (R.3) se llevan a cabo rápidamente estableciendo un equilibrio con respecto a la concentración de O_3 creando el así llamado "estado fotoestacionario del NO " representado por la (EC.1):

$$[O_3] = \frac{J_1[NO_2]}{K_3[NO]} \quad (EC.1)$$

En la cual, J_1 corresponde a la frecuencia en que ocurre la fotólisis en (R.2); K_3 es la constante cinética para la reacción (R.3); $[NO_2]$ es la concentración del dióxido de nitrógeno y $[NO]$ es la concentración del óxido de nitrógeno. Dado que estas reacciones solamente reciclan O_3 y NO_x , por sí mismas son insuficientes para crear y mantener los altos niveles de ozono que se observan en áreas urbanas o semiurbanas. Cuando compuestos orgánicos volátiles o hidrocarburos (NMHC o COV) y monóxido de carbono (CO) están

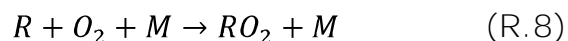
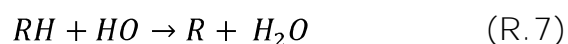
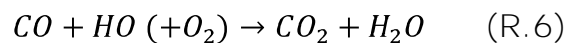
presentes en el aire, su oxidación con el radical hidroxilo (OH) produce el radical hidroperoxi (HO₂) y otros radicales orgánicos del tipo peroxi (RO₂), los cuales compiten por el NO disponible para producir NO₂ rápidamente evitando la destrucción del ozono por medio de la ecuación (R.3), lo cual favorece la acumulación de éste último.

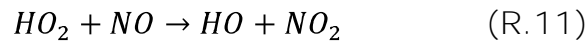
El radical OH se forma básicamente por la fotólisis de varios compuestos inestables, entre las que se encuentra el ozono. Una fracción del ozono presente se fotoliza para producir un átomo de oxígeno excitado (R.4) el cual reacciona con una molécula de agua también presente en el aire para producir dos radicales (R.5):



Otras fuentes de radicales HO y otros similares incluyen la fotólisis de compuestos carbonilos y algunas pequeñas contribuciones de la disociación de ácido nitroso (HONO) así como otros radicales precursores.

Los radicales OH reaccionan con el CO y otros compuestos orgánicos (RH, donde R es un radical por ejemplo alquilo si RH es una hidrocarburo alifático) para producir radicales peroxi tipo HO₂ o RO₂ (R.6) a (R.8). Estos radicales peroxi reaccionan con NO para producir NO₂ (R.9) y (R.11), que se fotoliza (R.2) para producir ozono adicional (R.1):





La reacción neta es la suma de las reacciones (R.7) y (R.11), incluyendo las reacciones (R.1) y (R.2) resulta:



Donde CARB es una especie con un grupo carbonilo, como por ejemplo un **aldehído (R'CHO) o una cetona (R'CR''O)**.

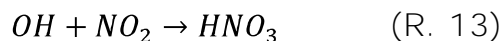
La implicación de las reacciones antes indicadas es que los radicales peroxi con NO reducen la concentración de NO y en consecuencia se incrementa la concentración de NO₂. Esto reduce la tasa de ocurrencia de (R.3), que es la que destruye el ozono y por ende, aumenta la tasa de (R.2), que eventualmente produce ozono en (R.1) para acumularse y alcanzar niveles **muy por arriba de la concentración "natural" de ~ 40 ppb**. El incremento en la relación [NO₂]/[NO] conduce a mayores concentraciones de acuerdo a la ecuación EC.1.

Las reacciones de degradación para todas las clases de COV, en adición a la conversión de NO a NO₂ y la formación del ozono, conducen a la formación de compuestos carbonílos (aldehídos, cetonas, hidroxicarbonilos y dicarbonilos), ácidos orgánicos, y nitratos orgánicos (incluyendo el nitrato de peroxiacetilo o PAN, el miembro más sencillo de este grupo) de entre otros. El PAN es en particular importante porque se descompone térmicamente en sus precursores, es decir, el radical peroxiacetil y el NO₂. De esta forma, el PAN puede servir como una reserva nocturna de NO₂ o como mecanismo de transporte del mismo a zonas que se encuentran varios o decenas de

kilómetros viento abajo. Los compuestos carbonilos pueden de igual manera reaccionar con el radical OH o fotolizarse para producir radicales peroxi adicionales que pueden también reaccionar con el NO para producir NO₂.

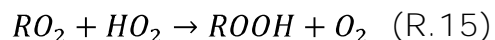
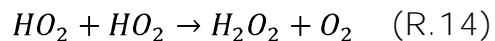
Aunque las reacciones fotoquímicas descritas anteriormente son promovidas por la luz solar, la presencia de este tipo de energía no significa que estas reacciones continúen indefinidamente mientras haya luz. Existe una serie de reacciones de terminación que gradualmente remueven NO y NO₂ de las mezclas reaccionantes de tal forma que, los ciclos de formación de NO₂ y de su regreso a NO lentamente terminan, a menos que sean introducidas **emisiones "frescas" de NOx a la atmósfera. Lo mismo sucede con los radicales OH y HO₂.** Este sistema reaccionante incluye reacciones de terminación en las que los productos finales dependerán de la abundancia tanto de los radicales OH y HO₂ como de los NOx.

El NO₂ puede ser removido de la troposfera a través de su reacción con el radical OH (R.13) para formar ácido nítrico (HNO₃):



Una vez formado, el ácido nítrico reacciona lentamente en la tropósfera y es rápidamente removido por deposición en superficies tanto por vía seca como por vía húmeda. El NO también puede reaccionar con OH para formar ácido nitroso (HONO) aunque esta reacción no es dominante. Los NOx pueden ser de igual manera removidos durante la noche a través de reacciones heterogéneas del pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅) en partículas de aerosol saturadas con agua. El N₂O₅ es producido por la reacción entre el NO₂ con radicales nitrato (NO₃) que son producto de la reacción entre NO₂ con O₃.

Por otro lado, en ausencia de niveles importantes de NO y NO₂, los radicales HO₂ pueden autocombinarse para formar H₂O₂ (R.14) y otros del tipo ROOH (R.15):



Dentro de las otras reacciones posibles que existen entre los hidrocarburos y los radicales HO, HO₂ y RO₂ se encuentran, además de las mencionadas entre hidrocarburos y estas tres especies, las demás que conforman el ciclo de radicales con hidrógeno no apareado (la suma de HO, HO₂ y RO₂), llamado así porque estas tres especies no pueden ser catalogadas como radicales libres.

La Figura 2 muestra un esquema en donde se resumen las reacciones más importantes involucradas en la formación del ozono. Los números en este esquema se refieren tanto a reacciones antes presentadas y a otras simplificadas con fines de ilustración de acuerdo los mecanismos presentados al pie de esta misma figura.

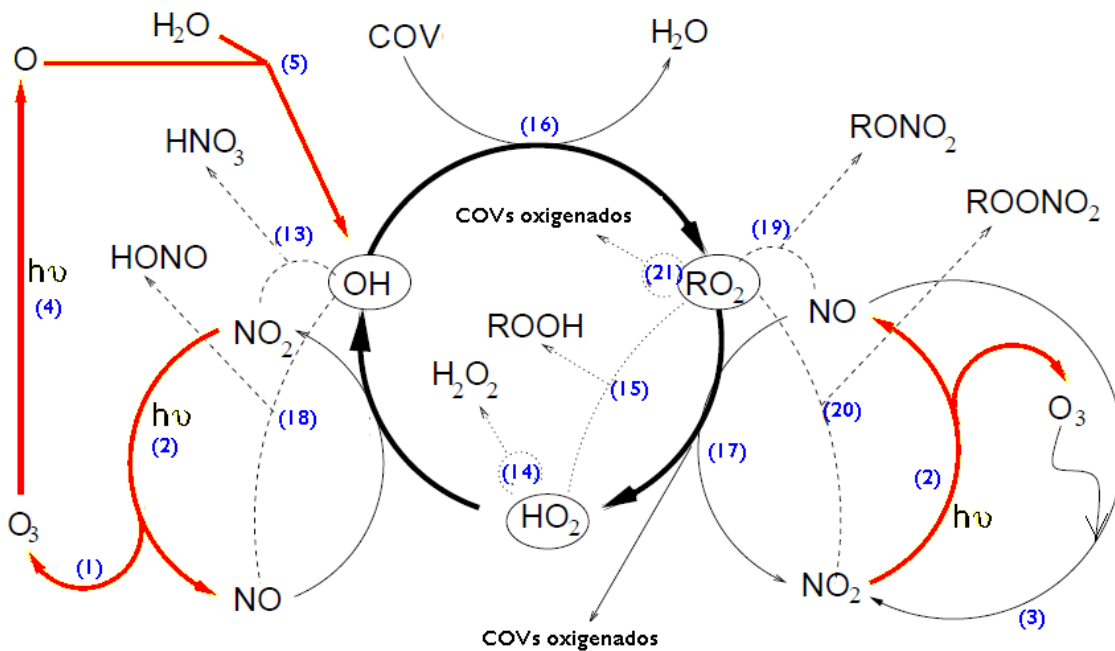
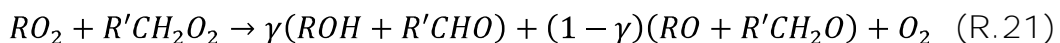
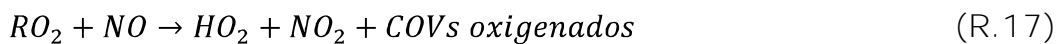


Figura 2. Resumen esquemático de la formación de ozono. Las flechas en negra corresponden al llamado "ciclo del hidrógeno raro", las flechas rojas representan reacciones dependientes de la radiación solar. Los números azules entre paréntesis corresponden al número de las reacciones tal como se muestran en esta tesis. Los COVs oxigenados son la mezcla de aldehídos, cetonas, hidroxicarbonilos y dicarbonilos. Figura adaptada de Jeanneret (1999).



3.2 Sensibilidad química a la formación de ozono

Como antes se mencionó, la única reacción que forma ozono en la troposfera es entre el NO_2 y el átomo de oxígeno (R.2), siendo esta formación no lineal con respecto a las concentraciones de COV y de NO_x , ya que ambos pueden reaccionar con los radicales HO, estableciéndose una fuerte competencia por ellos. De acuerdo a las reacciones (R.6) a (R.11), los COV son consumidos en la secuencia de formación de ozono, en tanto que los radicales HO $_x$ y los NO_x actúan como catalizadores. Sin embargo, la terminación de este conjunto de reacciones o ciclos ocurre principalmente, ya sea con la reacción del radical HO con el NO_2 (R.13) para formar ácido nítrico o cuando el radical HO $_2$ se combina con otro similar para formar el peróxido de hidrógeno H_2O_2 (R.14).

La eficiencia en la producción instantánea de ozono por molécula de NO_x varía con la concentración total de NO_x y la proporción que exista entre COV y NO_x (COV/ NO_x) en un momento dado. A cocientes bajos iniciales de la relación COV/ NO_x , hay abundancia de NO_2 y el radical OH reacciona principalmente con éste (R.13), removiendo los radicales y retardando la formación de ozono. Bajo esas condiciones, una disminución de las concentraciones de NO_x favorecería la formación de ozono ya que aumentaría la disponibilidad de radicales para oxidar más COV que a su vez favorecerían la formación de NO_2 . A altos valores de la relación COV/ NO_x , las reacciones entre el radical HO y los COV son favorecidas, y se promueve la aceleración en la formación del ozono.

Lo anterior quiere decir que, a un nivel dado de COV, existe una proporción de NO_x que maximiza la cantidad de ozono que es producido. Este cociente óptimo en la relación COV/ NO_x depende a su vez de la reactividad de los

radicales OH con la mezcla en particular de COV que estén presentes. Para valores inferiores al óptimo en la relación COV/NO_x, un aumento de la concentración de NO_x disminuye la cantidad de ozono que se produce, mientras que una disminución en los NO_x podría ya sea disminuirlo o incluso incrementarlo, dependiendo de la sensibilidad química del sistema.

La dependencia de la producción de O₃ con respecto a valores iniciales de COV y NO_x en una mezcla dada se representa normalmente con un diagrama de isopletas de concentraciones máximas de ozono. Para generar esta gráfica, la formación de ozono es simulada matemáticamente como si una **“ciudad” fuera una “caja” hipotéticamente bien mezclada de aire y contaminantes** que se extendiera desde la superficie del suelo hasta el límite **de la capa de mezclado. Esta “caja” tiene una relación COV/NO_x inicial fija** que se desplaza desde un centro urbano temprano por la mañana hasta un sitio viento abajo donde a lo largo de su trayectoria va recogiendo más emisiones, mientras que en su interior ocurren un gran número de reacciones fotoquímicas hasta que se alcanza la máxima concentración de O₃ poco después del mediodía. El modelo realiza múltiples simulaciones variando las concentraciones iniciales de NO_x y de COV.

El diagrama de isopletas de O₃ se construye con los resultados de cada una **de estas simulaciones, en donde en el eje de las X's se fijan las concentraciones iniciales de COV y en el de las Y's las iniciales de NO_x**, y donde la intersección entre estos dos valores es la concentración máxima de O₃ resultante para cada simulación. Posteriormente, por interpolación se unen los valores de O₃ que tengan un valor similar resultando una serie de isopletas de concentración máxima constante de ozono. Un ejemplo de un diagrama de este tipo se muestra a continuación:

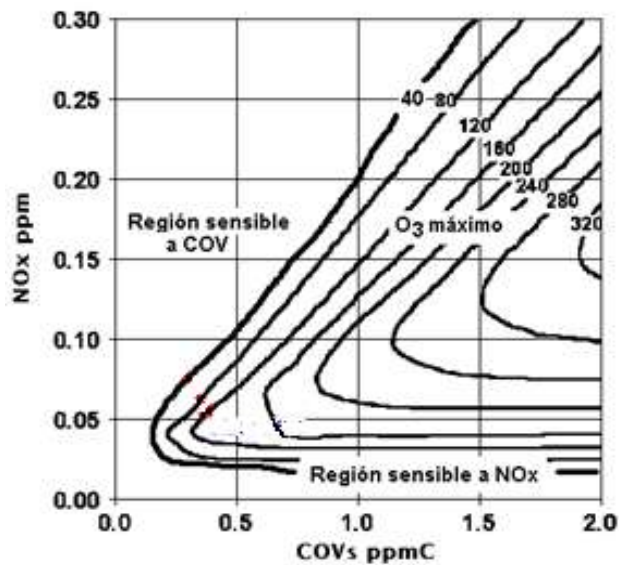


Figura 3. Diagrama de isopletas EKMA (Finlayson-Pitts, B., Pitts, J.N., 2000) para la simulación de la concentración de ozono máxima esperada de acuerdo a las concentraciones iniciales de NOx y COV típicas de zonas urbanas entre las 6 y las 9 a.m. Adaptada de Torres-Jardón 2004.

Las isopletas corresponden a valores específicos de concentraciones de COV y NOx (que pueden referirse en forma del cociente COV/NOx) en la cual el ozono es más eficientemente formado. En la parte superior del diagrama, una reducción en NOx manteniendo constantes los COV llevaría a que el cociente COV/NOx aumente. Inicialmente hay gran disponibilidad de NO₂ para formar ozono, pero parte del balance del NO₂ es removido continuamente por radicales OH para formar HNO₃ (disminuyen los NOx), y como se observa en la gráfica, esto conlleva a un incremento en la **concentración máxima de ozono**. Esta región es conocida como **“Región sensible a COV”** porque contrario al efecto de reducir los NOx, una disminución de COV manteniendo los NOx constantes (una línea imaginaria horizontal en el diagrama) reduce eficientemente el máximo inicial de ozono aunque un incremento lo aumenta. Al reducirse la disponibilidad de COV para formar radicales HO₂ y RO₂, se reducen los ciclos de formación de NO₂, y a la

vez, al tenerse NO disponible que no reacciona con los radicales, se favorece la titulación de parte del ozono formado.

En la parte de baja del diagrama de isopletas, se encuentra otra gran región en la cual una disminución de NO_x (que se refleja en un cociente COV/NO_x mayor), reduce eficientemente las concentraciones de ozono observadas, mientras que grandes reducciones de COV no tienen prácticamente efecto alguno. La velocidad de formación de ozono está determinada por la reacción de los radicales HO₂ y RO₂ con el NO. Al disminuir el NO disponible no se favorece la formación de NO₂, y en consecuencia la acumulación de O₃ es **reducida. Esta región se conoce como "Región sensible a NO_x", dado que las concentraciones máximas de ozono son más sensibles a la disminución de NO_x. En esta región del diagrama, hay una abundancia de radicales formándose principalmente H₂O₂ como producto terminal.**

Se puede visualizar una "línea" imaginaria en este diagrama que se extiende diagonalmente a lo largo de las isopletas y que "une" los cambios de pendiente de estas líneas. Esta "línea" representa la transición o cambio de sensibilidad de NO_x a COV o viceversa dependiendo de la posición original. En el capítulo 3.2.1 se presenta una discusión más detallada del concepto de la 'sensibilidad O₃-NO_x-COV'.

Cabe señalar que el valor del cociente COV/NO_x en el cual se presenta el cambio de sensibilidad puede cambiar de una región geográfica a otra ya que su valor depende de factores como: hora del día de máximas emisiones, lugar geográfico, tipo de fuentes de emisión y la composición de los COV, así como del **patrón del transporte de la "caja" de simulación a través de esa** región de entre otros.

3.2.1 Relación COVs/NOx

Se ha mencionado que en las regiones en las cuales los COV se encuentran en abundancia, una disminución del ozono formado es sensible a una **disminución de emisiones de NOx (situación conocida como "Región sensible a NOx")**, de forma análoga, en regiones en las cuales los NOx se encuentran en abundancia, una disminución de emisiones de COV sería la adecuada para disminuir las concentraciones de **ozono (situación conocida como "Región sensible a COV")**. Investigaciones y experimentos pasados han sugerido que para una tasa de relación de COV/NOx (expresada como ppbC/ppb en concentraciones de aire ambiente) menor a diez, la formación de ozono es **"sensible a COV"**, mientras que a valores mayores a diez, se encuentra una **región "sensible a NOx"** (Seinfeld, 1986). Es importante mencionar que en general, se ha encontrado que en áreas urbanas, la sensibilidad presente es a COV, mientras que en áreas rurales se observa una sensibilidad a NOx, concluyendo que para las zonas urbanas, una disminución en las emisiones de COV desemboca en una disminución de las concentraciones de ozono.

En la ZMVM, la sensibilidad a NOx ó a COV fue interpretada por primera vez con los resultados del proyecto MARI (Iniciativa de Estudio para la Calidad del Aire en la Ciudad de México, por sus siglas en inglés), el cual dio como resultado la conclusión que, en contraste con la mayoría de las grandes regiones urbanas, la formación de ozono en la ZMVM es sensible a NOx (Molina y Molina, 2002). Las evidencias que derivaron en la conclusión anterior surgieron de mediciones, modelación matemática y experimentos en **cámaras de simulación de "smog" fotoquímico**.

Las mediciones llevadas a cabo durante las primeras horas de la mañana durante el proyecto MARI mostraron que la relación COV/NOx era

significativamente alta, del orden de 15:1 ppbC/ppb, lo que proveyó de evidencia "simple" para que la ZMVM se pudiera clasificar como una "región sensible a NOx" lo que inicialmente sugirió que el control de estas especies podrían reducir los muy altos niveles de O₃ observados en esos años.

No obstante, esta primera clasificación basada no fue en general aceptada principalmente por el hecho de que el uso de los valores de esa relación COV/NOx ha sido criticado porque tiende a simplificar demasiado el mecanismo de la formación del ozono (Seinfeld y Pandis, 1998). Las críticas radican principalmente en que ese indicador no considera ni el transporte ni el mezclado de las especies químicas en una atmósfera no homogénea, dentro de la cual pueden existir tanto regiones sensibles a COV como regiones sensibles a NOx. Adicionalmente, la aplicación del valor de la relación COV/NOx de 10:1 al caso de la ZMVM incurría en otro error ya que se suponía que la reactividad de los COV en la Ciudad de México era equivalente a la de ciudades de Estados Unidos y Europa (donde la regla de la relación fue desarrollada y presentada), y en donde los COV son menos abundantes y reactivos.

La primera corrección realizada por Molina et al (2002) con respecto a la reactividad de los COV, radicó en que en el hecho de que en la ZMVM gran parte de los COV provienen de fugas de gas licuado de petróleo en los hogares (gas LPG), el cual está compuesto principalmente por propano y butano, y que son hidrocarburos mucho menos reactivos que los que usualmente se encuentran en la atmósfera de los EE.UU. De acuerdo a Molina y colaboradores, esta diferencia en la reactividad podría ser corregida simplemente extrayendo al valor de los COV totales la aportación por fugas de gas LPG, considerando al propano como al butano como especies no reactivas. Al sustraer las emisiones de LPG (13 por ciento del total de COV

emitidos) y considerando que el 30 por ciento de los hidrocarburos en el aire ambiente de la ZMVM son especies C_3H_8 y C_4H_{10} , los cocientes observados en esa época de COV/NO_x de 19:1 a 34:1 ppbC/ppb descendieron hasta 13:1 a 24:1, lo que aún seguía indicando que la química de formación de ozono era "sensible a NO_x".

Molina et al (2002) estudiaron de igual manera una corrección un poco más completa con respecto a la reactividad de los hidrocarburos, partiendo en la suposición de que se podía comparar la reactividad en el aire de la ZMVM con respecto a una reactividad estimada en algún otro lugar. De esta comparación, estos autores encontraron que la reactividad en la ZMVM era aproximadamente 20 por ciento menor en comparación con ciudades en donde se desarrolló el modelo del cociente COV/NO_x. Al hacer estas correcciones, los cocientes de 19:1 a 34:1 ppbC/ppb descendieron hasta 15:1 a 27:1 ppbC/ppb, continuando aún en el rango en el cual la formación del ozono resulta "sensible a NO_x".

El uso de los modelos fotoquímicos en el proyecto MARI reforzó en principio la evidencia de que la formación de que el ozono en la ZMVM era "sensible a NO_x". Sin embargo, esta conclusión sólo se alcanzaba a demostrar cuando las emisiones de VOC que se introducían al modelo eran multiplicadas por un factor "arbitrario" para así ajustar el valor del cociente COV/NO_x observado.

Finalmente, experimentos realizados en el Instituto Mexicano del Petróleo (1990), revelaron información adicional que sostenía la teoría de la sensibilidad a los NO_x en la formación del ozono en la ZMVM. Estos experimentos consistieron básicamente en tomar aire ambiente e introducirlo en una cámara de reacción transparente expuesta a luz solar, con el fin que las reacciones fotoquímicas tuvieran lugar. La hipótesis de estos

experimentos fue que, el cambio de las concentraciones observadas de COV y de NO_x dentro de las cámaras, se reflejaría en el ozono formado. Los resultados indicaron la formación de O₃ fue mucho más sensible a los cambios de NO_x que a los cambios de COV, lo cual reafirmaba la sensibilidad a los NO_x.

A pesar de los resultados de las cámaras coincidían con sus hallazgos, Molina y Molina (2002) mencionan que aunque las **cámaras de "smog" son buenas** para explicar la química fundamental de las reacciones de formación de ozono, éstas no son buenas herramientas para determinar el tipo de sensibilidad química, dado que no se reproduce exactamente la formación de ozono en la atmósfera, ya que se deja de lado las emisiones frescas de contaminantes y no existe un mezclado entre diferentes masas de aire.

Los tres estudios anteriores tendían a sugerir que la sensibilidad química en la formación de ozono a los NO_x prevalecía en la ZMVM. Sin embargo, la mayor parte de esta evidencia fue derivada de mediciones en la relación COV/NO_x, y en donde además la medición de esta relación en espacio y tiempo había sido muy limitada.

Por otro lado, Arriaga et al (1997) reportaron que conforme habían pasado los años el valor de la relación COV/NO_x ha disminuido, lo que convertiría a **la ZMVM en una región "menos" sensible a NO_x con el paso del tiempo.**

La evidencia de una sensibilidad a los NO_x ha sido fuerte, y se ha sostenido durante varios años que disminuciones en los NO_x provocarían disminuciones en las concentraciones de ozono observado. Sin embargo, la pregunta de si el ozono era en realidad sensible a los cambios de COV ha sido un tema importante de discusión dado que las emisiones de COV están de hecho

incluidas en las políticas de control. Torres-Jardón y colaboradores (2009) presentan una revisión de los estudios hechos al respecto en donde basados en métodos alternos ya se sugiere que la sensibilidad a los COV.

Molina y Molina (2002) han sugerido que se realicen más investigaciones que resuelvan las preguntas sobre la sensibilidad O₃-NO_x-COV en base a:

- Mediciones más frecuentes de COV y más puntos de medición para las mismas.
- El mejoramiento de los modelos de predicción de la concentración de ozono, básicamente que consideren una mayor variedad de escenarios y factores, y
- El análisis de cómo condiciones bien modeladas son representativas (en días donde se dispongan de datos medidos) de condiciones promedio por estaciones del año.

En esta tesis, se busca dar una evidencia alterna sobre cuál debería ser la **sensibilidad química "real" de formación de ozono en la ZMCM en base al análisis del efecto fin de semana** y las causas de química atmosférica asociadas, como aportación adicional a las propuestas antes señaladas.

