

00582

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**MODELADO DE AEROSOLIOS ATMOSFERICOS  
INORGANICOS CON INCLUSION DE TAMAÑO  
DE PARTICULA**

**TESIS DOCTORAL**

**LUZ MIREYA | ~~MOYA NÚÑEZ~~**  
I.Q., Universidad Nacional Autónoma de México  
M. en C.A., Universidad Politécnica de Madrid

**ASESOR: DR. SPYROS N. PANDIS**

2010/1541  
2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Agradecimientos

La culminación de este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo y ayuda de varias personas e Instituciones.

Primeramente, mi agradecimiento más profundo a mi asesor, Profesor Spyros Pandis, por su apoyo, dirección y compromiso durante el desarrollo de esta tesis. Con su guía me fue posible encontrar el camino y las directrices adecuadas en esta investigación. Le agradezco infinitamente el “adoptarme” dentro de su grupo de investigación en la Universidad de Carnegie Mellon (CMU), el dirigir adecuadamente mi investigación en pañales y convertirla en algo fructífero, y el ser mi mejor ejemplo durante estos años de aprendizaje. Sus altos estándares como investigador, mentor, y como ser humano serán siempre mi ejemplo a seguir.

Mi agradecimiento a los Profesores Cliff Davidson y Allen Robinson de CMU por sus comentarios y consejos durante el desarrollo de la investigación. A los miembros de mi Jurado Dres. Ma. Esther Ruiz Santoyo, Telma Castro Romero, Fernando García Sánchez, Jesús Gracia Fadrique, Luis Vicente Hinestroza, Enrique Bazúa Rueda y Graciela B. De Raga por sus valiosas sugerencias al trabajo escrito. De igual forma, al Dr. Otilio Hernández Garduza, sus comentarios y asesoría a este trabajo. Un agradecimiento muy especial al Dr. Asif Ansari de CMU. Al Profesor Ignacio Grossman de CMU le agradezco su apoyo durante mi adscripción como investigador en el Departamento de Ingeniería Química de CMU. A mis compañeros del grupo de química atmosférica del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Carnegie Mellon: Merete Bilde, Antonella Fiore, Celia Cruz, Kevin Capaldo, Charlie Stanier, Kathleen Fahey, Juan Carlos Cabada, Bon Young Koo y Tim Raymond, quienes hicieron mi estancia en CMU una muy grata experiencia.

Agradezco al Profesor Mark Z. Jacobson de la Universidad de Stanford su contribución (como coautor en uno de los artículos), interés y retroalimentación durante la investigación.

Agradezco el apoyo recibido por el Instituto Mexicano del Petróleo (Gerencia de Ciencias del Ambiente) durante el primer año de mi investigación. Mi agradecimiento a la Dra. Ma. Esther Ruiz Santoyo de esta Institución y a la Dra. Judith Chow del Desert Research Institute of Nevada por la base de datos experimental de la Campaña IMADA-AVER. Asimismo, mi agradecimiento al Dr. Bart Croes del California Air Resources Board por la base de datos experimental del Southern California Air Quality Study. Estas bases de datos fueron de gran ayuda durante el análisis y evaluación de los modelos de equilibrio.

Mi estancia doctoral en CMU fue posible gracias a una beca del *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*, de México y al apoyo del Departamento de Ingeniería Química de CMU, al que estuve adscrita como investigadora. Agradezco infinitamente este apoyo.

Asimismo, el trabajo de investigación de esta tesis doctoral fue financiado por la *Environmental Protection Agency*, de los Estados Unidos, bajo el proyecto R-826371.

Esos años se han convertido en un recuerdo inolvidable con la llegada de Carolina a mi vida. Gracias Carolina por tu sonrisa diaria, reconfortante después de esas jornadas arduas de trabajo. Tu fuiste mi inspiración más grande en este proyecto. Gracias mamá y hermanas por su apoyo. A los amigos de siempre: Gaby Quintero, Rosy Treviño, Gaby Glez., Susana Mtz., Sigfrido Escalante, Silvia Pérez y Miguel Costas. Gracias por estar cerca siempre.

Finalmente, gracias Pedro por animarme a empezar este proyecto, por tu apoyo incondicional, por tus comentarios tan positivos, por tu amor de siempre. Gracias Pedro por absolutamente todo.

***Para Carolina y Pedro***

## RESUMEN

El objetivo general de esta investigación es mejorar nuestra comprensión sobre el comportamiento de los aerosoles atmosféricos inorgánicos. La simulación de la distribución de tamaño y composición de los aerosoles es una herramienta invaluable para mejorar nuestra comprensión sobre el comportamiento de los mismos y para determinar el papel que juegan éstos en diversos procesos atmosféricos. Mas aún, la predicción de los compuestos inorgánicos semi-volátiles es esencial para mejorar el desempeño de los modelos de calidad del aire existentes. En los últimos años, se han desarrollado varios modelos de equilibrio para predecir la partición de compuestos inorgánicos entre las fases gas y particulada. El primer objetivo de esta investigación fue determinar la capacidad de estos modelos de equilibrio para predecir el comportamiento de los aerosoles en la Ciudad de México, una de las ciudades más grandes del mundo que experimenta serios problemas de contaminación por materia particulada (PM). A la fecha existen pocos estudios que explican los altos niveles de PM en el Valle de México, por lo que el modelado de aerosoles en esta área es primordial para mejorar nuestra comprensión sobre la materia particulada y permite, además, sentar bases técnicas y científicas para la revisión e implantación de normatividad en materia particulada y el establecimiento de estrategias de control efectivas.

Comparando el desempeño de algunos modelos de equilibrio (SEQUILIB, SCAPE2, ISORROPIA, GFEMN) versus la composición de aerosoles en la Ciudad de México, se encontró que las predicciones de nitrato  $PM_{2.5}$  se encontraban dentro del 30-50% en promedio con respecto a las mediciones experimentales, exceptuando aquellos casos caracterizados por altas temperaturas y bajas humedades relativas. Para estos casos, se aplicó un método de transferencia de masa dinámico y se encontró una mejor predicción de nitrato  $PM_{2.5}$ . Desafortunadamente, la demanda en tiempo de

cómputo asociada a estos métodos dinámicos, por lo general, limita su uso en modelos de transporte químico atmosférico a gran escala. Adicionalmente, se encontró que las especies crustales tienen un papel importante en la partición del nitrato total entre las fases gas y particulada. Estas especies pueden ser tratadas como concentraciones equivalentes de sodio en modelos que no las incluyen explícitamente. De acuerdo con las mediciones ambientales tomadas durante el estudio IMADA-AVER, una cantidad significativa de sodio y elementos crustales están presentes en la fracción  $PM_{2.5}$ , específicamente en la fracción donde las partículas tienen diámetros mayores a  $1\ \mu m$ . Debido a esto, durante los cálculos de partición (entre las fases gas y particulada), se pueden introducir errores al tratar a la población total de partículas ( $PM_{2.5}$ ) sin considerar ninguna división de tamaño de las mismas, es decir, considerando que todas las partículas modeladas tienen una misma composición química. Tomando en consideración estos resultados, se exploró una segunda alternativa, la cual utiliza una extensión del enfoque de equilibrio termodinámico para predecir la distribución en tamaño y composición de los aerosoles inorgánicos. La ventaja principal del enfoque de equilibrio es su rapidez y simplicidad. Sin embargo, la principal desventaja del método de equilibrio aplicado a diversos tamaños de partícula es que cuando se modelan partículas sólidas se obtienen soluciones infinitas. En este contexto, durante esta investigación se desarrolló un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula, el cual contempló los avances más recientes en el tema. Este modelo (SELIQUID), al considerar que las soluciones multicomponentes permanecen supersaturadas a humedades relativas por debajo de la humedad relativa de deliquescencia (HRD) es capaz de predecir la composición al equilibrio entre los precursores en fase gas y la composición del aerosol en las múltiples secciones de tamaño (bins) en todo el rango de humedad relativa, resolviendo así el problema de obtener soluciones infinitas en el modelado de

partículas sólidas. El modelo, además, 1) incorpora el tratamiento implícito de elementos crustales y la formación de  $\text{CaSO}_4$ ; 2) utiliza una metodología eficiente para el cálculo de coeficientes de actividad binaria, y 3) incorpora datos termodinámicos recientes para el cálculo de variables. Comparando las predicciones del modelo frente a mediciones ambientales del Sur de California se encontró que la distribución de tamaño y composición de amonio y nitrato  $\text{PM}_1$  se puede determinar utilizando un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula (tal como se hace en SELIQUID) cuando la humedad relativa es mayor a 60%. El método de equilibrio, en general, introduce errores en el modelado de partículas grandes (partículas mayores a  $2 \mu\text{m}$ ). Estos errores se incrementan al aumentar el tamaño de partícula y a bajas y altas concentraciones de nitrato y elementos crustales, respectivamente. El efecto de estas especies crustales puede ser complejo y contraintuitivo y, algunos enfoques que trabajan bien para cálculos de equilibrio que consideran una misma composición química para todas las partículas modeladas, tienen dificultades en reproducir la distribución de tamaño/composición de las mismas. Para casos donde la humedad relativa es menor a 60%, un modelo de equilibrio que considera una misma composición química para todas las partículas modeladas podría ser de mayor utilidad en comparación con un modelo con inclusión de tamaños de partícula.

Finalmente, los resultados de esta investigación han mejorado nuestra comprensión respecto al comportamiento de los aerosoles atmosféricos inorgánicos. Esto nos ha permitido sugerir que, desde una perspectiva del modelado, las mediciones de PM que incluyen diversos tamaños de partícula sean preferibles a las mediciones de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ . Más aún, en cuanto a datos de entrada para los modelos atmosféricos, es esencial obtener una información completa sobre la distribución



de composición/tamaño de las especies crustales. Esta información es muy importante si se quiere predecir adecuadamente la distribución de tamaño/composición de los aerosoles urbanos.

Con respecto a la duración de los períodos de muestreo de compuestos inorgánicos semi-volátiles, los resultados de esta investigación indican que períodos de muestreo cortos (e.g. 3-4 horas) serían recomendables cuando las condiciones ambientales se caractericen por variaciones significativas de temperatura y humedad relativa. Debido a que los resultados de esta investigación sustentan el hecho de que las velocidades de transferencia de masa entre los contaminantes en fase gas y las partículas pequeñas son, en general, diferentes a aquellas que involucran partículas grandes, se deben tomar en consideración distintos enfoques durante su modelado. Se recomienda utilizar un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula si se pretende modelar partículas inorgánicas finas (partículas menores a  $2\ \mu\text{m}$ ). Por otra parte, en el modelado de partículas inorgánicas grandes (partículas mayores a  $2\ \mu\text{m}$ ) la consideración de equilibrio introduce errores al aumentar el tamaño de partícula y a bajas y altas concentraciones de nitrato y especies crustales. Para estas condiciones, lo que describiría mejor las concentraciones de los componentes inorgánicos semi-volátiles sería el modelado dinámico. El siguiente paso en la investigación en este campo sería incorporar estos dos enfoques simultáneamente: 1) equilibrio termodinámico con inclusión de tamaño de partícula para modelar las partículas inorgánicas menores a  $2\ \mu\text{m}$ , y 2) un método de transferencia de masa dinámica para modelar las partículas inorgánicas mayores a  $2\ \mu\text{m}$ . Nuestras expectativas al incorporar los resultados de esta investigación dentro de modelos de calidad del aire ya desarrollados es mejorar, en forma general, el desempeño de los modelos versus las mediciones experimentales. Finalmente, el desarrollo de este trabajo culminó con la presentación de 2 artículos en la Revista *Atmospheric Environment*: 1) "Partitioning of nitrate and

ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City”, Vol. 35 (2001) 1791-1804 ; y 2) “Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium?”, enviado para su publicación. Estos artículos se incluyen como anexos de esta tesis doctoral.

# Indice

## Capítulo 1

### 1. INTRODUCCION

1.1	Introducción a los aerosoles atmosféricos	1
1.2	Impacto ambiental de los aerosoles inorgánicos	3
1.3	Objetivos y motivación	5
1.4	Bibliografía	7

## Capítulo 2

### 2. DINAMICA Y TERMODINAMICA DE LOS AEROSOLES

2.1	Resumen	9
2.2	Dinámica de los aerosoles	9
2.3	Fundamentos de termodinámica	11
	2.3.1 <i>Energía interna y potencial químico</i>	11
	2.3.2 <i>Energía libre de Gibbs</i>	13
	2.3.3 <i>Condiciones para el equilibrio químico</i>	15
2.4	Termodinámica de los aerosoles	17
	2.4.1 <i>Potenciales químicos de sólidos, gases y soluciones</i>	18
	2.4.2 <i>Constantes de equilibrio</i>	19
	2.4.3 <i>Coeficientes de actividad multicomponente</i>	21
	2.4.4 <i>Coeficientes de actividad binaria</i>	30
	2.4.5 <i>Actividad del agua</i>	35
	2.4.6 <i>Humedad Relativa de Delicuescencia</i>	37
	2.4.7 <i>Dependencia de la HRD con la temperatura</i>	39
	2.4.8 <i>Variación de la HRD con la composición</i>	44
2.5	Formulación teórica de los modelos de equilibrio termodinámico	47
2.6	Bibliografía	51

### Capítulo 3

#### 3. ESTUDIO “INVESTIGACIÓN SOBRE MATERIA PARTICULADA Y DETERIORO ATMOSFERICO-AEROSOL AND VISIBILITY EVALUATION RESEARCH” (IMADA-AVER)

3.1	Resumen	57
3.2	Introducción	58
3.3	Descripción del estudio	59
3.4	Muestreo y métodos analíticos	62
3.5	Proceso de validación de datos	67
	3.5.1 <i>Suma de las especies químicas versus la masa medida</i>	70
	3.5.2 <i>Cociente <math>PM_{2.5}/PM_{10}</math></i>	72
	3.5.3 <i>Consistencia física</i>	72
	3.5.4 <i>Balances iónicos</i>	75
3.6	Observaciones de $PM_{2.5}$ y $PM_{10}$ en el Valle de México	77
	3.6.1 <i>Mediciones de masa <math>PM_{10}</math> y <math>PM_{2.5}</math></i>	77
	3.6.2 <i>Mediciones de especies químicas <math>PM_{10}</math> y <math>PM_{2.5}</math></i>	79
3.7	Bibliografía	83

### Capítulo 4

#### 4. PARTICIÓN DE NITRATO Y AMONIO ENTRE LAS FASES GAS Y PARTICULADA DURANTE EL ESTUDIO IMADA-AVER DE 1997 EN CIUDAD DE MEXICO

4.1	Resumen	85
4.2	Bibliografía	89

## Capítulo 5

### 5. ¿SE PUEDE DETERMINAR LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO/COMPOSICIÓN DE LOS AEROSOLÉS URBANOS SOBRE LA BASE DE PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS?

5.1	Resumen	91
5.2	Bibliografía	96

## Capítulo 6

### 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1	Conclusiones	97
6.2	Recomendaciones	100

## Apéndice A

EL EFECTO KELVIN	103
Bibliografía	107

## Anexo 1

### PARTITIONING OF NITRATE AND AMMONIUM BETWEEN THE GAS AND PARTICULATE PHASES DURING THE 1997 IMADA-AVER STUDY IN MEXICO CITY (*Atmospheric Environment* 35 (2001) 1791-1804)

0	Abstract	108
1	Introduction	109
2	IMADA-AVER Study	111
3	Equilibrium Models	112
4	Model Performance	115
4.1	<i>Role of Crustal Elements</i>	115
4.2	<i>Partitioning of nitrate and ammonium</i>	117
4.3	<i>Duration of sampling periods</i>	122
4.4	<i>Bulk aerosol approach</i>	133

4.5	<i>Deliquescence and Efflorescence Branch</i>	133
4.6	<i>Equilibrium Assumption</i>	134
4.7	<i>Modeling Aerosol Dynamics</i>	135
4.8	<i>Potential Errors</i>	139
5	Conclusions	141
6	References	143

## **Anexo 2**

### **IS THE SIZE DISTRIBUTION OF URBAN AEROSOLS DETERMINED BY THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM? (*Atmospheric Environment, submitted*)**

0	Abstract	149
1	Introduction	150
2	Model Formulation	153
3	Model Performance	156
	3.1 <i>Model Predictions against SCAQS measurements</i>	156
	3.2 <i>Size-resolved <math>PM_{coarse}</math></i>	161
	3.3 <i>Size-resolved <math>PM_{2.5}</math> y <math>PM_{10}</math></i>	161
	3.4 <i>Model Performance at low Relative Humidity</i>	166
	3.5 <i>Sources of Error</i>	168
4	Conclusions	180
5	References	182

# Índice de Figuras

## Capítulo 1

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1</b>	38
Energía libre de Gibbs de una sal sólida y su solución acuosa como función de la humedad relativa	

## Capítulo 3

<b>Figura 3.1</b>	63
Diagrama de flujo para los sistemas de muestreo $PM_{2.5}$ y $PM_{10}$	
<b>Figura 3.2</b>	65
Diagrama de flujo para el sistema de muestreo de ácido nítrico	
<b>Figura 3.3</b>	66
Diagrama de flujo para el sistema de muestreo de amoníaco	
<b>Figura 3.4</b>	71
Suma de especies $PM_{2.5}$ versus masa	
<b>Figura 3.5</b>	71
Suma de especies $PM_{10}$ versus masa	
<b>Figura 3.6</b>	73
Sulfato $PM_{2.5}$ versus Sulfato $PM_{10}$	
<b>Figura 3.7</b>	74
Sulfato $PM_{2.5}$ versus Azufre $PM_{2.5}$	
<b>Figure 3.8</b>	74
Sulfato $PM_{10}$ versus Azufre $PM_{10}$	
<b>Figura 3.9</b>	76
Cloruro $PM_{2.5}$ versus Cloro $PM_{2.5}$	

<b>Figura 3.10</b>	76
Cloruro PM <sub>10</sub> versus Cloro PM <sub>10</sub>	
<b>Figura 3.11</b>	78
Amonio calculado versus medido PM <sub>2.5</sub>	
<b>Figure 3.12</b>	78
Amonio calculado versus medido PM <sub>10</sub>	
<b>Figura 3.13</b>	81
Concentración de nitrato, sulfato y amonio PM <sub>2.5</sub> en el sitio MER	
 <b>Capítulo 4</b>	
 <b>Capítulo 5</b>	
 <b>Capítulo 6</b>	
 <b>Apéndice A</b>	
 <b>Anexo 1</b>	
<b>Figura 1</b>	113
Perfil de concentración del sulfato, amoníaco y nitrato total en el sitio MER durante el período 2-19 Marzo, 1997	
<b>Figura 2</b>	118
Comparación de los modelos de equilibrio en predicciones de nitrato particulado. Los elementos crustales son incluidos como concentraciones equivalentes de sodio en ISORROPIA	



<b>Figura 3</b>	120
Desempeño de los modelos de equilibrio para nitrato particulado ( $PM_{2.5}$ ) versus mediciones IMADA-AVER 6 horas (promedio) en el sitio MER, durante el período 2-19 Marzo de 1997	
<b>Figura 4</b>	121
Desempeño de los modelos de equilibrio para amonio particulado ( $PM_{2.5}$ ) versus mediciones IMADA-AVER 6 horas (promedio) en el sitio MER, durante el período 2-19 Marzo de 1997	
<b>Figura 5</b>	124
Predicciones de SCAPE2 de nitrato particulado (promedio de las cuatro estimaciones de 6 horas) versus las correspondientes mediciones IMADA-AVER en el sitio MER, durante el período 2-19 Marzo de 1997	
<b>Figura 6</b>	125
Predicciones de SCAPE2 de amonio particulado (promedio de las cuatro estimaciones de 6 horas) versus las correspondientes mediciones IMADA-AVER en el sitio MER, durante el período 2-19 Marzo de 1997	
<b>Figura 7</b>	128
Perfil de temperatura y humedad relativa para el día 2 de Marzo de 1997 en el sitio MER	
<b>Figura 8</b>	130
Predicciones de nitrato particulado estratificadas por período de muestreo en el sitio MER durante el período 2-19 Marzo de 1997	
<b>Figura 9</b>	137
Distribución de la composición inicial, final y promedio para amonio, nitrato, sulfato, sodio y cloruro particulado. Predicciones del modelo MADM para cada una de las secciones de tamaño (bins) de aerosol en el 3 <sup>er</sup> período de muestreo del día 2 de Marzo de 1997 en el sitio MER	
<b>Figura 10</b>	138
Predicciones de MADM para nitrato, amonio y sulfato particulado para la simulación de 6 horas del día 2 de Marzo de 1997 en el sitio MER	

## **Anexo 2**

<b>Figura 1</b>	158
Predicciones versus mediciones de nitrato y amonio particulado con inclusión de tamaño de partícula para mediciones del día 13 de Noviembre de 1987 a las 0500-0830 PST en Long Beach	
<b>Figura 2</b>	159
Predicciones versus mediciones de nitrato particulado fino <sup>1</sup> en $\mu\text{g m}^{-3}$ (bins 1 al 5 y $\text{PM}_{10}$ )	
<b>Figura 3</b>	160
Predicciones versus mediciones de amonio particulado fino <sup>1</sup> en $\mu\text{g m}^{-3}$ (bins 1 al 5 y $\text{PM}_{10}$ )	
<b>Figura 4</b>	162
Predicciones versus mediciones de nitrato particulado grueso <sup>1</sup> en $\mu\text{g m}^{-3}$ (bins 6 al 8 y $\text{PM}_{\text{grueso}}$ )	
<b>Figura 5</b>	163
Predicciones versus mediciones de amonio particulado grueso <sup>1</sup> en $\mu\text{g m}^{-3}$ (bins 6 al 8 y $\text{PM}_{\text{grueso}}$ )	
<b>Figura 6</b>	165
Nitrato y amonio $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{10}$ (predicciones versus mediciones) <sup>1</sup>	
<b>Figura 7</b>	167
Nitrato particulado con inclusión de tamaño de partícula (predicciones versus mediciones) para el día 28 de Agosto de 1987 durante el período 1300-1630 PST en Riverside	
<b>Figura 8</b>	169
Comparación de nitrato particulado con inclusión de tamaño de partícula (predicciones versus mediciones) considerando (y sin considerar) las especies crustales como concentraciones de sodio equivalente para las mediciones del día 13 de Noviembre de 1987 a las 0500-0830 PST en Long Beach	

<b>Figura 9</b>	171
Predicciones de nitrato particulado grueso (bins 6 al 8 y $PM_{\text{grueso}}$ ) versus el error absoluto <sup>1</sup>	
<b>Figura 10</b>	174
Especies crustales (calcio y magnesio) como concentraciones equivalentes de sodio versus el error absoluto <sup>1</sup>	
<b>Figura 11</b>	179
Comparación de nitrato particulado con inclusión de tamaño de partícula (predicciones versus mediciones) considerando (y sin considerar) las concentraciones de cloruro particulado como concentraciones equivalentes de sulfato para las mediciones del día 28 de Agosto de 1987 durante el período 0500-0830 PST en Long Beach y Riverside	

<sup>1</sup>14 casos analizados en Long Beach (California) correspondientes a mediciones (John *et al.*, 1990) realizadas los días: 19 de Junio de 1987 en los períodos 1300-1630 y 1700-0430; 24 de Junio de 1987 en los periodos 0500-0830, 0900-1230, 1300-1630 y 1700-0000; 28 de Agosto de 1987 en los períodos 0500-0830 y 1300-1630; 29 de Agosto de 1987 en el período 0500-0830; 2 de Septiembre de 1987 en el período 1700-0000; 3 de Septiembre de 1987 en el período 0500-0830; 13 de Noviembre de 1987 en los períodos 0500-0830 y 0900-1230; 11 de Diciembre de 1987 en el período 0900-1230. 4 casos analizados en Riverside (California) correspondientes a mediciones realizadas los días: 19 de Junio de 1987 en el período 1700-0430; 24 de Junio de 1987 en el período 1700-0000; y 28 y 29 de Agosto de 1987 en el período 0500-0830. 2 casos analizados en Claremont (California) correspondientes a mediciones realizadas los días 28 y 29 de Agosto de 1987 en el período 0500-0830. Los tiempos se reportan en tiempo standard del Pacífico (PST). Los rangos de diámetro de cada figura corresponden a diámetros de corte 50% para el impactor. Estos son considerados como límites de cada sección de tamaño (bin) en las simulaciones de SELIQUID.

# Índice de Tablas

## Capítulo 1

## Capítulo 2

<b>Tabla 2.1</b>	22
Reacciones químicas de los aerosoles atmosféricos y su correspondiente expresión de la constante de equilibrio	
<b>Tabla 2.2</b>	23
Reacciones químicas de los aerosoles atmosféricos y su correspondiente valor de la constante de equilibrio a 298 K	
<b>Tabla 2.3</b>	24
Propiedades termodinámicas para especies comunes de los aerosoles atmosféricos	
<b>Tabla 2.4</b>	31
Parámetro $B$ para el cálculo de coeficiente de actividad binaria en el Método de Bromley	
<b>Tabla 2.5</b>	33
Parámetro $q$ para el cálculo de coeficiente de actividad binaria en el Método de Kusik-Meissner (K-M)	
<b>Tabla 2.6</b>	34
Parámetros para el cálculo de coeficientes de actividad binaria en el Método de Pitzer	
<b>Tabla 2.7</b>	40
Humedades relativas de deliquescencia de soluciones de electrolitos a 298 K	
<b>Tabla 2.8</b>	41
Solubilidad de sales comunes de los aerosoles atmosféricos en agua como función de la temperatura ( $n=A+BT+CT^2$ , $n=$ mol de soluto por mol de agua)	
<b>Tabla 2.9</b>	42
Entalpias de solución para sales comunes de los aerosoles atmosféricos a 298 K	

<b>Tabla 2.10</b>	46
Humedad relativa de deliquescencia en el punto de solubilidad mutua (HRDM) a 303 K	
<b>Tabla 2.11</b>	49
Características de algunos Modelos de Equilibrio	
 <b>Capítulo 3</b>	
<b>Tabla 3.1</b>	60
Descripción de los seis sitios de muestreo principales	
<b>Tabla 3.2</b>	80
Resumen de las concentraciones de materia particulada 24 horas (promedio) en los seis sitios de muestreo principales	
 <b>Capítulo 4</b>	
 <b>Capítulo 5</b>	
 <b>Capítulo 6</b>	
 <b>Apéndice A</b>	
 <b>Anexo 1</b>	
<b>Tabla 1</b>	114
Concentraciones $PM_{2.5}$ (mediciones) para especies inorgánicas en el sitio MER durante el período 2-19 de Marzo de 1997	

<b>Tabla 2</b>	119
Desempeño de SCAPE2 e ISORROPIA considerando (y sin considerar) las especies crustales, para predicciones de nitrato PM <sub>2.5</sub> en el sitio MER, durante el período 2-19 de Marzo de 1997	
<b>Tabla 3</b>	123
Desempeño de los modelos de equilibrio versus mediciones de nitrato y amonio PM <sub>2.5</sub> en el sitio MER durante el período 2-19 de Marzo de 1997	
<b>Tabla 4</b>	126
Desempeño de SCAPE2 para las mediciones PM <sub>2.5</sub> promedio 6 horas y 24 horas (promedio de las cuatro mediciones de 6 horas), en el sitio MER durante el período 2-19 de Marzo de 1997	
<b>Tabla 5</b>	129
Desempeño de SCAPE2 para las mediciones PM <sub>2.5</sub> promedio de 6 horas y promedio de las seis mediciones de 1-hora en el sitio MER durante el período 2-19 de Marzo de 1997	
<b>Tabla 6</b>	131
Desempeño de SCAPE2 para nitrato PM <sub>2.5</sub> por período de muestreo en el sitio MER durante el período 2-19 de Marzo de 1997	
<b>Tabla 7</b>	132
Desempeño de SCAPE2 para nitrato PM <sub>2.5</sub> por rango de humedad relativa en el sitio MER durante el período 2-19 de Marzo de 1997	
<b>Tabla 8</b>	140
Desempeño de SCAPE2 y MADM para las especies inorgánicas PM <sub>2.5</sub> durante los períodos de la tarde (12:00-18:00 horas) en el sitio MER los días 2 y 14 de Marzo de 1997	
 <b>Anexo 2</b>	
<b>Tabla 1</b>	164
Coeficiente de correlación (R <sup>2</sup> ) obtenido mediante regresión lineal a los resultados mostrados en la Figuras 2-5	

<b>Tabla 2</b>	172
Desempeño de SELIQUID para nitrato particulado, incluyendo (y sin incluir) especies crustales (bins 6, 7, 8 y $PM_{\text{grueso}}$ ) para los veinte casos estudiados	
<b>Tabla 3</b>	175
Desempeño de SELIQUID y EQUISOLV II prediciendo concentraciones de nitrato particulado (grueso) para el período 0500-0830 PST los días 28 y 29 de Agosto de 1987 en Riverside	
<b>Tabla 4</b>	177
Predicciones de nitrato para los casos de Riverside, 28 y 29 de Agosto de 1987, utilizando como datos de entrada en el modelo diferentes concentraciones de especies crustales (calcio y magnesio) en el bin 8 <sup>th</sup>	

# Capítulo 1

## 1. Introducción

### 1.1 Introducción a los Aerosoles Atmosféricos

A la materia particulada (PM) suspendida con diámetros entre 0.010 y 10 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) se le conoce como aerosoles atmosféricos. Técnicamente, los aerosoles son definidos como suspensión de partículas finas, sólidas o líquidas en un gas, aunque lo común es referirse a los aerosoles tomando en cuenta el componente particulado únicamente (Seinfeld and Pandis, 1998). En condiciones normales la materia particulada puede existir como sólido o líquido en la atmósfera. Una clasificación general divide a la materia particulada en primaria o secundaria. La materia particulada primaria es el resultado de emisiones directas de partículas provenientes de industrias, transporte, generación de energía o fuentes naturales (*e.g.* sal marina o polvo) mientras que los aerosoles secundarios son producidos en la atmósfera mediante reacciones químicas involucrando precursores en fase gaseosa. El tiempo de residencia común de las partículas en la atmósfera varía desde algunos días hasta varias semanas. Las partículas son removidas de la atmósfera mediante tres mecanismos: sedimentación, depositación en la superficie de la tierra (depositación seca) e incorporación dentro de las nubes durante la formación de precipitación (depositación húmeda). Las especies químicas que comúnmente componen a los aerosoles atmosféricos son: nitrato, sulfato, amonio, material orgánico (CO), carbón elemental (CE), especies crustales, sal de mar y agua. De estas especies, los compuestos inorgánicos comprenden generalmente 25%-50% de la masa particulada fina (Gray *et al.*, 1986; Heintzenberg, 1989) con compuestos de sulfato, nitrato y



amonio como las especies más abundantes (Chow *et al.*, 1994). Estos componentes inorgánicos son generalmente secundarios (USEPA, 1996), es decir, que se forman a partir de precursores en fase gas como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>. En una distribución típica de composición/tamaño de aerosoles urbanos (Wall *et al.*, 1988; John *et al.*, 1990) existen 3 modos o regiones en las cuales las especies sulfato, nitrato y amonio se presentan con mayor frecuencia. En el rango de tamaño de partícula que va de 0.1 a 1.0 μm se identifica una primera región donde las partículas son el resultado de la condensación de precursores en fase gas, y una segunda región donde las partículas se forman a partir de reacciones en fase acuosa. En el rango de tamaño de partícula que va de 1.0 a 10.0 μm se identifica una tercera región, en la que pueden estar presentes, además de las especies sulfato, nitrato y amonio mencionadas anteriormente, las especies sodio y cloruro. En esta región, el nitrato particulado secundario es el resultado de la reacción de un precursor antropogénico (ácido nítrico) y un componente producido naturalmente (sal marina o polvo) (Seinfeld and Pandis, 1998). En esta distribución típica, las partículas menores a 2.5 μm en diámetro ( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ ) son conocidas como partículas finas, mientras que las partículas mayores a 2.5 μm en diámetro ( $d_p > 2.5 \mu\text{m}$ ) se conocen como partículas grandes o gruesas (Seinfeld and Pandis, 1998). En la fracción donde el tamaño de partícula es grande, el polvo suspendido es una fuente importante de materia particulada y los elementos crustales tales como el calcio, magnesio, aluminio, sílice, hierro y potasio son considerados especies abundantes comprendiendo aproximadamente un 15% de la materia particulada total. En esta sección, el sodio y los cloruros están presentes en concentraciones importantes en regiones cercanas a los océanos (Russell and Cass, 1984; John *et al.*, 1990; Wall *et al.*, 1988). Por otro lado, el sulfato, nitrato y amonio están presentes en ambas secciones de tamaño de partícula, finas y grandes. La mayoría del nitrato presente en la sección donde el tamaño de

partícula es grande esta asociado principalmente con el sodio (el cual resulta de la reacción entre el ácido nítrico y el cloruro de sodio) y el material cristal. Dado que las partículas finas y gruesas, en general, se originan y transforman separadamente, su eliminación de la atmósfera involucra diferentes mecanismos y, por consiguiente, diferentes técnicas son requeridas para su eliminación de las fuentes (Seinfeld and Pandis, 1998). Mas aún, dado que estas partículas tienen una composición química diferente, es importante hacer una distinción entre éstas, ya que cada una de ellas produce distintos efectos adversos a la salud.

## **1.2 Impacto ambiental de los aerosoles inorgánicos atmosféricos**

Las partículas atmosféricas tienen un papel importante en diversos procesos atmosféricos tales como la reducción de la visibilidad atmosférica, depositación ácida o alteración de flujos de radiación en la tierra (Saxena *et al.*, 1986; Tanner *et al.*, 1979). Por otro lado, las partículas atmosféricas producen efectos adversos a la salud humana y a los ecosistemas sensibles, y han sido objeto de un número significativo de estudios en los cuales las altas concentraciones de materia particulada se asocian con un incremento en la morbilidad e incluso en la mortalidad (Spengler *et al.*, 1990) de las personas. Dentro de los aerosoles atmosféricos de todos los tamaños, las partículas con diámetro,  $d_p \leq 2.5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) son las más críticas con respecto a la salud, visibilidad y efectos adversos por depositación ácida (Saxena *et al.*, 1986), las cuales consisten principalmente de aerosoles secundarios (Chow *et al.*, 1993; 1994; AIRS, 1995). Debido a los efectos adversos que altas concentraciones de materia particulada tienen en la salud humana, recientemente la Agencia de Protección al Medio Ambiente en los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) ha revisado e implantado su normatividad para materia particulada, con el fin de proteger a miembros

susceptibles de la población en Estados Unidos y a los ecosistemas sensibles. En 1997, mediante la revisión del National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) para materia particulada se implantaron nuevas regulaciones para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  (partículas con diámetro,  $d_p \leq 10 \mu m$ ), las cuales corresponden actualmente a  $65 \mu g m^{-3}$  y  $150 \mu g m^{-3}$ , respectivamente, en concentración promedio de 24 horas, y  $15 \mu g m^{-3}$  y  $50 \mu g m^{-3}$ , respectivamente, en concentración anual.

Desafortunadamente, en otras áreas urbanas con serios problemas de contaminación por materia particulada, el número de estudios que caracterizan la naturaleza, composición y formación de este tipo de contaminantes es limitado. En el caso de la Ciudad de México, una de las ciudades más grandes del mundo, que con frecuencia experimenta altas concentraciones de materia particulada (Chow *et al.*, 2000) no cuenta, actualmente, con una regulación adecuada en cuanto a la fracción fina de materia particulada ( $PM_{2.5}$ ) se refiere. Mas aún, en la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (Red de monitoreo de contaminantes en el Valle de México) las concentraciones de  $PM_{2.5}$  no se monitorean de manera cotidiana. Algunas mediciones ambientales tomadas durante el estudio IMADA-AVER llevado a cabo en 1997 en la Ciudad de México (Edgerton *et al.*, 1999; Chow *et al.*, 2000) excedieron los estándares mexicanos y los de la USEPA para  $PM_{10}$  (24 horas promedio) y el estándar de la USEPA para  $PM_{2.5}$ , en varios de los sitios de medición (Edgerton *et al.*, 1999). Debido a la relevancia, con respecto a la salud, de la fracción de tamaño fina de la materia particulada, y al hecho de que esta fracción ( $PM_{2.5}$ ) se compone principalmente de aerosoles secundarios, el modelado de estas especies es una herramienta invaluable que ayuda a entender mejor el papel de estos compuestos en diversos procesos atmosféricos. Estos modelos matemáticos proveen información de gran valor durante la implantación de estrategias de control de emisiones de contaminantes.

### 1.3 Objetivos y Motivación

El objetivo general de esta investigación es mejorar nuestra comprensión sobre los aerosoles inorgánicos y el papel de estos compuestos en diversos procesos atmosféricos. Para lograr este objetivo es esencial la predicción adecuada de la distribución en tamaño/composición de los aerosoles inorgánicos y su incorporación dentro de los modelos de calidad de aire existentes. Durante la década pasada, se han desarrollado varios modelos de equilibrio atmosférico para predecir la partición de los compuestos inorgánicos semi-volátiles entre las fases gas y particulada. El primer objetivo de esta investigación fue determinar la capacidad de estos modelos de equilibrio para predecir la composición de los aerosoles inorgánicos en Ciudad de México. La motivación en esta parte de la investigación fue el limitado número de estudios que explican la naturaleza y causas de altas concentraciones de PM en el Valle de México.

En este trabajo se analizaron diferentes metodologías (equilibrio termodinámico, dinámica de los aerosoles), así como diversas representaciones de la población total de partículas (misma composición química para todas las partículas modeladas, inclusión de diversos tamaños de partícula o diferentes secciones de tamaño), y la incorporación de especies crustales en el modelado de aerosoles. A partir de este análisis, se desarrolló un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula, el cual incluye los avances científicos recientes sobre el tema. Con este modelo y utilizando mediciones ambientales tomadas durante el Southern California Air Quality Study (SCAQS) se investigó si se podía determinar la distribución de tamaño/composición de aerosoles urbanos considerando principios termodinámicos. Mediante los resultados de esta investigación se pretende aumentar el conocimiento que actualmente se tiene de los aerosoles inorgánicos atmosféricos. Esto nos permitirá proponer estrategias en cuanto al modelado de aerosoles y en

cuanto a las mediciones ambientales de estos compuestos. El objetivo final de esta investigación es proveer información útil para cuando futuras regulaciones relativas a estos contaminantes se revisen o implanten, así como herramienta técnica de apoyo en el proceso del establecimiento de estrategias de control de emisiones.

## 1.4 Bibliografía

AIRS, Aerometric Information Retrieval System [database] (1995) [PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> data]. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning Standards.

Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Solomon, P.A., Magliano, K.L. Ziman, S.D. and Richards, L.W. (1993) PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> compositions in California's San Joaquin Valley. *Aerosol Science and Technology* **18**, 105-128.

Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z. Lawson, D.R. and Ashbaugh, L.L. (1994) Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in the Southern California Air Quality Study. *Atmospheric Environment* **28**, 2061-2080.

Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A. and Vega, E. (2000) Temporal, Spatial, and Chemical Variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Mexico City during winter 1997. Presented at the NARSTO "Tropospheric Aerosols: Science and Decisions in an International Community". Conference, Querétaro, Mexico, October 23-26, 2000. NARSTO, Pasco, WA.

Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Gaffney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. (1999) Particulate Air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. *Journal of the Air & Waste Management Association* **49**, 1221-1229.

Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K. and Rau, J.A. (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology* **20**, 580-589.

Heintzerberg, J. (1989) Fine particles in the global troposphere. A review. *Tellus* **41B**, 149-160.

John W., Wall, S.M., Ondo, J.L. and Winklmayr, W. (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* **24A**, 2349-2359.

Russell, A.G. and Cass G.R. (1984) Acquisition of Regional Air Quality model validation data for nitrate, sulfate, ammonium ions and their precursors. *Atmospheric Environment* **18**, 1815-1827.

Saxena, P., Hudischewskyj, A.B., Seigneur, C. and Seinfeld, J.H. (1986) A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* **20**, 1471-1483.

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air pollution to Climate Change*. Ed. Wiley, New York.

Spengler J.D., Brauer, M. and Koutrakis, P. (1990) Acid air and Health. *Environmental Science and Technology* **24**, 946-955.

Tanner, R.L.; Marlow, W.H.; Newman, L. (1979) Chemical composition correlations of size-fractionated sulfate in New York City Aerosol. *Environmental Science and Technology* **24**, 946-955.

United States Environmental Protection Agency (1996) Air Quality Criteria for Particulate Matter. Report No. EPA/600/P-95/001aF. Research Triangle Park, N.C.

Wall, S.M., John, W., and Ondo, J.L. (1988) Measurements of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* **22**, 1649-1656.

## Capítulo 2

### 2. Dinámica y Termodinámica de los aerosoles

#### 2.1 Resumen

Uno de los aspectos más relevantes en el estudio de los aerosoles atmosféricos se refiere a la partición de sus especies químicas entre las fases gas y particulada. Generalmente, se supone que las especies volátiles en la fase gas (aire) y particulada se encuentran en equilibrio termodinámico. (Stelson and Seinfeld, 1982 *a,b*; Bassett and Seinfeld, 1983, 1984; Saxena *et al.*, 1986; Pilinis and Seinfeld, 1987). En este Capítulo se describe primeramente los procesos que afectan la dinámica de los aerosoles. El resto del Capítulo se centra en describir las propiedades termodinámicas de los aerosoles atmosféricos. Con base en principios termodinámicos, se presenta la formulación de modelos matemáticos para predecir la partición de los compuestos inorgánicos entre las fases gas y particulada.

#### 2.2 Dinámica de los Aerosoles

Entre los procesos que afectan la dinámica de los aerosoles se incluyen la nucleación, coagulación y la conversión gas/partícula. La nucleación es la formación de una nueva partícula a partir de moléculas en fase gas; la coagulación es la colisión y aglomeración de dos partículas para formar una nueva; y la conversión gas/partícula es la condensación de una molécula de gas sobre una partícula o la evaporación de una molécula particulada dentro de la fase gas. Adicionalmente, deben tomarse en cuenta las transformaciones intra-partícula (*i.e.* transformación sólido/líquido), deben ser tomadas en cuenta dado que éstas afectan indirectamente la dinámica de los aerosoles.



