



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**

**TEMA DE TESIS**

“Correlación entre ácido nítrico gaseoso y ozono en un sitio receptor de smog fotoquímico de la Ciudad de México”

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I. Q. JOSÉ ARMANDO CUEVAS CONTRERAS



TUTOR: DR. RICARDO TORRES JARDÓN  
Centro de Ciencias de la Atmosfera

México 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

|   |            |
|---|------------|
| <b>Dra. Telma Gloria Castro Romero</b>  | Presidente |
| <b>Dr. Víctor Manuel Mendoza Castro</b> | Vocal      |
| <b>Dr. Ricardo Torres Jardón</b>        | Secretario |
| <b>Dr. José Agustín García Reynoso</b>  | Suplente   |
| <b>Dra. Gabriela Sánchez Reyna</b>      | Suplente   |

## AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra y al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en particular al Grupo Físicoquímica Atmosférica por las facilidades para la realización de los estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

A Ricardo Torres Jardón, asesor del proyecto y mi maestro durante la duración del mismo. Doctor con vasta experiencia y paciencia infinita.

A los investigadores que integran el jurado de revisión, por sus sugerencias y observaciones.

A los profesores y personal del CCA.

A mis compañeros de generación. A mis amigos y a mi familia.

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

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

CONACYT clave 23801: "Calidad del aire en la corona regional de ciudades del centro de México: Climatología, química de especies oxidantes, ácidos y sus precursores."

Heráclito enseñaba,  
hace unos 25 siglos, que un alma divina  
o un principio dador de vida  
aflúa en la atmósfera  
y que cada respiración los lleva  
hasta el interior de nuestros cuerpos.

## RESUMEN

Se presentan los resultados de una investigación sobre los niveles de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) en fase gaseosa y su correlación con ozono ( $\text{O}_3$ ) y sus precursores, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), así como con otros contaminantes medidos al suroeste de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) del 26 de marzo al 7 de mayo de 2010. La medición de  $\text{HNO}_3$  se llevó a cabo mediante la captura del ácido en un filtro de nylon de un flujo continuo de aire ambiental y la determinación de la diferencia resultante de la magnitud de este valor de la medición del total de especies  $\text{NO}_y$  ( $\text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3 + \text{PAN} + \text{otros}$ ) medido con un analizador de quimioluminiscencia de  $\text{NO}_x$  modificado para realizar mediciones simultáneas de ambos  $\text{NO}_y$ - $\text{HNO}_3$  y  $\text{NO}_y$ . Las especies  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_x$  se midieron en el mismo sitio utilizando métodos convencionales, así como otros parámetros meteorológicos como temperatura ambiente, humedad relativa y dirección e intensidad del viento. El sitio de medición fue Ciudad Universitaria (C.U.), una zona con poca influencia de emisiones primarias de precursores de ozono y considerada como una zona receptora de "smog" fotoquímico en la ZMCM. Los resultados indican que el  $\text{HNO}_3$  sigue un perfil diurno que inicia en general intensamente al amanecer y que alcanza un máximo en torno al mediodía, con valores mínimos antes del amanecer y al atardecer. El máximo registrado de promedios de 5 minutos fue de 14  $\text{ppb}_v$ . Los niveles típicos en la noche y antes de anochecer fluctuaron en torno a 2  $\text{ppb}_v$ . En general los niveles máximos de  $\text{HNO}_3$  ocurrieron más temprano y fueron mayores a los registrados en 2006 durante la campaña MILAGRO. Las mayores concentraciones de  $\text{HNO}_3$  se registraron durante periodos de eventos de ozono. Se observaron correlaciones positivas entre el  $\text{HNO}_3$  y ambos,  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$  desde el amanecer hasta la ocurrencia del máximo de ozono, sugiriendo que la formación del  $\text{HNO}_3$  estuvo asociada principalmente a reacciones fotoquímicas. No obstante, en los casos en los que se perdió la linealidad entre estas especies las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  anticorrelacionaron con aerosoles de nitrato, sugiriendo que los procesos de partición gas-partícula ( $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s, ac})$ ) pudieron ser un factor importante en la ocurrencia de  $\text{HNO}_3$  gaseoso durante la mañana. El análisis de trayectorias de retroceso de los eventos analizados sugiere que el transporte de aerosoles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  desde los alrededores de la ZMCM podría ser una fuente de  $\text{HNO}_3$  al balance matutino de esta especie. Se puede decir que el  $\text{HNO}_3$  fue producido principalmente por la reacción entre el radical  $\text{OH}$  y el  $\text{NO}_2$  y regulado por la química heterogénea gas/aerosol y mecanismos de deposición seca del  $\text{HNO}_3$ . Finalmente, la revisión del cociente  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  como indicador de la sensibilidad  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ - $\text{COVs}$  en el centro de México indica que se puede utilizar este indicador (valor de transición  $\sim 53$ ) bajo la restricción de que la concentración de  $\text{HNO}_3$  sea mayor a 3  $\text{ppb}_v$  y el ozono sea mayor a 100  $\text{ppb}_v$ .

## ABSTRACT

This thesis shows the results of an investigation on the levels of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) in the gas phase and its correlation with ozone ( $\text{O}_3$ ) and its precursors, nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) and other air pollutants measured in the southwest of the Metropolitan Area of Mexico City (MAMC) from March 26 to May 7, 2010. The measurement of  $\text{HNO}_3$  was done by capturing of the acid present in an ambient air flow on a nylon filter and determining the resulting difference of the magnitude of this value from the measurement of total  $\text{NO}_y$  species ( $\text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3 + \text{PAN} + \text{others}$ ) with a chemiluminescence analyzer of  $\text{NO}_x$  modified to perform simultaneous readings of both  $\text{NO}_y\text{-HNO}_3$  and  $\text{NO}_y$ . Both,  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_x$  species were measured at the same time and site using conventional methods as well as other meteorological parameters such as ambient temperature, relative humidity and wind direction and wind speed. The observation site was located at Ciudad Universitaria (CU), a smog receptor area in MCMA with slight influence of primary emissions of ozone precursors. The results show that the  $\text{HNO}_3$  followed a diurnal pattern with minimum values at night to increase suddenly and steadily immediately after sunrise to reach a maximum around midday, to then declined smoothly to a minimum in the late afternoon. The highest 5-min average was 14  $\text{ppb}_v$ . Typical levels of  $\text{HNO}_3$  in the evening and before dusk fluctuated around 2  $\text{ppb}_v$ . In general, the higher levels of nitric acid occurred earlier and were higher than those recorded in 2006 during the MILAGRO campaign and were recorded during periods of ozone events. Positive correlations between  $\text{HNO}_3$  and both  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_2$  were observed from dawn until the occurrence of the maximum ozone, suggesting that the formation of  $\text{HNO}_3$  was mainly associated to photochemical reactions. However, in those cases where there was poor linearity between the aforementioned species and  $\text{HNO}_3$ , the nitric acid anti-correlated with nitrate aerosols, suggesting that the processes of gas-particle partition ( $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s, aq})$ ) could be an important factor in the occurrence of  $\text{HNO}_3$  during the morning period. A backward trajectory analysis of the events analyzed suggests that the transport of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aerosols from the surroundings of MCMA could be a source of the nitric acid required to sustain the morning balance of this species. It can be said that the  $\text{HNO}_3$  was primarily produced from the reaction of  $\text{OH}$  with  $\text{NO}_2$  and regulated by gas/particle's heterogeneous chemistry and dry deposition of  $\text{HNO}_3$ . Finally, the review  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  ratio as an indicator of  $\text{O}_3\text{-NO}_x\text{-VOC}$  sensitivity in central Mexico suggests that this indicator (transition value  $\sim 53$ ) can be used under the restriction that the  $\text{HNO}_3$  concentration be greater than 3  $\text{ppb}_v$  and ozone be greater than 100  $\text{ppb}_v$ .

# ÍNDICE

| Tema   | Página    |
|--|-----------|
| <b>1. ANTECEDENTES</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1 Introducción   |           |
| 1.2 Ácido nítrico .....  | 2         |
| 1.3 Marco de referencia  |           |
| 1.3.1 Problemática de la contaminación del aire  |           |
| 1.3.2 Clasificación de los contaminantes y su importancia .....                        | 3         |
| 1.3.3 Fuentes de los contaminantes   |           |
| 1.3.4 Efectos sobre la salud de la exposición al ozono y al HNO <sub>3</sub> .....     | 4         |
| 1.3.5 Efectos del ozono y ácido nítrico sobre el medio ambiente .....                  | 6         |
| 1.4 Revisión de estudios realizados en la Ciudad de México .....                       | 7         |
| 1.5 Justificación .....  | 9         |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | <b>10</b> |
| 2.1 Objetivo general   |           |
| 2.2 Objetivos particulares   |           |
| <b>3. INTRODUCCIÓN</b> .....   | <b>11</b> |
| 3.1 Revisión de la fotoquímica urbana  |           |
| 3.2 Mecanismos de formación del ácido nítrico .....                                    | 15        |
| 3.2.1 Fotoquímica de formación de HNO <sub>3</sub> durante el día y la noche           |           |
| 3.2.2 Correlación entre ozono y ácido nítrico como indicadores<br>fotoquímicos .....   | 17        |
| 3.2.3 Sumideros de HNO <sub>3</sub> .....  | 20        |
| 3.3 Métodos de medición de HNO <sub>3</sub> .....                                      | 22        |
| 3.3.1 FTIR ( <i>Fourier Transform InfraRed</i> )                                       |           |
| 3.3.2 Espectroscopia de diodo láser ajustable (TDLS) .....                             | 23        |
| 3.3.3 Filtración   |           |
| 3.3.4 Despojadores   |           |
| 3.3.5 Reactores de flujo en transición .....   | 24        |
| 3.3.6 Método del luminol   |           |
| 3.3.7 Filtración selectiva de HNO <sub>3</sub> acoplada a quimioluminiscencia .....    | 25        |
| 3.3.8 Confiabilidad de las mediciones  |           |
| <b>4. MÉTODOS</b> .....  | <b>26</b> |
| 4.1 Descripción de la zona de estudio  |           |
| 4.2 Instrumentación  |           |
| 4.2.1 Analizador de óxidos de nitrógeno (NO, NO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> ) ..... | 28        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.2.2     | Analizador del total de especies oxidadas de nitrógeno (NO <sub>y</sub> )<br>y ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) ..... | 30        |
| 4.2.3     | Analizador de ozono .....  | 33        |
| 4.3       | Métodos de análisis exploratorio de datos .....  | 35        |
| 4.4       | Indicadores fotoquímicos .....   | 37        |
| 4.5       | Trayectorias de retroceso .....  | 38        |
| 4.6       | Comparación con simulaciones de calidad del aire .....   | 39        |
| <b>5.</b> | <b>RESULTADOS .....</b>  | <b>41</b> |
| 5.1       | Campaña de monitoreo   |           |
| 5.2       | Series de tiempo y análisis de patrones de concentraciones .....   | 42        |
| 5.3       | Análisis de eventos .....  | 48        |
| 5.3.1     | 18 al 20 de abril de 2010  |           |
| 5.3.2     | 3 al 5 de mayo de 2010 .....   | 62        |
| 5.4       | Implicaciones del HNO <sub>3</sub> como indicador fotoquímico .....  | 74        |
| 5.5       | Modelación de eventos .....  | 78        |
| <b>6.</b> | <b>CONCLUSIONES .....</b>  | <b>81</b> |
| <b>7.</b> | <b>REFERENCIAS .....</b>   | <b>83</b> |



## LISTA DE FIGURAS

| Número | Descripción  | Página |
|--------|--|--------|
| 1.1    | Emisiones de contaminantes primarios en la ZMVM (Fuente: SMA, 2012b).  | 3      |
| 3.1    | Esquema que representa las diferentes vías que conducen a la formación de ozono en la troposfera y las principales reacciones a altas y bajas relaciones COV/NOx.  | 13     |
| 3.2    | Diagrama de isopletras EKMA para la simulación de la concentración de ozono máxima esperada de acuerdo a las concentraciones iniciales de NOx y COV típicas de zonas urbanas entre las 6 y las 9 a.m. Las líneas inclinadas representan valores de relación COVs/NOx constantes. | 14     |
| 3.3    | Química troposférica del HNO <sub>3</sub> y del HONO (Clemmitshaw, 2006).  | 17     |
| 3.4    | El producto $[\text{HNO}_3][\text{NH}_3] = K_c \text{ contra } 1000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ . (Adaptada de Harrison y Pio, 1982).   | 21     |
| 4.1    | Localización de la estación de monitoreo y su posición aproximada dentro de la ZMCM. La zona en gris muestra la extensión aproximada de la mancha urbana.  | 26     |
| 4.2    | Diagrama esquemático de instrumentación en unidad móvil.   | 28     |
| 4.3    | Esquema del analizador de óxidos de nitrógeno Thermo Environmental Instruments, Inc. <i>Model 42C</i> .  | 29     |
| 4.4    | (a) Esquema del arreglo de convertidores duales de Mo para la medición de NOy verdadero y HNO <sub>3</sub> utilizado; (b) fotografía del sistema integrado montado en techo de unidad móvil.   | 32     |
| 4.5    | Esquema del analizador de NOx Thermo Environmental Instruments, Inc. <i>Model 42C</i> modificado para la medición de NOy y de HNO <sub>3</sub> incluyendo el arreglo de convertidores externos duales de Mo.   | 32     |
| 4.6    | Ilustración del procedimiento de absorción de UV por ozono en los analizadores fotométricos automáticos de este contaminante.  | 34     |
| 4.7    | Esquema del analizador de ozono API 400.   | 34     |
| 5.1    | Serie de tiempo de promedios horarios de O <sub>3</sub> , NOy, NO, NO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> del 17 abril-7 mayo.   | 43     |
| 5.2    | Diagramas de caja y bigote del perfil diario de O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> con datos promediados a media hora durante la campaña. Cada caja   | 44     |

está basada en 126 datos.

|      |   |    |
|------|---|----|
| 5.3  | Comportamiento diurno de O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , y HNO <sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010.   | 48 |
| 5.4  | Mapas de presión a nivel superficie y vectores de viento asociados del 18 al 20 de abril de 2010 a las 15 Z y 18 Z (9 y 12 hora del centro).  | 50 |
| 5.5  | Trayectorias de retroceso con velocidad promedio en los primeros 50 metros sobre la superficie obtenidas con el modelo HYSPLIT con inicio a las 10:00 hrs.  | 51 |
| 5.6  | Perfil de temperatura y punto de rocío registrados por los radiosondeos matutinos 6 a. m. (12 Z) y vespertinos 6 p. m. (00 Z) del 18 al 20 de abril de 2010.  | 52 |
| 5.7  | Correlaciones lineales entre HNO <sub>3</sub> y NO <sub>2</sub> y O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , y HNO <sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010, entre las 7 y las 10 de la mañana con datos de promedios de 5 min.   | 54 |
| 5.8  | Correlaciones lineales entre HNO <sub>3</sub> y NO <sub>2</sub> y O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , y HNO <sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010, entre las 10 y las 12 horas con datos de promedios de 5 min.   | 55 |
| 5.9  | Patrón horario de dirección e intensidad de viento y de HNO <sub>3</sub> el día 19 de abril de 2010 registrados en la estación Santa Úrsula y Ciudad Universitaria respectivamente.   | 57 |
| 5.10 | (a) Serie de tiempo de HNO <sub>3</sub> medidos en Ciudad Universitaria y PM <sub>2.5</sub> medidos en la estación Coyoacán de la RAMA, y (b) humedad relativa y K <sub>p</sub> calculada con datos de temperatura ambiente medidos en el periodo 17 a 20 de abril de 2010. | 59 |
| 5.11 | Comportamiento diurno de O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , y HNO <sub>3</sub> del 3 al 5 de mayo de 2010.  | 62 |
| 5.12 | Mapas de presión a nivel superficie y vectores de viento asociados del 3 al 5 de mayo de 2010 a las 15 Z y 18 Z (9 y 12 h hora del centro).   | 65 |
| 5.13 | Perfil de temperatura y punto de rocío registrados por los radiosondeos matutinos 6 a. m. (12 Z) y vespertinos 6 p. m. (00 Z) del 3 al 5 de mayo de 2010.   | 66 |
| 5.14 | Trayectorias de retroceso obtenidas con el modelo HYSPLIT, y promedios horarios de ozono, NO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> los días 3, 4 y 5 de mayo de 2010.   | 67 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.15 | Correlaciones lineales entre $\text{HNO}_3$ y $\text{NO}_2$ y $\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$ , y $\text{HNO}_3$ del 3 al 5 de mayo de 2010, entre las 7 y las 11 de la mañana con datos de promedios de 5 min.   | 69 |
| 5.16 | Correlaciones lineales entre $\text{HNO}_3$ y $\text{NO}_2$ y $\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$ , y $\text{HNO}_3$ del 3 al 5 de mayo de 2010, entre las 11 y las 14 horas con datos de promedios de 5 min.   | 70 |
| 5.17 | (a) Serie de tiempo de $\text{HNO}_3$ medido en Ciudad Universitaria y $\text{PM}_{2.5}$ medidas en la estación Coyoacán de la RAMA, y (b) humedad relativa y $K_p$ calculada con datos de temperatura ambiente medida en Ciudad Universitaria en el periodo 3 a 5 de mayo de 2010. La línea roja horizontal señala el valor de $K_p = 6 \text{ ppb}_v^2$ ; la línea azul horizontal muestra el valor donde $\text{HR} = 60\%$ ; las barras verticales amarillas muestran el crecimiento en las $\text{PM}_{2.5}$ y las grises su decrecimiento. | 71 |
| 5.18 | Patrón horario de dirección e intensidad de viento y de $\text{HNO}_3$ el día 4 de mayo de 2010 registrados en la estación Santa Úrsula y Ciudad Universitaria respectivamente.  | 72 |
| 5.19 | Diagrama de dispersión de las concentraciones promedio de 5 minutos de (a) $\text{O}_3$ y $\text{NO}_y$ , y (b) de $\text{O}_3$ y $\text{HNO}_3$ registradas en Ciudad Universitaria de las 12:00 a las 14:00 horas, para cada uno de los días 18,19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010. Las líneas en cada gráfica representan los respectivos valores de transición de sensibilidad $\text{O}_3\text{-NO}_x\text{-COVs}$ : $\text{O}_3/\text{NO}_y = 8.1$ y $\text{O}_3/\text{HNO}_3 = 53$ .  | 75 |
| 5.20 | Gráfica de concentraciones promedio de 5 minutos de $\text{O}_3$ y $\text{HNO}_3$ registradas en Ciudad Universitaria de las 12:00 a las 14:00 horas, para los días 18,19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010. La línea representa el valor de transición de sensibilidad $\text{O}_3\text{-NO}_x\text{-COVs}$ de $\text{O}_3/\text{HNO}_3 = 53$ . El tamaño de la burbuja representa la magnitud de la relación $\text{O}_3/\text{HNO}_3$ .   | 76 |
| 5.21 | Gráfica de la dispersión de concentraciones promedio de 5 minutos $\text{HNO}_3$ y el cociente $\text{O}_3/\text{NO}_y$ correspondiente, en Ciudad Universitaria de las 12:00 a las 14:00 horas, para los días 18,19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010. La línea horizontal representa el valor de transición de sensibilidad $\text{O}_3\text{-NO}_x\text{-COVs}$ de $\text{O}_3/\text{NO}_y = 8.1$ , y la vertical el límite propuesto de $[\text{HNO}_3] = 3$ .   | 77 |
| 5.22 | Mapas de la simulación de la distribución espacial de ozono y $\text{HNO}_3$ en la zona de influencia de la ZMCM para el periodo 18 a 20 de abril de 2010. El rombo señala la posición de Ciudad Universitaria.  | 78 |
| 5.23 | Mapas de la simulación de la distribución espacial de ozono y $\text{HNO}_3$ en la zona de influencia de la ZMCM para el periodo 3 al 5 de mayo de 2010. El rombo señala la posición de Ciudad Universitaria.  | 79 |

## LISTA DE TABLAS

| Número | Contenido   | Página |
|--------|---|--------|
| 1.1    | Inventario de emisiones anuales de la ZMVM por jurisdicción, 2010.  | 4      |
| 3.1    | Estadística descriptiva de los registros promedio de 5-min (en ppb <sub>v</sub> ) de O <sub>3</sub> , NO <sub>y</sub> , NO <sub>x</sub> , NO, NO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> del 17 de abril al 7 de mayo de 2010 en C. U.  | 20     |
| 4.1    | Relación de parámetros de medición, métodos e instrumentación para medición de gases.   | 27     |
| 4.2    | Relación de equipos auxiliares para la verificación de la calibración de los sistemas de monitoreo.   | 27     |
| 4.3    | Pruebas de evaluación preliminar y de estadísticos importantes aplicados a los datos y alcance de aplicación.   | 36     |
| 5.1    | Estadística descriptiva de los registros de promedios de 5-min (en ppb <sub>v</sub> ) de O <sub>3</sub> , NO <sub>y</sub> , NO <sub>x</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> y del cociente HNO <sub>3</sub> /NO <sub>y</sub> del 17 de abril al 7 de mayo de 2010 en Ciudad Universitaria. | 41     |
| 5.2    | Comparativo de concentraciones promedio horario observadas y máximos horarios de dos horas modeladas de O <sub>3</sub> y HNO <sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria.  | 79     |
| 5.3    | Comparativo de concentraciones promedio horario observadas y máximos horarios de dos horas modeladas de O <sub>3</sub> y HNO <sub>3</sub> del 3 al 5 de mayo de 2010 en Ciudad Universitaria.   | 80     |

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Introducción

El problema de la contaminación atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), depende principalmente de las emisiones contaminantes que se liberan en ella aunque es agravado por una serie de características geográficas y climáticas propias de la zona (Molina et al., 2007). Si bien se han reducido los niveles de concentración de varios de los contaminantes criterio en el aire como resultado de la aplicación de diversas medidas de mitigación, aún se siguen observando problemas con contaminantes secundarios como el ozono ( $O_3$ ) y con las partículas de origen primario y secundario con tamaño menor o igual a 2.5 y 10 micras  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  (SMA, 2012a).

Asociadas con la formación de este tipo de contaminantes secundarios en la ZMCM, se han identificado otras especies secundarias importantes desde el punto de vista de la química atmosférica y por su potencial de efectos negativos sobre la salud y los ecosistemas. El ácido nítrico gaseoso ( $HNO_3$ ) es uno de los contaminantes atmosféricos secundarios en atmósferas contaminadas que puede alcanzar niveles en el orden de partes por millón, mientras que en aire limpio apenas alcanza partes por trillón (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). El ozono y el ácido nítrico son productos secundarios de la actividad fotoquímica, cuya formación depende de la combinación de las emisiones de sus precursores, los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) a través de una complicada serie de reacciones de química atmosférica favorecidas por la luz solar. Adicionalmente, el  $HNO_3$  gaseoso es precursor directo tanto de la formación de aerosoles de nitrato de amonio como de precipitación ácida.

Estudios relativamente recientes sobre los niveles y papel del  $HNO_3$  en la ZMCM han mostrado la presencia de este contaminante en niveles aparentemente bajos y han sugerido que su presencia está asociada con la formación de partículas finas en forma de nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ) (Moya et al., 2004; Zheng, et al., 2008; Wood et al., 2009). Sin embargo, sigue siendo muy reducida la información sobre los niveles del  $HNO_3$  gaseoso en esta zona urbana y su rol en la química atmosférica y la ocurrencia de eventos de ozono.

En esta tesis se presentan los resultados de una investigación aplicada sobre los niveles y posibles mecanismos de formación de especies de nitrógeno reactivo como el  $HNO_3$  y su correlación con ozono, sus precursores los  $NO_x$  y otros parámetros meteorológicos en el suroeste de la ciudad de México. La investigación se realizó durante la temporada de mayor potencial de contaminación fotoquímica en esta región a fin de maximizar la importancia de los hallazgos. El trabajo realizado constituye una contribución al fortalecimiento de la capacidad de instrumentación de medición de especies indicadoras fotoquímicas y de investigación de la química atmosférica en el centro de México del Grupo Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

## 1.2 Ácido nítrico

El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) existe en la atmósfera en fase gaseosa y como partícula y representa una fracción importante de la fase gaseosa del nitrógeno oxidado. Ha sido medido por varios años a nivel mundial con el interés de entender tanto su importancia como regulador en la formación de ozono y otras reacciones de química atmosférica, como de la acidificación de los ecosistemas y transporte a gran escala de contaminantes. Además es un gas ácido importante en el aire urbano.

El  $\text{HNO}_3$  puede ser considerado como la terminación de la química de procesamiento en fase gaseosa de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Durante el día el  $\text{HNO}_3$  es producido vía la reacción del  $\text{NO}_2$  con el radical hidroxilo (OH) en la tropósfera, y en la noche mediante la hidrólisis heterogénea del  $\text{N}_2\text{O}_5$ , y tanto en el día como en la noche por la partición termodinámica de nitratos en fase partícula, y la reacción del radical nitrato ( $\text{NO}_3$ ) con numerosas especies de compuestos orgánicos volátiles (The National Academic Press, 1998). El  $\text{HNO}_3$  es un sumidero muy importante de radicales HOx que participan en la oxidación de los hidrocarburos para formar ozono. El  $\text{HNO}_3$  es poco reactivo y es eficientemente removido de la atmósfera vía seca o húmeda siendo la vida media estimada y el tiempo de vida de 1.5 a 2 días y de 2 a 3 días respectivamente. Por vía seca se remueve por contacto en superficies y químicamente en partículas de polvo alcalino o con exceso de amoníaco, en este último caso para producir nitrato de amonio como aerosol. La lluvia es un removedor muy eficiente dada la solubilidad casi infinita del  $\text{HNO}_3$  en agua acidificándola.

El ácido nítrico es un compuesto muy corrosivo cuando está concentrado como en la forma en que se utiliza en procesos industriales. En la naturaleza está presente en cantidades traza y en ambientes urbanos en el orden de decenas de ppb<sub>v</sub> en parcelas de aire envejecidas (Huey et al., 2004). Cuando el problema del ozono era el más importante a nivel mundial en Los Ángeles, los niveles de este ácido alcanzaban ~ 50 ppb<sub>v</sub> (Tuazon, 1995).

## 1.3 Marco de referencia

### 1.3.1 Problemática de la contaminación del aire

Algunos de los principales contaminantes del aire tienen la capacidad de afectar la salud de los individuos. Estos contaminantes provienen de emisiones primarias o bien de las transformaciones atmosféricas de éstas que dan lugar a los contaminantes secundarios. En zonas urbanas, los vehículos automotores constituyen la principal fuente de algunos de los contaminantes primarios, en particular de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ , donde  $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), hidrocarburos no quemados o compuestos orgánicos volátiles (COVs) y en menor proporción de partículas y bióxido de azufre (Romieu, 1992). Con el aumento de población, la creciente urbanización, el congestionamiento vehicular y los grandes costos de las medidas de control, la contaminación del aire urbano se

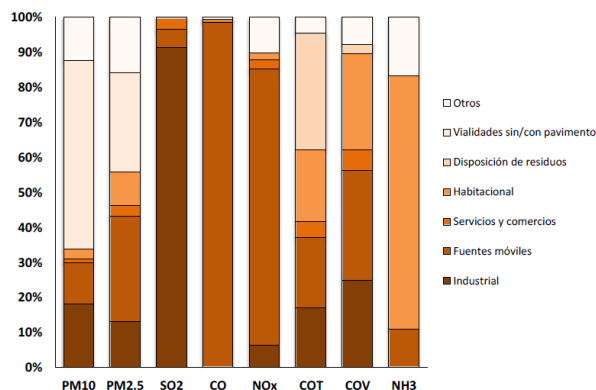
ha convertido en un problema crucial de los gobiernos actuales, siendo urgente la aplicación de mejores estrategias junto con la realización de la evaluación de riesgos a fin de determinar y priorizar las estrategias de control.

### 1.3.2 Clasificación de los contaminantes y su importancia

Los contaminantes pueden dividirse en los dos tipos ya mencionados: primarios y secundarios. Los emitidos directamente de las fuentes a la atmósfera se identifican como contaminantes primarios. Otra clase de compuestos contaminantes se genera como productos de reacciones químicas que involucran contaminantes primarios. Estos son llamados contaminantes secundarios porque no se emiten directamente a la atmósfera sino que se generan a través del tiempo mediante complicadas reacciones fotoquímicas. Los contaminantes también se pueden dividir en gaseosos (vapores) y partículas (aerosoles). Como ejemplos de contaminantes gaseosos primarios emitidos en cantidades importantes se puede mencionar al óxido nítrico (NO) y al monóxido de carbono (CO) emitidos directamente de los automóviles. Ejemplos de contaminantes gaseosos secundarios son el ozono y el HNO<sub>3</sub>. Otros como el NO<sub>2</sub> y el formaldehído pueden tener ambos orígenes, primario y secundario. Casos de contaminantes secundarios en forma de partícula son el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y el sulfato de amonio (NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>).

### 1.3.3 Fuentes de los contaminantes

La principal fuente de contaminantes primarios para el smog fotoquímico urbano es el escape de los automóviles como puede observarse en la Figura 1.1. La mezcla de los NO<sub>x</sub> y los COVs combinados con intensa luz solar y fuertes inversiones térmicas pueden causar un denso smog fotoquímico tóxico. Las ciudades que sufren de mayor smog fotoquímico (Los Ángeles, Ciudad de México, Santiago, Denver) tienen en común una topografía y un clima favorables para el desarrollo del smog fotoquímico (Turco, 2002).



**Figura 1.1** Emisiones de contaminantes primarios en la ZMVM (Fuente: SMA, 2012b).

Aunque las fuentes de contaminación menores pueden considerarse incontables, (desde emisiones de solventes de pinturas hasta sustancias que se generan en el interior de los hogares), las principales son los automóviles y la industria. Lo anterior ha causado que por décadas, la ZMCM, una de las ciudades más grandes y pobladas del mundo, haya sufrido por una la pobre calidad del aire, principalmente altas concentraciones de ozono (O<sub>3</sub>) y partículas finas (Molina et al., 2007). Todo ello como consecuencia de que se trata de una región donde habitan alrededor de 20 millones de personas, circulan cerca de 4 millones de vehículos y operan más de 45 000 industrias. De acuerdo al inventario de emisiones de contaminantes criterio en la ZMVM 2010, publicado por la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, se emiten un más de 200 kilotoneladas de NO<sub>x</sub> y de 600 kilotoneladas anuales de COVs, ambos precursores de ozono como puede verse en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Inventario de emisiones anuales de la ZMVM por jurisdicción, 2010.

| Jurisdicción     | Emisiones [ton/año] |                   |                 |           |                 |         |                 |
|------------------|---------------------|-------------------|-----------------|-----------|-----------------|---------|-----------------|
|                  | PM <sub>10</sub>    | PM <sub>2.5</sub> | SO <sub>2</sub> | CO        | NO <sub>x</sub> | COV     | NH <sub>3</sub> |
| Distrito Federal | 7,513               | 2,819             | 236             | 721,969   | 91,969          | 212,392 | 16,578          |
| Edo. de México   | 19,916              | 4,005             | 1,297           | 829,330   | 84,028          | 299,708 | 25,094          |
| Federal          | 4,177               | 2,423             | 6,582           | 66,213    | 38,855          | 90,330  | 173             |
| Total            | 31,606              | 9,247             | 8,115           | 1'617,512 | 214,852         | 602,429 | 41,845          |

Fuente: SMA, 2012b.

Los contaminantes normalmente se dispersan mediante una variedad de procesos que involucran movimiento del aire. En la ZMCM se presentan características como la particular topografía: la zona está rodeada de altas montañas que dificultan la circulación del aire, las condiciones geográficas correspondientes a una latitud en donde se recibe alta radiación solar la mayor parte del año y la elevada altura sobre el nivel del mar; factores que al combinarse causan que se acumulen los contaminantes y que se favorezca la producción fotoquímica de ozono y aerosoles. Lo anterior generalmente a causa de que pueden presentarse condiciones meteorológicas adversas para la dispersión de los contaminantes durante prolongados periodos del año (Molina *et al.*, 2007). Adicionalmente, es factible que contribuciones de otras subcuencas atmosféricas adyacentes a la del Valle de México impacten la calidad del aire de la ZMCM, lo cual complica significativamente la identificación de las causas de los incrementos que ocasionalmente se dan en ciertos contaminantes a escala local (García-Reynoso *et al.*, 2008).

#### 1.3.4 Efectos sobre la salud de la exposición al ozono y al HNO<sub>3</sub>

La exposición a concentraciones moderadas de ozono en cerca de 100 partes por billón en volumen (ppb<sub>v</sub>), puede irritar el tracto respiratorio, particularmente en personas sensibles. Concentraciones por arriba de niveles típicos en el aire con smog (mayores a 100 ppb<sub>v</sub>), pueden producir desde



dificultades respiratorias, dolor de cabeza y bronquitis hasta un incremento en la mortalidad, siendo los menores de edad y las personas ancianas los grupos más sensibles (O'Neill, *et al.*, 2004; US EPA, 2005). Exposiciones prolongadas a bajas concentraciones de ozono pueden dañar áreas sensibles de la piel, causando envejecimiento prematuro del tejido pulmonar, por ejemplo.