3.3 Efecto de ozono en fin de semana

El fenómeno llamado efecto "ozono de fin de semana", consiste básicamente en que durante estos días, las concentraciones máximas de ozono aumentan o se mantienen prácticamente igual con respecto a las concentraciones observadas para este mismo contaminante durante los días hábiles a pesar de la disminución de las emisiones en sábados y domingos. Explicar el efecto "fin de semana" en términos de química involucra cierta complejidad dado que la formación, el transporte, acumulación y destrucción del ozono en la atmósfera son procesos complejos. En esta parte del trabajo, se presentan algunas de las hipótesis que han sido desarrolladas en los últimos años principalmente en California, EE. UU., como posibles explicaciones al mencionado efecto (Larsen, 2003).

Teniendo como base el esquema de la Figura 4, se ha identificado que el ciclo diurno del ozono tanto en días hábiles como de descanso consiste de cuatro fases cuyo perfil depende en general del tipo de día de la semana. Esta figura muestra las variaciones diurnas promedio de O_3 , NO, NO_2 , y CO observadas en Azusa, California en durante el verano de 1995 (Fujita et al., 2002).

Las fases mencionadas son: acarreo o arrastre de ozono y sus precursores en/o hacia la superficie; inhibición de la formación de ozono durante la mañana debido a su titulación con NO; acumulación de ozono desde el final del periodo de inhibición hasta el momento en que el ozono alcanza su máximo; y la ocurrencia de un post máximo de ozono, el cual se caracteriza por un mezclado vertical vigoroso con advección horizontal del viento, disminución del flujo actínico de energía solar, y titulación de ozono por emisiones "frescas" de NO durante la tarde.

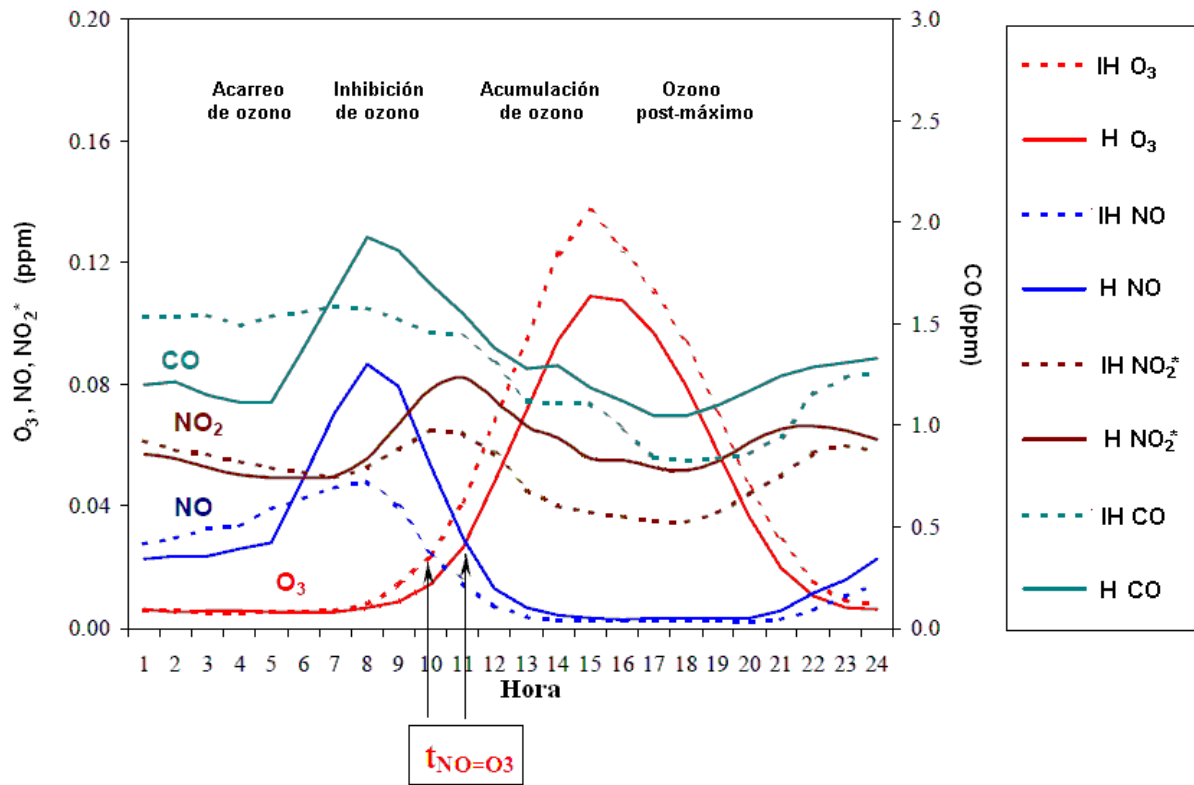


Figura 4. Variaciones diurnas promedio de O_3 , NO, NO_2 y CO en Azusa, California durante días de semana o hábiles (DS) y fines de semana o inhábiles (FS) en 1995. * Este valor de NO_2 puede no ser el verdadero ya que los analizadores de NO_x comerciales no son específicos para esta especie, sino que pueden medir además otros como HNO_3 y/o PAN.

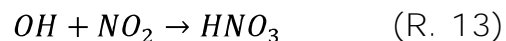
Las hipótesis que han sido más aceptadas en general para explicar el efecto de ozono en fin de semana son las siguientes y se discuten brevemente:

1. Reducción de las emisiones de NO_x .
2. Desfase en las emisiones de NO_x .
3. Transferencia de contaminantes al nivel de la superficie
4. Transferencia de contaminantes de capas superiores.
5. Radiación ultravioleta y aerosoles

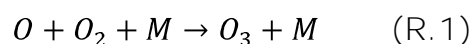
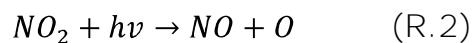
1. Hipótesis de reducción de emisiones de NOx

Esta hipótesis propone que la ocurrencia de niveles mayores de ozono durante los fines de semana está ligada a la combinación de la reducción de emisiones de NOx y de COV con la química atmosférica asociada ya que, con respecto a las emisiones de los días hábiles, hay una sensible reducción del tráfico de camiones y de automóviles, al menos por la mañana, y en consecuencia hay un incremento en la relación COV/NOx típica de los días hábiles. El que aumente el ozono (o se reduzca) depende del tipo de sensibilidad química a la formación de O₃ que se tenga en la región de interés. Como ya se mencionó, bajo condiciones sensibles a los COV, una reducción en los NOx conllevará un incremento en la formación de ozono, mientras que en una región sensible a los NOx habrá una reducción en el ozono.

En un ambiente sensible a COV, la reacción entre el NO₂ y el radical OH representa la reacción de remoción o sumidero más importante del NO₂:

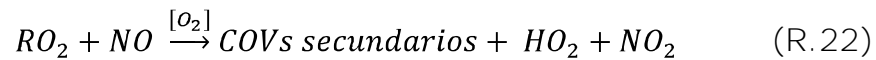


En los fines de semana, puede haber menos disponibilidad de radicales OH, o bien, puede haber una mayor disponibilidad de NO para formar NO₂ el cual, aunque menos abundante que en los días hábiles, es suficiente para crear ozono vía la fotólisis del bióxido de nitrógeno:



Debido a que la tasa de formación de HNO_3 aumenta con el aumento en los NO_2 , los niveles de OH disminuyen con el incremento en NO_2 . Adicionalmente, al desacoplarse el tráfico típico de las mañanas en días hábiles y en consecuencia las emisiones de NO_x , también se reduce la inhibición en la acumulación de O_3 ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$). El periodo de inhibición (cuando la concentración de NO iguala a la de O_3 en $t_{\text{NO} = \text{O}_3}$), es más corto en fines de semana y en consecuencia la acumulación de ozono inicia más temprano.

Por otro lado, en situaciones "sensibles a NO_x ", una reducción de estas especies dará por resultado una reducción en las concentraciones de ozono ya que no hay suficiente disponibilidad de NO_2 para formar el O_3 . En este escenario, la tasa de formación de ozono es determinada por la reacción de los radicales HO_2 y RO_2 con NO :



Esta tasa es directamente proporcional a la cantidad de NO_x disponibles, y no es afectada por la de los COVs dado que estos son abundantes en este tipo de sensibilidad.

2. Hipótesis de desfase en las emisiones de NO_x

Esta hipótesis supone que el desfase en la hora de las emisiones de NO_x de origen vehicular durante los fines de semana contribuye significativamente **en el efecto "fin de semana"**. De acuerdo a esta hipótesis, una parte importante de las emisiones urbanas de NO_x son generadas más tarde los

fin de semana (principalmente tráfico) que en los días hábiles, las cuales se concentran entre las 6 y las 9 de la mañana, y que esta adición retrasada (pero relativamente abundante) de NO_x ingresa a un sistema envejecido fotoquímicamente favoreciendo la producción de ozono tal y como lo muestra la Figura 5.

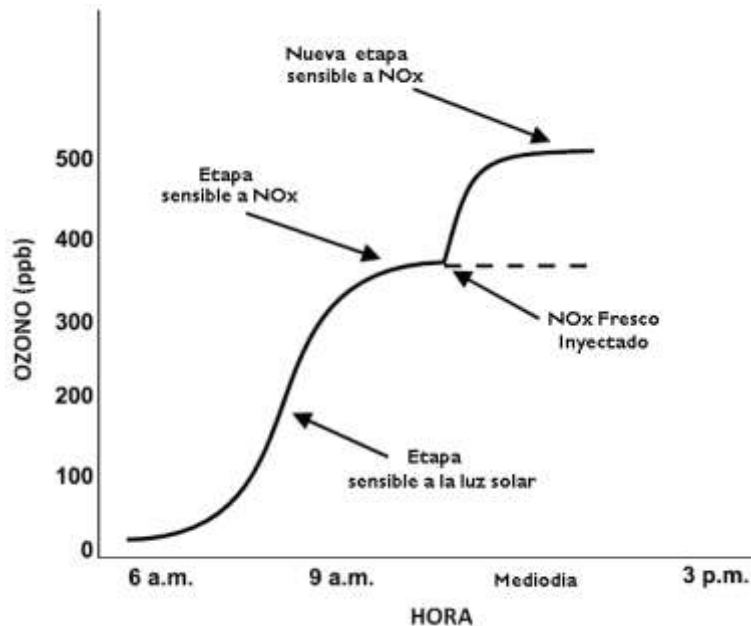
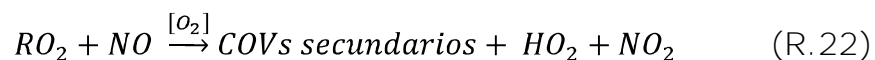


Figura 5. Perfil de la concentración de ozono observada tras inyectar emisiones “frescas” de NO_x poco antes del mediodía en un experimento de cámara de “smog” bajo condiciones de una relación COV/NO_x muy grande. Adaptada de Hess et. al., (1992) por Larsen (2003).

De acuerdo a la Figura 5, los COVs y los NO_x se encuentran presentes cuando el sol comienza a salir. Conforme la luz solar se incrementa, las reacciones fotoquímicas aumentan también y el sistema se mueve de una etapa inicial “limitada o sensible a la luz” (que puede ser identificada como “limitada a radicales” o “sensible a COVs”) a una meseta “sensible a NO_x”. Cuando se inyecta una dosis fresca de NO_x en esta etapa, la producción de ozono no disminuye, sino se incrementa hasta una meseta más alta “sensible

a NOx". Este fenómeno sucede aún en los sistemas claramente identificados como "sensibles a COVs" que tienden a convertirse en sistemas "sensibles a NOx" conforme se "envejecen" fotoquímicamente al avanzar el día. En el envejecimiento de la masa de aire, la cantidad total de radicales creados durante la evolución fotoquímica alcanza y eventualmente pasa la fuente inicial de NOx ocasionando el cambio de condiciones sensibles a COVs a sensibles a NOx. La rapidez de conversión de condiciones sensibles a COVs a NOx depende de que tan rápido los NOx en las parcelas de aire reaccionen. Conforme la parcela de aire envejece el cociente COVs/NOx aumenta y la química cambia de sensible a los COVs a sensible a los NOx. El incremento en este cociente se debe a que los COVs tienen una vida media más larga que los NOx. La etapa de sensibilidad a COVs dura en tanto la fuente de NOx exceda la fuente acumulada de radicales. Cuando la fuente de NOx por unidad de volumen es alta (después de considerar el efecto de dilución a lo largo de la capa de mezcla vertical) toma más tiempo para que la fuente acumulada de radicales alcance y pase en magnitud a la fuente de NOx. Cuando la fuente de NOx es baja (como por las mañanas en los fines de semana), la fuente de radicales excede a la fuente de NOx después de un periodo corto de envejecimiento fotoquímico y cambia el sistema a condiciones sensibles a NOx.

Al inyectarse NOx frescos, éstos encuentran una abundancia relativa de radicales que rápidamente convierten al NO para formar más NO₂ listo para producir ozono de acuerdo a las reacciones:



Este fenómeno es difícil de observar con mediciones en superficie porque las **emisiones "frescas" se producen también cerca** del suelo. Esto causa un **"encubrimiento" de la formación de la meseta antes señalada** porque habrán efectos directos de titulación. Sin embargo, es posible detectar este efecto pero a niveles de altura en donde se tenga un buen mezclado.

3. Hipótesis de transferencia de contaminantes a nivel de la superficie

Esta hipótesis propone que las mayores concentraciones de ozono que se observan durante los fines de semana son causadas por las emisiones extras de precursores del viernes y del sábado por la noche, ya que el tránsito aumenta en las noches de los viernes y del sábado con respecto a los demás días de la semana, con lo que se aumenta la cantidad de emisiones de NOx y de COVs. Estos contaminantes permanecen cerca del suelo y participan al día siguiente al amanecer en la formación del ozono. La transferencia al nivel del suelo ocurre porque durante las noches se forma una capa de aire frío al nivel del suelo (porque se enfría la superficie en ausencia de luz solar y por pérdida radiativa) y permanece durante toda la noche, convirtiéndose en una **"reserva" de precursores de ozono para el día siguiente.**

Durante la noche, el mezclado vertical del aire se restringe cuando la temperatura del aire que se encuentra cerca del suelo es menor que la del aire que se encuentra encima de ella estableciéndose una inversión térmica. El proceso de enfriamiento de la superficie continúa durante la noche y se forma como resultado una capa límite de aire frío, la cual es bastante estable y permanece cerca de la superficie. No obstante, se ha observado que las concentraciones presentes de NOx y COVs temprano por la mañana del

sábado y el domingo son mínimas, además de que no hay contribuciones frescas adicionales por reducirse el tráfico matutino sensiblemente estos días.

4. Hipótesis de transferencia de contaminantes en las capas superiores de la atmósfera

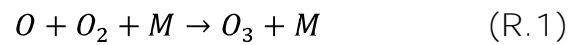
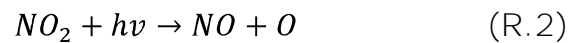
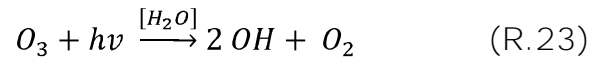
Esta hipótesis se basa en el hecho de que el ozono y sus contaminantes precursores persisten aislados en la noche por arriba de la capa de inversión. A la mañana siguiente todos los contaminantes remanentes contaminantes **del día previo se mezclan con los contaminantes "frescos" del nuevo día** presentes en las capas bajas al calentarse el suelo y crecer la capa de mezcla. Se ha observado que ozono que quedó aislado por arriba de la capa de inversión, al mezclarse con el ozono generado en el nuevo día ocasiona un aumento significativo de estos niveles.

Las altas concentraciones de ozono de los fines de semana podrían ser resultado de un proceso de acumulación en días previos, más la contaminación generada ese día. Si bien entre semana en días hábiles se generan grandes emisiones de NO durante la mañana y el transcurso del día que pueden destruir mucho del ozono que está siendo transferido de las capas altas, el fin de semana no hay tanta emisión de NO de manera que el ozono transferido de las capas altas no estar siendo destruido por titulación.

5. Hipótesis de radiación ultravioleta y aerosoles

Propone que durante los fines de semana, existe una menor concentración de partículas de aerosoles y de hollín en la atmósfera como consecuencia de una menor actividad urbana. Los aerosoles dispersan la radiación ultravioleta

y el hollín la absorbe, por lo que se podría esperar que en los días hábiles esta radiación estará en menor medida disponible para participar en el proceso de la formación de ozono y será mayor en los fines de semana contribuyendo a la formación de radicales y a la fotodisociación del NO_2 favoreciendo la producción de mayores concentraciones de ozono:



Para el desarrollo de esta tesis, se tomaron en cuenta las hipótesis anteriores para la interpretación de los datos obtenidos experimentalmente y así sustentar la explicación en la ocurrencia de variaciones en las concentraciones del ozono en los fines de semana, y en consecuencia poder relacionarlas con la identificación de la química asociada en la sensibilidad O_3 - NO_x - COV y discutir sobre los factores que deben considerarse en el diseño de estrategias de control para la ZMVM.

4. METODOLOGÍA

4.1 Medición de contaminantes

Para llevar a cabo las mediciones de los diferentes contaminantes se contó con la unidad móvil de la Sección Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la Universidad Nacional Autónoma de México. Esta unidad cuenta con la instrumentación para la medición continua para: ozono, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, metano e hidrocarburos totales sin metano y monóxido de carbono. La Figura 6 muestra el arreglo general de la unidad móvil.

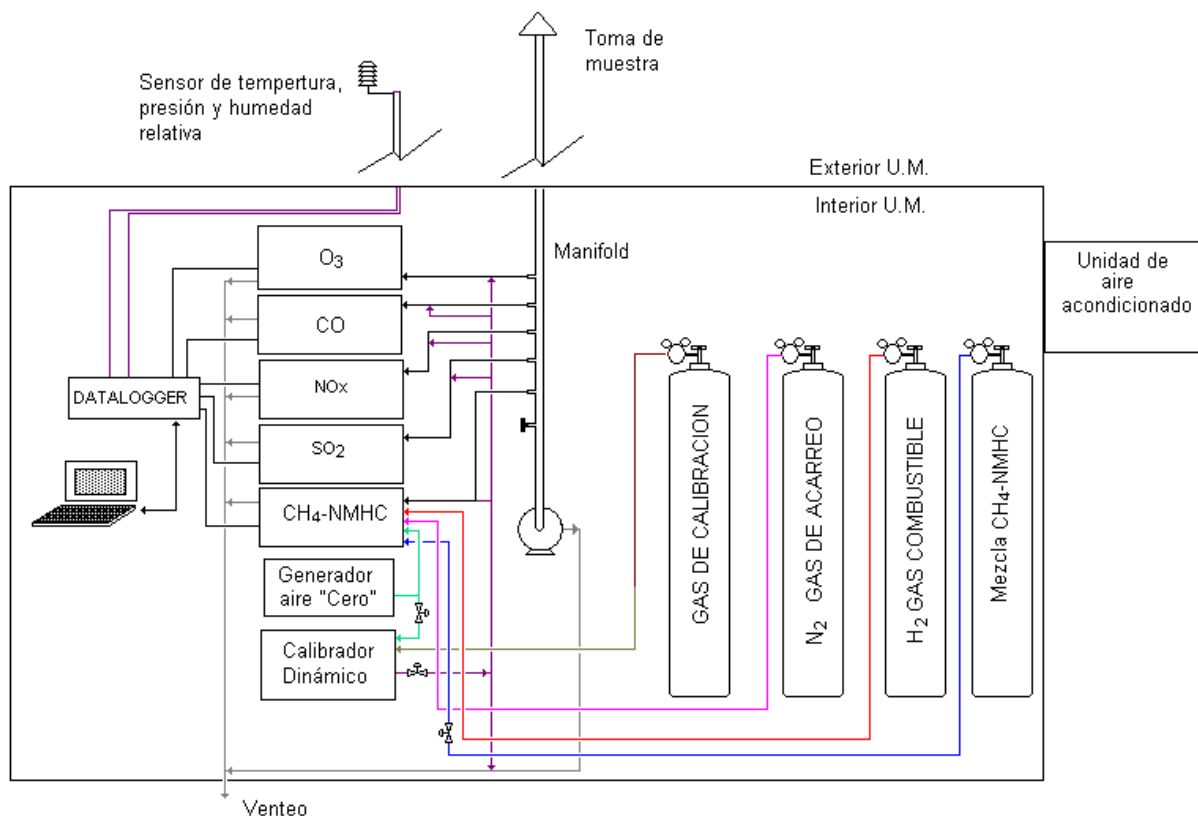


Figura 6. Esquema general del arreglo de instrumentos y sistemas de apoyo de unidad móvil de monitoreo de la Sección Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Se realizaron dos campañas de monitoreo con la unidad móvil ubicada dentro de las instalaciones del CCA en Ciudad Universitaria (19.32° N, 99.17° O; 2278 m.s.n.m.). La Figura 7 muestra el sitio de localización de la unidad móvil dentro del perímetro de la Ciudad Universitaria.

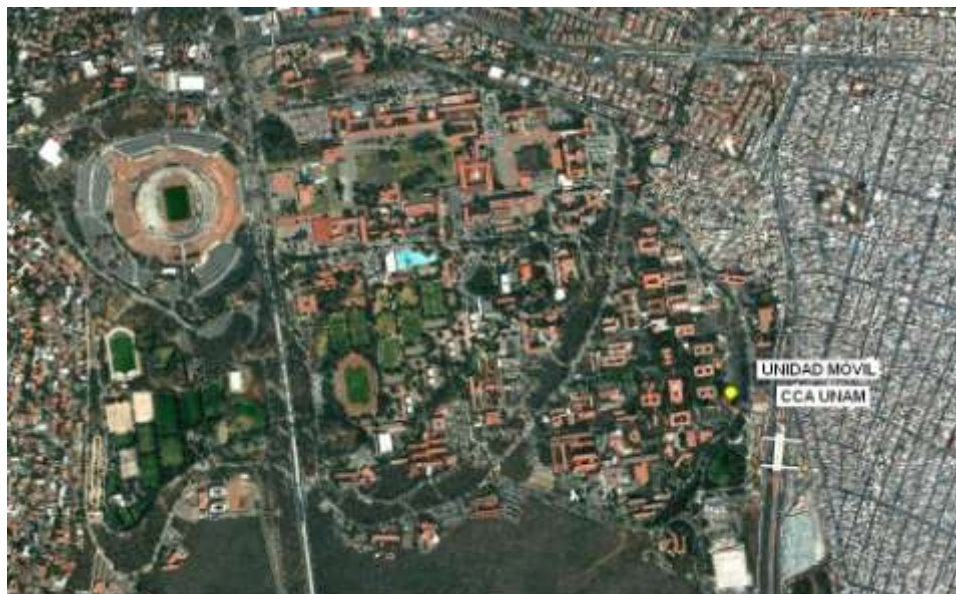


Figura 7. Localización de unidad móvil de la Sección Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, al suroeste de la ZMVM.

La primera campaña fue del 31 de octubre al 18 de noviembre del 2009 y la segunda del 15 de febrero al 11 de abril del 2010. Para cada una de las mismas, previo al inicio de las mediciones se llevó a cabo una calibración de los equipos correspondientes siguiendo los métodos recomendados por la US EPA (a manera de ejemplo, se incluye como anexo a esta tesis el informe de calibración de equipos llevado a cabo para la segunda etapa de la campaña).

En los siguientes apartados se describen brevemente los principios de operación de los analizadores utilizados.

4.1.1 Analizador de Ozono (O₃)



Para la medición de ozono se utilizó el analizador fotométrico API modelo 400. Para la medición se utiliza la propiedad del ozono de absorber luz ultravioleta. El principio básico se fundamenta en la ley de Beer-Lambert, la cual establece una relación entre la cantidad de luz que es absorbida por una molécula de un gas específico en una distancia conocida.

$$I = I_0 e^{-\alpha l C}$$

donde: I_0 es la intensidad de la luz en ausencia de absorción
 I es la intensidad de la luz después de ser absorbida por el ozono
 l es la distancia que la luz viaja mientras es absorbida
 C es la concentración del ozono
 α es el coeficiente de absorción del ozono

El analizador de ozono API M-400 emplea una lámpara de vapor de mercurio para generar un haz de luz UV centrado en los 254 nm. Dado que el ozono absorbe eficientemente la luz UV en esta longitud de onda, se requiere de una distancia corta para proporcionar una medición significativa (el tamaño de la celda de absorción en los analizadores es de tan sólo 42 cm). La luz que atraviesa la celda es detectada por un diodo que mide la intensidad de la radiación con una longitud de onda de 254 nm. El ensamble del detector reacciona a la luz UV y genera un voltaje que varía en relación directa con la intensidad de la luz. El voltaje es digitalizado y enviado a la computadora del

instrumento para calcular la concentración de ozono en la celda de absorción. La Figura 8 muestra un esquema general de este proceso.