La nucleación compite con la condensación debido a que cuando un gas alcanza su presión de vapor de saturación, moléculas del gas son transferidas a la fase particulada, ya sea por formación de una nueva partícula o por condensación sobre una ya existente. La condensación en partículas ya existentes prevalece cuando su concentración es alta. Por consiguiente, la nucleación es relevante únicamente cuando concentraciones de partículas existentes son muy bajas (Wexler *et al.*, 1994). Cuando el proceso de nucleación es importante, las nuevas partículas formadas modificarán la distribución de tamaño en el rango correspondiente a 0.001-0.01 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) de diámetro. Por consiguiente, el proceso de nucleación puede ser tratado como un caso del límite inferior, más que como una representación mecánica detallada.

Los aerosoles atmosféricos evolucionan en tamaño mediante los procesos de coagulación y conversión gas-partícula. A niveles de concentración de PM, típicos de ambientes urbanos, las velocidades de coagulación son lo suficientemente bajas, generalmente, como para no considerarse (Wexler *et al.*, 1994). Además, se ha encontrado que los aerosoles en el rango de 0.01  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  crecen principalmente por conversión gas-partícula (Seinfeld, 1986).

La conversión gas-partícula es un proceso por el cual las moléculas de vapor se difunden en la superficie de una partícula y, posteriormente, se incorporan a la misma. Este proceso puede ser el resultado de uno o la combinación de tres mecanismos: difusión de la molécula de vapor a la superficie de la partícula, reacción en la superficie involucrando la molécula de vapor adsorbida y la superficie de la partícula, y la reacción química involucrando las especies disueltas uniformemente en todo el volumen de la partícula (Seinfeld, 1986). Los procesos de condensación y evaporación son importantes debido a que determinan la velocidad de formación de la materia particulada secundaria. Generalmente, tales procesos se han tratado asumiendo que existe un equilibrio

instantáneo entre las fases gas y particulada. En este contexto, la siguiente sección presenta una revisión de los principios de la termodinámica química.

## 2.3 Fundamentos de Termodinámica

### 2.3.1 Energía Interna y Potencial Químico

Una parcela atmosférica de aire puede ser vista termodinámicamente como un sistema homogéneo que intercambia energía, trabajo y masa con sus alrededores (Seinfeld and Pandis, 1998). Supongamos que esta parcela de aire tiene la posibilidad de intercambiar energía con sus alrededores, pero no transferir masa fuera de sus fronteras, *i.e.* la parcela de aire es un sistema cerrado (Denbigh, 1981). De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, el cambio infinitesimal de energía interna,  $dU$ , está dado por:

$$dU = dQ + dW \quad (1)$$

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

Un proceso reversible termodinámico está definido como uno en el cual el sistema cambia lentamente de manera infinitesimal de un estado de equilibrio a otro. Conforme a la segunda ley de la termodinámica, el calor adicionado al sistema durante un proceso reversible,  $dQ_{rev}$  está dado por:

$$dQ_{rev} = T dS \quad (2)$$

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

$$dW = -p dV \quad (3)$$

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

Combinando (1), (2), y (3) se obtiene:

$$dU = T dS - p dV \quad (4)$$

para un sistema cerrado. En la ecuación (4) se supone implícitamente que el número de moles de todas las especies  $n_1, n_2, \dots, n_k$  en el sistema es constante. Si asumimos una composición variable en el sistema tendríamos

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

y, por consiguiente, la diferencial total de  $U$  es

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (5)$$

En esta expresión, el subíndice  $n_i$  en las primeras dos derivadas implica que las cantidades de todas las especies son constantes durante la variación en cuestión. Por otro lado, la última derivada parcial supone que todas las especies, excepto la  $i^{\text{th}}$  son constantes. Entonces la ecuación (5) se puede escribir como:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (6)$$

O utilizando la definición de potencial químico,  $\mu_i$ , como

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (7)$$

La ecuación (6) puede ser re-escrita como:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (8)$$

El potencial químico,  $\mu_i$ , facilita enormemente la discusión de sistemas abiertos, o de cerrados en los cuales existan cambios en la composición. El potencial químico tiene una función importante en el comportamiento termodinámico del sistema, de la misma forma que la temperatura y la presión. Una diferencia de temperatura determina la tendencia del calor para pasar de un cuerpo a otro, mientras que, una diferencia de presión determina la tendencia con respecto al movimiento de un cuerpo. Una diferencia de potencial químico, como será discutido posteriormente, se puede considerar como la causa para la reacción química o para la transferencia de masa de una fase a otra. El potencial químico puede, por consiguiente, considerarse como un tipo de 'presión química'.

### 2.3.2 Energía Libre de Gibbs

Para aplicaciones químicas, incluyendo la química atmosférica, es conveniente trabajar con entropía y volumen como variables independientes. El estudio de los procesos atmosféricos se facilita enormemente introduciendo otras variables termodinámicas, tales como la energía libre de Gibbs, la cual se define como

$$G = U + pV - TS \quad (9)$$

Diferenciando (9)

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (10)$$

Combinando (8) y (10) se obtiene

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (11)$$

Por consiguiente, una definición alternativa de potencial químico es

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (12)$$

La ecuación (11) es la ecuación básica para la termodinámica química.

Para un sistema a temperatura constante ( $dT = 0$ ) y presión ( $dp=0$ )

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (13)$$

Para un sistema a temperatura constante ( $dT = 0$ ), presión ( $dp=0$ ) y con composición química constante ( $dn_i = 0$ ),  $dG = 0$  o el sistema tiene energía libre de Gibbs constante. La ecuación (13) provee la forma de calcular los cambios infinitesimales en la energía libre de Gibbs en el sistema. Si se supone que el sistema en discusión se engrandece  $m$  veces en tamaño; en consecuencia, su temperatura, presión y potenciales químicos, los cuales no dependen del tamaño del sistema, permanecen invariables. Se define como  $mG$  y  $mn_i$  a los valores de la energía libre de Gibbs y el número de moles de la especie  $i$ , respectivamente, después que el sistema es engrandecido  $m$  veces.

Por consiguiente, el cambio en la energía libre de Gibbs del sistema se puede representar como

$$\Delta G = mG - G = (m - 1)G \quad (14)$$

como  $T$ ,  $P$  y  $\mu_i$  son constantes, utilizando la ecuación (13) se obtiene

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k \mu_i \Delta n_i$$

o

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (15)$$

Entonces, para un sistema que contiene  $k$  componentes químicos

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k \quad (16)$$

Para una sustancia pura

$$\mu_i = \frac{G}{n_i} \quad (17)$$

Entonces, para una sustancia pura, el potencial químico es la energía libre de Gibbs por mol.

Diferenciando (15) se obtiene

$$dG = \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (18)$$

Combinando con la ecuación (11) se obtiene

$$-SdT + Vdp = \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i \quad (19)$$

Esta relación es conocida como la ecuación de Gibbs-Duhem y muestra que, cuando la temperatura y presión de un sistema cambian, existe un cambio correspondiente en los potenciales químicos de los componentes del sistema.

### 2.3.3 Condiciones para el equilibrio químico

La segunda ley de la termodinámica expresa que la entropía de un sistema aislado incrementa para un proceso irreversible y permanece constante en uno reversible. Esto puede ser expresado como

$$dS \geq 0 \quad (20)$$

Por consiguiente, un sistema tratará de incrementar su entropía y cuando la entropía alcance su valor máximo el sistema estará en equilibrio. Se ha demostrado (Denbigh, 1981) que para un sistema a temperatura y presión constantes, el criterio de equilibrio corresponde a

$$dG \leq 0 \quad (21)$$

o que  $G$  ha alcanzado su valor mínimo posible

Considérese la reacción química general



que matemáticamente puede ser representada como

$$aA + bB - cC - dD = 0 \quad (22)$$

La energía libre de Gibbs del sistema de acuerdo con la ecuación (16) es

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B + \mu_C n_C + \mu_D n_D \quad (23)$$

Si  $dn_A$  moles de A reaccionan, entonces, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, consumirán también  $(b/a)n_A$  moles de B y producirán  $(c/a)n_A$  moles de C y  $(d/a)n_A$  moles de D. El cambio correspondiente de la energía libre de Gibbs del sistema a temperatura y presión constantes, de acuerdo con la ecuación (13) es:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (24)$$

Substituyendo

$$dG = \mu_A dn_A + \frac{b}{a} \mu_B dn_A - \frac{c}{a} \mu_C dn_A - \frac{d}{a} \mu_D dn_A$$

o

$$dG = \left( \mu_A + \frac{b}{a} \mu_B - \frac{c}{a} \mu_C - \frac{d}{a} \mu_D \right) dn_A \quad (25)$$

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

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

o

$$a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D = 0 \quad (26)$$

Extendiendo estos argumentos, la condición general para el equilibrio es

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 \quad (27)$$

donde  $k$  es el número de especies que participan en la reacción y  $\nu_i$  los correspondientes coeficientes estequiométricos (positivos para reactantes, negativo para productos). La ecuación (27) es aplicable ya sea que los reactantes y productos sean sólidos, líquidos o gases.

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

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ij} \mu_i = 0, j = 1, \dots, n \quad (28)$$

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

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

## 2.4 Termodinámica de los Aerosoles

En las últimas dos décadas, se han desarrollado varios modelos de equilibrio atmosférico tomando como referencia el equilibrio termodinámico. Las principales propiedades termodinámicas involucradas en la formulación teórica de estos modelos de equilibrio son: (1) el potencial químico ( $\mu$ ) o constantes de equilibrio ( $K$ ), (2) coeficientes de actividad ( $\gamma$ ), (3) actividad del agua ( $a_w$ ), y (4) humedad relativa de deliquesencia ( $HRD$ ). Las primeras tres propiedades determinan las concentraciones al equilibrio de los componentes gas/aerosol mientras que la última corresponde al máximo valor posible de la humedad relativa (HR) en el cual una especie sólida puede existir.



### 2.4.1 Potenciales Químicos de Sólidos, Gases y Soluciones

El potencial químico  $\mu_i$  está definido para sólidos, gases ideales y soluciones acuosas ideales, respectivamente como:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) \quad (29)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \quad (30)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i \quad (31)$$

donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico estándar de la especie  $i$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura ( $K$ ),  $R$  es la constante de los gases ( $0.0083145 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $p_i$  es la presión parcial (atm) del compuesto  $i$  y  $x_i$  es la fracción molar de la fase acuosa. La ecuación (29) indica que para los sólidos se escoge como estado de referencia al sólido puro. La ecuación (30) es apropiada para describir el comportamiento de todos los gases en la atmósfera, los cuales, para propósitos prácticos, se consideran como una mezcla de gas ideal. En la ecuación (30) se escoge como estado de referencia para los gases los compuestos puros como gas ideal a la presión de 1 atm; en consecuencia, la presión en esta ecuación debe ser sustituida en atmósferas. Por otro lado, los aerosoles atmosféricos son, generalmente, soluciones acuosas concentradas que se desvían significativamente de la idealidad. Esta desviación de la idealidad es generalmente representada por el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ . Por consiguiente, la ecuación (31) debe ser modificada para incluir la no-idealidad de los aerosoles atmosféricos. Esto está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (32)$$

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  es, en general, una función de la presión y temperatura junto con las fracciones molares de todas las sustancias en solución. Por conveniencia, la cantidad de una

especie en solución es expresada frecuentemente como molalidad,  $m_i$ , más que como fracción molar,  $x_i$  (Seinfeld and Pandis, 1998). La molalidad de un soluto es su cantidad en moles por kilogramo de solvente. Para una solución acuosa que contiene  $n_i$  moles de soluto y  $n_w$  moles de agua (peso molecular  $0.018 \text{ kg mol}^{-1}$ ), la molalidad,  $m_i$ , del soluto es

$$m_i = \frac{n_i}{0.018n_w} \quad (33)$$

La ecuación (32) puede entonces ser re-escrita como

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_i m_i) \quad (34)$$

La actividad esta definida como (Denbigh, 1981)

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (35)$$

Combinando las ecuaciones (34) y (35), el potencial químico de una especie  $i$  esta dado por

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i \quad (36)$$

Las especies químicas en las soluciones que forman los aerosoles son iones. En este caso se escoge como estado de referencia la solución ideal 1M para cada uno de los iones.

#### 2.4.2 Constantes de Equilibrio

Substituyendo la ecuación (36) en la expresión de equilibrio (28), se puede obtener una expresión de gran utilidad para los cálculos de equilibrio termodinámico:

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ij} (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = 0$$

o

$$\sum_{i=1}^k \nu_{ij} \mu_i^\circ + RT \ln \prod a_i^{\nu_{ij}} = 0 \quad (37)$$

o

$$\prod a_i^{v_j} = K_j \quad (38)$$

$$K_j = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^k v_{ij} \mu_i^\circ\right) \quad (39)$$

donde  $K_j$  es la constante de equilibrio en la reacción  $j$ .

La ecuación (38) es la ecuación básica para generar las expresiones de equilibrio correspondientes a las reacciones químicas de los aerosoles atmosféricos. La Tabla 2.1 muestra las reacciones químicas comunes en las que participan los aerosoles atmosféricos y su correspondiente expresión de la constante de equilibrio.

La ecuación (39) es de gran utilidad para calcular las constantes de equilibrio y su dependencia con la temperatura. Para este cálculo, el potencial químico estándar a temperatura  $T$  puede ser calculado por (Denbigh, 1981)

$$\mu_i^\circ(T) = T \left[ \frac{\Delta G_{fi}^\circ}{T_o} + \Delta H_{fi}^\circ \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) + C_{pi}^\circ \left( 1 + \ln \left( \frac{T_o}{T} \right) - \frac{T_o}{T} \right) \right] \quad (40)$$

donde  $\Delta G_{fi}^\circ$  es la energía libre de Gibbs de formación molar estándar ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H_{fi}^\circ$  es la entalpía de formación molar estándar ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), y  $C_{pi}^\circ$  es la capacidad calorífica molar estándar, todas a una temperatura de referencia,  $T_o$ , la cual usualmente corresponde a 298.15 K.

De acuerdo con Tester and Modell (1996) la energía libre de Gibbs estándar de la reacción ( $\Delta G_{reacción}^\circ$ ), la entalpía estándar de la reacción ( $\Delta H_{reacción}^\circ$ ), y la capacidad calorífica estándar de la reacción ( $\Delta C_{p, reacción}^\circ$ ) pueden ser definidas como:

$$\Delta G_{reacción}^\circ = \sum_i v_{ij} \Delta G_{fi}^\circ \quad (41)$$

$$\Delta H_{reacción}^{\circ} = \sum_i \nu_{ij} \Delta H_{fi}^{\circ} \quad (42)$$

$$\Delta C_{p_{reacción}}^{\circ} = \sum_i \nu_{ij} \Delta C_{pi}^{\circ} \quad (43)$$

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs estándar de la reacción ( $\Delta G^{\circ}_{reacción}$ ), la entalpía estándar de la reacción ( $\Delta H^{\circ}_{reacción}$ ), y la capacidad calorífica estándar de la reacción ( $\Delta C_{p_{reacción}}^{\circ}$ ) se escoge como el estado de referencia una temperatura de 298.15 K (25°C), una presión de 1 atm (1.013 bar), y los componentes de interés como sólidos puros, gases ideales puros a 1 atm, o soluciones ideales 1 M.

Combinando las ecuaciones (39) hasta (43), y no considerando el subíndice  $j$  se obtiene:

$$K(T) = K(T_o) \exp \left[ -\frac{\Delta H_{reacción}^{\circ}}{RT_o} \left( \frac{T_o}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{p_{reacción}}^{\circ}}{R} \left( 1 + \ln \left( \frac{T_o}{T} \right) - \frac{T_o}{T} \right) \right] \quad (44)$$

donde

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

La ecuación (44) determina las constantes de equilibrio y su dependencia con la temperatura utilizando datos de  $\Delta G_{fi}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{fi}^{\circ}$  y  $C_{pi}^{\circ}$  de la literatura (Wagman *et al.*, 1982). La Tabla 2.2 muestra el valor de la constante de equilibrio a 298.15 K para las correspondientes reacciones químicas presentadas en la Tabla 2.1, utilizando los parámetros termodinámicos de la Tabla 2.3.

#### 2.4.3 Coeficientes de Actividad Multicomponente

La ecuación (38) es la base para la estimación de las concentraciones al equilibrio gas-aerosol. En esta expresión, la constante de equilibrio se define en base de las actividades de las

Tabla 2.1 Reacciones Químicas de los Aerosoles Atmosféricos y su correspondiente expresión de la Constante de Equilibrio

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

**Tabla 2.2 Reacciones Químicas de los Aerosoles Atmosféricos y su correspondiente valor de la constante de equilibrio a 298 K**

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

Todos los valores son de Seinfeld and Pandis (1998)

y donde

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

Tabla 2.3 Propiedades Termodinámicas para Especies Comunes de los Aerosoles

Atmosféricos

Especies	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> Cl <sub>(s)</sub>	-202.87	-314.43	84.10
NH <sub>4</sub> NO <sub>3(s)</sub>	-183.87	-365.56	139.30
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub>	-901.67	-1180.85	187.49
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4(s)</sub>	-823.00 <sup>a</sup>	-1026.96	127.50 <sup>b</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>(s)</sub>	-1730.00 <sup>a</sup>	-2207.00 <sup>a</sup>	315.00 <sup>b</sup>
NaCl <sub>(s)</sub>	-384.14	-411.15	50.50
NaNO <sub>3(s)</sub>	-367.00	-467.85	92.88
Na <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub>	-1270.16	-1387.08	128.20
NaHSO <sub>4(s)</sub>	-922.80	-1125.50	85.00 <sup>b</sup>
HCl <sub>(g)</sub>	-95.30	-92.31	29.13
HNO <sub>3(g)</sub>	-74.72	-135.06	53.35
NH <sub>3(g)</sub>	-16.45	-46.11	35.06
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-228.57	-241.82	33.58
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-237.13	-285.83	75.29
Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	-261.91	-240.12	46.40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	-79.31	-132.51	79.90
OH <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	-157.24	-229.99	-148.50
Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	-131.23	-167.16	-136.40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> <sup>c</sup>	-111.25	-207.36	-86.60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>	-744.53	-909.27	-293.00
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	-755.91	-887.34	-84.00

Todos los valores son de Wagman *et al.* (1982) excepto se indique otra fuente

<sup>a</sup>Bassett and Seinfeld (1983)

<sup>b</sup>Wexler and Seinfeld (1991)

<sup>c</sup>El valor para el HNO<sub>3(aq)</sub> se enlista en lugar de citado por Wagman *et al.* (1982), debido a que el de esta referencia es erróneo

especies. Combinando las ecuaciones (38) y (35), y omitiendo el subíndice  $j$ , se obtiene

$$K = \prod (\gamma_i m_i)^{\nu_i} \quad (45)$$

Por consiguiente, para determinar las concentraciones al equilibrio gas-aerosol es necesario estimar el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , en una solución multicomponente. Existen varias metodologías para el cálculo de coeficientes de actividad multicomponente (o coeficientes de actividad en la mezcla) en la literatura. Entre las más comúnmente utilizadas en las subrutinas de equilibrio se encuentran los métodos de Bromley (1973), Kusik-Meissner (Kusik and Meissner, 1978), Pitzer (Pitzer and Kim, 1974; Pitzer, 1986) y Clegg (Clegg and Pitzer, 1992; Clegg *et al.*, 1992; Clegg *et al.*, 1998 *a,b*). Kim *et al.* (1993 *a,b*) presentan una comparación detallada de los primeros tres métodos de coeficientes de actividad multicomponente mencionados anteriormente. Debido a su simplicidad, los métodos de Bromley y K-M se utilizan frecuentemente en subrutinas de equilibrio, dado que sólo requieren de un parámetro, el coeficiente de actividad binaria para cada par iónico. Por el contrario, el método de Pitzer requiere de cinco o seis parámetros para cada par iónico, dependiendo del tipo de ion (Kim *et al.*, 1993 *a*).

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

$$\log \gamma_{12} = -A_\gamma \frac{z_1 z_2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \left[ \frac{F_1}{z_1} + \frac{F_2}{z_2} \right] \quad (46)$$

donde  $\gamma_{12}$  es el coeficiente de actividad del catión 1 y del anion 2,  $z_1$  y  $z_2$  son los valores absolutos de las cargas de los iones del electrolito 1-2,  $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$  es la fuerza iónica,  $A_\gamma = 0.511 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  a 298.15 K, es la constante Debye-Hückel para el coeficiente de actividad, y donde



$$F_1 = Y_{21} \log \gamma_{12}^\circ + Y_{41} \log \gamma_{14}^\circ + \dots + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} [z_1 z_2 Y_{21} + z_1 z_4 Y_{41} + \dots] \quad (47)$$

y

$$F_2 = X_{12} \log \gamma_{12}^\circ + X_{32} \log \gamma_{32}^\circ + \dots + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} [z_1 z_2 X_{12} + z_3 z_2 X_{32} + \dots] \quad (48)$$

con

$$Y_{21} = \left( \frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \frac{m_2}{I} \quad (49)$$

y

$$X_{12} = \left( \frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \frac{m_1}{I} \quad (50)$$

donde  $\gamma_{ij}^\circ$  es el coeficiente de actividad iónica binaria, es decir, para una solución conteniendo como soluto únicamente el par iónico  $i$ - $j$ .

Kusik y Meissner (1978) propusieron el siguiente método:

$$\begin{aligned} \log \gamma_{12} = & \frac{z_2}{(z_1 + z_2)I} \left[ m_2 \left( \frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \log \gamma_{12}^\circ + m_4 \left( \frac{z_1 + z_4}{2} \right)^2 \log \gamma_{14}^\circ + \dots \right] + \\ & + \frac{z_1}{(z_1 + z_2)I} \left[ m_1 \left( \frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 \log \gamma_{12}^\circ + m_3 \left( \frac{z_3 + z_2}{2} \right)^2 \log \gamma_{32}^\circ + \dots \right] \end{aligned} \quad (51)$$

Combinando las ecuaciones (51) y (46) se obtiene la siguiente expresión:

$$\log \gamma_{12}(K-M) = \log \gamma_{12}(\text{Bromley}) + A_\gamma \frac{z_1 z_2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \times \left[ 1 - \frac{1}{z_1 + z_2 I} \left( z_2 m_2 \left( \frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 + z_4 m_4 \left( \frac{z_1 + z_4}{2} \right)^2 + \dots + z_1 m_1 \left( \frac{z_1 + z_2}{2} \right)^2 + z_3 m_3 \left( \frac{z_3 + z_2}{2} \right)^2 + \dots \right) \right] \quad (52)$$

La ecuación (52) muestra que el método de K-M puede ser visto como una corrección al método de Bromley.

El método de Pitzer (Pitzer and Kim, 1974; Pitzer, 1986) se deriva de la definición de energía libre de Gibbs en exceso. Se supone que la energía libre de Gibbs de exceso de una solución multicomponente (la cual describe básicamente el comportamiento de las soluciones de electrolitos) consiste de dos componentes: Un término (Debye- Hückel) que representa las fuerzas de largo alcance, el cual es función únicamente de la fuerza iónica de la solución (a temperatura y presión constantes), y los términos de fuerza de corto alcance representados por una expansión de Margules. Después de tomar la derivada de la ecuación para la energía libre de Gibbs en exceso y combinando coeficientes de parámetros susceptibles a medición, se obtiene (Pitzer, 1986)

$$\ln \gamma_i = z_i^2 f + \sum_a m_a (2B_{ia} + ZC_{ia}) + \sum_c m_c \left[ 2\theta_{ic} + \sum_a m_a \psi_{ica} \right] + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{iaa'} + |z_i| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (53)$$

$$\ln \gamma_j = z_j^2 f + \sum_c m_c (2B_{jc} + ZC_{jc}) + \sum_a m_a \left[ 2\theta_{ja} + \sum_c m_c \psi_{jca} \right] + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{jcc'} + |z_j| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (54)$$

y

$$\ln \gamma_{ij} = (v_i \ln \gamma_i + v_j \ln \gamma_j) / v \quad (55)$$

donde  $v = v_i + v_j$ ;  $c, c'$  son los cationes,  $a, a'$  son los aniones y  $z_i$  y  $z_j$  son los valores absolutos de las cargas del par iónico  $i-j$ , y con

$$Z = \sum_k m_k |z_k| \quad (\text{suma en } k \text{ incluye todas las especies presentes en el soluto})$$

y

$$f = -A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca}$$

$$B_{ij} = B_{ij}^{(0)} + \frac{B_{ij}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha I^{1/2}) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right]$$

$$B'_y = \frac{2B_{ij}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left[ -1 + \left( 1 + \alpha I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha^2 I \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right]$$

$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^\phi}{2\sqrt{z_i z_j}}$$

donde  $A_\phi$  es la constante Debye- Hückel para el coeficiente osmótico. Los valores de  $b$  y  $\alpha$  son 1.2 y 2.0, respectivamente, para los sistemas de electrolitos con valencia tipo: 1-1 o 1-2. Por consiguiente, las actividades en una solución multicomponente pueden ser calculadas con los valores de los parámetros:  $B^{(0)}$ ,  $B^{(1)}$ ,  $C^\phi$ ,  $\theta$  y  $\psi$ , para cada uno de los iones respectivos.  $B^{(0)}$ ,  $B^{(1)}$  y  $C^\phi$  son evaluados a partir de datos de coeficientes de actividad de electrolitos puros. En la literatura esta disponible esta información para un gran número de electrolitos (Pitzer, 1979; Pitzer and Mayorga, 1973, 1974). Los demás parámetros  $\theta$  y  $\psi$  pueden evaluarse a partir de datos de coeficientes de actividad para mezclas de iones comunes.

El método de Clegg (Clegg and Pitzer, 1992; Clegg *et al.*, 1992) se basa en una forma extendida del método de Pitzer. Esta metodología introduce términos dependientes de la composición en la expresión de Debye-Hückel, y un parámetro de corto alcance adicional para la interacción entre el solvente y el par anion/catión en soluciones altamente concentradas.

Para determinar la aplicabilidad de estas metodologías en el cálculo de coeficientes de actividad multicomponente, es necesario llevar a cabo una evaluación del desempeño de estas metodologías frente a soluciones acuosas altamente concentradas, típicas de los aerosoles atmosféricos. Kim *et al.*, (1993b) comparó el desempeño de las primeras tres metodologías (Bromley, K-M and Pitzer) para una variedad de sistemas hipotéticos cubriendo un amplio rango de concentración. Sus conclusiones fueron que, para sistemas con fuerzas iónicas por encima de  $30m$  el método de Pitzer no es aplicable. En estos casos es recomendable utilizar los métodos de K-M y Bromley. Además los métodos de Bromley y K-M muestran estabilidad incluso a muy altas concentraciones. Esto, junto con la simplicidad de su uso (requieren un único parámetro, el coeficiente de actividad binaria) son las razones principales por las que estos métodos han sido utilizados extensamente en rutinas de equilibrio.

Con relación al método de Clegg, pruebas con este modelo han demostrado que puede predecir con exactitud las actividades iónicas de los electrolitos (Clegg and Brimblecome, 1994, 1995; Clegg *et al.*, 1996). Una extensión de este método (Clegg *et al.*, 1998 *a,b*) ha mostrado precisión, dentro del error experimental, a condiciones incluso de intervalos de alta concentración.

#### 2.4.4 Coeficientes de Actividad Binaria

Dos de los métodos para el cálculo de coeficientes de actividad multicomponente (Bromley y K-M) requieren de la estimación de coeficientes de actividad binaria. Varias metodologías han sido desarrolladas para la estimación de coeficientes de actividad binaria, entre las que se incluyen los métodos propuestos por Bromley (Bromley, 1973), Kusik y Meissner (K-M, 1978) y Pitzer (Pitzer y Mayorga, 1973). Los métodos de Bromley y K-M, los cuales requieren únicamente un parámetro, han sido utilizados extensamente en rutinas de equilibrio. El método de Pitzer requiere de tres parámetros.

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

$$\log \gamma_{12}^{\circ} = \frac{0.511z_1z_2I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + \frac{(0.06+0.06B)z_1z_2I}{\left(1+\frac{1.5}{z_1z_2}I\right)^2} \quad (56)$$

donde  $z_1$ ,  $z_2$  son los valores absolutos de las cargas de los iones 1-2 e  $I$  es la fuerza iónica. La Tabla 2.4 muestra el valor del parámetro  $B$  (kg/mol) requerido en la ecuación (56).

El método de K-M (Kusik y Meissner, 1978) utiliza la fórmula siguiente para el cálculo de coeficiente de actividad binaria

$$\Gamma^{\circ} = [1 + B(1 + 0.1I)^q - B]\Gamma^{\circ} \quad (57)$$

donde

$$b = 0.075 - 0.065q$$

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

$$C = 1 + 0.055q \exp(-0.023I^3)$$

Tabla 2.4 Parámetro *B* para el cálculo de coeficiente de actividad binaria en el Método de Bromley

Especies	<i>B</i> (kg/mol)
NaCl	0.0574
NaNO <sub>3</sub>	-0.0128
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0204
NH <sub>4</sub> Cl	0.0200
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0.0358
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0287
HCl	0.1433
HNO <sub>3</sub>	0.0776
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0606

Todos los valores son de Bromley (1973)

y

$$\Gamma^{\circ} = \gamma^{\circ(I/z_1z_2)}$$

La Tabla 2.5 muestra el valor del parámetro  $q$  requerido para el cálculo de los coeficientes de actividad binaria en (57).

El método de Pitzer (Pitzer and Mayorga, 1973) utiliza la fórmula siguiente para el cálculo de coeficientes de actividad binaria

$$\log \gamma_{12}^{\circ} = z_1 z_2 f^{\gamma} + m \left( \frac{2v_1 v_2}{v} \right) B_{12}^{\gamma} + m^2 \frac{2(v_1 v_2)^{3/2}}{v} C_{12}^{\gamma} \quad (58)$$

donde

$$f^{\gamma} = -0.392 \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right]$$

$$b = 1.2$$

$$B_{12}^{\gamma} = 2\beta_{12}^{(\epsilon)} + \frac{2\beta_{12}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - e^{\alpha I^{1/2}} \left( 1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2}{2} I \right) \right]$$

$$C_{12}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{12}^{\phi}$$

y

$$\alpha = 2.0$$

La Tabla 2.6 muestra el valor de los parámetros  $\beta^{(\epsilon)}$ ,  $\beta^{(1)}$  y  $C^{(\phi)}$  requeridos para el cálculo de los coeficientes de actividad binaria en (58).

Kim *et al.* (1993a) presenta una comparación del desempeño de estas tres metodologías. Sus resultados indican, después de evaluar los métodos de Bromley, K-M y Pitzer en un rango amplio de concentraciones, que el método de K-M es el método de elección para el cálculo de coeficientes

Tabla 2.5 Parámetro  $q$  para el cálculo del coeficiente de actividad binaria en el método de Kusik-Meissner (K-M)

Especies	$q$
NaCl	2.23
NaNO <sub>3</sub>	-0.39
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.19
NH <sub>4</sub> Cl	0.82
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-1.15
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.25
HCl	6.0 <sup>b</sup>
HNO <sub>3</sub>	2.6 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7 <sup>b</sup>

Todos los valores son de Kusik and Meissner (1978) excepto se indique otra fuente

<sup>b</sup>Wexler and Seinfeld (1991)



Tabla 2.6 Parámetros para el cálculo de coeficiente de actividad binaria en el Método de Pitzer

Especies	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{\rho}$
NaCl <sup>b</sup>	0.10820	0.03127	-0.002469
NaNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	0.0068	0.1783	-0.00072
NaHSO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	0.35262	1.5603	-0.009978
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	0.08610	0.13027	-0.003104
NH <sub>4</sub> Cl <sup>b</sup>	0.04568	0.20431	-0.001731
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	-0.0154	0.1120	-0.00003
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	0.04494	0.23594	-0.002920
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	0.04763	0.444459	-0.001311
HCl <sup>c</sup>	0.1775	0.2945	0.00080
HNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0.1119	0.3206	0.0010
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	-0.09330	0.32381	0.021162

<sup>a</sup>Pitzer and Mayorga (1973)

<sup>b</sup>Cohen *et al.* (1987)

<sup>c</sup>Piilinis and Seinfeld (1987)

de actividad binaria.

#### 2.4.5 Actividad del Agua

El agua es la especie vapor dominante entre aquellas que toman parte en el equilibrio gas-aerosol (Kim *et al.*, 1993a). Debido a la gran cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera, la humedad relativa (*HR*) puede ser tratada como una constante conocida en los cálculos termodinámicos de los aerosoles. Como el agua es un componente importante de los aerosoles atmosféricos (Pilinis *et al.*, 1989; Seinfeld and Pandis, 1998), el cálculo de la composición de la solución en el aerosol requiere de la estimación del contenido del agua en el aerosol. Consideremos primeramente el equilibrio de fases del agua



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

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

o

$$\mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln p_w = \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln a_w \quad (60)$$

donde  $p_w$  es la presión de vapor del agua (en atmósferas) y  $a_w$  es la actividad del agua en la solución. Para el agua pura en equilibrio con su vapor  $p_w = p_w^{\circ}$  (la presión de vapor de saturación del agua) y  $a_w = 1$ ;

Por consiguiente

$$\mu_{H_2O}^{\circ} - \mu_{H_2O}^{\circ} = RT \ln p_w^{\circ} \quad (61)$$

Combinando (61) y (60) se obtiene

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^0} = \frac{HR}{100} \quad (62)$$

Por consiguiente, la actividad del agua de aerosoles atmosféricos (en solución) es igual a la HR (expresada en la escala 0 a 1). Aunque este resultado simplifica significativamente los cálculos de equilibrio para los aerosoles atmosféricos, *i.e.* para cada HR, la actividad del agua de cualquier solución acuosa de aerosoles es fija, esto no es suficiente para conocer la cantidad de agua contenida en los mismos. Es necesario relacionar la tendencia de los componentes del aerosol a absorber humedad con su disponibilidad, así como la disponibilidad del agua dada por la HR (Seinfeld and Pandis, 1998). Dada  $a_w$  y las concentraciones de los componentes acuosos, el contenido de agua ( $W$ ,  $kg\ m^{-3}\ aire$ ) de una solución multicomponente se predice generalmente utilizando la relación ZSR (Zdanovskii, 1948; Stokes and Robinson, 1966)

$$W = \sum_i \frac{M_i}{m_{io} a_w} \quad (63)$$

donde  $M_i$  es la concentración molar del electrolito  $i$  ( $mol\ por\ m^3\ de\ aire$ ) y  $m_{io}(a_w)$  es la molalidad ( $mol\ kg^{-1}$ ) del electrolito  $i$  considerando la presencia única de este componente en solución, a una  $a_w=RH$ . Las molalidades de electrolitos sobre un rango de  $a_w$  para las especies atmosféricas de interés están disponibles de Cohen *et al.* (1987), Chan *et al.* (1992) y Tang and Munkelwitz (1994a). Aunque métodos alternativos han sido desarrollados para determinar el contenido de agua en los sistemas de electrolitos (*e.g.* los métodos de Reilly-Woods-Robinson, Pitzer, Lietzke and Stoughton, y Bromley), comparaciones de estos métodos con el método ZSR han mostrado que no existen mayores diferencias en cuanto a exactitud entre ellos (Saxena and Peterson, 1981; Chan *et al.*, 1992). El método ZSR ha sido utilizado extensamente en modelos de aerosoles atmosféricos

debido a su baja demanda en tiempo de cómputo y la concordancia mostrada frente a datos experimentales de altas fuerzas iónicas.

#### 2.4.6 *Humedad Relativa de Delicuescencia*

Se supone que una especie sólida no puede existir a humedades relativas por encima del punto de delicuescencia o de la humedad relativa de delicuescencia (HRD) de su sal en solución. En la HRD, la partícula sólida absorbe agua espontáneamente, produciendo una solución acuosa saturada. Para humedades relativas menores a la HRD, la energía libre de Gibbs de la sal sólida es menor que la energía de la solución correspondiente, y la sal permanece en el estado sólido (Seinfeld and Pandis, 1998) tal como se muestra en la Figura 2.1. A medida que la humedad relativa aumenta, la energía libre de Gibbs de la solución correspondiente decrece y, en el valor de la HRD se iguala a la energía del sólido correspondiente. A medida que la HR aumenta todavía más, la solución representa el estado de energía más bajo y, como se mencionó anteriormente, la partícula absorbe espontáneamente agua formando una solución acuosa saturada. Esta transición de la delicuescencia esta acompañada por un incremento significativo de la masa de la partícula. Por otra parte, cuando la HR decrece hasta alcanzar la HRD, la energía de los dos estados llega a ser una vez más la misma. Sin embargo, a medida que la HR sigue decreciendo, para lograr que la partícula llegue al estado de energía más bajo (correspondiente al sólido), toda el agua en la partícula necesita evaporarse. Esto es físicamente difícil, dado que necesitan formarse núcleos de sal y, además, cristales de sal deben crecer alrededor de estos núcleos (cristalización). En la atmósfera, cuando estas sales están suspendidas en el aire, esta transición no se lleva a cabo en este punto y la partícula permanece en estado líquido. A medida que la HR continúa decreciendo, el agua en las partículas

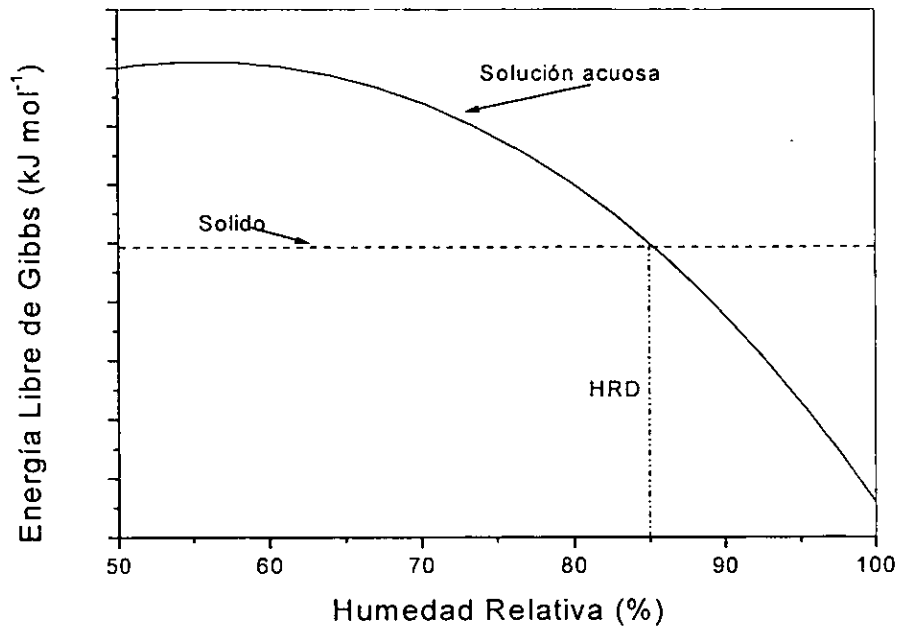


Figura 2.1 Energía Libre de Gibbs de una sal sólida y su solución acuosa en función de la humedad relativa.

continúa evaporándose y la partícula se convierte en una solución supersaturada (estado de equilibrio metaestable). La solución eventualmente alcanza un punto de supersaturación crítica, y es entonces, cuando la nucleación (cristalización) se lleva a cabo, formando al final una partícula sólida a un valor de HR significativamente más bajo que la HRD. La Tabla 2.7 muestra el valor de la humedad relativa de deliquesencia de algunas sales inorgánicas, las cuales son constituyentes comunes de los aerosoles atmosféricos.

#### 2.4.7 Dependencia de la HRD con la Temperatura

Considérese el equilibrio de fases del agua expresado previamente en (59), y el equilibrio vapor-líquido de una sal X expresada como



donde  $n$  es la solubilidad de X en el agua, en moles de soluto por mol de agua. La Tabla 2.8 muestra la solubilidad de algunas sales comunes de los aerosoles atmosféricos. El calor que es liberado en la ecuación (59) es el calor de condensación del vapor del agua, que es igual al valor negativo de su calor de vaporización,  $-\Delta H_v$ . El calor que es absorbido en (64) es la entalpía de solución de la sal,  $\Delta H_x$ . Esta entalpía puede ser calculada a partir de los calores de formación tabulados en Tablas termodinámicas. La Tabla 2.9 muestra los valores de  $\Delta H_x$  compilados por Wagman *et al.* (1968). El cambio global de entalpía,  $\Delta H$ , para (59) y (64) es

$$\Delta H = n\Delta H_x - \Delta H_v \quad (65)$$

El cambio de la presión de vapor del agua sobre una solución con la temperatura está dado por la ecuación de Clausius-Clapeyron (Denbigh, 1981)

**Tabla 2.7 Humedades Relativas de Delicuescencia de Soluciones de Electrolitos a 298 K**

<b>Sal</b>	<b>DRH (%)</b>
KCl	84.2±0.3
NaCl	75.3±0.1
NaNO <sub>3</sub>	74.3±0.4
NaHSO <sub>4</sub>	52.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84.2±0.4
NH <sub>4</sub> Cl	80.0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	61.8
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	40.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79.9±0.5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	69.0

Fuentes: Tang (1980) y Tang and Munkelwitz (1993)

**Tabla 2.8 Solubilidad de Sales Comunes de los Aerosoles Atmosféricos en Agua como una Función de la Temperatura ( $n = A + BT + CT^2$ ,  $n = \text{mol de soluto por mol de agua}$ )**

<b>Sal</b>	<b><math>n</math> (a 298 K)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
KCl	0.086	-0.2368	$1.453 \times 10^{-3}$	$-1.238 \times 10^{-6}$
NaCl	0.111	0.1805	$-5.310 \times 10^{-4}$	$9.965 \times 10^{-7}$
NaNO <sub>3</sub>	0.194	0.1868	$-1.677 \times 10^{-3}$	$5.714 \times 10^{-6}$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.065	0.3754	$-1.763 \times 10^{-3}$	$2.424 \times 10^{-6}$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.475	4.298	$-3.623 \times 10^{-2}$	$7.853 \times 10^{-5}$
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.104	0.1149	$-4.489 \times 10^{-4}$	$1.385 \times 10^{-6}$

Fuente: Seinfeld and Pandis (1998)



Tabla 2.9 Entalpias de Solución para Sales Comunes de los Aerosoles Atmosféricos a 298 K

Sales	$\Delta H_x$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
KCl	15.34
NaCl	1.88
NaNO <sub>3</sub>	13.24
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 9.76
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	16.27
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.32

Fuente: Wagman *et al.* (1968)

$$\frac{d \ln p_w}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (66)$$

La ecuación (66) para el caso específico es

$$\frac{d \ln p_w}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} - n \frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (67)$$

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

$$\frac{d \ln p_w^\circ}{dT} = -\frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (68)$$

donde  $p_w^\circ$  es la presión de vapor de saturación del agua a temperatura  $T$ . Combinando (67) y (68) se obtiene

$$\frac{d \ln(p_w / p_w^\circ)}{dT} = -n \frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (69)$$

Substituyendo (62) en (69) y aplicándolo a la HRD se obtiene

$$\frac{d \ln(HRD / 100)}{dT} = -n \frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (70)$$

La solubilidad  $n$  puede ser escrita como un polinomio en función de  $T$  (tal como se muestra en la Tabla 2.8), de forma tal que la ecuación (70) puede ser integrada desde  $T_o=298$  K hasta  $T$  para dar

$$\ln \frac{HRD(T)}{HRD(T_o)} = \frac{\Delta H_x}{R} \left[ A \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) - B \ln \left( \frac{T}{T_o} \right) - C(T - T_o) \right] \quad (71)$$

o

$$HRD(T) = HRD(298) \exp \left[ \frac{\Delta H_x}{R} \left[ A \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - B \ln \left( \frac{T}{298} \right) - C(T - 298) \right] \right] \quad (72)$$

La ecuación (71) se deriva de Tang and Munkelwitz (1993). En (71) la única suposición es que el

calor de solución es casi constante desde 298 K hasta T. Wexler and Seinfeld (1991) propusieron una expresión simplificada asumiendo solubilidad constante, es decir,  $B=C=0$  en esta ecuación.