El órgano blanco principal del O<sub>3</sub> es el pulmón. La exposición al O<sub>3</sub> produce cambios celulares y estructurales cuyo efecto general consiste en el decremento de la capacidad de las funciones normales de este órgano. El mecanismo exacto del impacto del ozono en los pulmones no es conocido. Se ha sugerido que un posible mecanismo podría ser que el ozono se deposita sobre la capa de agua de las células internas de los pulmones. En esta pequeña capa, el ozono se descompone liberando O<sub>2</sub> y diversos iones y radicales (por ejemplo: HO<sub>2</sub><sup>·</sup>, HO<sup>+</sup>, OH<sup>·</sup>, y O<sub>2</sub><sup>·</sup>). Estos radicales pueden a su vez afectar enzimas dentro de las células o componentes de las membranas tales como aminoácidos, y ácidos grasos. Esto puede llevar a una afectación de la eficiencia del intercambio gaseoso en la zona afectada. El nivel de exposición de ozono que no debe ser excedido (pautas de la Organización Mundial de la Salud) es de 100 µg/m<sup>3</sup> (050 ppb<sub>v</sub>) durante 8 horas (OMS, 2006). Por su parte, las normas de calidad del aire mexicanas, aunque manejan valores más altos, son muy similares. La Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993 establece los criterios para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al ozono. Ésta indica que la concentración de ozono debe ser menor o igual a 110 ppb<sub>v</sub>, promedio horario para no ser rebasado una vez al año, en tanto que la concentración del promedio de ocho horas de ozono debe ser menor o igual a 80 ppb<sub>v</sub> en 24 horas, tomado como el quinto máximo, en un año.

En lo que respecta al HNO<sub>3</sub> gaseoso, éste es un ácido y un oxidante fuerte. Los vapores de ácido nítrico a muy altas concentraciones pueden ser corrosivos a los ojos, la piel, la nariz, las membranas mucosas, el tracto respiratorio, el tracto intestinal, o cualquier otro tejido con el cual tenga contacto, debido a ello la vigilancia a la exposición a niveles altos de HNO<sub>3</sub> es rigurosa desde el punto de vista de higiene ocupacional (NIOSH, 1976). En ambientes urbanos contaminados como Los Angeles se llegaron a registrar niveles de HNO<sub>3</sub> de cerca de 50 ppb en los años 70's y principio de los 80's (Pitts, Jr., 1983; Tuazon, 1995).

Aunque hay pocos estudios sobre el efecto directo de este ácido en la salud, se reconoce que el ácido nítrico gaseoso puede estar asociado con efectos adversos a los pulmones (Koenig *et al.*, 1989; Becker *et al.*, 1992; Schlesinger *et al.*, 1994). Por ejemplo, se reporta que a concentraciones de ~ 50 ppm<sub>v</sub> de HNO<sub>3</sub> se observaron efectos de disminución en el volumen de expiración forzada y un incremento en la resistencia total respiratoria en adolescentes asmáticos. No existe norma de calidad del aire para HNO<sub>3</sub>, sin embargo, la Oficina de Evaluación de Peligros de Salud Ambiental de California (*Office of Environmental Health Hazard Assessment*) hizo una revisión de estudios de efectos y propuso una recomendación de 3.3 ppb<sub>v</sub> de exposición promedio a ácido nítrico de no más de 1 hora con fines de protección a la salud (OEHHA, 2008).

Por otro lado, el ácido nítrico puede ingresar como un aerosol (partícula fina) al sistema respiratorio. Debido a su pequeño tamaño (partículas finas) los aerosoles ácidos tienden a depositarse en las vías pulmonares. Puede ocurrir alguna neutralización de las gotitas antes de depositarse, debido a la excreción normal endógena de amonio a las vías aéreas. Los  $H^+$  libres que se depositan reaccionan con los componentes del moco de las vías respiratorias cambiando su viscosidad, la fracción no reactiva se difunde en los tejidos (Romieu, 1992).

Los efectos para la salud que se han observado por la exposición a los oxidantes fotoquímicos no pueden ser atribuidos a uno solo de ellos, porque el smog fotoquímico consiste de una mezcla básicamente de  $O_3$ ,  $NO_x$ , sulfatos ácidos, ácido nítrico y otros agentes reactivos. Estos contaminantes pueden tener efecto aditivo o sinérgico. No obstante, el ozono parece ser el agente más activo biológicamente.

### **1.3.5 Efectos del ozono y ácido nítrico sobre el medio ambiente**

Con un tiempo de vida de semanas en la troposfera libre, el ozono puede ser transportado sobre distancias largas. Un factor que favorece este transporte es el hecho de que el ozono no es muy soluble en agua, así que su remoción por depósito en los océanos es baja. Asimismo, dado que el  $O_3$  se forma durante el transporte de masas de aire ricas en sus precursores, los  $NO_x$  y los COVs, sus mayores niveles no necesariamente se encuentran sobre las zonas urbanas sino que en general se presentan viento abajo o en zonas rurales en donde puede ocasionar daños importantes en cultivos o bosques. El mecanismo probable de esta afectación puede ser que el  $O_3$  penetra a las hojas a través de los estomas (la abertura microscópica por donde la planta hace el intercambio de  $CO_2$  y vapor de agua con el exterior), y el primer sitio de daño ocurre en las células del mesófilo en la superficie foliar exterior. Este tejido contiene los cloroplastos y es responsable de la fotosíntesis. A exposiciones altas recurrentes puede producir daños asociados a la descomposición de la clorofila, que a su vez pueden estar asociados con reducciones en desarrollo y en rendimientos, e incluso puede llevar a la muerte prematura de individuos forestales (Krupa, 1997; US EPA, 2005; de Bauer y Hernández-Tejeda, T., 2007).

Se han propuesto diversos niveles de ozono para protección de cultivos y bosques tomando como base el nivel de concentración de fondo típico para este contaminante de unas 40 ppb<sub>v</sub> y se denomina AOT40. Este índice AOT40 es un parámetro que se ha utilizado en Europa para definir el estado de la calidad del aire en cultivos y bosques por ozono. El índice representa la suma de la diferencia entre las concentraciones horarias de ozono superiores al nivel antes referido y se expresa en términos de concentración acumulada. Para el caso de protección a bosques la exposición acumulada que no se recomienda rebasar, considerando las 24 horas del día entre abril y septiembre, es de 10 000 ppb<sub>v</sub>-hr (*European Union*, 2002).

Con respecto al ácido nítrico su importancia en el ambiente es variable. Debido a su alta reactividad y velocidad con que se deposita en las superficies, el  $\text{HNO}_3$  provee de grandes cantidades de nitrógeno (N) a los bosques y otros ecosistemas (Bytnerowicz *et al.*, 2005). La sedimentación del  $\text{HNO}_3$  puede llevar a la eutroficación de ecosistemas sensibles y contaminación de la superficie del agua con nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), especialmente en localidades cercanas a smog fotoquímico tales como las cadenas montañosas del sur de California (Marshall y Cadle, 1989; Bytnerowicz *et al.*, 2005). A concentraciones muy altas el ácido nítrico puede causar daño en la vegetación (Bytnerowicz *et al.*, 1998).

El ácido nítrico es además un precursor de aerosoles ácidos. Una importante proporción del material que comprenden los aerosoles y que pueden reducir la visibilidad está en forma de ácidos, particularmente ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácidos orgánicos. Estos compuestos son altamente corrosivos. La formación y sedimentación local de aerosoles ácidos y nieblas pueden causar problemas como corrosión en los materiales de construcción, incluyendo metales y material estatuario. Este problema se vuelve especialmente importante tratándose del daño al patrimonio artístico e histórico.

La lluvia ácida es un problema ambiental relativamente reciente en muchas áreas del mundo. La lluvia natural que moja los bosques y campos siempre contiene algunos ácidos, pero en moderadas cantidades (Krupa, 1999). Tal lluvia ácida afecta la química de los suelos y de los bosques que crecen en estos suelos, asimismo de los lagos y ríos hacia los cuales el agua de lluvia escurre.

El tema de la lluvia ácida está fuertemente relacionado con la contaminación del aire. Aunque los dos problemas difieren en muchos aspectos, es un hecho que la contaminación del aire da origen a la lluvia ácida. El principal impacto de la lluvia ácida puede estar lejos de donde se encuentran las fuentes de contaminantes iniciales. El ozono en el smog es un problema local o, en algunos casos, un problema regional en áreas donde los precursores del ozono se liberan. La lluvia ácida, por otro lado, es un problema regional y en algunos casos, un problema local.

#### **1.4 Revisión de estudios realizados en la Ciudad de México**

En la década de los sesenta son identificados por primera vez, por investigadores de la UNAM problemas serios de la calidad del aire en la ZMCM (Bravo-Álvarez y Torres-Jardón, 2002). Pero es hasta la década de los setenta cuando se instalan las primeras estaciones de monitoreo de contaminantes, se elabora el primer inventario de emisiones y se inicia la recopilación sistemática de datos para  $\text{SO}_2$  y partículas suspendidas totales (SMA, 2012a).

En 1986 inicia su operación el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), integrado actualmente por cuatro subsistemas operativos: a) la Red de Monitoreo Atmosférico (RAMA); b) la Red Manual de

Monitoreo Atmosférico (REDMA); c) la Red Meteorológica (REDMET) y d) la Red de Depósito Atmosférico (REDDA). Adicionalmente cuenta con una unidad móvil de monitoreo atmosférico. Este sistema mide de manera continua los contaminantes criterio, monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>) y partículas con diámetro aerodinámico equivalente igual o menos a 10 micrómetros (PM<sub>10</sub>), principalmente. En los primeros años de operación la red de monitoreo reveló altas concentraciones de contaminantes: en algunos días el ozono alcanzó niveles por arriba de las 400 ppb<sub>v</sub>.

Mientras que a principios de la década de los ochenta se excedían de manera frecuente los estándares de calidad del aire de todos los contaminantes criterio, como el ozono, cuyos niveles pico eran mayores a 300 ppb<sub>v</sub> en 40 a 50 días del año, hacia finales de la década de los noventa los niveles de plomo y SO<sub>2</sub> se mantuvieron dentro de los valores establecidos por los estándares de calidad. Los niveles de CO y NO<sub>2</sub> raramente excedieron los valores permitidos. Los niveles pico de ozono por encima de las 300 ppb se redujeron a 4 días al año únicamente, aunque todavía esta especie se encontraba por encima de los valores que establece la norma en 85 % de los días.

A partir de que se dieron a conocer los escandalosos niveles de contaminación del aire en la ZMCM, grupos ambientalistas y la sociedad en general exigieron acciones del gobierno ante el empeoramiento de la calidad del aire. Se iniciaron acciones gubernamentales de emergencia para controlar la contaminación y se reformaron las leyes en materia ambiental.

En la actualidad el programa PROAIRE (2011-2020) contiene una serie de 89 medidas extraídas de las conclusiones basadas en los resultados del trabajo científico que se había venido desarrollando hasta entonces y en las recomendaciones del *MIT Integrated Program on Urban, Regional and Global Air Pollution*. Entre otras acciones de este programa se encuentran: la evaluación integrada de la calidad del aire y de los efectos en la salud de la contaminación, el diseño y evaluación de estrategias de control, y la modelación de la calidad del aire y exposición a la contaminación.

Debido a todos los esfuerzos de las últimas décadas, actualmente se tiene abundante información sobre los contaminantes criterio, sus niveles, mecanismos de transporte y transformación, las fuentes de emisión, etc. (Molina y Molina, 2002; Molina *et al.*, 2007; Molina *et al.*, 2010). Sin embargo, sigue siendo necesario el fortalecimiento de algunos aspectos que mejoren el monitoreo de la calidad del aire. Dos de las recomendaciones que los especialistas han hecho es tener más estaciones y añadir otros contaminantes al monitoreo.

Un ejemplo de especies contaminantes de los que se dispone muy poca información de campo es el HNO<sub>3</sub>. En la Ciudad de México se han hecho pocos estudios sobre esta forma de las especies oxidadas de nitrógeno. El primero fue hecho en el centro de la ciudad, sobre aerosoles inorgánicos y sus precursores

gaseosos (Moya et al., 2004), utilizando el método de espectrometría FTIR para las especies gaseosas. El segundo estudio donde se midió  $\text{HNO}_3$  por FTIR fue en un bosque cercano a la Ciudad de México en 2004 y 2005 en el que se investigó el posible transporte de masas de aire de la ZMCM a sitios forestales (Rosas et al., 2006). Dos estudios adicionales se hicieron durante la campaña MILAGRO/MCMA-2006, usando espectrometría de masas hicieron mediciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Zheng, et al., 2008), al norte de la Ciudad de México, uno en el Instituto Mexicano del Petróleo, y el otro en el Cerro Pico Tres Padres utilizando dos espectrómetros de laser-dual de absorción diferencial ajustables utilizando láseres cuánticos de cascada (Wood et al., 2009).

## 1.5 Justificación

El ozono es uno de los contaminantes criterio que continúan siendo un problema de salud pública en la ZMCM y cuyo control aún no ha sido completamente entendido debido a la no linealidad de las reacciones químicas asociadas. La ZMCM emite una gran cantidad de precursores de ozono de los cuales los  $\text{NO}_x$  son muy importantes. La participación del  $\text{HNO}_3$  en la química atmosférica asociada a la formación de ozono en la ZMCM fue estudiada durante la campaña MILAGRO en 2006, cuyos hallazgos indican que el principal sumidero de  $\text{NO}_x$  es a través de la oxidación del  $\text{NO}_2$  con el radical OH para formar  $\text{HNO}_3$  (Zheng et al, 2009; Wood et al, 2009). Otra conclusión importante de la campaña MILAGRO fue que el ciclo de vida de los  $\text{NO}_x$  y su balance en la ZMCM representan piezas de información requerida para entender y desarrollar estrategias de control de  $\text{O}_3$  efectivas (Lei et al., 2007). No obstante, se encuentran diferencias importantes entre los resultados de las mediciones efectuadas por Zheng y colaboradores (2009) y Wood y colaboradores (2009), principalmente por la ubicación de los sitios de medición con características disímiles, Iztapalapa en una zona urbana de alta densidad vehicular, mientras que el Cerro Pico Tres Padres, a 720 m sobre el nivel medio de la ZMCM, colinda con una reserva ecológica.

Con esta investigación se busca contribuir a mejorar el conocimiento del balance de los  $\text{NO}_x$  y la química asociada con ellos en la ZMCM tomando al  $\text{HNO}_3$  como la especie de interés, y evaluar si se ha presentado un cambio en los niveles de esta especie durante los últimos cinco años. Adicionalmente, se busca probar si el uso de un indicador fotoquímico que involucre a esta especie puede ser aplicado en esta región con certidumbre en la búsqueda de mejores estrategias de control del ozono.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Determinar los niveles de ácido nítrico gaseoso en un sitio receptor de la Ciudad de México y establecer correlaciones con ozono y otros precursores en un sitio receptor de la Ciudad de México.

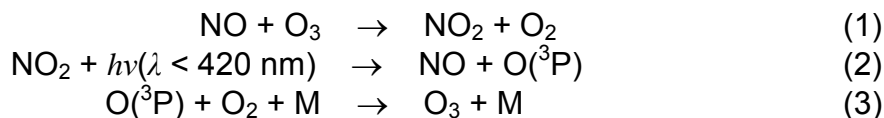
### **2.2 Objetivos particulares**

- Investigar los patrones de ocurrencia de niveles de ácido nítrico y su posible origen durante la temporada de mayor potencial de formación de ozono.
- Evaluar la sensibilidad química O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs utilizando indicadores del tipo: O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>.

### 3. INTRODUCCIÓN

#### 3.1 Revisión de la fotoquímica urbana

El ozono en la troposfera es producido por la oxidación de los COVs (compuestos orgánicos volátiles) en presencia de óxidos de nitrógeno (NOx) y luz solar. Para explicar la fotoquímica urbana es necesario entender que la producción de ozono en ausencia de COVs ocurre bajo condiciones de estado estacionario entre NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y luz:

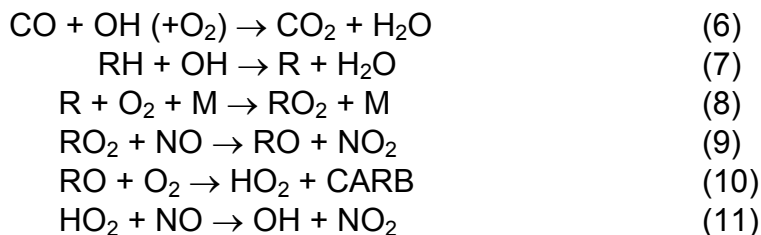


Estas tres reacciones establecen un ciclo que lleva a una producción neta nula de ozono dado que se reciclan el O<sub>3</sub> y el NO. Sin embargo, este ciclo no explica los niveles que se observan en la troposfera urbana. Cuando el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) están presentes, su oxidación en la troposfera produce el radical hidroperoxi (HO<sub>2</sub>) y otros radicales orgánicos peroxi (RO<sub>2</sub>). Estos radicales oxidan el NO para producir NO<sub>2</sub> en una ruta alterna más rápida que por la oxidación del ozono.

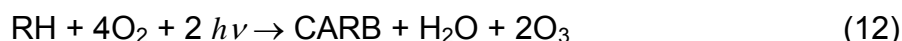
La oxidación de los COV (y el CO) en la troposfera ocurre en presencia del radical hidroxilo (OH). La formación de OH tiene varias rutas. En una de las más importantes una fracción del ozono presente se fotoliza para producir un átomo de oxígeno excitado el cual reacciona con una molécula de agua para producir dos radicales OH:



Otras fuentes de radicales HOx incluyen la fotólisis de compuestos carbonílicos y algunas pequeñas contribuciones de la fotólisis del ácido nitroso (HONO), así como otros radicales precursores. El HONO es fácilmente fotolizado desde el amanecer hasta el atardecer. Los radicales OH reaccionan entonces con el CO y otros compuestos orgánicos (RH) para producir radicales peroxi (HO<sub>2</sub> o RO<sub>2</sub>):



La reacción neta es la suma de las reacciones de la oxidación de los RH (6) a (11) y la de fotólisis del NO<sub>2</sub> (2) y (3) resultando en:



donde CARB es una especie con un grupo carbonilo, como por ejemplo un aldehído (R'CHO) o una cetona (R'CR''O). Los compuestos carbonilos pueden de igual manera reaccionar con el radical OH o fotolizarse para producir radicales peroxi adicionales que reaccionan con el NO para producir NO<sub>2</sub> (Seinfeld, 1988; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Las reacciones de los radicales peroxi con NO reducen la concentración de NO y por lo tanto aumentan la concentración de NO<sub>2</sub>. Esto reduce la tasa de ocurrencia de la reacción (1), que es la que destruye el ozono y por ende, se incrementa la tasa de (2) que eventualmente produce ozono en (3).

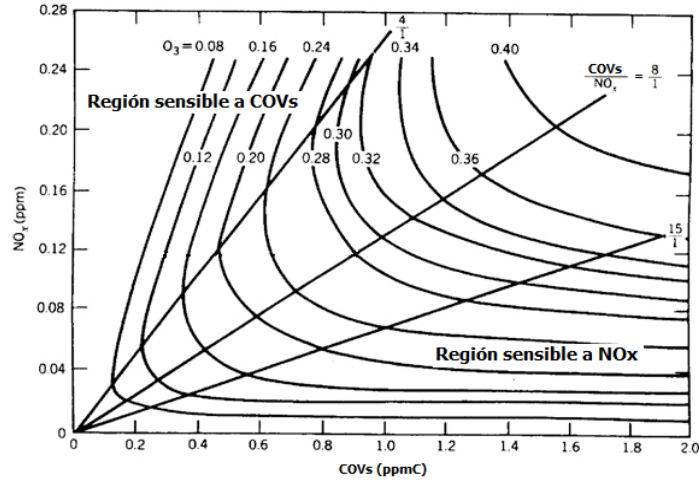
Las reacciones de degradación para todas las clases de COV (representados en las reacciones anteriores por RH), en adición a la conversión de NO a NO<sub>2</sub> y la formación del ozono, conducen a la formación de compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, hidroxycarbonilos y dicarbonilos), ácidos orgánicos, nitratos orgánicos (incluyendo el nitrato de peroxiacetilo: PAN). Cabe señalar que el PAN se descompone térmicamente en sus precursores, es decir, el radical peroxiacetil y el NO<sub>2</sub>. De esta forma, el PAN puede servir como una reserva nocturna de NO<sub>x</sub> y funciona como el transporte de NO<sub>x</sub> hacia áreas que se encuentran viento abajo. Los compuestos carbonílicos que son producidos de la oxidación de hidrocarburos pueden ser importantes COVs reactivos por sí mismos, y así ser importantes fuentes de radicales peroxi, responsables de la formación de ozono.

Sin embargo, la formación de ozono es no lineal con respecto a las concentraciones de COV y de NO<sub>x</sub> porque de hecho están compitiendo por los radicales OH. Mientras que los COV son consumidos en la secuencia de formación de ozono, los radicales HO<sub>x</sub> y los NO<sub>x</sub> actúan como catalizadores. La terminación de este conjunto de reacciones ocurre con la reacción del radical OH con el NO<sub>2</sub>, para formar ácido nítrico o cuando el radical HO<sub>2</sub> se combina para formar el peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La eficiencia en la producción de ozono por molécula de NO<sub>x</sub> varía con la concentración total de NO<sub>x</sub>, la proporción que exista entre COV y NO<sub>x</sub> (COV/NO<sub>x</sub>), e incluso con la magnitud de la reactividad de los COV. A relaciones bajas de COV/NO<sub>x</sub> el radical HO reacciona principalmente con el NO<sub>2</sub>, removiendo los radicales y retardando la formación de ozono. Bajo esas condiciones, una disminución de las concentraciones de NO<sub>x</sub> favorece la formación de ozono. A relaciones altas de COV/NO<sub>x</sub>, las reacciones entre el radical HO y los COV se ven favorecidas, promoviendo la aceleración en la formación del ozono. Con una concentración suficientemente baja de NO<sub>x</sub> o una relación COV/NO<sub>x</sub> suficientemente alta, una disminución de los NO<sub>x</sub> favorece las reacciones peroxi-peroxi, lo cual retarda la formación de ozono por la remoción de







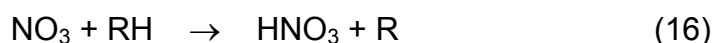
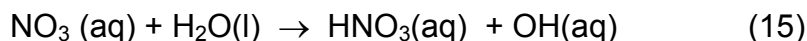
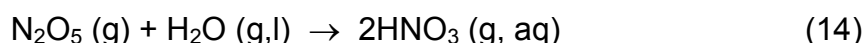
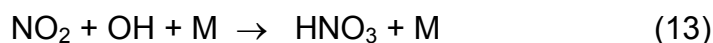
**Figura 3.2** Diagrama de isopletas EKMA para la simulación de la concentración de ozono máxima esperada de acuerdo a las concentraciones iniciales de NOx y COV típicas de zonas urbanas entre las 6 y las 9 a.m. Las líneas inclinadas representan valores de relación COVs/NOx constantes.

Una reducción en un valor inicial dado en los NOx de la parte superior de la gráfica, manteniendo constante la concentración inicial de los COV, resulta en un valor de la relación COV/NOx baja, y en esta zona los radicales OH y el NO<sub>2</sub> son removidos por la formación de HNO<sub>3</sub> y como se observa, esto conlleva a aumentar la concentración máxima de ozono. Esta región es identificada como “*región sensible a COV*” porque si se disminuye la concentración inicial de los COV manteniendo los NOx iniciales constantes, se disminuye la concentración máxima esperada de ozono. Por otro lado, en la parte inferior de la gráfica existe una gran región en la cual una disminución de NOx, manteniendo los COV iniciales constantes, reduce eficientemente las concentraciones de ozono observadas, mientras que reducciones grandes de COVs, manteniendo los NOx iniciales, no tienen prácticamente efecto alguno. Esta región se conoce como “*región sensible a NOx*”, dado que las concentraciones máximas esperadas de ozono son más sensibles a la disminución de NOx. Asimismo, en esta zona hay abundancia de radicales OH, los cuales son removidos por la reacción que ocurre entre ellos para formar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La línea imaginaria de la relación  $\frac{\text{COVs}}{\text{NOx}} = \frac{8}{1}$  mostrada en la Figura 3.2, donde hay un cambio en la pendiente de las isopletas de concentración máxima, se conoce como zona de transición, y es en donde no está claramente definido si una reducción en cualquiera de los dos precursores resultará en la disminución del máximo esperado de ozono.

### 3.2 Mecanismos de formación del ácido nítrico

Como ya se mencionó, el ácido nítrico en la atmósfera es un producto terminal de las reacciones fotoquímicas de los óxidos de nitrógeno. La formación del HNO<sub>3</sub> se lleva a cabo principalmente por las siguientes reacciones:

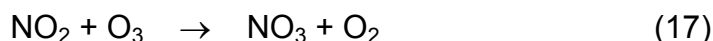


En varias de las reacciones que intervienen los contaminantes atmosféricos la radiación juega un importante papel y las especies oxidadas de nitrógeno no son la excepción. Tomando en consideración que las propiedades de la radiación son cambiantes durante el ciclo diurno, se espera que las reacciones de las especies importantes para la química del ácido nítrico sean distintas durante la noche y durante el día. A continuación se explican estas diferencias.

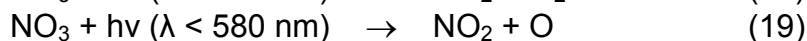
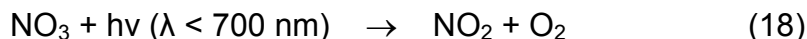
#### 3.2.1 Fotoquímica de formación de HNO<sub>3</sub> durante el día y la noche

El principal mecanismo de remoción de NO<sub>x</sub> durante el día es por la reacción (13). Esta reacción se da principalmente porque las fuentes mayoritarias de OH en la naturaleza son fotolíticas. Como resultado, la reacción del NO<sub>2</sub> con OH compite con la reacción de fotólisis del NO<sub>2</sub>, la reacción (2). Cabe mencionar que la reacción con el OH no es usualmente el proceso dominante de pérdida de NO<sub>2</sub>, pero es lo suficientemente rápida para formar cantidades significativas de HNO<sub>3</sub> durante el día, particularmente en regiones contaminadas con concentraciones relativamente altas de NO<sub>2</sub>. Wood y colaboradores (2009) indican que durante el día, en particular en la ZMCM, típicamente cerca del 95% del NO<sub>2</sub> sufre fotólisis para formar O<sub>3</sub> y que el resto pasa a formar HNO<sub>3</sub> u otros compuestos.

Como durante la noche el NO<sub>2</sub> no fotoliza, la química de la familia de los NO<sub>x</sub> es completamente diferente que durante el día. Pequeñas concentraciones de NO permanecen por la noche, reaccionando rápidamente con O<sub>3</sub> remanente formado durante el día para formar NO<sub>2</sub>, de acuerdo con la reacción (1) y como resultado, casi todo el NO de la noche se convierte a NO<sub>2</sub>. Éste reacciona con ozono, de acuerdo a:



pero durante el día el radical NO<sub>3</sub> se fotoliza rápidamente a través de dos mecanismos:

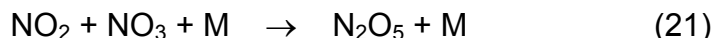


el  $\text{NO}_3$  también reacciona con  $\text{NO}$  en la siguiente forma:



esta última reacción se verifica tan rápido que prácticamente el  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_3$  no pueden coexistir.

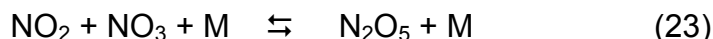
Durante el día, con altas concentraciones de  $\text{NO}$ , la máxima razón de mezcla del  $\text{NO}_3$  debe ser menor a 1 ppt<sub>v</sub>. Sin embargo, en la noche, cuando las concentraciones de  $\text{NO}$  son casi cero, la concentración de  $\text{NO}_3$  aumenta a valores cercanos a las 100 ppt o superiores. Por la noche, el radical nitrato reacciona con  $\text{NO}_2$  para producir  $\text{N}_2\text{O}_5$



El  $\text{N}_2\text{O}_5$  puede experimentar descomposición térmica para regenerar el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{NO}_3$ :

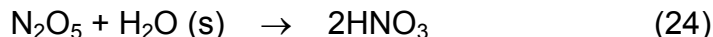


de tal modo que se establece el equilibrio siguiente:

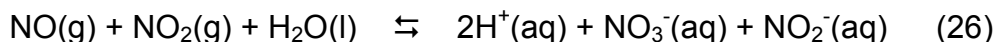
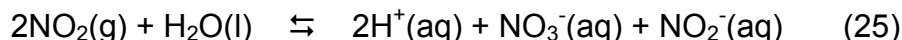


a medida que la temperatura decrece y los niveles de  $\text{NO}_2$  aumentan, el equilibrio se mueve más y más a la derecha.

Mientras que la reacción en fase gaseosa de  $\text{N}_2\text{O}_5$  es bastante lenta, hay que tomar en cuenta la importancia de la hidrólisis heterogénea (en fase partículas) del  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



Junto con la reacción de  $\text{NO}_2 + \text{OH}$ , la reacción (24) es una de las más importantes remociones de  $\text{NO}_x$  en la atmósfera. El  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_2$  también pueden reaccionar en fase heterogénea:



Sin embargo, estas reacciones en fase líquida no son una contribución significativa a la formación del nitrato ni a la acidificación de las gotas de agua. La

principal fuente de HNO<sub>3</sub> en partículas es a través de la oxidación de los NO<sub>x</sub> a HNO<sub>3</sub> gaseoso, seguida de la fácil incorporación a la fase condensada.

La reacción (27) también se verifica en superficies para producir directamente ácido nítrico, sin embargo, los mecanismos de esta reacción siguen discutiéndose por no entenderse cabalmente:



La Figura 3.3 muestra la interrelación entre el HNO<sub>3</sub> y el HONO en sus mecanismos de formación y depositación. Se estima que el ~ 1% de los NO<sub>x</sub> se convierten a HONO (Clemitchaw, 2006).

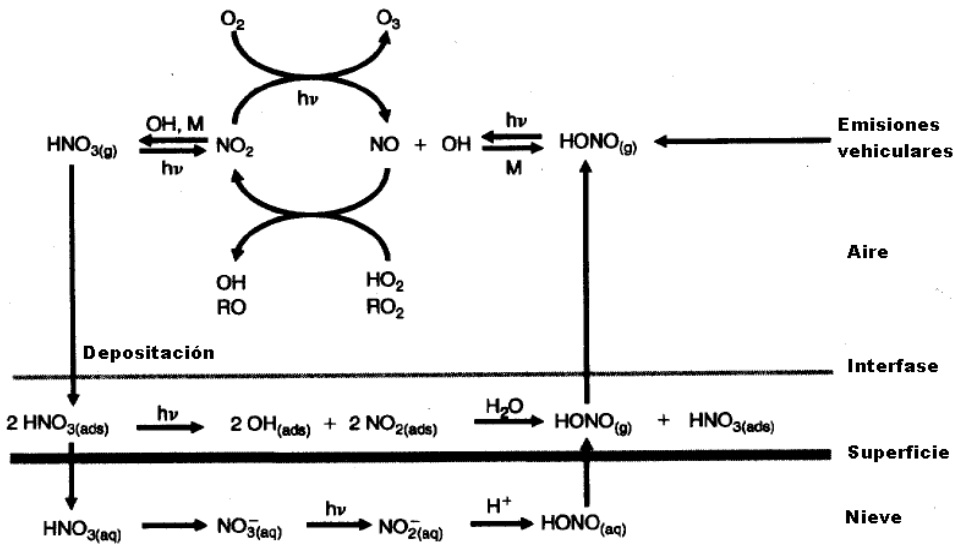
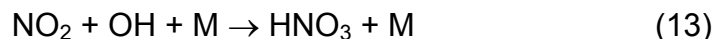
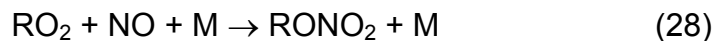


Figura 3.3 Química troposférica del HNO<sub>3</sub> y del HONO (Clemitchaw, 2006).

### 3.2.2 Correlación entre ozono y ácido nítrico como indicadores fotoquímicos

El HNO<sub>3</sub> forma parte de la familia NO<sub>y</sub> los cuales son la suma de los NO<sub>x</sub> y sus productos de oxidación que se conocen como "nitrógeno reactivo" (NO<sub>y</sub> = NO + NO<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3<sup>-</sup>(PM1)</sub> + nitratos orgánicos + NO<sub>3</sub> + 2N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + HONO + ...). Los productos de oxidación por sí solos se denominan NO<sub>z</sub> (NO<sub>z</sub> = NO<sub>y</sub> - NO<sub>x</sub>). Todos los compuestos NO<sub>z</sub>, con excepción del HONO, NO<sub>3</sub>, y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, son el resultado de tres categorías de reacciones RO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>:

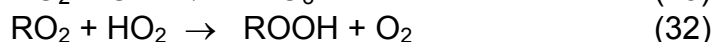




Sillman (2009) propone que el  $\text{HNO}_3$  puede ser un indicador fotoquímico de la sensibilidad química para formar ozono en una región. Estos indicadores son relaciones entre especies representantes de la tendencia hacia donde hay preferencia de reacción de los radicales OH. Como previamente se mencionó, la velocidad de producción de ozono y la división en los regímenes fotoquímicos “sensible a  $\text{NO}_x$ ” y “sensible a  $\text{COVs}$ ” está ligada a la abundancia de el radical OH y al ciclo del así llamado *hidrógeno impar*. Los radicales de hidrógeno impar son producidos por la fotólisis de ozono, formaldehído y otros orgánicos intermedios:



estos radicales son removidos por reacciones que producen peróxidos y ácido nítrico:



Sillman (2009) sugiere que la suma de los radicales OH,  $\text{HO}_2$  y  $\text{RO}_2$  representa el hidrógeno impar presente en atmósferas urbanas. Bajo esta definición, el hidrógeno impar es conservado en las reacciones (6), (7), (9), y (11), las cuales además proveen las principales rutas para la interconversión de OH,  $\text{HO}_2$  y  $\text{RO}_2$ .