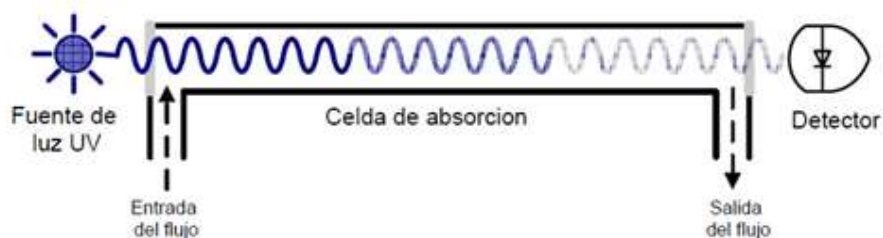


Figura 8. Esquema del principio de operación del equipo API Modelo 400. Tomado del sitio web del SIMAT.

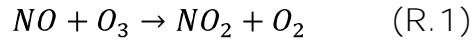
Este principio de operación cumple con los requisitos equivalentes a los indicados en la NOM-CCAM-003-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de ozono en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

4.1.2 Analizador de óxidos de nitrógeno (NO, NO₂ y NO_x)

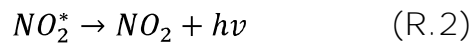


Para la determinación de las concentraciones tanto de NO como de NO₂ y NO_x, se utilizó el analizador Thermo Environmental Instruments modelo 42-C.

El principio del método es la detección por quimiluminiscencia, que ocurre cuando el óxido de nitrógeno reacciona con el ozono. Esta reacción es un proceso de dos pasos. En el primero, una molécula de NO y una molécula de O₃ chocan y reaccionan químicamente para producir una molécula de oxígeno y una molécula de dióxido de nitrógeno (R.1).



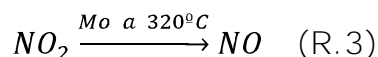
Algunas moléculas de dióxido de nitrógeno retienen una cierta cantidad de exceso de energía resultado de la colisión, la emisión de luz se da cuando las moléculas excitadas decaen a estados de menor energía. En este segundo paso, las moléculas de NO_2^* excitadas, liberan el exceso de energía en forma de fotones ($h\nu$) (quimiluminiscencia) con una longitud de onda entre 600 y 3000 nm, con una intensidad máxima alrededor de 1200 nm (R.2).



Dado que existe una relación lineal entre la cantidad de NO presente en la celda de reacción y la cantidad de luz emitida, la intensidad de la luminosidad es equivalente a la concentración de NO. Para medir la concentración de dióxido de nitrógeno, el analizador utiliza la propiedad de que el NO_2 no reacciona con el O_3 combinada con la antes mencionada de que el NO sí reacciona con el ozono.

Se considera que los NO_x en el aire del exterior consisten básicamente de NO y NO_2 . Si esta mezcla se enviara directamente a la cámara de reacción del analizador para combinarse con el ozono generado internamente por el equipo para generar la reacción de quimiluminiscencia, únicamente detectaría el NO presente en la muestra. Para poder detectar el NO_2 de la muestra, es necesario convertir este NO_2 a NO para entonces hacerlo reaccionar con el O_3 . El NO_2^* resultante de esta última reacción consistiría del NO que ya contenía la muestra más el NO de la conversión del NO_2 original de la muestra, lo que equivaldría al total de los NO_x . La diferencia entre este valor equivalente de NO_x menos el NO original sería la concentración de NO_2 .

Para poder hacer esto, el analizador cuenta con un arreglo que permite hacer en forma alterna las dos reacciones antes mencionadas. En primera instancia, una válvula solenoide programada, dirige el flujo de muestra hacia un convertidor catalítico de óxido de molibdeno el cual se encuentra a una temperatura de a 320°C donde en teoría sólo el NO₂ presente es reducido a NO (R.3):



El NO original en la muestra no reacciona con el Mo. La mezcla de NO que sale del convertidor fluye a la cámara de reacción donde se combina con el ozono para generar un NO₂* equivalente al total de NOx en la muestra. Al término de unos 10 segundos, la válvula solenoide se activa y redirige el flujo de aire directamente a la cámara de reacción sin pasar el aire a través del convertidor en donde ahora sólo el NO de la muestra reacciona con el O₃. La válvula solenoide nuevamente se activa para redirigir el flujo al convertidor catalítico, y así sucesivamente se continúa con los ciclos de medición tanto del NOx equivalente como del NO original. Un circuito electrónico del analizador integra estas señales y obtiene la diferencia: NOx – NO para obtener NO₂.

Este método cumple con lo estipulado en la NOM-CCAM-004-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de bióxido de nitrógeno en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición, ya que solamente el NO₂ se encuentra normado por sus efectos a la salud. Cabe mencionar que se reconoce el hecho de que este tipo de equipos puede medir otros compuestos como PAN y HNO₃ en forma de NO₂ como interferencias ya que no es del todo específico para medir dióxido de nitrógeno.

4.1.3 Analizador de monóxido de carbono (CO)

El CO se considera trazador de las emisiones de NOx y de COVs dado que está directamente asociado a emisiones de tipo vehicular en zonas urbanas. Este contaminante fue medido con el equipo Thermo Environmental Instruments modelo 48C. La detección y medición del monóxido de carbono se basa en la propiedad de absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas de CO a una longitud de onda de 4.7 micrómetros.

El arreglo del analizador emplea un elemento incandescente de alta energía para generar luz IR que se hace pasar a través de la muestra de aire conteniendo CO. El paso de monóxido de carbono a través de un haz de IR absorbe parte de esta energía de tal forma que hay una disminución en la intensidad final de la energía IR original. La comparación alterna entre la energía IR absorbida por el CO con respecto a la energía absorbida por un gas de referencia (N₂) permite obtener una señal equivalente a la concentración de CO en la muestra. La Figura 9 presenta un esquema de este proceso.

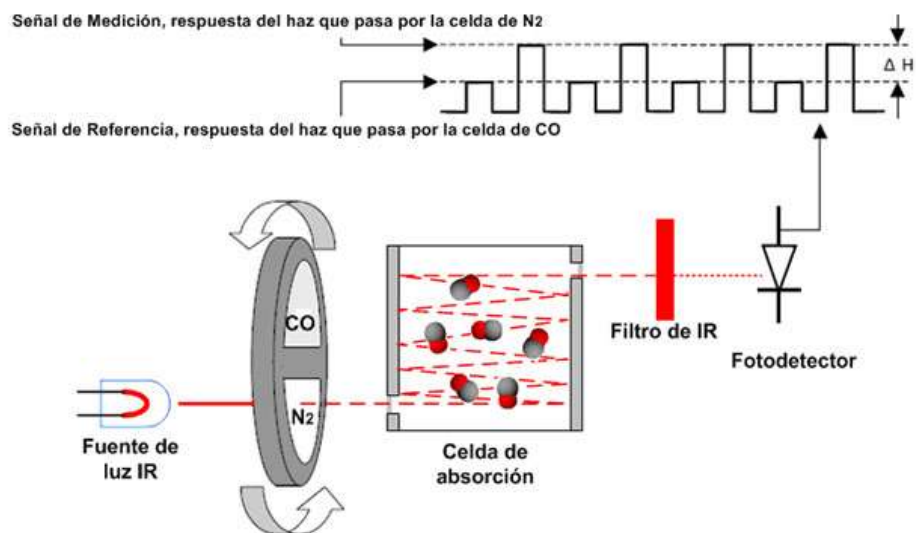


Figura 9. Esquema del principio de operación del equipo TEI M-48C.

En la figura 9 se observa como este haz de luz IR pasa a través de un disco circular rotatorio que contiene dos celdas semicirculares, una de ellas llena de nitrógeno y la otra con monóxido de carbono. La rotación de la celda provoca que el haz de luz pase alternativamente a través de la celda con nitrógeno y la celda con monóxido de carbono a una velocidad de 30 ciclos por segundo, generando una respuesta modulada con pulsos de medición y de referencia. Durante el pulso de referencia el CO del filtro elimina toda la radiación IR en las longitudes de onda que absorbe el CO, generando un haz que no sufre ninguna afectación por el CO de la muestra. Durante el pulso de medición, el nitrógeno del disco no afecta el haz y pasará a través del CO presente en la muestra. Después de cruzar las celdas del disco rotatorio, el haz pasa a través de la celda que contiene la muestra, dentro de ella un sistema óptico produce un camino óptico de 16 metros a través de reflexiones del haz de luz en su interior, esto con el propósito de alcanzar la sensibilidad máxima. Al salir de la celda de la muestra, el haz atraviesa un filtro de paso de banda que deja pasar un determinado rango de frecuencias de una señal y atenúa el resto, permitiendo el paso de la radiación con una longitud de onda aproximada de $4.7 \mu\text{m}$.

Posteriormente el haz choca contra un fotoconductor de estado sólido también llamado detector termoeléctricamente enfriado. Éste, junto con un pre-amplificador apropiado, convierte la señal en un voltaje modulado. La señal es desmodulada electrónicamente para generar un voltaje de corriente directa (CD). Estos voltajes son proporcionales a la intensidad de la luz durante los pulsos de medición y referencia. Finalmente, la concentración de CO es determinada mediante la ecuación de absorción de Lambert-Beer, de manera similar al ozono. Este principio de operación cumple con los requisitos de la NOM-CCAM-001-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de monóxido de carbono en el

aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

4.1.4 Analizador de hidrocarburos (CH₄ y NMHC)

Para la detección y medición de los hidrocarburos sin metano, se utilizó el analizador Thermo Environmental Instruments modelo 55-C, el cual es un detector directo tanto de metano como hidrocarburos de cadena más larga (C₁₂ como mínimo) y no es afectado por moléculas con oxígeno utilizando el método de separación por cromatografía de gases y detección por ionización de flama (FID). Un detector FID es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas de acarreo que en este caso es N₂ y el analito) con hidrógeno. Inmediatamente, esta mezcla se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una flama de alta temperatura. La mayoría de compuestos hidrocarburos y compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la flama. La corriente generada es baja por que debe ser amplificada mediante un amplificador de alta impedancia. El proceso de ionización que se da en la flama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la flama. Así, el analizador es más un detector sensible a la masa (al número de átomos de carbono que salen de la columna) que a la concentración directa. Las concentraciones resultantes se miden en ppmC o ppbC. Para su operación, el analizador requiere de corrientes continuas de H₂, N₂, y aire "cero".

Para iniciar un ciclo de análisis que dura unos 70 segundos; un volumen conocido de aire es colectado en el "loop" de muestra en un paso de "purga de retorno" (Figura 10). Una válvula de 8 puertos localizada dentro de un horno detector a 150-200°C rota automáticamente a una posición denominada "inyección" (A). Aquí, se inyecta la muestra a una corriente de gas de acarreo (N_2) para ser "acarreada" a la columna de separación ubicada en otro horno a 65°C. Durante el acarreo de la muestra dentro de la columna, varios hidrocarburos se mueven a distintas velocidades cuya magnitud está en función a sus propiedades físicas y químicas. Debido a su bajo peso molecular y baja volatilidad, el metano es llevado de vuelta al horno del detector y medido por el detector FID. La válvula es entonces regresada a la posición original del paso "purga de retorno".

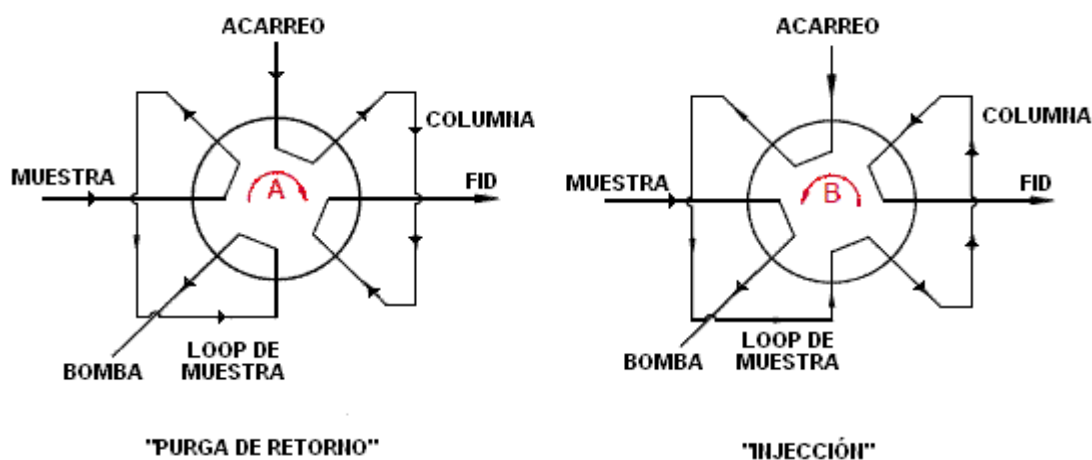


Figura 10. Esquema general de la posición de la válvula de 8 puertos en los dos ciclos de operación típicos del analizador de NMHC TEI modelo 55C.

Esta acción invierte la dirección del flujo del gas en la columna, y "purga" los hidrocarburos remanentes ya sin el metano (NMHC) hacia el detector FID para su medición. Mientras los NMHC son medidos, la siguiente muestra está siendo colectada en forma simultánea en el "loop" de la muestra para iniciar un nuevo ciclo.

Los NMHC constituyen la mayor porción de los COVs en el aire. El método de FID permite detectar alifáticos, aromáticos, alquenos y acetilenos con respuestas aceptables por cada átomo de carbón presente en la molécula (por ejemplo, 1 ppm de hexano = 6 ppm C; 1 ppm de benceno = 6 ppm C; 1 ppm de propano = 3 ppm C). Los carbonos ligados a oxígeno, nitrógeno o halógenos dan una respuesta reducida (EPA, 1986). Por consiguiente, el método FID del modelo 55C, que es utilizado principalmente como un método de medición de hidrocarburos, debería ser visualizado como un método de medición de carbón orgánico. El límite mínimo de detección de este analizador es de 20 ppb C como metano y de 50 ppb C como propano.

4.1.5 Calibrador API Modelo 702

Para la verificación y calibración de los analizadores, se utilizó el calibrador API modelo 702 API, del cual se presenta su diagrama en la Figura 11.

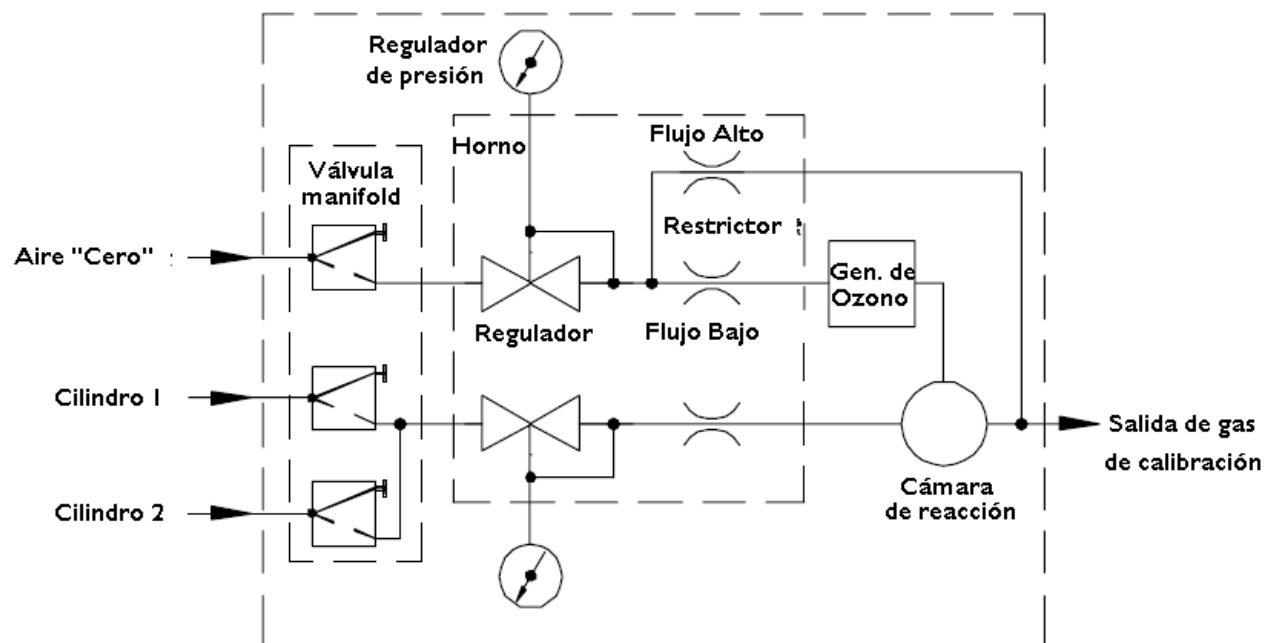


Figura 11. Esquema de operación del calibrador API modelo 702.

En la figura anterior observamos que el aire cero (o diluyente) entra por la parte posterior al calibrador. El flujo de diluyente está controlado por una **válvula solenoide normalmente en posición de "cerrada"**, la cual se activa mediante un botón al momento de comenzar la calibración. Cuando la válvula está abierta, el gas diluyente es admitido a una temperatura controlada y su flujo es controlado por la presión regulada que se puede ajustar manualmente (los reguladores se calibran con un medidor de flujo observado en función de la presión fijada en el manómetro). Se pueden conectar hasta dos cilindros de gases de calibración, los cuales tienen líneas conectadas en la parte posterior del calibrador, con un flujo de salida controlado de igual manera mediante la fijación de la presión en los manómetros correspondientes. Solamente se puede utilizar un cilindro a la vez para llevar a cabo las diluciones de calibración. Los reguladores de presión y limitadores de flujo se encuentran dentro del horno, que está a una temperatura de 50 °C.

El calibrador también posee un generador interno de ozono, que cuando se activa, una parte del flujo del diluyente se divide a través de dos restrictores conectados en paralelo. Un bajo flujo pasa a través del generador de ozono y entra a una cámara de reacción en donde al reaccionar estequiométricamente con NO_2 (el cual debe estar en exceso), produce NO . Finalmente el gas de calibración tiene su salida que es conectada al equipo analizador que se desee calibrar.

4.2 Análisis estadístico

Los datos de las campañas que fueron analizadas mediante diversas técnicas de estadística. Los principales parámetros evaluados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros del análisis exploratorio estadístico aplicados al análisis de datos de las campañas de monitoreo.

Indicador	Descripción
Máximo	Señala los eventos extremos. Es sensible a cualquier suceso extraordinario (eventos meteorológicos, etc).
Percentil 90	Concentración por abajo de la cual se encuentra el 90% de los registros. Caracteriza el comportamiento de concentraciones altas de un contaminante, evita la influencia de eventos extraordinarios de contaminación.
Percentil 75	Concentración por abajo de la cual se encuentra el 75% de los registros. Caracteriza el comportamiento del intervalo superior de la amplitud de la región central de la distribución las concentraciones de un contaminante evitando la influencia de la cola superior.
Mediana	Concentración que representa la tendencia central de los datos. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos y está ligada a la frecuencia de ocurrencia típica. Representa adecuadamente la tendencia central de distribuciones no-normales.
Promedio (Media)	Permite evaluar el cumplimiento de normas de protección a la salud y el comportamiento temporal de algunos parámetros. Es sensible a valores extremos y a distribuciones no-normales.
Percentil 25	Concentración por abajo de la cual se encuentra el 25% de los registros. Caracteriza el comportamiento del intervalo inferior de la amplitud de la región central de la distribución las concentraciones de un contaminante evitando la influencia de la cola inferior.
Percentil 10	Concentración por abajo de la cual se encuentra el 10% de los registros. Caracteriza el comportamiento de concentraciones bajas de un contaminante, evita la influencia de valores cercanos o dentro del límite inferior de detección.
Serie de tiempo	Muestra el comportamiento de un contaminante en el transcurso del día. Permite asociar las concentraciones con la intensidad de las actividades antropogénicas y/o con el desarrollo de procesos de química atmosférica y con la influencia de la meteorología en la acumulación y/o dispersión de los contaminantes.
Promedio horario típico diario	Muestra el comportamiento habitual de un contaminante en un día cualquiera para determinar las horas más críticas del día.

Para el análisis de comparación entre las concentraciones registradas y las relaciones NMHC/NOx tanto en días hábiles como no hábiles o de fin de semana, se utilizó el gráfico de "caja y bigote" (boxplot). El "boxplot" es una técnica gráfica que permite presentar los aspectos más importantes de la distribución empírica de cualquier grupo de datos, siendo útil para comparar varios grupos de datos. Conde et. Al. (1986), señalan que este tipo de gráfico podría llegar a substituir al intervalo de confianza graficado. El "boxplot" proporciona información acerca de varias características de la distribución de un grupo de datos: la localización del valor central (media o mediana, dependiendo si los datos representan una distribución normal o sesgada); la dispersión central de los valores (distancia entre los cuartiles superior o inferior, percentiles 75 y 25); la simetría de la distribución; la longitud de las colas o de valores de interés extremos no aberrantes que no pueden ser explicados por la distribución. La Figura 11 muestra un esquema del gráfico "boxplot".

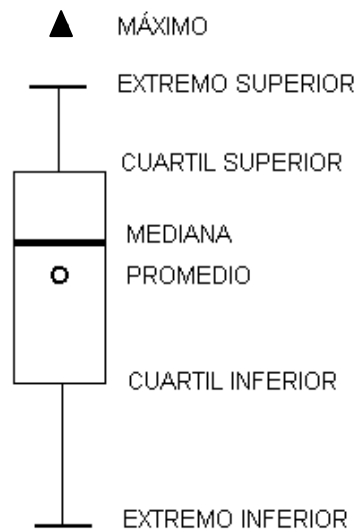


Figura 12. Esquema de un gráfico "boxplot" y el significado típico de sus marcas. Las líneas que se extienden a los extremos de la caja son denominadas típicamente "bigotes".

Algunas de las propiedades de los gráficos "boxplot" son las siguientes:

- Mientras más larga la caja y los bigotes, más dispersa es la distribución de datos. El tamaño de la caja proporciona un estimado de la curtosis **de la distribución. Una caja comprimida con respecto a los "bigotes"** indica que un número muy grande de casos está contenido en un segmento o intervalo muy pequeño de la muestra, y también indica **que esta distribución tiende a un "pico" delgado. Una caja más larga que los bigotes indica un "pico" ancho. Mientras más larga la caja, la distribución tendrá una mejor distribución de tipo "campana".**
- La distancia entre las cinco medidas descritas en el "boxplot" (sin incluir la media aritmética) puede variar. Entre el límite inferior y el cuartil inferior (percentil 25 de los datos) hay igual cantidad de valores (concentraciones) que de este cuartil a la mediana, de ésta al cuartil superior (percentil 75) y del cuartil superior al límite superior.
- La línea que representa la mediana indica la simetría. Si su posición está relativamente en el centro de la caja la distribución es simétrica. Si por el contrario se acerca al primer o tercer cuartil, la distribución pudiera ser sesgada a la derecha (asimétrica positiva) o sesgada a la izquierda (asimétrica negativa) respectivamente.
- La mediana puede inclusive coincidir con los cuartiles o con los límites de los bigotes. Pudiera ser este un caso particular de una distribución sesgada o el caso de una distribución muy homogénea.
- Los puntos fuera de los bigotes son extremos que pueden ser sospechosos de ser aberrantes.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Campañas de monitoreo

Como previamente se mencionó, se realizaron dos campañas de monitoreo, la primera comprendida entre el 26 de octubre y el 15 de noviembre del 2009 y la segunda comprendida entre el 22 de febrero y el 11 de abril del 2010, con varias etapas previas de pruebas y calibraciones de los analizadores.

En la primera campaña, se registraron 504 horas de datos para los parámetros: ozono, NO, NOx, CO, NMHC, temperatura, humedad relativa y presión atmosférica con un registro por cada 5 minutos, para un total aproximado de 6000 registros por cada parámetro. Para la segunda campaña se registraron 1,200 horas de datos, para poco más de 14,000 registros de 5 minutos cada uno por parámetro. La Tabla 2 muestra el porcentaje de datos (completez) que fueron validados de acuerdo a los siguientes criterios de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Gobierno de la Ciudad de México:

- Nivel 0, se aplican revisiones de rutina de los instrumentos de medición (falla, problemas de calibración, etc.). En este nivel se transforma la información de una salida de voltaje de los instrumentos de medición a una escala de unidades de medición.
- Nivel I, se verifica la consistencia interna en los registros: a lo largo del tiempo (en el día, en la semana, en el periodo), patrones espaciales o valores atípicos (registros inconsistentes), exactitud, precisión y completez.

- Nivel II, se verifica la consistencia externa en los registros, por medio de la comparación con otros conjuntos de datos, la relación entre contaminantes atmosféricos y/o parámetros meteorológicos en el mismo tiempo, en otro sitio o en años previos.

Tabla 2. Porcentaje de completitud en la captura y validación de registros de los parámetros: temperatura, humedad relativa, presión atmosférica, O₃, NO_x, CO, y NMHC en las dos campañas de monitoreo.

Parámetro medido	Porcentaje de completitud	
	1ª Campaña	2ª Campaña
Temperatura	99.9	99.9
Humedad relativa	99.9	99.9
Presión atmosférica	99.9	99.9
Ozono (O ₃)	99.0	99.2
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	81.3	87.8
Monóxido de carbono (CO)	93.4	20.0
Hidrocarburos sin metano (NMHC)	41.5	72.39

En la primera campaña se encontraron diversos problemas técnicos en la completitud de registros de NO_x y de NMHC debido a fallas operacionales con el analizador de NO_x y a problemas con el generador de H₂ requerido para la operación del analizador de NMHC. Esta situación llevó a que sólo se monitorearan 21 días entre octubre y noviembre.