#### 2.4.8 Variación de la HRD con la composición

Los aerosoles multicomponentes exhiben un comportamiento similar a los aerosoles con un solo componente. A medida que la HR en el ambiente aumenta, la sal multicomponente es sólida, hasta que la HR alcanza el punto de deliquesencia de la mezcla, en el cual el aerosol absorbe humedad atmosférica y produce una solución saturada (Seinfeld and Pandis, 1998). Los procesos de deliquesencia, crecimiento, evaporación y cristalización discutidos en la Sección 2.4.6 para una sal con único componente son aplicables a partículas multicomponentes. Wexler and Seinfeld (1991) han demostrado que la HRD de un electrolito disminuye con la adición de otro electrolito. De acuerdo con Wexler and Seinfeld (1991), consideremos dos electrolitos en una solución expuesta a la atmósfera. El cambio de la HRD de una solución acuosa con un solo componente, cuando otro electrolito es adicionado, puede ser calculada utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem (19). Con T y p constantes y para una solución que contiene dos electrolitos (1 y 2) y agua (w):

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_w d\mu_w = 0 \quad (73)$$

donde  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_w$  son el número de moles de los electrolitos 1, 2 y agua, respectivamente, y  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  y  $\mu_w$  son los potenciales químicos correspondientes. Asumamos que inicialmente el electrolito 1 está en equilibrio con la sal sólida 1 y la solución no contiene aún el electrolito 2. A medida que el electrolito 2 es adicionado a la solución, el potencial químico del electrolito 1 no se altera dado que permanece en equilibrio con su fase sólida. Por consiguiente  $d\mu_1=0$  y la ecuación (73) puede ser re-escrita como:

$$n_2 d\mu_2 + n_w d\mu_w = 0 \quad (74)$$

Los potenciales químicos del electrolito 2 y el agua pueden ser expresados utilizando la definición dada en (36). Combinando las ecuaciones (36) y (74) se obtiene

$$n_2 d\ln a_2 + n_w d\ln a_w = 0 \quad (75)$$

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

$$m_2 d\ln a_2 + \frac{1000}{M_w} d\ln a_w = 0 \quad (76)$$

Integrando esta expresión desde  $m_2' = 0$  hasta  $m_2' = m_2$  se obtiene

$$\ln \frac{a_w(m_2)}{a_w(0)} = -\frac{M_w}{1000} \int_0^{m_2} \frac{m_2'}{a_2(m_2')} \frac{da_2(m_2')}{dm_2'} dm_2' \quad (77)$$

Wexler and Seinfeld (1991) han argumentado que  $da_2/dm_2 \geq 0$  y, por consiguiente, la integral es positiva, luego entonces

$$a_w(m_2) \leq a_w(m_2 = 0) \quad (78)$$

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

El análisis anterior puede ser extendido a aerosoles que contienen mas de dos sales. Es posible demostrar que la actividad del agua llega a un mínimo en el punto de deliquesencia del aerosol. La consecuencia principal de este análisis es que la HRD de una sal multicomponente es siempre menor que la HRD de las sales individuales que conforman la partícula. Wexler and Seinfeld (1991) investigaron las transiciones de fase para mezclas de dos electrolitos (la Tabla 2.10

**Tabla 2.10 Humedad Relativa de Delicuescencia en el Punto de Solubilidad Mutua (HRDM) a 303 K**

Compuesto 1	Compuesto 2	HRDM (%)	DRH <sub>1</sub> (%)	DRH <sub>2</sub> (%)
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaCl	42.2	59.4	75.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	46.3	59.4	72.4
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	51.4	59.4	77.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52.3	59.4	79.2
NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71.3	77.2	79.2
NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	68.8	75.2	77.2
NaNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	51.9	72.4	77.2
NaNO <sub>3</sub>	NaCl	67.6	72.4	75.2

Fuente: Wexler and Seinfeld (1991)

muestra puntos de deliquesencia mutua para varios pares de electrolitos). Potukuchi and Wexler (1995 *a,b*) extendieron este análisis para mezclas con más de tres sales describiendo las transiciones de fase sólido-acuoso en diagramas que determinan la composición y la humedad relativa de deliquesencia para varias mezclas de sales.

## 2.5 Formulación Teórica de Modelos de Equilibrio Termodinámico

Se han desarrollado varios modelos de equilibrio atmosférico para predecir el comportamiento de los aerosoles inorgánicos atmosféricos. Entre estos se encuentran: EQUIL (Bassett and Seinfeld, 1983), KEQUIL (Bassett and Seinfeld, 1984), MARS (Saxena *et al.*, 1986), SEQUILIB (Pilinis and Seinfeld, 1987), AIM (Wexler and Seinfeld, 1991), SCAPE (Kim *et al.*, 1993 *a,b*), SCAPE2 (Kim and Seinfeld, 1995; Meng *et al.*, 1995), EQUISOLV (Jacobson *et al.*, 1996), ISORROPIA (Nenes *et al.*, 1998) y GFEMN (Ansari and Pandis, 1999a). Estos modelos han sido desarrollados sobre la base de principios termodinámicos, *i.e.* involucrando el cálculo de parámetros termodinámicos revisados anteriormente en la Sección 2.4. Fundamentalmente, el sistema a resolver es un sistema reactivo donde se supone que reacciones específicas entre los componentes del mismo se llevan a cabo. Las reacciones químicas del sistema derivan en expresiones (ecuaciones) que involucran constantes de equilibrio ( $K$ ). Básicamente, las ecuaciones (45) y (63) forman un sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales (ecuaciones de reacción), que en conjunto con las ecuaciones de conservación de materia y electroneutralidad del sistema, se resuelve considerando la condición de equilibrio químico. Esto involucra el cálculo de las propiedades termodinámicas: constantes de equilibrio ( $K$ ), o potenciales químicos ( $\mu$ ), coeficientes de actividad ( $\gamma$ ), actividad del agua ( $a_w$ ) y humedades relativas de deliquesencia (*HRD's*), cuyo

cálculo se desarrolló en la Sección anterior. Aunque de esta forma los modelos determinan básicamente el estado físico de los componentes del sistema, y la composición de los mismos al equilibrio, estos resuelven el problema de diferente manera. Por ejemplo, debido a que la baja demanda en tiempo de cómputo es un objetivo primordial en los modelos de equilibrio, algunos modelos utilizan suposiciones o enfoques que simplifican el problema. En este contexto, MARS, SEQUILIB, SCAPE, SCAPE2 e ISORROPIA fueron formulados dividiendo el dominio de HR y composición en varios subdominios donde se supone la existencia de ciertos componentes. Con esta formulación se logra reducir el número de componentes no conocidos y se simplifica (en cuanto a demanda en tiempo de cómputo) el problema. Por el contrario, en GFEMN e AIM la energía libre de Gibbs es minimizada directamente y, por consiguiente, estos modelos son formulados sin aproximaciones en el cálculo de las concentraciones al equilibrio, aunque, en consecuencia, requieren de tiempos de cómputo relativamente grandes. Otras diferencias en cuanto a la formulación de los modelos de equilibrio son: (1) los componentes químicos considerados en los cálculos; (2) la dependencia en la temperatura y/o composición de propiedades termodinámicas tales como la HRD; (3) los métodos de estimación de parámetros termodinámicos utilizados en cada rutina de equilibrio (*e.g.* en el cálculo de los coeficientes de actividad binaria y/o multicomponente) y otras consideraciones menores, como el efecto Kelvin, considerado en el modelo KEQUIL (véase el Apéndice A), un efecto que no es significativo para partículas que exceden 0.1  $\mu\text{m}$  en diámetro (Seinfeld, 1986). Comparaciones detalladas de algunos de los modelos de equilibrio antes mencionados han sido llevadas a cabo por Ansari and Pandis (1999b), Zhang *et al.*, (2000) y Moya *et al.* (2001a). La Tabla 2.11 presenta las similitudes y diferencias de cuatro de los modelos de equilibrio mencionados anteriormente utilizados en el análisis llevado a cabo por Ansari and Pandis

**Tabla 2.11 Características de algunos Modelos de Equilibrio**

		SEQUILIB	SCAPE2	ISORROPIA	GFEMN
Componentes Tratados	Fase Gas	NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O			
	Fase Sólida	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub> , NaCl, NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	SEQUILIB + KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KHSO <sub>4</sub> , KNO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Igual que SEQUILIB	
	Fase Líquida	H <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	SEQUILIB + OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>	SEQUILIB + OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>	Igual que SEQUILIB
Enfoque Termodinámico	Delicuescencia	Delicuescencia y Eflorescencia	Delicuescencia	Delicuescencia y Eflorescencia	
Método de Solución	Newton Raphson/Bisección			Bisección	Mínimo Global de <i>G</i>
Método Coeficiente de Actividad Mezcla	Bromley	Bromley, K-M y Pitzer	Bromley	Clegg <i>et al.</i>	
Método Coeficiente de Actividad Binaria	Pitzer	K-M	K-M	N/A	
Dependencia en la temperatura (HRD)	no	sí			
Dependencia en la composición (HRD)	no			sí	
Dominio de Composición y HR dividido	sí				no
Actividad del agua	ZSR				



(1999b) y Moya *et al.* (2001a). Finalmente, el tamaño de partícula es otra consideración tomada en cuenta en algunos modelos de equilibrio como SEQUILIB, EQUISOLVII (Jacobson, 1999) y SELIQUID (Moya *et al.*, 2001b). El Capítulo 5 presenta una discusión detallada relativa a la distribución de tamaño/composición del aerosol mediante la inclusión de diferentes secciones de tamaño de partícula en el modelado.

## 2.6 Bibliografía

- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999a) Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment* **33**, 745-757.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999b) An analysis of four models predicting the partitioning of semi-volatile inorganic aerosol components. *Aerosol Science and Technology* **31**, 129-153.
- Bassett, M. and Seinfeld J.H. (1983) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **17**, 2237-2252.
- Bassett, M. and Seinfeld J.H. (1984) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol-II. Particle size analysis. *Atmospheric Environment* **18**, 1163-1170.
- Bromley, L.A. (1973) Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal* **19**, 313-320.
- Chan, C. K., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H. (1992) Water activities of  $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solutions. *Atmospheric Environment* **26A**, 1661-1673.
- Clegg, S.L. and Pitzer, K.S. (1992) Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes. *Journal of Physical Chemistry* **96**, 3513-3520.
- Clegg, S.L., Pitzer, K.S., and Brimblecome, P. (1992) Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. 2. Mixtures including unsymmetrical electrolytes. *Journal of Physical Chemistry* **96**, 9470-9479.
- Clegg, S.L., and Brimblecome, P. (1994) A generalized multicomponent thermodynamic model applied to the  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system to high supersaturation and low relative humidity at 298.15 K. *Journal of Aerosol Science* **26**, 19-38.

- Clegg, S.L., and Brimblecome, P. (1995) Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol kg<sup>-1</sup> aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K. *Journal of Chemical Engineering Data* **40**, 43-64.
- Clegg, S.L., Milioto, S., Palmer, D.A. (1996) Osmotic and activity coefficients of aqueous (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a function of temperature, and aqueous (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures at 298.15 K and 323.15 K. *Journal of Chemical Engineering Data* **41**, 455-467.
- Clegg S.L., Brimblecome, P., and Wexler, A.S. (1998a) Thermodynamic model of the system H<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at tropospheric temperatures. *Journal of Physical Chemistry* **102**, 2137-2154.
- Clegg S.L., Brimblecome, P., and Wexler, A.S. (1998b) Thermodynamic model of the system H<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *Journal of Physical Chemistry* **102**, 2155-2171.
- Cohen, M.D., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H. (1987) Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. Water activities for single-electrolyte solutions. *Journal of Physical Chemistry* **91**, 4563-4575.
- Denbigh, K. (1981) *The Principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge University Press, 4<sup>th</sup> Edition, Cambridge.
- Jacobson, M.Z., Tabazadeh, A. and Turco, R.P. (1996) Simulating Equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research* **101**, 9079-9091.
- Jacobson, M.Z. (1999) Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmospheric Environment* **33** 3635-3649.

- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology* **19**, 157-181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficients calculation methods. *Aerosol Science and Technology* **19**, 182-198.
- Kim, Y.P. and Seinfeld, J.H. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . *Aerosol Science and Technology* **22**, 93-110.
- Kusik C.L., and Meissner, H.P. (1978) Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *American Institute of Chemical Engineering Symposium series. Symposium Series* **173**, 14-20.
- Meng, Z.Y., Seinfeld, J.H., Saxena, P. and Kim, Y.P. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of carbonates. *Aerosol Science and Technology* **23**, 131-154.
- Moya, M., Ansari, A., and Pandis, S.N. (2001a) Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment*, **35** 1791-1804.
- Moya, M., Pandis, S.N. and Jacobson, M.Z. (2001b) Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium? *Atmospheric Environment* (submitted)
- Nenes, A., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (1998) ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry* **4**, 123-152.
- Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1987) Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453-2466.

Pilinis, C., Seinfeld, J.H., and Grosjean, D.(1989) Water content of atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1601-1606.

Pitzer, K.S. (1979) *Activity coefficients in electrolyte solutions*. Chapter 7: Theory: Ion interaction approach. R.M. Pytkowicz, Ed., CRC Press, Boca Raton, Fl.

Pitzer, K.S. (1986) Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes. *Pure and Applied Chemistry* **58**, 1599-1610.

Pitzer, K.S. and Mayorga, G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one and both ions univalent. *Journal of Physical Chemistry* **77**, 2300-2308.

Pitzer, K.S. and Kim, J.J. (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **96**, 5701-5707.

Pitzer, K.S. and Mayorga, G. (1974) *Journal Solution Chemistry* **3**, 539-546.

Potukuchi, S., and Wexler, A.S. (1995a) Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols-I. Neutral-acidity solutions. *Atmospheric Environment* **29**, 1663-1673.

Potukuchi, S., and Wexler, A.S. (1995b) Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols-II. Acidic solutions. *Atmospheric Environment* **29**, 3357-3354.

Saxena, P., and Peterson, T.W. (1981) Thermodynamics of multicomponent electrolytic aerosols. *Journal of Colloid Interface Science* **79**, 496-510.

Saxena, P., Hudischewskyj, A.B., Seigneur, C. and Seinfeld, J.H. (1986) A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* **20**, 1471-1483.

- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley, New York.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air pollution to Climate Change*. Ed. Wiley, New York.
- Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982a) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.
- Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982b) Relative humidity and pH dependence of the of the vapor pressure of ammonium nitrate-nitric acid solutions at 25°C. *Atmospheric Environment* **16**, 993-1000.
- Stokes, R.H. and Robinson, R.A. (1966) Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria. *Journal of Physical Chemistry* **70**, 2126-2130.
- Tang, I.N., and Munkelwitz, H.R. (1993) Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment* **27A**, 467-473.
- Tang, I.N., and Munkelwitz, H.R. (1994a) Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *Journal of Geophysical Research* **99**, 18 801- 18 808.
- Tang, I.N., and Munkelwitz, H.R. (1994b) Aerosol phase transformations and growth in the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology* **33**, 791-797.
- Tester, W.J. and Modell, M. (1996) *Thermodynamics and its applications*. 3<sup>rd</sup> Edition. Prentice-Hall, Inc.

Wagman, D.D., Evans, W.H., Harlow, I., Parker, V.B., Bailey, S.M., and Shumm, R.H. (1968). Selected values of chemical thermodynamic properties; tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement. National Bureau of Standards. Technical Note 270. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.

Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Shumm, R.H., Harlow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L. (1982) *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11 Suppl. 2.*

Wexler, A.S. and Seinfeld, J.H. (1991) Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment* **25A**, 2731-2748.

Wexler A.S., Lurmann, F.W., and Seinfeld, J.H. (1994) Modeling urban and regional aerosols I. Model development. *Atmospheric Environment* **28**, 531-546.

Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., Jacobson, M.Z., Clegg, S.L. and Binkowski, F. (1999) A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules: similarities, differences, and their likely causes. *Atmospheric Environment* **34**, 117-137.

Zdanovskii, A.B. (1948) New methods for calculating solubilities of electrolytes in multicomponent systems. *Zhur. Fiz. Kim.* **22**, 1475-1485.

## Capítulo 3

### 3. Estudio “Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico-Aerosol and Visibility Evaluation Research ” (IMADA-AVER)

#### 3.1 Resumen

Durante el invierno de 1997 dentro del proyecto “Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico-Aerosol and Visibility Evaluation Research Study” (IMADA-AVER) se llevó a cabo en el área metropolitana de la Ciudad de México una campaña intensiva de mediciones ambientales, con el fin de adquirir una base de datos de calidad del aire, visibilidad y variables meteorológicas, así como para caracterizar la composición química de la materia particulada suspendida. Mediciones extensivas de compuestos gaseosos (*i.e.* ácido nítrico, amoníaco) y materia particulada (*i.e.* masa, elementos, iones: cloruro, nitrato, sulfato, amonio y sodio, y carbón elemental y orgánico  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ) se llevaron a cabo en varios sitios dentro y fuera de la ciudad. En este Capítulo se presenta una descripción del estudio de campo y resultados relevantes de las mediciones de materia particulada. Uno de los propósitos del estudio IMADA-AVER fue la generación de una base de datos que permitiera el análisis, evaluación y mejora de los modelos de calidad del aire. Para una descripción más detallada del estudio IMADA-AVER se refiere al lector a Edgerton *et al.* (1999) y Chow *et al.* (2000).



### 3.2 Introducción

El Valle de México ocupa una superficie aproximada de 1,300 km<sup>2</sup>, a una elevación de 2,240 m sobre el nivel del mar. La Ciudad de México, una de las áreas metropolitanas más grandes del mundo, tiene 20 millones de habitantes aproximadamente, lo cual corresponde a un 20% de la población total del país. El crecimiento urbano se refleja en un incremento de los vehículos de motor y de actividades de giro industrial (cerca de 3 millones de vehículos viajan en sus calles diariamente y más de 30% de la producción industrial del país es llevada a cabo dentro del Valle). Estas características, y la ventilación limitada del Valle (montañas con una elevación de 1000 m sobre el nivel del Valle rodean el este y oeste a la Ciudad), son algunas de las razones por las que la Ciudad de México experimenta con frecuencia problemas de contaminación atmosférica, los cuales son causados principalmente por altas concentraciones de ozono y materia particulada suspendida.

Desde 1990, las estrategias de control de emisiones en el Valle se han enfocado a reducir el porcentaje de azufre en el combustible. Esto, junto con otros requerimientos implantados (*i.e.* el uso de convertidores catalíticos en vehículos que utilizan gasolina y la eliminación del plomo de los combustibles), se ha reflejado en la generación de emisiones menos contaminantes. Aunque estos esfuerzos han sido significativos, dado que éstos han reducido las emisiones de dióxido de azufre, es necesario implantar otras estrategias de control con el objetivo de atenuar las altas concentraciones de materia particulada en la Ciudad de México. La materia particulada es uno de los contaminantes que causan gran preocupación a la población debido a sus efectos adversos en la salud humana y a los ecosistemas sensibles.

### 3.3 Descripción del Estudio

En el período 23 de Febrero al 22 de Marzo de 1997, se llevó a cabo una campaña de mediciones ambientales en la Ciudad de México, dentro del proyecto IMADA-AVER. Se midieron concentraciones ambientales  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  en períodos de 6 horas en los sitios La Merced (MER), Cerro de la Estrella (CES), y Xalostoc (XAL), y en intervalos de 24 horas en los sitios Tlalnepantla (TLA), Nezahuatcóyotl (NET) y Pedregal (PED). Los sitios de muestreo fueron seleccionados para representar diferentes usos (residencial, industrial, comercial) en áreas urbanas y suburbanas. La Tabla 3.1 muestra una descripción de los sitios de muestreo principales (llamados también sitios base). Durante la campaña se obtuvieron:

- 1) Mediciones ambientales de masa, elementos, iones (nitrato, sulfato, cloruro, amonio, sodio, potasio), carbón orgánico y elemental  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  en los seis sitios principales;
- 2) Mediciones ambientales en períodos de 6 horas de ácido nítrico y amoníaco en el sitio MER;
- 3) Mediciones ambientales de  $NO_x$  en los sitios XAL y PED y en otros 14 sitios dentro de la red de muestreo;
- 4) Mediciones de gases hidrocarburos ligeros en los sitios XAL, PED y MER, y de hidrocarburos pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y nitro-PAH en el sitio MER;
- 5) Mediciones de ozono en los sitios PED y XAL y en otros 17 sitios dentro de la red de muestreo;
- 6) Mediciones de dispersión y absorción de la luz, cada hora, en los sitios PED y MER;
- 7) Mediciones meteorológicas en cuatro sitios (Teotihuacan, Cuautitlán, Chalco y UNAM).

Adicionalmente, se obtuvieron mediciones ambientales de temperatura y humedad relativa, cada hora, por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en los seis sitios principales.

**Tabla 3.1 Descripción de los seis sitios de muestreo principales**

<b>Nombre del sitio</b>	<b>Código</b>	<b>Descripción</b>
La Merced	MER	Ciudad central, cerca de calles muy transitadas, pavimentadas, con vehículos ligeros, y modernos autobuses pesados de diesel.
Xalostoc	XAL	Ciudad localizada al nordeste, cerca de industrias pequeñas-medianas. Caminos (pavimentados y sin pavimentar) muy transitados cercanos a este sitio, con vehículos de diesel y gasolina nuevos y antiguos. El Lago de Texcoco (un lago seco) se encuentra aproximadamente a 5 km al este del sitio.
Tlalnepantla	TLA	Áreas industriales y residenciales con edificios de manufactura en electrónica, molinos de maíz y fabricación de metal cercanos.
Nezahuatcóyotl	NEZ	Área cerca de caminos (pavimentados y sin pavimentar) muy transitados. Localizado al Sur de un campo atlético no pavimentado y aproximadamente 10 km al Sur del Lago de Texcoco.
Cerro de la Estrella	CES	Ciudad al Sur-oriente, cercana a caminos (pavimentados y sin pavimentar) muy transitados. Operaciones de corte de piedra (monumentos de mármol) se llevan a cabo cerca de este sitio. Tráfico vehicular (nuevo y antiguo) pesado.
Pedregal	PED	Barrio suburbano con caminos residenciales pavimentados y limpios. Ligeramente transitado. Sin industrias alrededor.

Fuente: Edgerton *et al.* (1999)

Uno de los objetivos de la base de datos generada por las mediciones ambientales de los sitios de muestreo principales del estudio IMADA-AVER fue determinar las variaciones temporales y espaciales en cuanto a la composición química y tamaño de partícula en esta área metropolitana. Otro objetivo fue el de proveer datos de entrada para un análisis, evaluación y mejora de los modelos atmosféricos.

Adicionalmente, se obtuvieron datos en cuanto al análisis de masa y la composición química  $PM_{10}$  en varias escalas espaciales (24 sitios dentro del área de muestreo). Estos sitios, llamados “sitios satélite”, fueron clasificados como: 1) zona de influencia de fuente; 2) zona de representación receptora; 3) gradiente; y 4) sitios limítrofe o frontera.

Los sitios zona de influencia de fuente fueron ubicados cerca de una fuente de emisión (en dirección del viento predominante), tales como una carretera importante, un sitio de construcción o una industria. Estos sitios fueron de utilidad para determinar la distancia dentro de la cual la fuente domina las concentraciones de PM en un receptor, en conjunto con otros sitios localizados fuera de la zona de influencia de una fuente específica. Los sitios zona de representación receptora fueron de utilidad para cuantificar la variabilidad en concentraciones de PM alrededor de un sitio de monitoreo fijo o dentro de una celda (tipo malla) de modelado. Estos sitios determinaron la extensión a la cual el sitio de monitoreo fijo representa exposición en sus inmediaciones. Las distancias desde el sitio base varían desde 100 m aproximadamente a la mitad de tamaño de una celda (tipo malla) de modelado (2.5 km aproximadamente). Por otra parte, los sitios gradiente fueron ubicados entre sitios base (o principales) y se utilizaron para cuantificar cambios en concentración entre sitios. Estos sitios se localizaron lejos de fuentes emisoras visibles. Finalmente, los sitios limítrofe o frontera se localizaron fuera del área urbana, cerca de los límites de la región

de modelado y se utilizaron para determinar las concentraciones que vienen de fuera de esta área (en este caso, el Valle de México).

La información relativa a mediciones ambientales generada en estos sitios satélite permitió:

1) evaluar la zona de representación de los sitios base (o principales); 2) evaluar la zona de influencia de fuentes de emisión cercanas; 3) determinar gradientes entre los sitios base o principales; 4) determinar la homogeneidad espacial de concentraciones químicas en las celdas de modelado; y 5) establecer concentraciones de los aerosoles en escala regional y concentraciones en los límites para la región de modelado.

### **3.4 Muestreo y Métodos Analíticos**

Como este trabajo de investigación es concerniente al modelado de aerosoles atmosféricos inorgánicos, esta Sección se enfoca en describir, particularmente, los métodos de muestreo y analíticos de las especies inorgánicas que se utilizaron durante la campaña IMADA-AVER. En cada uno de los seis sitios de monitoreo principales se colocó un equipo de muestreo para la colección de materia particulada. El equipo utilizado fue el muestreador secuencial de filtro, o SFS por sus siglas en inglés, (calibración y operación: Desert Research Institute: SOP #1-207.11). Un diagrama de flujo del sistema de muestreo utilizado para recolectar especies (inorgánicas y orgánicas)  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  se muestra en la Figura 3.1. Para la recolección de  $PM_{2.5}$  se colocó un ciclón Bendix/Sensidyne Modelo 240, entrada  $PM_{2.5}$ . Para la recolección de  $PM_{10}$ , se colocó un Sierra-Andersen SA254I, entrada  $PM_{10}$ . Despojadores de ácido nítrico recubiertos con aluminio fueron instalados entre las entradas y los filtros en los sistemas de muestreo  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ . Estos despojadores remueven el ácido nítrico gaseoso con alta eficiencia, permitiendo el paso de las

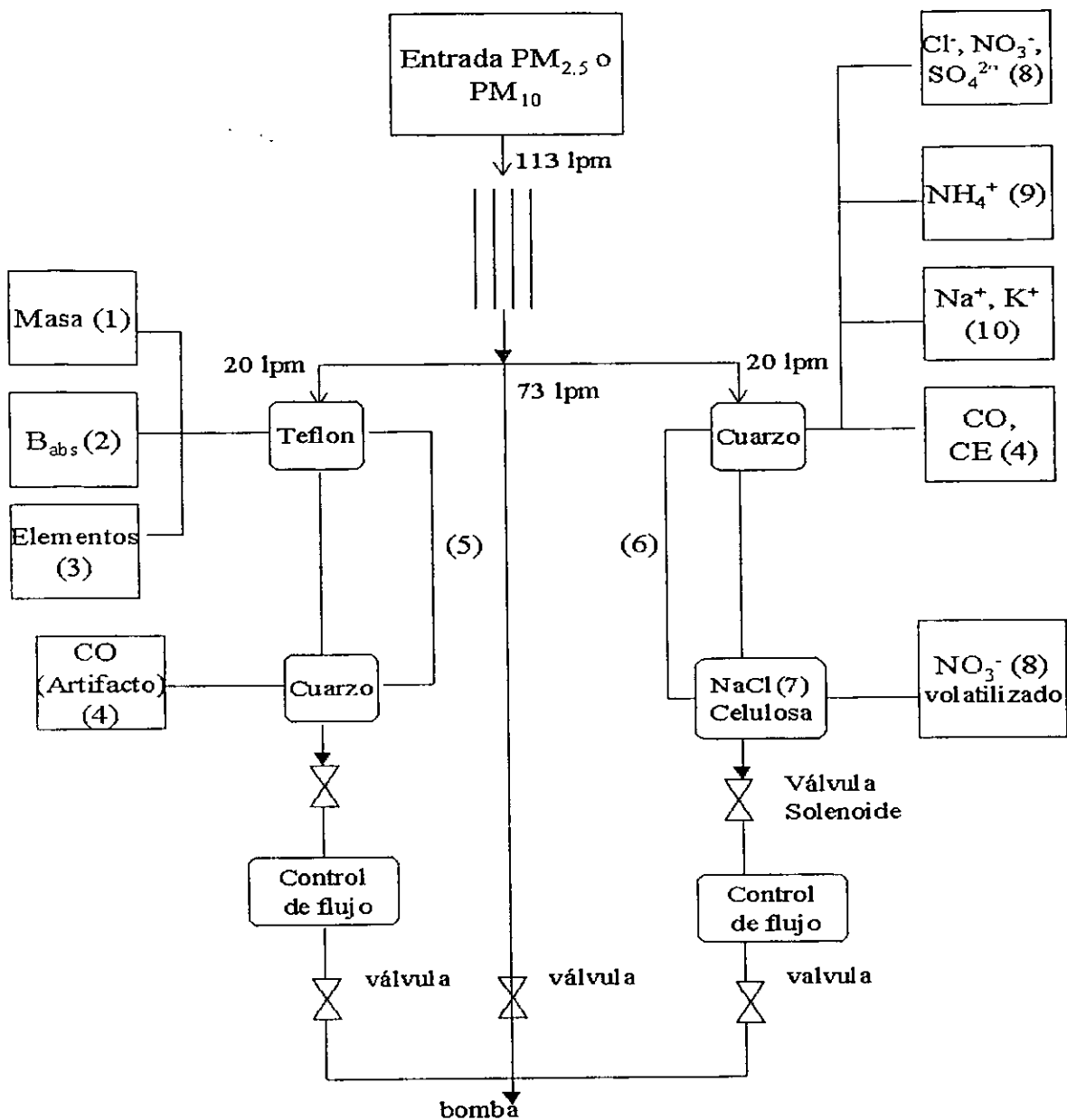
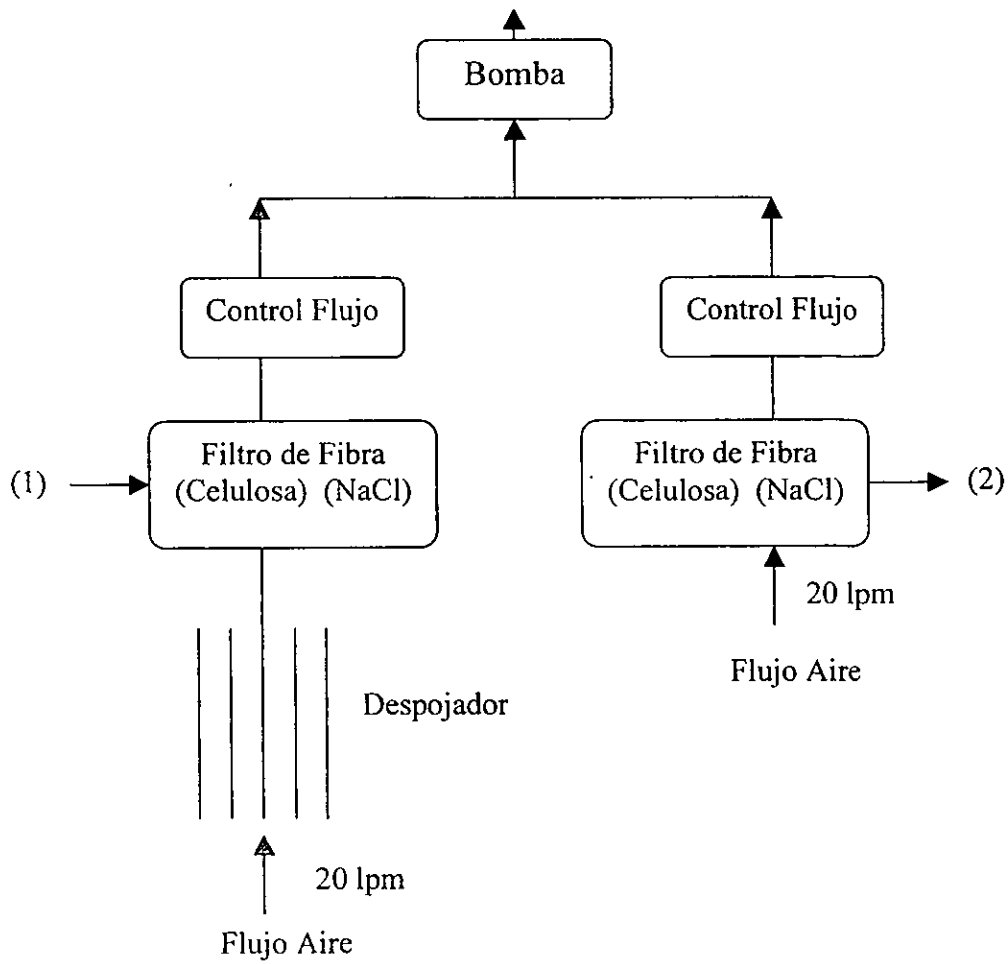


Figura 3.1 Diagrama de Flujo para los Sistemas de Muestreo de  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ . (1) Gravimetría; (2) Densitometría; (3) Fluorescencia de Rayos-X; (4) Reflectancia Óptica Térmica; (5) y (6) Contenedor de Filtro Nucleopore (Sencillo y Doble), respectivamente; (7) Filtro de Fibra de Celulosa impregnado con Cloruro de Sodio; (8) Cromatografía Iónica; (9) Colorimetría Automática; (10) Absorción Atómica.

partículas a través del filtro (Chow *et al.*, 1993). El uso del despojador en conjunto con el paquete de filtros cuarzo/celulosa permitió la recolección y subsecuente determinación de los iones solubles en agua. Las muestras de aerosoles (en filtro) fueron recolectadas en los sitios MER, CES y XAL, en períodos de 6 horas (*i.e.* 0000 a 0600 CST (tiempo estándar del centro), 0600 a 1200 CST, 1200 a 1800 CST, y 1800 a 2400 CST), y en los otros tres sitios de muestreo en períodos de 24 horas.

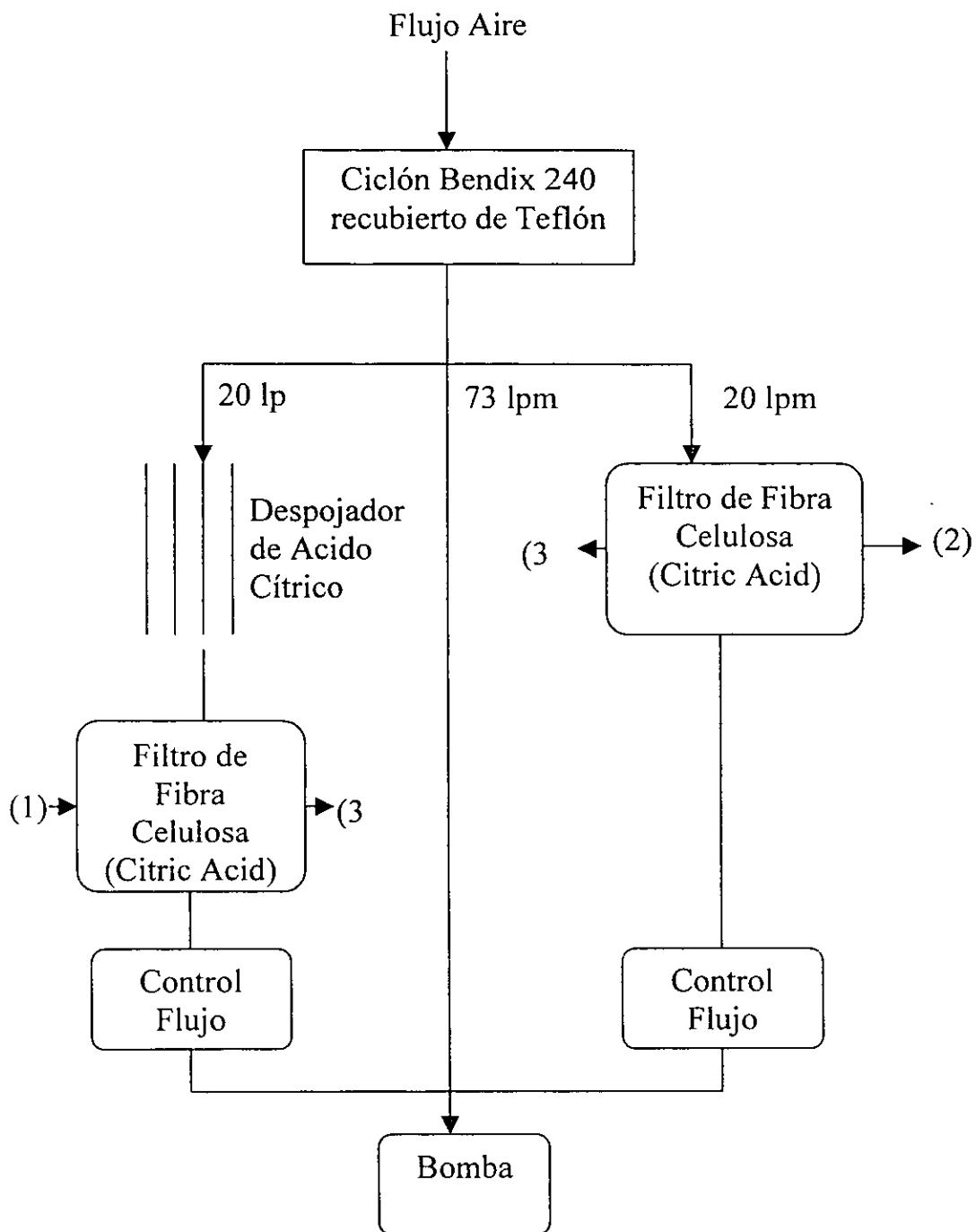
Los filtros de los sistemas de muestreo  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  fueron analizados para la determinación de: masa, por gravimetría; elementos (sodio, magnesio, aluminio, sílice, fósforo, azufre, cloro, potasio, calcio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, arsénico, selenio, bromo, rubidio, estroncio, itrio, zirconio, molibdeno, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, bario, lantano, oro, mercurio, talio, y plomo), por fluorescencia de Rayos X (Dzubay, 1977); iones cloruro, nitrato y sulfato, por cromatografía iónica (Mulik *et al.*, 1976); ion amonio, por colorimetría automática (Bolleter *et al.*, 1961); y para la determinación de los iones sodio y potasio por espectrofotometría de absorción atómica (Rhodes *et al.*, 1989).

En el sitio MER se colocaron, además, muestreadores secuenciales de gas (SGS, por sus siglas en inglés) (calibración y operación: Desert Research Institute: SOP #1-231.1) para recolectar gases precursores ( $HNO_3$  y  $NH_3$ ). El ácido nítrico se determinó por el método de diferencia en el despojador utilizando un filtro de celulosa impregnado con cloruro de sodio y un despojador recubierto de aluminio (Shaw *et al.*, 1982), tal como se muestra en la Figura 3.2. El amoníaco gas se determinó utilizando un filtro de celulosa impregnado con ácido cítrico y un despojador recubierto con la misma sustancia tal como se muestra en la Figura 3.3. En Chow *et al.* (2001) se documenta información adicional relativa a los métodos de muestreo de aerosoles (en filtro) presentados en esta sección.



**Figura 3.2** Diagrama de Flujo para el Sistema de Muestreo de Acido Nítrico. (1) Nitrato Particulado por Cromatografía Iónica; (2) Acido Nítrico + Nitrato Particulado por Cromatografía Iónica.





**Figura 3.3** Diagrama de Flujo para el Sistema de Muestreo de Amoníaco. (1) Amonio por Colorimetría Automática (AC); (2) Amoníaco más amonio por AC (3) Contenedor de Teflón Saville (Sencillo)

### 3.5 Proceso de validación de datos

En esta sección se presenta una breve introducción sobre el proceso de validación de datos experimentales. Posteriormente, se documenta el proceso de validación para las mediciones experimentales de los compuestos inorgánicos durante la campaña IMADA-AVER.

Cada medición consiste de cuatro atributos: (1) un valor; (2) una precisión; (3) una exactitud; y (4) una validez (Hidy, 1985; Watson *et al.*, 1989, Chow *et al.*, 1994). En Countess (1989) se describe la evaluación de estos atributos para las mediciones iónicas. En Chow *et al.* (1994), además, se describen los conceptos esenciales dentro del proceso de muestreo de mediciones ambientales y validación.

1) *Medición*: es una observación en un tiempo y lugar específico el cual posee los cuatro atributos antes mencionados: (1) valor: el centro del intervalo de medición; (2) precisión: el ancho del intervalo de medición; (3) exactitud: la diferencia entre el valor de referencia y el valor medido; y (4) validez: la concordancia con suposiciones hechas en el método de medición.

2) *Método de medición*: es la combinación de equipo, reactivos y procedimientos con los cuales se provee el valor de una medición. Para la descripción completa del método de medición se requiere documentación sólida. Dos métodos pueden utilizar los mismos sistemas de muestreo y los mismos sistemas de análisis pero dar diferentes resultados. Por ejemplo, dos protocolos de muestra para medir ácido nítrico en filtros de nylon no corresponden a métodos idénticos si un laboratorio realiza pruebas de aceptación o validez del filtro y el otro no. Los filtros de nylon (antes del muestreo) pueden absorber ácido nítrico cuando son expuestos al aire y necesitan ser lavados y verificados antes del muestreo. Algunos laboratorios realizan este paso mientras que otros lo omiten. Lo que pareciera ser

una diferencia pequeña entre métodos pudiera resultar en diferencias mayores entre los valores de medición.