La formación de PAN es también un sumidero importante de hidrógeno impar en algunos ambientes urbanos. Sillman (2009) sugiere que la división entre los regímenes *sensible a  $\text{NO}_x$*  y *sensible a  $\text{COVs}$*  es determinada por el tamaño relativo de las reacciones de formación de peróxidos y ácido nítrico (13), (30) y (31), y su papel como sumideros de hidrógeno impar reactivo.

En otras palabras, la división entre estas dos sensibilidades puede ser atribuida a la velocidad relativa de formación de los peróxidos (vía las reacciones  $\text{HO}_2\text{-HO}_2$  y  $\text{HO}_2\text{-RO}_2$ ) con respecto a la formación de ácido nítrico (vía  $\text{OH} + \text{NO}_2$ ). Sillman también menciona que habrá condiciones de sensibilidad a  $\text{NO}_x$  cuando los peróxidos dominen sobre el  $\text{HNO}_3$  como sumideros de radicales, mientras que habrá condiciones sensibles a  $\text{COVs}$  cuando los peróxidos no dominen sobre el ácido nítrico como sumideros de radicales. Esto también puede expresarse en términos de la fuerza relativa de las fuentes de radicales de hidrógeno impar ( $S_H$ ) y de nitrógeno impar ( $S_N$ ) sumados sobre el periodo de producción de ozono para una parcela de aire. Sillman sugiere que el cociente  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  es un equivalente aproximado de la relación  $S_H/S_N$ . Se considera que el  $\text{O}_3$  representa un equivalente proporcional de  $S_H$  y al  $\text{HNO}_3$  como equivalente a las fuentes de nitrógeno impar,  $S_N$ .

El procedimiento básico para determinar la sensibilidad O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs es mediante la simulación matemática de la química atmosférica de una región en particular en donde se “prueba” qué sucedería si se redujera hipotéticamente cierto porcentaje de cada uno de los dos precursores NO<sub>x</sub> o COVs o bien combinaciones de ambos. Millford y colaboradores (1994) desarrollaron un procedimiento para evaluar esta sensibilidad a través de modelación de la química atmosférica y encontraron que había una asociación entre las concentraciones de algunas de las especies simuladas y la sensibilidad O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs. Estos autores encontraron que valores de NO<sub>y</sub> que por la tarde estuvieran por arriba de un valor límite podían asociarse a condiciones de sensibilidad hacia los COVs, mientras que valores bajos de este valor límite corresponderían a una sensibilidad a los NO<sub>x</sub>.

Sillman (1995) y Sillman *et al.*, (1998) extendieron el trabajo de Millford y colaboradores (1994) para investigar la inclusión de otras especies e indicadores y encontraron que los NO<sub>z</sub> y cocientes de concentraciones como: O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub>/NO<sub>z</sub>, O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> de entre otros también seguían algún tipo de relación con el tipo de sensibilidad presente. En años más recientes, se han desarrollado más trabajos al respecto sobre el uso de este tipo de indicadores y su aplicación en el diseño de estrategias de control (Sillman y He, 2002 y referencias ahí citadas). No obstante, la constante en estos estudios ha sido que, aunque es factible aproximar la sensibilidad interpretando cualitativamente los resultados de las modelaciones, existirán valores límite específicos para cada caso en particular de la transición de sensibilidad COV a sensibilidad NO<sub>x</sub>.

De acuerdo a Sillman (1995), la determinación del valor de transición del cociente O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> y de otros indicadores para definir el tipo de sensibilidad de una región en particular se realiza mediante la simulación matemática de la respuesta que resulta en las concentraciones de ozono y de ciertos indicadores fotoquímicos al efectuar reducciones en el inventario espacial de emisiones NO<sub>x</sub> y COVs. Los cambios en las concentraciones de O<sub>3</sub> ( $\Delta O_3$ , NO<sub>x</sub> reducidos = O<sub>3</sub> caso base - O<sub>3</sub> reducción en NO<sub>x</sub>, y,  $\Delta O_3$ , COVs reducidos = O<sub>3</sub> caso base - O<sub>3</sub> reducción en COVs) son correlacionados con varios indicadores (por ejemplo, los cocientes: O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> y O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> de entre otros) que resultarían del escenario base.

Sillman (1995) encontró asociación entre condiciones sensibles a NO<sub>x</sub> y sensibles a COVs con valores altos y bajos de indicadores resultantes de cocientes como O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>, etc., e identificó valores de transición que separan estas condiciones proponiendo los siguientes valores: O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> = 6-8, O<sub>3</sub>/NO<sub>z</sub> = 8-10, O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> = 12-15. No obstante, posteriormente, Sillman y He (2002) encuentran que dependiendo del valor de ozono, la localidad y el modelo utilizado estos valores de transición pueden variar y hacer difícil la interpretación.

Con estos antecedentes, Torres et al., (2009) trabajan el caso de la ZMCM con un inventario de emisiones actualizado para el año 2001 y obtienen tanto

valores transición de varios indicadores fotoquímicos como su aplicación con mediciones de su propuesta para un escenario del año 2004. En este estudio encuentran valores transición para indicadores como: NOy, O<sub>3</sub>/NOy, O<sub>3</sub>/NOz, O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> que se presentan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Estadística descriptiva de los registros promedio de 5-min (en ppb<sub>v</sub>) de O<sub>3</sub>, NOy, NOx, NO, NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> del 17 de abril al 7 de mayo de 2010 en C. U.

| Valor de transición | NOy (ppb <sub>v</sub> ) | O <sub>3</sub> /NOy | O <sub>3</sub> /NOz | O <sub>3</sub> /HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> |
|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|---|
| Promedio            | 8.7                     | 8.1                 | 11.7                | 53.0                             | 0.43  |
| Rango de transición | 7.5–10.0                | 7.8–8.4             | 11-12.5             | 50-60                            | 0.5-0.6   |

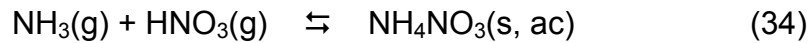
Una vez obtenidos los valores de transición, éstos se pueden aplicar en el análisis de mediciones de especies clave de este proceso. Estos métodos se denominan *Observational-Based Methods* (OBM), y dentro de éstos los indicadores fotoquímicos permiten tanto la evaluación de estrategias de control como de diversas características fisicoquímicas asociadas con la producción fotoquímica de ozono y otros contaminantes secundarios, además de que facilitan la identificación del posible origen fotoquímico de masas de aire en estudios de transporte aéreo entre cuencas atmosféricas. Por ejemplo, la gráfica de las concentraciones entre NOy vs O<sub>3</sub> registradas entre las 12 y las 17 horas, y en la cual se tenga marcado el valor de transición, permite definir la sensibilidad O<sub>3</sub>-NOx-COVs en un sitio de monitoreo viento abajo de la zona urbana con mayores emisiones. El valor de transición calculado para la ZMCM propuesto por Torres-Jardón y colabores (2009) para el indicador O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> es entre 50-60; valores por debajo de este rango indican condiciones sensibilidad de formación de ozono a los COVs, en tanto que por arriba de este rango se tendría una sensibilidad a los NOx.

### 3.2.3 Sumideros de HNO<sub>3</sub>

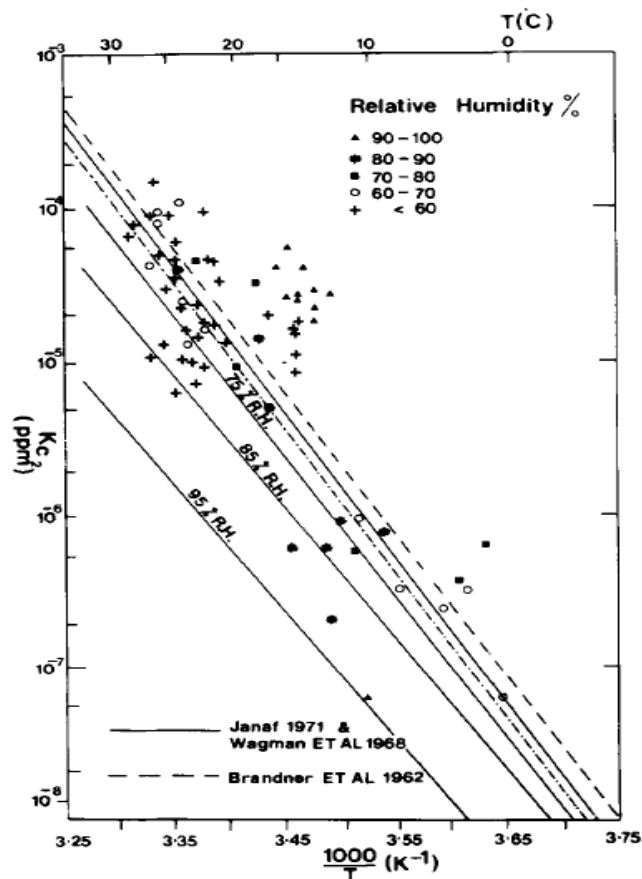
La fotólisis del HNO<sub>3</sub> para reformar el radical OH y el NO<sub>2</sub> es lenta en la troposfera por lo que el proceso de remoción del ácido nítrico es por depositación sobre partículas y vegetación (Clemishaw, 2006). El ácido nítrico es una molécula que fácilmente se adsorbe a las superficies, particularmente si hay humedad sobre ésta, lo que sucede comúnmente en la troposfera. A causa de lo anterior, esta especie experimenta una rápida deposición húmeda y seca, con velocidades en el rango de 1-5 cm s<sup>-1</sup> (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Aunado a la alta velocidad de deposición en superficies, el ácido nítrico es eliminado del ambiente por la reacción con el amoníaco, con lo cual el HNO<sub>3</sub> es la principal especie química para la eliminación de los compuestos de nitrógeno inorgánicos en la atmósfera. La reacción de neutralización es rápida para formar nitrato de amonio:





El nitrato de amonio formado en la reacción anterior puede encontrarse tanto en forma de partícula sólida como en solución. Lo anterior sugiere que la formación del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  debe darse en presencia de agua. Como la reacción representa un equilibrio, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  puede disociarse para formar los reactivos. Este equilibrio se confirma por el espectro infrarrojo del aire, en donde las dos especies (el ácido fuerte  $\text{HNO}_3$  y la base fuerte  $\text{NH}_3$ ) se identifican claramente, demostrando la coexistencia de ambos compuestos (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La constante de equilibrio de la reacción anterior se ve afectada tanto por la temperatura como por la humedad relativa como se muestra en la siguiente figura.

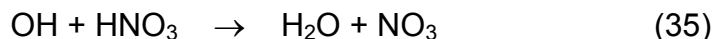


**Figura 3.4** El producto  $[\text{HNO}_3][\text{NH}_3] = K_{c2}$  contra  $1000/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ). Las líneas discontinuas indican valores calculados con la teoría de equilibrio para nitrato de amonio sólido usando datos termodinámicos. Las líneas sólidas se obtuvieron de datos tomados de Stelson y Seinfeld (1982). (Adaptada de Harrison y Pio, 1982).

Según estimaciones, se considera que aproximadamente el 40% del flujo total de nitrógeno a la superficie es en la forma de  $\text{HNO}_3$ , mientras que la deposición del  $\text{NH}_3$  contribuye con aproximadamente un 25% a este flujo. Estos

porcentajes varían de una región a otra, dependiendo principalmente de las especies de nitrógeno presentes.

Por otro lado, la reacción (15) también se verifica en sentido inverso:



Sin embargo, a las temperaturas típicas troposféricas, esta reacción es relativamente lenta. Algunos estudios sugieren otros mecanismos para la reacción de ácido nítrico y amonio, uno de ellos conduce a la formación de  $\text{H}_2\text{NNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  y el otro a  $\text{H}_2\text{NONO} + \text{H}_2\text{O}$ .

En algunas regiones con atmósfera de composición química simple, como el aire marítimo, el  $\text{HNO}_3$  tiene la oportunidad de reaccionar con otras especies, por ejemplo con el  $\text{NaCl}$ , el principal componente de las partículas de sal marina:



La probabilidad de esta reacción junto con la descripción detallada de los mecanismos que la producen, todavía siguen en controversia.

### 3.3 Métodos de medición de $\text{HNO}_3$

El análisis del  $\text{HNO}_3$  en los niveles bajos de la atmósfera en que ordinariamente se encuentra se dificulta principalmente a causa de su tendencia de adsorberse muy fácilmente en superficies. Como resultado de lo anterior el muestreo de  $\text{HNO}_3$  afecta para obtener medidas precisas.

Se han desarrollado diferentes métodos para medir  $\text{HNO}_3$ , y entre los más empleados están los métodos espectroscópicos FTIR y TDLS (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Otras técnicas que también han sido ampliamente utilizadas incluyen filtración, despojadores anulares y reactores de flujo en transición, entre otros. Todos ellos son utilizados para atrapar especies resultantes de la reacción del  $\text{HNO}_3$  con otras especies que después se analizan con alguna técnica como cromatografía iónica. También se ha empleado filtración selectiva de  $\text{HNO}_3$  acoplada a detección por quimioluminiscencia y por detección con luminol. Finalmente, los métodos de espectrometría de masa parecen ser los más sensitivos y específicos para detección y medición.

#### 3.3.1 FTIR (*Fourier Transform InfraRed*)

La técnica FTIR utiliza una banda ancha de radiación infrarroja la cual, al atravesar la atmósfera, es parcialmente absorbida al inducir movimientos de vibración y rotación en las moléculas (Grutter, 2003). El patrón de absorción, o "firma o huella" espectral, es característica de cada compuesto. Prácticamente

todas las moléculas, poliatómicas y biatómicas heteronucleares, absorben radiación infrarroja, y dado que cada compuesto tiene un espectro único en el IR, muchas especies, incluyendo el HNO<sub>3</sub>, pueden ser identificadas y monitoreadas. La región espectral para HNO<sub>3</sub> se ubica entre 700 y 1000 cm<sup>-1</sup> (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Una ventaja adicional del FTIR, además de poder medir en tiempo real, es que la medición se realiza a lo largo de una trayectoria larga, usualmente entre 100 y 500 m, proporcionando una concentración integrada a lo largo de ésta.

### 3.3.2 Espectroscopia de diodo láser ajustable (TDLS)

La técnica TDLS también está basada en la absorción de IR y se fundamenta en la medición de esta absorbancia a longitudes de onda específicas. Sin embargo, en lugar de utilizar una fuente de luz de longitud de onda continua y del escaneo de todo el espectro de IR, la TDLS emplea una fuente de luz de láser de un ancho de línea muy reducido que es ajustable dentro de un rango de longitud de onda muy pequeño (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Eso da una ventaja del TDLS sobre FTIR ya que la resolución y la sensibilidad resultan incrementadas. Sin embargo, una desventaja del TDLS es que el escaneo rápido del espectro completo de IR no es posible ya que cada diodo normalmente cubre un rango limitado de longitud de onda y aún cuando se usen varios diodos en un instrumento éste no alcanza a cubrir todo el espectro cubierto por el FTIR. Así, el TDLS es útil para seguir contaminantes específicos ya conocidos. Los diodos de láser más comunes están hechos de sales de plomo y son operados a temperaturas criogénicas. Para la detección de HNO<sub>3</sub> la línea de absorción se centra en aproximadamente 1722 cm<sup>-1</sup> (Gregory et al., 1990).

### 3.3.3 Filtración

En este método el HNO<sub>3</sub> es capturado eficientemente sobre una serie de filtros acomodados en serie uno detrás del otro en portafiltros de polietileno de cara abierta (*filter pack*, FP). Por lo general el primer filtro consiste de teflón y se utiliza para capturar aerosoles, y el segundo de nylon para capturar el HNO<sub>3</sub> en forma de vapor. Una corriente de aire ambiente es forzada a pasar a través del FP durante un periodo de tiempo dado, al final del cual los filtros son retirados y reemplazados por nuevos filtros. Los filtros expuestos son llevados al laboratorio donde son analizados por cromatografía de iones. Algunos estudios que se han hecho con esta técnica reportan eficiencias de captura para esta especie superiores al 97 % (Appel *et al.*, 1979; Spicer *et al.*, 1982; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La sensibilidad de este método para HNO<sub>3</sub> depende fuertemente del tiempo de exposición, entre otros factores.

### 3.3.4 Despojadores

Los despojadores (*denuders*) son por lo general, tubos anulares huecos que permiten el flujo continuo laminar del aire de muestra y utilizan las diferencias en las propiedades de difusión entre gases y partículas. En este arreglo las partículas no son removidas porque llevan una inercia, mientras que los gases, al

tener una difusividad mayor, chocan varias veces con las paredes de los tubos. Si las paredes de estos tubos son recubiertas de una solución química específica para que reaccione con el compuesto de interés, éste es despojado de la corriente de aire muestreada. El diseño de los despojadores considera la longitud de viaje de la muestra dentro del despojador, de tal manera que a la salida del mismo es factible que la mayor parte de las moléculas de interés hayan sido removidas.

Varios tipos de despojadores de baño acuoso y de pared anular se han utilizado para coleccionar  $\text{HNO}_3$ . Algunos de ellos incluyen mallas de fibras de nylon, o bien tubos anulares impregnados de  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaCl}$ /metanol,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /glicerol y óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ). Una variante de esta técnica es la del tungsteno ácido en la cual el aire que transporta el  $\text{HNO}_3$  se pasa a través de tubos con tungsteno ácido. Posteriormente el tubo se calienta y el  $\text{HNO}_3$  se descompone y se desorbe como  $\text{NO}$  o  $\text{NO}_2$  el cual es analizado con un analizador de  $\text{NO}_x$  por quimioluminiscencia (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Sin embargo, por comparación con otros métodos, los despojadores pueden presentar en ocasiones errores de hasta 50 % de sobreestimación (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Generalmente, al final del arreglo de despojadores se coloca un FP con un filtro de nylon para atrapar todo el  $\text{HNO}_3$  que se haya desprendido en forma de vapor. Además de los filtros descritos arriba, también se emplean filtros impregnados con  $\text{NaCl}$ , colocados en un portafiltros de cara abierta presentando resultados muy similares a los tubulares. Después de que se toman las muestras, cada uno de los filtros se trata por separado y se analizan los componentes de cada filtro utilizando cromatografía iónica.

### **3.3.5 Reactores de flujo en transición**

Los reactores de flujo de transición (TFR por sus siglas en inglés) también se han usado para medir ácido nítrico gaseoso. Operan de una manera similar a los despojadores, excepto que el flujo del gas está en un régimen de transición en lugar de ser flujo laminar y sólo una fracción del gas de interés es atrapado en las paredes. Los TFRs pueden ser tratados como si hubiera una película estacionaria de aire adyacente a la pared y un núcleo de aire turbulento pasando a través del centro del tubo. La remoción del gas de interés puede ser por medio de difusión molecular a través de la película de aire estacionario. Se emplean principalmente para evitar el problema de la adsorción del  $\text{HNO}_3$  gaseoso en el filtro de teflón que colecciona las partículas y también para evitar que éste se evapore del muestreador (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Las ventajas de este tipo de muestreador es que tiene un coeficiente de transferencia de gas alto y permite el muestreo de un volumen de aire muy grande (Durham et al., 1986).

### **3.3.6 Método del luminol**

Este método se emplea principalmente para la medición de  $\text{NO}_2$ , basándose en la reacción quimioluminiscencia de éste con el luminol (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Se puede emplear para medir  $\text{HNO}_3$  por diferencia aprovechando la propiedad de absorción del ácido nítrico en muchas superficies. Una corriente de

aire se pasa primero a través de un filtro de teflón para quitar partículas, mientras que otra pasa a través de un filtro combinado de teflón y nylon que remueve tanto partículas como ácido nítrico gaseoso. La primera corriente de aire se pasa a través de perlas de vidrio calientes para convertir el NO y el HNO<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub>, siendo este último medido por el método de luminol. La diferencia en la señal entre las dos corrientes filtradas da la medida de ácido nítrico gaseoso.

### **3.3.7 Filtración selectiva de HNO<sub>3</sub> acoplada a quimioluminiscencia**

Este procedimiento es similar al de luminol y también utiliza la propiedad del nylon de absorber cuantitativa y eficientemente al HNO<sub>3</sub> para posteriormente ser medido por diferencia en un analizador por quimioluminiscencia el producto NO<sub>x</sub>-HNO<sub>3</sub> (Joseph y Spicer, 1978). Este método requiere modificar un analizador de NO<sub>x</sub>, consistente en colocar dos tomas de muestra independientes, cada una con su propio convertidor catalítico a temperaturas entre 400-500°C, de tal manera que al ingresar a la cámara de reacción un flujo consiste del total de [NO<sub>x</sub>] y el otro, en cuya entrada se coloca un filtro de nylon de 47 mm de diámetro, y el cual remueve al HNO<sub>3</sub>, para resultar después del catalizador en un flujo de [NO<sub>x</sub>-HNO<sub>3</sub>]. La diferencia entre [NO<sub>x</sub>]-[NO<sub>x</sub>-HNO<sub>3</sub>] equivale a la concentración de HNO<sub>3</sub> removido en el filtro. Para asegurar que efectivamente se está removiendo el ácido nítrico, la toma de muestra debe ser lo más corta posible para evitar que el HNO<sub>3</sub> se pierda por contacto con las paredes del tubo.

### **3.3.8 Confiabilidad de las mediciones**

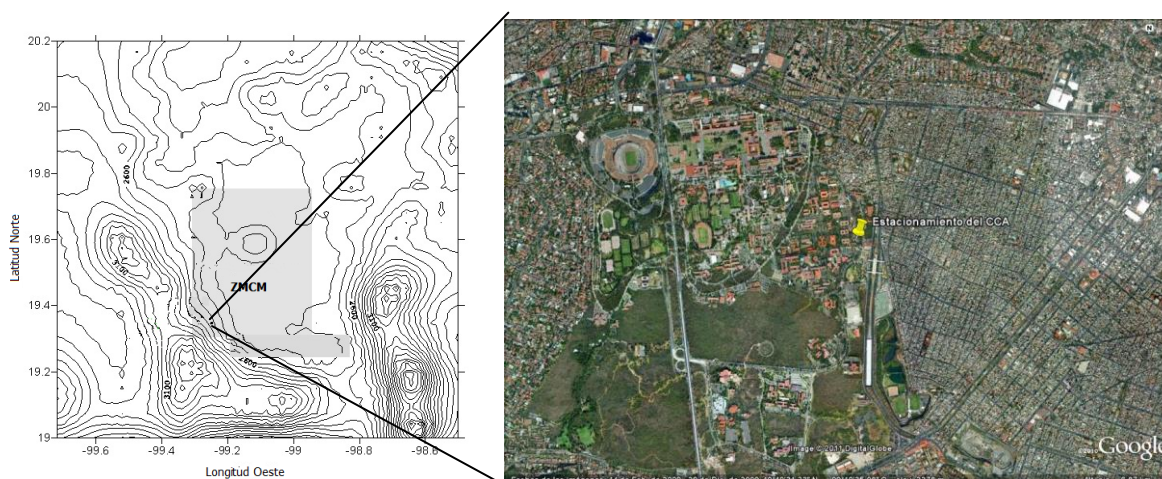
Todos los métodos anteriormente descritos presentan algunas desviaciones. Por ejemplo, al usar el filtro de teflón es frecuente que algo del ácido nítrico se quede en él, especialmente cuando se encuentra en cantidades considerables en forma de partícula, resultando de este modo en una subestimación de la concentración de HNO<sub>3</sub>. También es posible que, de acuerdo al equilibrio del HNO<sub>3</sub> – NH<sub>3</sub>, se volatilice algo de ácido nítrico en el filtro, produciendo desviaciones positivas en esta técnica. La anterior es una de las principales razones para explicar los altos valores de la técnica de filtros empacados comparados con los obtenidos por FTIR, que se considera más confiable. Otro problema es a causa de la facilidad de adsorción a superficies, aunque el uso de tubería de teflón minimiza este efecto, es posible que durante la adsorción se obtengan valores menores, y mayores en la desorción.

Es debido a lo anterior que se encuentran tantas variaciones en los resultados que reportan diferentes técnicas de medición de esta especie, cuando se aplican simultáneamente. Y de esto se sigue que es de esperar también variaciones en los resultados entre mediciones que aplican técnicas distintas en diferentes tiempos y lugares, no solamente causadas por las condiciones del ambiente sino por la metodología empleada.

## 4. MÉTODOS

### 4.1 Descripción de la zona de estudio

La campaña de monitoreo se realizó en el periodo del 26 de marzo al 7 de mayo del 2010. En el periodo de mediciones la unidad móvil del Grupo Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera fue instalada en el estacionamiento del CCA, en Ciudad Universitaria, localizado en el suroeste de la Ciudad de México (19.32 N, 99.17 O; 2278 m.s.n.m.). La Figura 4.1 muestra el sitio donde se ubicó la unidad móvil. El sitio está ubicado viento debajo de las mayores emisiones de la zona urbana en un área parcialmente arbolada y en sus cercanías se encuentran varias avenidas con importante tráfico vehicular. Durante el periodo en que se hicieron las mediciones prevaleció el tiempo típicamente seco y caluroso que corresponde a este periodo del año (14.9 mm en promedio para abril), con una humedad relativa promedio de 21 % y 20 °C de temperatura media.



**Figura 4.1** Localización de la estación de monitoreo y su posición aproximada dentro de la ZMCM. La zona en gris muestra la extensión aproximada de la mancha urbana. El mapa muestra las curvas de nivel de la cuenca del “Valle de México”.

### 4.2 Instrumentación

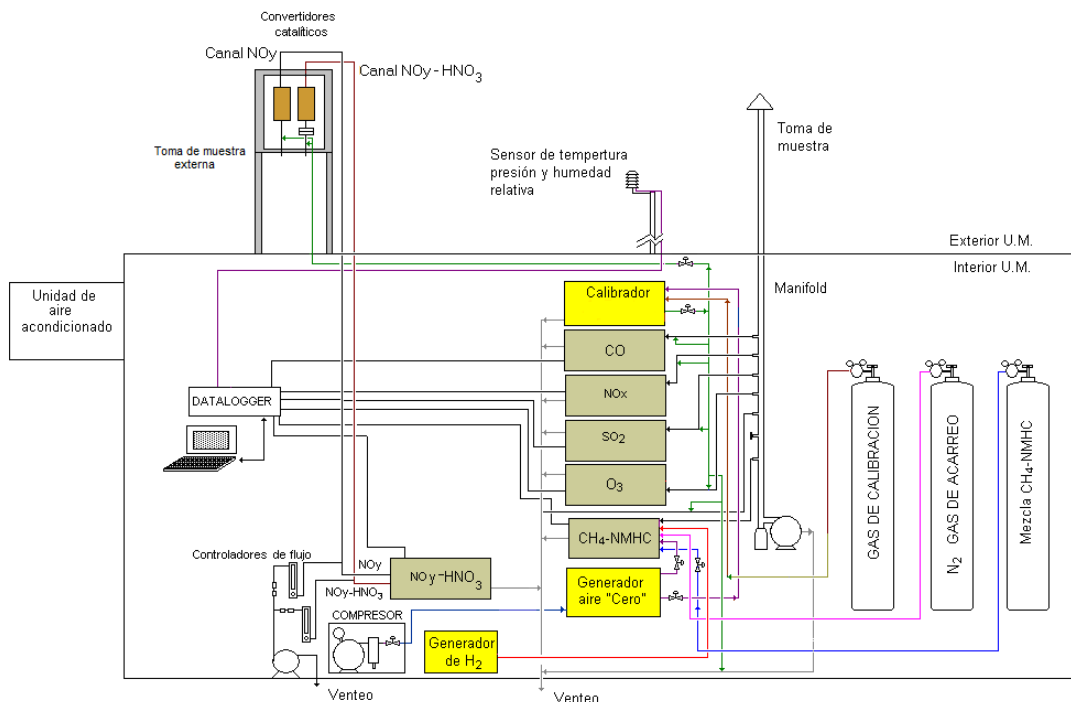
Los métodos utilizados en esta campaña consistieron de procedimientos de medición *in situ* con instrumentación automática. La instalación y disposición de las tomas de muestra y calibración de gases criterio fueron establecidas siguiendo criterios recomendados por la US EPA. La Tabla 4.1 incluye la relación de equipos de la unidad móvil, incluyendo algunos parámetros meteorológicos y la Tabla 4.2 los sistemas de calibración. En tanto que la Figura 4.2 muestra el esquema general del arreglo de la instrumentación en la unidad móvil durante la campaña.

**Tabla 4.1** Relación de parámetros de medición, métodos e instrumentación para medición de gases.

| Parámetro                         | Principio   | Equipo                   |
|-----------------------------------|---|--------------------------|
| O <sub>3</sub>                    | Fotometría de absorción en UV (límite de detección 0.03 ppb)  | API Model 400            |
| NO, NO <sub>2</sub>               | Quimioluminiscencia (límite de detección 0.5 – 3 ppb)   | TEI Model 42C            |
| CO                                | Absorción en infrarrojo (límite de detección: 0.02 ppb)   | TEI Model 48C            |
| SO <sub>2</sub>                   | Fluorescencia de emisión (límite de detección: 0.05 - 0.5 ppb)  | TEI Model 43C            |
| NO <sub>y</sub> -HNO <sub>3</sub> | Quimioluminiscencia con convertidores catalítico externo de Mo, uno con entrada directa de muestra y otro con filtros de nylon para retención de HNO <sub>3</sub> . (límite de detección 0.5-3 ppb) | TEI Model 42C modificado |
| NMHC-CH <sub>4</sub>              | Cromatografía de gases con detección por ionización de flama (límites de detección: 20 ppb metano y 50 ppb NMHC como equivalentes a propano)  | TEI Model 55C            |
| Temperatura ambiente              | Medición en los cambios de resistencia a paso de corriente a través de un elemento de platino (sensibilidad: ± 0.2°C @ 20°C en el rango de -40° a +60°C).   | Vaisala HMP45A           |
| Humedad relativa                  | Medición de la diferencia en la capacidad conductiva de un sensor de cloruro de litio a cambios de humedad (sensibilidad ± 0.2% HR @ 20°C en el rango de 0 a 90% HR).                               | Vaisala HMP45A           |
| Presión barométrica               | Medición de la diferencia de potencial existente entre las placas de un capacitor (silicón) y la carga eléctrica almacenada (sensibilidad: ± 5 mb @ 0° a +40°C).                                    | Vaisala Model PTB101B    |

**Tabla 4.2** Relación de equipos auxiliares para la verificación de la calibración de los sistemas de monitoreo.

| Sistema   | Método  | Equipo         |
|---|---|----------------|
| Sistema de calibración unidad móvil             | Generación de mezclas de gases de precisión mediante la combinación precisa de flujos de aire cero y gases estándar, incluyendo la generación interna de O <sub>3</sub> para la calibración GPT (Gas Phase Tritation) de analizadores de O <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> de acuerdo a protocolo EPA  | TEI Model 146C |
|   |   | API Model 702  |
| Sistema de generación de aire cero unidad móvil | Aire ambiental presurizado es pasado a través de un reactor catalítico donde a 350°C se convierte CO a CO <sub>2</sub> y cualquier hidrocarburo a H <sub>2</sub> O y CO <sub>2</sub> ; de una columna de drierita donde se elimina la humedad, de una columna de purafil (permanganato de potasio sobre alúmina) que oxida el NO a NO <sub>2</sub> y una columna de carbón activado donde se remueven NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> y cualquier traza de hidrocarburos | TEI 111/111S   |



**Figura 4.2** Diagrama esquemático de instrumentación en unidad móvil.

En la validación de los datos recabados se aplicaron procedimientos y recomendaciones de: la US EPA, la *Environmental Canada*, la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México y de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 1980; US EPA, 1998; Environment Canada, 2004; SMA, 2008).

Para los propósitos de este trabajo, sólo se utilizaron los datos de los parámetros ozono, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>-HNO<sub>3</sub>, temperatura, humedad relativa y presión barométrica registrados por la unidad móvil en Ciudad Universitaria. Los datos se registraron uno cada cinco minutos. Otros datos relacionados de monitoreo atmosférico fueron obtenidos directamente de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Gobierno de la Ciudad de México y de meteorología (dirección y velocidad del viento) de la estación meteorológica de la Red PEMBU del Centro de Ciencias de la Atmósfera.

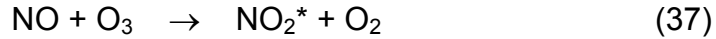
En los apartados siguientes se describe brevemente el principio de operación de las mediciones de las especies químicas gaseosas.