Para la segunda campaña, se corrigieron los errores surgidos inicialmente para la medición de los NMHC y los analizadores de O₃ y NO_x funcionaron satisfactoriamente. Sin embargo, se presentó un problema en la captura de los datos del analizador de CO debido posiblemente a un conflicto de voltajes en el datalogger. A pesar de que se intentó rescatar la información mediante la correlación directa con las estaciones de monitoreo de la RAMA próximas a la unidad móvil, la gran variabilidad de los registros electrónicos no permitió

esta validación. Debido a este problema y con el fin de poder contar con una aproximación de la variación de CO en días hábiles y no hábiles se decidió utilizar una interpolación de concentraciones de este trazador a partir de valores registrados en las estaciones Pedregal y Santa Ursula de la RAMA como una aproximación teórica de lo esperado en Ciudad Universitaria.

La Figura 13 muestra las gráficas de caja de los promedios de 1 hr construidas con registros de 5 minutos validados de ambas campañas para los contaminantes O₃, NO_x, NMHC y CO. Los valores de CO para la segunda campaña corresponden a los valores interpolados de promedios de 1 hr de la RAMA.

En general se aprecia una similitud en el patrón de comportamiento en la distribución de los contaminantes en ambas campañas, con una distribución sesgada hacia los valores bajos lo cual es típico en mediciones de contaminantes atmosféricos. Asimismo, se observa una mayor amplitud en los datos de la segunda campaña básicamente por haberse colectado una mayor cantidad de datos.

Las medianas en general se mantuvieron en un intervalo similar exceptuando los NMHC para los que se tuvo un número reducido de registros, y para CO que en la primera campaña fueron registros en Ciudad Universitaria y que en la segunda fueron interpolados. Cabe señalar que los valores para CO son de interés en esta tesis sólo para identificar el patrón de comportamiento en días hábiles y no hábiles en la zona de influencia del suroeste de la ZMVM.

Se debe considerar que los valores de NO₂ podrían no ser específicos para este contaminante por las razones mencionadas en la descripción de este equipo, por lo que podrían incluir especies como HNO₃ y PAN.

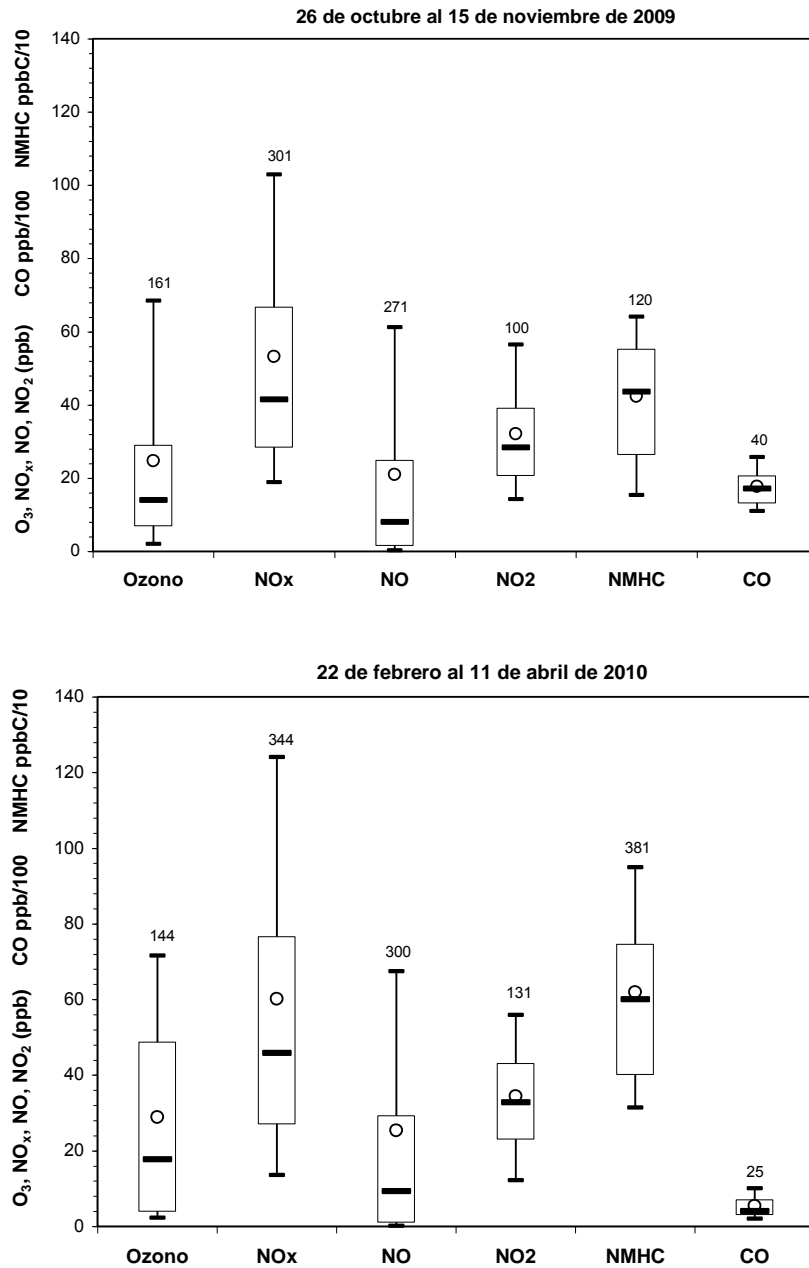


Figura 13. Gráficas de caja para datos en promedios horarios de ozono, NO_x, NO, NO₂, NMHC y CO para las dos campañas de medición en 2009 y 2010. Los valores de CO para la segunda campaña corresponden a los valores interpolados de las estaciones Pedregal y Santa Ursula de la RAMA. Los números marcados arriba de las cajas corresponden a los máximos para cada contaminante. Las escalas de CO y NMHC fueron modificadas para ajustar a la escala general.

5.2 Series de tiempo para ozono

El comportamiento general de las concentraciones promedio horario de ozono durante las dos campañas se muestran en la Figuras 14 a 17.

Las gráficas presentadas en estas figuras muestran que el ciclo de formación de ozono es similar prácticamente en todos los días. Sin embargo, se distingue que los días inhábiles (sábado y domingo) fueron en general igual o mayores a cualquier otro día hábil. Una revisión de los días en que se rebasó la norma mexicana de calidad del aire para ozono de 110 ppb promedio en una hora, se puede observar que entre lunes y viernes ningún día hábil tuvo más de dos excedencias a la norma, entre sábado y domingo se rebasaron 8 veces este límite (dos veces en sábado y seis veces en domingo).

También en día domingo se presentó un evento en el cual el ozono persistió por 5 horas por arriba de dicha norma (15 de noviembre de 2010) **alcanzando un valor "pico" de 161 ppb.**

Aunque en estas dos campañas se presentaron varios días inhábiles por ser **"puentes largos" o vacaciones, estos días no se consideraron en el análisis** por ser atípicos de un día hábil y uno de fin de semana.

Por estar centrado el interés de esta tesis en el ozono no se incluye en estos resultados las series de tiempo para las otras especies asociadas

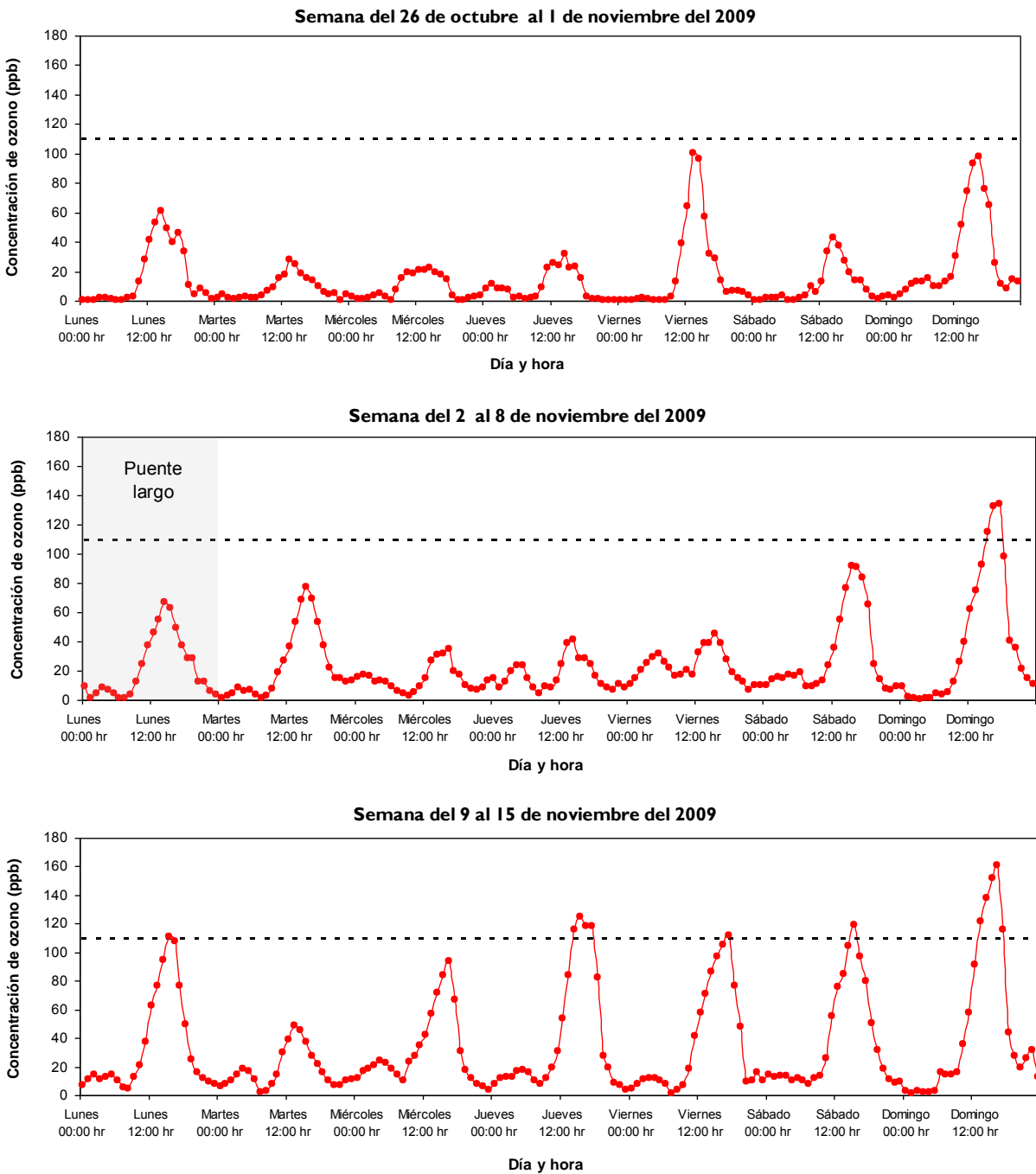


Figura 14. Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la primera etapa de la campaña de monitoreo (26 de octubre al 15 de noviembre del 2009). La línea segmentada representa la norma de calidad del aire para ozono.

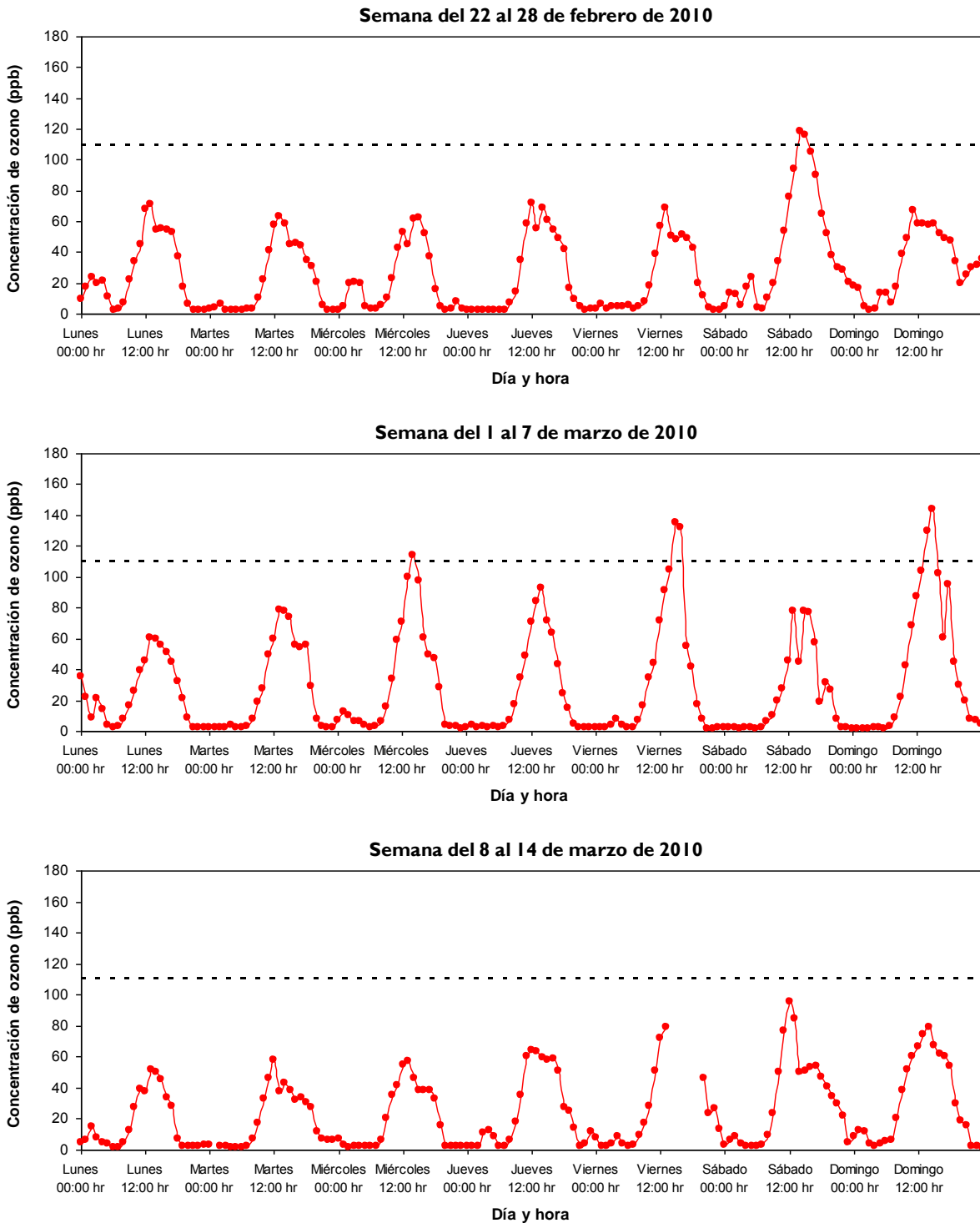


Figura 15. Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (22 de febrero al 14 de marzo de 2010). La línea segmentada representa la norma de calidad del aire para ozono.

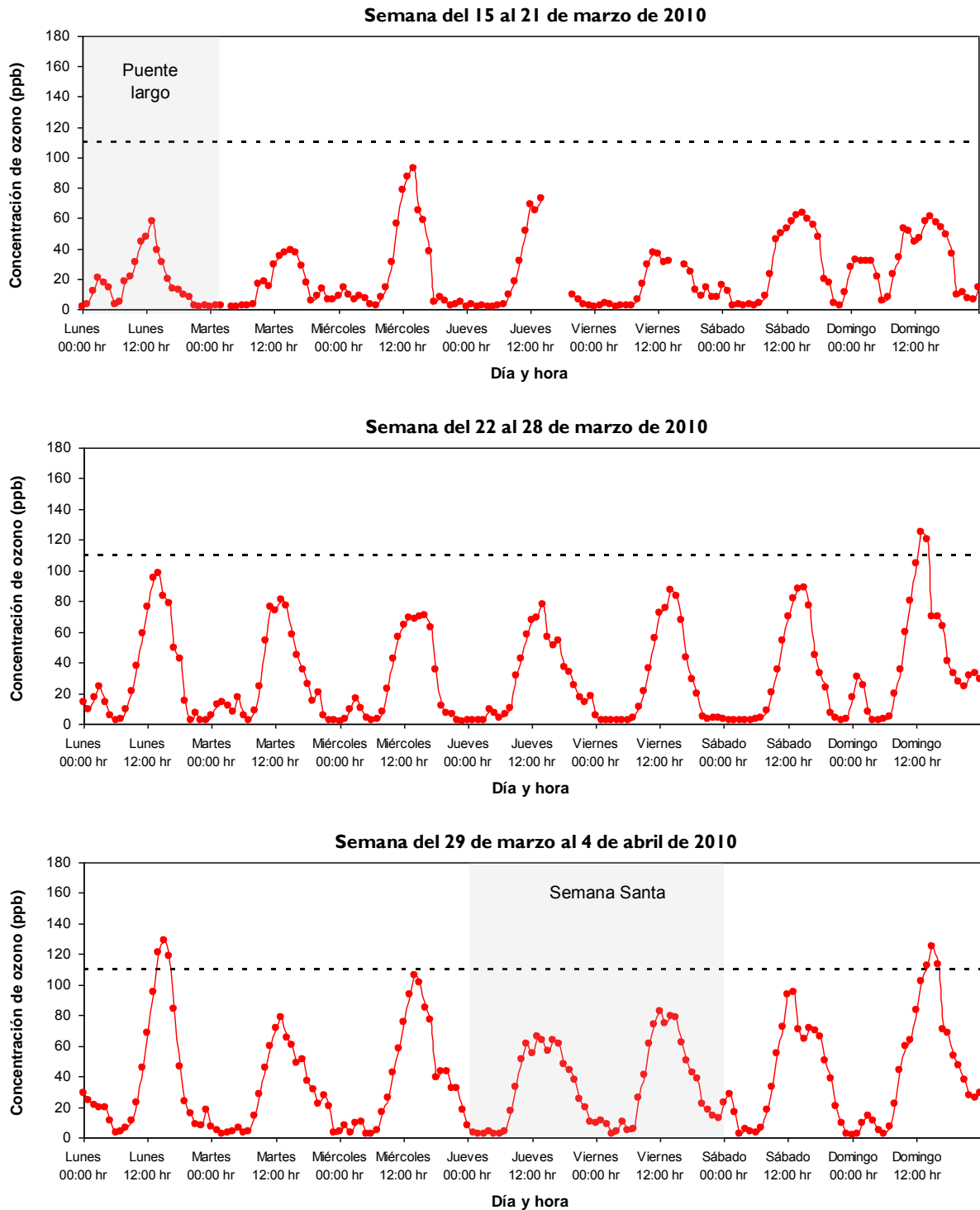


Figura 16. Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (15 de marzo al 4 de abril de 2010). La línea segmentada representa la norma de calidad del aire para ozono.

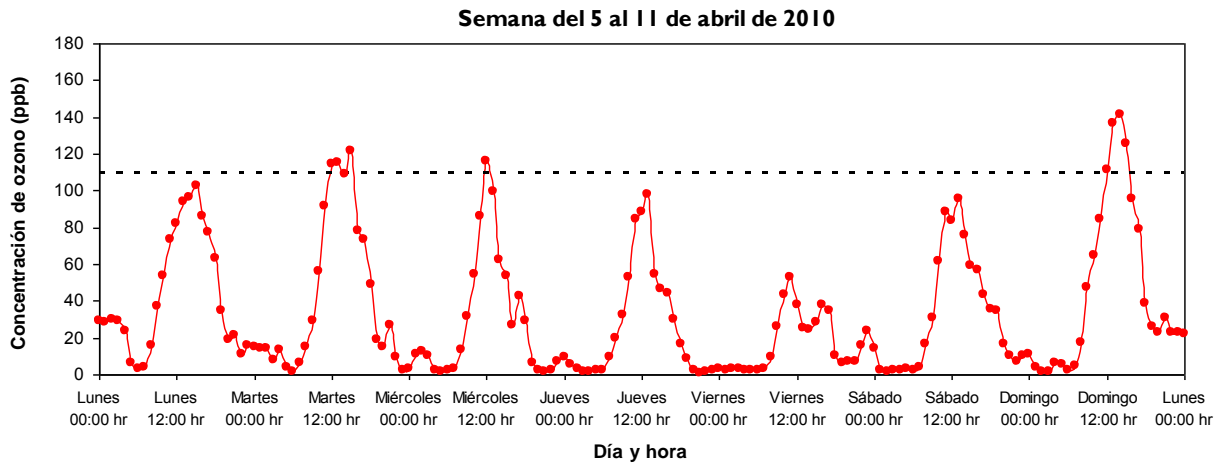


Figura 17. Serie de tiempo de concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (5 al 11 de abril de 2010). La línea segmentada representa la norma de calidad del aire para ozono.

5.3 Rosa de vientos de contaminantes para ozono

En esta tesis se ha mencionado la consideración de que el ozono que es registrado por la unidad móvil en Ciudad Universitaria proviene de zonas viento arriba de este sitio, y por lo tanto representativas de un sitio receptor.

Con el objeto de comprobar esta situación, se construyeron rosas de vientos de contaminantes para ozono utilizando registros de dirección de viento de la estación de monitoreo de la RAMA de Santa Úrsula ubicada al este del sitio de monitoreo para las mismas horas de los valores promedio de O_3 registrados en dos periodos de interés: entre las 08:00 y las 12:00 hrs que se consideran de producción y acumulación y entre las 12:00 y las 16:00 hrs que se consideran como de paso de masas de aire transportando ozono ya formado. La Figura 18 muestra los resultados gráficos para datos de ozono de la segunda campaña.

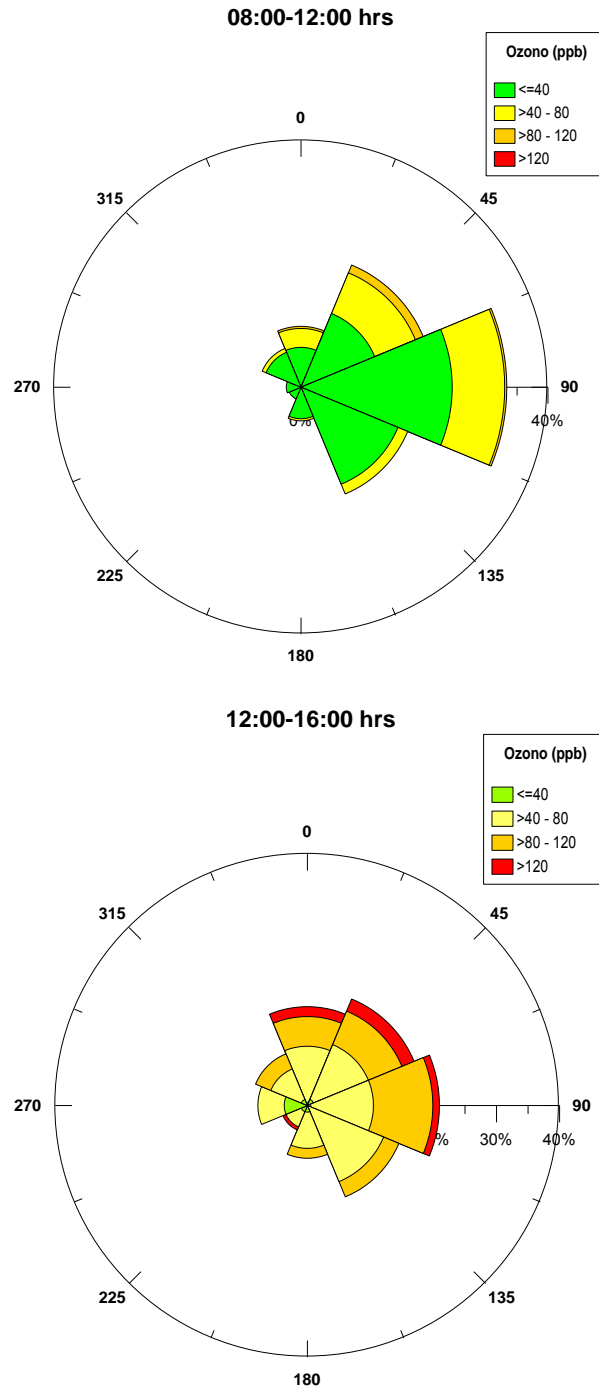


Figura 18. Rosas de vientos de contaminantes para concentraciones promedio de 1-hr de ozono registradas durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo (5 al 11 de abril de 2010) acoplados a datos de dirección de viento de la estación Santa Ursula de la RAMA.

Las rosas de vientos de la figura anterior muestran que en el periodo matutino los niveles de ozono fueron en general bajos y que los vientos hacia el suroeste del Valle de México presentaron componentes dominantes de los sectores NE-E-SE. Para el periodo vespertino las concentraciones son mayores con un ajuste en las componentes de transporte de viento de los sectores: N-NE-E principalmente. Este resultado indica que una parte de las posibles trayectorias de viento que pasaron por el sitio de monitoreo en Ciudad Universitaria pudieron seguir una trayectoria en forma curva iniciando en el norte de la ZMVM para variar hacia el suroeste, situación que es continuamente simulada por el grupo Físicoquímica Atmosférica (PEMBU, 2010). Este resultado confirma la suposición de que el sitio representa a un sitio receptor.