- 3) *Validez del método de medición*: identificación de las suposiciones del método de medición, cuantificación de los efectos de desviaciones debido a estas suposiciones, determinación de desviaciones con tolerancias razonables para la aplicación específica, y creación de procedimientos para cuantificar y minimizar esas desviaciones durante la aplicación.
- 4) *Validación de la muestra*: se logra por medio de procedimientos que identifican desviaciones con respecto a suposiciones conocidas, asignando “marcas” a mediciones individuales que corresponden a desviaciones potenciales de las suposiciones. Puede lograrse un nivel de validación adicional comparando valores de medición con relaciones físicas conocidas. Por ejemplo, las concentraciones de las especies inorgánicas  $PM_{2.5}$  no deben de exceder las concentraciones  $PM_{10}$  correspondientes. Cuando esto sucede, más allá de algunos intervalos de precisión, ya sea que las mediciones  $PM_{10}$  o las  $PM_{2.5}$  son inválidas.
- 5) *La comparabilidad y equivalencia* del muestreo y métodos analíticos se determinan a través de la comparación de valores y precisiones para una misma medición obtenida por diferentes métodos. Se realizan comparaciones en el mismo laboratorio y versus otros laboratorios generalmente para establecer esta equivalencia. Mediciones simultáneas del mismo observable son consideradas equivalentes cuando más del 90% de los valores difieren por no más de la suma de dos intervalos de precisión sigma para cada medición.
- 6) *La completitud* se mide con respecto a cuantas mediciones ambientales con valores específicos, precisiones, exactitudes, y validez se obtienen fuera del número total de mediciones realizadas. Una base de datos con excelente precisión, exactitud y validez de las

mediciones ambientales podría ser de poca utilidad si esta contiene un número significativo de valores desechados, de forma tal que la interpretación de los datos no sea posible.

Con respecto al estudio IMADA-AVER, en Chow *et al.* (2001) se documenta el proceso de evaluación de la exactitud, precisión, límite cuantificable más bajo (LQL, por sus siglas en inglés), límites de detección mínimos (MDL's, por sus siglas en inglés) y validez de las mediciones de aerosoles ambientales. En este trabajo se presenta una descripción de este proceso de validación para los datos experimentales IMADA-AVER.

La validación de los datos experimentales es un proceso por medio del cual los datos son filtrados y aceptados, o rechazados, con base en unos criterios establecidos (USEPA, 1976). Estos criterios deben de incluir los pasos siguientes (Watson *et al.*, 1989):

- 1) Marcaje o señalamiento (y posible corrección o remoción) de valores que fueron obtenidos bajo desviaciones significativas de los procedimientos de operación estándar;
- 2) Identificación y corrección de errores durante la transferencia de datos;
- 3) Identificación de períodos durante los cuales los valores de referencia o calibraciones se desvíen de límites tolerables. Consecuente marcaje o señalamiento con posterior corrección (o remoción en su defecto) de datos tomados durante estos períodos;
- 4) Comprobación de consistencia interna de mediciones simultáneas, con correcciones en lo posible, y remoción cuando correcciones no sean posibles;
- 5) Comprobación de valores extremos para verificar si un error en el proceso de medición es el responsable;
- 6) Comprobación de consistencia de mediciones con valores esperados, y
- 7) Creación de documentos de validación detallando cambios y valores removidos.

Existen dos niveles en el proceso de validación de datos. El Nivel I de validación consiste en verificar parámetros de muestreo en el campo y asegurarse que todas las muestras recopiladas han sido sujetas a los análisis químicos especificados. En este nivel de validación se verifica, además, las entradas de archivos en la computadora versus las hojas de datos, invalidando las mediciones que hayan sido afectadas por un mal funcionamiento de instrumentos. El Nivel II de validación integra datos de varios métodos de medición en una base de datos maestra y aplica pruebas de consistencia interna basándose en conocidas relaciones físicas entre variables. Las comparaciones del Nivel II documentadas en este trabajo son: (1) Suma de las especies químicas versus masa  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ; (2) El cociente  $PM_{2.5}/PM_{10}$  para sulfato particulado; (3) Sulfato versus azufre y cloruro versus cloro  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ; y (4) Balance iónico (amonio). Para un análisis detallado y discusión del Nivel II del proceso de validación se refiere al lector a Chow *et al.* (2001).

### 3.5.1 Suma de las especies químicas versus la masa medida

La suma de las concentraciones químicas individuales para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  debe ser menor o igual a las correspondientes concentraciones de masa medida gravimétricamente. Esta suma incluye las cantidades de los componentes químicos medidos en los filtros de teflón (frontal) y de fibra de cuarzo (frontal). Estas concentraciones medidas no incluyen otras “no medidas”, como óxidos de metal combinados con el material crustal, cationes no medidos, o hidrógeno y oxígeno asociado al carbón orgánico. Las Figuras 3.4 y 3.5 representan la suma de las especies para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  versus masa considerando todos los sitios principales de muestreo. Cada representación gráfica contiene una línea (sólida) que indica la relación uno-a-uno, así como las estadísticas (de regresión) correspondientes. En este caso se encontraron coeficientes de correlación similares ( $r=0.85$  y  $r=0.86$ ) para las fracciones  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ . Los valores correspondientes a las pendientes ( $0.5$

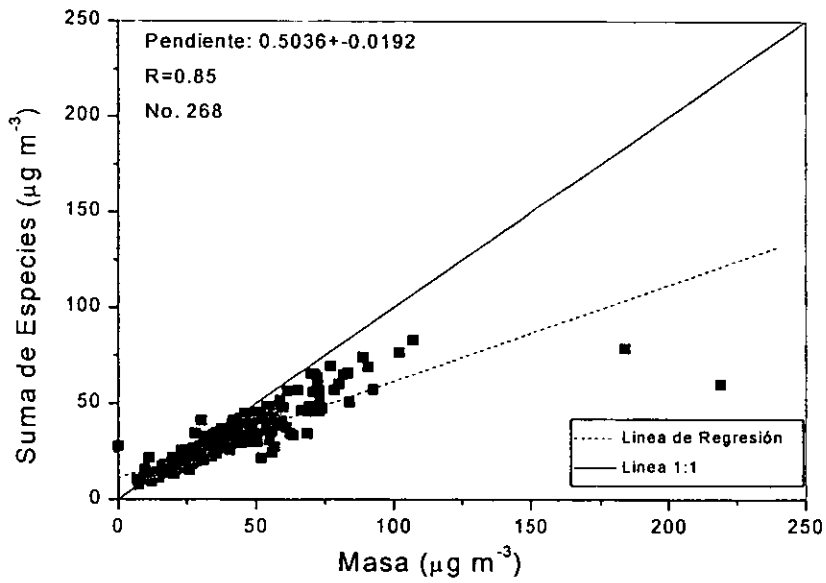


Figura 3.4 Suma de Especies  $\text{PM}_{2.5}$  versus Masa

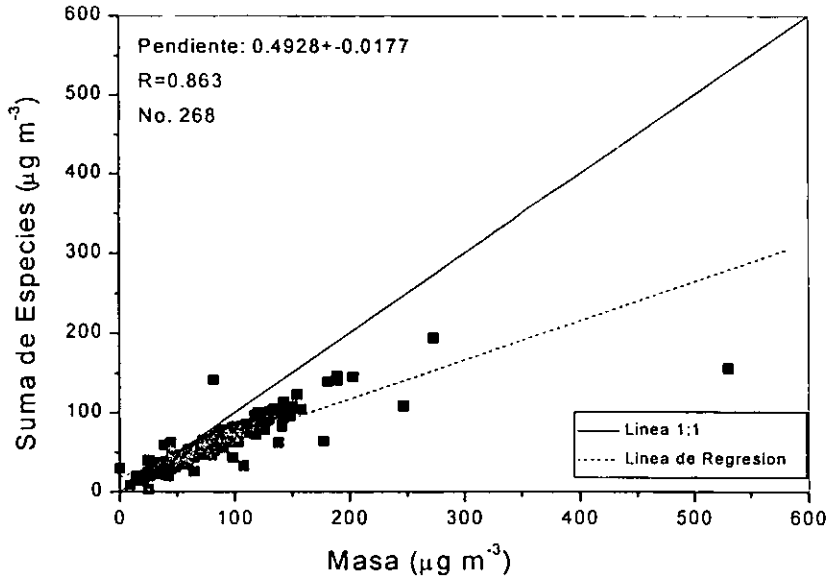


Figura 3.5 Suma de Especies  $\text{PM}_{10}$  versus Masa

aproximadamente) indican que las sumas de las especies para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  en estos sitios son, en general, consistentemente más bajas que la masa medida.

### 3.5.2 Cociente $PM_{2.5}/PM_{10}$

La masa y concentraciones de las especies químicas  $PM_{2.5}$  deben ser menores o iguales a las correspondientes masa y concentraciones de las especies químicas  $PM_{10}$ . Representaciones gráficas individuales para cada uno de los iones (sulfato, nitrato, y amonio) y masa  $PM_{10}$  versus  $PM_{2.5}$  puede ser generada en cada uno de los seis sitios principales de muestreo. La Figura 3.6 es un ejemplo de estas representaciones gráficas al comparar el sulfato  $PM_{2.5}$  versus  $PM_{10}$ . En este caso, se obtiene (mediante la regresión lineal) un coeficiente de correlación mayor a 0.9. El valor de la pendiente indica cantidades más grandes de sulfato en las partículas grandes durante el período de estudio.

### 3.5.3 Consistencia Física

En esta prueba de consistencia, la composición de las concentraciones de las especies químicas medidas por diferentes métodos deberían proveer resultados comparables. Un ejemplo de esto podría ser el ion sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) el cual se obtuvo mediante análisis de cromatografía iónica en los filtros de fibra de cuarzo, mientras que el azufre total se obtuvo mediante análisis de fluorescencia de Rayos X en los filtros de membrana de teflón (Figura 3.1), para ambas fracciones de tamaño  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ . La razón sulfato/azufre debería ser igual a 'tres' si todo el azufre estuviera presente como sulfato soluble. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran las representaciones gráficas para sulfato versus azufre,  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , considerando todos los sitios principales de muestreo. En este caso, el análisis estadístico provee correlaciones altas ( $r = 0.925$  y  $r = 0.945$  para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ,

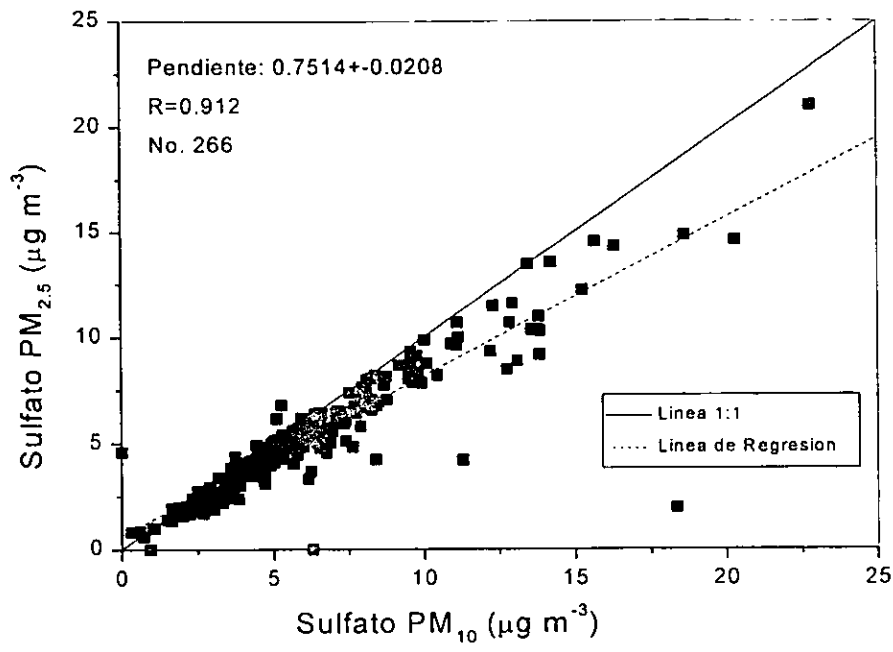


Figura 3.6 Sulfato  $PM_{2.5}$  versus Sulfato  $PM_{10}$



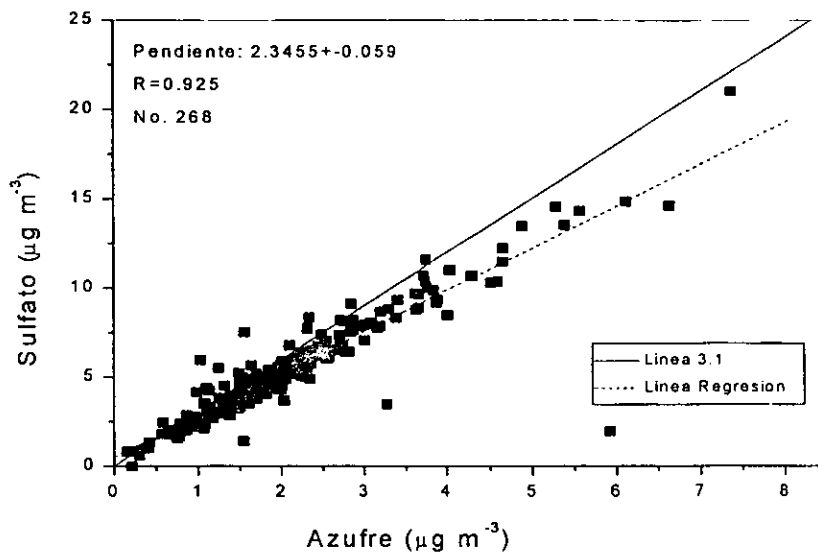


Figura 3.7 Sulfato  $\text{PM}_{2.5}$  versus Azufre  $\text{PM}_{2.5}$

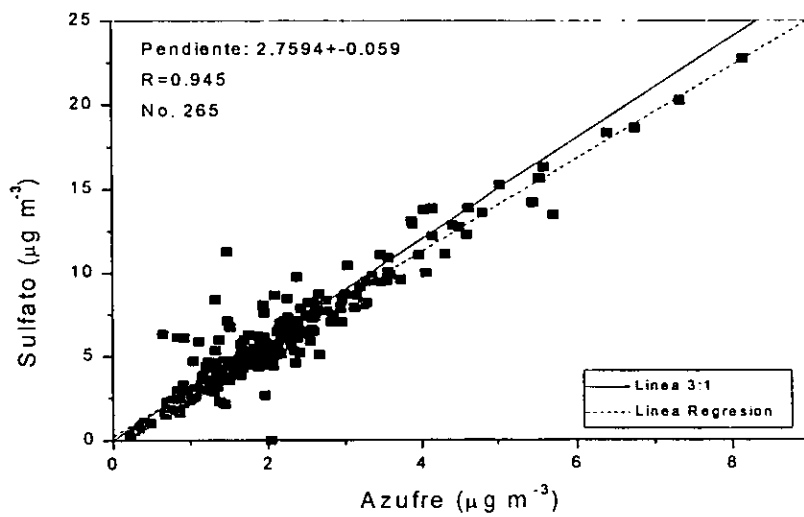


Figura 3.8 Sulfato  $\text{PM}_{10}$  versus Azufre  $\text{PM}_{10}$

respectivamente), con intercepciones cercanas a cero y pendientes ligeramente más pequeñas que las esperadas ( $2.3455 \pm 0.059$  para  $PM_{2.5}$ , y  $2.7594 \pm 0.059$  para  $PM_{10}$ ). Por otro lado, las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los gráficos correspondientes a la comparación de cloruro soluble versus cloro, para las fracciones  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , considerando todos los sitios principales de muestreo. Aplicando el análisis estadístico a este caso se encontraron correlaciones altas ( $r = 0.9156$  y  $r = 0.9309$  para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , respectivamente), además se obtuvo un cociente cloruro/cloro para el caso de la fracción  $PM_{10}$  más bajo de lo esperado.

#### 3.5.4 Balances iónicos

El nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ), sulfato de amonio ( $(NH_4)_2SO_4$ ), y el bisulfato de amonio ( $NH_4HSO_4$ ) son los compuestos de nitrato y sulfato con mayor probabilidad de encontrar en la atmósfera. Debido a que, por una parte, las concentraciones de amonio (predicciones) utilizan las concentraciones de nitrato y sulfato obtenidas por cromatografía iónica, y por otra parte, el amonio medido experimentalmente es obtenido por colorimetría automática, el comparar estas dos mediciones es un buen procedimiento para comparar la concordancia entre estos dos métodos de medición. El amonio puede ser calculado considerando las razones estequiométricas de los distintos compuestos con los que se combina para así compararlo con mediciones experimentales.

El caso que examinamos en este estudio, es el que corresponde al balance de amonio, en el cual se considera que todo el nitrato particulado se encuentra en la forma de nitrato de amonio y el sulfato se encuentra, ya sea como sulfato de amonio (*i.e.* amonio calculado =  $0.38 \times$  sulfato +  $0.29 \times$  nitrato) o como bisulfato de amonio (*i.e.* amonio calculado =  $0.19 \times$  sulfato +  $0.29 \times$  nitrato) (Chow *et al.*, 1994). En este contexto, las concentraciones de amonio medido experimentalmente deberían

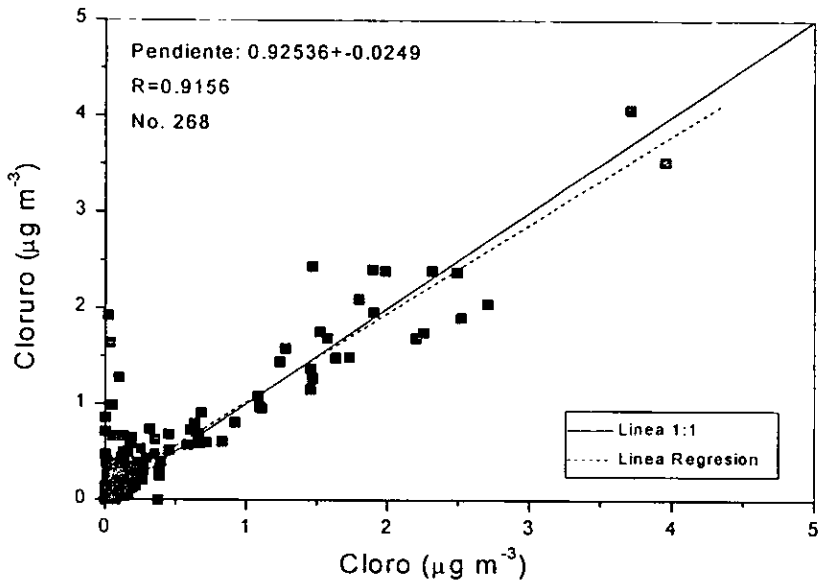


Figura 3.9 Cloruro  $\text{PM}_{2.5}$  versus Cloro  $\text{PM}_{2.5}$

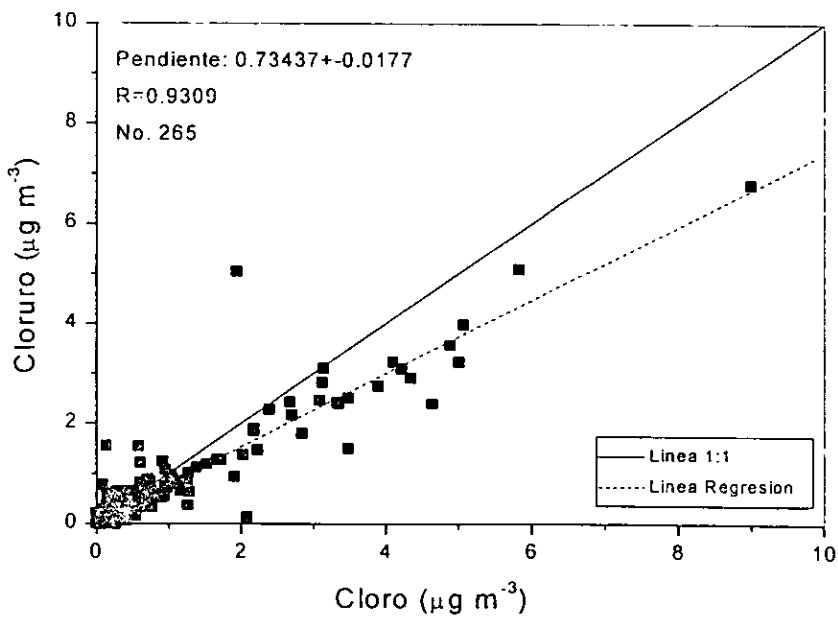


Figura 3.10 Cloruro  $\text{PM}_{10}$  versus Cloro  $\text{PM}_{10}$

ser iguales a aquellas calculadas a partir del nitrato de amonio y del sulfato o bisulfato de amonio en una base molar. Las Figuras 3.11 y 3.12 representan gráficamente el amonio calculado versus el medido en las fracciones  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , para todos los sitios de muestreo principales. Como se observa en la Figura 3.11, la mayoría de los puntos que representan al sulfato de amonio están en la línea 1:1. Esto sugiere que el sulfato de amonio es la especie dominante en todos los sitios de muestreo para esta fracción de tamaño ( $PM_{2.5}$ ) y que, además, la mayoría del ácido sulfúrico es completamente neutralizado por el amoníaco. Por otro lado, como se observa en la Figura 3.12, la línea 1:1 se encuentra entre los puntos que representan al sulfato y al bisulfato de amonio. Esto sugiere que una mezcla de sulfato y bisulfato de amonio se encuentra presente en esta fracción de tamaño de partícula ( $PM_{10}$ ). El hecho de que las concentraciones de amonio calculado para  $PM_{10}$  con respecto a  $PM_{2.5}$ , se encuentran por encima de la línea 1:1, puede sugerir que las partículas grandes de nitrato particulado se encuentren asociadas con cationes diferentes al amonio, como por ejemplo el sodio.

El balance anion/catión sustenta la exactitud y precisión de las mediciones de nitrato, sulfato y amonio en los filtros de cuarzo (frontales) para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ . Este balance confirma que la mayoría del nitrato y sulfato que se encuentra en la fracción de tamaño  $PM_{2.5}$  está presente como nitrato de amonio y sulfato de amonio, respectivamente.

### **3.6 Observaciones de $PM_{2.5}$ y $PM_{10}$ en el Valle de México**

#### *3.6.1. Mediciones de masa $PM_{10}$ y $PM_{2.5}$*

Las concentraciones  $PM_{10}$  24 horas promedio obtenidas durante el período de estudio en los sitios de muestreo principales estuvieron alrededor de  $75 \mu\text{g m}^{-3}$ . La concentración promedio

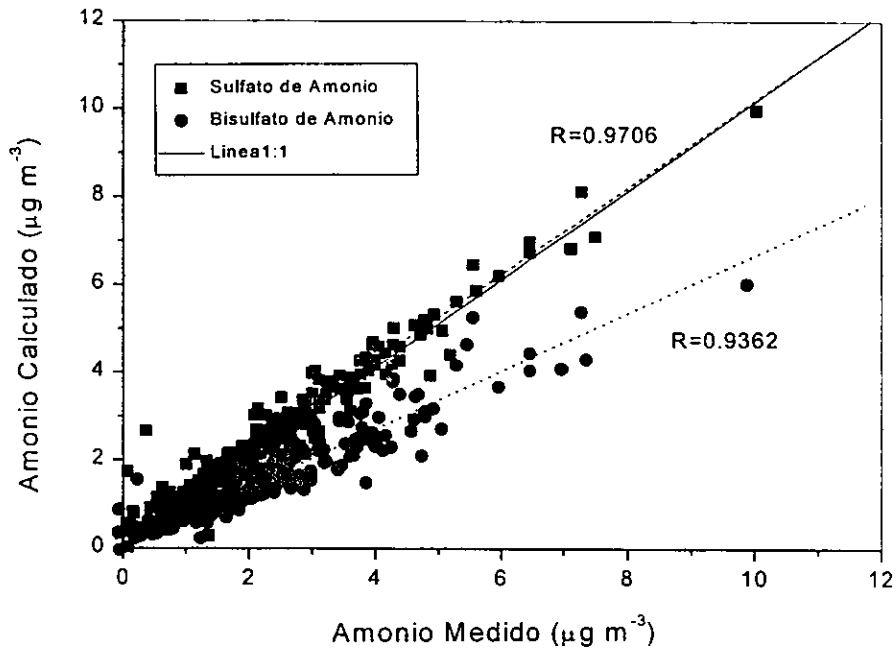


Figura 3.11 Amonio Calculado versus Medido  $PM_{2.5}$

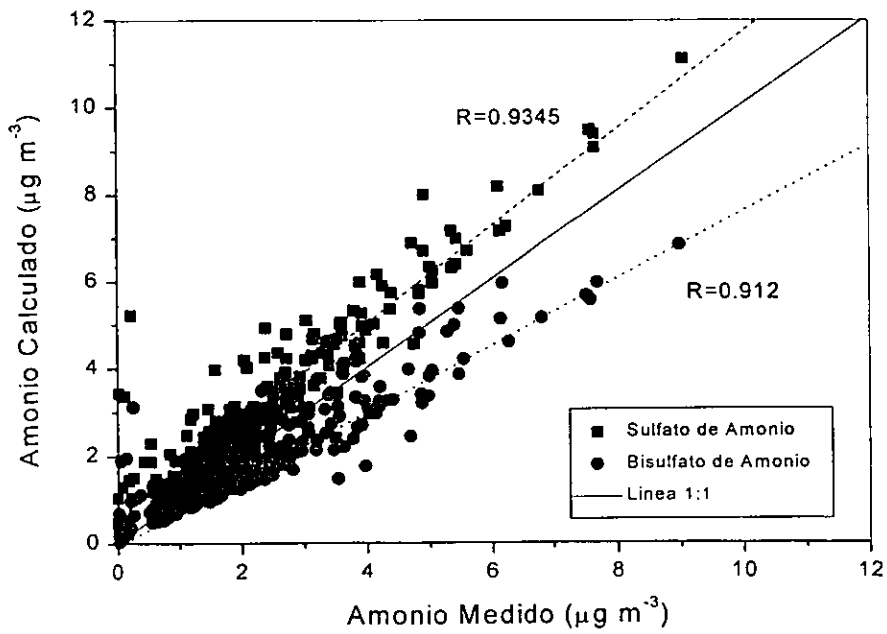


Figura 3.12 Amonio Calculado versus Medido  $PM_{10}$

medida en los sitios limítrofe (márgenes del Valle) fue de 30% menos (Edgerton *et al.*, 1999). La normatividad mexicana y la normatividad de los Estados Unidos (E.U.) correspondiente a  $150 \mu\text{g m}^{-3}$  fue excedida un total de siete veces en los sitios XAL, CES y NET. La máxima concentración  $\text{PM}_{10}$  24 horas promedio medida durante el período de muestreo fue de  $542 \mu\text{g m}^{-3}$ . Por otra parte, las concentraciones  $\text{PM}_{2.5}$  24 horas promedio estuvieron alrededor de  $36 \mu\text{g m}^{-3}$ . La máxima concentración  $\text{PM}_{2.5}$  24 horas promedio medida durante el período de muestreo fue de  $184 \mu\text{g m}^{-3}$ . La normatividad  $\text{PM}_{2.5}$  24 horas promedio de los E.U. de  $65 \mu\text{g m}^{-3}$  fue excedida un total de cuatro veces durante el período de estudio en los sitios XAL, CES y NET. La fracción  $\text{PM}_{2.5}$  comprendió generalmente cerca del 50% de la fracción  $\text{PM}_{10}$ , con porcentajes mayores durante las horas de la mañana. La Tabla 3.2 presenta un resumen de concentraciones máximas, mínimas y promedio para las fracciones  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  24 horas promedio medidas en cada uno de los seis sitios principales de muestreo.

### 3.6.2. Mediciones de especies químicas $\text{PM}_{10}$ y $\text{PM}_{2.5}$

El nitrato de amonio y el sulfato de amonio secundarios se distribuyeron de forma homogénea relativamente a lo largo del Valle, constituyendo un 10-20% aproximadamente de la fracción  $\text{PM}_{10}$  y un 15-30% de la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  (Edgerton *et al.*, 1999). Las concentraciones promedio de sulfato a lo largo del Valle estuvieron alrededor de  $5-6 \mu\text{g m}^{-3}$ , mientras que las concentraciones promedio de nitrato y amonio estuvieron en un rango de 2 a  $3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Aunque estas concentraciones de sulfato fueron relativamente bajas, también fueron mayores a la esperadas tomando en cuenta las recientes reducciones en las emisiones de óxido de azufre en México. Este resultado sugiere la posibilidad de influencia de fuentes externas al Valle. Por otra parte, existe

Tabla 3.2 Resumen de concentraciones de materia particulada 24 horas promedio en los seis sitios de muestreo principales

Sitio		PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
MER	Mínimo	2.37	20.93
	Máximo	126.69	61.37
	Promedio	57.19	35.99
XAL	Mínimo	42.22	24.58
	Máximo	181.43	66.70
	Promedio	103.55	44.34
PED	Mínimo	12.36	9.00
	Máximo	60.01	33.85
	Promedio	39.41	21.60
TLA	Mínimo	26.18	14.78
	Máximo	77.72	54.83
	Promedio	57.92	30.53
NET	Mínimo	15.79	15.85
	Máximo	267.29	183.70
	Promedio	108.27	50.01
CES	Mínimo	21.22	13.16
	Máximo	541.79	128.52
	Promedio	78.68	33.23

Fuente: Edgerton *et al.* (1999)

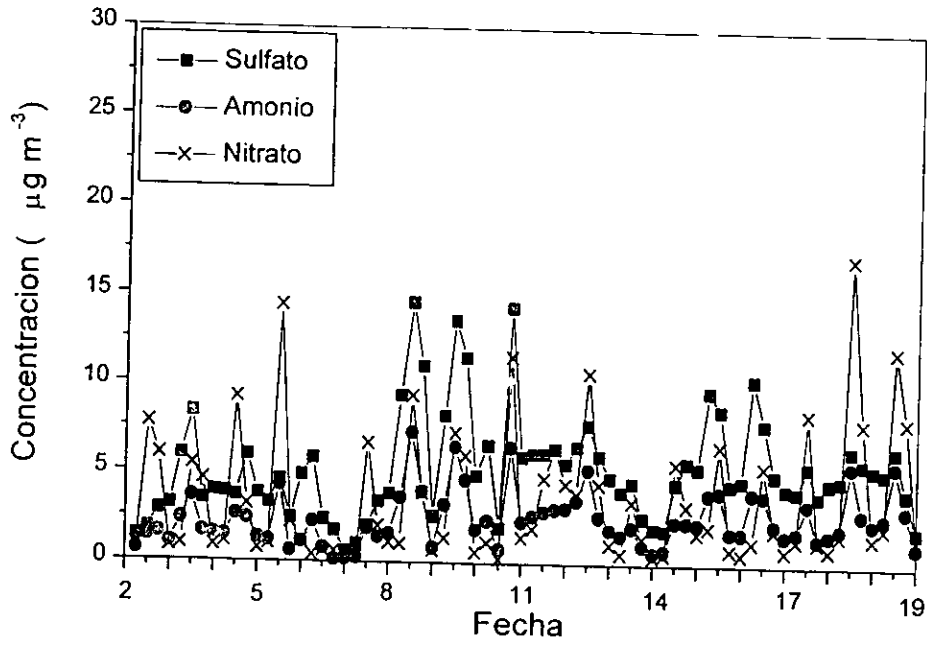


Figura 3.13 Concentración de nitrato, sulfato y amonio  $PM_{2.5}$  en el sitio MER



suficiente amoníaco para neutralizar totalmente el sulfato disponible y favorecer la formación de nitrato de amonio particulado. La Figura 3.13 muestra las concentraciones de sulfato, nitrato y amonio particulado en el sitio MER. Aunque nuestra investigación se centra en el estudio de las especies inorgánicas, es importante hacer notar que, a lo largo del Valle, el material carbonoso contenido en los aerosoles representó aproximadamente un 20-35% de la fracción de  $PM_{10}$  y un 25-50% de la fracción de  $PM_{2.5}$ . Las concentraciones de material carbonoso en las partículas fueron dos veces más altas dentro del Valle con respecto a los sitios limítrofes de éste. (Edgerton *et al.*, 1999).

El material geológico (estimado utilizando las especies crustales abundantes Mg, Ca, Al, Si, y Fe) fue el que mayormente contribuyó a la fracción  $PM_{10}$ , especialmente en el sitio NET (localizado al este del Valle) y XAL (localizado en la región norte del Valle), llegando a representar un 40-55% de la masa de la fracción  $PM_{10}$  a lo largo de la ciudad. Para  $PM_{2.5}$ , el sitio NET muestra una contribución substancialmente mayor del componente geológico con respecto a los otros sitios, lo cual es consistente con las emisiones de polvo observadas en el área. (Edgerton *et al.*, 1999).

### 3.7 Bibliografia

- Bolleter W.T., Bushman, C.T., and Tidell, P.W. (1961) Spectrophotometric determination of ammonium as indophenol. *Analytical Chemistry* **33**, 592-594.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Bowen, J.L. Gertler, A. W., Frazier, C.A., Fung, K.K., and Ashbaugh, L. (1993) A sampling system for reactive species in the western U.S. In *Sampling and Analysis of Airborne Pollutants* (edited by Winegar, E. and Keith, L.H.). pp. 209-228. American Chemical Society, Washington, District of Columbia.
- Chow, J.C., Fujita, E.M., Watson, J.G., Lu, Z., Lawson, D.R. and Ashbaugh, L.L. (1994) Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring Assessment* **30**, 49-80.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A. and Vega, E. (2000) Temporal, Spatial, and Chemical Variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Mexico City during winter 1997. Presented at the NARSTO "Tropospheric Aerosols: Science and Decisions in an International Community". Conference, Querétaro, Mexico, October 23-26, 2000. NARSTO, Pasco, WA.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., and Vega, E. (2001). Chemical Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during Winter 1997. *The Science of the Total Environment* (submitted).
- Countess, R.J. (1989) Southern California Air Quality Study Sampler Chemistry: Final Report. Prepared for California Air Resources Board by C-E Environmental, Inc. Camarillo, CA.
- Dzubay, T.G. (1977) *X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples*. pp. 289-306. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.

Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Gaffney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. (1999) Particulate Air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. *Journal of the Air & Waste Management Association* **49**, 1221-1229.

Hidy, G.M. (1985) Guaiacol Island Meeting Report. *Environmental Science and Technology* **19**, 1032-1033.

Mulik, J.D., Puckett, R. Williams, D., and Sawicki, E. (1976) Ion chromatographic analysis of sulfate and nitrate in ambient aerosols. *Analytical Letters* **9**, 653-663.

Rhodes, J.R., Guinn, V.P., and Thompson, R.J. (1989) General atomic absorption procedure for trace metals in airborne material collected on filters. In *Methods of Air Sampling and Analysis* (edited by Lodge J.P. Jr.). pp. 608-618. Lewis Publishers, Chelsea, MI.

Shaw, R.W., Stevens, R.K., and Bowermaster, J.W. (1982) measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: the denuder difference experiment. *Atmospheric Environment* **17**, 949-964.

U.S. Environmental Protection Agency: Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Vol. 1. Principles. EPA 600/9-76-00J. U.S. EPA, Research Triangle Park (1976).

Watson J. G., Lioy, P.J., and Mueller, P.K. (1989) 'The Measurement Process: Precision, Accuracy, and Validity', in Hering, S.V. (Ed.) *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*. 7<sup>th</sup> edition. pp. 51-57. American Conference of Governmental Industrial Hygienist, Cincinnati, OH.

## Capítulo 4

### 4. Partición de nitrato y amonio entre las fases gas y particulada durante el estudio IMADA-AVER de 1997 en Ciudad de México.

#### 4.1 Resumen

En este capítulo se presenta un análisis comparativo de las predicciones de algunos modelos de equilibrio (de uso generalizado en modelos de calidad de aire) y mediciones ambientales del estudio IMADA-AVER. Este análisis permitió: 1) investigar la capacidad de estos modelos para predecir adecuadamente la composición de los aerosoles inorgánicos en la Ciudad de México, y 2) identificar potenciales mejoras en la formulación de los modelos de equilibrio. Como se presentará más adelante (Capítulo 5) los resultados de esta parte de la investigación fueron esenciales para seleccionar el modelo de equilibrio más apropiado y mejorarlo en su formulación teórica, dando como resultado la creación de un nuevo modelo, adecuado tanto para ser utilizado a condiciones ambientales de la Ciudad de México, como a condiciones ambientales de otras áreas urbanas contaminadas.

En las últimas dos décadas se han desarrollado varios modelos atmosféricos con base en principios termodinámicos. El uso de estos modelos, ya sea en el análisis de mediciones ambientales, en la determinación de estrategias de control de emisiones, o directamente incorporándolos en modelos de transporte químico, ha sido documentado extensamente en la literatura (Ansari and Pandis, 1998, 1999, 2000; Watson *et al.*, 1994; Kumar *et al.*, 1998; Pilinis and

Seinfeld, 1988; Lurmann *et al.*, 1997; Jacobson *et al.*, 1996; Jacobson, 1997 a,b, 1999; Meng *et al.*, 1998; Nenes *et al.*, 1998). A partir de la formulación de estos modelos, se han llevado a cabo investigaciones con el propósito de comparar el desempeño de algunos de estos modelos de equilibrio con mediciones ambientales. Sin embargo, lo común en estos casos ha sido la realización de comparaciones con mediciones ambientales de diversas áreas urbanas de California, Estados Unidos.

En esta primera parte de la investigación se compara el desempeño de cuatro modelos: SEQUILIB, SCAPE2, ISORROPIA y GFEMN, y mediciones ambientales de compuestos inorgánicos de una nueva base de datos, generada a partir del estudio IMADA-AVER, llevado a cabo en 1997 en la Ciudad de México. El objetivo de este análisis fue determinar la capacidad de estos modelos para predecir adecuadamente la partición de nitrato y amonio entre las fases gas y particulada en esta área urbana. Los resultados del análisis indican que la incorporación de elementos crustales en la formulación de los modelos es importante dado que mejora las predicciones de nitrato  $PM_{2.5}$  en aproximadamente un 5%. Estas especies pueden ser modeladas como concentraciones equivalentes de sodio en modelos que no las incluyen explícitamente. Los resultados indican, además, que a pesar de diferencias en la formulación de estos cuatro modelos, no existen diferencias significativas entre sus predicciones. Los modelos de equilibrio predicen promedios diarios de las concentraciones de nitrato  $PM_{2.5}$  con un 20% de error. Estos modelos sin embargo, tienen algunas dificultades para predecir las mediciones experimentales realizadas en períodos de muestreo de 6 horas, las cuales predicen con un 30-50% en promedio de error (exceptuando los períodos de muestreo de las 12:00 a las 18:00 horas). Las fuentes potenciales de error analizadas para los períodos de muestreo de la tarde fueron: 1) la duración de los períodos de

muestreo (de 6 horas) durante la campaña IMADA-AVER; 2) la hipótesis de mezcla interna (o composición química homogénea) de las partículas modeladas ( $PM_{2.5}$ ) y 3) la hipótesis de equilibrio termodinámico. Con el fin de analizar la validez del enfoque de equilibrio termodinámico en el modelado de partículas, se aplicó un modelo dinámico (Multicomponent Aerosol Dynamic Model o MADM, por sus siglas en inglés) en los períodos de muestreo de la tarde (correlacionados con los errores en predicción más altos). El desempeño de MADM fue significativamente mejor con respecto a los modelos de equilibrio aunque, las composiciones de nitrato  $PM_{2.5}$  estuvieron, en general, por abajo de las mediciones experimentales. Las posibles fuentes de error se atribuyeron a varios factores, entre ellos: 1) nuestro entendimiento incompleto de los diferentes procesos (termodinámica, dinámica de los aerosoles) simulados; 2) el modelado de la misma masa de aire en promedios de 6 horas, lo cual introduce errores en la predicción de la composición de las partículas inorgánicas; 3) la incertidumbre experimental, consecuencia de la dificultad en el muestreo de compuestos inorgánicos semi-volátiles, y finalmente, 4) los métodos de muestreo en sí, que permiten la mezcla de partículas ácidas y alcalinas en el filtro.

De acuerdo a las mediciones de los componentes inorgánicos durante el estudio IMADA-AVER, se encontró presente una cantidad significativa de sodio y elementos crustales en la fracción  $PM_{2.5}$ . Sin embargo, dado que estos elementos se encuentran presentes, por lo general, en partículas con diámetros mayores a  $1 \mu m$ , dos formas de disminuir las dificultades en el modelado de la fracción  $PM_{2.5}$  serían mediante: 1) la obtención de mediciones de la distribución de tamaño y composición de las partículas, y 2) el modelado de la fracción  $PM_{2.5}$  considerando esta distribución de tamaño y composición. Como consecuencia de este análisis, y con el objetivo de mejorar nuestra comprensión sobre el comportamiento dinámico de los aerosoles, se sugiere realizar las mediciones

de las especies inorgánicas semi-volátiles en períodos de muestreo más cortos (por ejemplo 3-4 horas), específicamente cuando se presenten variaciones significativas de temperatura y humedad relativa. Desde una perspectiva del modelado, los resultados de nuestro análisis sugieren que el enfoque dinámico es el más preciso cuando se predice la composición de los aerosoles inorgánicos. Sin embargo, el tiempo de cómputo asociado a esta metodología la hace poco viable para modelar la composición de los aerosoles en períodos de tiempo largos (días). En estos casos, una de las alternativas para el modelado de componentes inorgánicos es la metodología híbrida desarrollada por Capaldo *et al.* (2000), en la cual se modela las concentraciones de  $PM_{10}$  utilizando el enfoque de equilibrio termodinámico (con la consideración de que todas las partículas modeladas tienen la misma composición química), y donde las partículas mayores a  $1 \mu m$  son modeladas dinámicamente. Otra alternativa en el modelado de estas especies es la de aplicar a diversos grupos de partícula el enfoque de equilibrio termodinámico, es decir, considerar las diferencias en la composición química de las partículas modeladas. Esta alternativa en el modelado de aerosoles inorgánicos se explorará en el Capítulo 5 de esta Tesis, específicamente, mediante el desarrollo de un nuevo modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula (SELIQUID).

Los resultados de esta primera parte de la investigación que se refieren al análisis de la capacidad de los modelos para predecir la composición de los aerosoles inorgánicos, a la discusión de resultados y a las propuestas específicas en el modelado de aerosoles inorgánicos atmosféricos, conforman el Anexo 1 de este documento que presenta, con el permiso de Elsevier Science, el artículo titulado: "Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City" publicado en la Revista Atmospheric Environment Vol. 35 (2001), páginas 1791-1804.