#### 4.2.1 Analizador de óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>)

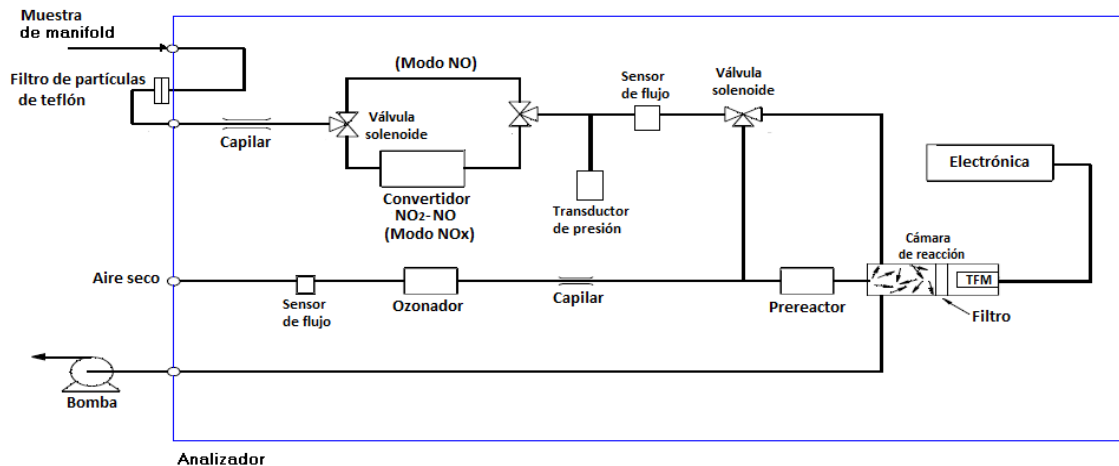
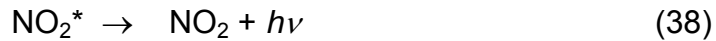
Para la medición de las concentraciones de las diferentes especies de nitrógeno se empleó el analizador *Thermo Environmental Instruments* modelo 42C cuyo diagrama general se muestra en la Figura 4.3. El principio del método es la detección por quimiluminiscencia, que ocurre cuando el óxido de nitrógeno



reacciona con el ozono. Esta reacción es un proceso de dos pasos. En el primero, una molécula de NO y una molécula de O<sub>3</sub> chocan y reaccionan químicamente para producir una molécula de oxígeno y una molécula de dióxido de nitrógeno (reacción 37).



Algunas moléculas de dióxido de nitrógeno retienen una cierta cantidad de exceso de energía resultado de la colisión, la emisión de luz se da cuando las moléculas excitadas decaen a estados de menor energía. En este segundo paso, las moléculas de NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> excitadas, liberan el exceso de energía en forma de fotones (*hν*) (quimiluminiscencia) con una longitud de onda entre 600 y 3000 nm, con una intensidad máxima alrededor de 1200 nm (reacción 38).



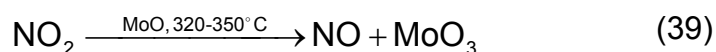
**Figura 4.3** Esquema del analizador de óxidos de nitrógeno Thermo Environmental Instruments, Inc. *Model 42C*.

Dado que existe una relación lineal entre la cantidad de NO presente en la celda de reacción y la cantidad de luz emitida, la intensidad de la luminosidad es equivalente a la concentración de NO. Para medir la concentración de dióxido de nitrógeno, el analizador utiliza la propiedad de que el NO<sub>2</sub> no reacciona con el O<sub>3</sub>, combinada con la antes mencionada de que el NO sí reacciona con el ozono.

Se considera que los NO<sub>x</sub> en el aire del exterior consisten básicamente de NO y NO<sub>2</sub>. Si esta mezcla se enviara directamente a la cámara de reacción del analizador para combinarse con el ozono generado internamente por el equipo para generar la reacción de quimiluminiscencia, únicamente detectaría el NO presente en la muestra. Para poder detectar el NO<sub>2</sub> de la muestra, es necesario

convertir este NO<sub>2</sub> a NO para entonces hacerlo reaccionar con el O<sub>3</sub>. El NO<sub>2</sub>\* resultante de esta última reacción consistiría del NO que ya contenía la muestra más el NO de la conversión del NO<sub>2</sub> original de la muestra, lo que equivaldría al total de los NOx. La diferencia entre este valor equivalente de NOx menos el NO original sería la concentración de NO<sub>2</sub>.

Para poder hacer esto, el analizador cuenta con un arreglo que permite hacer en forma alterna las dos reacciones antes mencionadas. En primera instancia, una válvula solenoide programada, dirige el flujo de muestra hacia un convertidor catalítico de óxido de molibdeno el cual se encuentra a una temperatura de a 320°C donde en teoría sólo el NO<sub>2</sub> presente es reducido a NO (reacción 39):



El NO original en la muestra no reacciona con el Mo. La mezcla de NO que sale del convertidor fluye a la cámara de reacción donde se combina con el ozono para generar un NO<sub>2</sub>\* equivalente al total de NOx en la muestra. Al término de unos 10 segundos, la válvula solenoide se activa y redirige el flujo de aire directamente a la cámara de reacción sin pasar el aire a través del convertidor en donde ahora sólo el NO de la muestra reacciona con el O<sub>3</sub>. La válvula solenoide nuevamente se activa para redirigir el flujo al convertidor catalítico, y así sucesivamente se continúa con los ciclos de medición tanto del NOx equivalente como del NO original. Un circuito electrónico del analizador integra estas señales y obtiene la diferencia: NOx – NO para obtener NO<sub>2</sub>.

Este método cumple con la NOM-CCAM-004-ECOL/1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de NO<sub>2</sub> en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición. Otros compuestos como PAN y HNO<sub>3</sub> pueden ser interferencias positivas ya que el método no es del todo específico para medir NO<sub>2</sub>. (Dunlea et al., 2007).

#### **4.2.2 Analizador del total de especies oxidadas de nitrógeno (NOy) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)**

Para la medición de HNO<sub>3</sub> se utilizó un arreglo de equipo basado en tres hechos documentados: 1) los equipos de medición por quimioluminiscencia realmente miden NOx más otros compuestos como HNO<sub>3</sub>, PAN, y otras especies con NO<sub>3</sub>; 2) los filtros de nylon tiene una eficiencia de ~ 100% en la remoción de HNO<sub>3</sub> de una corriente gaseosa, y 3) el HNO<sub>3</sub> es una especie que rápidamente tiende a “pegarse” a las paredes de las líneas de muestra.

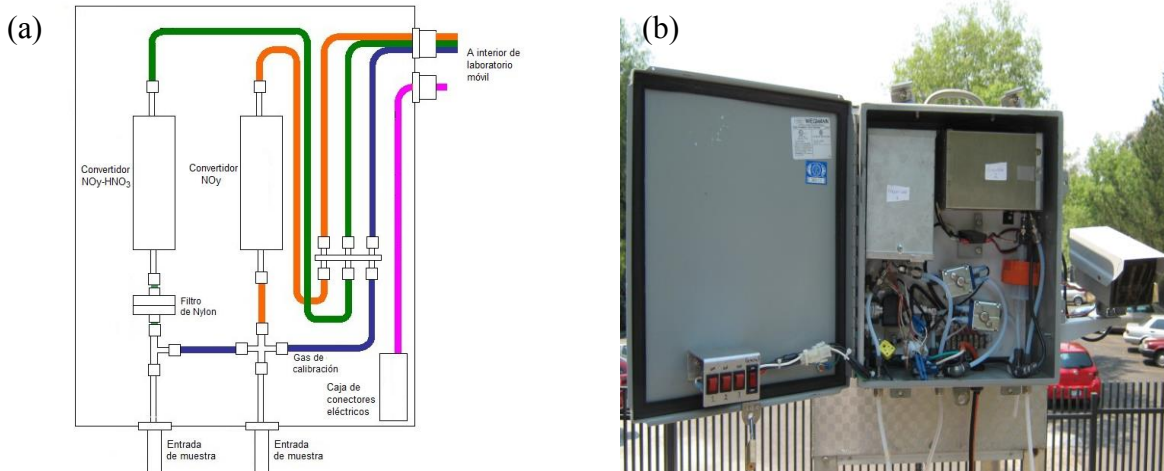
En los analizadores por quimioluminiscencia el objetivo del convertidor catalítico de Mo es reducir el NO<sub>2</sub> a NO a fin de medir las concentraciones de NO<sub>2</sub> por diferencia entre la respuesta equivalente al total NOx de la suma NO reducido en el convertidor más el NO contenido en la muestra de aire, y la respuesta del

NO previamente detectado sin el paso de la muestra de aire por el convertidor. Sin embargo, este convertidor no es específico para el  $\text{NO}_2$ , por lo que en realidad el NO reducido durante el paso del aire muestra por el convertidor incluye tanto al  $\text{NO}_2$  como al  $\text{HNO}_3$ , PAN y otros (Dunlea et al., 2007). De esta forma, este tipo de analizadores mide un equivalente aproximado a  $\text{NO}_y^*$  donde el asterisco indica que la medición puede no ser total de todas las especies de un  $\text{NO}_y$  verdadero. La diferencia la hace el  $\text{HNO}_3$  que tiene la característica de ser una especie que fácilmente se pega a los materiales al contacto, tales como las paredes de manifold que conduce la muestra de aire general al interior de las casetas de monitoreo, como al tubo de teflón que toma muestra de este manifold y la lleva al propio analizador de  $\text{NO}_x$ .

Fitz *et al.*, (2003) proponen el uso de un sistema dual de convertidores independientes de Mo colocados en el exterior del analizador y fuera de la caseta de monitoreo; uno que mida  $\text{NO}_y$  verdadero, y el otro con un medio de remoción de  $\text{HNO}_3$  colocado antes de la entrada al segundo convertidor para que mida  $\text{NO}_y - \text{HNO}_3$ . Así mismo, la longitud del tubo de muestra antes de los convertidores debe ser la mínima posible para así reducir posibles pérdidas de  $\text{HNO}_3$  y poder obtener un  $\text{NO}_y$  “verdadero”. Fitz *et al.*, (2003) hacen una modificación a analizadores de  $\text{NO}_x$  por quimioluminiscencia acoplado la entrada de los flujos efluentes de cada uno de los convertidores de tal manera que la corriente de salida equivalente al total de los  $\text{NO}_y$  entra directamente en el modo  $\text{NO}_x$  del analizador y el otro flujo equivalente al total de  $\text{NO}_y - \text{HNO}_3$  entra directamente en el modo NO del instrumento. Como los analizadores típicos de  $\text{NO}_x$  reportan al  $\text{NO}_2$  como la diferencia entre los  $\text{NO}_x$  y el NO medidos en el equipo modificado, la lectura dada como  $\text{NO}_2$  realmente equivaldría al  $\text{HNO}_3$ , en tanto que la lectura de  $\text{NO}_x$  equivaldría a los  $\text{NO}_y$ . Estos mismos autores sugieren como medios de remoción del  $\text{HNO}_3$ , ya sea un filtro de fibra de algodón impregnado con una solución de NaCl la cual remueve eficientemente al ácido nítrico, o bien un filtro de nylon que también es específico para este propósito de remoción.

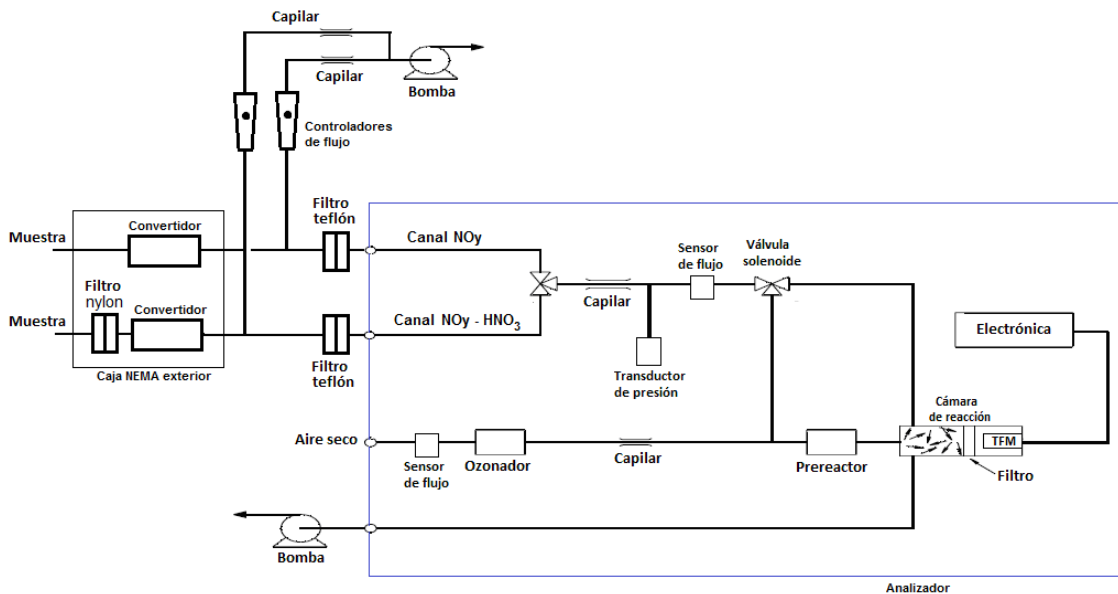
La Figura 4.4a muestra el arreglo de la caja de intemperie que se integró siguiendo la configuración propuesta por Fitz y colaboradores utilizando un filtro de nylon y la Figura 4.4b una fotografía del sistema integrado. El uso del filtro de nylon está sustentado por los hallazgos de Appel, *et al.* (1979), Joseph, (1979), y Spicer, (1978), previamente discutidos en el sentido de que este filtro es capaz de despojar  $\text{HNO}_3$  de la corriente de aire, en tanto que permite el paso de las demás especies reactivas de nitrógeno.

Cabe señalar que se ha observado que puede existir cierta pequeña interferencia positiva del HONO en las mediciones de  $\text{HNO}_3$  mediante filtro de nylon, principalmente durante la noche cuando las reacciones no fotoquímicas sobre el  $\text{NO}_2$  se llevan a cabo (Sanhuesa et al., 1984).



**Figura 4.4** (a) Esquema del arreglo de convertidores duales de Mo para la medición de NOy verdadero y HNO<sub>3</sub> utilizado; (b) fotografía del sistema integrado montado en techo de unidad móvil.

En la medición de las concentraciones de NOy y HNO<sub>3</sub> se empleó un analizador *Thermo Environmental Instruments* modelo 42C modificado para este objetivo de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 4.5.



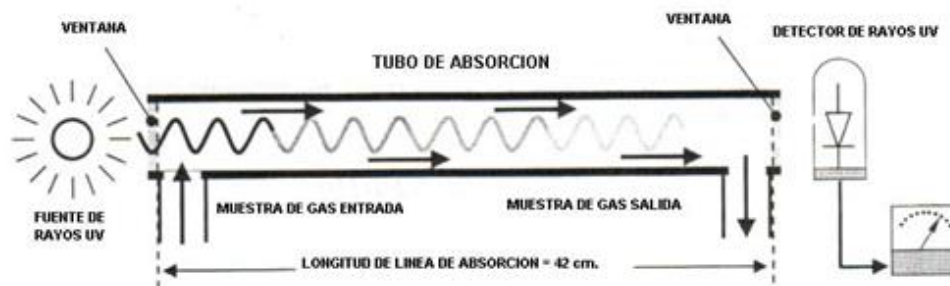
**Figura 4.5** Esquema del analizador de NOx *Thermo Environmental Instruments, Inc.* Model 42C modificado para la medición de NOy y de HNO<sub>3</sub> incluyendo el arreglo de convertidores externos duales de Mo.

En este arreglo, aire ambiente es succionado a través de un tubo de teflón no mayor a 15 cm directamente a cada uno de los dos convertidores. El efluente de cada uno de estos convertidores viaja por tubería de teflón unos 5 metros desde el exterior de la unidad móvil hasta la parte trasera del analizador en el interior del laboratorio donde es pasado a través de un filtro de teflón para retener las partículas que pudieran ser acarreadas por los flujos.

Cada uno de los flujos va directamente conectado a una válvula solenoide de tres vías que en forma alterna permite el paso del flujo cada 10 segundos para cada canal hacia el sistema de detección. Sin embargo, esto ocasionaría un tiempo “muerto” en el que el efluente de los convertidores quedaría estancado dentro de cada convertidor y tubo, en tanto la válvula solenoide se abre, ocasionando problemas de interrupción del flujo continuo. Para evitar este problema, una de las modificaciones sugeridas por Fitz *et al.*, (2003) consiste en mantener siempre un flujo constante de succión dentro de los tubos, para lo cual se conectó una derivación con una “T” de teflón hacia una bomba de vacío adicional; una derivación por canal con el paso primero por un rotámetro y posteriormente a un orificio limitante (aguja hipodérmica) que permite mantener el flujo constante ligeramente superior al que se tendría con la bomba de vacío del instrumento. De esta forma, cuando la posición de la válvula solenoide está en “sin paso”, el efluente del convertidor sigue fluyendo hacia la bomba alterna de vacío. Cuando la posición de la válvula está en “con paso”, la bomba de succión del analizador jala una porción del flujo de la derivación para introducir “muestra” al sistema de detección. El filtro de nylon colocado en el convertidor del canal NOy – HNO<sub>3</sub> fue del tipo Whatman de 47 mm de diámetro y un tamaño de poro de 1 µm, el cual fue cambiado cada quinto día.

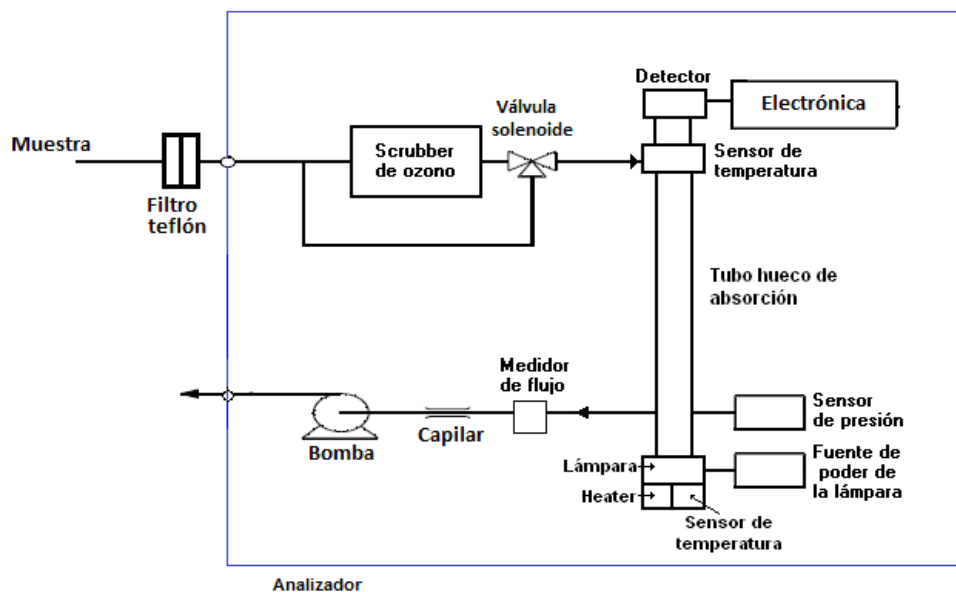
#### **4.2.3 Analizador de ozono**

En la determinación de ozono se usó el analizador fotométrico API modelo 400. Este equipo emplea el método de fotometría que se fundamenta en la absorción de luz UV por el ozono de longitud de onda de 254 nm debida a una resonancia electrónica interna en la molécula. El analizador utiliza una lámpara de mercurio que emite casi la totalidad de la luz en una longitud de onda de 254 nm. Esta luz ilumina una celda o tubo de vidrio hueco que se llena alternativamente con la muestra de aire ambiente y con otra muestra a la cual se ha removido previamente el ozono por medio de un depurador (*scrubber*). La concentración se calcula de la relación de intensidades de luz que pasa a través del gas depurado y de luz que pasa a través de la muestra empleando la relación de Lambert y Beer ( $I/I_0$ ). Esta relación es la base para el cálculo de la concentración de ozono. En la siguiente Figura 4.6 se muestra un esquema simple del principio de operación de un analizador UV. El detector reacciona a la luz UV y genera un voltaje que varía en relación directa con la intensidad de la luz. El voltaje es digitalizado y enviado a la computadora electrónica del analizador para calcular la concentración de ozono en la celda de absorción. El cálculo de la concentración se corrige para la densidad de la muestra empleando los valores medios de temperatura y presión simultáneamente.



**Figura 4.6** Ilustración del procedimiento de absorción de UV por ozono en los analizadores fotométricos automáticos de este contaminante.

La Figura 4.7 presenta el diagrama general del analizador API Modelo 400. En este instrumento, cada 8 segundos el analizador completa un ciclo de medida consistiendo de un periodo de espera de 2 segundos para empujar el tubo de muestra, seguido por 2 segundos de medida del promedio de intensidad de la luz para determinar  $I$ . La válvula solenoide cambia de posición para permitir el paso de aire muestra por 2 segundos midiendo el promedio de intensidad de luz para obtener  $I_0$ .



**Figura 4.7** Esquema del analizador de ozono API 400.

El método de referencia para determinar concentración de ozono en aire ambiente, establecido en la NOM-036-SEMARNAT-1993, es el de quimioluminiscencia. Sin embargo, actualmente los analizadores utilizan el método de fotometría en el UV, establecido como equivalente en la misma norma. Este principio de operación cuenta con la certificación como Método equivalente para la medición de ozono por la US EPA cuando se opera en cualquier intervalo entre 0-500 ppb (EQOA-0092-087).

El método puede presentar interferencias cuando el monitoreo se realiza en presencia de altas concentraciones de hidrocarburos aromáticos, cuando ocurre condensación de agua en las líneas de conducción de muestra y en un ambiente que contenga vapor de mercurio.

#### **4.3 Métodos de análisis exploratorio de datos**

El análisis exploratorio de datos (AED) consiste en la utilización de herramientas estadísticas como gráficas, medidas de tendencia central y medidas de variación de entre otras, con la finalidad de investigar conjuntos de datos y sus asociaciones para comprender sus características importantes (Moore, 2000). Dicho análisis se basa en gráficos y estadísticos que permiten explorar la distribución identificando características tales como: valores atípicos, saltos o discontinuidades, linealidad en concentraciones de valores, forma de la distribución, etc. La Tabla 4.3 muestra el conjunto típico de procedimientos de estadística descriptiva comúnmente utilizados en estudios de calidad del aire.

Por otra parte, el AED se puede realizar sobre todos los casos conjuntamente o de forma separada por grupos. En este último caso los gráficos y estadísticos permiten identificar si los datos proceden de una o varias poblaciones, considerando la variable que determina los grupos como factor diferenciador de las poblaciones. También permite comprobar, mediante técnicas gráficas y contrastes no paramétricos, si los datos han sido extraídos de una población con distribución aproximadamente normal. Las series de tiempo de datos se pueden considerar de alguna manera como métodos gráficos de análisis exploratorio. Estos gráficos presentan las concentraciones individuales o cocientes de datos obtenidos con respecto al tiempo calendarizado. Además de ayudar en la identificación de valores “atípicos”, permite observar las variaciones de las concentraciones en las diferentes temporadas del año, y permite distinguir la ocurrencia de valores por arriba de las normas aplicables, e incluso eventos de alta contaminación. También facilita la comparación entre los diferentes sitios de muestreo. La comparación entre series de tiempo entre diferentes sitios permite además visualizar ciclos y tendencias. Cuando se comparan concentraciones con otros parámetros, por ejemplo variables meteorológicas, o un elemento o gas traza, es factible identificar posibles asociaciones del tipo fuente-receptor, como por ejemplo, si una fuente en particular está influenciando en los valores medidos.

**Tabla 4.3** Pruebas de evaluación preliminar y de estadísticos importantes aplicados a los datos y alcance de aplicación.

| Parámetro                                      | Aplicación   | Tipo de dato   |
|--|--|--|
| Comportamiento típico diario (serie de tiempo) | Muestra el comportamiento de un contaminante en el transcurso del día. Permite asociar a éste con la intensidad de las actividades antropogénicas y/o actividad fotoquímica.   | Aplicable a registros puntuales y/o promedios de interés                                   |
| Máximo maximorum                               | Señala los eventos extremos. Es sensible a cualquier suceso.   | Máximo de 5 minutos  |
|  |  | Máximo promedio horario  |
|  |  | Máximo promedio diario   |
| Percentil 90                                   | Concentración que acumula 90% de los registros. Caracteriza el comportamiento de los registros máximos de un contaminante, evita la influencia de eventos extraordinarios.   | Aplicable a registros puntuales y/o promedios de interés                                   |
| Percentil 75                                   | Concentración que acumula el 75% de los registros. Caracteriza el comportamiento de registros típicos de un contaminante, al evitar los valores altos.   |  |
| Percentil 50 (mediana)                         | Concentración que divide en dos al total de registros. Caracteriza el comportamiento de registros cotidianos, evidencia aumentos generales.  |  |
| Promedio aritmético                            | Permite evaluar el comportamiento secuencial de las especies, el cumplimiento de normas de protección a la salud; y su comparación con recomendaciones internacionales de cuidado y protección al medio ambiente. Es sensible a valores extremos | Promedio horario   |
|  |  | Promedio máximo de 3 horas   |
|  |  | Promedio móvil de 8 horas  |
|  |  | Promedio diario  |
| Histograma de frecuencias                      | Representación gráfica de la distribución de resultados en forma de intervalos de clases. Permite identificar los modos de acumulación y si los datos siguen una distribución normal o sesgada.  | Aplicable a registros puntuales y/o promedios de interés                                   |
| Rosas de vientos de contaminantes              | Diagrama circular que representa las direcciones más frecuentes de los vientos, y las correlaciona ya sea la intensidad del viento u otro parámetro como concentración de un contaminante.   | Registros puntuales directos de estaciones meteorológicas/concentraciones de contaminantes |

El análisis de correlación es una forma de comprobación de resultados del análisis exploratorio y permite determinar si existe alguna correlación funcional entre 2 conjuntos de datos, y si existe, entrega el grado de esta correlación. El coeficiente de correlación entre un par de variables es:



$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (37)$$

Si el coeficiente de correlación, tiende a 1 significa una correlación lineal fuerte, lo que significa que si una de las variables aumenta, la otra va a aumentar de forma proporcional, si en cambio el coeficiente tiende a -1, esto es indicativo de una fuerte correlación inversamente proporcional, mientras que un valor que tiende al 0 señala que no existe una correlación lineal entre las variables.

#### 4.4 Indicadores fotoquímicos

Como previamente se mencionó, el control de O<sub>3</sub> no depende de la reducción indiscriminada de las emisiones de sus precursores debido a la no-linealidad de la química atmosférica asociada a su formación, que a la vez depende de las variaciones en las concentraciones de sus precursores los NO<sub>x</sub> y los COVs, incluyendo la reactividad de éstos últimos, en términos de una sensibilidad química de formación al O<sub>3</sub> (sensibilidad O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs). Esta no-linealidad implica que, una selección inapropiada del precursor a controlar podría llevar a, ya sea un incremento indeseable en el O<sub>3</sub>, o bien a que no se observe reducción significativa en los niveles inicialmente presentes.

En general, la base química de la división entre condiciones de sensibilidad a NO<sub>x</sub> y a COVs se apoya en la química de los radicales orgánicos y la velocidad relativa de formación de peróxidos (vía reacciones HO<sub>2</sub>-HO<sub>2</sub> y HO<sub>2</sub>-RO<sub>2</sub>) con respecto a la formación del ácido nítrico (vía OH + NO<sub>2</sub>). Las condiciones sensibles a NO<sub>x</sub> ocurrirán cuando los peróxidos dominen sobre el HNO<sub>3</sub> como sumideros de radicales, mientras que las condiciones sensibles a COVs ocurrirán cuando el ácido nítrico domine.

En las simulaciones se ha encontrado que esta diferencia en la velocidad de reacción de especies ligadas a la emisión de COVs o a las de NO<sub>x</sub> resulta en diferencias en concentraciones de especies y cocientes indicadores. Así, los ejercicios de modelación para definir la sensibilidad O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs de una zona urbana en particular requieren del inventario de emisiones local y de las condiciones meteorológicas y topográficas de dicha región, para probar escenarios donde las emisiones de los precursores son alteradas con respecto a las originales y donde el principal interés es definir el alcance espacio-temporal de las concentraciones del ozono resultante con estos cambios. El resultado de estos escenarios es entonces integrado en esquemas que permiten obtener precisamente el valor límite de transición para un indicador en particular.

Una vez obtenido este valor, se simulan las concentraciones de ozono o de indicadores que en el caso base (sin cambio en las emisiones) resultarían y se identifican las zonas y su amplitud que estarían dominadas por condiciones

sensibles a NO<sub>x</sub> o a COVs. Sillman y He (2002) proponen que una localidad es definida como sensible a NO<sub>x</sub> para una hora en particular, si el O<sub>3</sub> en el escenario en el que se reduzcan en 35% los NO<sub>x</sub>, es menor en comparación al caso base; y el escenario donde se reduzcan también 35% de las emisiones de COVs, éste es reducido en al menos 5 ppb<sub>v</sub>. Así, una localidad será sensible a COVs si el O<sub>3</sub> resultante en el escenario con COVs reducidos es menor en al menos 5 ppb<sub>v</sub> que el ozono simulado en los otros casos (base y con reducción de 35% en los NO<sub>x</sub>). Se tendrán condiciones mezcladas cuando en los escenarios con COVs y NO<sub>x</sub> reducidos resulten en un O<sub>3</sub> dentro de las 5 ppb<sub>v</sub> de entre cada uno de ellos, y ambos tienen O<sub>3</sub> más bajo que en el caso base por al menos 5 ppb<sub>v</sub>. Una clasificación más es que se tendrán condiciones de “titulación-a-NO<sub>x</sub>”, cuando el O<sub>3</sub> en el escenario con NO<sub>x</sub> reducidos sea mayor que en el caso base por al menos 5 ppb<sub>v</sub>, y el O<sub>3</sub> en la simulación con los COVs reducidos no sea menor de 5 ppb<sub>v</sub> o más con respecto al caso base. Estas últimas condiciones son usuales cerca de fuentes muy grandes de NO y por lo general el O<sub>3</sub> es muy bajo y el NO<sub>2</sub> es alto precisamente efecto de la reacción de titulación del ozono.

#### 4.5 Trayectorias de retroceso

Con el fin de aproximar el posible origen de las parcelas de aire que llegaron al sitio de monitoreo durante los eventos de ozono y HNO<sub>3</sub> observados, se propone la construcción de trayectorias de retroceso de parcelas de aire. Las trayectorias de retroceso o retro-trayectorias (*backward trajectories*) son definidas como la ruta que siguen “partículas” infinitesimales que siguen flujos de aire.

Mientras que las trayectorias de avance (*forward*) describen hacia donde van las partículas, las de retroceso (*backward*) indican de donde vienen. Las trayectorias de parcelas de aire son utilizadas en estudios de calidad del aire frecuentemente para el establecimiento de relaciones fuente-receptor. En particular, las trayectorias de retroceso han sido utilizadas frecuentemente en combinación con mediciones de calidad del aire para identificar la contribución potencial de fuentes de emisión tipo área, principalmente. Estas trayectorias representan la ruta que siguió una parcela de aire hipotética antes de llegar a los sitios en donde interesa saber de donde vino.

Los análisis de trayectorias utilizan campos de viento interpolados de mediciones o de modelos matemáticos para estimar la ruta central más probable que siguió una parcela de aire sobre las áreas geográficas que la proveyeron de mezclas de aire en su camino a un receptor a una hora dada. El método esencialmente hace un regreso del campo de vientos y mueve la parcela de aire hacia atrás en el tiempo. Hay que tomar en cuenta que las trayectorias representan una simplificación de la atmósfera en la que no se considera la dispersión y que sólo permite identificar si la parcela de aire pasó sobre las fuentes potenciales de emisión. El modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) es una herramienta que permite el cálculo de estas retro-trayectorias y puede ser utilizado en línea de la NOAA Air Resources Laboratory. HYSPLIT es un modelo de trayectoria Lagrangiano que integra la

posición de una parcela de aire conforme ésta es transportada en campos meteorológicos de 3 dimensiones, generados a partir de mediciones o de pronósticos modelados a corto plazo (Draxler y Hess, 1997). Para considerar la integración de la velocidad de viento en la vertical desde la superficie a la altura de mezcla que se desee, HYSPLIT cuenta con varias opciones de las cuales la que se utiliza por defecto es el promedio de la velocidad vertical interpolada. Sin embargo, se puede hacer el cálculo para alturas múltiples para así capturar los efectos de la variación vertical de los vientos en la horizontal dentro de la capa de mezclado. Asimismo, otra opción es si se desea mantener una altura dada o si se desea seguir la orografía de la región, el modelo produce una serie de “puntos de quiebre o finales” que representan la posición (longitud y latitud) y elevación de la parcela a intervalos que pueden ser de 1.0 hora en adelante. La salida puede ser sobrepuesta en mapas creados por *Google Earth* o similares.

La exactitud y limitaciones de los cálculos de las trayectorias han sido discutidas por varios investigadores, concluyendo que la exactitud de una trayectoria individual es finalmente limitada por la resolución espacial y temporal de las observaciones meteorológicas, el modelo de campos de vientos, errores en el análisis de la información generada y por las suposiciones de simplificación del modelo de trayectoria.

En esta investigación se utiliza precisamente el modelo HYSPLIT (Draxler y Rolph, 2003). Los datos de los campos meteorológicos para correr el modelo son seleccionados de archivos de datos del reanálisis de niveles de presión generados por el *Global National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction* (NCEP)/NCAR para las fechas de interés de los eventos. Las trayectorias se obtienen en forma interactiva con la versión en línea en el sitio del *Air Resources Laboratory de la National Oceanic and Atmospheric Administration* (ARL/NOAA) (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).