5.4 Variaciones horarias de concentraciones

La Figura 19 muestra el patrón general de los promedios horarios de las concentraciones de ozono, NO, NO₂, CO y NMHC para los días hábiles (lunes a viernes) e inhábiles (sábado y domingo) de datos registrados durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo en Ciudad Universitaria. Se presentan dos gráficas a fin de facilitar la visualización de los patrones de CO y NMHC con respecto a los otros contaminantes. Considerando que durante la primera etapa de la campaña de monitoreo de 2009 se presentaron diversos problemas operativos que limitaron el registro de datos suficientes de NMHC y NO_x el análisis de las variaciones del promedio horario sólo se realiza para la segunda etapa de la campaña.

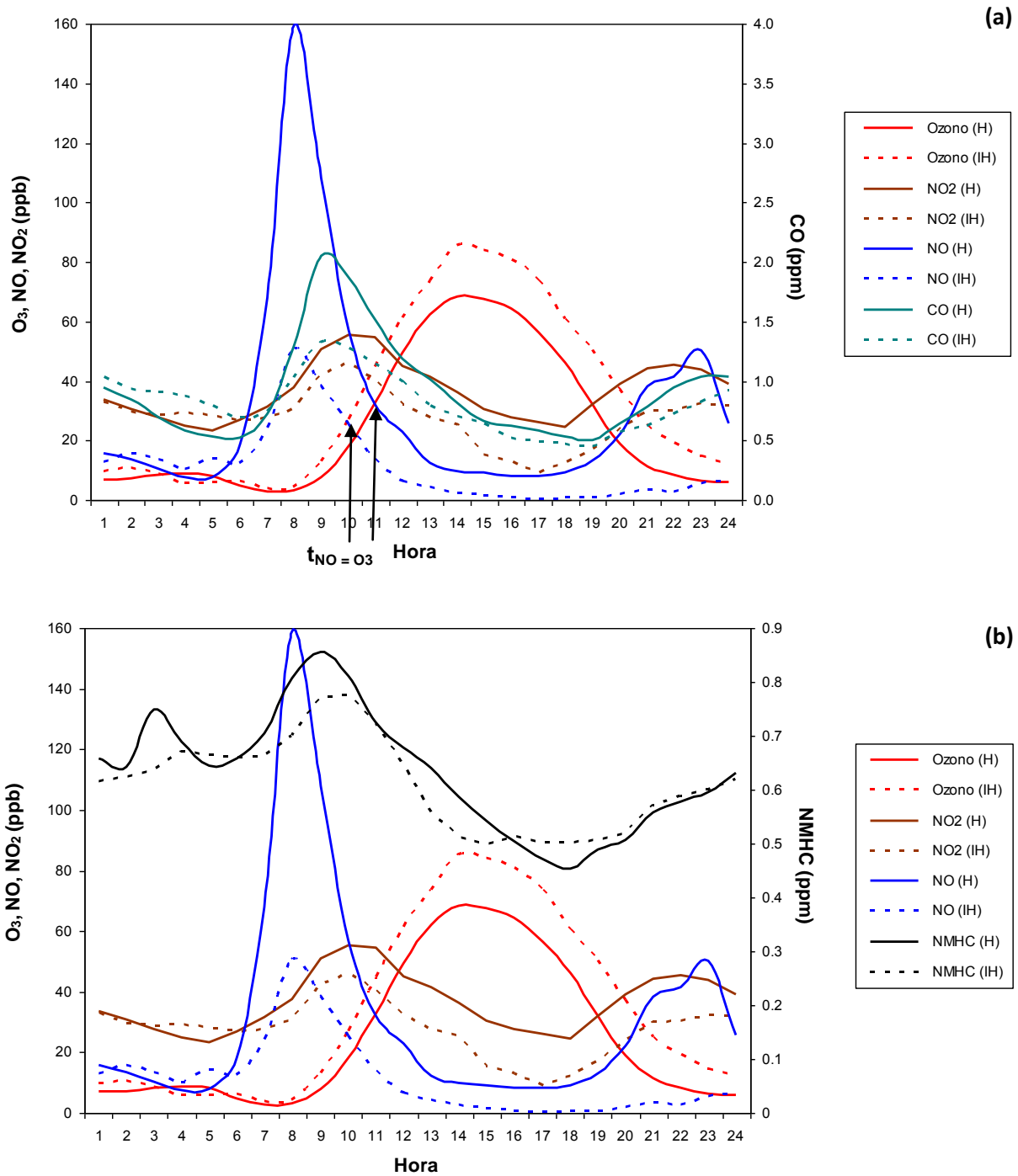


Figura 19. Patrón de concentraciones horarias promedio de ozono, NO_2 y NO con CO **(a)** y NMHC **(b)** para datos registrados en días hábiles (H) e inhábiles (IH) durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo del 22 de febrero al 11 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria.

El análisis preliminar de las gráficas de la Figura 19 muestra claras diferencias entre las concentraciones de ozono durante los fines de semana con respecto a los días hábiles. El patrón del ozono en la madrugada y amanecer, tanto en los días hábiles como en los inhábiles, muestra las componentes típicas del ozono urbano como lo es la presencia de niveles por **debajo de la concentración considerada como de "fondo" de aproximadamente 40 ppb**, como resultado de la presencia de niveles semipermanentes de NO de la actividad vehicular nocturna. Posteriormente, después del amanecer inicia la actividad fotoquímica de producción del ozono **y su acumulación dentro de las masas de aire en "viaje"**. Sin embargo, el inicio de la acumulación neta de ozono (cuando $[NO] = [O_3]$) ocurre en promedio 1 hora más temprano en días inhábiles. Posteriormente, por ser el **sitio de monitoreo un sitio receptor de "smog" fotoquímico aún dentro de la ZMVM**, el máximo de ozono se registra después del cenit, una vez que las parcelas de aire provenientes de zonas de la mancha urbana ubicadas viento arriba pasan sobre la zona de Ciudad Universitaria acarreando el ozono que se acumuló durante su recorrido advectivo. Sin embargo, lo más notable es que las concentraciones promedio de ozono son mayores en los días inhábiles que los respectivos promedios de los días hábiles aún hasta cerca de la medianoche.

El patrón para NO₂ también muestra una gran similitud en ambos tipos de días, aunque la producción de NO₂ es menor en fines de semana con respecto a los días hábiles, debido a que hay menor disponibilidad de NO y a **que el "reciclado" de NO₂ se está favoreciendo en los días inhábiles** debido posiblemente a una mayor abundancia de NMHC con respecto a los NO_x que **"secuestran" más rápidamente al NO**.

El comportamiento de CO también es similar al del NO con mayores concentraciones en días hábiles que con respecto a los fines de semana en correspondencia al tráfico vehicular. No obstante, hay un desfase en la ocurrencia del pico de CO en aproximadamente una hora, posiblemente porque el NO un producto importante en las emisiones por combustión de gas en calentadores y estufas y el CO lo es más de emisiones vehiculares. No se aprecia un cambio notable en la hora en la que se presenta el pico de CO en los días hábiles y el fin de semana.

El patrón para NMHC resulta un tanto diferente que el del CO con niveles generalmente mayores en días hábiles para algunos periodos de día aunque esta diferencia no lo es por mucho. El máximo se observa alrededor de las 9 de la mañana tanto en días hábiles como inhábiles para disminuir en forma constante hasta cerca de las 6 de la tarde. Las diferencias en los NMHC para días hábiles y no hábiles no parece ser significativa o tan pronunciada como para el NO o el CO.

5.5 Variación de concentraciones por periodos de interés y por tipo de día.

Se ha mencionado la dependencia entre las emisiones matutinas de los precursores de ozono y el máximo que se puede alcanzar en la parcela de aire que recibe estas emisiones y que durante el periodo matutino diurno se desplaza a lo largo de una trayectoria, a la vez que en esta masa de aire se lleva a cabo una intensa actividad fotoquímica de formación y acumulación de oxidantes como O₃. Aunque en una evaluación ideal de este fenómeno se debería contar con mediciones de los precursores NO_x y COVs (o NMHC) en los sitios donde un análisis de trayectorias indicara que se recogieron las emisiones diurnas iniciales, en esta tesis se está suponiendo que la actividad

de tráfico urbano matutino es aproximadamente similar en casi toda la ZMVM, por lo que se puede considerar que las concentraciones en el periodo matutino de los precursores podrían también ser similares en cualquier punto de la Ciudad de México (Torres-Jardón, 2010).

Con objeto de visualizar el comportamiento de las concentraciones de ozono en el periodo vespertino y el de los precursores en el matutino por día de la semana, se construyeron gráficas de caja para las concentraciones de ozono entre las 12 y las 17 horas inclusive y para NOx y NMHC entre las 6 y las 9 de la mañana con los registros validados de cada 5 minutos obtenidos en Ciudad Universitaria durante la segunda campaña (Figuras 20 y 21)

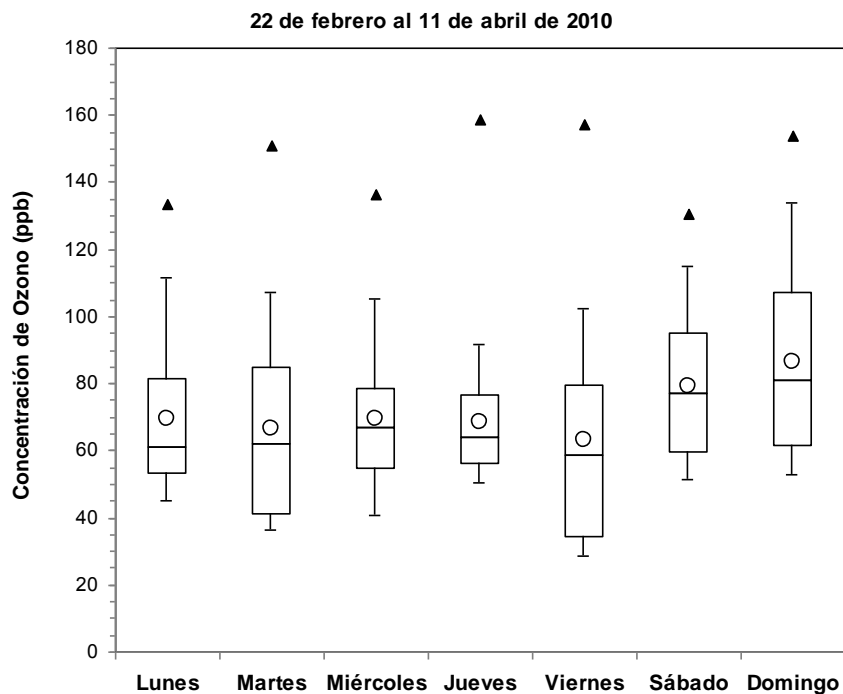


Figura 20. Gráficas de caja para registros de cada 5 minutos de ozono con unidad móvil en Ciudad Universitaria por día de la semana para la campaña de 2010.

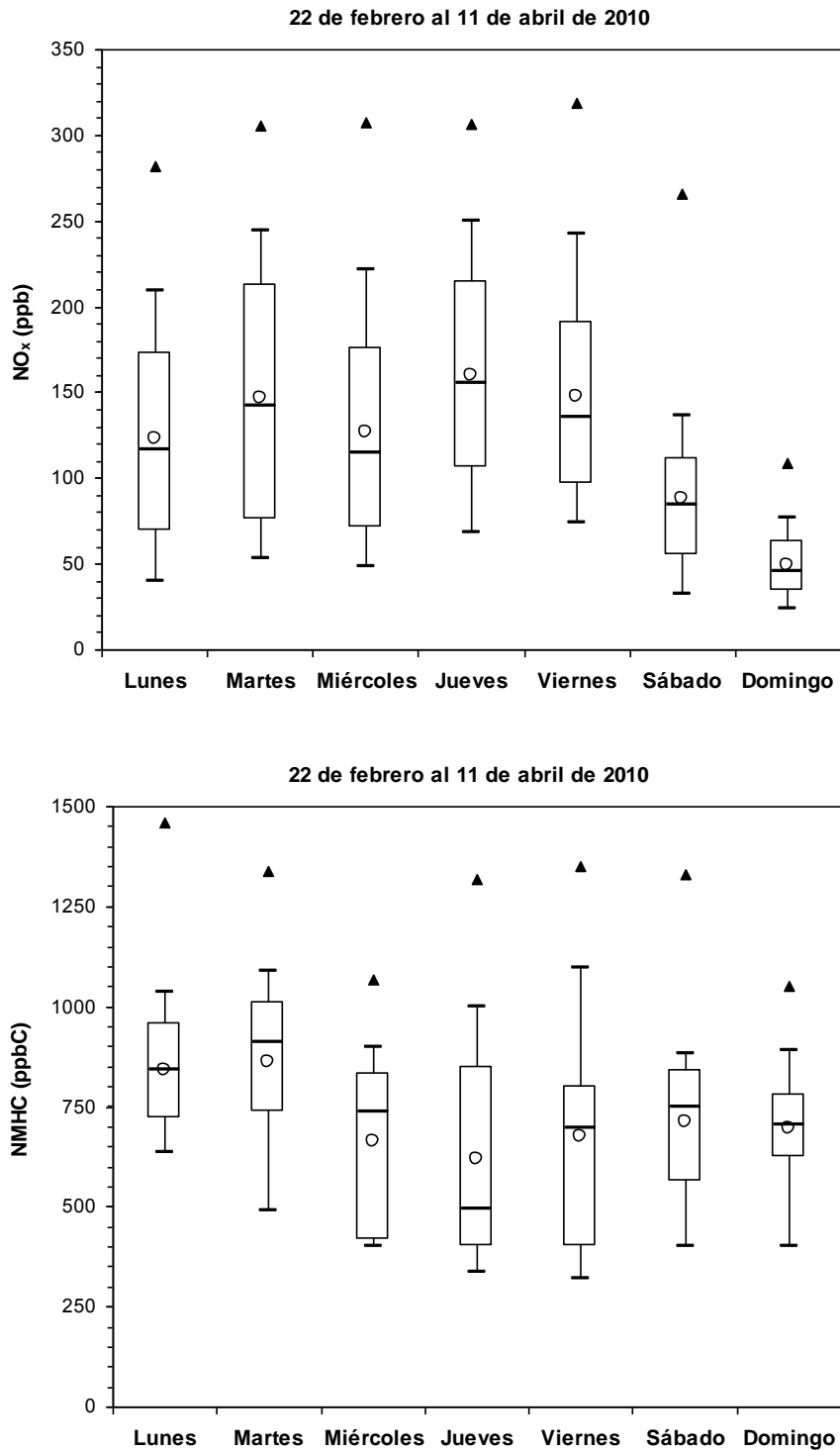


Figura 21. Gráficas de caja para registros de cada 5 minutos de NO_x , y NMHC por día de la semana con unidad móvil en Ciudad Universitaria para la campaña de 2010.

La Figura 20 **indica claramente que, aunque el valor "instantáneo" del promedio de 5 minutos no muestra grandes diferencias entre días hábiles e inhábiles, los intervalos intercuartiles, el promedio y la mediana tienen valores más altos los fines de semana que cualquiera de los otros días, y que incluso el domingo se registran los valores mayores. Asimismo, se observa que el miércoles es el día en el que tanto el intervalo de la distribución de valores es la más reducida y que el viernes fue el día con el percentil 10 más bajo.**

De forma opuesta, la Figura 21 muestra que para los NO_x, los intervalos intercuartiles, los percentiles 90 y 10, los promedios, las medias y hasta los máximos son más altos en días hábiles que en los fines de semana, siendo también en domingo cuando se registran los valores más pequeños de toda la serie de gráficas de caja. Las medianas de NO_x son en general más de dos veces mayores que en ciudades de los EE.UU. (Molina et al., 2007).

Por otro lado, las gráficas de caja de valores entre 6-9 a.m. de NMHC por día muestran que no hay una tendencia clara en la distribución de los valores, ya que mientras que el lunes y martes presentan los más altos valores para todos los parámetros estadísticos, de miércoles a viernes se registraron los valores más bajos en general, en tanto que el sábado y el domingo tuvieron valores intermedios.

Los cambios porcentuales de incremento de valores de ozono vespertino y de los cambios en los precursores durante la hora de mayor emisión se pueden visualizar con mayor claridad en la gráfica de la Figura 22 que muestra estos cambios en función a las medianas de todo el conjunto de datos agrupados en días hábiles y en días inhábiles. En esta misma gráfica se incluye la relación NHMC/NO_x que será discutida con mayor detalle más adelante.

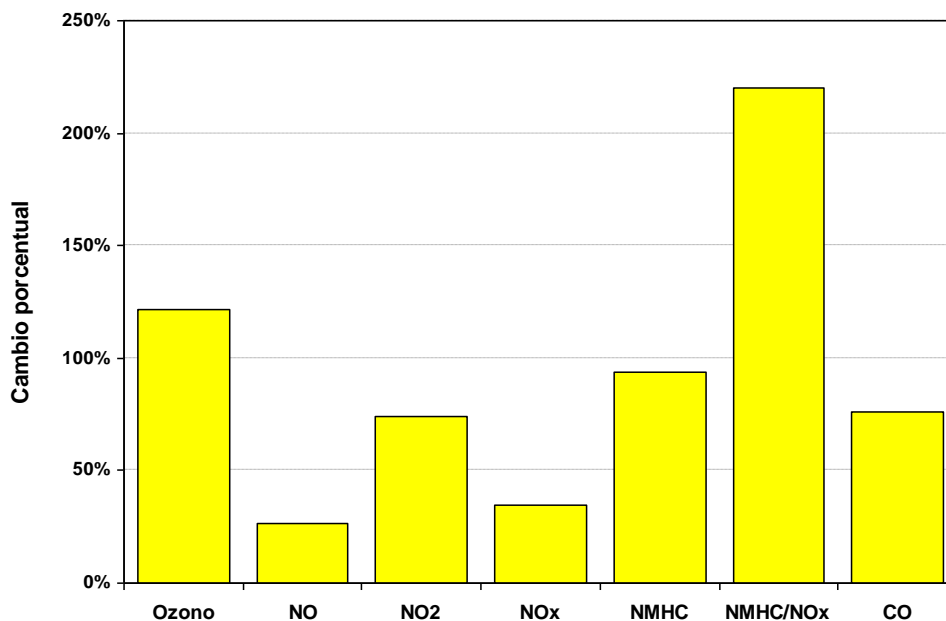


Figura 22. Comparación del porcentaje de cambio de las medianas de los registros de 5 minutos para ozono vespertino (12:00 a 17:00 hrs), NO, NO₂, NO_x, NMHC y la relación NMHC/NO_x matutinos (06:00 a 09:00 hrs) en Ciudad Universitaria, y de promedios horarios matutinos para CO interpolados de datos de las estaciones Pedregal y Santa Ursula Gráficas (06:00 a 09:00 hrs) para la campaña de 2010.

La Figura 22 permite observar que definitivamente, sí hubo un incremento en las concentraciones de ozono en los fines de semana y que los precursores tuvieron una reducción, aunque esta no parece ser significativa en el caso de los NMHC. Como consecuencia de que los NO_x sí se reducen en fines de semana mientras que los NMHC lo hacen pero en forma mínima, la relación NMHC/NO_x con respecto a los días hábiles se incrementa notablemente.

5.6 Variación de la relación NMHC/NO_x

Previamente se mencionó que uno de los indicadores de la sensibilidad química a la formación de ozono ha sido históricamente la relación COV/NO_x

y que cuando esta relación es mayor a 8 se considera que la región es sensible a los NO_x y que por abajo de este valor el ozono es sensible al control de COVs.

El uso de la relación matutina COV/NO_x (o NMHC/NO_x) es en teoría, la relación de concentraciones de los precursores que una parcela teórica tendría al iniciar su desplazamiento a través de la zona urbana para horas más tarde alcanzar el máximo de ozono. Así, la medición de esta relación (así como de otros contaminantes) en una estación de monitoreo fija, realmente se refiere a la relación (o concentración) que en un momento dado registraron los respectivos monitores al paso de parcelas de aire que continuamente fueron cruzando por este sitio. Aunque en la mañana la intensidad de viento es en general mínima y que se puede suponer que las mediciones matutinas de NO_x y NMHC son representativas de un sector de la zona urbana donde se hace la medición, para la hora de registro del máximo de ozono, las parcelas que pasan por el sitio de medición realmente ya no representan esta misma zona.

La Figura 23 presenta la gráfica de cajas por día de la semana con los valores de la relación NMHC/NO_x realizada entre las 6 y las 9 de la mañana con valores de 5 minutos haciendo la división directa entre ambos parámetros.

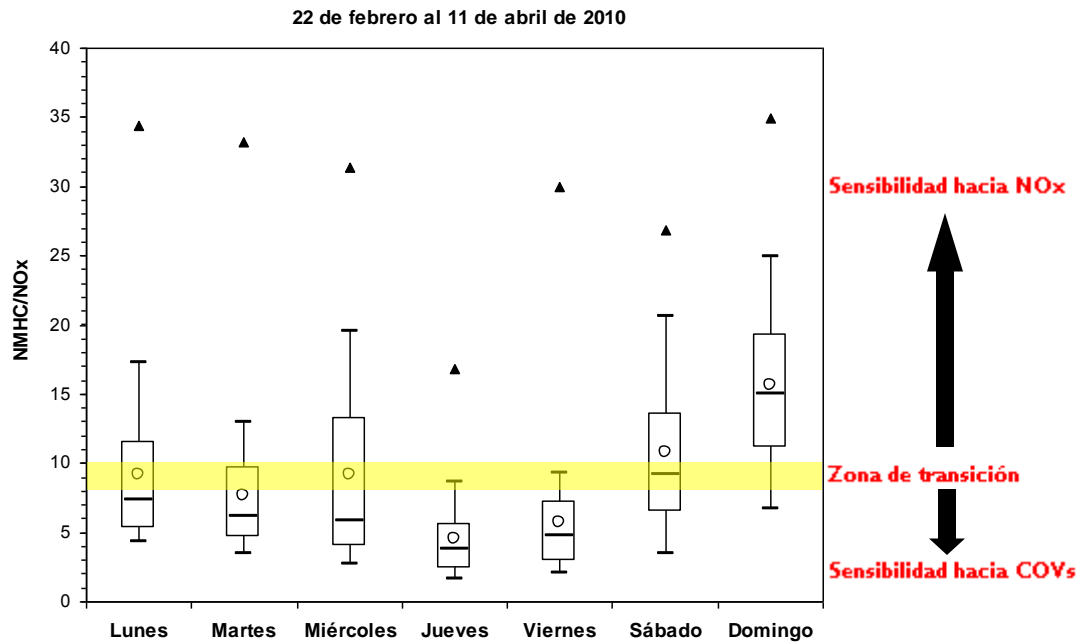


Figura 23. Gráficas de caja para la relación NMHC/NOx para el periodo 6 a 9 hrs con registros de promedios de 5 minutos realizados con la unidad móvil en Ciudad Universitaria durante la campaña de 2010. La zona sombreada muestra la transición generalizada del tipo de sensibilidad.

La figura anterior muestra que las medianas en días hábiles se mantienen dentro de un intervalo reducido de valores de la relación entre 4 y 10, y que los promedios se ubican por arriba de estas medianas en un intervalo ligeramente mayor al anterior, pero todas ellas dentro o cerca de la zona de aparente sensibilidad a los COVs o en su transición.

La caja para el sábado muestra que su mediana y su promedio están por arriba de cualquier valor de los días hábiles, mientras que la respectiva representación para el domingo indica claramente que los valores de esta relación son completamente mayores a cualquier otro día de la semana. En ambos casos, hay una tendencia definitiva a que el ozono formado podría haber sido sensible a las reducciones en NOx. En principio estos resultados

son consistentes con el hecho de que mientras los NMHC medidos en este sitio no presentaron una disminución significativa mientras que los NOx sí. Al ser menor el valor de los NOx y ser prácticamente el mismo el de los NMHC, la relación se ve incrementada.

Como ya se mencionó, los valores de la relación matutina NMHC/NOx en Ciudad Universitaria no permite utilizarlos para explicar el valor máximo de ozono ahí registrado después de mediodía. Sin embargo, los cocientes de esta misma relación registrados a lo largo del día si reflejan la química de las parcelas de aire emitidas por la mañana viento arriba y que pasan por el sitio de monitoreo en Ciudad Universitaria.

Con el fin de contar con una mejor perspectiva del sistema: emisión-transporte-reacción en los niveles de ozono registrados en días hábiles e inhábiles y de la importancia de la relación matutina NMHC/NOx viento arriba se realizaron varias estimaciones que permitieran establecer esta relación para diferentes sitios de la zona urbana.

Para obtener estas estimaciones se utilizaron los resultados sobre la concentración y la composición de los COVs medidos entre las 6 y las 9 a.m. por Velasco y colaboradores (2007) en varios puntos representativos de la zona urbana para aproximar la concentración de NMHC que se tendrían actualmente. Asimismo, se utilizaron los registros matutinos de NOx de varias estaciones de monitoreo de la RAMA para las mismas fechas de medición de la campaña. La información anterior se conjugó con la suposición de que la misma proporción de reducción de NMHCs registrada en Ciudad Universitaria para sábados y domingos con respecto a los **“promedios” estimados de días hábiles de estas especies podría extenderse a toda la zona urbana.** En general se consideró que las parcelas de aire que

llegan a Ciudad Universitaria después de mediodía provinieron del sector NE-ENE-E (Torres-Jardón, 1998).