## 4.2 Bibliografia

- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1998) Response of inorganic PM to precursors concentrations. *Environmental Science and Technology* **32**, 2706-2714
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999) An analysis of four models predicting the partitioning of semi-volatile inorganic aerosol components. *Aerosol Science and Technology* **31**, 129-153.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (2000) The effect of metastable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and aerosol phases. *Atmospheric Environment* **34**, 157-168
- Capaldo, K., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (2000) A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment* **34**, 3617-3627.
- Jacobson, M.Z., Lu, R. and Turco, R.P. (1996) Development and application of a new air pollution modeling system. Part I: Gas phase simulations. *Atmospheric Environment* **30**, 1939-1963.
- Jacobson, M.Z. (1997a) Development and application of a new air pollution modeling system. Part II: Aerosol module structure and design. *Atmospheric Environment* **31**, 131-144.
- Jacobson, M.Z. (1997b) Development and application of a new air pollution modeling system. Part III: Aerosol phase simulations. *Atmospheric Environment* **31**, 587-608.
- Jacobson, M.Z. (1999) Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmospheric Environment* **33**, 3635-3649.
- Kumar, N., Lurmann, F.W., Pandis, S.N. and Ansari, A.S. (1998) Final Report: Analysis of atmospheric chemistry during 1995 integrated monitoring study. *Final Report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA* by Sonoma Technology Inc., Santa Rosa, CA. STI-997214-1791-DFR.



Lurmann, F.W., Wexler, A.S., Pandis, S.N., Musarra, S. Kumar, N. and Seinfeld, J.H. (1997) Modeling urban and regional aerosols: II. Applications to California's South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment* **17**, 2695-2715.

Meng, Z., Dabdub, D. and Seinfeld, J.H. (1998) Size-resolved and Chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research* **103**, 3419-3435.

Nenes, A., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (1998) Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models. *Atmospheric Environment* **33**, 1553-1560.

Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1988) Development and evaluation of an eulerian photochemical gas-aerosol model. *Atmospheric Environment* **22**, 1985-2001.

Watson, J.G., Chow, J.C., Lurmann, F.W., Musarra, S. (1994) Ammonia nitrate, nitric acid, and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona. *Journal of the Air & Waste Management Association* **44**, 405-412.

## Capítulo 5

### 5. ¿Se puede determinar la distribución de tamaño/composición de los aerosoles urbanos sobre la base de principios termodinámicos?

#### 5.1 Resumen

En este capítulo se presenta la formulación de un nuevo modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula (SELIQUID). Además, se evalúa la capacidad de este modelo para predecir la distribución de tamaño/composición de los aerosoles inorgánicos en un ambiente urbano. En la primera parte de esta investigación (Capítulo 4) se analizaron dos métodos para la predicción de la partición de las especies inorgánicas semi-volátiles entre las fases gas y particulada, a condiciones ambientales de la Ciudad de México. Los resultados de la investigación indicaron que el método dinámico, en el cual se calcula la transferencia de masa dinámicamente para cada sección de tamaño del aerosol, es la mejor metodología para reproducir la composición de los aerosoles. La única restricción en la aplicación de esta metodología es el significativo tiempo de cómputo, lo cual limita enormemente su uso en modelos de transporte químico atmosférico. El segundo método analizado en el Capítulo anterior considera que las dos fases, gas y aerosol, se encuentran en equilibrio termodinámico. Las mayores ventajas de este método son los bajos tiempos de cómputo, y la simplicidad y estabilidad del método en sí. El enfoque de este método, implícito en la formulación de la mayoría de los modelos de equilibrio (como los utilizados en el análisis anterior), no considera, sin embargo, diferencias en la composición química en partículas de diferente tamaño. Es

decir, se considera que todas las partículas modeladas (por ejemplo,  $PM_{2.5}$  o  $PM_{10}$ ) tienen la misma composición química. Como se precisa en el Anexo 1, esta consideración introduce errores en la predicción de la composición de las especies inorgánicas semi-volátiles. Una forma de minimizar estos errores es la inclusión de múltiples grupos de partículas en la formulación de los modelos de equilibrio. Tomando en cuenta los resultados de nuestro análisis anterior (Capítulo 4) que nos indican diferencias significativas en la composición química de las partículas modeladas ( $PM_{2.5}$ ), una alternativa viable en el modelado de estas especies sería el considerar diversos grupos de partículas. Esta consideración fue propuesta inicialmente por Pilinis and Seinfeld (1987) en la formulación de su modelo SEQUILIB (versión con inclusión de tamaño de partícula). Wexler and Seinfeld (1990), sin embargo, reconocieron 2 desventajas en la aplicación del enfoque de equilibrio termodinámico a diversos tamaños de partícula: la primera, que este enfoque tiene problemas en la predicción de partículas sólidas (no se obtiene una solución única), y segundo, la invalidez del enfoque para partículas grandes. Existen, sin embargo, resultados contradictorios en cuanto a la validez del enfoque de equilibrio termodinámico aplicado a partículas grandes. Por una parte, algunos estudios sugieren que el enfoque no es aplicable (en general) a partículas grandes, debido a que sus escalas de tiempo para llegar al equilibrio son relativamente grandes (Meng and Seinfeld, 1996; Dassios and Pandis, 1999; Cruz *et al.*, 1999), mientras que otros estudios demuestran la validez de este enfoque para partículas grandes (Jacobson, 1999). Precisamente, los avances más recientes sobre el enfoque de equilibrio aplicado a diversos tamaños de partícula son los de Jacobson (1999) con el desarrollo de su modelo EQUISOLVII. Pese a la excelente concordancia entre las predicciones de EQUISOLVII y mediciones ambientales en el Sur de California, los modelos de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula hasta ese momento desarrollados

(SEQUILIB, EQUISOLVII) seguían teniendo la misma limitación en cuanto al modelado de partículas sólidas. En los casos donde el valor de la humedad relativa es menor al valor de la humedad relativa de deliquesencia (HRD) de la mezcla multicomponente, el producto de la presión parcial para la formación de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $p_{\text{NH}_3}p_{\text{HNO}_3}$ , es el mismo para todos los diferentes tamaños de partícula y, por consiguiente, no existe una solución única (sino infinitas soluciones) para la distribución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en todas las secciones de tamaño de partícula.

La contribución más importante de esta investigación fue el desarrollo de un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula (SELIQUID). SELIQUID se basa en SEQUILIB (versión con inclusión de tamaño de partícula) de Pilinis and Seinfeld (1987) pero mejora este modelo con las siguientes aportaciones específicas: 1) resuelve el problema de encontrarse con soluciones infinitas al considerar que todas las partículas modeladas son soluciones líquidas metaestables (a valores de humedad relativa menores a la humedad relativa de deliquesencia de la solución multicomponente); 2) considera el tratamiento de especies crustales (como concentraciones equivalentes de sodio) y la formación de  $\text{CaSO}_4$ ; 3) incorpora una mejor metodología para el cálculo de coeficientes de actividad binaria, y finalmente, 4) incorpora datos más recientes para el cálculo de variables termodinámicas.

Uno de los objetivos en el desarrollo de SELIQUID fue el de dar respuesta a una de las preguntas más interesantes relacionadas con la distribución de tamaño/composición de los aerosoles: Es el enfoque de equilibrio termodinámico una metodología adecuada para la determinación de la distribución de tamaño/composición de los aerosoles urbanos?.

Con la aplicación de SELIQUID a mediciones ambientales tomadas durante el Estudio de Calidad del Aire del Sur de California (SCAQS, por sus siglas en inglés) se pudo investigar si la

distribución de tamaño/composición de los aerosoles urbanos podía ser determinada con base a principios termodinámicos. Los resultados de este análisis indican que el modelo predice adecuadamente la distribución de tamaño del nitrato y amonio en el rango submicrónico cuando la humedad relativa es mayor a 60%. En casos donde la humedad relativa es menor a 60% la suposición investigada aquí, es decir, en la que todas las partículas permanecen como soluciones líquidas metaestables, introduce errores inaceptables, al menos en los casos estudiados. En estos casos, un modelo de equilibrio que considera la misma composición química para todas las partículas modeladas pudiera ser de mayor utilidad que un modelo con inclusión de tamaño de partícula que considera aerosoles metaestables. Por otro lado, se encontró que la suposición de equilibrio, en general, introduce errores en el modelado de partículas grandes (partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$ ). Estos errores se incrementan al aumentar el tamaño de partícula y a bajas y altas concentraciones de nitrato y elementos crustales, respectivamente.

Con respecto a los elementos crustales, los resultados de esta investigación indican que la incorporación de estas especies es importante en la predicción de la distribución de tamaño/composición de los aerosoles. Más aún, para una predicción adecuada de esta distribución es esencial una información completa de la distribución/composición de estas especies en todas las secciones de tamaño de partícula. El tratamiento de estas especies como concentraciones equivalentes de sodio en un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula puede introducir errores prediciendo la composición de los aerosoles cuando la concentración de estas especies es alta.

Las herramientas de modelado desarrolladas en esta investigación (SELIQUID) contribuyen finalmente a mejorar nuestra comprensión en cuanto a la aplicación/validez de distintas

metodologías en la predicción de la distribución de tamaño/composición de los aerosoles urbanos. Estas herramientas pueden ser aplicadas, tanto a condiciones ambientales de la Ciudad de México, como a otras áreas urbanas contaminadas. La formulación del modelo SELIQUID, la comparación de las predicciones de este modelo con mediciones ambientales en el Sur de California, y el análisis y discusión de estos resultados conforman el Anexo 2 de este documento que presenta el segundo artículo de esta investigación doctoral titulado: “Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium?”, enviado a la Revista *Atmospheric Environment* para su publicación.

## 5.2 Bibliografia

Cruz, C. N., Dassios, K. G., and Pandis, S. N. (2000) The effect of dioctyl phthalate films on the ammonium nitrate evaporation rate. *Atmospheric Environment* **34**, 3897-3905.

Dassios, K.G. and Pandis, S.N. (1999) The mass accommodation coefficient of ammonium nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **33**, 2993-3003.

Jacobson, M.Z. (1999) Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmospheric Environment* **33**, 3635-3649.

Meng, Z.Y. and Seinfeld, J.H. (1996) Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmospheric Environment* **30**, 2889-2900

Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1987) Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453-2466.

Wexler, A.S. and Seinfeld, J.H. (1990) The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment* **24A**, 1231-1246.

## Capítulo 6

### 6. Conclusiones y Recomendaciones

#### 6.1 Conclusiones

Los modelos matemáticos que predicen la composición de los compuestos inorgánicos semi-volátiles son esenciales para mejorar el desempeño de modelos de calidad del aire. En las últimas dos décadas, el desarrollo de modelos de equilibrio de aerosoles ha sido extenso. La evaluación de la capacidad de estos modelos prediciendo mediciones ambientales ha sido común para diversas áreas urbanas de los Estados Unidos (particularmente áreas urbanas en California con problemas por contaminación atmosférica). El desarrollo de esta herramienta ha sido de gran ayuda en la determinación de estrategias de control de emisiones y en el proceso de implantación de normatividad relativa a este contaminante (por ejemplo, las regulaciones actuales para  $PM_{2.5}$  o  $PM_{10}$  en ese país). Nuestro objetivo en este trabajo fue desarrollar un modelo (SELIQUID) con particular énfasis para condiciones ambientales de la Ciudad de México. Un objetivo adicional es que este modelo sea una herramienta útil cuando se implanten o revisen regulaciones de la fracción fina de la materia particulada en esta área urbana.

En este trabajo se analizó primeramente la capacidad de algunos modelos de equilibrio (SEQUILIB, SCAPE2, ISORROPIA y GFEMN) para reproducir las mediciones ambientales de nitrato y amonio de la Ciudad de México. Los resultados del análisis indican que no existen diferencias significativas entre las predicciones de los cuatro modelos, sin embargo, los modelos tienen algunas dificultades para predecir las mediciones experimentales realizadas en períodos de



muestreo de 6 horas. Estas predicciones de nitrato  $PM_{2.5}$  se encuentran dentro de un 30-50%, en promedio, de error, exceptuando los casos caracterizados por altas y bajas temperaturas y humedades relativas, respectivamente. El uso de un modelo dinámico en lugar del de equilibrio mejoró significativamente la concordancia entre predicciones y observaciones de nitrato  $PM_{2.5}$ . Sin embargo, aunque el modelo dinámico es considerado el más preciso en cuanto a la predicción de la composición de los aerosoles, es también el que más tiempo de cómputo requiere, y es precisamente esta característica lo que generalmente limita su uso en modelos de transporte químico atmosférico. Un resultado significativo de esta investigación se refiere al importante papel que desempeñan los elementos crustales en la partición del nitrato total. Estas especies pueden ser modeladas como concentraciones equivalentes de sodio en modelos que no las incluyen explícitamente. De acuerdo con las mediciones ambientales tomadas durante el estudio IMADA-AVER, una cantidad significativa de sodio y elementos crustales están presentes en la fracción  $PM_{2.5}$ , específicamente en la fracción donde las partículas tienen diámetros mayores a  $1 \mu m$ . Debido a esto, durante los cálculos de partición (entre las fases gas y particulada), se pueden introducir errores al tratar a la población total de partículas ( $PM_{2.5}$ ) sin considerar ninguna división de tamaño de las mismas, es decir, considerando que todas las partículas modeladas tienen una misma composición química.

El análisis comparativo de las predicciones de los modelos de equilibrio con mediciones del estudio IMADA-AVER permitió identificar posibles mejoras en la formulación de los modelos. En consecuencia con los resultados obtenidos se desarrolló un nuevo modelo de equilibrio que considera las diferencias en la composición química de las partículas modeladas mediante la inclusión de diversos tamaños de partícula. Este modelo (SELIQUID) se basa en la formulación de SEQUILIB y sus mejoras con respecto a este último son: 1) resolver las dificultades de los modelos

de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula en el modelado de partículas sólidas; 2) considerar el tratamiento implícito de especies crustales y la formación de  $\text{CaSO}_4$ ; 3) considerar una metodología más eficiente para el cálculo de coeficientes de actividad binaria y 4) incorporar datos más recientes para el cálculo de variables termodinámicas.

En esta investigación se ha demostrado que un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula (como SELIQUID), que considera soluciones supersaturadas por debajo de la HRD, es capaz de predecir la partición de componentes inorgánicos entre los precursores en fase gas y las múltiples secciones de tamaño de partícula (“bins”) en todo el rango de humedad relativa sin encontrarse con el problema de obtener una solución infinita.

Analizando la capacidad de SELIQUID para reproducir las mediciones ambientales de nitrato y amonio tomadas en el Sur de California durante el estudio SCAQS, se encontró que la distribución de tamaño/composición de nitrato y amonio  $\text{PM}_{10}$  puede ser determinada aplicando este modelo cuando la humedad relativa es mayor a 60%. Para casos donde la humedad relativa es menor al 60% un modelo de equilibrio que considera la misma composición química para toda la población de partículas puede ser de mayor utilidad que un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula que considera equilibrio metaestable en el caso de partículas sólidas. El enfoque de equilibrio termodinámico, en general, introduce errores en el modelado de partículas grandes (partículas mayores a  $2 \mu\text{m}$ ). Estos errores se incrementan al aumentar el tamaño de partícula, y en casos de bajas y altas concentraciones de nitrato y elementos crustales, respectivamente. En concordancia con resultados previos, se encontró que la incorporación de especies crustales es importante al predecir la partición de compuestos inorgánicos en una distribución de tamaño/composición de partículas. Sin embargo, el tratamiento de estas especies como

concentraciones de sodio equivalente en un modelo de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula puede introducir errores adicionales cuando las concentraciones de estas especies son relativamente altas.

Finalmente, las herramientas de modelado desarrolladas en esta investigación (SELIQUID) contribuyen a mejorar nuestra comprensión en cuanto a la aplicación/validez de distintas metodologías en la predicción de la distribución de tamaño/composición de los aerosoles urbanos. Estos avances permiten proponer estrategias tanto en el modelado, como en las mediciones ambientales de las partículas atmosféricas. Esta información será de utilidad cuando futuras regulaciones de materia particulada sean implantadas (por ejemplo, en la Ciudad de México) y/o revisadas.

## **6.2 Recomendaciones**

Actualmente, dos enfoques (termodinámico, dinámico) han sido utilizados principalmente para predecir la partición de las especies inorgánicas semi-volátiles entre las fases gas y particulada. En este trabajo hemos analizado y discutido las conveniencias e inconveniencias de utilizar cada uno de estos métodos. Si la demanda en cuanto a tiempo de cómputo no es una limitación, el método dinámico es preferible dado que es considerado el más exacto. Sin embargo, dado que la demanda en tiempo de cómputo es una consideración importante en los modelos de transporte químico atmosférico, para estos casos se recomiendan otras alternativas de modelado. Los resultados de la formulación de un nuevo modelo con inclusión de tamaño de partícula indican que la distribución de tamaño/composición de partículas de nitrato y amonio en el rango sub-micrónico puede ser determinada por equilibrio termodinámico cuando la humedad relativa es mayor a 60%.

Para casos donde la humedad relativa sea menor a 60% la hipótesis investigada aquí, (equilibrio metaestable) introduce errores inadmisibles en las predicciones. En estos casos, un modelo de equilibrio que considera que todas las partículas tienen la misma composición química puede ser de mayor utilidad que un modelo con inclusión de tamaño de partícula que considera equilibrio metaestable para partículas sólidas. Para partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$ , la suposición de equilibrio, en general, introduce errores que aumentan con el tamaño de partícula. El modelado dinámico de estas partículas grandes debería, en general, mejorar las predicciones de los modelos atmosféricos.

Con respecto al papel de las especies crustales, los resultados de esta investigación indican que su inclusión es importante en el modelado de la distribución de tamaño/composición de las partículas inorgánicas grandes cuando la concentración de estas especies es alta. Sin embargo, en estas condiciones, el efecto de estas especies es complejo y, por consiguiente, con el fin de obtener un mejor desempeño en los modelos con inclusión de tamaño de partícula, el modelado de estas especies debería ser formulado en forma explícita (en lugar de implícitamente, como concentraciones equivalentes de sodio). Con base en los resultados de esta investigación se recomienda realizar mediciones de la distribución de composición-tamaño de los aerosoles. Esta información podría proveer datos de entrada de gran valor y ayudaría en la evaluación de modelos de equilibrio con inclusión de tamaño de partícula. Más aún, con el fin de mejorar nuestra comprensión sobre la dinámica de los aerosoles, sería recomendable realizar mediciones ambientales considerando escalas de tiempo más cortas (3-4 horas), específicamente, a condiciones ambientales de altas temperaturas y bajas humedades relativas. Una sugerencia importante en áreas como la Ciudad de México es el monitoreo de la fracción fina de materia particulada a lo largo del Valle. La disponibilidad de mediciones ambientales de esta fracción fina de la materia particulada

sería de gran utilidad en el análisis, evaluación y desarrollo de modelos de aerosoles. Asimismo, esta información sería muy provechosa en el establecimiento de estándares adecuados para esta fracción de materia particulada.

Finalmente, nuestras expectativas al incluir los diferentes resultados de esta investigación (1. Incorporación de especies crustales en la formulación de los modelos; 2. Aplicación de diferentes metodologías (termodinámica, dinámica) para el modelado de partículas finas y grandes; 3. Importancia de obtener mediciones completas de la distribución de tamaño/composición de los compuestos inorgánicos; 4. Evaluación de escalas de tiempo más cortas para la medición de compuestos inorgánicos semi-volátiles), en modelos de aerosoles que se incorporen a modelos de transporte químico, es la de obtener un mejor desempeño en la capacidad de reproducción de las mediciones ambientales. Un análisis detallado de las capacidades de los modelos para reproducir las mediciones ambientales es particularmente necesario para áreas urbanas tales como la Ciudad de México, donde regulaciones para la fracción fina de la materia particulada son una necesidad actual.

## Apéndice A

### EL EFECTO KELVIN

Hasta este momento, se ha supuesto que el aerosol en solución acuosa tenga una superficie plana. Sin embargo, las partículas atmosféricas y gotas son caracterizadas por la curvatura de su superficie. Por consiguiente, vale la pena presentar una discusión más detallada relativa al efecto de la curvatura en la presión de vapor de una especie A sobre la superficie de la partícula.

De acuerdo con Seinfeld and Pandis (1998), consideremos el cambio de la energía libre de Gibbs durante la formación de una gota de una especie pura A de radio  $R_p$  conteniendo  $n$  moléculas de la substancia:

$$\Delta G = G_{\text{gota}} - G_{\text{vapor puro}} \quad (1)$$

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

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

donde  $4\pi R_p^2 \sigma$  es la energía libre asociada con una interfase con radio de curvatura  $R_p$  y tensión superficial  $\sigma$ . La ecuación (2) puede ser re-escrita como

$$\Delta G = n(g_l - g_v) + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (3)$$

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

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

donde  $v_l$  es el volumen ocupado por una molécula en la fase líquida. Combinando las ecuaciones (3) y (4) se obtiene

$$\Delta G = \frac{4\pi R_p^3}{3v_l} (g_l - g_v) + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (5)$$

Para evaluar la diferencia en la energía libre de Gibbs por molécula de los estados líquido y vapor,  $g_l - g_v$ , se puede aplicar la Ecuación 8 (de la Sección 2.3.1). Suponiendo temperatura constante y, debido a que  $dn_i=0$ ,  $dg=v dp$  o  $dg=(v_l-v_v)dp$ . Dado que  $v_v \gg v_l$  para todas las condiciones de interés para nosotros, se puede despreciar  $v_l$  con relación a  $v_v$  en la Ecuación 8 (de la Sección 2.3.1), con lo que se obtiene  $dg=-v_v dp$ . Se supone a la fase vapor como ideal, por consiguiente,  $v_v=kT/p$ . Entonces, integrando,

$$g_l - g_v = -kT \int_{p_A}^{p_A^\circ} \frac{dp}{p} \quad (6)$$

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

$$g_l - g_v = -kT \ln \frac{p_A}{p_A^\circ} \quad (7)$$

Definiendo la razón  $p_A/p_A^\circ$  como el cociente de saturación  $S$  y substituyendo (7) en (5) se puede obtener la siguiente expresión para el cambio de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi R_p^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi R_p^2 \sigma \quad (8)$$

Se puede ver que si  $S < 1$ , ambos términos en (8) son positivos y  $\Delta G$  aumenta con  $R_p$ . Por el contrario, si  $S > 1$ ,  $\Delta G$  contiene ambas contribuciones positivas y negativas. A pequeños valores de  $R_p$  la tensión superficial domina y el comportamiento de  $\Delta G$  es similar al caso en que  $S < 1$ . A

medida que  $R_p$  aumenta, el primer término del lado derecho de la ecuación (8) llega a ser cada vez más importante, de forma tal que  $\Delta G$  alcanza un valor máximo y entonces decrece. El radio correspondiente al máximo se puede calcular haciendo  $\partial \Delta G / \partial R_p = 0$  en la ecuación (8) para obtener

$$R_p^m = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S} \quad (9)$$

donde  $R_p^m$  es el radio de equilibrio de una gota con una sustancia pura al máximo valor de  $\Delta G$ . La ecuación (9) puede ser re-escrita, si se toma en cuenta la definición de radio de saturación, como

$$p_A = p_A^* \exp\left(\frac{2\sigma v_l}{kTR_p}\right) \quad (10)$$

La ecuación (10) es referida frecuentemente como *la ecuación de Kelvin*. La ecuación de Kelvin también puede ser expresada en términos de unidades molares como

$$p_A = p_A^* \exp\left(\frac{2\sigma M}{RT\rho_l R_p}\right) \quad (11)$$

donde  $M$  es el peso molecular de la sustancia, y  $\rho_l$  es la densidad en fase líquida.

La ecuación de Kelvin expresa que la presión de vapor sobre una interfase curva siempre excede aquella de la misma sustancia sobre una superficie plana. La presión de vapor de un líquido es determinada por la energía necesaria para separar una molécula de las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas vecinas, y traerla hacia la fase gas. Cuando una interfase curva existe, como en una gota pequeña, existen pocas moléculas inmediatamente adyacentes a una molécula en la superficie, que cuando la superficie es plana. Consecuentemente, es más fácil para las moléculas en la superficie de una gota pequeña escapar a la fase vapor y, por consiguiente, la presión de vapor sobre una interfase curva es siempre mayor a aquella sobre una superficie plana. Seinfeld and



Pandis (1998) han argumentado que el efecto Kelvin empieza a ser importante para partículas con diámetros menores a 200 nm.

## **Bibliografía**

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air pollution to Climate Change. Ed. Wiley, New York.

## Anexo 1

### Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER Study in Mexico City<sup>£</sup>

Mireya Moya<sup>a</sup>, Asif S. Ansari<sup>b</sup>, Spyros N. Pandis<sup>bc</sup>

<sup>a</sup>*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, México, D.F. 04310, México*

<sup>b</sup>*Departments of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA*

<sup>c</sup>*Engineering and Public Policy, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA*

Received 15 November 1999; accepted 18 May 2000

#### Abstract

The partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases is studied combining available equilibrium models and measurements taken in Mexico City during the 1997 IMADA-AVER field campaign. Based on this analysis, there are no significant differences in model predictions, but some discrepancies exist between predictions and observations. The inclusion of crustal elements in the modeling framework improves agreement of model predictions for particulate nitrate against measurements by approximately 5%. Although some equilibrium aerosol models do not explicitly treat crustal elements, these species can be treated as equivalent concentrations of sodium. Atmospheric equilibrium models predict daily average PM<sub>2.5</sub> nitrate concentrations within 20% of the IMADA-AVER measurements at the MER site. Six-hour average PM<sub>2.5</sub> nitrate concentrations are predicted within 30-50% on average except for the afternoon sampling periods (12:00–18:00 hours). Investigating the possible sources of these discrepancies, it appears that a dynamic instead of an equilibrium approach is more suitable in reproducing aerosol behavior during these afternoon periods. By applying the Multicomponent Aerosol Dynamic Model (MADM), model performance in predicting concentrations of particulate nitrate significantly improves during the afternoon periods.

<sup>£</sup> as published under the same title. *Atmospheric Environment* 35 (2001), 1791-1804. With the permission of Elsevier Science Ltd.

## 1. Introduction

Several atmospheric models have been developed based on thermodynamic equilibrium principles to predict inorganic atmospheric aerosol behavior. These include: EQUIL (Bassett and Seinfeld, 1983), MARS (Saxena *et al.*, 1986), SEQUILIB (Pilinis and Seinfeld, 1987), AIM (Wexler and Seinfeld, 1991), SCAPE (Kim *et al.*, 1993a, 1993b), SCAPE2 (Kim and Seinfeld, 1995; Meng *et al.*, 1995), EQUISOLV (Jacobson *et al.*, 1996a), AIM2 (Clegg *et al.*, 1998), ISORROPIA (Nenes *et al.*, 1998a), GFEMN (Ansari and Pandis, 1999a) and EQUISOLV II (Jacobson, 1999). These models have been used in determining emissions control strategies (Watson *et al.*, 1994; Kumar *et al.*, 1998), in analyzing ambient measurements (Ansari and Pandis, 1999b and 2000) and directly in large scale chemical transport models (Pilinis and Seinfeld, 1988; Lurmann *et al.*, 1997; Jacobson *et al.*, 1996b; Jacobson 1997a, 1997b, 1999; Meng *et al.*, 1998; Nenes *et al.*, 1998b).

Several studies have been performed comparing field measurements of inorganic gaseous species and their particulate forms vs. theory (Tanner, 1982; Hildemann *et al.*, 1984). Tanner (1982), compared theoretical equilibrium calculations versus observed partial pressure products of nitric acid and ammonia under conditions present on Long Island, New York and reported a general agreement although some differences were found. Hildemann *et al.*, (1984) performed a similar comparison between equilibrium-based calculations and observed partial pressure products of nitric acid and ammonia and their particulate forms at different locations in Southern California. At inland sites like Anaheim and Rubidoux, an overall agreement was reported although some discrepancies were found at Long Beach. Although comparison of calculated and observed partial pressure products of  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$  can provide an alternative way of testing an atmospheric equilibrium

model, interpretations of these comparisons are often difficult especially in evaluating the ability of these models to reproduce particulate nitrate concentrations. Recently, an analysis of model performance against measurements has been performed by Kumar *et al.* (1998), Ansari and Pandis (1999b) and by Zhang *et al.* (1999). Kumar *et al.* (1998) compared the performance of several equilibrium models against measurements taken during the 1995 Integrated Monitoring Study (Chow *et al.*, 1997). In these cases, the mean predictions of PM<sub>10</sub> nitrate and ammonium agreed within 20%-30% of the corresponding measurements. Ansari and Pandis (1999b) compared the performance of SEQUILIB, SCAPE2, ISORROPIA and GFEMN and found a general agreement in predictions for particulate nitrate and total inorganic particulate matter (PM) over a broad range of temperature, relative humidity (RH) and composition. However, they found significant differences in predictions for particulate water and H<sup>+</sup> concentrations. Against measurements from the Southern California Air Quality Study (SCAQS, Lawson, 1990), all models qualitatively reproduced but generally underpredicted PM<sub>2.5</sub> nitrate concentrations (mean normalized biases less than -30%). Zhang *et al.* (1999) compared the performance of SCAPE2, AIM2 and EQUISOLV II and found similar results in model predictions for total PM over a broad range of RH and composition although some differences over specific concentration and RH regimes were reported.

In the present study, four of the available equilibrium aerosol models (SEQUILIB, SCAPE2, GFEMN and ISORROPIA) are used as tools for studying PM<sub>2.5</sub> behavior in Mexico City. Specifically, the partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases is investigated based on ambient measurements collected at several locations in Mexico City as part of the 1997 Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico-Aerosol and Visibility Evaluation Research (IMADA-AVER) study. The equilibrium aerosol models are used for

predicting aerosol behavior in Mexico City. Based on model performance, the resulting discrepancies are examined and modifications in modeling approaches and/or assumptions are proposed.

## 2. IMADA-AVER Study

During the IMADA-AVER study, an intensive field campaign was carried out in Mexico City from February 23 through March 22, 1997 where extensive meteorological, air quality, and visibility measurements were taken for several sites throughout the metropolitan area of Mexico City. One of the purposes of IMADA-AVER is the use of the resulting database in testing, evaluating, and improving existing air quality models. A more detailed description of the IMADA-AVER field study is given by Edgerton *et al.* (1999).

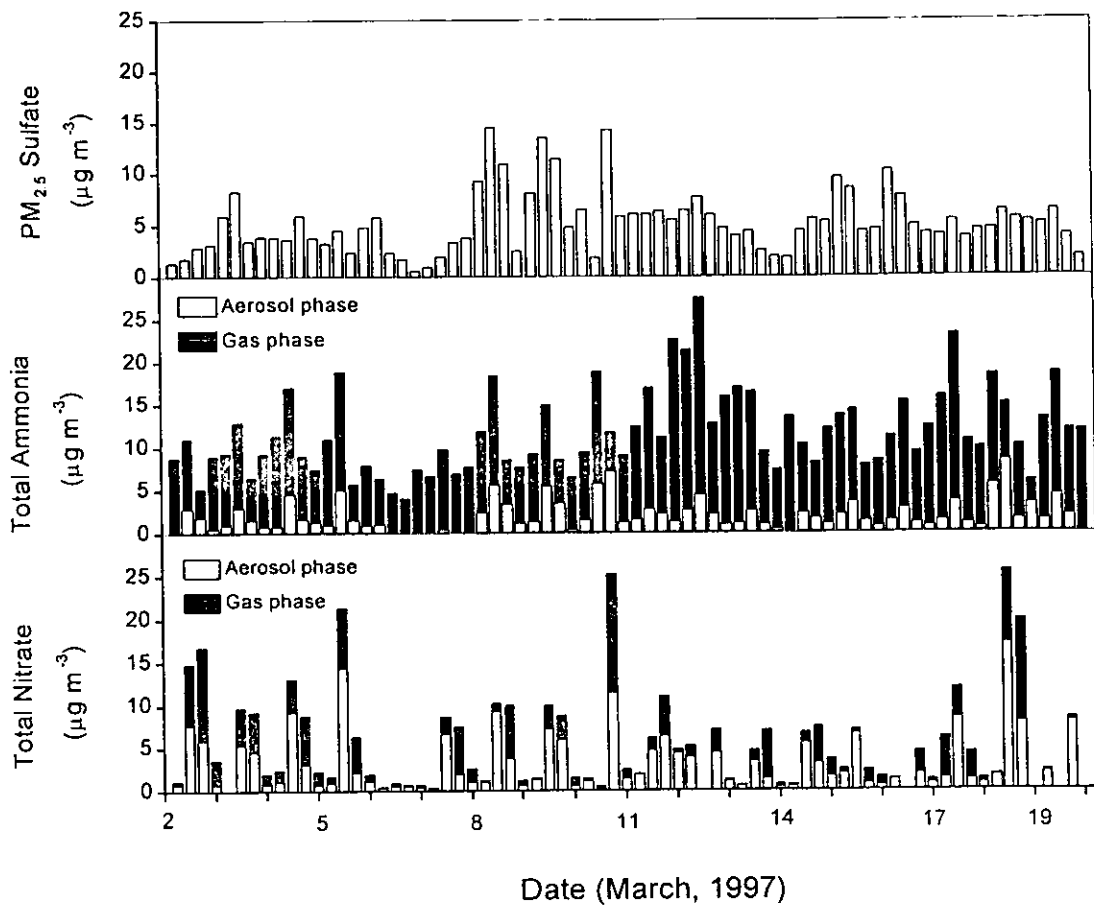
Ambient  $PM_{2.5}$  (particles with  $d_p < 2.5 \mu m$ ) and  $PM_{10}$  (particles with  $d_p < 10 \mu m$ ) concentrations were measured over six hour periods at the Merced (MER), Cerro de la Estrella (CES) and Xalostoc (XAL) sites and over 24 hour intervals at the Tlalnepantla (TLA), Nezahuatcoyotl (NET) and Pedregal (PED) sites. Inorganic particulate species measured include nitrate, sulfate, chloride, ammonium, sodium, and potassium. Calcium and magnesium measurements are also available from elemental analysis. Gas phase concentrations of nitric acid and ammonia were measured only at the MER site (located in downtown Mexico City). Hourly measurements of temperature and RH were obtained at the six sites from the Red Automática de Monitoreo Atmosférico (Atmospheric Monitoring Automated Network).

Since total (gas + particulate phase) nitrate and ammonium concentrations were collected only at the MER site, the gas and particulate phase concentrations measured specifically at this site will be

analyzed. Figure 1 shows the diurnal behavior and Table 1 shows the average and maximum values of six-hour average  $PM_{2.5}$  measurements (Edgerton *et al.*, 1999) and gas and particulate phase mass fractions (where applicable) for total nitrate (gas + particulate phase), total ammonia (gas + particulate phase), sulfate, and crustal species. There is enough available ammonia to fully neutralize the available sulfate and total nitrate to form  $(NH_4)_2SO_4$  and  $NH_4NO_3$ . Nitrate occurred primarily in the gas phase during the afternoon sampling periods (12:00–18:00 hours) where temperatures generally exceeded  $20^\circ C$ , and in the particulate phase during the morning sampling periods (06:00–12:00 hours). This is expected as high temperatures inhibit the thermodynamic formation of  $NH_4NO_3$  whereas lower temperatures favor its formation.  $PM_{2.5}$  nitrate remained primarily in the particulate phase (61% in average) while ammonia remained mainly in the gas phase (84% in average) over the measurement period of study (Table 1). Although not shown, 72% of  $PM_{10}$  nitrate resided in  $PM_{2.5}$ ; hence 28% of  $PM_{10}$  nitrate was in the coarse mode.

### 3. Equilibrium Models

Given total (gas + particulate phase) concentrations of  $HNO_3$ ,  $NH_3$ ,  $H_2SO_4$  and  $HCl$ , and temperature and RH as inputs, SEQUILIB, SCAPE2, ISORROPIA and GFEMN can be used to predict the partitioning of these inorganic species between the gas and particulate phases and within the particulate phase, between the aqueous and solid phases based on thermodynamic equilibrium. SCAPE2 also allows the inclusion of crustal species ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , and  $Mg^{2+}$ ) into its modeling framework. SEQUILIB, SCAPE2 and ISORROPIA treat the equilibrium problem by solving a set of nonlinear algebraic equations (reaction equations) simultaneously with electroneutrality and mass conservation equations using Newton - Raphson and bisectional methods. As computational



**Figure 1** Total sulfate, ammonia, and nitrate profile at the MER site over the period March 2-19, 1997



**Table 1 Measured PM<sub>2.5</sub> concentrations for inorganic species at the MER site, March 2-19, 1997**

Species	Mean observed ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Maximum value ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Gas phase (average value, %)	Particulate phase (average value, %)
Total Nitrate	5.9	25.6	39	61
Total Ammonium	12.3	28.9	84	16
Sulfate	5.3	14.6	0	100
Sodium <sup>a</sup>	0.2	2.3	0	100
Calcium <sup>b</sup>	0.6	2.2	0	100
Potassium <sup>a</sup>	0.2	1.1	0	100
Magnesium <sup>b</sup>	0.1	0.3	0	100

<sup>a</sup>Water-soluble concentration (obtained by atomic absorption spectrometry)

<sup>b</sup>Total elemental concentration (obtained by X-ray fluorescence)

Source: Edgerton *et al.* (1999)

efficiency is a major priority in these models, each uses a simplified approach and/or simplifying assumptions in its modeling framework (*i.e.* simpler activity coefficients, divided RH and composition domains). Conversely, GFEMN uses an updated activity coefficient parameterization (Clegg *et al.*, 1998) and a direct minimization of the Gibbs Free Energy of the system.

In calculating the deliquescence relative humidity (DRH) as a function of temperature for single salts, SCAPE2 and ISORROPIA use data from Wexler and Seinfeld (1991). ISORROPIA calculates DRH as a function of composition using phase diagrams generated by Potukuchi and Wexler (1995a, 1995b). The direct minimization used in GFEMN allows it to implicitly calculate the temperature and composition dependence on the DRH. SEQUILIB does not predict DRH as a function of temperature nor composition. It is important to note that in the analysis presented here, an updated version of SEQUILIB (v2.3) is used where  $K_{eq}(T)$  for  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (solid and aqueous) is in agreement with that in SCAPE2 and ISORROPIA.

## 4. Model Performance

The ensuing analysis focuses on the behavior of  $\text{PM}_{2.5}$  in Mexico City. Henceforth, particulate concentrations refer to  $\text{PM}_{2.5}$  concentrations. The hypothesis of this work is that thermodynamic equilibrium is an adequate approach in modeling aerosol behavior for these size ranges. Small particles have greater surface area to mass ratios and thus faster equilibrium time scales as compared to large particles (Wexler and Seinfeld, 1990)

### 4.1 Role of Crustal Elements

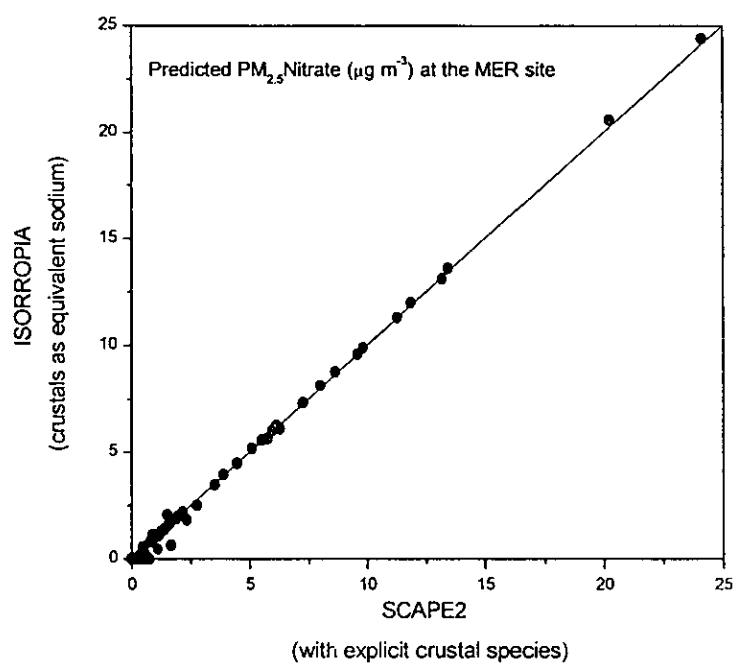
To investigate the partitioning of nitrate and ammonia between the gas and particulate

phases, the ambient six-hour averaged measurements are used to calculate the total concentrations of nitrate and ammonia. Total concentrations of nitrate included nitric acid determined by the denuder difference method (Shaw *et al.*, 1992) using cellulose filters and an aluminum oxide-coated denuder, plus PM<sub>2.5</sub> non-volatilized and volatilized nitrate determined by a quartz/cellulose filter pack. These total concentrations of nitrate and ammonia along with measurements of sulfate, chloride, sodium, RH and temperature are used as inputs for the equilibrium models. During the IMADA-AVER campaign, gas phase concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl were not measured, and we therefore assumed that the particulate measurements of sulfate and chloride are total (gas + particulate) concentrations of sulfate and chloride. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> has a very low vapor pressure (Seinfeld and Pandis, 1998) and its gas-phase concentration is considered negligible. However, as crustal elements can influence the partitioning of total nitrate (Ansari and Pandis, 1999b; Jacobson, 1999), the importance of including crustal elements in the modeling framework is first examined. Crustal elements are usually represented by Al, Si, Fe, Ca, Mg, K, and Na (Kim *et al.*, 1995). Among them, Al, Si, and Fe compounds are not considered in the modeling framework, as they are present in the form of stable oxides (e.g. SiO<sub>2</sub>) and do not participate in reactions. Conversely, Ca, Mg, K, and Na compounds generally exist as oxides and/or carbonates (e.g. CaCO<sub>3</sub>) in ambient particles and can be transformed to water-soluble species. Therefore, in the following analysis we are considering as crustal material the species Ca, Mg, K, and Na. Table 1 shows the average and maximum concentrations of crustal elements at the MER site over the measurement period. Although SCAPE2 allows the incorporation of crustal elements in its modeling framework, the others models used here (GFEMN, ISORROPIA and SEQUILIB) do not explicitly model crustal species. However, crustal elements could be modeled as equivalent concentration of sodium thus allowing their inclusion

implicitly in GFEMN, ISORROPIA and SEQUILIB. Figure 2 shows predicted particulate nitrate concentrations for SCAPE2 and ISORROPIA incorporating crustal elements in simulations. As seen, ISORROPIA with crustal element concentrations expressed as equivalent sodium performs almost as well as SCAPE2. Table 2 shows the performance of SCAPE2 and ISORROPIA in predicting particulate nitrate concentrations at the MER site. The models tend to underpredict  $PM_{2.5}$  nitrate in both cases (with and without crustal elements). However, with the inclusion of crustal elements the mean normalized error and bias both decrease. Hence, in the following analysis, crustal elements are included in model simulations and as equivalent sodium concentrations in SEQUILIB, ISORROPIA and GFEMN.