#### **4.6 Comparación con simulaciones de calidad del aire**

Con objeto de comparar las mediciones realizadas en este estudio con el pronóstico numérico de las mismas especies y visualizar la distribución espacial de las mismas en la ZMCM, se contó con la colaboración del Dr. Agustín García Reynoso para la construcción de varios escenarios de modelación para el caso de eventos específicos detectados. Para este fin se utilizó el modelo químico y climático de multiescala (MCCM por sus siglas en inglés). Este modelo es un sistema de modelación desarrollado en el Instituto Fraunhofer de Alemania con el que es posible simular la evolución de las concentraciones de ozono y otros compuestos durante el día y permite obtener una descripción de los perfiles verticales de concentración de diferentes contaminantes. La parte meteorológica se basa en el modelo de mesoescala de quinta generación MM5, en tanto que la parte química es representada con el mecanismo químico RADM2 (*regional acid deposition model*) (Stockwell, *et al.*, 1990). El modelo tiene las siguientes características:

- Acopla procesos meteorológicos y químicos.
- Incluye la química de fase gaseosa, deposición, emisiones antropogénicas y biogénicas.
- Incorpora la descripción de procesos de precipitación y nubes.
- Incluye la advección e intercambio turbulento.

El MCCM se basa en un esquema a mesoescala (resolución espacial: 20-1000 km) con asimilación de datos en cuatro dimensiones, dinámica no hidrostática, modelación de procesos microfísicos y contiene dos mecanismos detallados de fase gaseosa, RADM2 y RACM, con 39 y 47 especies químicas respectivamente.

Este modelo también lleva a cabo el cálculo simultáneo de los cambios meteorológicos y químicos en el dominio del modelo y genera las distribuciones tridimensionales dependientes del tiempo de las principales especies orgánicas e inorgánicas relevantes para la formación de oxidantes; y las emisiones biogénicas son calculadas con base en datos regionales como son uso de suelo, temperatura superficial y radiación. Hasta el 2011, MCCM era la herramienta para obtener el pronóstico de calidad del aire en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (Reséndiz-Martínez, 2012).

Para el ejercicio de simulación de los eventos de  $O_3$  y  $HNO_3$  registrados en la parte experimental de este trabajo, se ejecutó el modelo para el dominio comprendido por la Zona Metropolitana del Valle de México con el inventario correspondiente al INEM 1999. Las salidas del modelo son convertidas a un formato especial que permite su visualización con GraDS (*Grid Analysis and Display System*). Las imágenes generadas con GraDS muestra la distribución del contaminante en un solo plano (2D), mientras que la concentración ( $ppb_v$ ) se representa con una escala de colores.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Campaña de monitoreo

Las mediciones se realizaron en el periodo comprendido entre el 26 de marzo y el 7 de mayo de 2010, con varias etapas previas de pruebas y calibraciones de los analizadores. Debido a problemas de funcionamiento de los equipos, se obtuvieron datos consistentes durante un menor periodo, del 17 de abril al 7 de mayo. En la campaña se registraron datos para los parámetros: ozono,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , temperatura ambiente, humedad relativa y presión atmosférica. Para minimizar el efecto de la memoria interna del adquirente de datos, todos los registros de los analizadores se reportaron en un promedio de cada 5 min siguiendo el horario estándar central. En total se obtuvieron aproximadamente 12045 registros para cada parámetro correspondientes a 503 horas de medición. La Tabla 5.1 presenta la estadística básica de los promedios de 5-min de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{HNO}_3$  registrados durante la campaña.

**Tabla 5.1** Estadística descriptiva de los registros de promedios de 5-min (en ppbv) de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  y del cociente  $\text{HNO}_3/\text{NO}_y$  del 17 de abril al 7 de mayo de 2010 en Ciudad Universitaria.

| Parámetro           | $\text{O}_3$ | $\text{NO}_y$ | $\text{NO}_x$ | $\text{NO}$ | $\text{NO}_2$ | $\text{HNO}_3$ | $\text{HNO}_3/\text{NO}_y$ |
|---------------------|--------------|---------------|---------------|-------------|---------------|----------------|----------------------------|
| Promedio            | 35.7         | 50.7          | 43.1          | 17.7        | 25.4          | 2.11           | 0.053                      |
| Mediana             | 25.7         | 34.7          | 28.1          | 1.5         | 23.9          | 1.4            | 0.032                      |
| Desviación estándar | 32.6         | 53.9          | 51.0          | 41.6        | 15.8          | 2.2            | 0.060                      |
| Máximo              | 183.5        | 491.0         | 461.5         | 417.0       | 89.2          | 14.6           | 0.641                      |

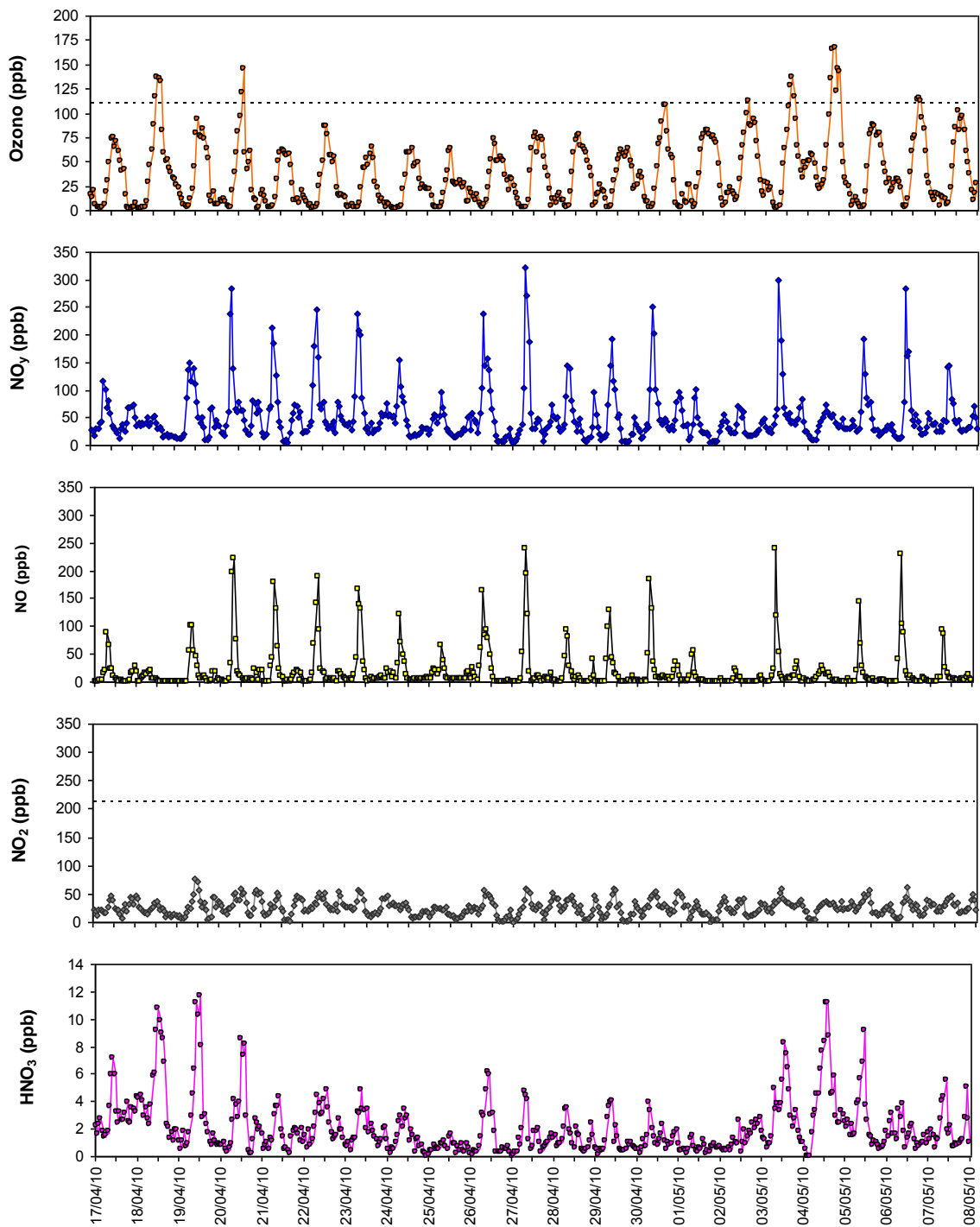
Los valores mostrados en la Tabla 5.1 indican promedios típicos de zonas urbanas, los cuales se ven fuertemente influenciados por los valores máximos, por lo que la mediana parece ser un estadístico más representativo. El valor de concentración de fondo de  $\text{O}_3$  de  $\sim 40$  ppbv queda por arriba de la mediana de ozono, lo que indica la influencia del  $\text{NO}$  sobre esta especie. Los máximos de  $\text{NO}_y$  y  $\text{NO}_x$  se deben básicamente a las emisiones matutinas de  $\text{NO}$  asociadas al tráfico vehicular, en tanto que el  $\text{NO}_2$  tiene sus extremos más asociados a transformaciones fotoquímicas que a emisiones de algún tipo. Suponiendo que las medianas representen un estadístico representativo y que la medición por quimioluminiscencia de  $\text{NO}_2$  fuera específica, se obtendría que los  $\text{NO}_x$  representan aproximadamente el 81% de los  $\text{NO}_y$  en tanto que las especies  $\text{NO}_z$  el 19% restante. El  $\text{HNO}_3$  representaría un  $\sim 3\%$  del total de los  $\text{NO}_y$  o bien un  $\sim 21\%$  de los  $\text{NO}_z$ , quedando el restante 81% en otras especies como PAN y  $\text{NO}_3$ .

## 5.2 Series de tiempo y análisis de patrones de concentraciones

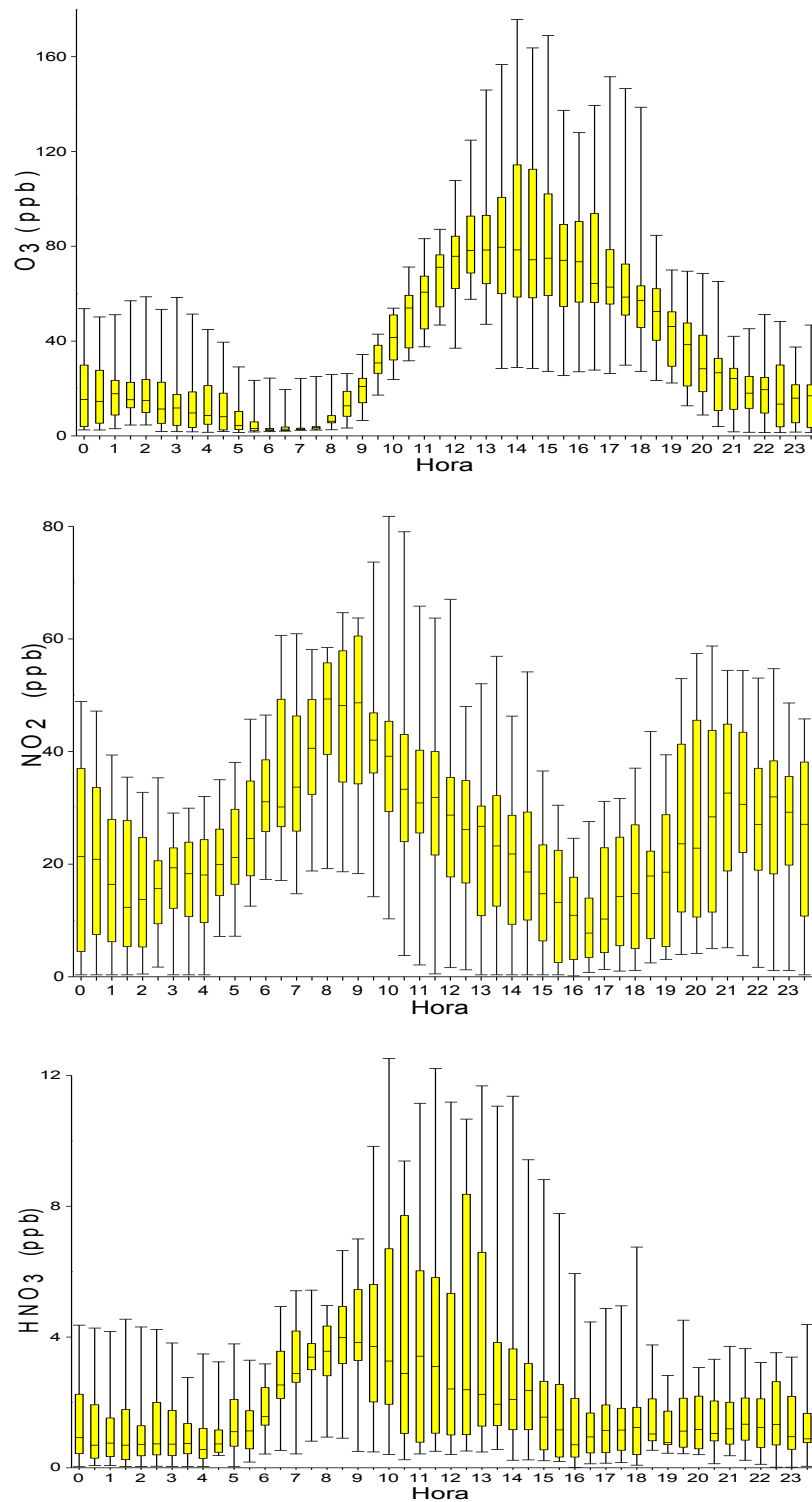
La Figura 5.1 muestra las series de tiempo de las mediciones en promedio horario de ozono,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{HNO}_3$  registradas a lo largo de la campaña. En esta figura se aprecia el patrón típico de formación de ozono con un máximo poco después del mediodía. Se observó la ocurrencia de 6 días con niveles de ozono por arriba de las 110 ppb la cual es la norma de calidad del aire recomendada para este oxidante en México. Incluso, el día 3 de mayo fue declarada una precontingencia de ozono debido a que en la estación ENEP Acatlán de la RAMA se registraron niveles de ozono por arriba de las 200 ppb<sub>v</sub>. En el sitio de medición en Ciudad Universitaria y en general en muchas de las estaciones de la RAMA el día 4 de mayo los niveles de  $\text{O}_3$ , lejos de disminuir debido a la aplicación de la precontingencia, volvieron a elevarse a pesar de que las medidas tomadas implicaron una reducción parcial en las emisiones vehiculares. Los valores más altos de ozono fueron registrados tanto en días hábiles como en fines de semana posiblemente por causa del tipo de sensibilidad química a la formación de ozono particular de la ZMCM, como se discute más adelante.

Por otro lado, los niveles de  $\text{NO}_x$  y  $\text{NO}_y$  siguieron el comportamiento típico entre días hábiles y días de descanso con concentraciones más bajas en los de fin de semana y días festivos o como en el periodo de precontingencia. Los niveles de  $\text{NO}_2$  medidos en el sitio de estudio fueron relativamente bajos durante la campaña sin alcanzar en ningún momento la norma respectiva de 210 ppbv promedio en 1 hora. No obstante, el  $\text{HNO}_3$  no siguió el mismo comportamiento de los  $\text{NO}_x$  registrándose dos periodos de tres días en los que se registraron picos importantes, del 18 al 20 de abril y del 3 al 5 de mayo. En general se observó una buena correspondencia entre los grupos  $\text{NO}_y$  y  $\text{NO}_x$ , mientras que no necesariamente hubo correspondencia entre los valores altos de ozono y los de  $\text{NO}_y$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  debido a la sensibilidad química local. Por otro lado, el  $\text{HNO}_3$  durante toda la campaña mostró una aparente correspondencia con el ozono.

Con el fin de apreciar las variaciones diurnas del  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ , la Figura 5.2 muestra el perfil de sus promedios de media hora, de todo el periodo de medición. El patrón del ozono en la madrugada y amanecer, muestra las componentes típicas del ozono urbano como lo es la presencia de niveles por debajo de la concentración considerada como de "fondo" de aproximadamente 40 ppb como resultado de la presencia de niveles nocturnos de  $\text{NO}$  de la actividad vehicular de este periodo. El  $\text{NO}$  titula al  $\text{O}_3$  convirtiéndolo en  $\text{NO}_2$  a la vez que la capa de inversión toma mayor fuerza conforme se aproxima el amanecer. Conforme el tráfico vehicular matutino inicia formalmente poco antes de las 6 de la mañana, el  $\text{NO}$  recién emitido continúa destruyendo el  $\text{O}_3$  remanente de la noche llevando a que éste prácticamente se aproxime a la línea base, situación que perdura hasta después de las 8 de la mañana. Durante este periodo el aire cerca de la superficie está en calma y las mediciones reflejan las condiciones en torno a los sitios de monitoreo. Cabe señalar que las gráficas de los promedios de las concentraciones incluyen tanto días hábiles como no hábiles, razón por la cual la variación en las desviaciones estándar puede ser importante.



**Figura 5.1** Serie de tiempo de promedios horarios de O<sub>3</sub>, NO<sub>y</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> del 17 abril-7 mayo, 2010 en Ciudad Universitaria.



**Figura 5.2** Diagramas de caja y bigote del perfil diario de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> con datos promediados a media hora durante la campaña. Cada caja está basada en 126 datos.



Posteriormente, después del amanecer inicia la actividad fotoquímica de producción del ozono y su acumulación dentro de las masas de aire que poco a poco son transportadas advectivamente en la dirección dominante del viento durante esa hora del día. Es posible incluso, que ozono remanente que había quedado por arriba de la capa de mezcla de inversión sea acarreado hacia la superficie por mecanismos de mezclado convectivo conforme la capa de mezcla se desarrolla en la vertical (Velasco et al., 2007). Sin embargo, el inicio de la acumulación neta de ozono (cuando  $[\text{NO}] = [\text{O}_3]$ ) se observa en promedio cerca de las 11 de la mañana, de acuerdo al análisis de los datos mostrados por Dehesa (2010) para el mismo sitio y con la misma base de datos. Posteriormente, por ser el sitio de monitoreo un sitio receptor de “smog” fotoquímico aún dentro de la ZMVM, el máximo de ozono se registra después del cenit, una vez que las parcelas de aire urbana ubicadas viento arriba pasan sobre la zona de Ciudad Universitaria acarreado el ozono que en gran parte se acumuló durante su recorrido advectivo hacia el suroeste de la ZMCM.

Entre las 14 y las 16 horas en general todos los contaminantes declinan, básicamente porque la capa de mezclado alcanza el máximo del día, lo que favorece la dilución, y porque las reacciones fotoquímicas tienen cada vez menos emisiones frescas de precursores y de radiación disponible. Mientras que las medianas de ozono tuvieron una reducción mínima en este periodo, los valores máximos tienden a ser menores en general conforme avanza la tarde. Esto se debe a que al ser Ciudad Universitaria un sitio receptor, las parcelas de aire mantienen niveles de ozono importantes. Ya en la noche la concentración de  $\text{O}_3$  poco a poco disminuye debido a su destrucción tanto por la reacción de titulación con  $\text{NO}$  como por depositación en superficies para iniciar un nuevo ciclo al amanecer.

Para el caso del  $\text{NO}_2$  se debe recordar que el método de medición por quimioluminiscencia no es específico para este contaminante, por lo que las mediciones aquí analizadas representan un aproximado confiable de estas concentraciones. El  $\text{NO}_2$  presenta un comportamiento dictado básicamente por reacciones de química atmosférica que por emisiones directas. En la madrugada, cerca de las 3 de la mañana, inicia el crecimiento de las concentraciones de esta especie como resultado de la reacción de titulación del  $\text{O}_3$  nocturno por el  $\text{NO}$  emitido en este periodo. Este crecimiento continúa hasta cerca de las 9 de la mañana como resultado tanto del ciclo fotolítico como de emisiones directas, aunque éstas no son mayores al 10% de los  $\text{NO}_x$ . Se aprecia una semi anti-correlación entre las concentraciones matutinas de  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$ , como es de esperarse de acuerdo al mecanismo de formación de ozono a partir del  $\text{NO}_2$ . El pico en torno a las 9 hrs para el  $\text{NO}_2$  sigue justamente al periodo de mayor emisión de  $\text{NO}$  por el tráfico matutino.

Aunque no se presentan datos en este trabajo para los niveles de COVs en el ambiente, se puede inferir que éstos también fueron elevados durante este periodo por tener también un origen vehicular de entre otros. De acuerdo a la química de formación del  $\text{O}_3$ , éste no es el precursor inicial del  $\text{NO}_2$  dentro del así

llamado ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno (reacciones 1 a 3). Dado que en este mismo periodo de tráfico matutino también se emiten grandes cantidades de COVs, se genera una cantidad importante de radicales orgánicos que remueven al NO del ciclo fotolítico para producir, por otra ruta alterna, NO<sub>2</sub> haciendo que éste alcance un máximo alrededor de las 9 de la mañana (reacciones 9 y 11). Dado que la ruta de formación de NO<sub>2</sub> por radicales orgánicos rompe el ciclo fotolítico, se forma cada vez más ozono (reacción 12) a la vez que éste NO<sub>2</sub> también empieza a ser removido por otras reacciones como la formación de HNO<sub>3</sub> (reacción 13), PAN y otros. El crecimiento de la capa de mezcla también es otro factor que lleva a la dilución de especies como el NO al ingresar aire limpio de estas especies a la capa en desarrollo. La importancia de las reacciones alternas de consumo de NO<sub>2</sub> explica el sostenido incremento de los niveles de O<sub>3</sub> y el del HNO<sub>3</sub>.

El NO<sub>2</sub> muestra una tendencia claramente definida a la reducción en los niveles desde antes del mediodía y hasta aproximadamente las 17 horas. Poco después de esta hora el NO<sub>2</sub> tiende a incrementarse básicamente porque hay un repunte en las emisiones frescas de NOx por el tráfico vehicular vespertino y por la ocurrencia de la reacción de titulación entre el NO y el O<sub>3</sub> (reacción 1). El segundo pico del NO<sub>2</sub>, en torno a las 21 hrs se explica tanto por estas mismas razones, como porque inicia la reconstrucción de una nueva capa de mezclado porque ocurren otras reacciones ahora de química nocturna como la reacción (17). El NO<sub>3</sub> producido por este camino establecería un proceso de equilibrio en fase gaseosa con el propio NO<sub>2</sub>, vía la reacción (23), para formar el N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que es el principal precursor del HNO<sub>3</sub> nocturno (Zhang et al., 1995). Es posible que estos mecanismos de química nocturna sean los responsables de la disminución del NO<sub>2</sub> hasta las primeras horas de la madrugada.

En el caso del HNO<sub>3</sub>, se observan los valores más bajos de los promedios entre las 23:00 y las 5:00 horas. A partir de las 5:30 hrs comienza la acumulación, alcanzando el valor máximo de  $3.90 \pm 2.42$  ppbv a las 9:30 a.m. El rango de la razón de mezcla se mantiene en niveles superiores a las 3.5 ppbv durante las siguientes tres horas, aproximadamente. Al comparar el comportamiento de la concentración del NO<sub>2</sub> y del HNO<sub>3</sub> se nota que al incremento del nivel del dióxido de nitrógeno le sigue asimismo un incremento del de ácido nítrico. Este hecho implica que el mecanismo predominante de producción de HNO<sub>3</sub> durante el día es en fase gaseosa de acuerdo a la reacción (13). De acuerdo a esta última hay una fuerte dependencia en la formación de HNO<sub>3</sub> con el radical OH. El máximo de las medianas de HNO<sub>3</sub> ocurre en torno de las 9-10 de la mañana, cuando también se tiene la mayor producción de radicales OH, aunque hay una gran variabilidad en los valores entre las 10 y las 13 horas, cuando se presentan los máximos del día.

Este resultado contrasta con los valores de los máximos reportados por Moya et al., (2004) y Zheng et al., (2008) en la Merced y el IMP. Estos autores reportan la ocurrencia del pico de HNO<sub>3</sub> poco después del mediodía. Rosas et al., (2006) y Wood et al., (2009) encontraron los máximos de HNO<sub>3</sub> entre 2 - 3 horas después del mediodía, asociados con el pico de ozono en el norte y suroeste de la

cuenca atmosférica del “Valle” de México en torno a los 3000 m. s. n. m. Es posible que las emisiones de  $\text{NH}_3$ , el principal sumidero de ácido nítrico, en la zona de Ciudad Universitaria no sean tan intensas como en la Merced o IMP como lo sugieren los inventarios de emisiones, o bien, que la depositación seca de esta especie sea muy intensa en esta zona de áreas verdes y pedregal, o incluso que, al ser Ciudad Universitaria un sitio receptor, al pasar por este sitio parcelas de aire relativamente envejecidas después del mediodía, éstas ya se encuentren parcialmente agotadas del  $\text{HNO}_3$  que se pudo haber producido viento arriba.

Al comparar los valores de los máximos obtenidos en este estudio con los reportados por otros investigadores es notorio que a pesar de que los niveles de  $\text{NO}_x$  son elevados en la ZMCM y de la fuerte actividad fotoquímica presente en esta zona urbana, la presencia de  $\text{HNO}_3$  en el ambiente no es tan intensa. Los valores de  $\text{HNO}_3$  de la presente tesis están dentro del orden de los valores reportados por Moya et al., (2004), quienes mencionan un promedio en niveles picos de  $\sim 11$  ppb<sub>v</sub> con un máximo de 14 ppb<sub>v</sub> cerca del centro de la ciudad (Merced). En otro estudio realizado en marzo-abril de 2004 en el bosque de la Marquesa a  $\sim 3100$  m. s. n. m., Rosas et al., (2006) midieron la concentración de  $\text{HNO}_3$  con picos de hasta  $\sim 16$  ppbv. No obstante, Zheng *et al.* (2008), por ejemplo, reportan valores máximos de  $\text{HNO}_3$  en torno a las 2.5 ppb<sub>v</sub> durante una campaña de muestreo realizada a mediados de marzo de 2006 en el IMP, en tanto que Wood et al., (2009) reportan un máximo de 5 ppb<sub>v</sub> para un día también de marzo, pero de 2009 en la cima del cerro Tres Padres (3000 m. s. n. m.).

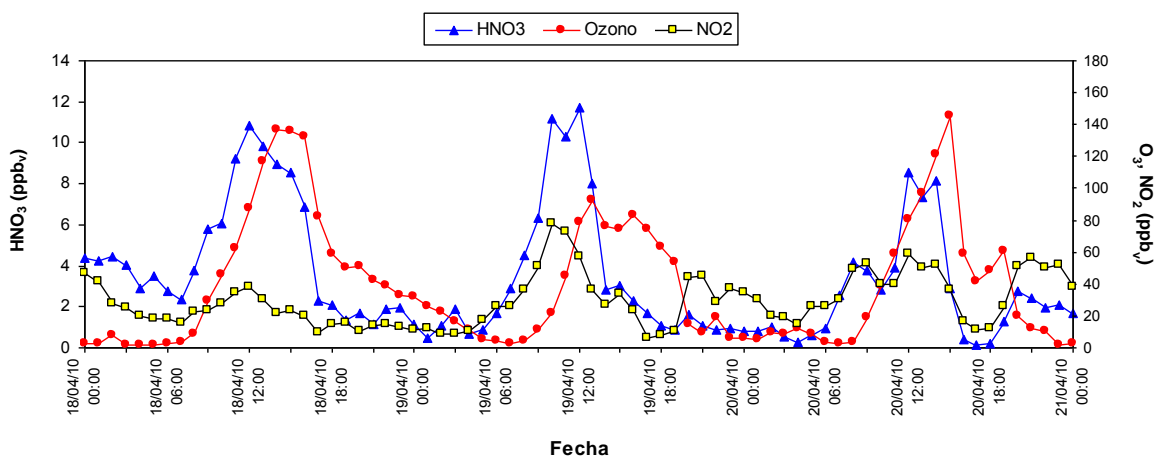
Cabe mencionar que, debido a que no hay una norma para las concentraciones ambiente de  $\text{HNO}_3$  gaseoso, no es posible hacer un contraste de los valores medidos con algún estándar normativo. Como referencia se pueden tomar valores reportados en otros sitios donde se han hecho mediciones similares. Por ejemplo, en algunos lugares de Estados Unidos se han detectado hasta 30 ppb en ambientes urbanos con altas emisiones de óxidos de nitrógeno (Forrest, *et al.* 1982; Lee, *et al.* 1993), mencionándose valores pico de casi las 50 ppb cuando el problema del ozono en Los Ángeles era muy importante (Tuazon et al., 1981).

Después de las 2:30 p.m. el  $\text{HNO}_3$  decrece rápidamente hasta valores en torno a las 1.50 ppb<sub>v</sub>, alcanzado esta concentración a partir de las 4:00 p.m. Esta tendencia se mantiene durante la noche, cuando se alcanzan valores ligeramente menores a 1.00 ppb<sub>v</sub>. Sin embargo, es un hecho notorio que varias horas después de la puesta del sol se sigan manteniendo concentraciones significativas, posiblemente a causa de la hidrólisis del  $\text{N}_2\text{O}_5$  de acuerdo con la reacción (14), como antes se mencionó o bien por causas del límite de detección del instrumento.

## 5.3 Análisis de eventos

### 5.3.1 18 al 20 de abril de 2010

La Figura 5.3 presenta el perfil diurno del  $\text{HNO}_3$  acoplado al respectivo perfil para  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$  en promedios de 1-hr del periodo domingo 18 al martes 20 de abril de 2010.



**Figura 5.3** Comportamiento diurno de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{HNO}_3$  del 18 al 20 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria.

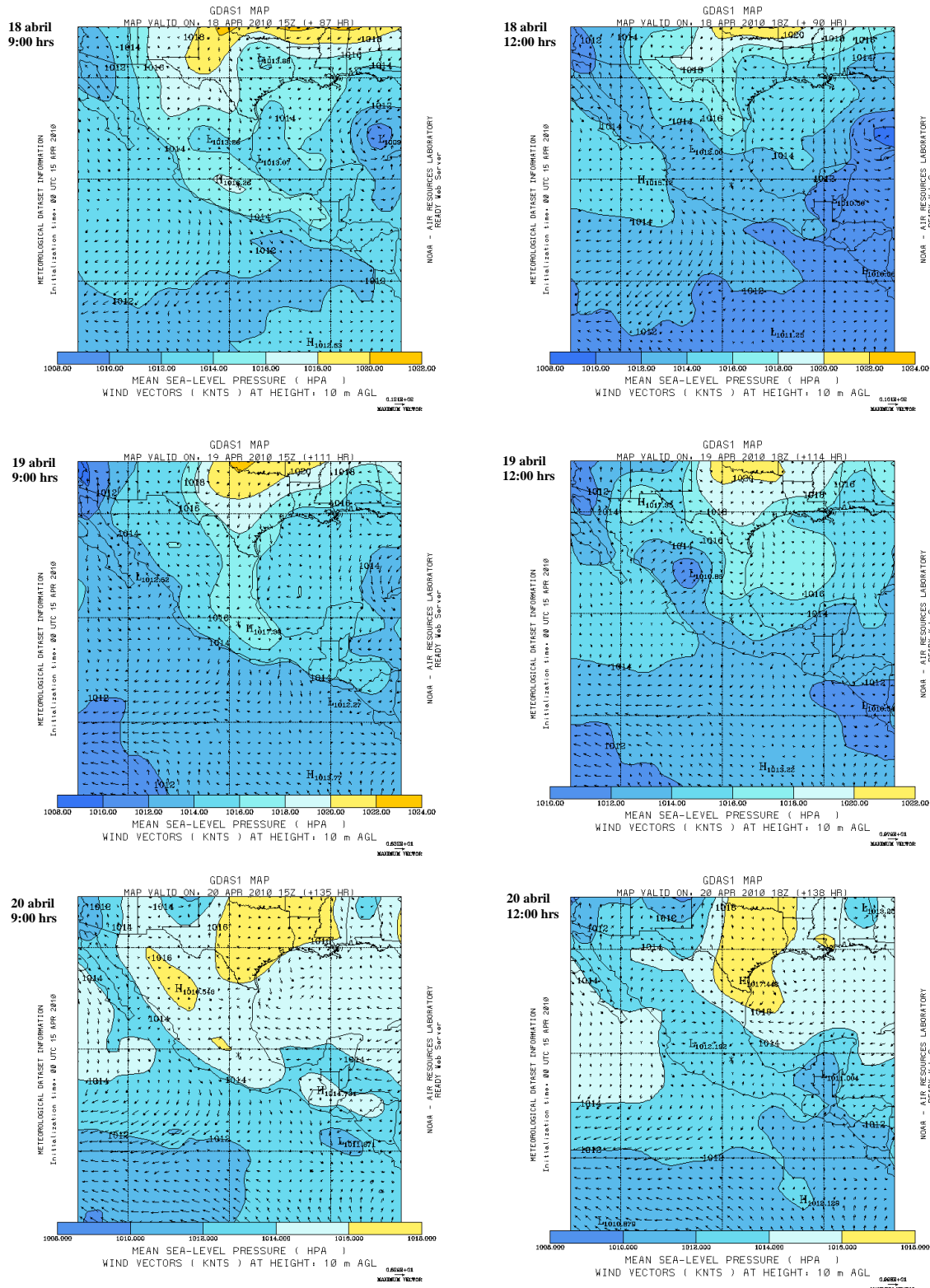
El  $\text{HNO}_3$  alcanzó un pico de 10.8 ppbv el día domingo en torno al mediodía para que al lunes siguiente se registrara el máximo valor de la campaña de monitoreo alrededor de las 10 hrs con un promedio de 12.5 ppbv, y un segundo máximo a las 12 hrs de 12.2 ppbv. El máximo de  $\text{O}_3$  el día domingo fue de 137 ppmv a las 14 hrs y el lunes 93 ppbv también a las 14 hrs con un ligero segundo pico de 89.2 ppbv entre las 15 y las 16 horas. Estos dos días los máximos de  $\text{HNO}_3$  ocurrieron antes del pico de ozono. El  $\text{NO}_2$  el día domingo tuvo un máximo de 13 ppbv cerca del mediodía y el lunes de 80 ppbv a las 10:00 hrs., con un pequeño repunte de 37.7 ppbv poco antes de las 15 hrs. El retraso observado en el  $\text{NO}_2$  el domingo pudo deberse a que este día las emisiones de  $\text{NO}_x$  disminuyen substancialmente y el tráfico vehicular típico de los días hábiles se da horas más tarde. En tanto que para el martes 20 el máximo de  $\text{HNO}_3$  fue de 8.52 ppbv a las 12 hrs. y el de  $\text{O}_3$  de 145 ppbv a las 15 hrs. El  $\text{NO}_2$  presentó dos picos, uno a las 9 hrs de 52 ppbv y otro a las 12 hrs de 58 ppbv. Los valores máximos (promedios de 5-min) el día 19 de abril fueron 14.6 ppbv para el  $\text{HNO}_3$  poco antes de las 11 hrs; 105 ppbv en ozono entre las 12:30 y las 12:40 hrs; y 90 ppbv de  $\text{NO}_2$  en torno de las 10 hrs. En general los niveles de  $\text{NO}$  este día fueron de bajos a moderados en comparación con los típicos de los días hábiles en este mismo sitio (Figura 5.1), aunque las de  $\text{NO}_2$  sí mostraron un nivel relativamente mayor a los otros días.