El procedimiento fue el siguiente: Velasco y colaboradores (2007) presentan concentraciones matutinas de COVs para los sitios Pedregal, CENICA, Merced y Xalostoc medidas entre 2003 y 2004, sin embargo no realizaron mediciones en otros sectores viento arriba de interés para esta tesis.

La primera aproximación consistió en obtener estimados de las concentraciones promedio de COVs que pudieron haberse medido en el estudio de Velasco tanto en Ciudad Universitaria como en otros sitios para los que se tienen registros de NOx actuales, como Santa Ursula y Cerro de la Estrella. Esto se logró aplicando un método de interpolación ponderada (inverso del cuadrado de la distancia) recomendado para este tipo de estudios (EPA, 1977) a los valores promedio de Velasco en las posiciones geográficas de los sitios base con base en la siguiente ecuación (EC.2):

$$C_i = \frac{\left(\sum_{j=1}^3 \frac{C_j}{R_j^2} \right)}{\sum_{j=1}^3 \frac{1}{R_j^2}} \quad (\text{EC. 2})$$

donde: C_i es la concentración interpolada en el sitio "i"; C_j es la concentración medida en el sitio j que está ubicado a la distancia R_j del sitio de interés "i".

Una vez obtenidos estos estimados, se consideró que la proporcionalidad entre las concentraciones de COVs de 2003-2004 para los diferentes sitios pudo haberse mantenido en el tiempo (por ejemplo, $\text{COVs-Xalostoc}_{\text{medidos}}/\text{COVs-C.U.}_{\text{interpolados}}$; $\text{COVs-Merced}_{\text{medidos}}/\text{COVs-C.U.}_{\text{interpolados}}$; $\text{COVs-CENICA}_{\text{medidos}}/\text{COVs-C.U.}_{\text{interpolados}}$, etc.), y que estos factores de

proporcionalidad podrían aplicarse a las concentraciones promedio de NMHC registradas en días hábiles en Ciudad Universitaria en 2010 para obtener el respectivo estimado de NMHCs para esos sitios.

Estos valores de NMHC fueron entonces divididos entre las respectivas concentraciones promedio matutinas de NOx medidas para las mismas fechas que las de los NMHC en Ciudad Universitaria en 2010 para así obtener aproximaciones de la relación NMHC/NOx matutinos para días hábiles en los diferentes sitios de interés.

Para estimar las relaciones NMHC/NOx en sábados y domingos, se aplicó la misma reducción proporcional en los NMHC estimados para los diferentes sitios que se observó en la campaña de 2010 en Ciudad Universitaria para los días hábiles. Con estos valores y los respectivos promedios de 6-9 a.m. de estas estaciones para sábado y domingo se obtuvieron las respectivas relaciones de días inhábiles en todos los demás sitios. La Tabla 3 muestra los resultados para todos los sitios considerados.

De acuerdo a la Tabla 3, las relaciones matutinas NMHC/NOx en días hábiles en el sector N-NE-E de la ZMVM estuvieron por abajo de 10 (promedio ~ 8), lo cual sugiere, de acuerdo al criterio general de identificación de sensibilidad de formación de ozono, que las parcelas de aire tuvieron inicialmente una posible sensibilidad hacia los COVs. No obstante, el promedio estimado para los sábados esta relación osciló entre 8 y 14 (promedio ~ 10) para ubicarse en una sensibilidad de transición, para que en domingos la relación se incrementara entre 10 y 14.5 (promedio ~ 13) prácticamente dentro de una sensibilidad hacia los NOx. Cabe destacar que se está suponiendo que los NO₂ medidos son los verdaderos y que los NOx son exclusivamente la suma de NO y NO₂.

Tabla 3. Promedios de estimaciones de NMHC y de mediciones de NO_x entre las 6 - 9 a.m. y de la relación NMHC/NO_x en el periodo febrero 22 y abril 11 de 2010 para varios sitios de la ZMVM en días hábiles e inhábiles.

Sitio	Lunes a Viernes	Sábado	Domingo
	NMHC (ppbC)		
CCA ^a	731.0	710.3	694.9
PED	655.9	637.3	623.5
SUR	936.0	909.5	889.8
CES	1096.8	1065.8	1042.6
UIZ	1086.3	1055.5	1032.6
MER	1384.9	1345.7	1316.5
XAL	1630.1	1584.0	1549.6
	NO (ppb)		
CCA	98.8	52.87	17.23
PED	35.8	23.3	13.29
SUR	72.4	59.26	35.88
CES	89.5	72.86	35.85
UIZ	72.5	44.1	37.69
MER	111	74.98	80.69
XAL	158.8	145	87
	NO ₂ (ppb)		
CCA	41.3	35.03	32.17
PED	35.2	30.3	29.71
SUR	40.8	39.84	36.62
CES	40.8	38.38	36.29
UIZ	39.4	35.6	36.81
MER	49.3	45.32	45.81
XAL	52.9	47	43.9
	NO _x (ppb)		
CCA	140.1	87.9	49.4
PED	71	53.6	43
SUR	113.2	99.1	72.5
CES	130.3	111.24	72.14
UIZ	111.9	79.7	74.5
MER	160.3	120.3	126.5
XAL	211.7	192	130.9
	NMHC/NO _x (ppbC/ppb)		
CCA	5.2	8.1	14.1
PED	9.2	11.9	14.5
SUR	8.3	9.2	12.3
CES	8.4	9.6	14.5
UIZ	9.7	13.2	13.9
MER	8.6	11.2	10.4
XAL	7.7	8.2	11.8

^a Valores de mediciones.

Una prueba exploratoria de la representatividad de estos resultados sería la evaluación de correlaciones entre los NOx medidos vs. NMHCs estimados (medidos para el caso de esta tesis), para cada tipo de día. Si la correlación resultase aceptable, se interpretaría que las interpolaciones y aproximaciones de concentraciones realizadas para todos los sitios fueron razonables. La Figura 24 presenta estas correlaciones en donde se aprecia que las tendencias y correlaciones son bastante aceptables y que hay una gran correspondencia entre las concentraciones de los diferentes sitios independientemente del día de la semana.

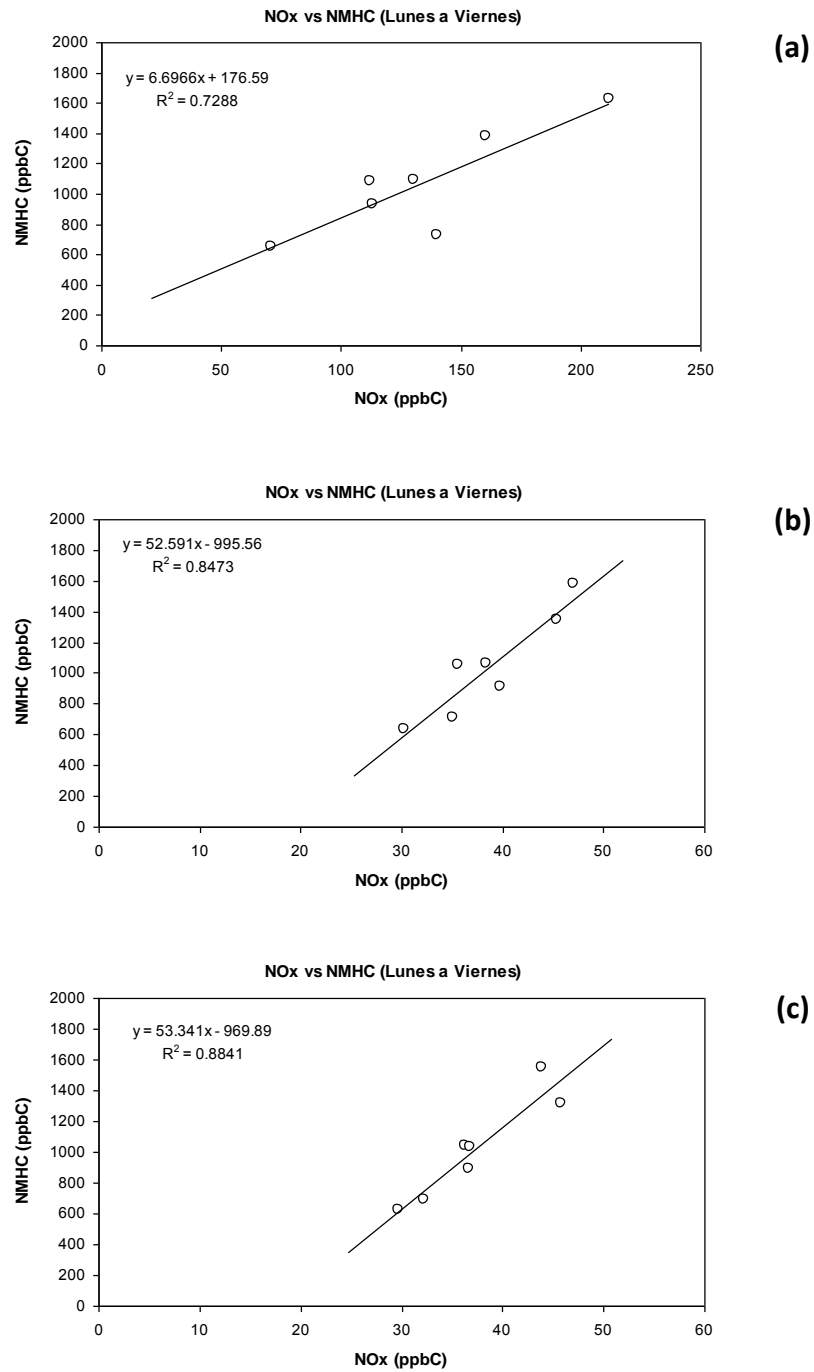


Figura 24. Gráficas de correlación entre promedios de valores medidos de NOx y promedios de estimados de NMHC (medidos para el sitio CCA) entre 6 y 9 a.m. para días hábiles y sábados y domingos entre febrero 22 y abril 11 de 2010 en la ZMVM.

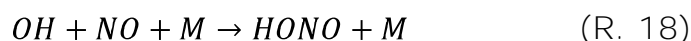
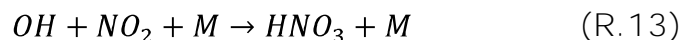
5.7 Implicación de la relación NMHC/NOx en el efecto fin de semana

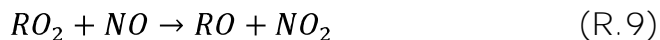
La implicación de los resultados en la Tabla 3 en el sentido de que la química de formación de ozono cambia conforme al tipo de día (hábil a inhábil) de COVs a NOx sólo podría tener sentido si los niveles de ozono en fines de semana fueran menores a los observados. Esta contradicción ha sido discutida anteriormente tanto para el caso de la ZMVM como para otras poblaciones de los Estados Unidos y ha sido el motivo por el cual el uso del intervalo de transición 8-10 de la relación COV/NOx sugerido históricamente sea poco confiable (Molina y Molina, 2002; Sillman, 2002; Torres et al., 2009).

Seinfeld y Pandis (1998) y Sillman (2002) han señalado que esta relación simple no considera la importancia de la reactividad de los COVs en su competencia por los radicales OH con los NOx, en especial con el NO₂, al iniciar la actividad fotoquímica por la mañana y que cada localidad en particular podría tener un intervalo de transición en particular en función a esta situación. Una aproximación para evaluar esta situación ha sido propuesta por Jeanneret (1999) mediante la estimación de la relación entre la reactividad de los NOx y la reactividad total de los COVs:

$$\Theta = \frac{\sum k_{NO_x} [NO_x]}{\sum_{i=1}^n k_{OH-NMHC_i} [NMHC_i]} \quad (\text{EC. 3})$$

donde: k_{OH-NO_x} engloba a las constantes de velocidad de las reacciones:





y que es aproximadamente: $1.5 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, y $[NO_x]$ la concentración de $NO_2 + NO$ en ppm. $k_{OH-NMHC_i}$ es la constante de velocidad para el compuesto " i " en $\text{ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para la reacción genérica:



y $[NMHC_i]$ es la concentración el compuesto de ese compuesto en ppmC.

Jeanneret (1999) propone que en valores altos de Θ (> 0.2) se tienen condiciones asociadas a sensibilidad de formación de ozono a los COVs, y que en valores menores (< 0.01) se tiene sensibilidad a los NO_x . En valores intermedios de Θ los cambios en las concentraciones de ozono muestran una correlación positiva a los cambios de ambos COV y NO_x , esto es, es una zona de transición.

Para trabajar con la relación antes mencionada se calculó el promedio ponderado de los COV por familia a partir de la información individual de Velasco y colaboradores (2007) en la que presentan una composición general de la atmósfera de la ZMVM con 58 especies identificadas y un grupo adicional no identificado, y los porcentajes de familias de COVs (alcanos, olefinas, aromáticos, alquinos, oxigenados y no identificados). La fórmula aplicada para obtener el promedio ponderado por familia es ilustrada para el caso de los alcanos:

$$\bar{k}_{OH-Alcanos} = \left(\sum_{i=1}^n k_{OH-alcano_i} \times [\text{alcano}_i] \right) / \sum_{i=1}^n [\text{alcano}_i] \quad (EC.4)$$

Velasco y colaboradores (2007) proporcionan las respectivas constantes de velocidad. En el caso de los COVs no identificados, se asumió la k_{OH} como equivalente a la de un alcano de 6 carbonos (comunicación personal, Dr. Ricardo Torres). El resultado de la aplicación de la fórmula anterior para cada una de las familias de COVs reportada por Velasco fue el siguiente.

Tabla 4. Promedios ponderados del coeficiente de reacción k_{OH} para familias genéricas de COVs para datos de Velasco et al. (2007).

Grupo de COV	\bar{k}_{OH} (ppmC⁻¹ min⁻¹)
Alcanos	882.32
Aromáticos	2418.00
Olefinas	9976.65
Alquinos	3238.85
Oxigenados	1136.39
No identificados	833.84

Posteriormente, y con objeto de estimar una distribución espacial de estos valores hacia el sector N-NE-E, se estimó la $\bar{k}_{OH-NMHC}$ en el periodo 6-9 a.m. por sitio en base a:

$$\bar{k}_{OH-NMHC \text{ sitio}} = \sum_{i=1}^n (f_{\text{familia } i} \times \bar{k}_{OH-\text{familia } i} \times NMHC_{\text{familia } i} \times (1 - \gamma)_{\text{reducción familia } i})$$

(EC.5)

donde, $f_{\text{familia } i}$ se refiere a la fracción de cada una de las familias de COVs en la mezcla total de NMHC por sitio, $\bar{k}_{OH-\text{familia } i}$, es el promedio ponderado del coeficiente de reacción k_{OH} **por familia de COV** y, " γ ", es la **fracción de reducción** por familia en ese sitio. Una vez calculados los coeficientes ponderados por sitio de medición en Pedregal, CENICA, Merced y Xalostoc,

se utilizó el mismo procedimiento de interpolación aplicado al caso de la concentración de los NMHC para obtener los respectivos coeficientes ponderados para CCA, Cerro de la estrella y Santa Ursula. Asimismo, se consideró que la variación de la reactividad de los COV en fines de semana estaría en función directa a la disminución de concentraciones de NMHCs para sábado y domingo tomando como base el promedio estimado de lunes a viernes suponiendo los siguientes porcentajes de reducción: 0% y 0% alcanos; 5% y 10% para olefinas; 2.5% y 5% para aromáticos, alquinos y oxigenados; y del 5% y 1-6 % los no identificados, respectivamente. La justificación fue que, los alcanos tienen un origen predominantemente doméstico, mientras que las olefinas son prácticamente de emisiones vehiculares, los aromáticos parte son emisiones pero otra parte son evaporativas, oxigenados son básicamente evaporativas y alquinos emisiones vehiculares. El resultado de este proceso de cálculo se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Promedios ponderados del coeficiente de reacción k_{OH} para cada uno de los sitios con mediciones de COVs en el periodo 6-9 a.m. de acuerdo a Velasco et al. (2007) y valores de su interpolación en sitios de interés.

Sitio	\bar{k}_{OH} (ppmC ⁻¹ min ⁻¹)		
	Lunes a Viernes	Sábado	Domingo
CCA	1570.7	1559.4	1541.1
PED	1551.9	1541.0	1543.0
SUR	1704.1	1692.0	1671.3
CES	1834.9	1792.7	1743.1
UIZ	1679.7	1668.2	1648.0
MER	1693.7	1682.1	1661.5
XAL	1859.8	1846.7	1823.1

Los valores estimados claramente indican que sí hay una variación en la distribución espacial en la \bar{k}_{OH} de acuerdo a la posición en la zona urbana presentándose la mayor reactividad de los COVs hacia el E-NE de la ZMVM. Por comparación, la $\bar{k}_{OH-NMHC}$ estimada para ciudades de los EE. UU. es de unas $3.1 \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Seinfeld y Pandis, 1998).

El cálculo del coeficiente Θ para datos medidos de NOx en el CCA y de la RAMA de interés, medidos de NMHC en el CCA y estimados para sitios de la RAMA en el periodo 6 – 9 a.m. por tipo de día se presentan en la tabla siguiente.

Tabla 6. Coeficiente Θ entre las 6 – 9 a.m. por tipo de día de la semana para sitios de interés en la ZMVM.

Sitio	Θ^a		
	Lunes a Viernes	Sábado	Domingo
CCA	1.83	1.19	0.69
PED	1.05	0.82	0.67
SUR	1.06	0.97	0.73
CES	0.97	0.87	0.60
UIZ	0.92	0.68	0.66
MER	1.03	0.80	0.87
XAL	1.05	0.98	0.69

^a Sensible a COV: $\Theta > 0.2$; transición: $0.2 > \Theta > 0.01$; sensible a NOx: $\Theta < 0.01$

Los resultados de la tabla anterior indican claramente que la formación de ozono que se registra en el suroeste de la ZMVM es sensible a las concentraciones de COV, y que esta sensibilidad tiende hacia la zona de transición conforme pasa el sábado y el domingo sin llegar a ella.

La razón de que en fines de semana se incremente el ozono a pesar de que hay una reducción sensible de los NOx puede deberse a una combinación de

dos efectos: (a) un inicio más temprano en la acumulación de ozono debido a la reducción en las emisiones de NO por la mañana; y (b) una alta tasa de acumulación de ozono debido a relaciones COV/NO_x altas dentro de un régimen sensible a COV. La disminución de NO_x en un régimen sensible a los COV aumenta la eficiencia y la velocidad de formación de ozono ya que se reduce la remoción del radical OH por la reacción con NO₂ para formar ácido nítrico a la vez que aumenta la formación de HO₂ y RO₂ ya que estos radicales reaccionan casi completamente con NO para formar NO₂ sin destruir al ozono formado por el ciclo fotolítico del NO₂, haciendo que el O₃ se acumule ya que aumenta la relación [NO₂]/[NO] del ciclo fotolítico del NO₂. A concentraciones bajas iniciales de NO_x como en los fines de semana, **el número "promedio" de ciclos que el radical OH puede hacer antes de su terminación es bajo** ya que no hay suficiente NO para convertir todos los HO₂ en OH para que este exceso de radicales favorezca la formación de HNO₃.

Como en un régimen sensible a COV el radical OH reacciona varias veces más rápido con el NO₂ que con los COV, los NO_x tienden a ser removidos del **sistema más rápido que los COV. En ausencia de emisiones "frescas" de NO_x** antes de mediodía, conforme el sistema reacciona, los NO_x son removidos mucho más rápidamente que los COV y la relación NMHC/NO_x dentro de la parcela de aire aumenta con respecto al tiempo. La Figura 24 muestra como este comportamiento se detecta al paso de las parcelas de aire por el sitio de monitoreo en Ciudad Universitaria.

Basados en la química de formación de ozono, es posible interpretar el comportamiento de los valores mostrados en la Figura 25. En el periodo 06:00-09:00 hrs, mientras que durante los días hábiles la relación **NMHC/NO_x fue "baja", los sábados se incrementa** y para ser mayor el domingo.

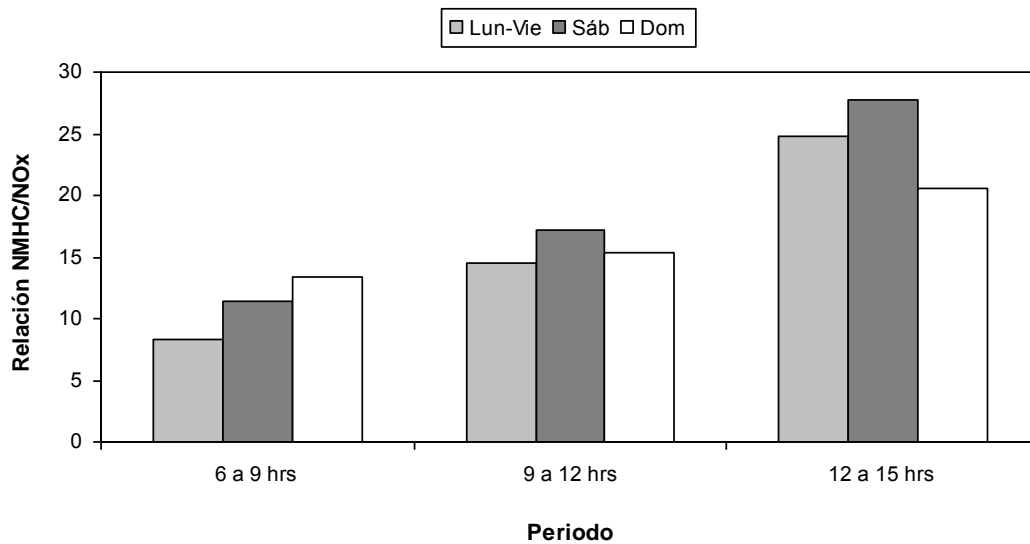


Figura 25. Promedios de la relación NMHC/NO_x para días hábiles y días inhábiles para los periodos 06:00-09:00 hrs; 09:00-12:00 hrs; y 12:00-15:00 hrs para registros de 5 minutos realizados con la unidad móvil en Ciudad Universitaria durante la campaña de 2010.

Para el periodo 09:00-12:00 hrs las parcelas de aire que pasaron por Ciudad Universitaria ya contenían una proporción menor de NO_x con respecto a los NMHC indicando un consumo relativamente importante de los NO_x. Sin embargo, esta relación para el periodo 12:00-15:00 hrs ya indica que las parcelas de aire han consumido la mayor parte de los NO_x y transformado en productos terminales como el HNO₃ y el PAN. Se observa también que la tasa de crecimiento de esta relación fue mayor en los sábados que en los días hábiles y que incluso los domingos, y que las parcelas en domingos en este último periodo tuvieron limitado el consumo de NO_x desde el inicio del día.

El hecho de que los sábados se presente un comportamiento aparentemente **“anormal”** podría sugerir una relación entre la química de formación de ozono como y el desfase en las emisiones vehiculares. La gráfica de la relación NO₂/NO puede ayudar a entender este comportamiento (Figura 26).

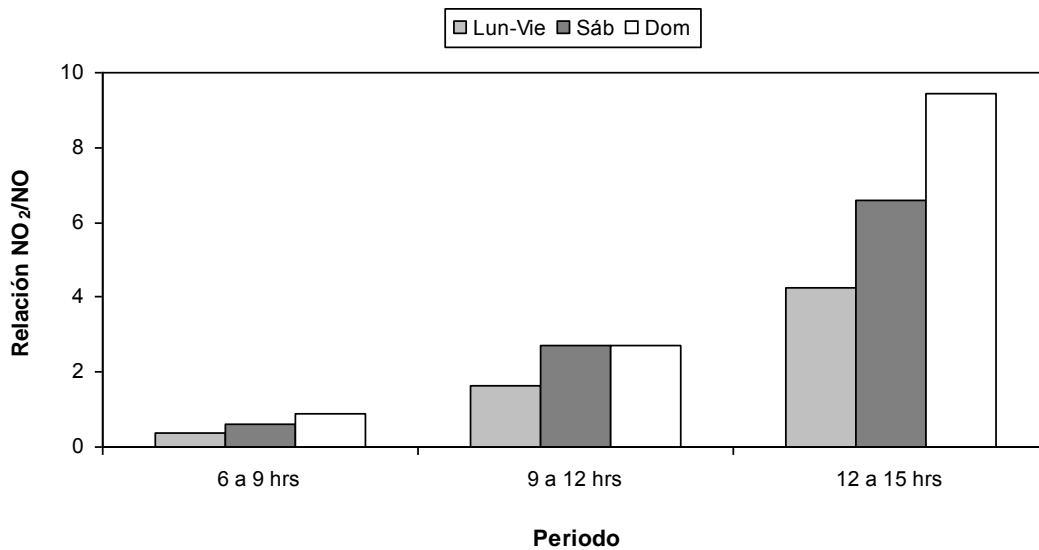


Figura 26. Promedios de la relación NO_2/NO para días hábiles y días inhábiles para los periodos 06:00-09:00 hrs; 09:00-12:00 hrs; y 12:00-15:00 hrs para registros de 5 minutos realizados con la unidad móvil en Ciudad Universitaria durante la campaña de 2010.