#### 4.2 *Partitioning of Nitrate and Ammonium*

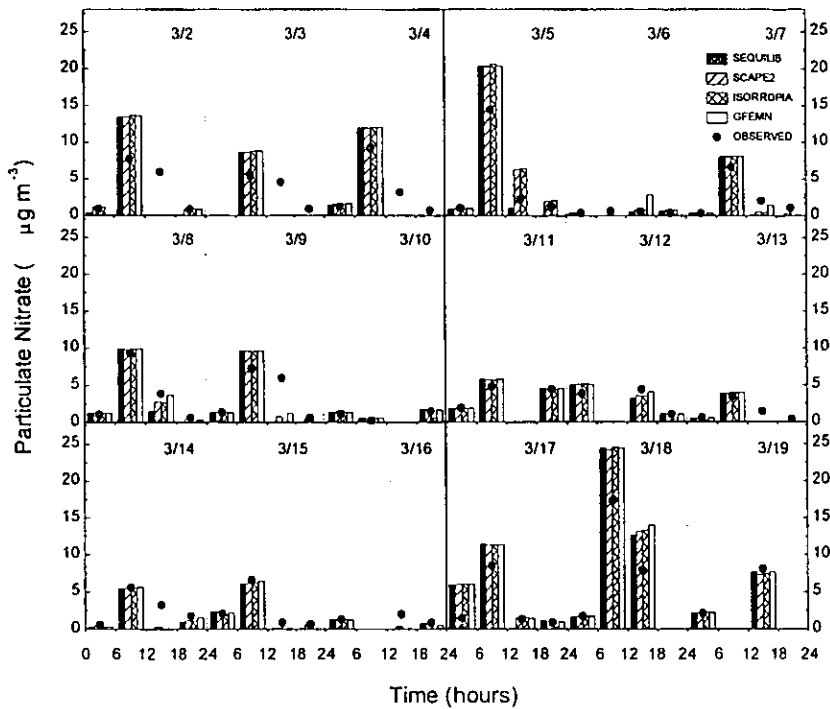
As with the previous section, total ambient measurements are used as inputs for the equilibrium models. The partitioning of total inorganic species predicted by the models is then compared to gas and particulate phase measurements taken during the IMADA-AVER study. Figures 3 and 4 show predicted particulate nitrate and ammonium concentrations versus six-hour average measurements for the MER site. In general, predictions of the four models are similar, and no significant differences are observed. This finding is in agreement with that of Ansari and Pandis (1999b) concerning model performance. However, significant discrepancies exist between predictions and observations, specifically for all of the afternoon sampling periods (12:00-18:00 hours). All four models tend to overpredict particulate nitrate concentrations during the morning sampling periods (06:00-12:00 hours) and underpredict during the afternoon sampling periods. For



**Figure 2** Model comparison of predictions of particulate nitrate. Crustal elements are included as equivalent concentrations of sodium in ISORROPIA

**Table 2 Model performance with and without crustal species for PM<sub>2.5</sub> nitrate at the MER site, March 2-19, 1997.**

<b>Model</b>	<b>Aerosol behavior</b>	<b>Mean predicted (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Mean observed (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Mean normalized bias (%)</b>	<b>Mean normalized error (%)</b>
SCAPE2	with crustals	3.44	3.21	-3	48
	without crustals	3.16		-22	55
ISORROPIA	with crustals	3.36	3.21	-14	61
	without crustals	3.08		-34	66



**Figure 3** Model performance for particulate nitrate against 6-h average IMADA-AVER measurements at the MER site over the period 2-19 March 1997

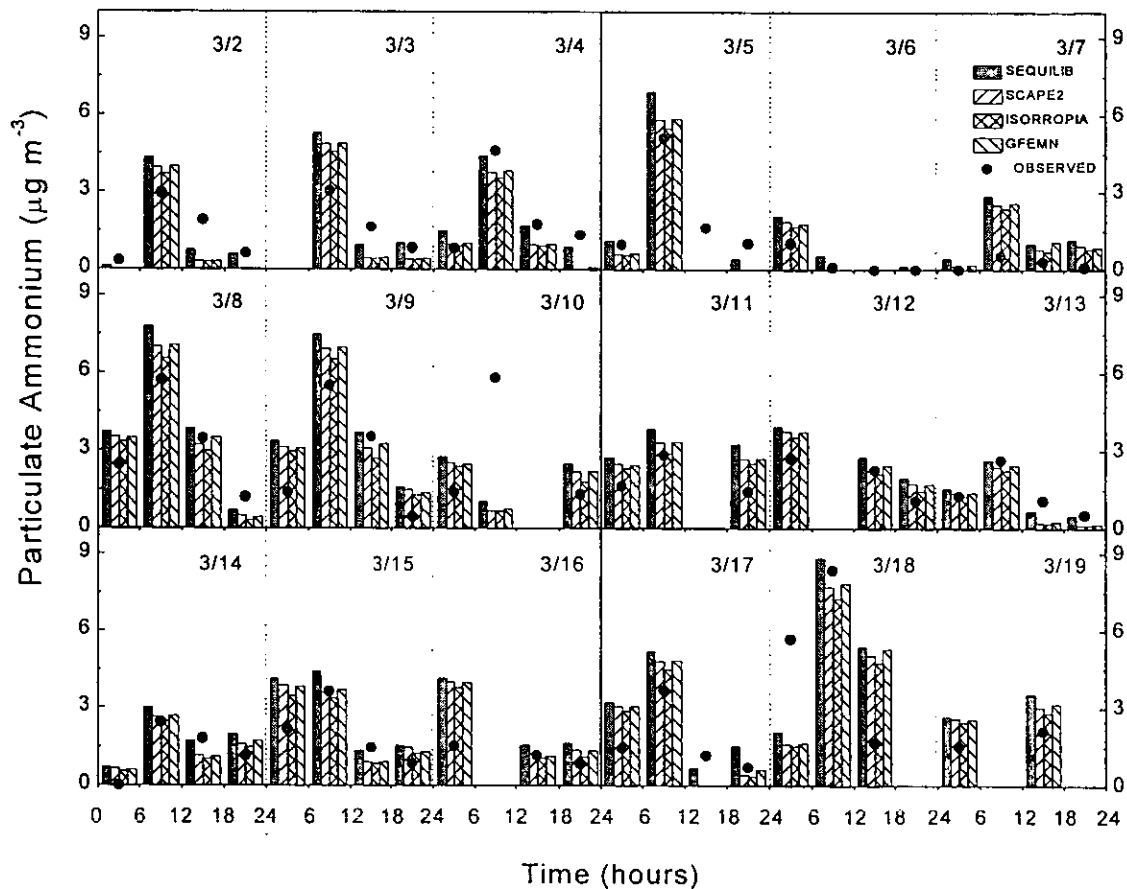


Figure 4 Model performance for particulate ammonium against 6-h average IMADA-AVER measurements at the MER site over the period 2-19 March 1997



sampling periods (06:00-12:00 hours) and underpredict during the afternoon sampling periods. For particulate ammonium (Figure 4) there are no clear trends in the errors, which are larger in magnitude compared to those observed for particulate nitrate. Table 3 shows statistics of model performance for the results shown in Figures 3 and 4. On average, all models underpredict particulate nitrate concentrations while ammonium concentrations are overpredicted for the MER site. Based on the mean normalized errors (50%-60% for nitrate and 70%-90% for ammonium) it appears that the models have difficulties in reproducing the six-hour observations at the MER site. Although not shown, the average predicted  $\text{NH}_3$  fraction in the gas (85%) and particulate phases (15%) corresponds well with the average measured  $\text{NH}_3$  fraction in these phases (84 % and 16%, respectively).

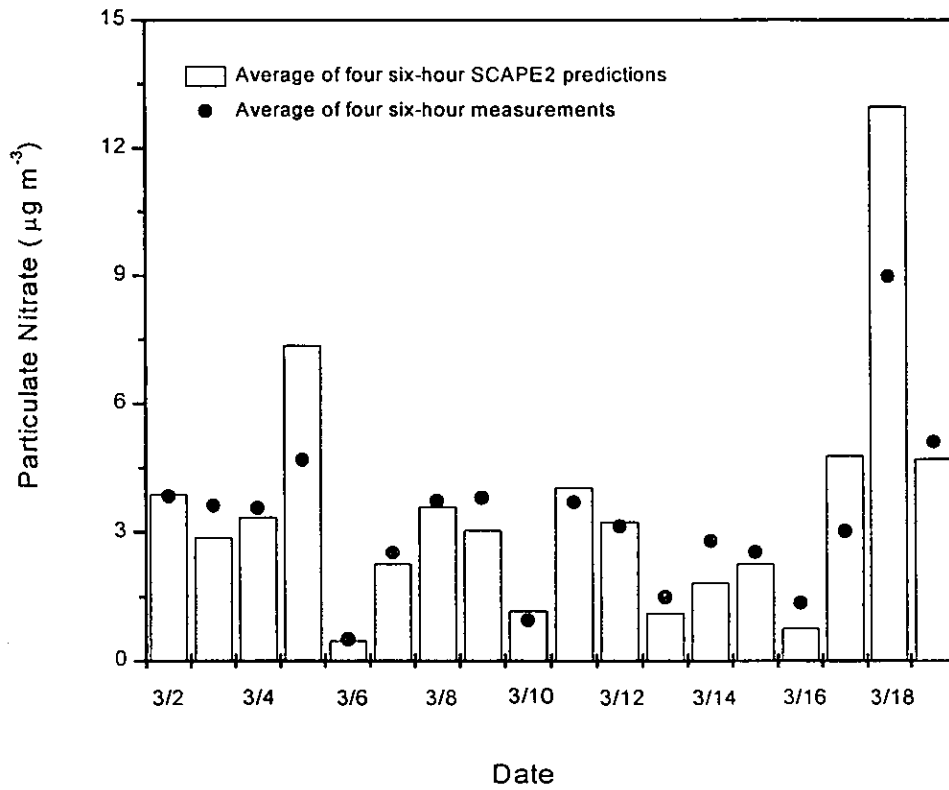
Since air quality standards for particulate matter are often set for 24-hour averaged values, our analysis is extended by comparing the average of four 6-hour predictions versus the corresponding average of four 6-hour average measurements for the 18-day study period. Figures 5 and 6 show the results of this extended analysis for particulate nitrate and ammonium concentrations using SCAPE2. Predictions of the other models are not shown as they are similar to SCAPE2. For particulate nitrate and ammonium, there is a good agreement between the model predictions and measurements for 24-hour averages. The statistics in Table 4 indicate an expected significant improvement in model performance for 24-hour averages.

#### 4.3 *Duration of Sampling Periods*

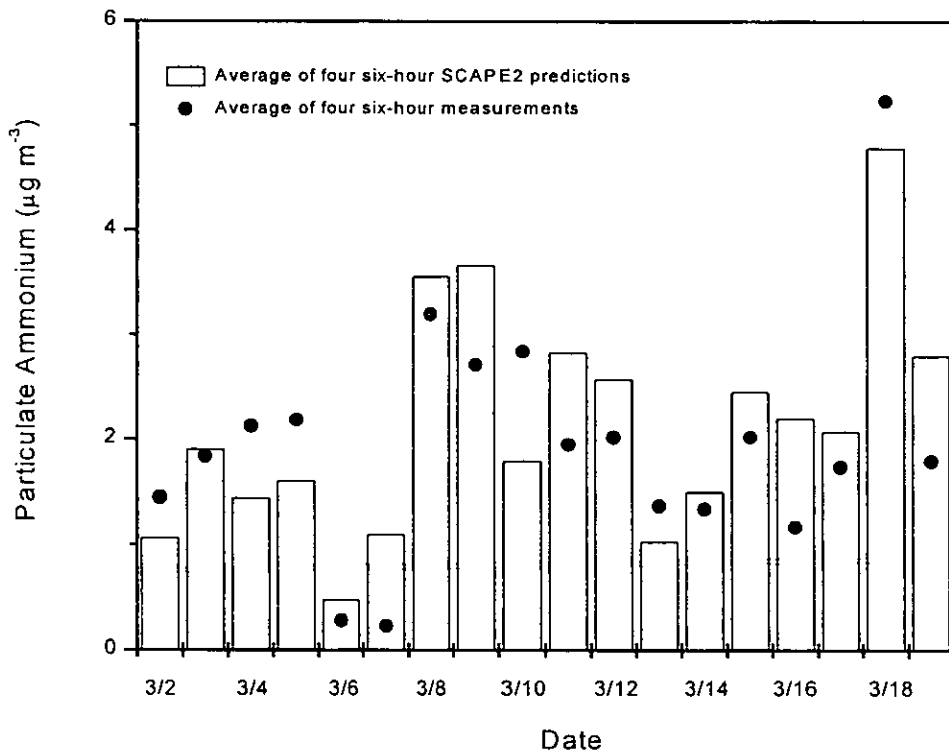
Given the discrepancies in model predictions, a discussion of possible sources of error is worthwhile. One possible source of error can be attributed to the duration of the sampling periods.

**Table 3 Model performance against PM<sub>2.5</sub> measurements at the MER site, 2-19 March 1997**

Species	Model	Mean predicted ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean observed ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean normalized bias (%)	Mean normalized error (%)
Particulate nitrate	SEQUILIB	3.22	3.21	-19	55
	SCAPE2	3.44		-3	48
	ISORROPIA	3.36		-14	61
	GFEMN	3.37		-12	57
Particulate ammonium	SEQUILIB	2.50	1.93	70	92
	SCAPE2	2.08		29	77
	ISORROPIA	1.80		14	65
	GFEMN	2.11		31	79



**Figure 5** Predicted particulate nitrate for the average of four 6 h SCAPE2 estimations against the corresponding IMADA-AVER measurements at the MER site over the period 2-19 March 1997



**Figure 6** Predicted particulate ammonium for the average of four 6 h SCAPE2 estimations the against the corresponding IMADA AVER measurements at the MER site over the period 2-19 March 1997

**Table 4 SCAPE2 performance for 6 and 24-h average PM<sub>2.5</sub> measurements at the MER site, 2-19 March 1997**

<b>Species</b>	<b>Duration</b>	<b>Mean predicted (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Mean observed (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Mean normalized error (%)</b>
Particulate nitrate	6 hour	3.44	3.21	48
	24 hour <sup>a</sup>	3.54	3.30	21
Particulate ammonium	6 hour	2.08	1.93	77
	24 hour <sup>a</sup>	2.16	1.97	51

<sup>a</sup>The differences between 6 and 24 h observations (and predictions) are because 7 of the 18 daily average values were obtained with less than four 6 h measurements. No measurements were reported for several of the sampling periods.

The measurements obtained at the MER site were taken over six hour periods, and for such a duration, where aerosol transport may occur and the ambient temperature and RH may vary significantly (Figure 7), equilibrium models based on average conditions may not adequately reproduce aerosol behavior. To examine this hypothesis, SCAPE2 is used to predict measurements at the MER site using 1-hour instead of 6-hour averages of temperature and RH for each of the sampling periods. For each 6-hour sampling period, six simulations were conducted using hourly measurements of temperature and RH, and constant total concentrations as inputs. Thus, 24 simulations were conducted for each day for the 18-day sampling period. The average predicted concentrations for these simulations are shown along with six-hour average simulations in Table 5. Overall, model performance in both cases is similar indicating using hourly resolution of temperature and RH does not significantly improve modeling performance. However, to adequately test our initial hypothesis, hourly measurements of gas and particulate concentrations, in addition to RH and temperature are needed.

To further analyze the stated discrepancies, model predictions and measurements are stratified by sampling period. Figure 8 shows predicted particulate nitrate versus 6-hour averaged measurements for each sampling period for the MER site. As seen, slight overpredictions are observed for the morning sampling periods (00:00 – 06:00 hours and 06:00 – 12:00 hours), and underpredictions are generally observed for the afternoon (12:00 – 18:00 hours) and evening sampling periods (18:00 – 24:00 hours). However, based on Figure 8 and the corresponding statistics in Table 6, discrepancies in model predictions are highest for the afternoon sampling periods. Table 7 shows model performance for particulate nitrate over five RH regimes at the MER site, and as seen, the mean normalized error increases as RH decreases. The highest error occurs for

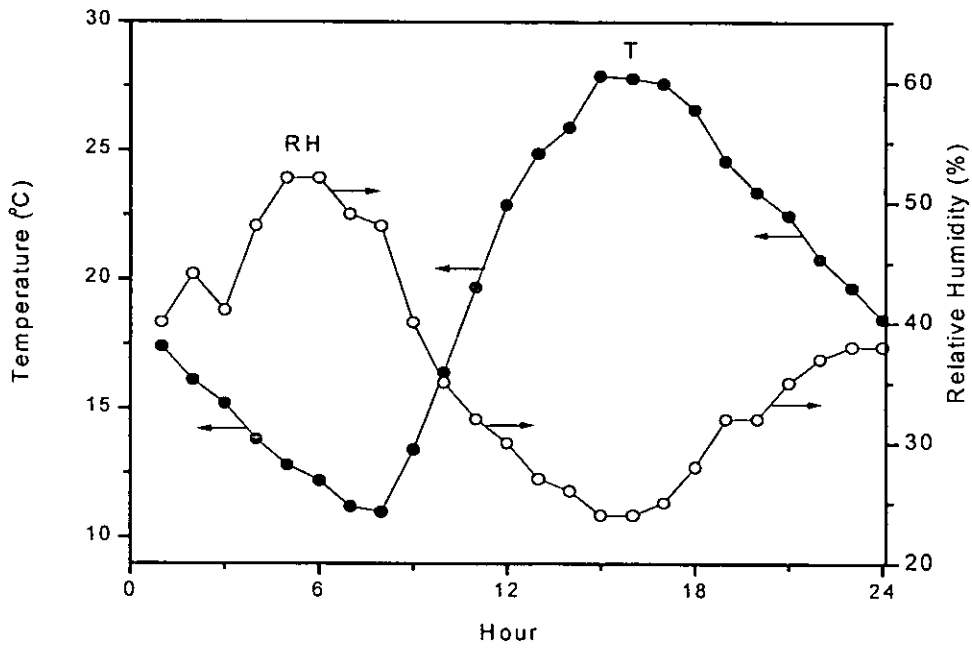
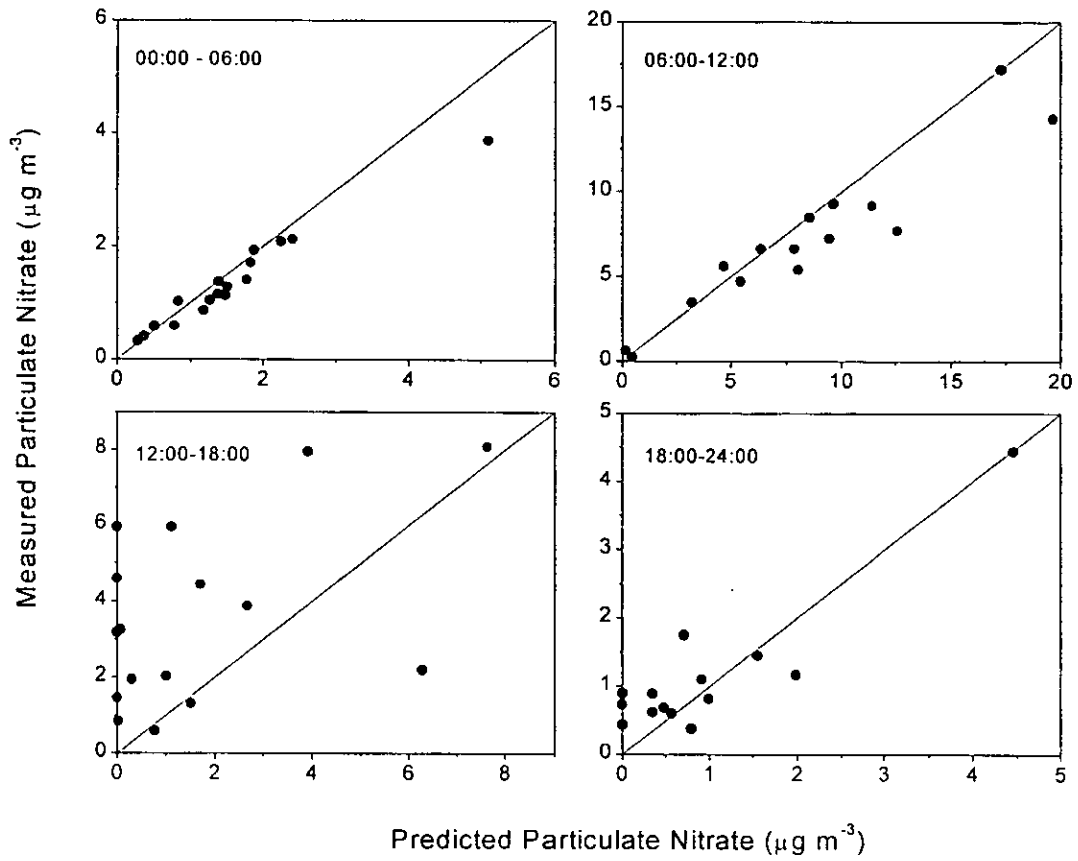


Figure 7 Temperature and RH profile on 2 March, 1997 at the MER site

**Table 5 SCAPE2 performance for 6 h and average of six 1 h average PM<sub>2.5</sub> measurements at the MER site, 2-19 March 1997**

Species	Duration	Mean predicted ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean observed ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean error ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean normalized bias (%)	Mean normalized error (%)
Particulate nitrate	6 h averages	3.44	3.21	1.37	-3	48
	Six-1 h averages	3.01		1.12	-10	42
Particulate ammonium	6 h averages	2.08	1.93	0.96	29	77
	Six-1 h averages	1.96		0.92	28	78





**Figure 8** Predicted particulate nitrate stratified by sampling period at the MER site over the period 2-19 March 1997

**Table 6 SCAPE2 performance for PM<sub>2.5</sub> nitrate by sampling period at the MER site, 2-19**

**March 1997**

<b>Sampling period (h)</b>	<b>Mean predicted (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Mean observed (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Mean normalized bias (%)</b>	<b>Mean normalized error (%)</b>
0-6	1.5	1.4	11	18
6-12	8.3	7.1	15	29
12-18	1.7	3.6	-46	74
18-24	0.9	1.1	-21	47

**Table 7 SCAPE2 performance for PM<sub>2.5</sub> nitrate by relative humidity at the MER site, 2-19 March 1997**

<b>Relative humidity range</b>	<b>Percentage of measurements<sup>a</sup></b>	<b>Mean predicted (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mean observed (µg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Mean normalized bias (%)</b>	<b>Mean normalized error (%)</b>
20-40	17	3.7	3.9	-28	84
40-50	20	2.6	3.3	-24	56
50-60	20	1.6	2.2	0	35
60-70	27	4.6	4.4	6	20
70-80	16	1.9	1.6	23	23

<sup>a</sup>Percentages of measurements falling into specified RH range.

the lowest RH (RH < 50%) which are observed mostly during the afternoon sampling periods where temperatures generally exceeded 20°C at the MER site. Without considering the afternoon sampling periods (12:00-18:00 hours), model performance for particulate nitrate improves significantly (mean normalized errors between 30-50%).

#### *4.4 Bulk aerosol approach*

The bulk aerosol approach (internal mixture assumption) implies that all modeled PM<sub>2.5</sub> particles have the same chemical composition. This assumption thus allows the mixing of acidic with alkaline particles which may introduce errors in predicting aerosol behavior. Such errors can be minimized by including multiple particle groups in the modeling framework (Pilinis and Seinfeld, 1987; Jacobson, 1999). However, this method has problems when the size resolved equilibrium approach is used to predict the behavior of dry particles (low RH). In the lower RH case, the partial pressure product for the formation of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,  $p_{NH_3} p_{HNO_3}$ , is the same for all size sections, and thus, infinite solutions exist for distributing NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mass over all size sections (Wexler and Seinfeld, 1990). In addition, since a single filter was used to collect PM<sub>2.5</sub> in the measurement campaign, little information regarding the alkalinity and acidity of particles in different PM<sub>2.5</sub> size sections is available.

#### *4.5 Deliquescence and Efflorescence Branch*

The equilibrium aerosol models used in our analysis predict the partitioning of total nitrate between the gas and particulate phases using the deliquescence branch of aerosol behavior. Ansari and Pandis (2000) however implicated the importance of considering metastable equilibrium states

(efflorescence branch) at low to moderate particulate nitrate concentrations ( $< 8 \mu\text{g m}^{-3}$ ). They found a difference of approximately 10% in particulate nitrate concentrations based on the deliquescence and efflorescence branches of aerosol behavior for simulations conducted over a broad range of temperature and RH. Using the efflorescence instead of the deliquescence branch of aerosol behavior (that is assuming that particles are liquid always), it appears that model performance could improve by 10% for Mexico City where average  $\text{PM}_{2.5}$  nitrate concentrations are less than  $8 \mu\text{g m}^{-3}$ . However, as aerosols are as probable to exist on the deliquescence versus efflorescence branch, the effect of metastable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and particulate phases most probably accounts for approximately 5% or so of the overall underprediction.

#### 4.6 *Equilibrium Assumption*

Based on its simplicity, computational efficiency and stability, the thermodynamic equilibrium modeling approach has been broadly used to predict partitioning of semi-volatile compounds between the gas and particulate phases (Stelson and Seinfeld, 1982; Pilinis and Seinfeld, 1987; Kim *et al.*, 1993a,b; Kim and Seinfeld, 1995). However, in cases where the equilibrium time scale is long relative to the residence time of particles in a given environment, this approach may introduce errors in modeling aerosol behavior (Wexler and Seinfeld, 1990; Meng and Seinfeld, 1996). Large aerosol particles may require hours or even days to achieve equilibrium with the gas phase. In these cases, a dynamic instead of an equilibrium approach may be required to adequately predict the partitioning of semi-volatile compounds. Thus, in the following section, we

briefly describe and apply a dynamic model to predict aerosol behavior for two sampling periods at the MER site.

#### 4.7 Modeling Aerosol Dynamics

To analyze the validity of the equilibrium assumption used in our analysis, aerosol dynamics is simulated by using a fully dynamic mass transfer method for each aerosol size section. This approach should be in principle the most accurate (Meng *et al.*, 1998; Capaldo *et al.*, 2000) although it tends to be computationally more intensive than the equilibrium approach. In applying a dynamic approach in modeling aerosol behavior, the Multicomponent Aerosol Dynamic Model (MADM) recently developed by Pilinis *et al.* (2000) is used. A detailed description of MADM and its performance is given by Pilinis *et al.* (2000).

Since all of the afternoon sampling periods generally have the highest discrepancies between predictions and measurements, MADM is used in this period in place of the equilibrium models to predict aerosol behavior. Two days of the period of study (2 and 14 March 1997) have been chosen to simulate six-hour average aerosol behavior (12:00-18:00 hours). As with the atmospheric aerosol equilibrium models, the ambient measurements are used to calculate the inputs for MADM. The gas and particulate composition measured at the MER site during the 2<sup>nd</sup> morning sampling periods (from 06:00 to 12:00 hours) was used as the initial composition for 12:00. The particulate composition was initially distributed into 10 logarithmically spaced sections in the 0.05-10  $\mu\text{m}$  range based on a typical urban size distribution (Wall *et al.*, 1988). Although the particulate composition distribution in Mexico City may be different from that being used, it provides an initial approximation in performing the analysis. The sinks and sources of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were

estimated by taking the difference in total concentrations measured during the morning and afternoon sampling periods. Measured temperature and RH values are used as inputs to the model. Aerosol behavior was then simulated for six hours (from 12:00 to 18:00 hours) with a box (zero-dimensional) model. The major assumption of this approach is that the site is exposed to the same air mass during the six hour simulation period. The average concentration of particulate nitrate predicted by MADM over the six-hour simulation period was then compared to the six-hour average measurement.

Figure 9 shows the initial, final and average composition distribution of the inorganic species predicted by MADM for each aerosol size section for the afternoon sampling period on 2 March 1997. The first 8 sections correspond to  $PM_{2.5}$  whereas the latter 2 correspond to the coarse mode. It should be noted however that in the coarse mode (last two sections), nitrate was added (beyond what was measured) to neutralize the equivalent sodium concentrations since the measured aerosol was not neutral. Based on the initial, final, and average composition distributions, this added concentration of nitrate remained fairly constant, thus not affecting the nitrate concentration behavior in the  $PM_{2.5}$  size sections. As seen in the initial distribution, the ammonium, nitrate and sulfate are distributed in the fine and coarse modes, while chloride (and mostly all sodium) is in the coarse mode. The final and average distributions show that nitrate is mostly in the coarse mode, while ammonium and sulfate are distributed in the fine and coarse modes. However, in section 8 (1-2.5  $\mu\text{m}$ ), the  $PM_{2.5}$  section with the largest mass, some nitrate is present. Figure 10 shows the  $PM_{2.5}$  nitrate, ammonium and sulfate concentrations predicted by MADM for the six-hour simulation on March 2, 1997. For this period, MADM predicts an average  $PM_{2.5}$  nitrate concentration of  $2.8 \mu\text{g m}^{-3}$  whereas the equilibrium models predict zero. In the equilibrium approach,  $PM_{2.5}$

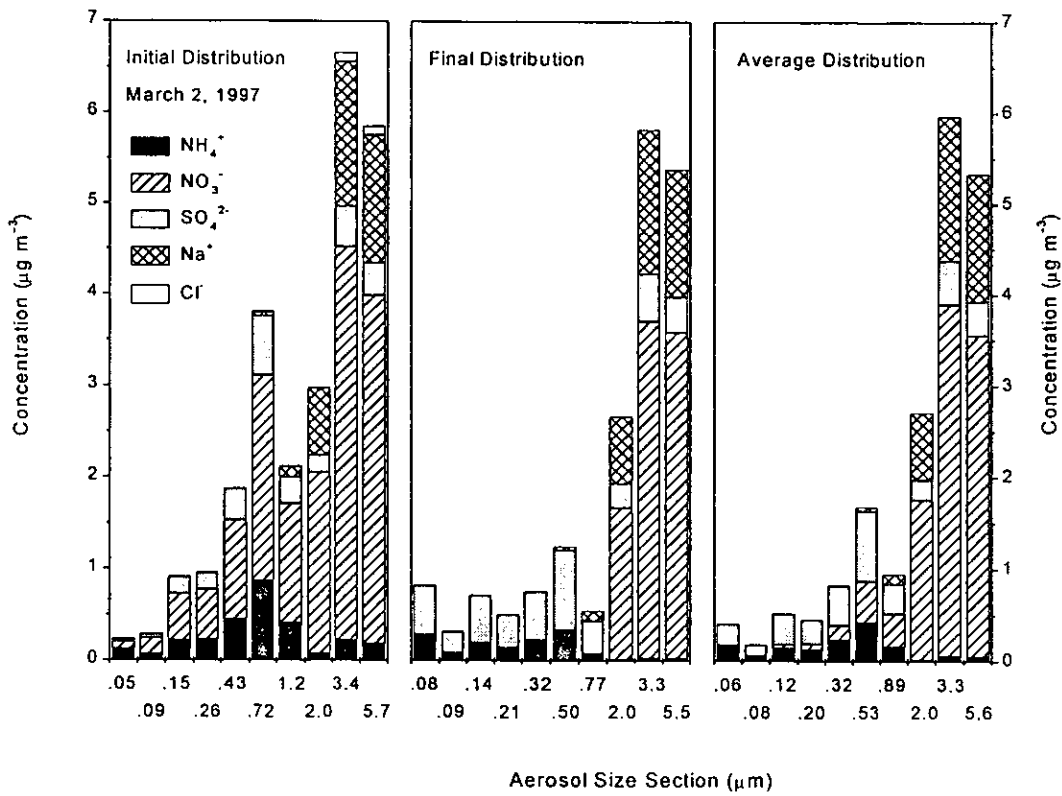


Figure 9 Initial, final and average composition distribution of ammonium, nitrate, sulfate, sodium and chloride predicted by MADM for each aerosol size section for the 3<sup>rd</sup> sampling period on 2 March 1997 at the MER site



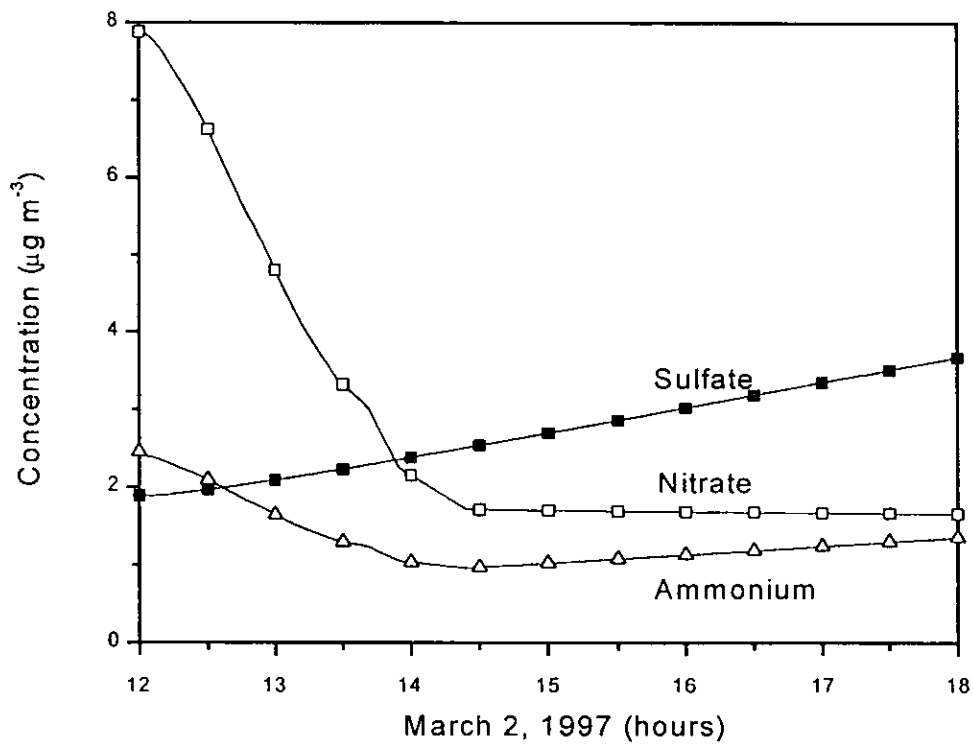


Figure 10 MADM predictions of particulate nitrate, ammonium, and sulfate for the 6 h simulation on 2 March 1997 at the MER site

is treated as a single group of particles where the available sodium and ammonium have been fully neutralized with sulfate. In the dynamic approach,  $PM_{2.5}$  is treated with 8 separated particle group sections where some sodium and crustal material is present in the largest of the eight sections. Since there is not enough sulfate in this section (1-2  $\mu\text{m}$ ) to neutralize the existing sodium, nitrate is transferred from the gas to the particulate phase. Consequently, by applying the dynamic approach, an average  $PM_{2.5}$  nitrate concentration greater than that predicted by equilibrium is estimated.

MADM is used to simulate aerosol behavior for the afternoon sampling period on March 14 in a similar manner. Again, MADM predicts an average  $PM_{2.5}$  concentration of  $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$  for particulate nitrate while equilibrium models predict zero (except SCAPE2 predicting  $0.2 \mu\text{g/m}^3$ ). MADM predictions for particulate nitrate and ammonium are shown along with SCAPE2 predictions in Table 8. The results indicate a significant improvement using the dynamic approach compared to the equilibrium approach for the two six-hour simulations. Hence, the results with MADM for the afternoon sampling periods are encouraging as they significantly reduce discrepancies with observations in this case.

#### 4.8 *Potential Errors*

In spite of the improvement in the results with MADM for the afternoon sampling periods, particulate nitrate concentrations are still underpredicted using the dynamic approach. Aerosol dynamics account for only a portion of the discrepancies shown in Figures 3 and 4. The remaining error may be attributed to several different sources. One of them may be the incomplete understanding of the different processes simulated (thermodynamics, dynamics). Furthermore, the modeling framework used models the same air mass. Considering the transport of

**Table 8 SCAPE2 and MADM performance for PM<sub>2.5</sub> species at the MER site on 2 and 14 March 1997 for the afternoon sampling periods (12:00:18:00 h)**

Species	Date	Mean predicted SCAPE2 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean predicted MADM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mean observed ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
Particulate nitrate	03/02/97	0.00	2.80	5.95
	03/14/97	0.23	2.29	3.25
Particulate ammonium	03/02/97	0.31	1.32	1.89
	03/14/97	1.15	1.94	1.80

air parcels into and out of the sampling area, especially over six hour periods, this assumption may introduce errors in predicting aerosol behavior. Finally, the methods used in collecting samples during the field study are subject to experimental uncertainty for the difficult sampling of semivolatile inorganic compounds. Wolff *et al.* (1991), Solomon *et al.* (1992) and Chow *et al.* (1994) have reported significant losses of nitrate and ammonium on filter-based aerosol samples due to the decomposition of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Chow *et al.*, (2000) describe the sampling methods for filter-based aerosol samples and evaluate the accuracy, precision and validity of the ambient aerosol measurements during IMADA-AVER. Edgerton *et al.* (1999) give additional details on analysis methods during IMADA-AVER. Finally, the sampling methods used allow the mixing of acidic and alkaline particles which may also lead to errors in predicting aerosol behavior.

## 5 Conclusions

The inclusion of crustal species is important in modeling aerosol behavior. These species can be treated as equivalent concentrations of sodium in models that do not explicitly include these species in their modeling framework. Against IMADA-AVER measurements, atmospheric equilibrium models predict daily average  $\text{PM}_{2.5}$  nitrate concentrations within 20%. Six-hour average  $\text{PM}_{2.5}$  nitrate concentrations are predicted within 30-50% on average except for the afternoon sampling periods where high temperatures (exceeding  $20^\circ\text{C}$ ) and low RH are observed. However, in these cases, a dynamic instead of an equilibrium model improves significantly the agreement between predictions and measurements of particulate nitrate.

Based on the measurements taken during the IMADA-AVER study, a significant amount of sodium and crustal elements are present in  $\text{PM}_{2.5}$ . However, within  $\text{PM}_{2.5}$ , sodium and crustal

elements are generally present in particles with diameters greater than 1  $\mu\text{m}$ . Thus, to lessen difficulties associated with the modeling of  $\text{PM}_{2.5}$  levels that arise when sodium and crustal elements are present in the largest section, some measurements of the size-composition distribution could provide valuable input for models. In addition, to better understand the effect of the dynamic behavior of aerosols smaller sampling periods or continuous nitrate measurements would be helpful.

From a modeling perspective, it appears based on the results of Pilinis *et al.* (2000) that a dynamic approach is more accurate in terms of capturing overall aerosol behavior. However, based on its computational cost, it is expensive for aerosol behavior over a long period of time (days). A hybrid method such as that used by Capaldo *et al.* (2000) may be used instead. For these cases, concentrations of  $\text{PM}_1$  are modeled with an equilibrium approach whereas coarse mode species ( $d_p > 1 \mu\text{m}$ ) are modeled with a dynamic approach.

Hence, based on our findings, it appears that the equilibrium approach reproduces the partitioning of nitrate between the gas and particulate phases under Mexico City conditions, except during periods where temperatures are high ( $> 20^\circ\text{C}$ ) and RH is low ( $< 40\%$ ). In such cases, a dynamic approach is more suitable in modeling aerosol behavior.

### ***Acknowledgments***

Authors are grateful to Instituto Mexicano del Petroleo and Dr. Judith C. Chow of the Desert Research Institute for the IMADA-AVER database. The work was supported by the US EPA Grant R-826371. M. Moya was also supported in this research by a grant from the *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia-México*.

## 6 References

- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1998) Response of inorganic PM to precursors concentrations. *Environmental Science and Technology* **32**, 2706-2714
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999a) Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment*, **33**, 745-757.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999b) An analysis of four models predicting the partitioning of semi-volatile inorganic aerosol components. *Aerosol Science and Technology* **31**, 129-153.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (2000) The effect of metastable equilibrium states on the partitioning of nitrate between the gas and aerosol phases. *Atmospheric Environment* **34**, 157-168
- Bassett, M. and Seinfeld J.H. (1983) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **17**, 2237-2252.
- Capaldo, K., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (2000) A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment* **34**, 3617-3627.
- Chow, J.C., Fujita, E.M., Watson, J.G., Lu, Z., Lawson, D.R. and Ashbaugh, L.L. (1994) Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring Assessment* **30**, 49-80.
- Chow, J.C. and Egami, R.T. (1997) San Joaquin Valley 1995 integrated monitoring study: Documentation, evaluation, and descriptive data analysis of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and precursor gas measurements. Technical support studies No. 4 and No. 8. *Final report prepared for the Technical Support Division, California Air Resources Board, Sacramento, CA* by Desert Research Institute, Reno, NV, DRI Document No. 5460.1F1, March.

Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A. and Vega, E. (2000) Temporal, Spatial, and Chemical Variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Mexico City during winter 1997. Presented at the NARSTO "Tropospheric Aerosols: Science and Decisions in an International Community". Conference, Querétaro, Mexico, October 23-26, 2000. NARSTO, Pasco, WA.

Clegg, S.L., Brimblecombe, P. and Wexler, A.S. (1998) Thermodynamic model of the system H<sup>+</sup> - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Na<sup>+</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Cl<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *Journal Physical Chemistry* **102**, 2155-2171.

Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Gaffney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. (1999) Particulate Air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. *Journal of the Air & Waste Management Association* **49**, 1221-1229.

Hildemann, L.M., Russell, A.G. and Cass, G.R. (1984) Ammonia and nitric acid concentrations in equilibrium with atmospheric aerosols: Experiment vs. Theory. *Atmospheric Environment* **18**, 1737-1750.

Jacobson, M.Z., Tabazadeh, A. and Turco, R.P. (1996a) Simulating Equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 9079-9091.

Jacobson, M.Z., Lu, R. and Turco, R.P. (1996b) Development and application of a new air pollution modeling system. Part I: Gas phase simulations. *Atmospheric Environment* **30**, 1939-1963.

Jacobson, M.Z. (1997a) Development and application of a new air pollution modeling system. Part II: Aerosol module structure and design. *Atmospheric Environment* **31**, 131-144.