En cuanto a las condiciones climatológicas de este periodo, dominaron condiciones sinópticas de baja presión. La Figura 5.4 presenta los mapas de clima para México de los días 18 a 20 de abril de 2010 a las 9 y 12 horas (hora del centro) y la Figura 5.5 las trayectorias de retroceso para esos mismos días con inicio a las 10:00 hrs., 12:00 hrs., y 14:00 hrs. Estos mapas y las trayectorias fueron obtenidos del sitio *web READY* de la NOAA *Air Resources Laboratory* con archivos procesados por el sistema *Global Data Assimilation System (GDAS1) Archive Information*, y con el modelo HYSPLIT, también del sitio *READY* utilizando los archivos de reanálisis para esas fechas.

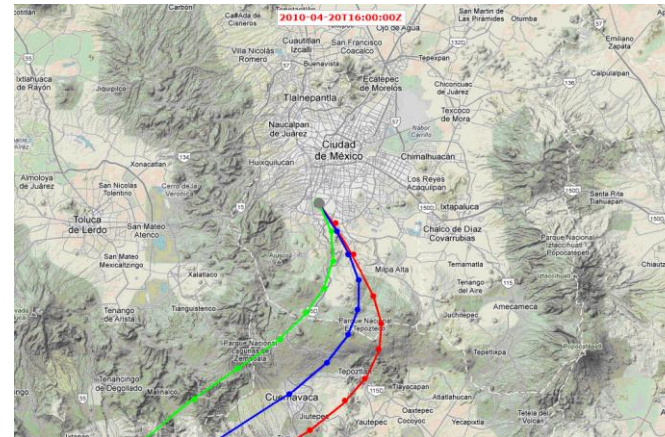
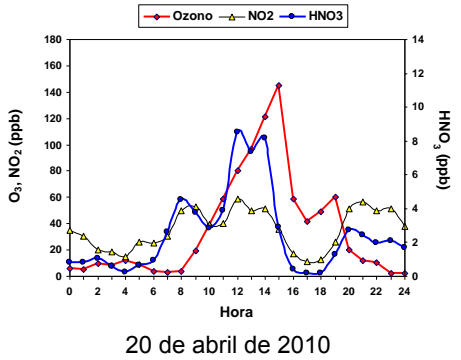
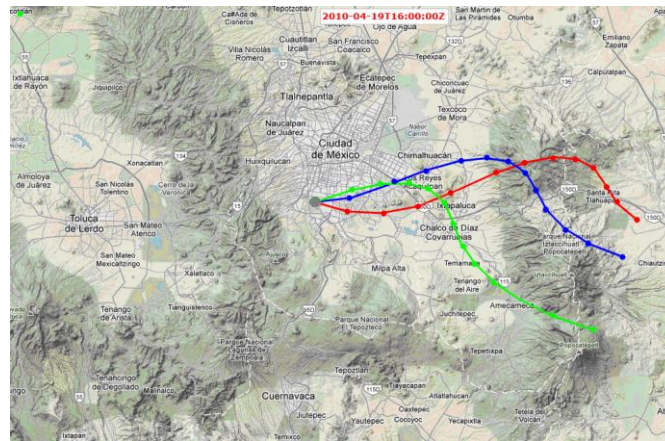
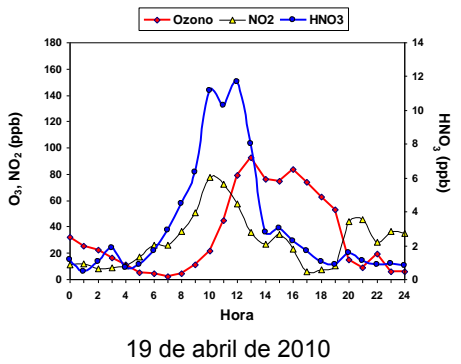
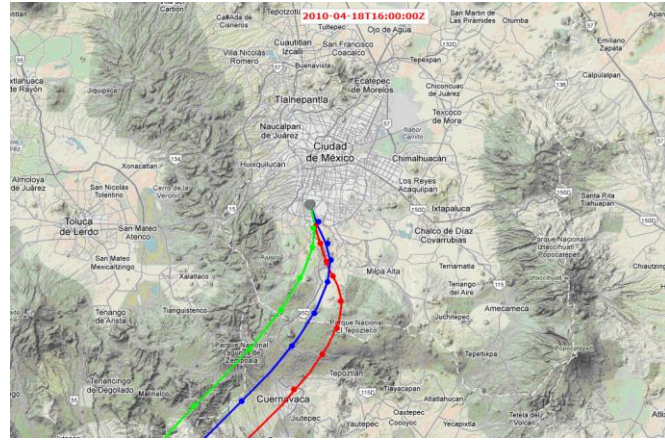
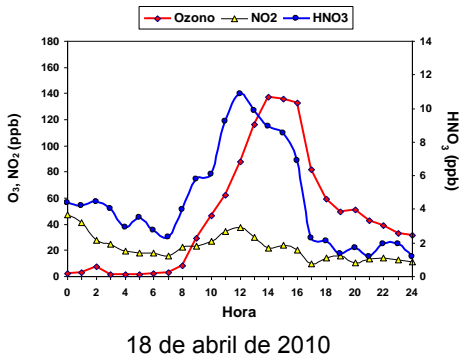
Si bien los mapas muestran al amanecer la presencia de pequeños incrementos de presión que favorecieron vientos en calma y ligeros, aquéllos se dispararon fácilmente con el calentamiento solar horas más tarde, mostrándose un dominio de condiciones de baja presión en toda la parte central de la República Mexicana. Las condiciones de este periodo corresponden a las identificadas como “O<sub>3</sub>-cold surge” u “Ozono-onda fría” (“Norte” en México) por de-Foy *et al.*, (2005). Bajo estas condiciones, la presencia de sistemas de alta presión en superficie sobre Texas con convergencia de vientos en la altura, lleva a la formación de flujos de aire polar del norte hacia el Golfo de México. Esto ocasiona que sobre el territorio mexicano se presente un desacoplamiento de flujos en la vertical con vientos de superficie fuertes, fríos y húmedos en superficie del Golfo de México que pasan por la Sierra Madre oriental y sobre la cuenca de México hacia el sur y se tiene la presencia de nublados ligeros asociados a una vaguada frente a la costa este de México conteniendo aire tropical caliente.

La humedad que se acumula es parcialmente retenida en la Sierra Madre Oriental pero llega a alcanzar las montañas en la altiplanicie. Cuando los vientos del oeste en la altura son débiles y convergen con las condiciones húmedas de la cuenca de México se produce convección y precipitación en esta región. La combinación de vientos en la altura del noroeste con alta humedad en este periodo puede apreciarse en los radiosondeos realizados durante el periodo de estudio en la Figura 5.6.

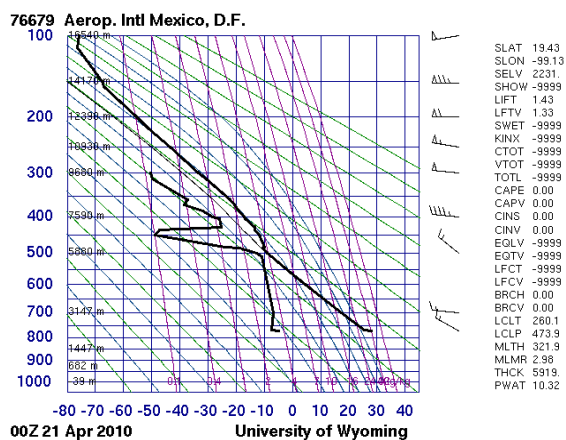
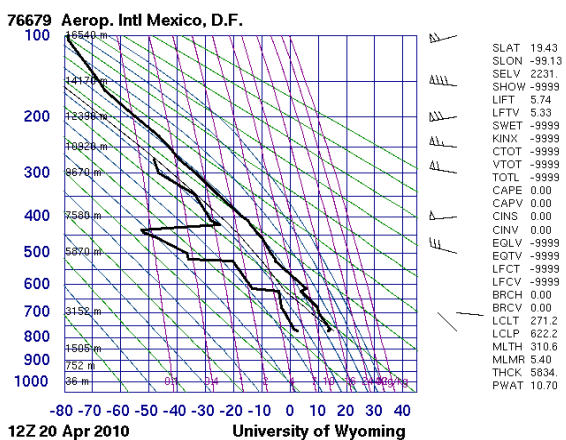
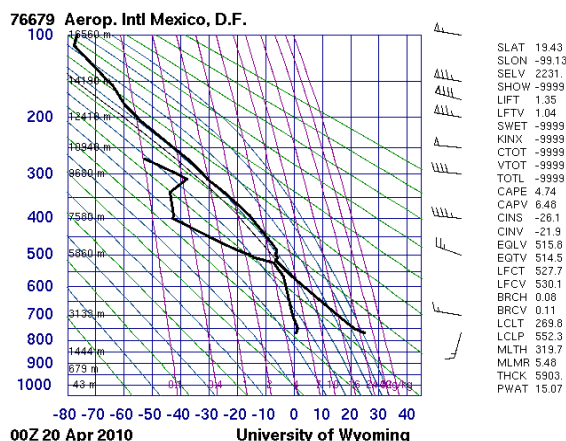
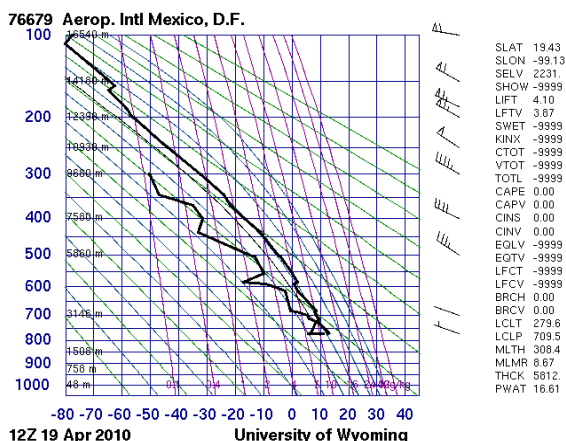
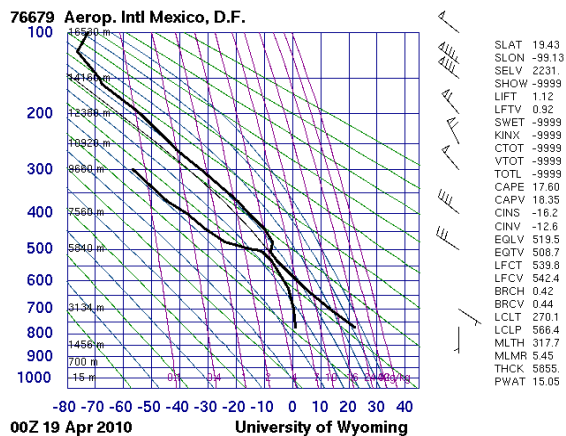
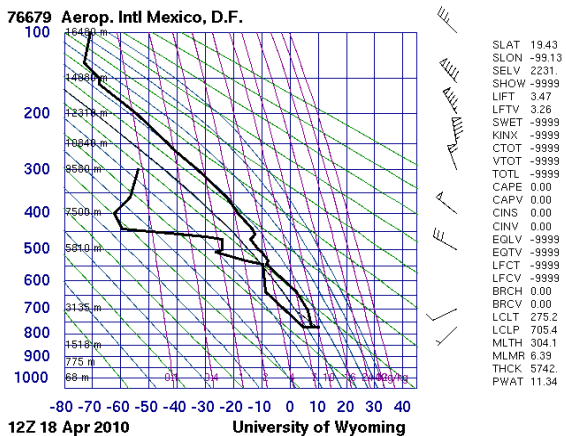
En este tipo de días los vientos dominantes son por lo general del norte y noreste que se superponen a los vientos de origen termal en el Valle. Al igual que muchos días en esta época, hay un cambio en la dirección del viento en el transcurso del día. Los vientos termales, a pesar de estar más debilitados por la presencia de algo de nubosidad y un calentamiento solar un tanto más reducido, todavía son lo bastante fuertes para ocasionar flujos matutinos de drenaje que entran al valle por el sur y oeste de la ciudad, y flujos vespertinos por los pasos de montaña al oeste y suroeste de la cuenca. En días con predominio de estas características, ya entrada la tarde se conforma una corriente fuerte de vientos del oeste que se extiende desde la superficie hasta unos ~ 1000 m de altura. En la Figura 5.5 se aprecia que en este periodo el ingreso por la mañana de parcelas de aire osciló entre el sur y el oriente, y que dependiendo de la ruta de ingreso se observan ciertas coincidencias con los perfiles de ozono y HNO<sub>3</sub>.



**Figura 5.4** Mapas de presión a nivel superficie y vectores de viento asociados del 18 al 20 de abril de 2010 a las 15 Z y 18 Z (9 y 12 hora del centro).



**Figura 5.5** Trayectorias de retroceso con velocidad promedio en los primeros 50 metros sobre la superficie obtenidas con el modelo HYSPLIT con inicio a las 10:00 hrs. (—); 12:00 hrs. (—), y 14:00 hrs. (—), y promedios horarios de ozono, NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> los días 18, 19 y 20 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria. Los círculos en las trayectorias marcan los extremos de cada periodo horario.

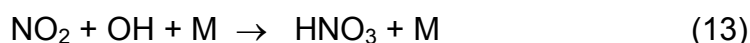


**Figura 5.6** Perfil de temperatura y punto de rocío registrados por los radiosondeos matutinos 6 a. m. (12 Z) y vespertinos 6 p. m. (00 Z) del 18 al 20 de abril de 2010. El perfil de la izquierda representa el punto de rocío y el de la derecha la temperatura. Cuando estos dos perfiles se juntan, se dice que hay probabilidad de precipitación. Diagramas obtenidos del sitio web del *Department of Atmospheric Sciences, College of Engineering, University of Wyoming*.

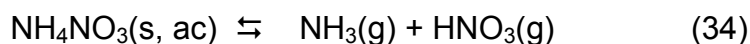


En los días O<sub>3</sub>-onda fría, hay un incremento pronunciado del O<sub>3</sub> y la campana de las concentraciones máximas por lo general es más amplia con una caída vespertina moderada. En el suroeste de la ZMCM esta caída de concentraciones es más influenciada por los vientos de baja intensidad que ingresan por las montañas de este sector de la cuenca que por la presencia de lluvia o nubes como en otros sectores de la ZMCM. Los eventos de “Norte”, además de aumentar la humedad, nubosidad, y precipitación en la transformación y remoción de gases traza y aerosoles, pueden favorecer altos niveles de ozono que tienden a acumularse sobre el centro de la ciudad. Esto es debido a que aún hay suficiente radicación para favorecer una fotoquímica significativa (de Foy *et al.*, 2005; Fast *et al.*, 2007).

La revisión conjunta de las condiciones meteorológicas de este periodo con la química de los NO<sub>x</sub> permiten inferir cual pudo ser la causa de acumulación de HNO<sub>3</sub>. Como ya se mencionó, el HNO<sub>3</sub> gaseoso tiene como origen las reacciones:



También se debe considerar que la reacción de “vaporización” del aerosol nitrato de amonio puede generar nuevamente HNO<sub>3</sub> de acuerdo a:

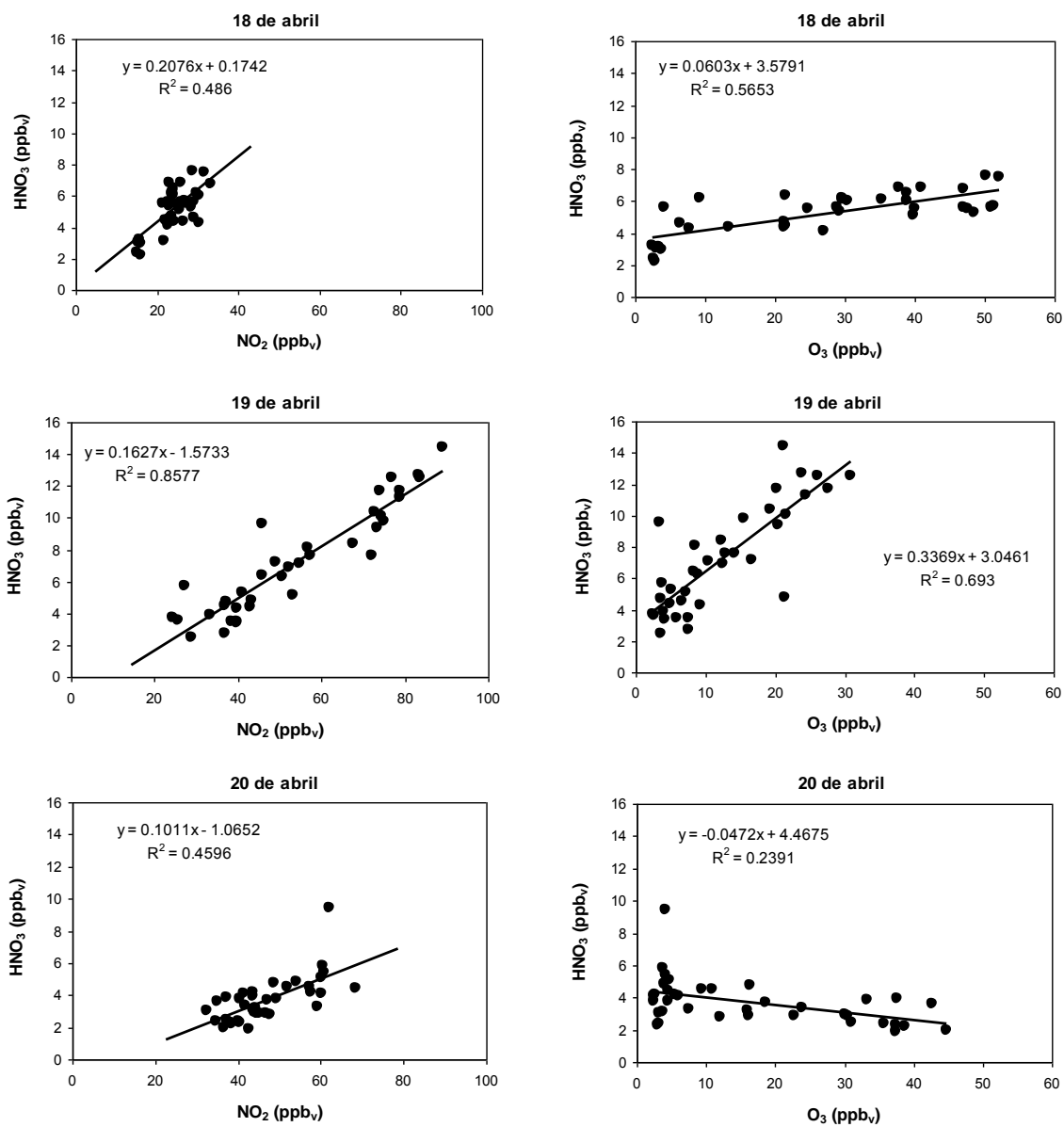


y que también a la hidrólisis heterogénea (en fase partículas) del N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lleva a:

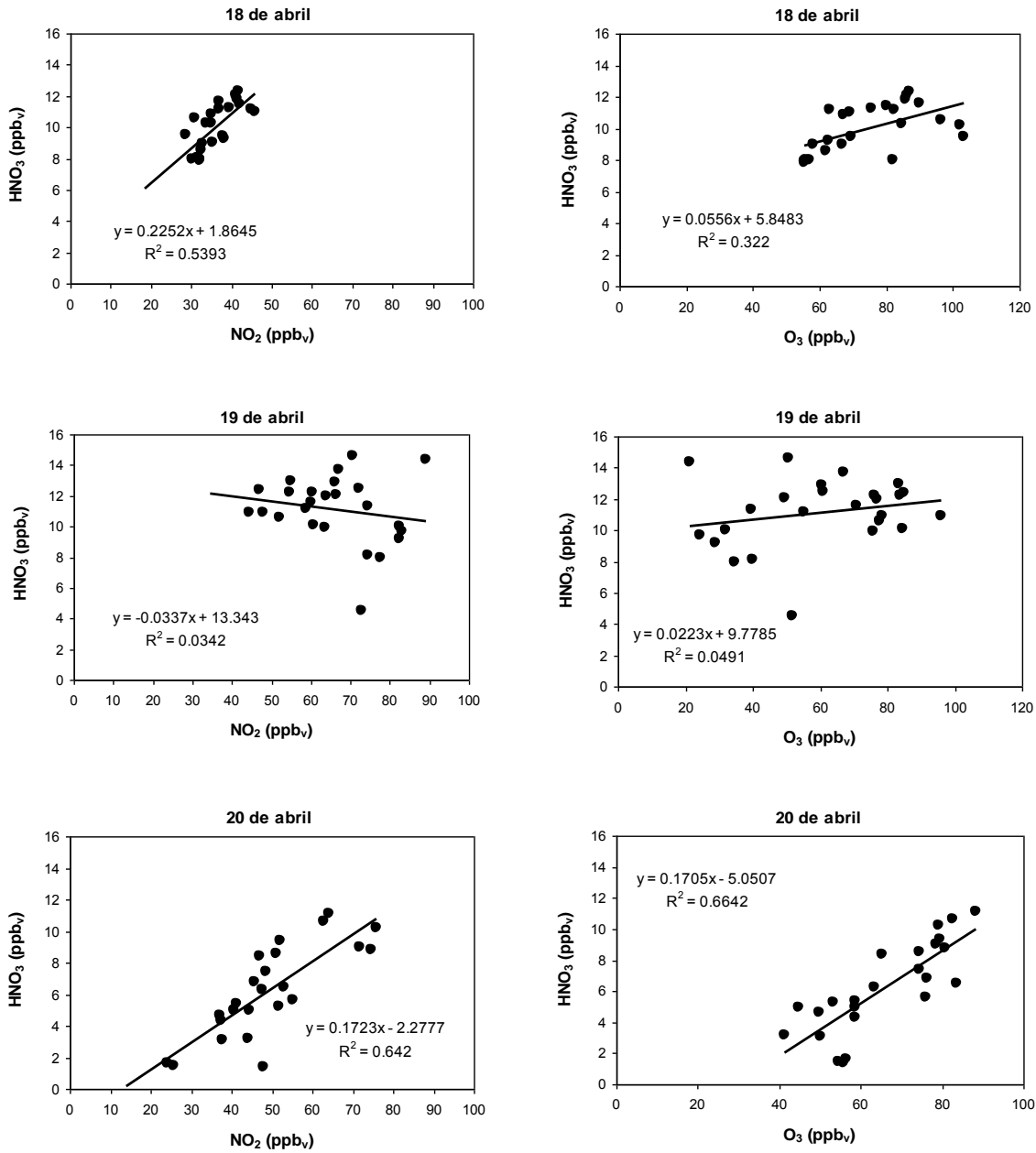


Como primera aproximación se buscaron posibles correlaciones entre los principales productos fotoquímicos. La Figura 5.7 muestra las correlaciones lineales obtenidas entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> durante el periodo 7:00 – 10:00 hrs del 18 al 20 de abril con datos de promedios de 5-min. El día 18, temprano por la mañana no se obtiene una correlación importante entre el NO<sub>2</sub> y el HNO<sub>3</sub> (R<sup>2</sup> = 0.48) aunque es mejor para el caso del O<sub>3</sub> vs HNO<sub>3</sub> (R<sup>2</sup> = 0.56). Esto sugiere que posiblemente la reacción (13) no fue la dominante en la producción de HNO<sub>3</sub>. También al ser domingo este día las emisiones de NO<sub>x</sub> son reducidas, además de que como lo sugiere la trayectoria de retroceso que llegó a C. U. a las 10 de la mañana, horas antes se ubicaban en la pendiente de las montañas del sur habiendo iniciado su viaje en la cuenca de Cuernavaca.

Para el periodo entre las 10 y las 12 horas de ese mismo día, la correlación entre NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> aumenta un poco (R<sup>2</sup> = 0.53) mientras que para O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> se pierde (R<sup>2</sup> = 0.322), aunque en ambos casos la pendiente es positiva (Figura 5.8).



**Figura 5.7** Correlaciones lineales entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, y HNO<sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010, entre las 7 y las 10 de la mañana con datos de promedios de 5 min, en Ciudad Universitaria.

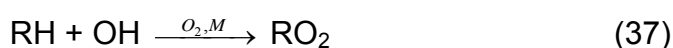


**Figura 5.8** Correlaciones lineales entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, y HNO<sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010, entre las 10 y las 12 horas con datos de promedios de 5 min, en Ciudad Universitaria.

Lo anterior apoya el hecho de que la formación y acumulación de  $\text{HNO}_3$  tuvo posiblemente origen dentro de la ZMCM tanto por la reacción (13) como la (34), más que de transporte, ya que esta especie es fácilmente removida por contacto en superficies. La trayectoria de retroceso que llega a C. U. a las 12 del día indica que las parcelas de aire pasaron por zonas rurales relativamente arboladas antes de entrar a la zona urbana, aunque no necesariamente acarreado  $\text{NO}_2$ . Además, la pérdida de correlación entre el  $\text{O}_3$  con el  $\text{HNO}_3$  puede deberse a que el ozono se formó previamente fuera de la ZMCM o bien haber estado atrapada por arriba de la capa de mezcla, aunque esta última posibilidad no parece muy factible porque no se observa una inversión importante en el radiosondeo matutino de ese día. El transporte de masas de aire con ozono a la ZMCM ha sido reportado previamente por García-Reynoso y colaboradores (2008).

La trayectoria de retroceso para el día 18 que pasa por C. U. a las 14:00 horas también indica proveniencia de la región de Cuernavaca y coincide con el pico de ozono, apoyando la teoría del transporte de  $\text{O}_3$  generado fuera de la ZMCM. Para el periodo de 12 a 14 horas, el  $\text{HNO}_3$  cae, indicando que todos los mecanismos de formación del ácido perdieron fuerza dominando la remoción del mismo por contacto en superficie. Si las parcelas de aire acarrearán  $\text{HNO}_3$ , éste debió perderse por depositación en las zonas rurales camino a C. U.

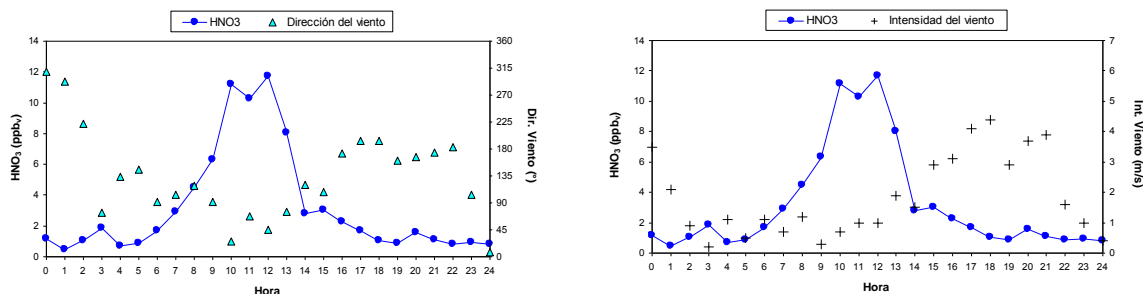
Para el día 19 en el periodo de las 7 a las 10 horas se obtuvieron mejores correlaciones ( $\text{HNO}_3$  vs.  $\text{NO}_2$ ;  $R^2 = 0.85$ ,  $\text{HNO}_3$  vs.  $\text{O}_3$ ;  $R^2 = 0.69$ ). Esto implica que posiblemente hubo suficiencia de radicales OH, además de  $\text{NO}_2$ , de tal forma se pudo sostener la producción de  $\text{HNO}_3$  a la vez que se producía  $\text{O}_3$ . Esto puede deberse a que tanto el  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{O}_3$  son generados de dos reacciones competitivas en el proceso de foto-oxidación de acuerdo a las reacciones (13) y las que se pueden englobar de las reacciones (7), (8), (9), y (2) y (3) como:



El  $\text{NO}_2$  fue suficiente para estarse removiendo en el ciclo de formación de ozono con los COVs y para reaccionar con parte de los OH disponibles para formar  $\text{HNO}_3$ . No obstante, las relativamente buenas correlaciones obtenidas para el día 19 de las 7 a las 10 de la mañana se pierden para el periodo 10 a 12 horas indicando que la producción de  $\text{HNO}_3$  ya fue independiente del  $\text{NO}_2$  y que la acumulación de ozono pudo ser del  $\text{NO}_2$  remanente que estuvo reciclándose continuamente, o bien de  $\text{O}_3$  traído a la superficie y que previamente estuvo por arriba de la capa de mezcla. Esta última posibilidad puede anularse toda vez que el radiosondeo matutino de ese día no registró inversión de temperatura, aunque sí un alto contenido de humedad. Las trayectorias de retroceso con paso por C. U. a las 10 y 12 horas del día 19 muestran ingreso de parcelas de aire a la Ciudad de México por el lado este-sureste, que previamente pasaron por las montañas de

este sector de la cuenca. Antes de las 10 de la mañana pudieron recoger emisiones matutinas generadas en este sector de la zona metropolitana en su camino hacia el suroeste, cruzando por zonas con vegetación (Tláhuac y Xochimilco) donde pudieron incorporarse emisiones de COVs biogénicos. La reacción entre COVs biogénicos y ozono lleva a la formación de aldehídos y otros compuestos reactivos que al encontrar NOx frescos pudieron favorecer la formación de ambos, HNO<sub>3</sub> y ozono. Por otro lado, la trayectoria que indica llegada de aire a las 12 horas al sitio de medición, pasó por la zona oriente de la ZMCM donde las emisiones de contaminantes de origen vehicular son importantes. Entre las 10 y las 12 horas el HNO<sub>3</sub> presentó una elevación notable, mientras que el ozono no tuvo este mismo comportamiento. La disminución en la intensidad con la cual podría haber aumentado el O<sub>3</sub> pudo deberse a la presencia de altos niveles de NO que llevaron a la formación de NO<sub>2</sub>. Sin embargo, se pierde completamente la correlación entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, y HNO<sub>3</sub> y ozono ( $R^2 = 0.024$  y  $R^2 = 0.048$ , respectivamente). Incluso, la pendiente en el primer caso es negativa, lo cual sugiere que la acumulación de HNO<sub>3</sub> tuvo un origen distinto al fotoquímico. La reacción (34) pudo ser una alternativa factible.

Entre las 12 y las 14 horas el HNO<sub>3</sub> cae y el ozono alcanza un máximo por debajo de 100 ppb<sub>v</sub>. La trayectoria que llega a C. U. a las 14 horas muestra que su origen 12 horas antes fue en el paso Amecameca-Ozumba, para ingresar también por el oriente de la ciudad. Es posible que las parcelas de aire ingresaran al área urbana con O<sub>3</sub> formado en dicho paso aunque con un contenido de NOx muy bajo. Esto implicaría que la disminución en el HNO<sub>3</sub> se debió a depositación directa en superficies. La intensidad de viento después de las 12 del día (Figura 5.9) se intensifica favoreciendo la turbulencia y por ende el contacto de aire con las superficies.

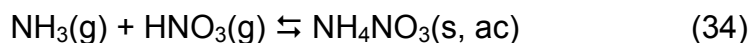


**Figura 5.9** Patrón horario de dirección e intensidad de viento y de HNO<sub>3</sub> el día 19 de abril de 2010 registrados en la estación Santa Úrsula y Ciudad Universitaria respectivamente.