La gráfica anterior muestra como las parcelas de aire que pasaron por el sitio de monitoreo tuvieron una proporción de NO_2 a NO creciente conforme la hora del día, siendo claro como en los días hábiles esta proporción fue menor con respecto a la de los días inhábiles. No obstante, se observa que el sábado prácticamente se iguala esta relación con del domingo. La relación NO_2/NO forma parte del ciclo fotolítico e implica que mientras más grande el valor, mayor la producción de ozono.

La observación de que el sábado no está siguiendo el comportamiento de un día hábil, pero tampoco el de un día domingo podría indicar que el fenómeno de desfase en las emisiones de NO_x está ocasionando que la producción de ozono los sábados inicie más tarde. La Figura 27 presenta la gráfica de promedios horarios de O_3 , NO , NO_2 y CO para sábados y domingos durante la segunda etapa de monitoreo.

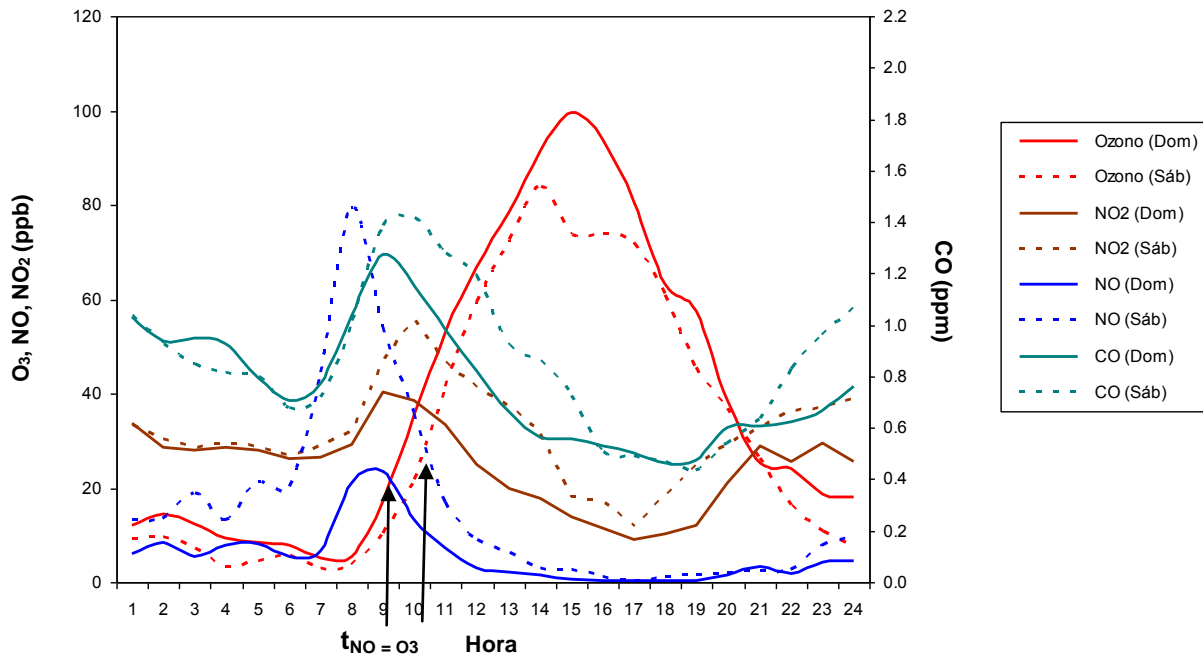


Figura 27. Patrón de concentraciones horarias promedio de ozono, NO₂ y NO con CO para datos registrados en días sábados (Sab) y domingos (Dom) durante la segunda etapa de la campaña de monitoreo del 22 de febrero al 11 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria. El CO corresponde a valores extrapolados de las estaciones Santa Úrsula y Pedregal de la RAMA.

La comparación de los promedios horarios muestra que hay un desfase en los picos de CO y NO₂ entre sábados y domingos presentándose más tarde y más altos en sábado, mientras que el NO matutino es ligeramente antes y también más alto en sábados que en domingos. Incluso, la hora promedio en que la inhibición por NO en la formación de O₃ se presenta es más tarde los sábados que los domingos.

Es posible que el efecto de ozono alto en sábados sea consecuencia tanto de la **titulación temprano por la mañana de los NO disponibles; de la "inyección"** de emisiones frescas de NO_x entre media mañana y mediodía; y el hecho de tenerse una sensibilidad a los COV.

6. CONCLUSIONES

El objetivo fundamental de esta tesis fue profundizar en el estudio del comportamiento observado del ozono principalmente en el fin de semana en la ZMVM. Con este trabajo se logra identificar que la ocurrencia del fenómeno conocido como **el efecto "fin de semana" en el que el ozono en días inhábiles alcanza mayores niveles que en días hábiles**, es consecuencia del efecto de la reducción de emisiones de NO_x en sábados y domingos, y en la química de formación de ozono en un ambiente rico en NO_x en días hábiles, pero con sensibilidad química O₃-NO_x-COV hacia los COV.

Para la identificación del tipo de sensibilidad se tomó la propuesta de Jeanneret (1999) quién sugiere considerar la competencia tanto de los COVs como de los NO_x por el radical OH (competencia de reactividad), en base a la evaluación del parámetro $\Theta = \frac{\sum k_{\text{NO}_x} [\text{NO}_x]}{\sum_{i=1}^n k_{\text{OH-NMHC}_i} [\text{NMHC}_i]}$, el cual se integró para

varios puntos de la ZMVM a partir de mediciones y de estimaciones tanto de NO_x como de NMHC medidos durante este estudio, como de información generada por la RAMA y otra información disponible de estudios anteriores.

Con este análisis se demostró que la determinación de la sensibilidad O₃-NO_x-COV en área urbanas como la ZMVM no puede ser explicada con una aproximación sencilla como la relación entre las concentraciones matutinas (6 a 9 a.m.) de los precursores del ozono (COV y NO_x), ya que esta relación no involucra factores como la reactividad tanto de los NO_x como de los COV con respecto a los radicales orgánicos involucrados en las reacciones químicas de formación de ozono, aspecto que no fue considerado en estudios previos realizados sobre esta misma cuestión en esta región.

Se investigaron los posibles factores que propician el efecto "fin de semana" los días sábado, concluyéndose que es posible que el fenómeno de "desfase de emisiones de los NOx", que de ser importantes temprano por la mañana en días hábiles y a media mañana los sábados, esté alterando la rapidez de formación y de acumulación de ozono con respecto tanto a los días hábiles como a los domingos, día en que no se presenta este desfase. El fenómeno podría explicarse en función a que el desfase en las emisiones matutinas de **los NOx a unas horas más tarde conduce a un "retraso" en la titulación del ozono matutino**, aunque da un impulso a la acumulación neta de este contaminante, ya que la actividad vehicular de los sábados da una "inyección" de emisiones "frescas" de NOx horas antes del medio día, proporcionando una reserva extra de NOx que participan en la formación de ozono.

Las mayores concentraciones de ozono los domingos, se explican por la acumulación de ozono más temprana del mismo al no haber NO disponible que reaccione con él para titularlo, así como por el hecho de que los radicales HO₂ y RO₂ reaccionan con el poco NO disponible para formar NO₂, reduciéndose la regeneración del radical OH (HO₂ + NO → HO + NO₂). Esto limita la remoción de NO₂ por su reacción con el OH para formar HNO₃, la cuál es importante en días hábiles en la inhibición la formación de ozono.

La implicación de estos resultados es que, una política de control de ozono en la ZMVM que esté basada en la reducción de emisiones de NOx llevaría a un incremento en las concentraciones de ese contaminante secundario y no a su reducción.

7. REFERENCIAS (en orden alfabético)

Arriaga, J.L., Escalona, S., Cervantes, A., Orduñez, R., Limón, T., (1997) Seguimiento de COV en el aire urbano de la ZMCM. 1992-1996. In: Colín, L.G., Varela, J. (Eds.), Contaminación Atmosférica, Vol.2, 1a edición. El Colegio Nacional, México, D.F., pp. 67-96.

Bazúa-Rueda, E., Hernández-Cano, G., Montero-Aguilar, S., Venegas-Servín, J. (2005) Evaluación Costo Beneficio de la Mejora de la Calidad de los Combustibles en el País. Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos sobre Energía y Medio Ambiente. México.

Bravo, H.A., Torres J., R. (2002). Air Pollution Levels and trends in the Mexico City Metropolitan Area. Chapter 5. En: Air Pollution and Forests. Resources at Risk in the Mexico City Air Basin. Freen, M., de Bauer, L., Hernández-Tejada, T., Eds. Springer-Verlay, New York. Pp. 121-159.

Bravo, H.A., R. Camacho, C. R., Roy-Ocotla, R. G., R. Sosa E. R., Torres J., R. (1991) Analysis of the change in atmospheric urban formaldehyde and photochemistry activity as a result of using methyl-t-butyl-ether (MTBE) as an additive in gasolines of the Metropolitan Area of Mexico City. Atmospheric Environment. 25B(2): 285-288.

Bravo, H.A., Torres J. R. (2000) The usefulness of air quality monitoring and air quality impact studies before the introduction of reformulated gasolines in developing countries. Mexico City, a real study case. Atmospheric Environment. 34(3): 499-506.

California Environmental Protection Agency Air Resources Board. (2003) The Ozone Weekend Effect in California Staff Report. The Planning and Technical Support Division. The Research Division.

CEPIS (2000) Experiencia en gestión de la calidad del aire en la zona metropolitana del valle de México, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, CEPIS. Organización Panamericana de la Salud (OPS), Oficina Regional para las Américas de la Organización Mundial de la Salud. (Disponible en Internet, <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsci/E/compendio/frames.html>). Último acceso el 17 de junio del 2010.

EPA (1977) Guideline on Procedures for Constructing Air Pollution Air Pollution Isopleth Profiles and Population Exposure Analysis. U.S. Environmental protection Agency: EPA-450/2-77-024a.

Fast, J. D., B. de Foy, B., Acevedo-Rosas, F., Caetano, E., Carmichael, G., Emmons, L., D. McKenna, D., Mena, M., Skamarock, W., Tie, X., Coulter, R. L., Barnard, J. C., Wiedinmyer, C., Madronich, S. (2007) A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2233–2257.

Finlayson-Pitts, B., Pitts, Jr. N. (2000) *Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press.

Fujita, E.M., Campbell, D.E., Stockwell, W., Roberts, P.T., Main, H.H., Chinkin, L.R. (2002). Weekend/Weekday Ozone Observations in the South Coast Air Basin Volume I – Executive Summary; Final report prepared for the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO and the Coordinating Research Council, Atlanta, GA by the Desert Research Institute, Reno, NV, and Sonoma Technology, Petaluma, CA, June.

Gaffney, J. S., Marley, N. A., Cunningham, M. M., Doskey, P. V. (1999) Measurements of peroxyacyl nitrates (PANs) in Mexico City: Implications for mega city air quality impacts on regional scales. *Atmos. Environ.* 33: 5003–5012.

Garcia-Reynoso, Jazcilevich, A., Ruiz-Suarez, L.G., Torres-Jardon, R., Suarez-Lastra, M., Resendiz-Juarez, N.A. (2009) Ozone weekend effect analysis in Mexico City. *Atmósfera*. 22(3): 281-297.

Hess, G.D., Carvondale, F., Cope, M.E., Johnson, G.M. (1992) The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms – III. Dilution and emissions effects. *Atmospheric Environment*, 26A: 653–659.

Heuss, J. M., Kahlbaum, D. F., Wolff, G. T. (2003) Weekday/weekend ozone differences: what can we learn from them? *J. Air Waste Manage. Assoc.* 53: 772-788.

Jeanneret, F. (1999) Estimation of the total VOC reactivity with OH by Pump-and-Probe Lidar: a new indicator for ozone production. Ph.D. Thesis. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne, Switzerland.

Jenkin, M. E., Davies, T. J., Stedman, J. R. (2002) The origin and day-of-week dependence of photochemical ozone episodes in the UK. *Atmos. Environ.* 36 (6): 999-1012.

Larsen, L.C. (2003) The Ozone Weekend Effect in California. Staff Report. Air Resources Board. California Environmental Protection Agency. Disponible en: <http://www.arb.ca.gov/html/publications.htm>. Último acceso el 20 de junio del 2010.

Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L. (2007) Air quality in North **America's most populous city**-overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmos Chem Phys* 7: 2447-2473.

Molina, L. T., Molina, M. A. T. Eds. (2002) Air quality in the Mexico Megacity. An integrated assessment. Kluwer Academic Publishers. USA.

Molina, M. J., Molina, L. T., West, J., Sosa, G., Sheinbaum-Pardo, C., San-Martini, F., Angel-Zavala, M., and McRae, G. (2002) Air pollution science in the MCMA: Understanding source-receptor relationships through emissions inventories, measurements, and modeling, in: Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment, edited by: Molina, L. T. and Molina, M. J., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 137–202.

North American Regional Strategy on Tropospheric Ozone, NARSTO (2000) An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution: A North American Perspective. The North American Research Strategy for Tropospheric Ozone Team (NARSTO). June. Disponible en: <http://www.narsto.org/>. Último acceso el 10 de junio del 2010.

PEMBU. Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario. Sitio web <http://pembu.atmosfcu.unam.mx/~salidas/TRAYECTORIA.php>. Último acceso el 20 de junio del 2010.

Sánchez, M. S., Cisero, F. P., Gorham, E. R., Robles, D. L. F. (2007) Revisión Crítica de Información sobre el Proyecto de Restricción Vehicular Sabatina. Instituto de Aire Limpio. The Clean Air Institute. 1100 H Street NW Suite 800. Washington DC 20005. USA.

Sandoval, J., Marroquín, O., Jaimes, J.L., Zúñiga, V.A., González, E., Guzmán, F., 2001. Effect of hydrocarbon and nitrogen oxides on ozone formation in smog chambers exposed to solar irradiance of Mexico City. *Atmósfera* (1): 17–27.

Secretaría del Medio Ambiente (2008) Análisis del Comportamiento Semanal del Ozono en la Zona Metropolitana del Valle de México en el Periodo 1990-2007. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire. Dirección de Monitoreo Atmosférico. Subdirección de Análisis. Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal. México, D.F. Enero.

Seinfeld, J., Pandis, S. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley & Sons, Inc.

Sillman, S. (2002) Observation-Based Methods (OBMS) for Analyzing Urban/Regional Ozone production and ozone-NO_x-VOC Sensitivity. University of Michigan, Michigan. Disponible en: <http://www-personal.engin.umich.edu/~sillman>. Último acceso el 10 de junio del 2010.

Sillman, S., West, J. J. (2009) Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models. Atmos. Chem. Phys., 9: 3477-3489.

SIMAT. Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México. Sitio web <http://www.sma.df.gob.mx/simat2/index.php>. Último acceso el 20 de junio del 2010.

Song, W., Lei, J., Bei, N., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Cardenas, B., Zheng, J., Zhang, R., Molina, L. T. (2009) Ozone response to emission changes: a modeling study during the MCMA-2006/MILAGRO campaign. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9: 23419–23463.

Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J., Ramos, R., Retama, A., **Muñoz, R. (2008) Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986–2007. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 8, 8357–8384.**

Torres-Jardón, R. (2010) Comunicación personal. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Torres-Jardón, R., Reynoso-García, A., Jazcilevich, A., Ruíz-Suárez, L.G. (2009) Assessment of the O₃-NO_x-VOC sensitivity of Mexico City through an indicators-based approach: measurements and numerical simulations comparison. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59 (2): 1155-1172.

Torres-Jardón, Ricardo (2004) Comparative Assessment of the Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Volatile Organic Compounds in Two Dissimilar Metropolitan Areas of North America: Cincinnati, OH (U.S.A.) and Mexico City, DF (Mexico). Tesis doctorado, Universidad de Cincinnati. Ohio, EE.UU.

Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J.L., Jobson, B.T., Alexander, M.L., Prazeller, P., Knighton, W.B., Rogers, T.M., Grutter, M., Herndon, S.C., Kolb, C.E., Zavala, M., De Foy, B., Volkamer, R., Molina, L.T., and Molina, M.J. (2007). Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmospheric Chemistry and Physics* (7): 329-353.

INFORMES DE CALIBRACIÓN DE EQUIPOS



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Bitácora de Calibración de Equipos (Unidad Móvil de Monitoreo Ambiental CCAUNAM)



Calibración No. 001109

ID EQUIPO: API Precision Calibrator Model 702
FECHA DE CALIBRACIÓN: 14 de Septiembre del 2009
GAS DE CALIBRACIÓN: Aire Cero de equipo: TEI Aire Zero M-III
FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO:



**** MANÓMETRO DE GAS DE DILUCIÓN ****

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C): 17.2
 Presión atmosférica (mbar): 780.7
 Humedad relativa (%): 92.0
 P_{salida} gas de calibración -Aire Cero- (psi): 40.0

ESPECIFICACIONES DEL MEDIDOR DE FLUJO

Medidor de flujo: Agilent Digital Flowmeter
 Rango: 5.00-5000.00 mL/min

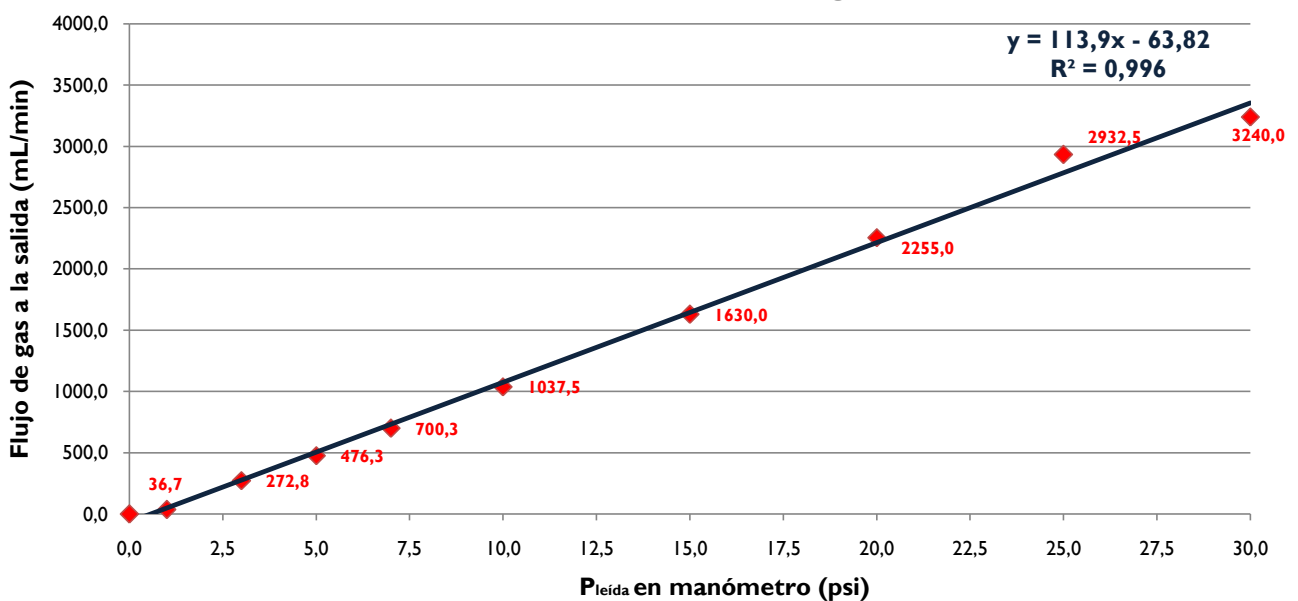
RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Etiqueta	Condición	Pleida en equipo (psig)	Flujo de gas a la salida (mL/min)	Promedio de flujo de gas a la salida (mL/min)
1	Ninguna	0.0	0.0	0.00
2	Ida	1.0	36.0	36.70
3			38.0	
4	39.8			
5	33.0			
6	Ida		3.0	
7		274.0		
8	Regreso	271.0		
9		278.0		
10		481.0		
11	Ida	5.0		477.0
12			469.0	
13			478.0	

14	Ida	7.0	703.0	700.25		
15			708.0			
16	Regreso		690.0			
17			700.0			
18	Ida		10.0		1050.0	1037.50
19					1040.0	
20	Regreso	1050.0				
21		1010.0				
22	Ida	15.0		1640.0	1630.00	
23				1630.0		
24	Regreso		1610.0			
25			1640.0			
26	Ida		20.0	2240.0		2255.00
27				2240.0		
28	Regreso	2240.0				
29		2300.0				
30	Ida	25.0		2840.0	2932.50	
31				2980.0		
32	Regreso		2950.0			
33			2960.0			
34	Ida		30.0	3190.0		3240.00
35				3300.0		
36	Regreso	3140.0				
37		3330.0				

GRÁFICA DE RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Curva de calibración: Manómetro de gas de dilución



VARIACIÓN PORCENTUAL DE CURVA DE CALIBRACIÓN VS RESULTADOS EXPERIMENTALES

P _{leida} en manómetro (psi)	Flujo de gas a la salida CC (mL/min)	Flujo de gas a la salida MED (mL/min)	Variación (%)
0.00	0.00	0.00	0.00%
1.00	50.14	36.70	26.80%
3.00	278.06	272.75	1.91%
5.00	505.98	476.25	5.88%
7.00	733.90	700.25	4.58%
10.00	1075.78	1037.50	3.56%
15.00	1645.58	1630.00	0.95%
20.00	2215.38	2255.00	-1.79%
25.00	2785.18	2932.50	-5.29%
30.00	3354.98	3240.00	3.43%

ECUACIÓN DE AJUSTE

$$\text{Flujo de gas a la salida (mL/min)} = [(113.9) * P_{\text{leida en manómetro (psi)}}] - 63.820$$

** MANÓMETRO DEL CILINDRO DE GAS DE CALIBRACIÓN (I) **

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C):	17.5
Presión atmosférica (mbar):	778.6
Humedad relativa (%):	89.0
P _{salida} gas de calibración -Aire Cero- (psi):	40.0

ESPECIFICACIONES DEL MEDIDOR DE FLUJO

Medidor de flujo:	Agilent Digital Flowmeter
Rango:	0.005-5.00 L/min

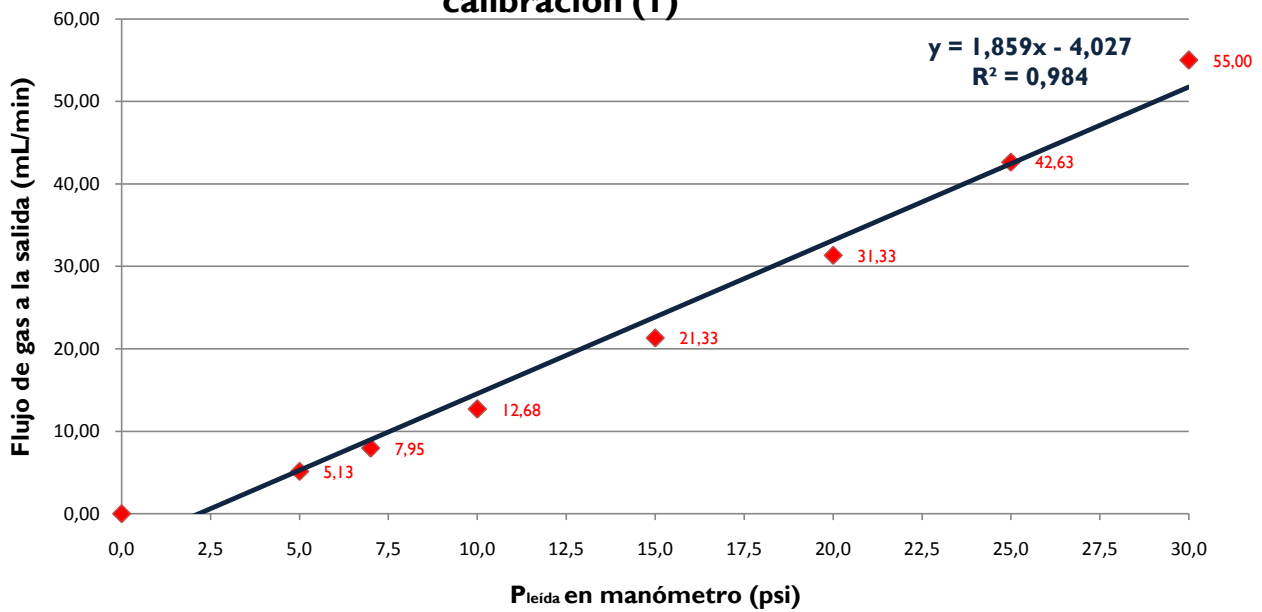
RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Etiqueta	Condición	P _{leida} en equipo (psig)	Flujo de gas a la salida (mL/min)	Promedio de flujo de gas a la salida (mL/min)
1	Ninguna	0.0	0.0	0.00
10	Ida	5.0	5.2	5.13
11			5.1	
12	Regreso		5.1	
13			5.1	
14	Ida	7.0	8.1	7.95
15			8.0	
16	Regreso		7.8	
17			7.9	