Jacobson, M.Z. (1997b) Development and application of a new air pollution modeling system. Part III: Aerosol phase simulations. *Atmospheric Environment* **31**, 587-608.

- Jacobson, M.Z. (1999) Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmospheric Environment* **33**, 3635-3649.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology* **19**, 157-181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficients calculation methods. *Aerosol Science and Technology* **19**, 182-198.
- Kim, Y.P. and Seinfeld, J.H. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . *Aerosol Science and Technology* **22**, 93-110.
- Kumar, N., Lurmann, F.W., Pandis, S.N. and Ansari, A.S. (1998) Final Report: Analysis of atmospheric chemistry during 1995 integrated monitoring study. *Final Report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA* by Sonoma Technology Inc., Santa Rosa, CA. STI-997214-1791-DFR.
- Lawson, D.R. (1990) The Southern California air quality study. *Journal of the Air & Waste Management Association* **40**, 156-165.
- Lurmann, F.W., Wexler, A.S., Pandis, S.N., Musarra, S. Kumar, N. and Seinfeld, J.H. (1997) Modeling urban and regional aerosols: II. Applications to California's South Coast Air Basin. *Atmospheric Environment* **17**, 2695-2715.
- Meng, Z.Y., Seinfeld, J.H., Saxena, P. and Kim, Y.P. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of carbonates. *Aerosol Science and Technology* **23**, 131-154
- Meng, Z.Y. and Seinfeld, J.H. (1996) Times scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmospheric Environment* **30**, 2889-2900.



- Meng, Z., Dabdub, D. and Seinfeld, J.H. (1998) Size-resolved and Chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research* **103**, 3419-3435.
- Nenes, A., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (1998a) ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry* **4**, 123-152.
- Nenes, A., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (1998b) Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models. *Atmospheric Environment* **33**, 1553-1560.
- Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1987) Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453-2466.
- Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1988) Development and evaluation of an eulerian photochemical gas-aerosol model. *Atmospheric Environment* **22**, 1985-2001.
- Pilinis, C., Capaldo, K.P., Nenes, A. and Pandis, S.N. (2000) MADM-A new multicomponent aerosol dynamic model. *Aerosol Science and Technology* **32**, 482-502.
- Potukuchi, S. and Wexler, A.S. (1995a) Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols-I. Neutral-acidity solutions. *Atmospheric Environment* **29**, 1663-1676.
- Potukuchi, S. and Wexler, A.S. (1995b) Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols-II. Acidic solutions. *Atmospheric Environment* **29**, 3357-3364.
- Saxena, P., Hudischewskyj, A.B., Seigneur, C. and Seinfeld, J.H. (1986) A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* **20**, 1471-1483.

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*. First Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Shaw, R.W.Jr., Stevens R.K. and Bowermaster, J.W. (1982) Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: the denuder difference experiment. *Atmospheric Environment* **16**, 845-853.

Solomon, P.A., Salmon, L.G., Fall, T. and Cass, G.R. (1992) Spatial and temporal distribution of atmospheric nitric acid and particulate nitrate concentrations in the Los Angeles area. *Environmental Science Technology* **26**, 1594-1601.

Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* **16**, 983-992.

Tanner, R.L. (1982) An ambient experimental study of phase equilibrium in the atmospheric system: Aerosol  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  -  $NH_3(g)$ ,  $HNO_3(g)$ . *Atmospheric Environment* **16**, 2935-2942.

Wall, S.M., John, W. and Ondo, J.L. (1988) Measurements of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* **22**, 1649-1656.

Watson, J.G., Chow, J.C., Lurmann, F.W., Musarra, S. (1994) Ammonia nitrate, nitric acid, and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona. *Journal of the Air & Waste Management Association* **44**, 405-412.

Wexler, A.S. and Seinfeld, J.H. (1990) The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment* **24A**, 1231-1246.

Wexler, A.S. and Seinfeld, J.H. (1991) Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment* **25A**, 2731-2748.

Wolff, G.T., Ruthkosky, M.S., Stroup, D.P. and Korsog, P.E. (1991) A characterization of the principal PM-10 species in Claremont (summer) and Long Beach (fall) during SCAQS. *Atmospheric Environment* **25A**, 2173-2186.

Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., Jacobson, M.Z., Clegg, S.L. and Binkowski, F. (1999) A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules: similarities, differences, and their likely causes. *Atmospheric Environment* **34**, 117-137.

## Anexo 2

### Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium?<sup>£</sup>

Mireya Moya<sup>ab</sup>, Spyros N. Pandis<sup>bc</sup>, Mark Z. Jacobson<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, México, D.F. 04310, México*

<sup>b</sup>*Departments of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA*

<sup>c</sup>*Engineering and Public Policy, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA*

<sup>d</sup>*Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University, Stanford, CA 94305-4020 USA*

#### Abstract

A size-resolved equilibrium model, SELIQUID, is presented and used to simulate the size-composition distribution of semi-volatile inorganic aerosols in an urban environment. The model uses the efflorescence branch of aerosol behavior to predict the equilibrium partitioning of the aerosol components between the gas phase and a size-resolved aerosol population over the entire RH domain. Predictions of SELIQUID are compared against size-resolved composition measurements at different locations during the Southern California Air Quality Study. Based on the modeling results, the size distribution of sub-micrometer nitrate and ammonium can be determined by thermodynamic equilibrium when the RH is higher than 60%. In cases where RH is less than 60% the assumption that all aerosol particles are metastable liquid solutions introduces unacceptable errors. On the other hand, the equilibrium assumption, in some cases at least, introduces errors in the calculation of the coarse nitrate and ammonium that increase with particle size. Finally, the inclusion of crustal species is important in modeling the size distribution of coarse inorganic aerosols when the concentration of these species is high. The effect of these crustal species can be complex and counterintuitive and a number of the approaches that work well for bulk equilibrium calculations have difficulties reproducing the size/composition distribution.

<sup>£</sup> *Atmospheric Environment* (2001) (submitted for publication)

## 1 Introduction

Atmospheric aerosols are suspended particles having diameters ranging from a few nanometers to tens of microns. Inorganic compounds typically comprise 25-50% of the mass of the aerosol (Gray *et al.*, 1986) with sulfates, nitrates, ammonium, sodium and chloride being the dominant species. A portion of inorganic particulate matter (PM) is generally classified as crustal material or dust (~15 % of total PM) with Ca, K, Mg, and Na being the major active constituents (Kim and Seinfeld, 1995; Jacobson, 1999). Particles less than 2.5  $\mu\text{m}$  in diameter are generally referred to as “fine” and those greater than 2.5  $\mu\text{m}$  diameters as “coarse” (Seinfeld and Pandis, 1998). Within a typical urban aerosol size distribution (Wall *et al.*, 1988) sulfate, nitrate and ammonium can be found in both fine and coarse modes. Some of the nitrate is found in the coarse mode together with most of the sodium, chloride and the crustal components.

Atmospheric aerosols reduce the local visibility, air quality, and have adverse effects on human health. Simulating the aerosol size and composition distribution is an invaluable tool in increasing our understanding of aerosol behavior and in determining its role in atmospheric processes. Because the complexity in chemical composition of the atmospheric aerosol (Seinfeld and Pandis, 1998), a number of approaches have been proposed to simplify the mathematical representation of an aerosol population. One of the most popular is the division of the aerosol population into discrete size sections or bins, each with uniform composition.

Two main approaches have been used to predict the partitioning of semi-volatile species between the gas and aerosol phases. The first approach uses a fully dynamic mass transfer calculation for each aerosol size section (Meng and Seinfeld, 1996; Meng *et al.*, 1998; Jacobson *et al.*, 1996; Jacobson, 1997a and b; Sun and Wexler, 1998a and b; Pilinis *et al.*, 2000). This approach

is, at least theoretically, expected to be the most accurate although it is also the most computationally expensive (Pilinis *et al.*, 2000; Capaldo *et al.*, 2000). This computational cost often limits its use in large-scale atmospheric chemical transport models.

The second approach assumes that the two phases, gas and aerosol, are in thermodynamic equilibrium. This approach has been applied extensively in several atmospheric models (Bassett and Seinfeld, 1983; Saxena *et al.*, 1986; Pilinis and Seinfeld, 1987; Kim *et al.*, 1993 *a,b*; Kim and Seinfeld, 1995; Meng *et al.*, 1995; Jacobson *et al.*, 1996; Clegg *et al.*, 1998; Nenes *et al.*, 1998; Ansari and Pandis, 1999a). In most applications the thermodynamic calculations neglected the differences in composition of different particles, and the aerosol population was treated as a “bulk” particulate phase. By assuming that all modeled particles (e.g. PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) have the same chemical composition, this “bulk” approach often introduces errors in the partitioning calculations. To avoid these errors, the inclusion of multiple particle groups has been considered by some studies (Pilinis and Seinfeld, 1987; Jacobson *et al.*, 1996; Jacobson, 1999). The size-resolved equilibrium approach was first proposed by Pilinis and Seinfeld (1987). These authors used and evaluated their model, SEQUILIB, in a three-dimensional chemical transport model (Pilinis and Seinfeld, 1988). Wexler and Seinfeld (1990) recognized the two major weaknesses of the size-resolved equilibrium method, namely that the assumption is often not valid for coarse particles and that for solid particles it leads to infinite solutions. Because of these weaknesses the approach was abandoned by atmospheric aerosol modelers. Recently, Jacobson (1999) revisited this modeling approach and showed excellent agreement between the predictions of his size-resolved model and ambient measurements in Southern California. At the same time, while some studies have shown the validity of the equilibrium approach (Jacobson, 1999), others (Allen *et al.*, 1989; Harrison and MacKenzie, 1990;

Wexler and Seinfeld, 1990; Wexler and Seinfeld, 1992; Ansari and Pandis, 1999b) have questioned this approach suggesting that under some conditions this assumption is not always valid. Furthermore, Meng and Seinfeld (1996), Dassios and Pandis (1999) and Cruz *et al.* (2000) have analyzed the corresponding equilibrium timescales for ammonium nitrate. Their findings suggest that aerosol nitrate associated with the submicron size range should be in equilibrium with the gas-phase species since the equilibration time is small compared to other relevant atmospheric timescales. On the other hand, for particles larger than 1  $\mu\text{m}$  or so the assumption of thermodynamic equilibrium is not applicable in general since the timescale for equilibration is of the order an hour or more.

Given these rather contradicting results about the usefulness of the size-resolved equilibrium approach we attempt here to take another critical look at this method using an extension of the equilibrium postulate to predict the partition of inorganic salts over a size- and composition-dispersed aerosol. The major advantage of the equilibrium approach is its speed and simplicity. The major disadvantage of this approach is in predicting the behavior of dry particles (low RH). In these cases, the partial pressure product for the formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  is the same for all size sections and consequently infinite solutions exist for the distribution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  over all size bins.

To resolve the weakness of applying the equilibrium approach on dry particles (low RH), an atmospheric model able to predict the partitioning of inorganic aerosol components between the gas phase precursors and multiple aerosol size bins over the entire RH domain is presented here. The second goal of this work is to apply this model against ambient measurements and answer one of the most interesting questions regarding the inorganic aerosol size distribution: Is the size-resolved

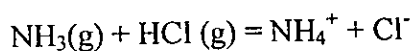
equilibrium approach adequate to predict the partition of inorganic salts among a size and composition dispersed aerosol?

## 2 Model Formulation

SELIQUID is based on the sectional equilibrium model of SEQUILIB (Pilinis and Seinfeld, 1987). In predicting the equilibrium composition of all the size sections the model focuses on finding the partial pressure of the volatile species in each bin, which are, at equilibrium, equal to the partial pressure of the volatile species over the total aerosol population. In doing so, it uses the ZSPOW non-linear equation solver of the International Mathematical and Statistical Libraries (IMSL). In each step of ZSPOW the partial pressure of the volatile compounds in each aerosol size section (bin) is determined by solving the system of equilibrium equations:

$$\frac{a_p^{\nu_p}}{a_r^{\nu_r}} = K_{eq}(T) \quad (1)$$

where  $K_{eq}(T)$  is the equilibrium constant of the  $j$ th reaction,  $a_r$  and  $a_p$  are the activity of reactants and products respectively, and  $\nu_r$  and  $\nu_p$  are the stoichiometric coefficients of reactants and products in the  $j$ th reaction respectively. To determine the equilibrium constant,  $K_{eq}(T)$ , SELIQUID uses the thermodynamic data compiled by Wagman *et al.*, (1982). Equilibrium expressions, such as Eq. (1) require mean mixed activity coefficients. For instance, the equilibrium reaction





is defined on basis of species activities as

$$\frac{a_{NH_4^+} a_{Cl^-}}{a_{NH_3g} a_{HClg}} = \frac{m_{NH_4^+} m_{Cl^-} \gamma_{NH_4^+ Cl^-}^2}{p_{NH_3g} p_{HClg}} = K_{eq}(T) \quad (2)$$

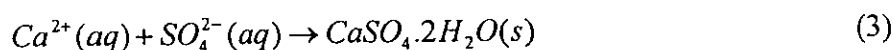
where  $m$  is the molality of the ion,  $p$  is the partial pressure of the gas and  $\gamma_{NH_4^+ Cl^-}^2$  is the mean mixed activity coefficient of  $NH_4Cl$ . In SELIQUID, mean mixed activity coefficients are calculated using Bromley's empirical method (Bromley, 1973), as described in Pilinis and Seinfeld (1987). With this method one needs to know the mean binary activity coefficients. SELIQUID calculates the mean binary activity coefficients using the Kusik-Meissner method (Kusik and Meissner, 1978), which has been shown a better performance over other mean binary activity coefficient methods (Kim *et al.*, 1993b). The liquid water content in SELIQUID is calculated using the ZSR method (Robinson and Stokes, 1965).

In SELIQUID when the RH decreases below the deliquescence relative humidity of the multicomponent solution ( $DRH_{mix}$ ), solutions are considered to remain supersaturated (metastable equilibrium) and thus, no solid phase is permitted. This approach allows us to predict the equilibrium composition between the gas phase precursors and the multiple aerosol size bins over the entire RH domain without encountering the infinite solution problem (Wexler and Seinfeld, 1990).

The treatment of crustal species in atmospheric particulate matter modeling was first considered by Kim and Seinfeld (1995) in their model SCAPE2. Previously, the models treated only sulfate, ammonium, nitrate, chloride and sodium. Since then, other studies (Jacobson, 1999; Ansari and Pandis, 1999b) have stressed the importance of including these elements in the modeling framework as they can influence the partitioning of total nitrate. Although most of the currently

used atmospheric particulate matter models do not explicitly model crustal species, these elements can be modeled as equivalent concentration of sodium giving comparable results with SCAPE2 (Moya *et al.*, 2001).

SELIQUID allows the incorporation of crustal species (calcium, potassium and magnesium) in its modeling framework, modeling them as equivalent concentrations of sodium. Moya *et al.*, (2001) proposed that the treatment of these species as equivalent concentrations of sodium in some atmospheric equilibrium models (SEQUILIB, Pilinis and Seinfeld, 1987; ISORROPIA, Nenes *et al.*, 1998; and GFEMN, Ansari and Pandis, 1999a) is comparable with the explicitly treatment of these species in SCAPE2 (Kim and Seinfeld, 1995). Moreover, with regards to calcium, SELIQUID considers the formation of calcium sulfate (gypsum) before the treatment of the dissolved form of calcium ( $Ca^{2+}$ ) as equivalent concentration of sodium using the following chemical reaction:



A solid form of calcium is practically present in all cases considering the DRH of calcium sulfate (97% approximately), and the value of the solubility product constant (around  $4 \times 10^{-5} M^2$ ). If the formation of calcium sulfate is limited by the availability of sulfate, the remaining calcium along with the potassium and magnesium is treated as equivalent concentration of sodium. If the formation of the solid is limited by the availability of calcium then practically all the available calcium precipitates as calcium sulfate.

The potential chemical components considered in SELIQUID are then the same gas and liquid components as SEQUILIB plus the solid form of calcium (calcium sulfate), plus the dissolved forms of calcium, magnesium and potassium considered as equivalent concentration of sodium.

### 3 Model Performance

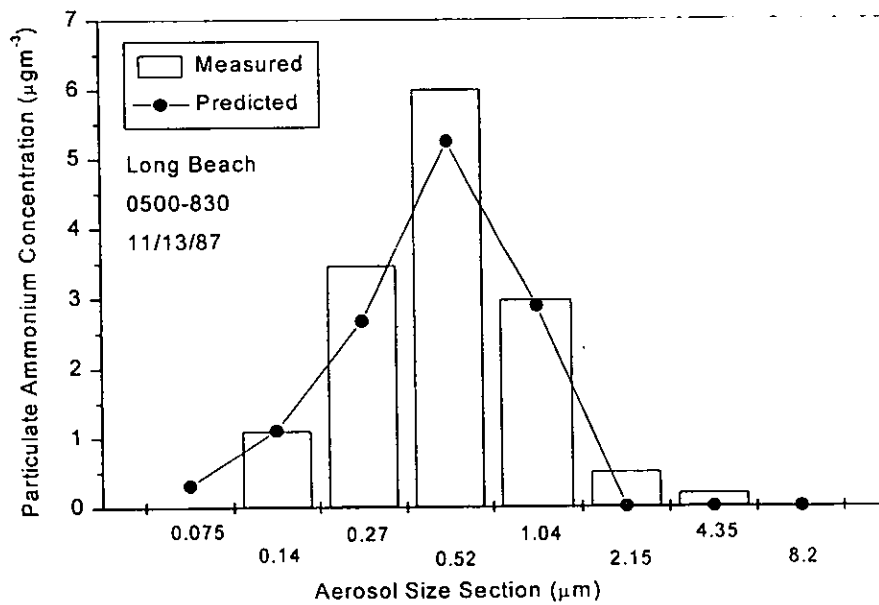
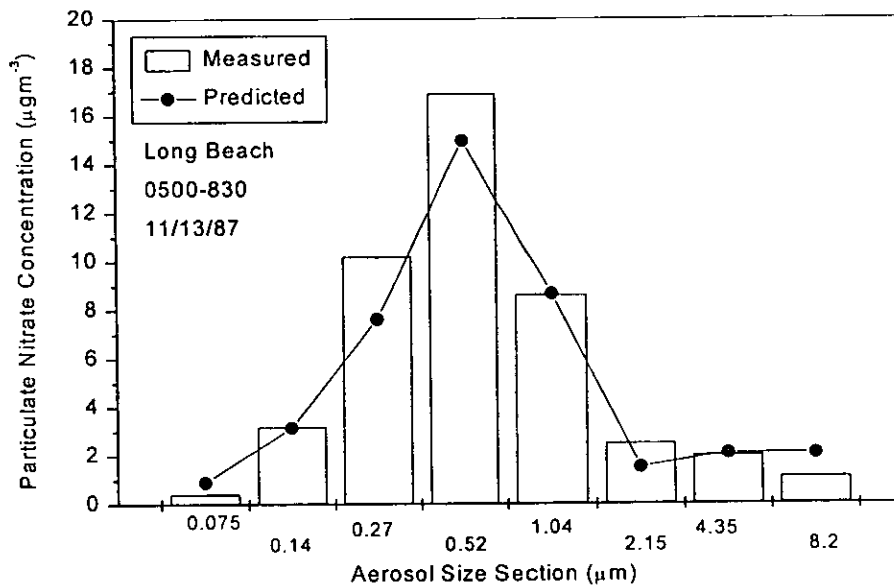
#### 3.1 Model Predictions against SCAQS measurements

To examine SELIQUID, predictions were compared against the eight-stage Berner impactor measurements from John *et al.* (1990) during the Southern California Air Quality Study (SCAQS). The 50% cutoff diameters for stages 1-8 were 0.075, 0.14, 0.27, 0.52, 1.04, 2.15, 4.25, and 8.2  $\mu\text{m}$ , respectively. Fourteen cases at Long Beach (11 and 3 from the summer and fall sampling periods, respectively), four cases at Riverside (Rubidoux) and two cases at Claremont are discussed in this study. These cases were chosen from the SCAQS database as they include measurements of crustal species (calcium and magnesium). There is an additional case (1300-1630 on August 28, 1987 at Riverside) that will be discussed in this study. This is an interesting case as the ambient RH (45%) was below the DRH of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (61.8%) and will be useful to evaluate model performance at low RH conditions. The SCAQS database also contained gas-phase concentrations of  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$ , hourly temperatures for Riverside, Claremont and Long Beach. RH data were available from the SCAQS database for Riverside and Claremont. For Long Beach, RH data (from Long Beach Airport) were available from the California Air Resource Board database.

To predict the equilibrium partitioning between the gas-phase precursors and the multiple aerosol size bins, the measured impactor stage values and gas-phase concentrations are used to calculate the total concentrations of nitrate and ammonia. Total concentrations of nitrate and ammonia therefore include the gas-phase concentrations plus the sum of the corresponding measured stage values. For instance, for  $\text{PM}_{10}$  simulations, total nitrate included nitric acid plus particulate phase concentrations corresponding to the first five stages. During SCAQS gas-phase

concentrations of HCl were not measured and we did not include HCl as model input. This assumption underestimates the availability of chloride in our system and will introduce some error. Sulfate, calcium and magnesium were constrained to their corresponding size bin during simulations. Particulate phase concentrations of potassium were not available. Calcium and magnesium were measured only in stages 6 and 7 (2.15 and 4.35  $\mu\text{m}$  cutoff diameters, respectively). For stage 8 (8.2  $\mu\text{m}$  cutoff diameter) we have assumed the same values for calcium and magnesium than those measured in stage 7 (Jacobson, 1999). Crustal species as well as nitrate concentrations were higher at Riverside than at Long Beach or Claremont. Crustal species (calcium and magnesium) were modeled in SELIQUID as equivalent concentrations of sodium. This treatment is expected to introduce additional error when the crustal species concentrations are high and will be discussed later.

Figure 1 shows the predicted equilibrium size-distributed nitrate and ammonium concentrations with measurements for one of the twenty cases studied (Long Beach, 0500-0830 PST on November 13, 1987). For this specific case, nitrate and ammonium predictions match the corresponding measurements suggesting that the assumption of equilibrium is valid. Extending our analysis for the twenty cases studied Figures 2 and 3 show the predicted versus observed nitrate and ammonium concentration, respectively, for the sub-micrometer aerosol bins and for the total  $\text{PM}_{10}$  (first five aerosol size bins). Except for the low concentrations of stage 1 where some discrepancies can be seen, overall equilibrium calculations agree well (especially if one considers the experimental error) with the corresponding observed values suggesting that for sub-micrometer aerosols the equilibrium assumption is reasonable. The agreement between the predicted and measured  $\text{PM}_{10}$  indicates that such a model can reproduce  $\text{PM}_{10}$  nitrate within 30%.



**Figure 1** Predicted versus observed size-resolved particulate nitrate and ammonium for measurements made at 0500-0830 PST on November 13, 1987 at Long Beach

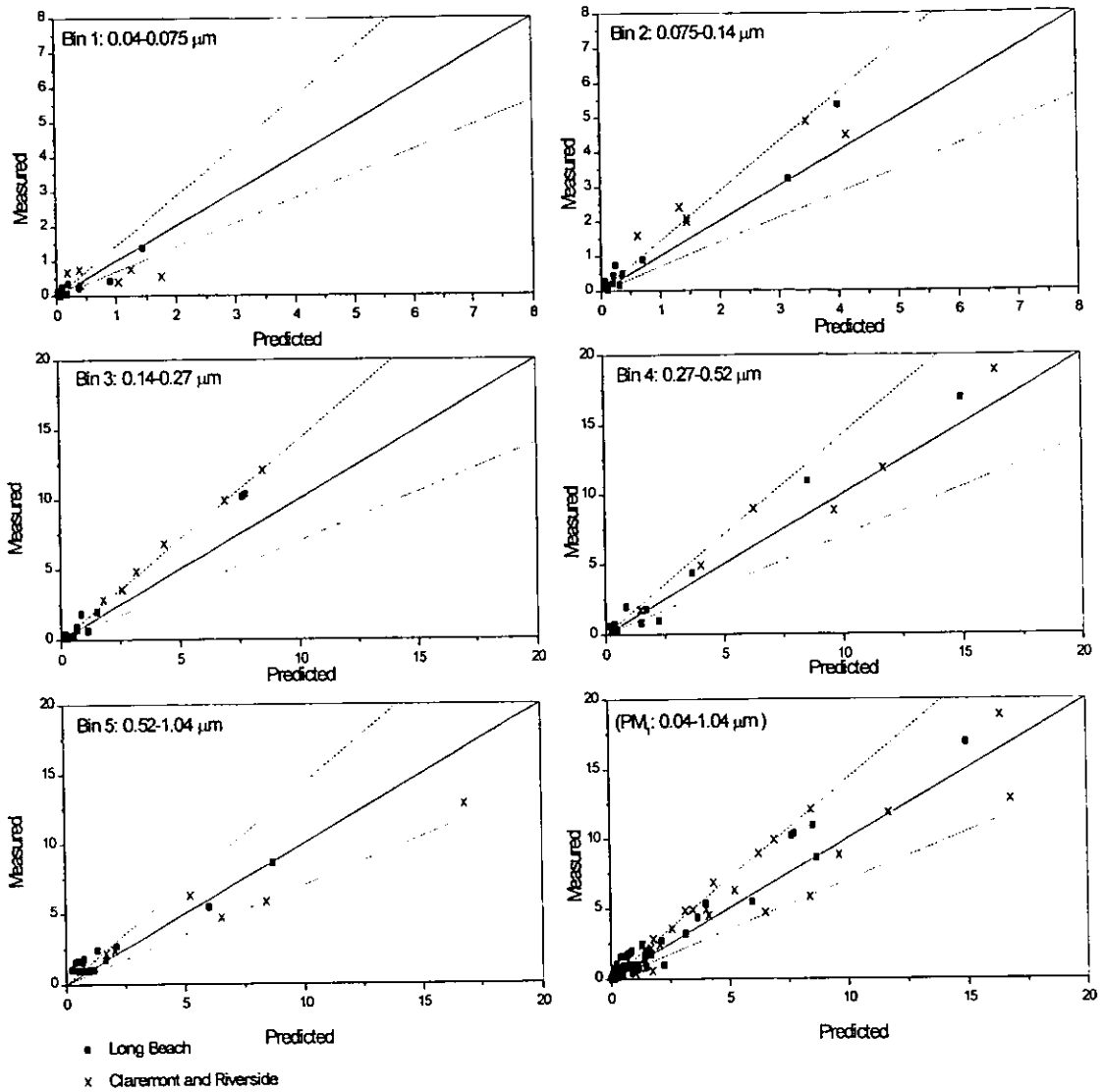


Figure 2 Predicted versus observed particulate fine nitrate<sup>1</sup> in  $\mu\text{g m}^{-3}$  (size bins 1 to 5 and  $\text{PM}_{10}$ )

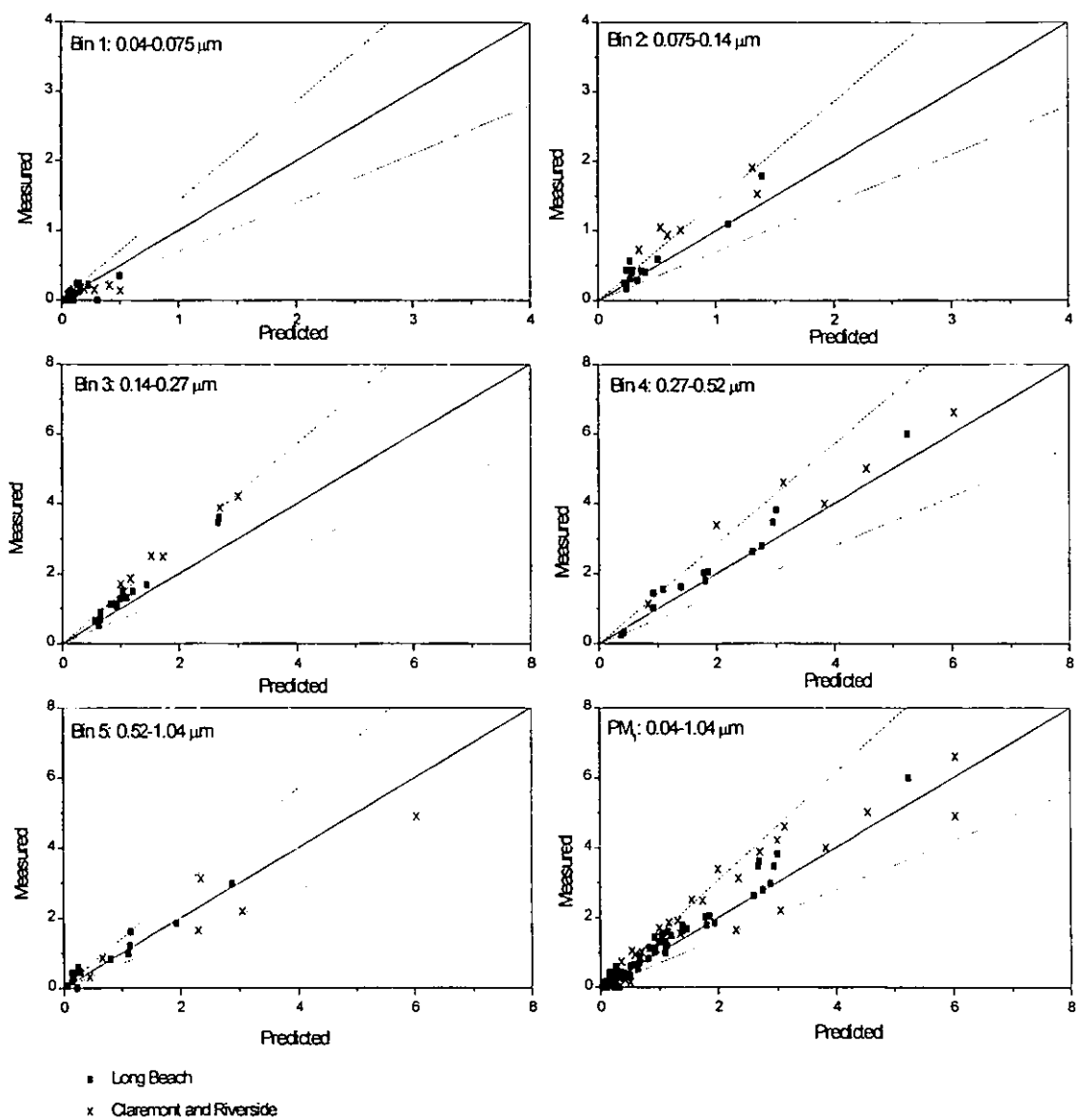


Figure 3 Predicted versus observed particulate fine ammonium<sup>1</sup> in  $\mu\text{g m}^{-3}$  (size bins 1 to 5 and PM<sub>1</sub>)

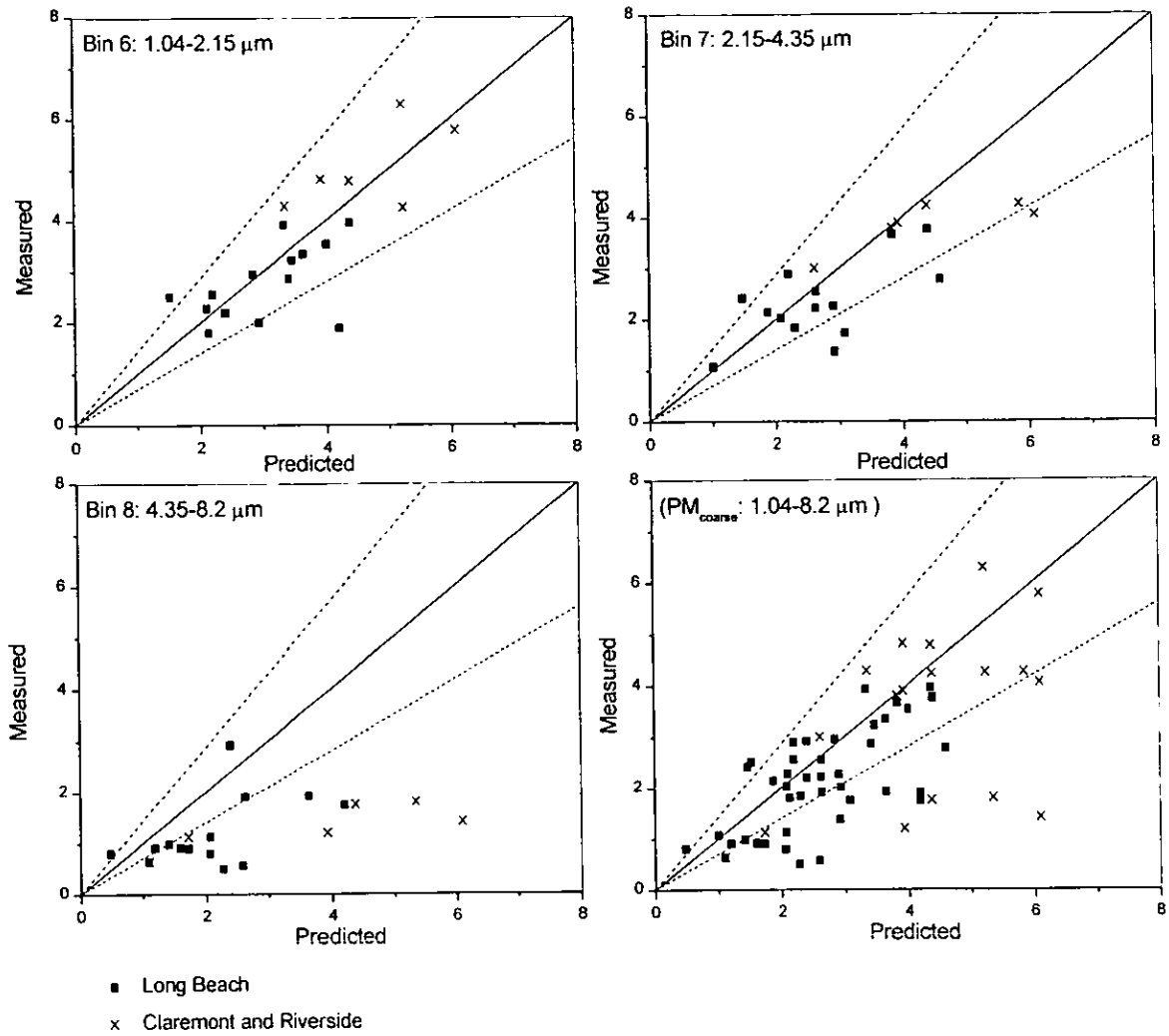
### 3.2 Size-resolved $PM_{coarse}$

Figures 4 and 5 show the predicted versus observed nitrate and ammonium concentration, respectively, for bins 6, 7 and 8, corresponding to 2.15, 4.35 and 8.2  $\mu\text{m}$  50% cutoff diameters and for the total  $PM_{coarse}$  (last three aerosol size sections). The disagreement between predicted and observed values indicates that the equilibrium assumption introduces some errors that increase with particle size. Table 1 shows the values of the coefficient of correlation,  $R^2$ , obtained by applying a linear regression to the results shown in Figures 2-5. Based on the results showed in Figures 2-5, the values of the coefficient of correlation  $R^2$  showed in Table 1, and the experimental error of the measurements, thermodynamic equilibrium is a reasonable assumption for the calculation of the size-resolved partitioning of semi-volatile compounds between the fine aerosol ( $PM_{10}$ ) and the gas phase. Conversely, for larger particle size ranges (larger than 1  $\mu\text{m}$ ), the current equilibrium model is not adequate in reproducing observations. The disagreement can be the result of either the lack of equilibrium or weaknesses of SELIQUID and will be discussed in a subsequent section.

### 3.3 Size-resolved $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$

Figure 6 shows the predicted versus observed nitrate concentration for bins 1 to 6 ( $PM_{2.5}$ ) and bins 1 to 8 ( $PM_{10}$ ). Despite the weaknesses in reproducing the coarse aerosol concentrations size-resolved  $PM_{2.5}$  nitrate predictions are mostly within 30% of error. The very low nitrate concentration, which are subject to the largest experimental error are the main exception. On the other hand, as seen in Figures 4 and 5, the current size-resolved equilibrium approach introduces errors in modeling particles larger than 2.5  $\mu\text{m}$ . Therefore for the cases under study, the present





**Figure 4** Predicted versus observed particulate coarse nitrate<sup>1</sup> in  $\mu\text{g m}^{-3}$  (size bins 6 to 8 and PM<sub>coarse</sub>)

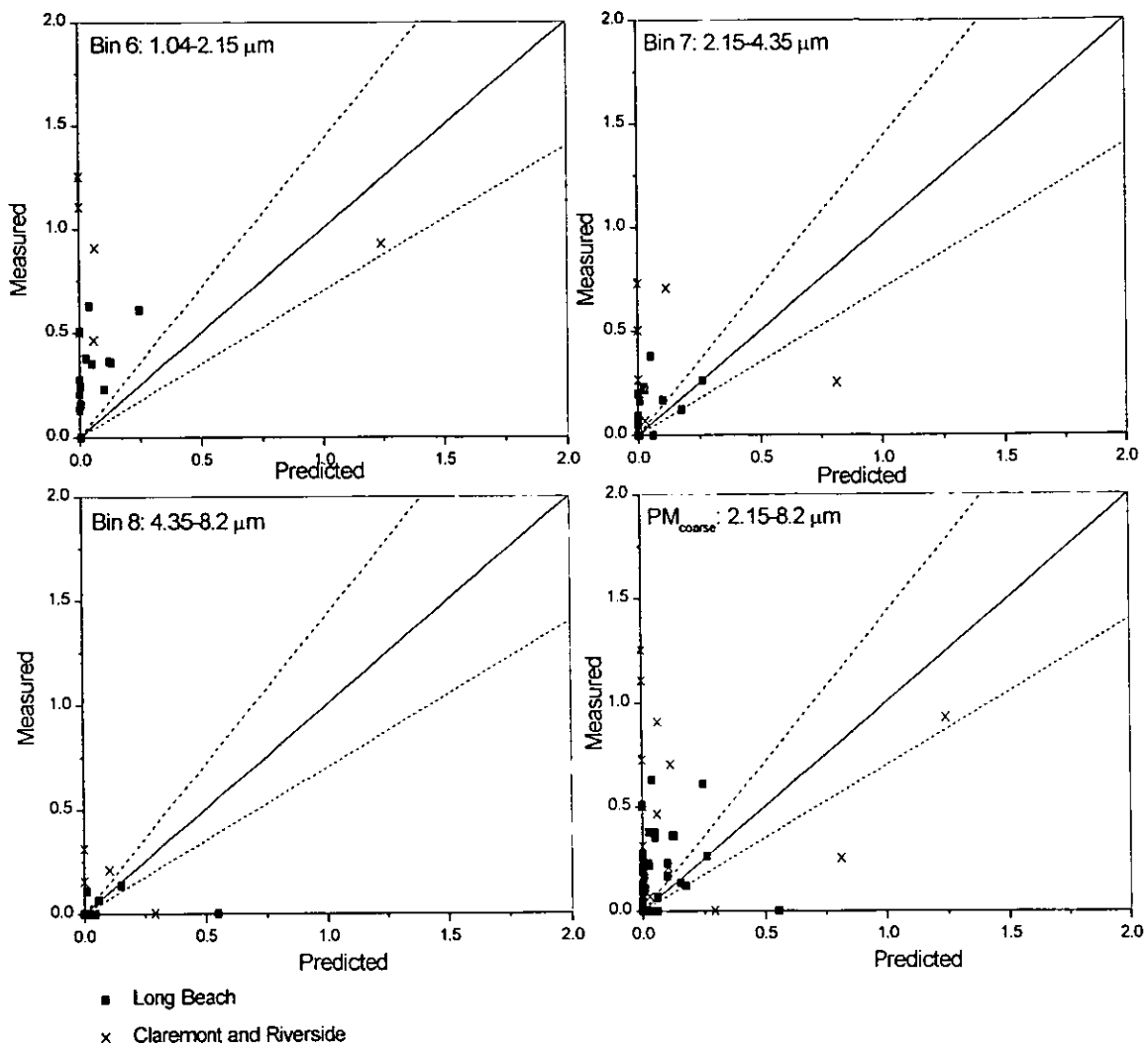


Figure 5 Predicted versus observed particulate coarse ammonium<sup>1</sup> in  $\mu\text{g m}^{-3}$  (size bins 6 to 8 and  $\text{PM}_{\text{coarse}}$ )

Table 1 Coefficients of correlation ( $R^2$ ) obtained by applying a linear regression to the results shown in Figures 2-5.