El día 20 por la mañana la formación de HNO<sub>3</sub> parece estar asociada al NO<sub>2</sub> sin que se observe correlación con el O<sub>3</sub> (O<sub>3</sub> vs HNO<sub>3</sub>,  $R^2 = 0.45$ ; O<sub>3</sub> vs HNO<sub>3</sub>,  $R^2 = 0.23$ ). Mientras que los patrones del NO<sub>2</sub> y del HNO<sub>3</sub> siguieron altas y bajas, el crecimiento del O<sub>3</sub> fue constante. Sin embargo, la pendiente de la

correlación  $\text{NO}_2$  vs.  $\text{HNO}_3$  es positiva, la del  $\text{O}_3$  vs  $\text{HNO}_3$  es negativa. Esto sugiere que mientras que el  $\text{HNO}_3$  pudo ser generado por la reacción (13), el ozono pudo estar dependiendo más del acarreo con las masas de aire desde temprano que provenían de Cuernavaca que de la formación fotoquímica local. El hecho de que no aumentara su concentración súbitamente se pudo deber a que en el camino a C. U. encontró emisiones frescas de NO que lo titularon.

En los tres días analizados se observó que la formación de  $\text{HNO}_3$  no siempre fue lineal con respecto al  $\text{NO}_2$ . Por ser la formación del  $\text{HNO}_3$  dependiente de reacciones fotoquímicas su producción inicia inmediatamente que amanece. No obstante, no hay una acumulación significativa y constante del  $\text{HNO}_3$  hasta poco antes de las 9:00 hrs. Es evidente que la química atmosférica en fase gas no puede explicar por sí sola los perfiles diurnos del  $\text{HNO}_3$  (por ejemplo, el lento incremento después del amanecer y el nítrico residual después del atardecer), por lo que se debe considerar participación de la química heterogénea del  $\text{HNO}_3$  y que posiblemente la vaporización de aerosoles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pudo contribuir en el balance del ácido en el aire. Dependiendo de la humedad relativa, el nitrato de amonio formado por la reacción (34) que también puede escribirse como:



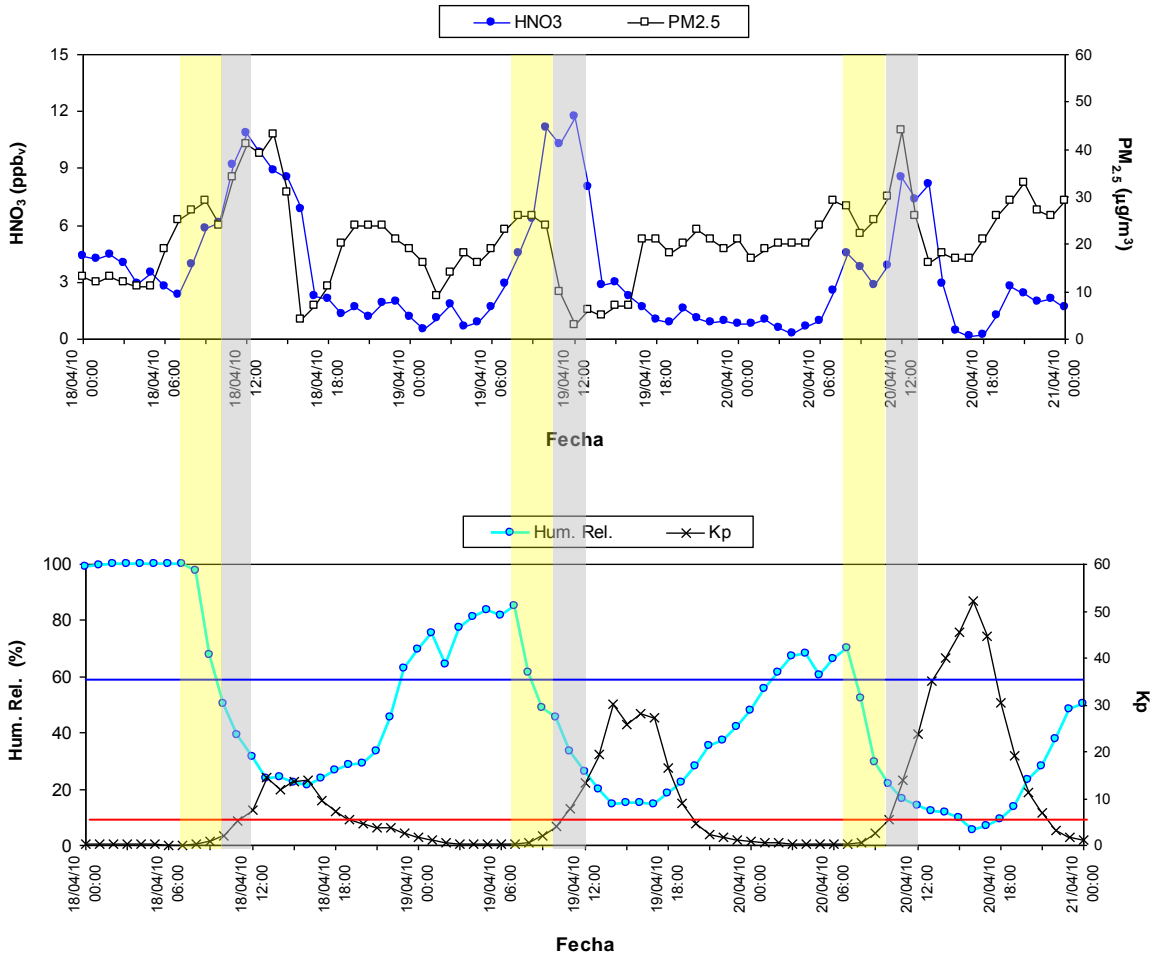
puede existir como sólido o en una solución acuosa de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . La constante de equilibrio ( $K_p$ ) propuesta por Seinfeld y Pandis (1998) para esta reacción es dependiente de la temperatura:

$$\ln K_p = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.1 \times \ln \left( \frac{T}{298} \right) \quad (39)$$

donde T es la temperatura ambiente en grados K. De acuerdo a Moya y colaboradores (2004), cuando la temperatura es baja pero el  $\text{NH}_3$  alto y la formación de aerosol de nitrato es favorable ( $K_p < 6$ ), el  $\text{HNO}_3$  producido fotoquímicamente es rápidamente convertido a  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Por otro lado, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  estará en fase sólida cuando la humedad relativa sea menor a un 60% (Seinfeld y Pandis, 1998). Por abajo de ese valor se favorece la separación de las moléculas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$ .

Lo anterior sugiere que la observación de una anticorrelación entre  $\text{HNO}_3$  y  $K_p$  con aerosoles de nitrato sería evidencia de esta situación. No obstante, durante la campaña de estudio no se midieron ni partículas ni aerosoles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Una alternativa para probar la posibilidad de la ruta antes descrita es utilizar datos de mediciones de  $\text{PM}_{2.5}$  cercanas al sitio de monitoreo y suponer que el patrón de partículas medido es similar al esperado en Ciudad Universitaria y que hay una proporcionalidad entre estas concentraciones y las de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  según sugieren Salcedo *et al.*, (2006). La RAMA cuenta con mediciones de  $\text{PM}_{2.5}$  continuas en la estación Coyoacán ubicada a ~ 3.4 km al nor-noroeste de Ciudad Universitaria.

La Figura 5.10 muestra la serie de tiempo de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ , humedad relativa (HR) y  $K_p$  calculada con la ecuación (39) para el periodo 18 a 20 de abril de 2010. De esta figura destaca cómo entre las 7 y 9 de la mañana del día 18 hubo una aparente correlación de crecimiento entre el  $\text{HNO}_3$  y las  $\text{PM}_{2.5}$ , mientras que la HR estuvo mucho del tiempo por arriba del 60% y la  $K_p$  fue menor a  $6 \text{ ppb}_v^2$ . En tanto que para el 19 y el 20 esa correlación se da muy temprano y sólo cuando también la HR es  $> 60\%$  y  $K_p < 6$ .



**Figura 5.10** (a) Serie de tiempo de  $\text{HNO}_3$  medidos en Ciudad Universitaria y  $\text{PM}_{2.5}$  medidos en la estación Coyoacán de la RAMA, y (b) humedad relativa y  $K_p$  calculada con datos de temperatura ambiente medidos en Ciudad Universitaria en el periodo 17 a 20 de abril de 2010. La línea roja horizontal señala el valor de  $K_p = 6 \text{ ppb}_v^2$ ; la línea azul horizontal muestra el valor donde  $\text{HR} = 60\%$ ; las barras verticales amarillas el periodo 7 a 10 horas y las grises el periodo 10 a 12 horas.

El día 18 hubo lluvia en la madrugada y la HR estuvo cerca del 100% hasta casi el amanecer del 18, para bajar a cerca del 60% entre las 9 y 10 de la mañana, y disminuir de un 50% a 30% entre las 10 y las 12 del día. El alto porcentaje de humedad en la mañana pudo ser la principal fuente de radicales OH a partir de la fotólisis del H<sub>2</sub>O al amanecer. Asimismo, debió haber presencia de NH<sub>3</sub> suficiente para reaccionar con el HNO<sub>3</sub> y formar inmediatamente NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Esto permite explicar la asociación entre HNO<sub>3</sub> y PM<sub>2.5</sub> observada en este periodo en la Figura 5.10. Lo anterior parece sustentarse al revisar las gráficas de correlación entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> entre las 7 y 10 de la mañana de este día mostradas en la Figura 5.7. El NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> se pudo mantener como sólido hasta cerca de las 10 de la mañana conforme se iba produciendo.

Entre las 10 y las 12 horas hubo un crecimiento en las PM<sub>2.5</sub> paralelo al HNO<sub>3</sub>. La HR ya fue menor al 60% pero la K<sub>p</sub> estuvo por abajo de 6, lo que sugiere que pudieron estar coexistiendo tanto NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>. La correlación entre NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> en la Figura 5.8 mejoró con respecto al periodo anterior. Asimismo, la disponibilidad de NH<sub>3</sub> podría haber estado asociada al transporte de las parcelas de aire que llegaron de la zona rural y boscosa de las montañas del sur de la cuenca. Para después del mediodía la K<sub>p</sub> pasó a ser mayor de 6, la HR era menor al 40% y las condiciones para la vaporización de HNO<sub>3</sub> del nitrato de amonio fueron completas además hay un ligero descenso en las concentraciones de PM<sub>2.5</sub>. Y como ya se mencionó, el HNO<sub>3</sub> inicia su remoción vía depositación en superficie.

El 19, la HR se mantuvo por arriba del 80% en la madrugada y hasta las 7 de la mañana, para bajar a aproximadamente el 50% entre las 9 y 10 horas y disminuir de 45% a un 25% entre las 10 y 12 horas. La K<sub>p</sub> fue menor a 6 hasta cerca de las 11 de la mañana y el cambio de pendiente en la concentración de PM<sub>2.5</sub> hacia la disminución parece coincidir el inicio de los valores de K<sub>p</sub> >6. Esto sugiere que temprano por la mañana la producción de HNO<sub>3</sub> a partir del NO<sub>2</sub> fue muy intensa, ya que parte de este ácido se removió como NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> y otra permaneció como gas. Esto podría explicar la buena correlación observada entre NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> en el periodo 7 a 10 horas de este día. La trayectoria de retroceso correspondiente indica que las parcelas de aire provinieron del suroriente de la zona urbana, por lo que posiblemente estas parcelas no contenían suficiente NH<sub>3</sub> para su reacción con el HNO<sub>3</sub>. Así, después de que se rebasó el límite de K<sub>p</sub> ~ 6 pudo iniciar la vaporización del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> liberando HNO<sub>3</sub> que se sumó al producido fotoquímicamente. Incluso se aprecia en la Figura 5.10 una fuerte anticorrelación entre el HNO<sub>3</sub> y las PM<sub>2.5</sub> que termina precisamente cuando las partículas alcanzan su mínimo y el HNO<sub>3</sub> el máximo. Como previamente se mencionó, parece haber dominado la vaporización del nitrato de amonio sobre la producción fotoquímica del HNO<sub>3</sub> como se observa en las bajas correlaciones observadas entre este ácido y ambos, el NO<sub>2</sub> y el O<sub>3</sub> para el periodo 10 a 12 horas.

El día 20 fue más seco; en la madrugada y amanecer la HR estuvo entre el 60% y el 70%, para bajar a un 25% entre las 9 y 10 de la mañana y disminuir todavía más hasta poco más del 10% al mediodía. Temprano por la mañana los



niveles matutinos de NO fueron muy importantes alcanzando hasta 220 ppb aunque los de NO<sub>2</sub> no siguieron esa tendencia; la humedad matutina fue menor a la de los previos días (60-70%); las concentraciones nocturnas de PM<sub>2.5</sub> fueron relativamente altas y constantes (~ 20 µg/m<sup>3</sup>) y la K<sub>p</sub> fue favorable para la formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (K<sub>p</sub> < 6). La formación de HNO<sub>3</sub> y partículas parecen correlacionar hasta antes de que la K<sub>p</sub> fuera mayor a 6. Sin embargo no se observa tendencia de crecimiento entre ambos, sino más bien una coexistencia entre el nitrato de amonio y el HNO<sub>3</sub>. Lo anterior se observa tanto en el comportamiento de las concentraciones entre ambos (Figura 5.7) en las correlaciones bajas que resultan entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> entre las 7 y 10 de la mañana de este día. Incluso, la pendiente de la correlación entre O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> es negativa. Dado que la trayectoria de retroceso de las parcelas de aire que arribaron a las 10 de la mañana ese día a Ciudad Universitaria estuvieron horas antes en zonas rurales al sur de la Ciudad de México, se puede sugerir que éstas contenían ciertos niveles de NH<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>. El ozono, al encontrarse con emisiones frescas de NO fue titulado y entonces el NO<sub>2</sub> resultante pudo reaccionar con el poco NH<sub>3</sub> disponible.

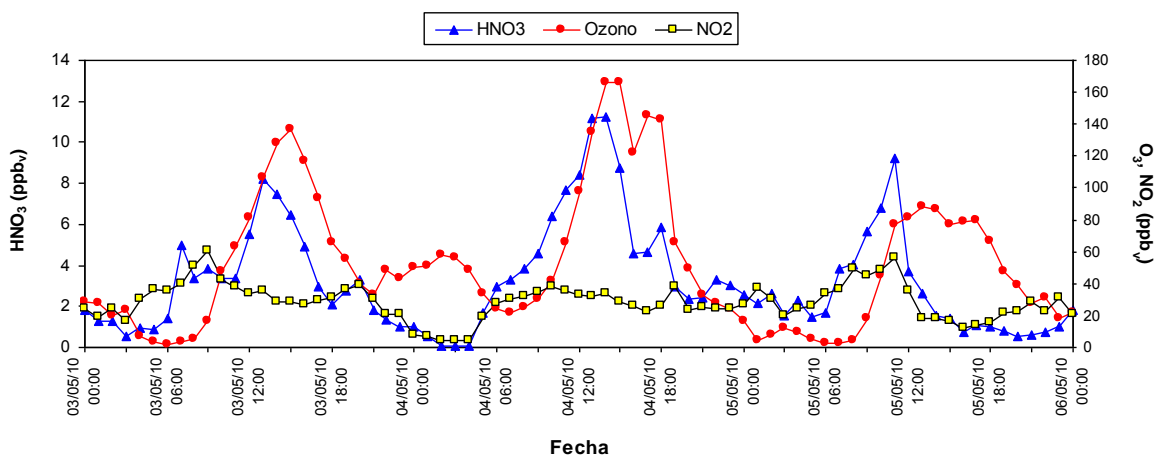
Posteriormente, en el periodo 10 a 12 horas, se presentó un crecimiento importante tanto en las PM<sub>2.5</sub> como en el HNO<sub>3</sub> en aparente asociación alcanzando ambos el máximo al final de este periodo. La K<sub>p</sub> ya estuvo por arriba del valor de 6, y las correlaciones entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> mejoran notablemente con respecto a las resultantes en la mañana, pasando a ser positiva la pendiente entre el O<sub>3</sub> y el HNO<sub>3</sub>. Se puede suponer que la formación de HNO<sub>3</sub> en este periodo estuvo en función tanto de la reacción (13) como en la volatilización de este gas por la reversibilidad de la reacción (34). Aunque es posible que las PM<sub>2.5</sub> estuvieran ricas en otras especies y no tanto en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Las parcelas de aire provenían de una zona rural rica en material geológico. La disponibilidad de radicales OH pudo provenir de COVs biogénicos provenientes de las montañas del sur y el crecimiento constante del O<sub>3</sub> por transporte de fuera de la cuenca.

Para las 14 horas el HNO<sub>3</sub> había mantenido su valor máximo, mientras que las partículas mostraron una disminución gradual a partir de las 12 horas, en tanto que el ozono siguió en crecimiento sostenido aún después de las 13 horas. Considerando que para esta hora la parcela de aire que pasó por Ciudad Universitaria también provenía de las montañas del sur y que la K<sub>p</sub> había llegado a valores mayores que los de los días previos.

En este análisis la concentración de HNO<sub>3</sub> parece correlacionar con la K<sub>p</sub> hasta por después del mediodía contrario a lo encontrado por Zheng *et al.* (2008), quienes al sureste de la ciudad encuentran que existe correlación entre ambas: la concentración del ácido nítrico y la constante de equilibrio. En general se observó una aparente anticorrelación después del mediodía. Esto implicaría que posiblemente la posición geográfica dentro de la ZMCM y las características del terreno (edificios, zonas arboladas, etc.,) estén asociados directamente con la facilidad de remoción de HNO<sub>3</sub> por depositación sobre superficies.

### 5.3.2 3 al 5 de mayo de 2010

La Figura 5.11 muestra los perfiles de HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> en promedios de 1-hr del periodo lunes 3 al miércoles 5 de mayo de 2010. El día 3 de mayo, como resultado de una gran estabilidad atmosférica matutina, hubo una acumulación importante de contaminantes, en especial de NO<sub>x</sub> y CO en gran parte de la ZMCM de acuerdo a datos de la RAMA. En Ciudad Universitaria los NO<sub>x</sub> y en particular los NO<sub>y</sub> alcanzaron niveles sobresalientes por la mañana. Como resultado, a partir de las 10:00 hrs, el aumento en la intensidad de la radiación solar activó los procesos fotoquímicos de producción de ozono, provocando un incremento gradual que superó el umbral de activación de la Fase de Precontingencia a las 16:00 hrs con 185 ppb<sub>v</sub> en la estación ENEP Acatlán (EAC), municipio de Naucalpan, Estado de México, al norponiente de la ciudad.



**Figura 5.11** Comportamiento diario de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, y HNO<sub>3</sub> del 3 al 5 de mayo de 2010 en Ciudad Universitaria.

Aún así, el máximo se registró una hora después en Tacuba con 201 ppb<sub>v</sub>. En Ciudad Universitaria el O<sub>3</sub> alcanzó un máximo de 137 ppb<sub>v</sub> a las 15:00 hrs, para a continuación disminuir lentamente. A las 19:00 hrs, el O<sub>3</sub> registraba 55 ppb<sub>v</sub> en C. U., y se mantuvo oscilando entre 34 y 57 ppb<sub>v</sub> durante la noche y hasta las 5 de la mañana del día 4. A esa misma hora (19:00 hrs), en la estación EAC, el ozono promedio de una hora fue de 104 ppb<sub>v</sub>. El día 4 el ozono, y con la precontingencia ambiental activada, en C. U. alcanzó un primer pico por arriba de 160 ppb<sub>v</sub> entre las 14 y las 15 horas y un segundo máximo inusual entre las 17 y 18 horas por arriba de 140 ppb<sub>v</sub>. En otras estaciones del sur de la ZMCM también se registraron valores altos de O<sub>3</sub> después de las 15 hrs, (190 ppb<sub>v</sub> en Pedregal; 189 ppb<sub>v</sub> en Cuajimalpa; 170 ppb<sub>v</sub> en Santa Úrsula y 182 ppb<sub>v</sub> en Tlalpan) aunque en algunas estaciones del noreste también hubo niveles importantes (175 ppb<sub>v</sub> en EAC; 179 ppb<sub>v</sub> en Tacuba; y 166 ppb<sub>v</sub> en Azcapotzalco). Para la noche la

disminución en  $O_3$  fue importante manteniéndose entre 2 y 12 ppb<sub>v</sub>. Cabe mencionar que como consecuencia de la precontingencia, algunas emisiones de CO y NO<sub>x</sub> en la ZMCM fueron restringidas, sin embargo, los niveles de ozono fueron elevados como ya se mencionó. Para el día 5 de mayo los niveles de  $O_3$  disminuyeron notablemente en toda la ZMCM sin alcanzarse más de 90 ppb<sub>v</sub> en ninguna estación de monitoreo de la ciudad, a pesar de que los niveles de NO<sub>x</sub> y CO matutinos retornaron a sus niveles habituales.

Los niveles promedio horario de HNO<sub>3</sub> el día 3 de mayo mostraron un pico matutino poco común de ~ 5 ppb<sub>v</sub> a las 7 de la mañana en coincidencia con el máximo de NO para mantenerse entre 3 y 4 ppb<sub>v</sub> de las 8 a las 11 hrs. Es factible que pudiera ser una interferencia positiva de HONO residual de la noche. A partir de esa hora, las concentraciones de HNO<sub>3</sub> se incrementaron siguiendo el patrón del ozono hasta alcanzar un promedio horario de 8.2 ppb<sub>v</sub> a las 13:00 hrs. Después de esa hora, el HNO<sub>3</sub> cae rápidamente desfasado unas dos horas del  $O_3$  para que después de un ligero incremento a las 20:00 hrs., prácticamente llegue al nivel base en la madrugada del día 4. Se observa una anticorrelación entre el HNO<sub>3</sub> y el NO<sub>2</sub> con el  $O_3$  esa noche. Este día 4 de mayo, las concentraciones de HNO<sub>3</sub> empiezan a incrementarse a partir de las 4:00 hrs., casi en forma lineal, hasta llegar al máximo promedio horario cercano a 12 ppb<sub>v</sub> a las 13:00 hrs., de alguna forma siguiendo el perfil del  $O_3$ . Ese máximo se mantiene por una hora para que empiece una caída en las concentraciones siguiendo al ozono pero con un desfase de una hora. Hay un repunte tanto de HNO<sub>3</sub> como de  $O_3$  cercano a las 20 horas para en seguida caer ambos a niveles típicos de la noche.

Para el día 5 de mayo esta aparente asociación ya no es tan notable, aunque se observa cierta correspondencia entre las 7:00 y las 11:00 hrs. A esta última hora se alcanza el promedio horario máximo de HNO<sub>3</sub> con poco más de 9 ppb<sub>v</sub> aunque el  $O_3$  presenta a esta hora una concentración promedio relativamente baja. Mientras que el HNO<sub>3</sub> cae súbitamente después de esta hora, el ozono se mantiene en una “meseta” por unas 6 horas más sin aumentar significativamente.

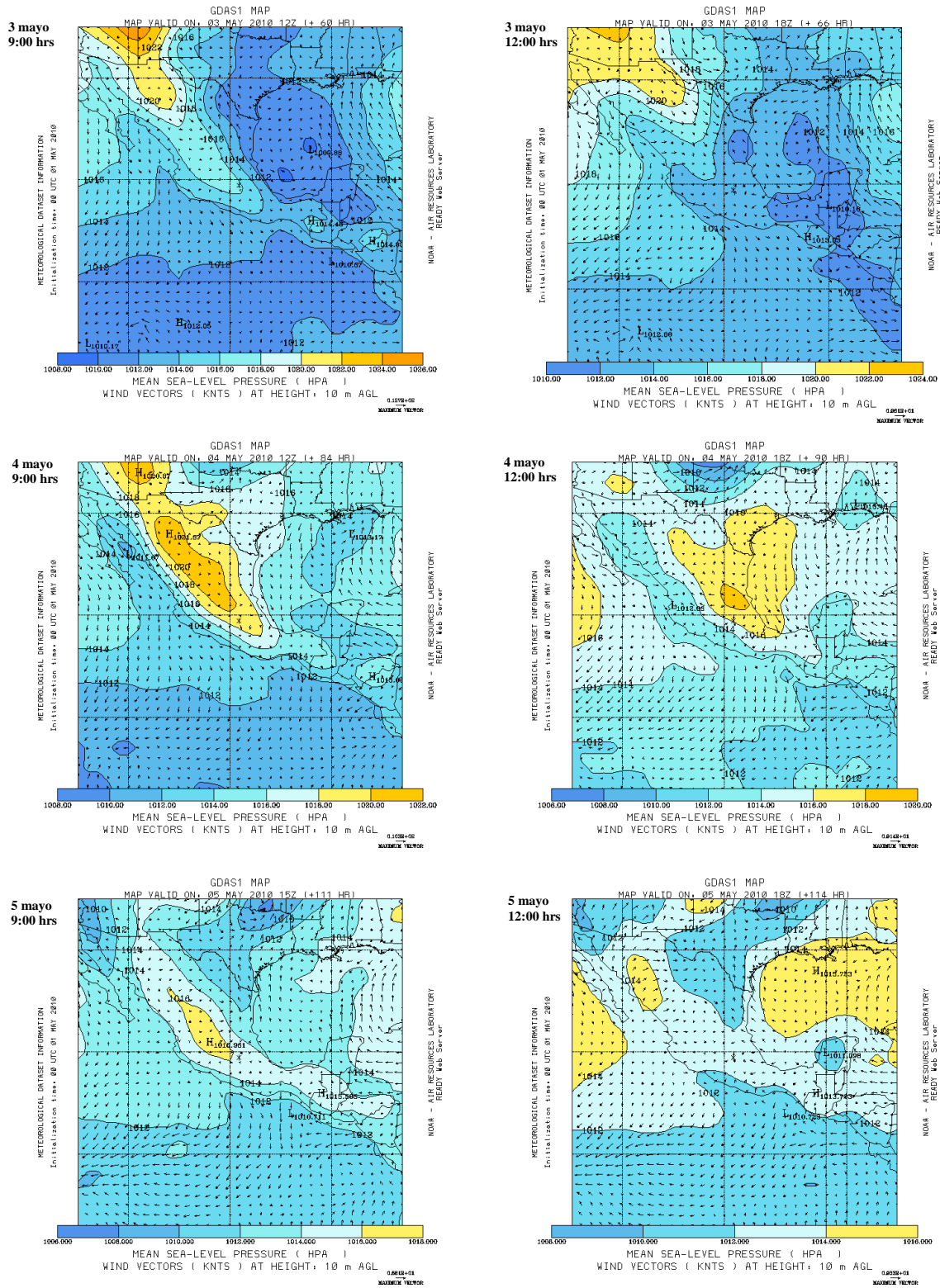
Con respecto al NO<sub>2</sub>, estos niveles no mostraron cambios significativos en los tres días, a pesar de que el día 4 fue de aplicación de la contingencia con reducción en algunas emisiones de NO<sub>x</sub>. El día 3 de mayo parecen estar correlacionados el NO<sub>2</sub> y el HNO<sub>3</sub> entre las 6 y las 11 de la mañana, para después perderse esta asociación. El comportamiento aparentemente similar entre NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> se vuelve a dar entre las 18:00 hrs del día 3 y las 9 de la mañana del día 4 sugiriendo una ausencia importante de especies NO<sub>y</sub>. Como ya se mencionó, hay una anticorrelación con entre el NO<sub>2</sub> y el HNO<sub>3</sub> con el  $O_3$  en este periodo. El día 5 aparece una nueva asociación entre el NO<sub>2</sub> y el HNO<sub>3</sub> de las 21:00 horas del 4 que se extiende hasta las 9:00 horas del día 5, junto con una ligera anticorrelación con el  $O_3$ . Después del máximo de HNO<sub>3</sub> cae el NO<sub>2</sub> junto con esta última a una tasa aparentemente similar hasta cerca de las 18:00 hrs., para después seguir cada una de ellas un perfil diferente.

Las condiciones meteorológicas regionales de este periodo se caracterizaron por la presencia de un sistema de alta presión en la altura sobre el Pacífico y noroeste del país que rápidamente cedió el paso a la formación de un “Norte” en el Golfo de México. La presencia del sistema de alta presión favoreció condiciones de estabilidad atmosférica, cielo despejado y viento débil en superficie a lo largo de este periodo, lo que propició la formación de inversiones térmicas de subsidencia en la altura y de superficie y con cielos con nubosidad pasajera ocasional, favoreciendo así la acumulación la mañana de los días 3 y 4. Las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 muestran las cartas de presión a nivel superficie, los radiosondeos de la mañana y tarde, y las trayectorias de retroceso que iniciaron en Ciudad Universitaria a las 10:00, 12:00 y 14 :00 horas, todos los casos del 3 al 5 de mayo de 2010 respectivamente.

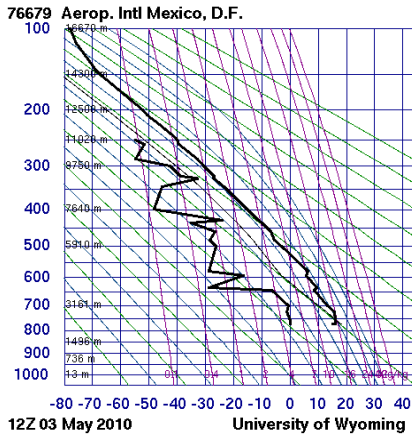
De acuerdo a la clasificación de eventos de O<sub>3</sub> para la ZMCM de de-Foy *et al.*, (2005), el día 3 correspondió al tipo “O<sub>3</sub>-North” (O<sub>3</sub>-norte) en transición hacia O<sub>3</sub>-onda fría. En este tipo de días hay una dominancia de fuertes corrientes de viento del oeste (corriente de chorro) a escala sinóptica que influyen notablemente en la dinámica de los vientos en el centro de México. Según esta clasificación, en el tipo O<sub>3</sub>-norte, se registra un flujo del suroeste por la mañana y del noroeste en la tarde en el oeste de la ZMCM, mientras que en el lado opuesto de la cuenca (hacia Pachuca), el flujo de viento es del noreste por la mañana cambiando al suroeste en la tarde. En este día se observó la presencia de varias inversiones de temperatura en la altura, incluyendo en superficie. En el sur, los vientos dominantes cercanos a la superficie en el día son del sur-suroeste-sur. Esto es, en general hay las condiciones para que en la tarde las masas de aire que por la mañana provinieron del sector norte-noroeste de la ZMCM, sean retornadas en la tarde hacia el noroeste. Los vientos en este tipo de días son variables con rachas ocasionales y bandas de nubes a lo largo de la corriente de chorro.

Es una característica de los eventos O<sub>3</sub>-norte la ocurrencia de una corriente de drenaje que fluye por Chalco, temprano, para después de mediodía regresar a la ZMCM. Estos días contienen un rango limitado de humedad por la mañana para incrementarse hasta cierto nivel conforme los vientos del suroeste la introducen al valle.

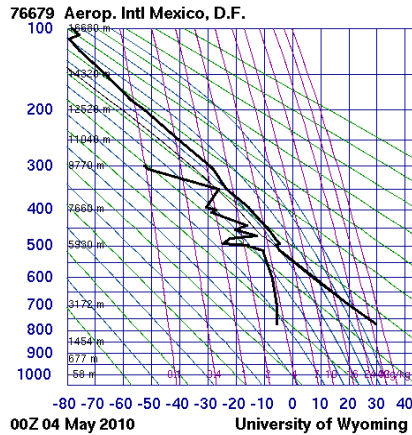
Con respecto al ozono, estas condiciones meteorológicas causan una gran variabilidad en los niveles. En el sector noroeste hay un incremento rápido y una caída igual de rápida en las concentraciones debido al paso de un flujo fuerte vespertino de baja altura (tipo chorro) que transporta contaminantes de toda el área urbana sobre esta área regularmente después de las 15:00 hrs para después ventearlos hacia fuera de la cuenca. El máximo de O<sub>3</sub> se presenta al noroeste de la ZMCM. El flujo de aire que ventea la contaminación proviene de las montañas del sur e introduce aire limpio al valle dominando un flujo general del suroeste que pasa sobre la corona de la cuenca con una canalización alrededor del Ajusco, a través de los pasos que van a Cuernavaca y Toluca.



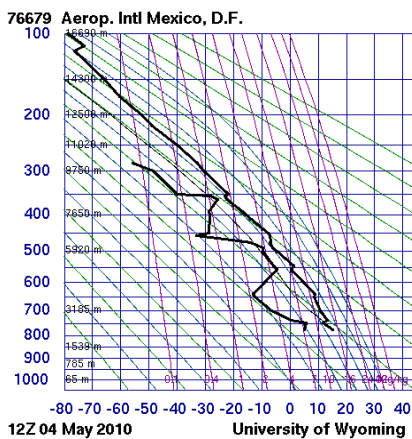
**Figura 5.12** Mapas de presión a nivel superficie y vectores de viento asociados del 3 al 5 de mayo de 2010 a las 15 Z y 18 Z (9 y 12 h hora del centro).