18	Ida	10.0	12.6	12.68
19			12.7	
20	Regreso		12.7	
21			12.7	
22	Ida	15.0	21.0	21.33
23			21.3	
24	Regreso		21.4	
25			21.6	
26	Ida	20.0	31.2	31.33
27			31.3	
28	Regreso		31.4	
29			31.4	
30	Ida	25.0	42.8	42.63
31			43.0	
32	Regreso		42.3	
33			42.4	
34	Ida	30.0	55.3	55.00
35			55.0	
36	Regreso		54.8	
37			54.9	

GRÁFICA DE RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Curva de calibración: Manómetro de cilindro de gas de calibración (I)



VARIACIÓN PORCENTUAL DE CURVA DE CALIBRACIÓN VS RESULTADOS EXPERIMENTALES

P _{leída} en equipo (psig)	Flujo de gas a la salida CC (mL/min)	Flujo de gas a la salida MED (mL/min)	Variación (%)
0.00	0.00	0.00	0.00%
5.00	5.27	5.13	2.73%
7.00	8.99	7.95	11.55%
10.00	14.57	12.68	12.98%
15.00	23.86	21.33	10.64%
20.00	33.16	31.33	5.53%
25.00	42.46	42.63	-0.40%
30.00	51.75	55.00	-6.27%

ECUACIÓN DE AJUSTE

Flujo de gas a la salida (mL/min)= [(1.8594) * P_{leída} en manómetro (psi)] - 4.0279

**** CURVAS DE OPERACIÓN DEL EQUIPO AL NIVEL DEL MAR (P_{atm} = 1000 mbar) ****

Relaciones matemáticas utilizadas

Considerando un comportamiento de gas ideal tenemos:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} \quad \longrightarrow \quad Q_2 = \frac{P_1 Q_1}{P_2}$$

CURVAS DE OPERACIÓN DEL MANÓMETRO DE GAS DE DILUCIÓN

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C):	17.2
Presión atmosférica (mbar):	780.7
Humedad relativa (%):	92.0
P _{salida} gas de calibración -Aire Cero- (psi):	40.0

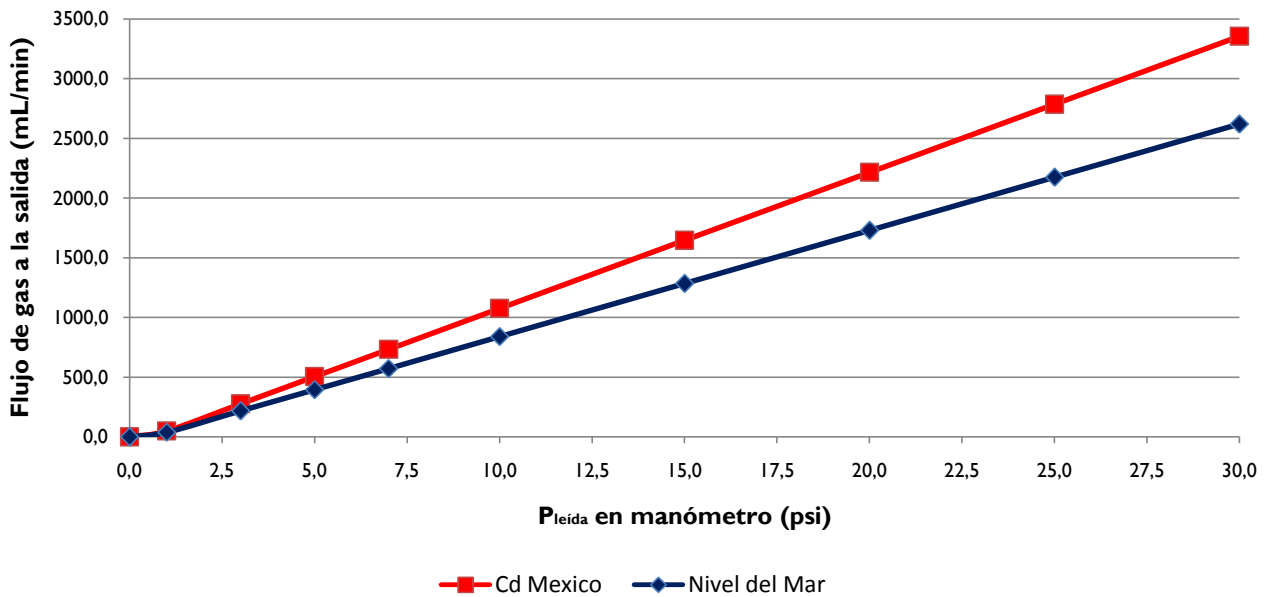
CONDICIONES AL NIVEL DEL MAR

Temperatura ambiente (°C):	17.2
Presión atmosférica (mbar):	1000.0
Humedad relativa (%):	92.0
P _{salida} gas de calibración -Aire Cero- (psi):	40.0

Pleída en equipo (psig)	Flujo de gas a la salida CC (mL/min)	Flujo de gas a la salida CC (mL/min) NM
0.0	0.0	0.0
1.0	50.1	39.1
3.0	278.1	217.1

5.0	506.0	395.0
7.0	733.9	573.0
10.0	1075.8	839.9
15.0	1645.6	1284.7
20.0	2215.4	1729.5
25.0	2785.2	2174.4
30.0	3355.0	2619.2

Curvas de operación: Manómetro de gas de dilución



CURVAS DE OPERACIÓN DEL MANÓMETRO DE CILINDRO DE GAS DE CALIBRACIÓN (I)

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C):	17.5
Presión atmosférica (mbar):	778.6
Humedad relativa (%):	89.0
P _{salida} gas de calibración -Aire Cero- (psi):	40.0

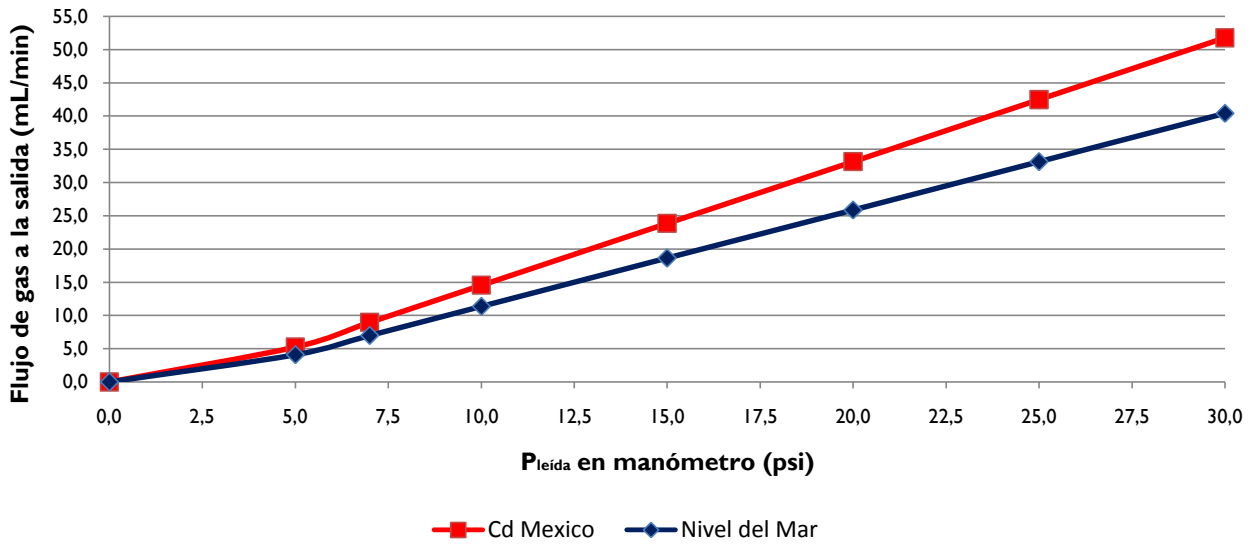
CONDICIONES AL NIVEL DEL MAR

Temperatura ambiente (°C):	17.5
Presión atmosférica (mbar):	1000.0
Humedad relativa (%):	89.0
P _{salida} gas de calibración -Aire Cero- (psi):	40.0

P _{leída} en equipo (psig)	Flujo de gas a la salida CC (mL/min)	Flujo de gas a la salida CC (mL/min) NM
0.0	0.0	0.0
5.0	5.3	4.1

7.0	9.0	7.0
10.0	14.6	11.4
15.0	23.9	18.6
20.0	33.2	25.9
25.0	42.5	33.1
30.0	51.8	40.4

Curvas de operación: Manómetro de cilindro de gas de calibración (I)



Realizó: Mitchel Dehesa Castillejos

Supervisó: Dr. Ricardo Torres Jardón



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Bitácora de Calibración de Equipos (Unidad Móvil de Monitoreo Ambiental CCAUNAM)



Calibración No. 002/10

ID EQUIPO: API Photometric O₃ Analyzer Model 400
FECHA DE CALIBRACIÓN: 16 de Febrero del 2010
GAS DE CALIBRACIÓN: Min: Aire Cero; Max: Conc. De O₃ patrón de calibrador
FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO:



CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C): 19.10
Presión atmosférica (mbar): 774.70
Humedad relativa (%): 40.00
Flujo de succión en analizador (cm³/min): 862.00

CALIBRADOR UTILIZADO

API Precision Calibrator Model 702

AJUSTE DE FLUJO DE GAS DILUYENTE

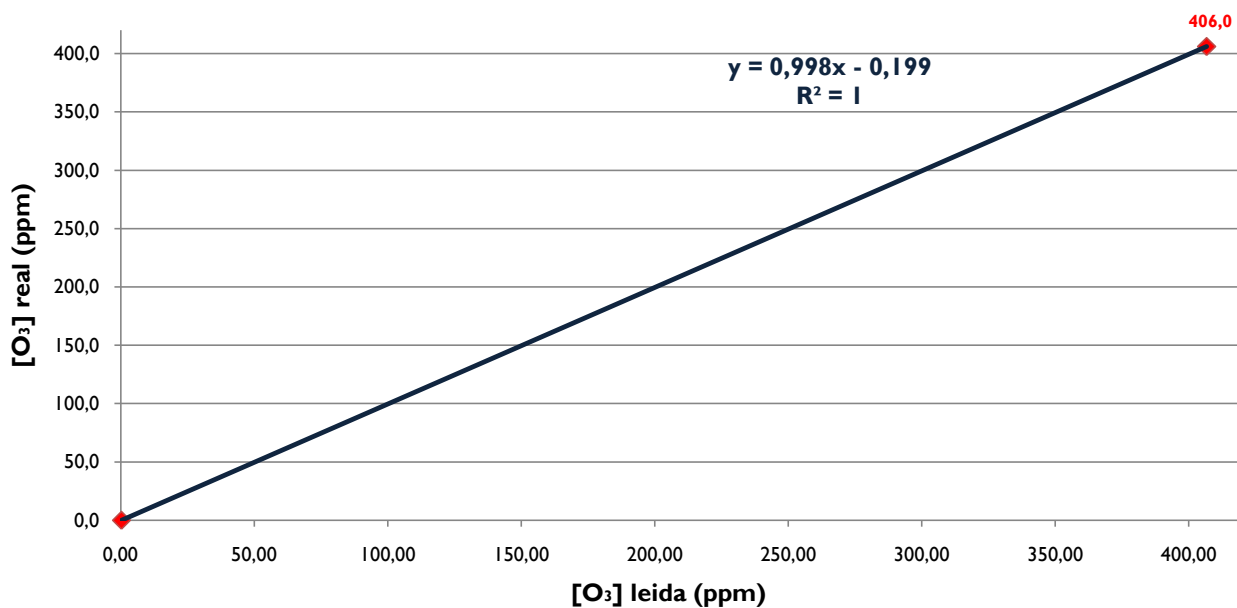
Presión fijada en el manómetro (psi): 15.00
Flujo de gas diluyente (cm³/min): 1644.68

RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Etiqueta	[O ₃] esperada en analizador REAL (ppb)	[O ₃] leída en analizador (ppb)
1	0.00	0.20
2	406.00	406.80

GRÁFICA DE RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Curva de calibración: Analizador de O₃ API M-400



VARIACIÓN PORCENTUAL DE CURVA DE CALIBRACIÓN VS RESULTADOS EXPERIMENTALES

[O ₃] leída en analizador (ppm)	[O ₃] esperada en analizador CC (ppm)	[O ₃] esperada en analizador REAL (ppm)	Variación (%)
0.00	0.00	0.00	0.00%
406.80	405.99	406.00	0.00%

ECUACIÓN DE AJUSTE

$$[O_3] \text{ real (ppb)} = [(0.9985) * [O_3] \text{leída en analizador (ppb)}] - 0.19997$$

Realizó: Mitchel Dehesa Castillejos

Supervisó: Dr. Ricardo Torres Jardón



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Bitácora de Calibración de Equipos (Unidad Móvil de Monitoreo Ambiental CCAUNAM)



Calibración No. 001110

ID EQUIPO: Thermo Environmental Instruments NO, NO₂, NO_x Analyzer Model 42C

FECHA DE CALIBRACIÓN: 16 de Febrero del 2010

GAS DE CALIBRACIÓN: Dilución de Gas SPAN de NO con Aire Cero

FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO:



** RESULTADOS DE CALIBRACIÓN DE NO **

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C):	19.10
Presión atmosférica (mbar):	774.70
Humedad relativa (%):	40.00
Flujo de succión en analizador (cm ³ /min):	595.00

CALIBRADOR UTILIZADO

API Precision Calibrator Model 702

Relaciones matemáticas utilizadas

Concentración del gas de calibración a la salida del calibrador

$$[Gas_{salida}] = \frac{1000 \times [Gas_{cilindro}] \times Flujo_{cilindro}}{Flujo_{cilindro} + Flujo_{diluyente}}$$

donde:

[Gas _{salida}]	[=]	ppb
[Gas _{cilindro}]	[=]	ppm
Flujo _{cilindro}	[=]	cm ³ /min
Flujo _{diluyente}	[=]	cm ³ /min

ESPECIFICACIONES DE MEZCLA SPAN DE CALIBRACIÓN (CILINDRO)

[NO] (ppm) :	50.80
[SO ₂] (ppm) :	50.82
[CO] (ppm) :	1013.00
[N ₂] (ppm) :	Balance

AJUSTE DE FLUJO DE GAS DILUYENTE

Presión fijada en el manómetro (psi): 20.00
 Flujo de gas diluyente (cm³/min): 2214.18

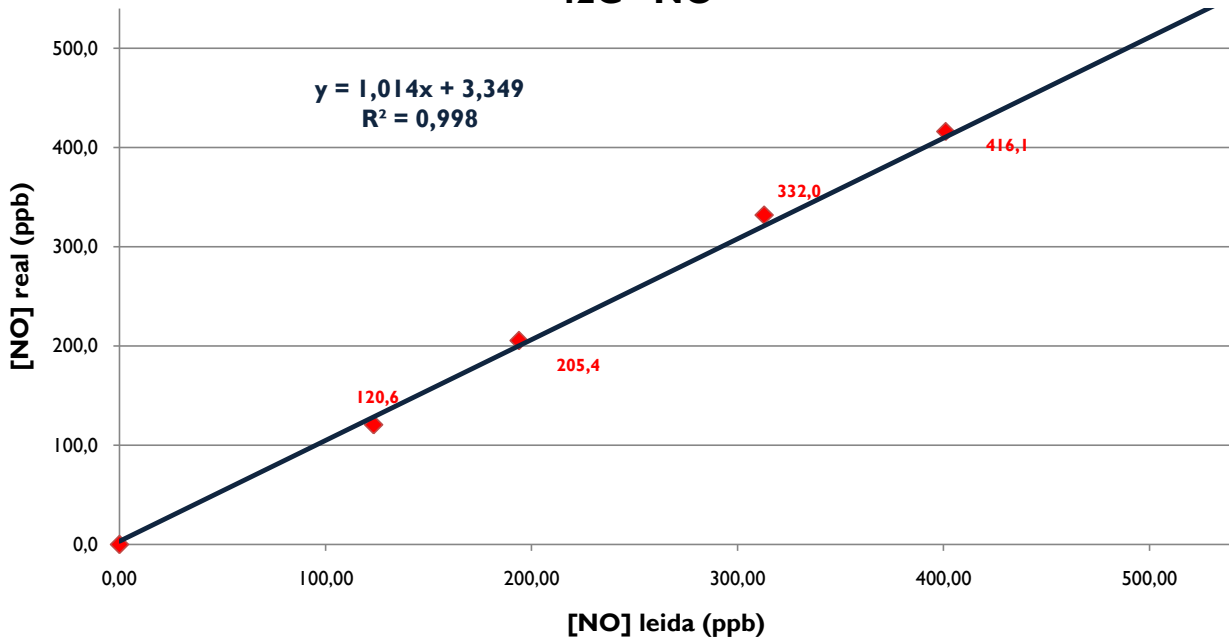
** CALIBRACIÓN DE NO **

RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Etiqueta	P _{man-cil} (psig)	Flujo de gas de cilindro de calibración (cm ³ /min)	[NO] esperada en analizador REAL (ppb)	[NO] leída en analizador (ppb)
1	0.00	0.00	0.00	0.00
2	5.00	5.27	120.60	123.40
3	7.00	8.99	205.38	193.90
4	10.00	14.57	332.01	313.00
5	12.00	18.28	416.08	401.00
6	15.00	23.86	541.65	541.00

GRÁFICA DE RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Curva de calibración: Analizador de NO, NO₂, NO_x TEI M-42C - NO



VARIACIÓN PORCENTUAL DE CURVA DE CALIBRACIÓN VS RESULTADOS EXPERIMENTALES

[NO] leída en analizador (ppm)	[NO] esperada en analizador CC (ppm)	[NO] esperada en analizador REAL (ppm)	Variación (%)
0.00	0.00	0.00	0.00%
123.40	128.48	120.60	6.13%
193.90	199.96	205.38	-2.71%
313.00	320.73	332.01	-3.52%
401.00	409.96	416.08	-1.49%

541.00

551.92

541.65

1.86%

ECUACIÓN DE AJUSTE

$$[\text{NO}] \text{ real (ppb)} = [(1.014) * [\text{NO}] \text{leída en analizador (ppb)}] + 3.349$$

Realizó: Mitchel Dehesa Castillejos

Supervisó: Dr. Ricardo Torres Jardón



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Bitácora de Calibración de Equipos (Unidad Móvil de Monitoreo Ambiental CCAUNAM)



Calibración No. 003/10

ID EQUIPO: Thermo Environmental Instruments CH₄/NMHC Analyzer Model 55C

FECHA DE CALIBRACIÓN: 16 de Febrero del 2010

GAS DE CALIBRACIÓN: Gas SPAN de calibración de metano y propano

FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO:



** RESULTADOS DE CALIBRACIÓN **

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C):	19.10
Presión atmosférica (mbar):	774.70
Humedad relativa (%):	40.00

ESPECIFICACIONES DE MEZCLA SPAN DE CALIBRACIÓN (CILINDRO)

[C ₃ H ₈] (ppm) :	2.00
[CH ₄] (ppm) :	2.16
[Aire] (ppm) :	Balance

RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Etiqueta	Compuesto	[] esperada en analizador REAL (ppm)	[] leída en analizador (ppm)	Variación (%)
1	CH ₄	2.16	2.19	1.39
2	C ₃ H ₈	2.00	2.04	2.00

SE CONCLUYE QUE LA CALIBRACIÓN DEL EQUIPO TEI M-55C SE ENCUENTRA DENTRO DE LOS RANGOS PERMISIBLES, POR LO CUAL, LOS RESULTADOS QUE DESPLIEGA EL EQUIPO DEBEN SER CONSIDERADOS COMO CONFIABLES.

Realizó: Mitchel Dehesa Castillejos

Supervisó: Dr. Ricardo Torres Jardón



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Bitácora de Calibración de Equipos (Unidad Móvil de Monitoreo Ambiental CCAUNAM)



Calibración No. 004/10

ID EQUIPO: Thermo Environmental Instruments CO Analyzer Model 48C

FECHA DE CALIBRACIÓN: 16 de Febrero del 2010

GAS DE CALIBRACIÓN: Dilución de Gas SPAN de CO con Aire Cero

FOTOGRAFÍAS DEL EQUIPO:



** RESULTADOS DE CALIBRACIÓN **

CONDICIONES DE CALIBRACIÓN

Temperatura ambiente (°C):	19.10
Presión atmosférica (mbar):	774.70
Humedad relativa (%):	40.00
Flujo de succión en analizador (cm ³ /min):	980.00

CALIBRADOR UTILIZADO

API Precision Calibrator Model 702

Relaciones matemáticas utilizadas

Concentración del gas de calibración a la salida del calibrador

$$[Gas_{salida}] = \frac{1000 \times [Gas_{cilindro}] \times Flujo_{cilindro}}{Flujo_{cilindro} + Flujo_{diluyente}}$$

donde:

[Ga _{salida}]	[=]	ppb
[Ga _{cilindro}]	[=]	ppm
Flujo _{cilindro}	[=]	cm ³ /min
Flujo _{diluyente}	[=]	cm ³ /min

ESPECIFICACIONES DE MEZCLA SPAN DE CALIBRACIÓN (CILINDRO)

[NO] (ppm) :	49.88
[SO ₂] (ppm) :	50.08
[CO] (ppm) :	1009.00
[N ₂] (ppm) :	Balance

AJUSTE DE FLUJO DE GAS DILUYENTE

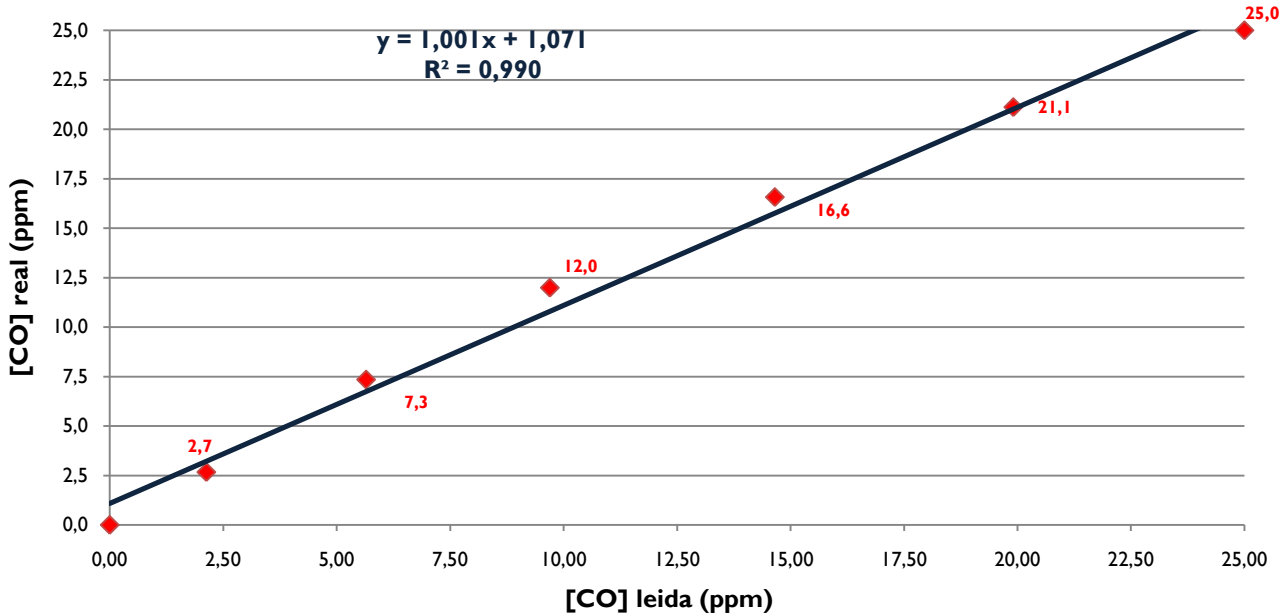
Presión fijada en el manómetro (psi): 18.00
 Flujo de gas diluyente (cm³/min): 1986.38

RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Etiqueta	P _{man-cil} (psig)	Flujo de gas de cilindro de calibración (cm ³ /min)	[CO] esperada en analizador REAL (ppm)	[CO] leída en analizador (ppm)
1	0.00	0.00	0.00	0.00
2	5.00	5.27	2.67	2.13
3	10.00	14.57	7.35	5.65
4	15.00	23.86	11.98	9.70
5	20.00	33.16	16.57	14.66
6	25.00	42.46	21.12	19.91
7	29.31	50.47	25.00	25.00

GRÁFICA DE RESULTADOS DE MEDICIONES EN LOS PUNTOS DE AJUSTE

Curva de calibración: Analizador de COTEI M-48C



VARIACIÓN PORCENTUAL DE CURVA DE CALIBRACIÓN VS RESULTADOS EXPERIMENTALES

[CO] leída en analizador (ppm)	[CO] esperada en analizador CC (ppm)	[CO] esperada en analizador REAL (ppm)	Variación (%)
0.00	0.00	0.00	0.00%
2.13	3.20	2.67	16.70%
5.65	6.73	7.35	-9.14%
9.70	10.79	11.98	-11.04%
14.66	15.75	16.57	-5.16%
19.91	21.01	21.12	-0.49%
25.00	26.11	25.00	4.26%

ECUACIÓN DE AJUSTE

$$[\text{CO}] \text{ real (ppm)} = [(1.0016) * [\text{CO}] \text{leída en analizador (ppm)}] + 1.0712$$

Realizó: Mitchel Dehesa Castillejos

Supervisó: Dr. Ricardo Torres Jardón