Specie	50% cutoff diameter $\mu\text{m}$	Bin	$R^2$
Particulate nitrate	0.075	1	0.519
	0.14	2	0.951
	0.27	3	0.991
	0.52	4	0.975
	1.04	5	0.95
	PM <sub>1</sub>	1-5	<b>0.928</b>
	2.15	6	0.618
	4.35	7	0.63
	8.2	8	0.257
	PM <sub>coarse</sub>	6-8	<b>0.434</b>
Particulate ammonium	0.075	1	0.289
	0.14	2	0.9
	0.27	3	0.968
	0.52	4	0.95
	1.04	5	0.924
	PM <sub>1</sub>	1-5	<b>0.927</b>
	2.15	6	0.098
	4.35	7	0.006
	8.2	8	0.005
	PM <sub>coarse</sub>	6-8	<b>0.047</b>

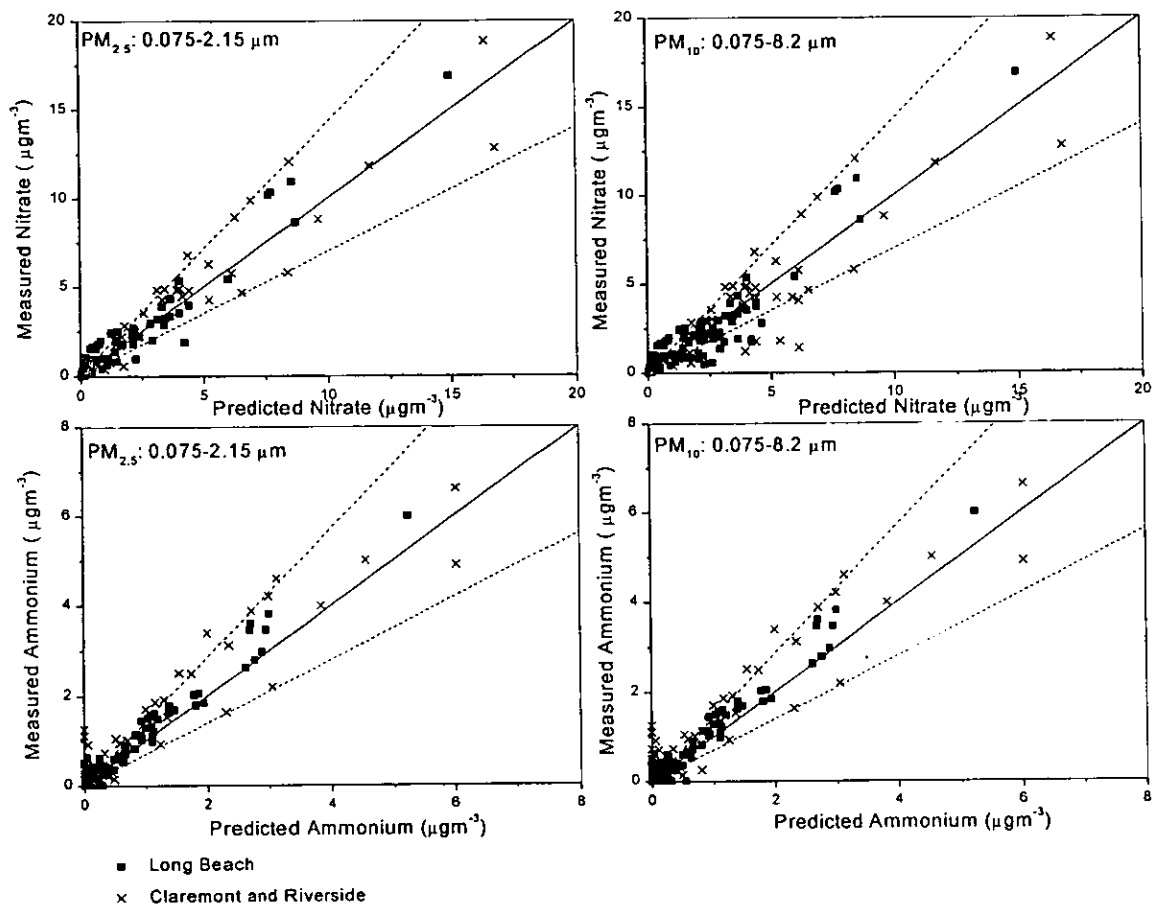
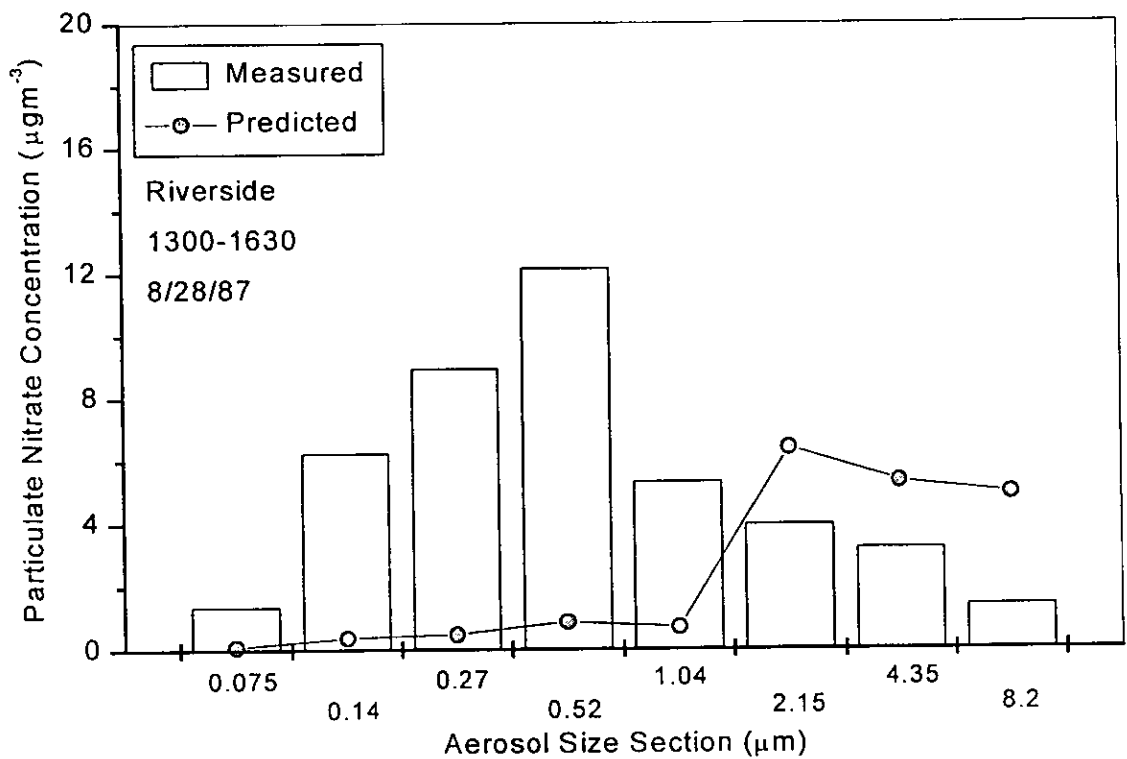


Figure 6 Predicted versus observed  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  nitrate and ammonium

size-resolved equilibrium model, SELIQUID, will introduce errors above 30% in cases where the  $\text{PM}_{10}$  nitrate is less than  $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$  and the  $\text{PM}_{10}$  ammonium is less than  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ .

### *3.4 Model Performance at low Relative Humidity*

To examine model performance at low RH, SELIQUID predictions were compared with measurements for the 1300-1630 PST period on August 28, 1987 at Riverside. In this case, the ambient RH was 45%. For low RH, SELIQUID assumes that the multicomponent solution remains supersaturated (metastable equilibrium state), and therefore, no dry particles are considered in the modeling framework. Using the efflorescence branch of aerosol behavior (that is assuming that particles are liquid always) enables the model to predict the equilibrium composition between the gas phase precursors and the multiple aerosol size bins over the entire RH domain. As seen in Figure 7, model predictions are in complete disagreement with observations suggesting that for low RH cases (RH less than 60%), the assumption that all aerosol particles remain in a supersaturated solution (metastable equilibrium) introduces errors. For this case, the observed  $\text{PM}_{10}$  nitrate was  $42.8 \mu\text{g m}^{-3}$  while the predicted concentration by the size-resolved model is  $19.2 \mu\text{g m}^{-3}$ . So using a size-resolved equilibrium model like SELIQUID for low RH's not only introduces errors to the predicted size distribution, but also to the total aerosol concentration. The model over-predicts the equilibrium vapor pressure of nitric acid and ammonia over the particles, artificially shifting the nitrate equilibrium towards the gas phase. This is indirect evidence that the particles were solid during this period and not metastable liquids. If a simple bulk model (SEQUILIB or ISORROPIA) is used for this period the predicted aerosol  $\text{PM}_{10}$  nitrate concentration is  $40.1 \mu\text{g/m}^3$ , in good agreement with the  $42.8 \mu\text{g m}^{-3}$  measured. This agreement further supports the hypothesis that the



**Figure 7** Predicted versus observed size-resolved particulate nitrate for measurements made at 1300-1630 PST on August 28, 1987 at Riverside

particles were solid during this period and indicates that at low RH values a bulk model may be more useful, at least for the total aerosol nitrate concentration, than a size-resolved equilibrium model.

### 3.5 Sources of error

Given the discrepancies found between the predicted and measured  $PM_{\text{coarse}}$  nitrate and ammonium, a discussion of the possible sources of error is worthwhile. These discrepancies may be attributed to the equilibrium assumption implicitly used in our model, to our treatment of crustal species, to the lack of some necessary input information (total chloride concentrations, complete crustal species size distribution) or to the experimental error associated with field measurements of semi-volatile inorganic components.

The equilibrium assumption is expected to be inadequate for the modeling of coarse particles. Wexler and Seinfeld (1990) estimated that the corresponding time scale for equilibration will be of the order of at least hours and will increase with particle size. This is consistent with the results shown in Figures 4-5, where the error increase as particle size increases. Therefore, deviations from equilibrium are consistent both with the existing theory and also with the error dependence on size for these simulations.

The inclusion of crustal species in the modeling framework is important as these elements can influence the partitioning of total nitrate (Kim and Seinfeld, 1995; Ansari and Pandis, 1999; Jacobson, 1999; Moya *et al.*, 2001). These crustal species are found mainly on large particle sizes ranges (coarse mode) and as mentioned, they are treated as equivalent concentrations of sodium in SELIQUID. Figure 8 compares the predicted equilibrium size-distributed nitrate concentrations

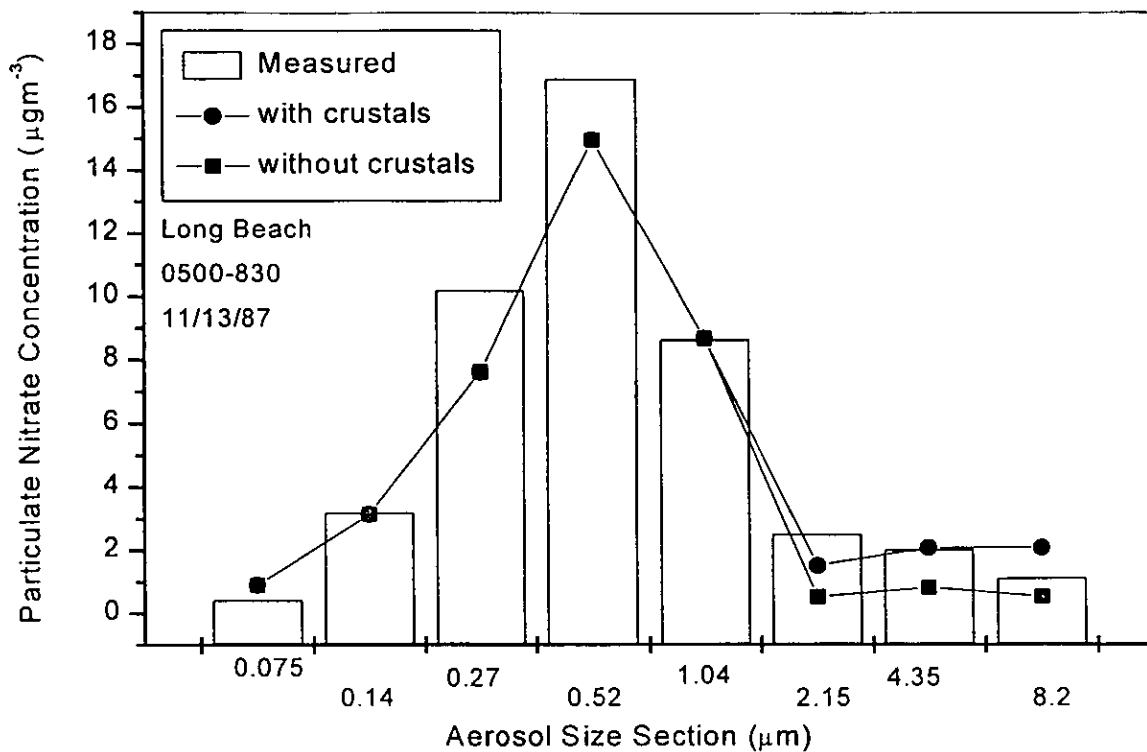
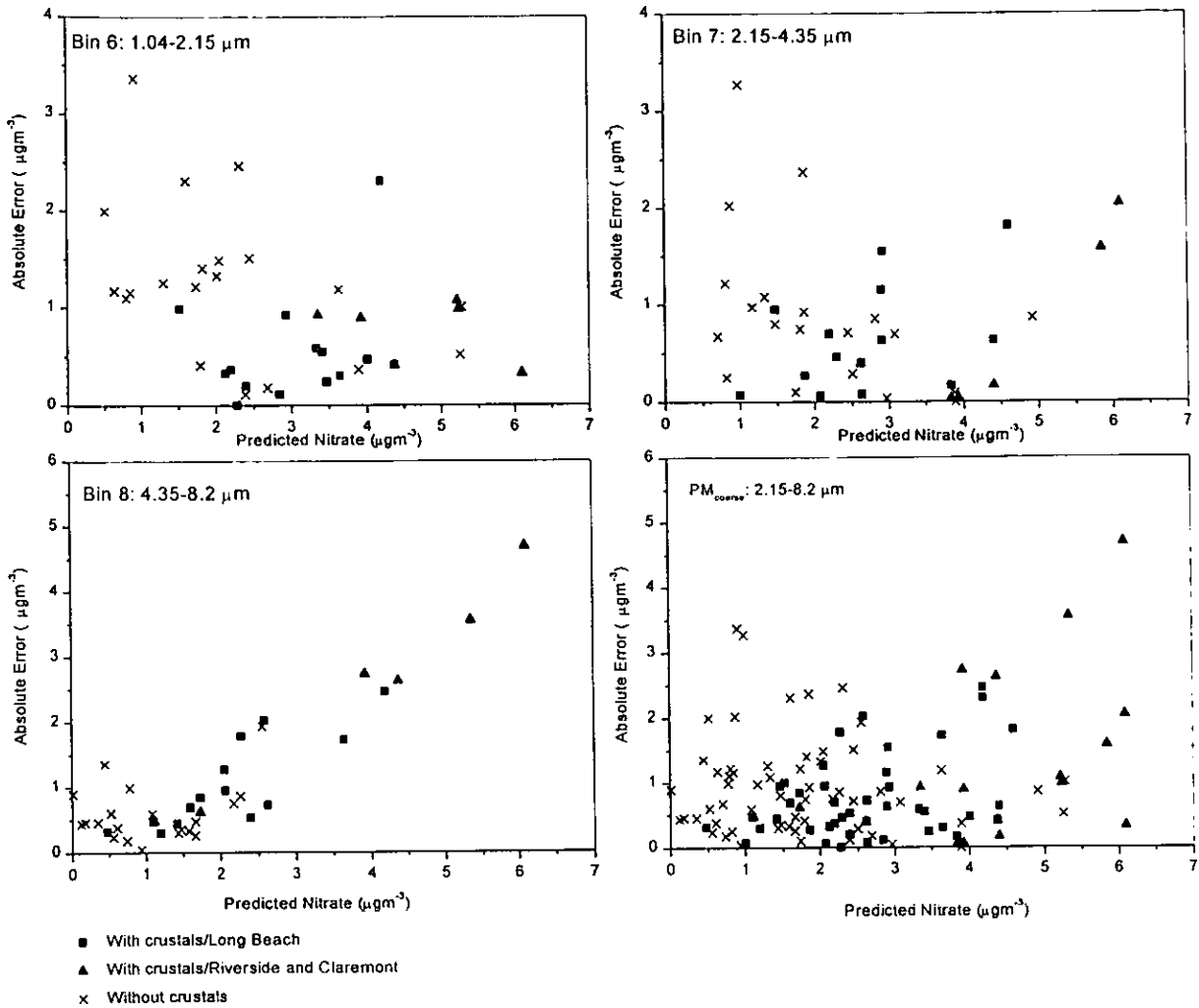


Figure 8 Comparison of the predicted versus observed size-resolved particulate nitrate with (and without) considering crustal species as equivalent concentrations of sodium for measurements made at 0500-0830 PST on November 13, 1987 at Long Beach



versus measurements with and without including crustal species (calcium and magnesium) for one of the twenty cases studied (Long Beach, 0500-0830 PST on November 13, 1987). For this specific case, model performance for the coarse particles improves with the inclusion of the  $1.75 \mu\text{g m}^{-3}$  of calcium and  $0.18 \mu\text{g m}^{-3}$  of magnesium. Extending our analysis for the twenty cases studied Figure 9 shows the predicted nitrate concentration versus the absolute error, respectively, for bins 6, 7, 8 and for the total  $\text{PM}_{\text{coarse}}$ . As seen the inclusion of crustal species increase predicted nitrate in bins 6, 7 and 8 (coarse-mode). The presence of calcium and magnesium decrease the available nitric acid gas shifting the nitrate equilibrium towards the particulate phase. This finding was expected and consistent with the theory (Dentener *et al.*, 1996; Tabazadeh *et al.*, 1999). Figure 9 also shows that the inclusion of crustal species improves SELIQUID performance for aerosol bins 6 and 7 (overall predictions associated with smaller absolute errors), while for bin 8, model performance does not improve incorporating these elements (as equivalent concentration of sodium) in simulations. For this specific size bin, the errors in predicting particulate nitrate concentrations are larger at Riverside and Claremont than at Long Beach. Table 2 shows statistics of SELIQUID performance for the results shown in Figure 9. Based on the mean errors, considering crustal species as equivalent concentrations of sodium in SELIQUID improve particulate nitrate predictions for aerosol bins 6 and 7. Conversely, for bin 8 the inclusion of these elements does not improve model performance. As seen in Table 2 overall model performance in predicting coarse-mode nitrate ( $\text{PM}_{\text{coarse}}$ ) is practically the same incorporating (mean error  $0.91 \mu\text{m}$ ) or not (mean error  $0.92 \mu\text{m}$ ) crustal species as equivalent concentrations of sodium in the modeling framework. Without considering model predictions at Riverside and Claremont (where the concentration of crustal species is high), overall model performance improves including crustal species (mean error  $0.70$



**Figure 9** Predicted particulate coarse nitrate (size bins 6 to 8 and  $\text{PM}_{\text{coarse}}$ ) versus the absolute error<sup>1</sup>

**Table 2 SELIQUID performance with and without crustal species for particulate nitrate (bins 6, 7, 8 and PM<sub>coarse</sub>) for the twenty cases studied**

Bin	Aerosol behavior	Mean predicted $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean observed $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean Error $\mu\text{g}/\text{m}^3$
6	With crustals	3.55	3.47	0.62
	Without crustals	2.20		1.28
7	With crustals	3.22	2.80	0.66
	Without crustals	2.10		0.90
8	With crustals	2.60	1.23	1.45
	Without crustals	1.06		0.60
PM <sub>coarse</sub>	With crustals	3.12	2.5	0.91
	Without crustals	1.79		0.92
PM <sub>coarse</sub>	With crustals <sup>1</sup>	2.48	1.95	0.70
	Without crustals <sup>1</sup>	0.99		0.84

<sup>1</sup>Not considering Riverside and Claremont cases

$\mu\text{m}$ ) than without including these species in simulations (mean error  $0.84 \mu\text{m}$ ). A possible explanation to the significant errors in bin 8 is that the treatment of crustal species as equivalent concentration of sodium in SELIQUID may introduce some errors when concentration of crustal species is high. To examine if the error can be correlated with the concentration of crustal species, Figure 10 shows the absolute error versus crustal species concentration (as equivalent sodium concentration) respectively, for bins 6, 7, 8 and for the total  $\text{PM}_{\text{coarse}}$ , for the twenty cases studied. Equivalent concentrations of sodium in Figure 10 included calcium concentrations after the formation of calcium sulfate. As seen, for bins 6 and 7 there is not a clear trend that the error increases as crustal species concentration increases. On the other hand, for several of the cases in bin 8 the error increases as crustal species concentration increases. It is noted that for all coarse-mode size bins the maximum concentration of equivalent sodium is  $2 \mu\text{gm}^{-3}$  (except for one case in bin 8). However, the errors in bin 6 and 7 are less than  $1 \mu\text{gm}^{-3}$  (except for one case) and  $2 \mu\text{gm}^{-3}$ , respectively, while for bin 8 errors are as large as  $4.5 \mu\text{gm}^{-3}$ . Again, the largest errors in bin 8 are related to simulations performed at Riverside and Claremont, where the concentration of crustal species is high. These findings suggest that apparently, in the largest aerosol size section ( $8.2 \mu\text{m}$  50% cutoff diameter), when the concentration of crustal species is high, part of the error in the calculation of nitrate concentration may be due to our implicit treatment of crustal species (as equivalent concentration of sodium). To further analyze this hypothesis, Table 3 compares the performance of SELIQUID and EQUISOLV II (Jacobson, 1999) in predicting coarse-mode nitrate concentrations for two Riverside cases (0500-0830 PST period on August 28-29, 1987) where the concentration of crustal species in the coarse mode is high. As seen, EQUISOLV II (that explicitly model crustal species) overall performs better than SELIQUID, particularly for nitrate predictions in

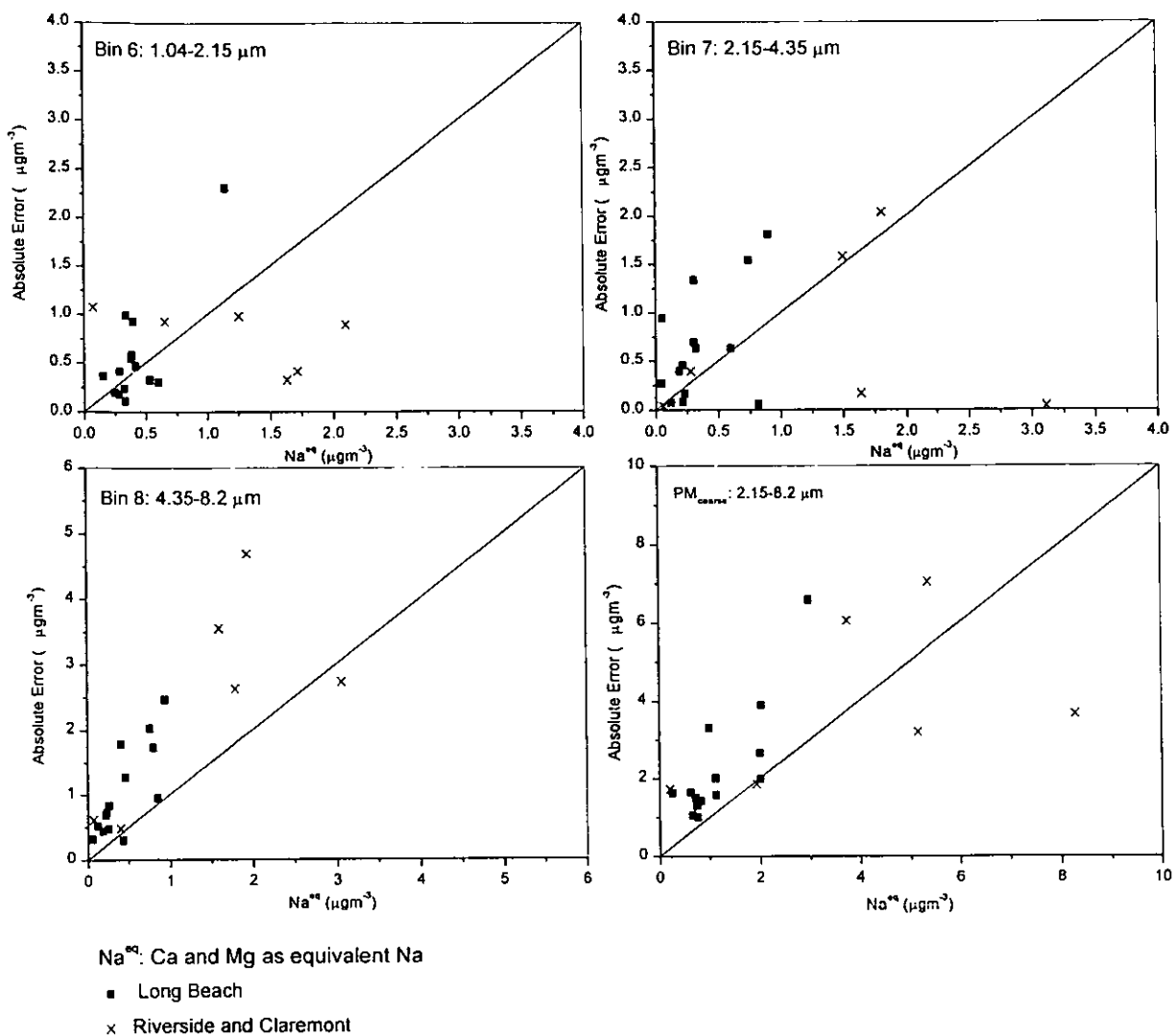


Figure 10 Crustal species (calcium and magnesium) as equivalent concentration of sodium versus the absolute error<sup>1</sup>

**Table 3 SELIQUID and EQUISOLV II performance predicting coarse nitrate concentrations for the PST period 0500-0830 on August 28 and 29, 1987 at Riverside.**

Date	Model	Bin	Predicted Nitrate $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Observed $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean Error $\mu\text{g}/\text{m}^3$
August 28, 1987	SELIQUID	6	3.93	4.82	0.89
		7	3.93	3.89	0.04
		8	3.93	1.20	2.73
	EQUISOLV II	6	3.83	4.82	0.99
		7	3.85	3.89	0.04
		8	1.52	1.20	0.32
August 29, 1987	SELIQUID	6	6.10	5.78	0.32
		7	6.10	4.06	2.04
		8	6.10	1.41	4.69
	EQUISOLV II	6	5.45	5.78	0.33
		7	3.85	4.06	0.21
		8	1.70	1.41	0.29

the largest aerosol size section (bin 8). This finding further supports the hypothesis that the implicit treatment of crustal species in SELIQUID may introduce additional errors when concentration of these species is high.

Another possible source of error can be attributed to the lack of some necessary input information (complete crustal species size/composition distribution, total chloride concentrations). With regards to crustal species, there was a lack of data of particulate phase concentrations of coarse-mode potassium, as well as particulate phase concentrations of calcium and magnesium in the largest aerosol size section (bin 8). As mentioned, for this bin we have assumed the same values for calcium and magnesium than those measured in bin 7. To examine closely this assumption we have performed few simulations analyzing the sensitivity of SELIQUID in predicting coarse-mode nitrate concentrations when crustal species concentration is changed. Table 4 shows the results of this sensitivity test applied to two Riverside cases (0500-0830 PST period on August 28-29, 1987). These two cases are characterized by high concentration of crustal species (particularly calcium) in the coarse mode. For instance, the calcium concentration at Riverside on August 28 was equal to  $1.71 \mu\text{gm}^{-3}$ ,  $2.73 \mu\text{gm}^{-3}$ ,  $2.73 \mu\text{gm}^{-3}$  (assumed) for bins 6, 7 and 8, respectively. The concentration of magnesium was significantly lower than the calcium concentration for the twenty cases studied. Particularly, for the two cases aforementioned this concentration was in the range of  $0.2\text{-}0.3 \mu\text{gm}^{-3}$  (total coarse-mode concentrations). As seen in Table 4 changes in the concentration of calcium lead to significant changes in the resulting predicted coarse-nitrate concentration. Moreover, small changes in the concentration of magnesium (considering the low concentrations of this specie) lead to larger changes in the resulting predicted coarse-nitrate concentration. These findings suggest that the inclusion of crustal species is very important in modeling the size

**Table 4 Predicted nitrate for Riverside cases, August 28 and 29, 1987 using as model input in bin 8<sup>th</sup> different crustal species (calcium and magnesium) concentration.**

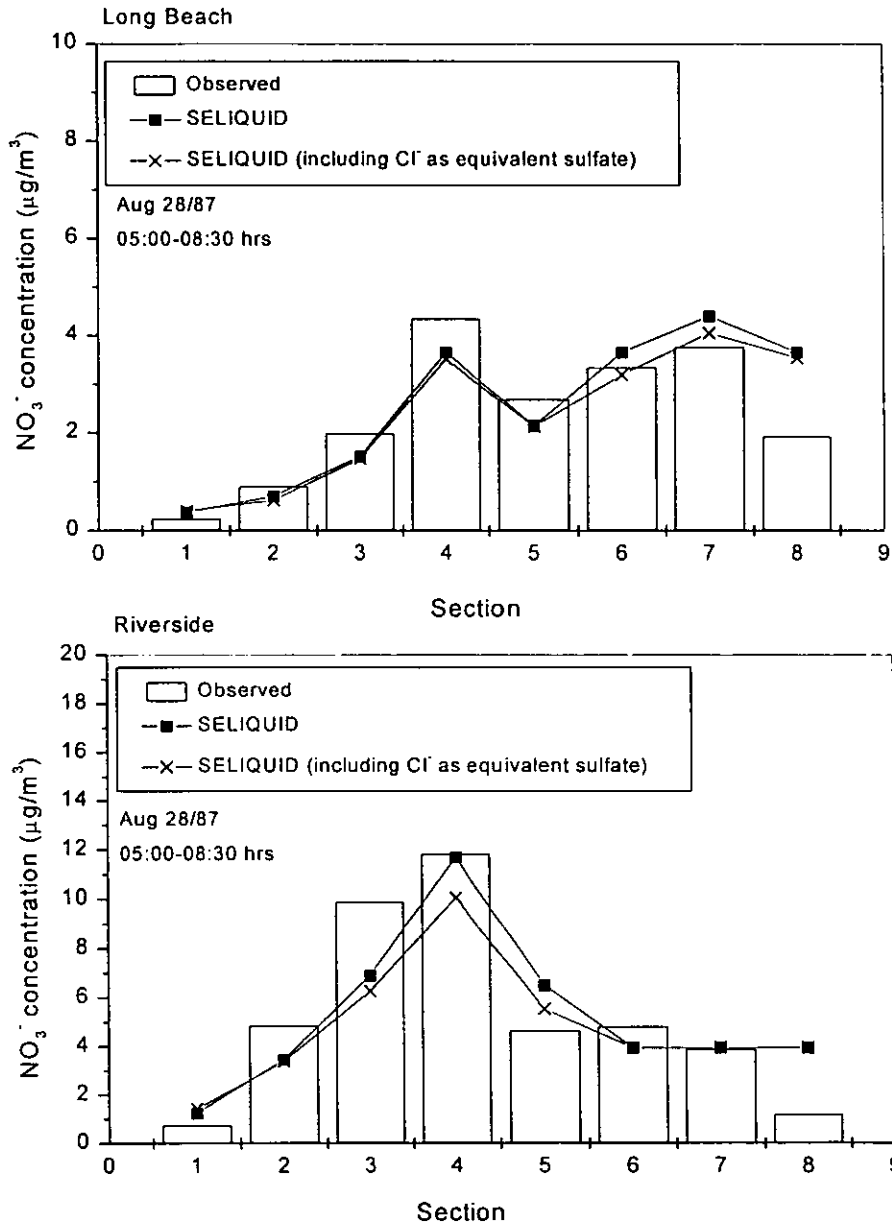
Date: August 28, 1987				Date: August 29, 1987			
Treatment	Bin	Particulate Nitrate $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean Error $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Treatment	Bin	Particulate Nitrate $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Mean Error $\mu\text{g}/\text{m}^3$
a)	6 <sup>th</sup>	4.82		a)	6 <sup>th</sup>	5.78	
	7 <sup>th</sup>	3.89			7 <sup>th</sup>	4.06	
	8 <sup>th</sup>	1.20			8 <sup>th</sup>	1.41	
b)	6 <sup>th</sup>	3.93	0.89	b)	6 <sup>th</sup>	6.10	0.32
	7 <sup>th</sup>	3.93	0.04		7 <sup>th</sup>	6.11	2.04
	8 <sup>th</sup>	3.93	2.73		8 <sup>th</sup>	6.03	4.69
c)	6 <sup>th</sup>	3.93	0.89	c)	6 <sup>th</sup>	6.64	0.86
	7 <sup>th</sup>	3.93	0.04		7 <sup>th</sup>	7.12	3.06
	8 <sup>th</sup>	3.93	2.73		8 <sup>th</sup>	4.01	2.60
d)	6 <sup>th</sup>	3.93	0.89	d)	6 <sup>th</sup>	7.00	1.22
	7 <sup>th</sup>	3.93	0.04		7 <sup>th</sup>	7.50	3.44
	8 <sup>th</sup>	3.93	2.73		8 <sup>th</sup>	2.93	1.52
e)	6 <sup>th</sup>	5.60	0.75	e)	6 <sup>th</sup>	7.00	1.22
	7 <sup>th</sup>	5.50	1.59		7 <sup>th</sup>	7.50	3.44
	8 <sup>th</sup>	0.73	0.47		8 <sup>th</sup>	2.94	1.53
f)	6 <sup>th</sup>	4.94	0.12	f)	6 <sup>th</sup>	7.40	1.62
	7 <sup>th</sup>	4.94	1.05		7 <sup>th</sup>	7.90	3.84
	8 <sup>th</sup>	1.94	0.74		8 <sup>th</sup>	1.74	0.33
g)	6 <sup>th</sup>	3.64	1.18	g)	6 <sup>th</sup>	5.26	0.52
	7 <sup>th</sup>	3.89	0.00		7 <sup>th</sup>	4.92	0.86
	8 <sup>th</sup>	1.67	0.47		8 <sup>th</sup>	2.27	0.86

- a) Observed
- b) Bin 8<sup>th</sup>: Ca and Mg 100%
- c) Bin 8<sup>th</sup>: 50% Ca and 100% Mg
- d) Bin 8<sup>th</sup>: 50% Ca and 0% Mg
- e) Bin 8<sup>th</sup>: 25% Ca and 100% Mg
- f) Bin 8<sup>th</sup>: 25% Ca and 0% Mg
- g) Without considering Ca and Mg



distribution of coarse inorganic aerosols, particularly when the concentration of these species is high. Moreover, they suggest that small changes in the concentration of these species can lead to significant differences in the predicted coarse-nitrate concentration. Therefore, a complete input information regarding crustal species size/composition distribution is necessary to accurately reproduce the size distribution of coarse inorganic aerosols.

The assumption of neglecting total chloride concentrations in the model input may introduce some error in modeling the size distribution of inorganic aerosols. Measured particulate phase concentrations of chloride are relatively low for the twenty cases studied (considering all size bins, the concentration range is 1-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , approximately). To examine the potential errors associated to this assumption, we have performed some simulations considering particulate phase concentration of chloride (as equivalent concentration of sulfate) in the model input (gas-phase concentrations of HCl were not measured and we therefore did not include them in simulations). Figure 11 shows the predicted equilibrium size-distributed nitrate concentrations with measurements for two of the cases studied (0500-0830 PST period on August 28, 1987 at Long Beach and Riverside). For these two cases measured particulate phase concentration of chloride (considering all size bins) was around 2-3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . As seen model performance slightly improves (3% approximately) with the inclusion of particulate chloride in the model input for the Long Beach case while for the Riverside case model performance (in the coarse mode) is practically the same including or not particulate chloride concentration in simulations. Although not shown, results of simulations for the twenty cases studied indicate that the inclusion of particulate chloride in simulations model performance could improve by 3% (in average) the overall predicted  $\text{PM}_{10}$  nitrate.



**Figure 11** Comparison of the predicted versus observed size-resolved particulate nitrate with (and without) considering particulate chloride concentrations as equivalent concentration of sulfate for measurements made at 0500-0830 PST on August 28, 1987 at Long Beach and Riverside

Finally, the methods used in collecting samples during the field study are subject to experimental uncertainty for the difficult sampling of semi-volatile inorganic compounds. John *et al.*, (1990) have reported volatilization losses of ammonium nitrate in the sampler (a nine-stage Berner cascade impactor) less than 7% under hot, dry conditions. Wall *et al.*, (1988) describe the sampling methods for the measurement of inorganic ion size distributions and evaluate the accuracy, precision and validity of these measurements.

#### 4 Conclusions

Based on modeling results against SCAQS measurements, size-resolved PM<sub>1</sub> nitrate and ammonium can be determined by thermodynamic equilibrium when RH is higher than 60% (model predictions have an error of less than 30% when the PM<sub>1</sub> nitrate concentration exceeds 2  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). For cases where the RH is less than 60% the assumption that all aerosol particles remain in a supersaturated solution (metastable liquid solutions) introduce unacceptable errors in the case investigated here. In these cases, a bulk equilibrium model may prove more useful than a size-resolved model assuming metastable aerosol.

On the other hand, in modeling coarse particles (particles larger than 2  $\mu\text{m}$ ) the equilibrium assumption, in general, introduces errors that increase with particle size. For the cases under study, the present size-resolved equilibrium model, SELIQUID, will introduce errors above 30% in cases where the PM<sub>10</sub> nitrate is less than 2.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  and the PM<sub>10</sub> ammonium is less than 1  $\mu\text{g m}^{-3}$ . For higher concentrations of nitrate and ammonium, the model error remains less than 30%.

Finally, the inclusion of crustal species is important in predicting the partitioning of inorganic salts among a size and composition dispersed aerosol. The treatment of these species as

equivalent concentrations of sodium in a size-resolved equilibrium model may introduce additional errors in predicting aerosol behavior when crustal species concentrations are high.

Hence, from a modeling perspective, size-distributed PM<sub>1</sub> nitrate and ammonium can be determined by applying a size-resolved equilibrium model, like SELIQUID when the RH is greater than 60%. This equilibrium approach introduces errors in modeling coarse particles. These errors increase for low nitrate and high crustal species concentrations. For cases where the RH is less than 60%, a bulk equilibrium model may be more useful than a size-resolved one.

### *Acknowledgements*

Authors are grateful with Mr. Bart Croes from California Air Resource Board for the SCAQS database. The work was supported by the US EPA Grant R-826371. M. Moya was also supported in this research by a grant from the *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia-México*.

## 5. References

- Allen, A.G., Harrison, R.M., and Erisman, J. (1989) Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1591-1599.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999a) Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment* **33**, 745-757.
- Ansari, A.S. and Pandis, S.N. (1999b) An analysis of four models predicting the partitioning of semi-volatile inorganic aerosol components. *Aerosol Science and Technology* **31**, 129-153.
- Bassett, M. and Seinfeld J.H. (1983) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **17**, 2237-2252.
- Bromley, L.A. (1973) Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal* **19**, 313-320.
- Capaldo, K., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (2000) A computationally efficient hybrid approach for dynamic gas/aerosol transfer in air quality models. *Atmospheric Environment* **34**, 3617-3627.
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P. and Wexler, A.S. (1998) Thermodynamic model of the system  $\text{H}^+$  -  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{Na}^+$  -  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  at 298.15 K. *Journal of Physical Chemistry* **102**, 2155-2171.
- Cruz, C. N., Dassios, K. G., and Pandis, S. N. (2000) The effect of dioctyl phthalate films on the ammonium nitrate evaporation rate. *Atmospheric Environment* **34**, 3897-3905.
- Dassios, K.G. and Pandis, S.N. (1999) The mass accommodation coefficient of ammonium nitrate aerosol. *Atmospheric Environment* **33**, 2993-3003.

- Dentener, F.J., Carmichel, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J. and Crutzen, P.J. (1996) Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research* **101**, 22869-22889.
- Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K. and Rau, J.A. (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology* **20**, 580-589.
- Harrison, R.M. and MacKenzie A.R. (1990) A numerical simulation of kinetic constraints upon achievement of the ammonium nitrate dissociation equilibrium in the troposphere. *Atmospheric Environment* **24A**, 91-102.
- Jacobson, M.Z., Tabazadeh, A. and Turco, R.P. (1996) Simulating Equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research* **101**, 9079-9091.
- Jacobson, M.Z. (1997a) Development and application of a new air pollution modeling system – II: Aerosol module structure and design. *Atmospheric Environment* **31A**, 131-144.
- Jacobson, M.Z. (1997a) Numerical techniques to solve condensational and dissolutional growth equations when growth is coupled to reversible reactions. *Aerosol Science and Technology* **27**, 491-498.
- Jacobson, M.Z. (1999) Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II. *Atmospheric Environment* **33**, 3635-3649.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., and Winklmayr, W. (1990) Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* **24A**, 2349-2359.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology* **19**, 157-181.

Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficients calculation methods. *Aerosol Science and Technology* **19**, 182-198.

Kim, Y.P. and Seinfeld, J.H. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . *Aerosol Science and Technology* **22**, 93-110.

Kumar, N., Lurmann, F.W., Pandis, S.N. and Ansari, A.S. (1998) Final Report: Analysis of atmospheric chemistry during 1995 integrated monitoring study. *Final Report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA* by Sonoma Technology Inc., Santa Rosa, CA. STI-997214-1791-DFR.

Kusik, C.L. and Meissner, H.P. (1978) Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *American Institute of Chemical Engineering Symposium series, Symposium Series* **173**, 14-20.

Meng, Z.Y., Seinfeld, J.H., Saxena, P. and Kim, Y.P. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of carbonates. *Aerosol Science and Technology* **23**, 131-154

Meng, Z.Y. and Seinfeld, J.H. (1996) Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. *Atmospheric Environment* **30**, 2889-2900

Meng, Z.Y., Dabdub, D. and Seinfeld, J.H. (1998) Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research* **103**, 3419-3435.

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

- Nenes, A., Pilinis, C. and Pandis, S.N. (1998) ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry* **4**, 123-152.
- Pilinis, C. and Seinfeld, J.H. (1987) Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453-2466.
- Pilinis, C., and Seinfeld, J.H. (1988) Development and evaluation of an eulerian photochemical gas-aerosol model. *Atmospheric Environment* **22**, 1985-2001.
- Pilinis, C., Capaldo, K.P., Nenes, A. and Pandis, S.N. (2000) MADM-A new multicomponent aerosol dynamic model. *Aerosol Science and Technology* **32**, 482-502.
- Robinson, R.A., and Stokes, R.H. (1965) *Electrolyte Solutions*, 2<sup>nd</sup> Ed. Butterworth, London.
- Saxena, P., Hudischewskyj, A.B., Seigneur, C. and Seinfeld, J.H. (1986) A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment* **20**, 1471-1483.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air pollution to Climate Change*. Ed. Wiley, New York.
- Sun, Q. And Wexler, A.S. (1998a) Modeling urban and regional aerosols near acid neutrality. – application to the 24-25 June SCAQS episode. *Atmospheric Environment* **32** 3533-3545.
- Sun, Q. And Wexler, A.S. (1998b) Modeling urban and regional aerosols – condensation and evaporation near acid neutrality. *Atmospheric Environment* **32**, 3527-3531.
- Tabazadeh, A., Jacobson, M.Z., Singh, H.B. Toon, O.B., Lin, J.S., Chatfield, B, Thakur, A.N., Talbot, R.W. and Dibb, J.E. (1999) Chemistry on dust in the upper troposphere. *Geophysical Research Letters* **25**, 4185-4188.



Wall, S.M., John, W., and Ondo, J.L. (1988) Measurements of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* **22** 1649-1656.

Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Shumm, R.H., Harlow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L. (1982) *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Journal of Physical Chemistry Reference Data Vol. 11 Suppl. 2.*

Wexler, A.S. and Seinfeld, J.H. (1990) The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmospheric Environment* **24A**, 1231-1246.

Wexler and Seinfeld (1992) Analysis of aerosol ammonium nitrate: departures from equilibrium during SCAQS. *Atmospheric Environment* **26A**, 579-591.

Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., Jacobson, M.Z., Clegg, S.L. and Binkowski, F. (2000) A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules: similarities, differences, and their likely causes. *Atmospheric Environment* **24**, 117-137.