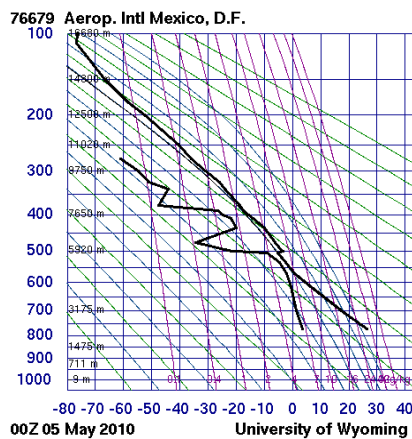
SLAT 19.43  
 SLON -99.13  
 SELV 2231.  
 SHOW -9999  
 LIFT 6.31  
 LFTV 7.95  
 SWET -9999  
 KINX -9999  
 CTOT -9999  
 VTOT -9999  
 TOTL -9999  
 CAPE 0.00  
 CAPV 0.00  
 CINS 0.00  
 CINV 0.00  
 EQLV -9999  
 EQTV -9999  
 LFCT -9999  
 LFCV -9999  
 BRCH 0.00  
 BRCV 0.00  
 LCLT 269.7  
 LCLP 590.2  
 MLTH 313.5  
 MLMR 5.06  
 THCK 5897.  
 PWAT 8.99



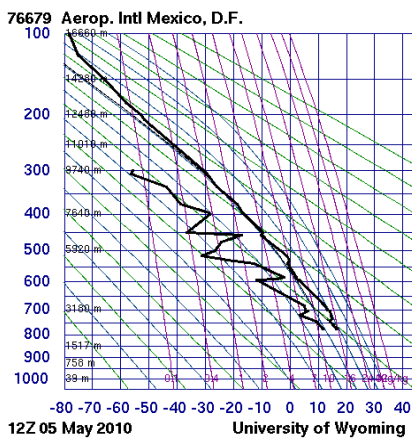
SLAT 19.43  
 SLON -99.13  
 SELV 2231.  
 SHOW -9999  
 LIFT 2.40  
 LFTV 2.09  
 SWET -9999  
 KINX -9999  
 CTOT -9999  
 VTOT -9999  
 TOTL -9999  
 CAPE 0.00  
 CAPV 0.00  
 CINS 0.00  
 CINV 0.00  
 EQLV -9999  
 EQTV -9999  
 LFCT -9999  
 LFCV -9999  
 BRCH 0.00  
 BRCV 0.00  
 LCLT 251.3  
 LCLP 463.1  
 MLTH 325.5  
 MLMR 3.36  
 THCK 5986.  
 PWAT 12.46



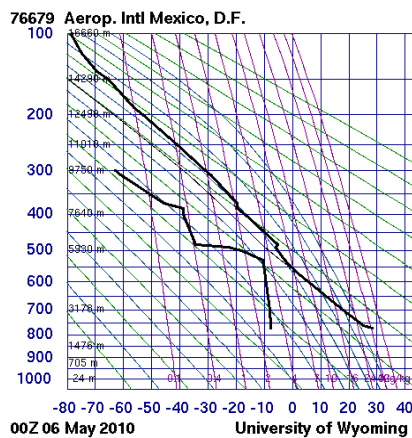
SLAT 19.43  
 SLON -99.13  
 SELV 2231.  
 SHOW -9999  
 LIFT 5.72  
 LFTV 5.76  
 SWET -9999  
 KINX -9999  
 CTOT -9999  
 VTOT -9999  
 TOTL -9999  
 CAPE 0.00  
 CAPV 0.00  
 CINS 0.00  
 CINV 0.00  
 EQLV -9999  
 EQTV -9999  
 LFCT -9999  
 LFCV -9999  
 BRCH 0.00  
 BRCV 0.00  
 LCLT 275.7  
 LCLP 663.0  
 MLTH 310.0  
 MLMR 7.05  
 THCK 5855.  
 PWAT 13.99



SLAT 19.43  
 SLON -99.13  
 SELV 2231.  
 SHOW -9999  
 LIFT 2.06  
 LFTV 1.47  
 SWET -9999  
 KINX -9999  
 CTOT -9999  
 VTOT -9999  
 TOTL -9999  
 CAPE 42.33  
 CAPV 47.69  
 CINS -5.71  
 CINV -2.92  
 EQLV 506.6  
 EQTV 505.9  
 LFCT 516.3  
 LFCV 526.6  
 BRCH 41.25  
 BRCV 46.47  
 LCLT 271.5  
 LCLP 550.0  
 MLTH 322.1  
 MLMR 6.26  
 THCK 5929.  
 PWAT 17.51

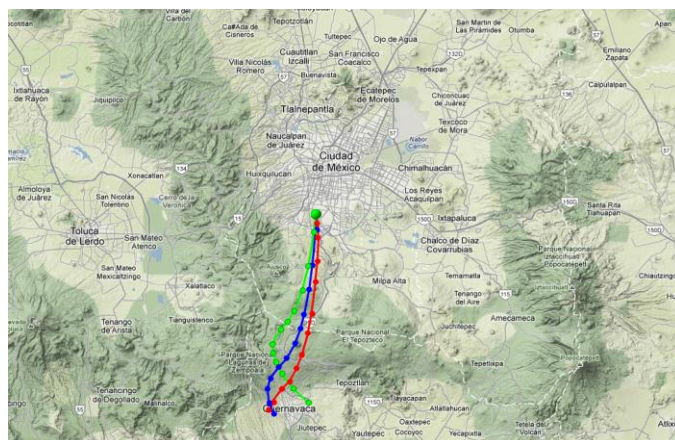
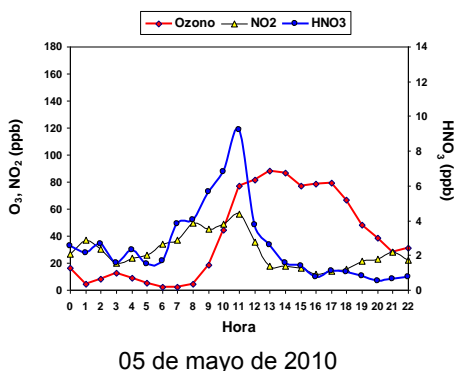
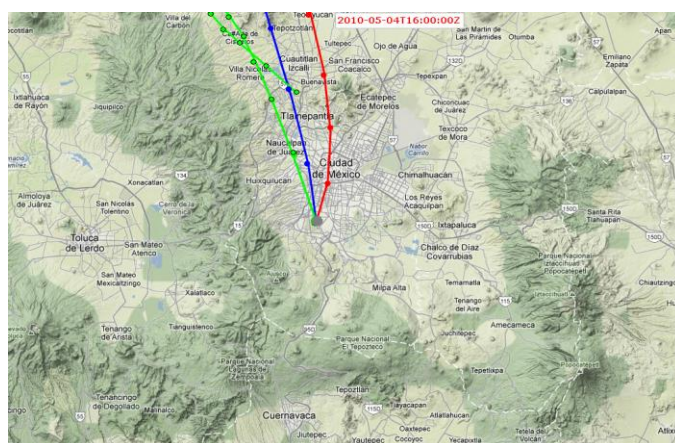
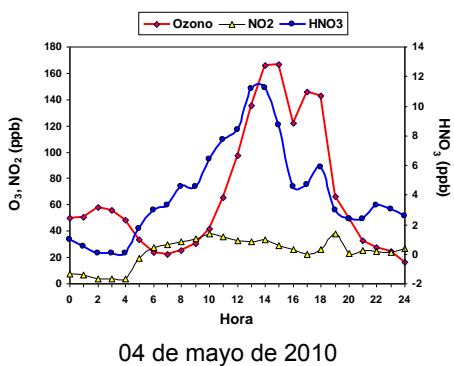
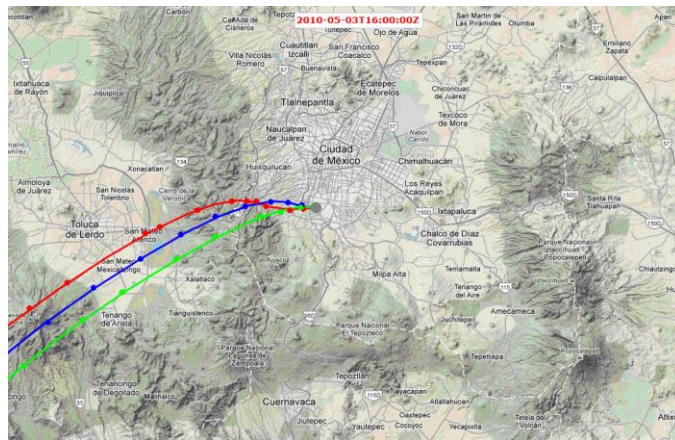
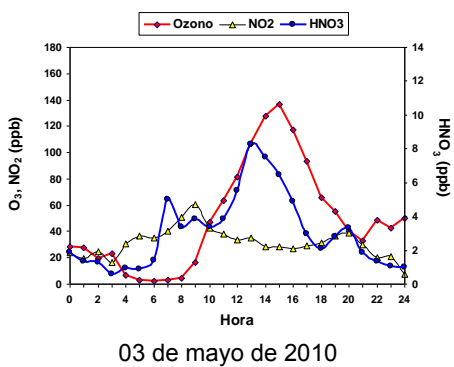


SLAT 19.43  
 SLON -99.13  
 SELV 2231.  
 SHOW -9999  
 LIFT 1.64  
 LFTV 0.93  
 SWET -9999  
 KINX -9999  
 CTOT -9999  
 VTOT -9999  
 TOTL -9999  
 CAPE 24.90  
 CAPV 53.20  
 CINS -261.  
 CINV -151.  
 EQLV 322.6  
 EQTV 320.0  
 LFCT 475.1  
 LFCV 592.2  
 BRCH 2.15  
 BRCV 4.60  
 LCLT 201.9  
 LCLP 698.6  
 MLTH 312.4  
 MLMR 10.32  
 THCK 5881.  
 PWAT 17.38



SLAT 19.43  
 SLON -99.13  
 SELV 2231.  
 SHOW -9999  
 LIFT 5.13  
 LFTV 4.87  
 SWET -9999  
 KINX -9999  
 CTOT -9999  
 VTOT -9999  
 TOTL -9999  
 CAPE 0.00  
 CAPV 0.00  
 CINS 0.00  
 CINV 0.00  
 EQLV -9999  
 EQTV -9999  
 LFCT -9999  
 LFCV -9999  
 BRCH 0.00  
 BRCV 0.00  
 LCLT 259.2  
 LCLP 465.1  
 MLTH 322.6  
 MLMR 2.63  
 THCK 5954.  
 PWAT 9.01

**Figura 5.13** Perfil de temperatura y punto de rocío registrados por los radiosondeos matutinos 6 a. m. (12 Z) y vespertinos 6 p. m. (00 Z) del 3 al 5 de mayo de 2010. El perfil de la izquierda representa el punto de rocío y el de la derecha la temperatura.



**Figura 5.14** Trayectorias de retroceso obtenidas con el modelo HYSPLIT con inicio a las 10:00 hrs. (—); 12:00 hrs. (—), y 14:00 hrs. (—), y promedios horarios de ozono, NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> los días 3, 4 y 5 de mayo de 2010 en Ciudad Universitaria. Los círculos en las trayectorias marcan los extremos de cada periodo horario.

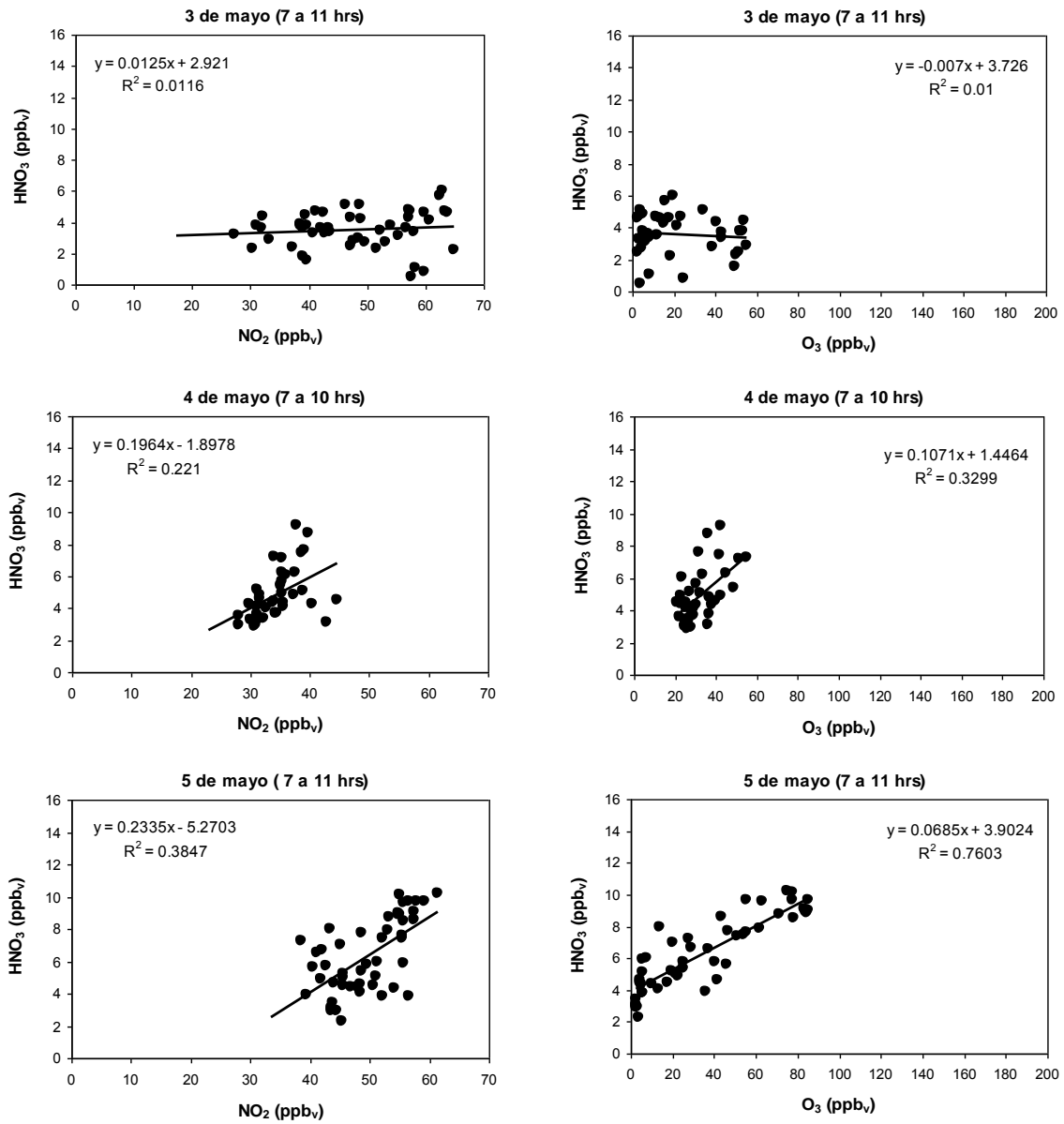
El día 4 de mayo puede aproximarse a un evento parecido al tipo “O<sub>3</sub>-cold surge” (O<sub>3</sub>-onda fría) en transición a la llegada de un “Norte” de acuerdo a de-Foy et al., (2005). En este tipo de días los vientos son consistentemente del norte y noreste que se sobreponen a los vientos de origen termal en el valle. En estos eventos hay un cambio en la dirección más limitado en las primeras horas de la mañana, en comparación con los eventos O<sub>3</sub>-Norte.

Como en el caso del evento de abril, los vientos termales, a pesar de estar más debilitados por algo de nubosidad y un calentamiento solar un tanto más reducido, todavía son lo bastante fuertes para ocasionar flujos matutinos de drenaje que entran al valle por el sur y oeste de la ciudad, y flujos vespertinos por los pasos de montaña al oeste y suroeste de la cuenca. Bajo este tipo de días, ya entrada la tarde se conforma una corriente fuerte de vientos del oeste al suroeste que se extiende de la superficie a la altura. La humedad es gradual siendo seco el aire en el día para ingresar algo de contenido de agua por la tarde-noche. En los días O<sub>3</sub>-onda fría, también hay una subida pronunciada del O<sub>3</sub> y es más amplio el pico de las concentraciones con una caída vespertina que en el suroeste de la zona urbana es más influenciada por los vientos reducidos que ingresan por las montañas de este sector de la cuenca que por presencia de lluvia o nubes. Este flujo es más débil y conduce a que se tenga aire contaminado aún en la noche que se detecta con la medición de bajas concentraciones de O<sub>3</sub> (por el efecto de titulación del NO). El 4 de mayo los valores más altos de ozono se registraron en el sur de la ZMCM, siendo en Pedregal donde se registró un promedio de 190 ppb<sub>v</sub>. El día 5 de mayo, fue un día casi O<sub>3</sub>-onda fría o de “norte”. Si bien no se registró precipitación en el suroeste de la ZMCM, los vientos fueron de moderados a fuertes desde la mañana básicamente por la inestabilidad de la atmósfera. La circulación fue en general de sur a norte. El máximo de ozono en Ciudad Universitaria no llegó a las 100 ppb<sub>v</sub>.

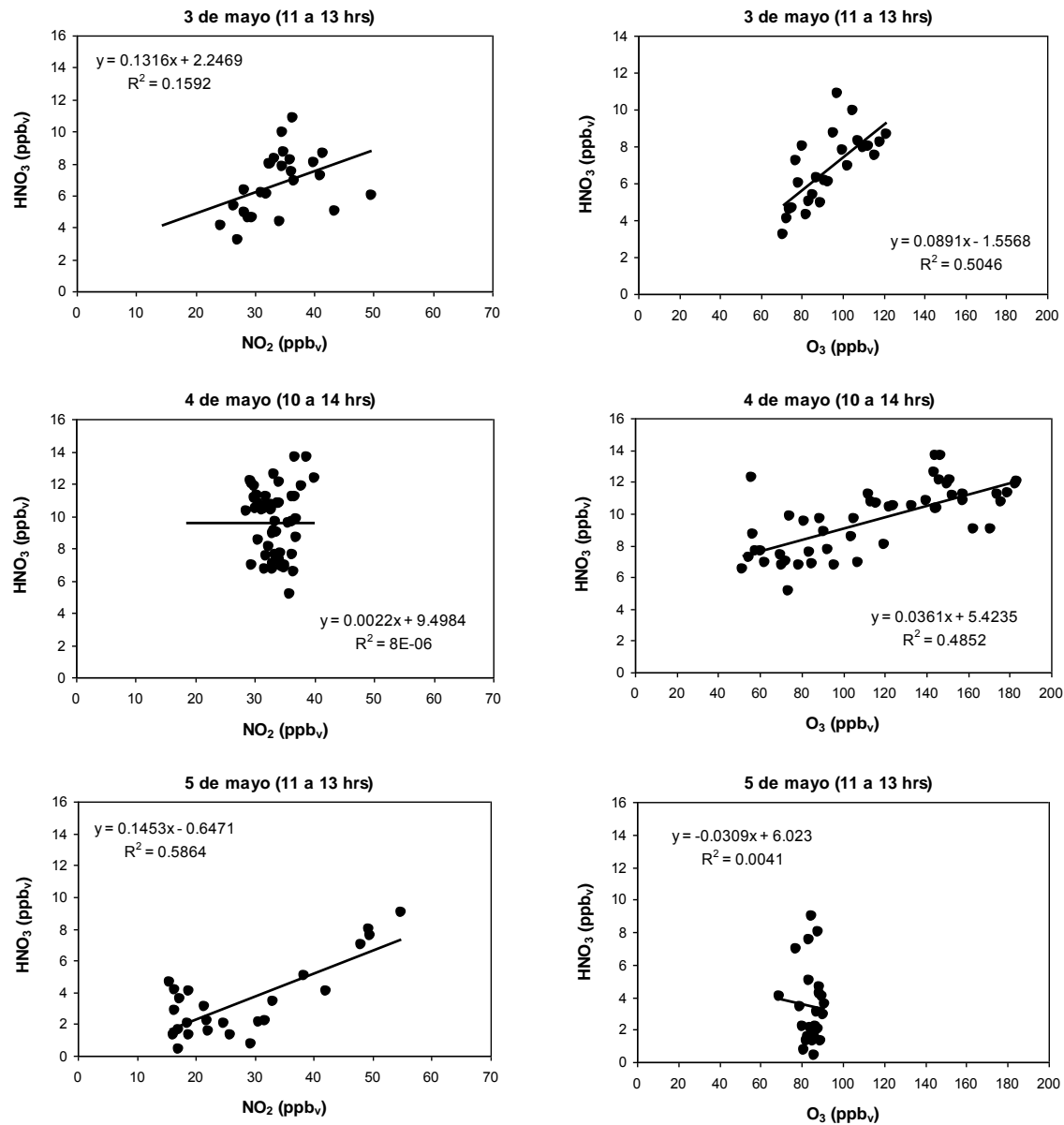
Al igual que el análisis para el multievento de abril, se buscó la posibilidad de correlación entre los principales productos fotoquímicos. La Figura 5.15 muestra las correlaciones lineales obtenidas entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> durante el periodo 7:00 – 11:00 hrs del 3 al 5 de mayo con datos de promedios de 5-min., y la Figura 5.16 el periodo 11:00 – 13:00 hrs. Se seleccionaron estos periodos arbitrariamente después de una evaluación cualitativa del comportamiento de las especies durante el día.

El día 3 entre las 7 y las 11 de la mañana no se observa ninguna correlación entre el HNO<sub>3</sub> y el NO<sub>2</sub> y el O<sub>3</sub>, por lo que se asume que la producción de HNO<sub>3</sub> fue dependiente de la descomposición de nitrato de amonio. Si bien a nivel superficie en Ciudad Universitaria se registraron intensidades de viento muy bajas, temprano por la mañana con HR también baja, y se registró una inversión térmica, la trayectoria de retroceso (con viento promedio de 50 m sobre la superficie) que arribó al sitio de monitoreo a las 10 de la mañana muestra que horas antes las parcelas de aire provinieron del oeste de la ZMCM por la zona de Plateros y Cuajimalpa donde el tráfico vehicular matutino es importante, aunque unas 6 horas antes las parcelas se ubicaban sobre la Sierra de las Cruces



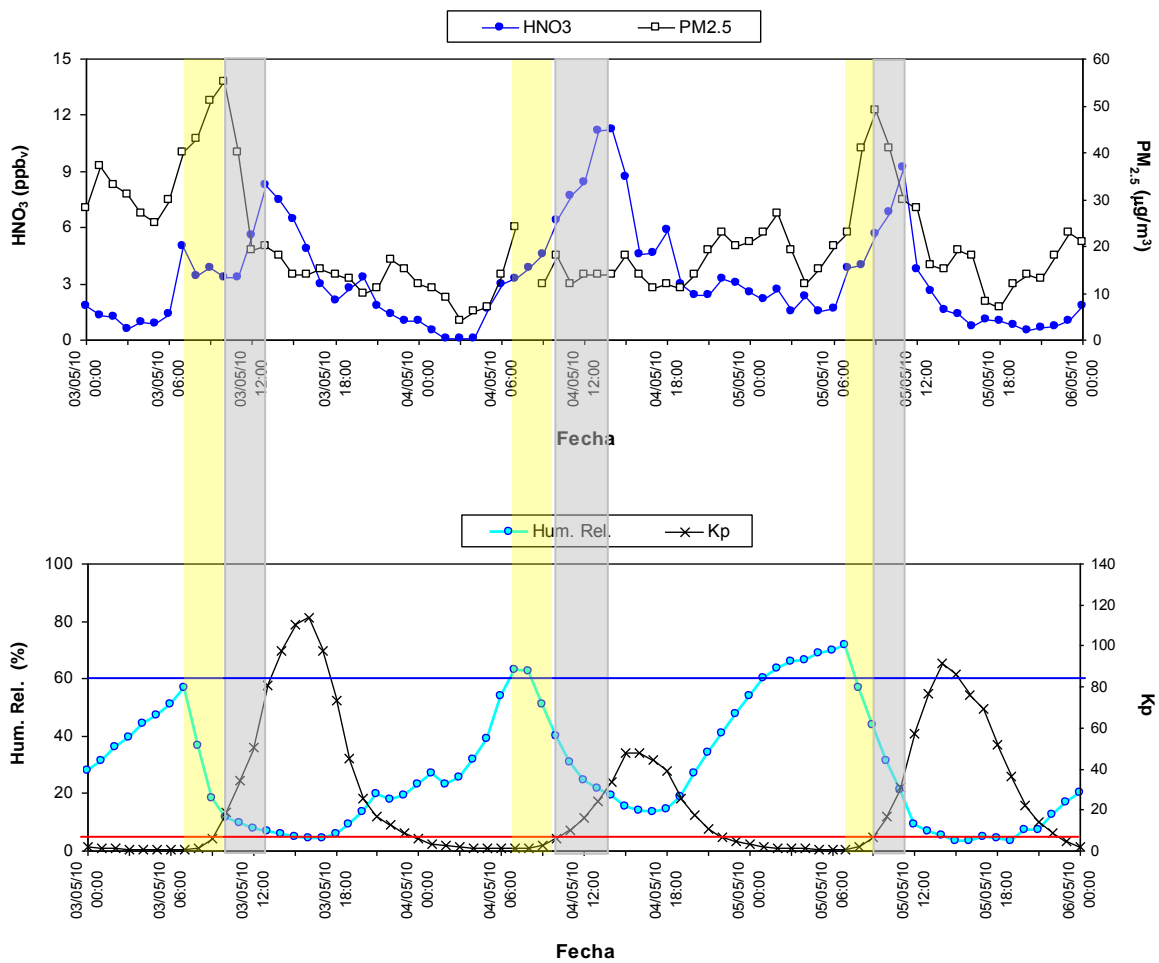


**Figura 5.15** Correlaciones lineales entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, y HNO<sub>3</sub> del 3 al 5 de mayo de 2010, entre las 7 y las 11 de la mañana con datos de promedios de 5 min, en Ciudad Universitaria.



**Figura 5.16** Correlaciones lineales entre HNO<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, y HNO<sub>3</sub> del 3 al 5 de mayo de 2010, entre las 11 y las 14 horas con datos de promedios de 5 min, en Ciudad Universitaria.

La Figura 5.17 presenta las series de tiempo del  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ , HR y la  $K_p$  calculada. En este periodo las  $\text{PM}_{2.5}$  tuvieron un crecimiento constante y sostenido en tanto que el  $\text{HNO}_3$  se mantuvo sin una tendencia clara. La  $K_p$  mantuvo un valor menor a 6 hasta cerca de las 10 de la mañana, lo que implica que el incremento en el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  puede atribuirse a una rápida conversión del  $\text{NO}_2$  a  $\text{HNO}_3$  y a su inmediata reacción con  $\text{NH}_3$  emitido en ese sector de la ciudad. Así mismo, a partir de las 8 de la mañana el ozono aumentó en forma constante a pesar de la carga de  $\text{NO}$  matutino, lo que sugiere que este crecimiento sostenido pudo haber sido consecuencia del mezclado de  $\text{O}_3$  remanente que había quedado atrapado por arriba de la capa de la mezcla y en las montañas del oeste y suroeste de la cuenca, y el  $\text{O}_3$  que se originó a partir de las emisiones matutinas.

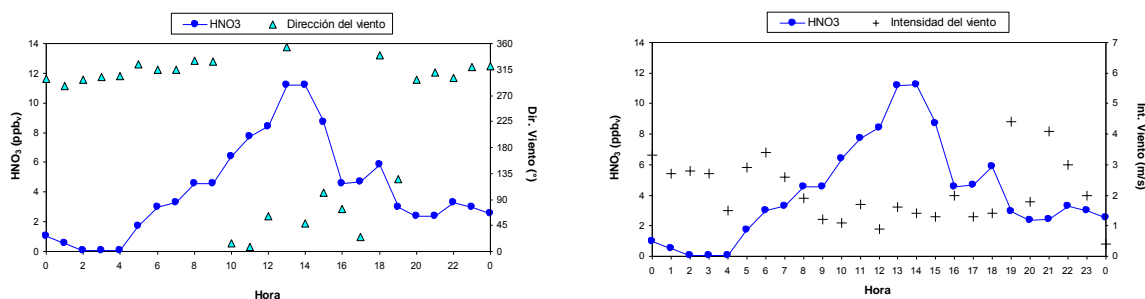


**Figura 5.17** (a) Serie de tiempo de  $\text{HNO}_3$  medido en Ciudad Universitaria y  $\text{PM}_{2.5}$  medidas en la estación Coyoacán de la RAMA, y (b) humedad relativa y  $K_p$  calculada con datos de temperatura ambiente medida en Ciudad Universitaria en el periodo 3 a 5 de mayo de 2010. La línea roja horizontal señala el valor de  $K_p = 6 \text{ ppb}_v^2$ ; la línea azul horizontal muestra el valor donde  $\text{HR} = 60\%$ ; las barras verticales amarillas muestran el crecimiento en las  $\text{PM}_{2.5}$  y las grises su decrecimiento.

Para el periodo 11 a las 13 horas la correlación entre el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{HNO}_3$  siguió siendo muy baja en tanto que resultó una mejor asociación entre el  $\text{O}_3$  y el  $\text{HNO}_3$  ( $R^2 = 0.50$ ). El ácido nítrico alcanzó el máximo en torno a las 13 horas. Esta situación podría interpretarse en el sentido de que la producción del  $\text{HNO}_3$  por la reacción (13) fue reducida, aunque la correlación entre  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$  sugiere la posibilidad de que las reacciones (37) y (38) pudieron estar presentándose. Para este periodo la  $K_p$  tuvo un crecimiento muy fuerte y el patrón de comportamiento de las  $\text{PM}_{2.5}$  mostró una caída importante, lo que pudo llevar a la vaporización de  $\text{HNO}_3$ . La trayectoria de retroceso que cruzó por Ciudad Universitaria a las 12 horas indica que poco antes del amanecer las parcelas de aire pasaban por el Valle de Toluca donde pudieron recoger emisiones frescas de  $\text{NO}_x$  y  $\text{COVs}$ . Al paso por la mañana por la Sierra de las Cruces fácilmente pudieron mezclarse con más  $\text{COVs}$  biogénicos que favorecieron la formación de más ozono adicionado al que posiblemente estaba siendo transportado al suroeste de la ZMCM.

Después de las 13 horas el  $\text{HNO}_3$  cayó gradualmente aún y la  $K_p$  seguía incrementándose y con presencia de partículas. Se puede decir que los mecanismos de remoción por depositación en superficie del  $\text{HNO}_3$  dominaron una vez que la turbulencia atmosférica se desarrolló y que las parcelas de aire acarrearón partículas donde dominaron otras especies diferentes al  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

El 4 de mayo el crecimiento del  $\text{HNO}_3$  fue constante desde muy temprano así como el del  $\text{O}_3$ . Ese día, bajo la situación de precontingencia, en el periodo de las 7 las 10 de la mañana los niveles de  $\text{NO}_x$  fueron bajos y las temperaturas no fueron tan altas como en los otros días para este periodo (por el tipo de condición), dando por resultado que la  $K_p$  estuviera por abajo del valor límite de 6. Sin embargo los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  fueron también relativamente bajos aunque se observa en la Figura 5.15 una aparente anticorrelación entre las  $\text{PM}_{2.5}$  y el  $\text{HNO}_3$ . Las correlaciones entre  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  fueron menores a una  $R^2 = 0.35$  lo cual sugiere que en este periodo hubo una competencia entre la formación del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y el  $\text{HNO}_3$ . Este día se registró también la presencia de una inversión térmica y por la mañana dominaron condiciones cercanas a la calma (Figura 5.18).



**Figura 5.18** Patrón horario de dirección e intensidad de viento y de  $\text{HNO}_3$  el día 4 de mayo de 2010 registrados en la estación Santa Úrsula y Ciudad Universitaria respectivamente.

La trayectoria de retroceso que arribó a Ciudad Universitaria indica que pudo recoger emisiones del tráfico vehicular del centro de la ciudad, aunque es posible que el incremento en  $O_3$  se pudiera deber más a contribuciones de ozono remanente por arriba de la capa de muestra que se mezcló con el recién generado en superficie.

Entre las 10 y las 12 del día la correlación entre  $O_3$  y  $HNO_3$ , aunque no mayor a una  $R^2$  de  $\sim 0.5$ , es positiva (Figura 5.16), en tanto la correlación entre  $NO_2$  y  $HNO_3$  fue completamente nula. Considerando que la trayectoria de retroceso que pasó por Ciudad Universitaria a las 12 del día provino del noroeste de la ZMCM donde se ubica una zona industrial importante y donde las emisiones vehiculares matutinas son de consideración, es entonces factible que el  $HNO_3$  y el  $O_3$  que se midieron en Ciudad Universitaria hayan sido generados previamente viento arriba del sitio de monitoreo. Entre las 12 y las 14 horas el  $HNO_3$  se sostuvo en su máximo y el ozono también lo alcanzó. La trayectoria de retroceso respectiva muestra que en la madrugada del 4 de mayo las parcelas de aire se encontraban en el extremo noroeste de la ZMCM y que después de desplazarse ligeramente hacia esta misma dirección giraron para retornar a la ciudad, pasando por el mismo sector industrial y de tráfico del noroeste de la ZMCM para finalmente pasar por Ciudad Universitaria. Esto es, se confirma que recogieron emisiones de este día y sus productos. Después de las 14 horas el  $HNO_3$  decae gradualmente por depositación en superficies, aunque siguiendo el patrón del ozono que después de las 15 horas también decae. El comportamiento entre estas dos especies refuerza la propuesta de que las concentraciones registradas en C. U. fueron productos generados en el noroeste de la ZMCM.

El día 5 de mayo entre las 7 y las 11 de la mañana no se encuentra correlación entre el  $HNO_3$  y el  $NO_2$  ( $R^2 = 0.34$ ), pero sí una relativa buena correlación de aquél con el  $O_3$  ( $R^2 = 0.76$ ) (Figura 5.15). También se observa asociación entre las  $PM_{2.5}$  y el  $HNO_3$  ambos con tendencia al incremento hasta cerca de las 9 de la mañana (Figura 5.17). Este día la HR fue mayor al 60% hasta cerca de las 8 de la mañana y la  $K_p$  se mantuvo por abajo del valor 6 hasta alrededor de las 9 de la mañana, por lo que la volatilización a partir de  $NH_4NO_3$  estuvo limitada hasta antes de esa hora. Posteriormente, se observa una anticorrelación entre el  $HNO_3$  y las  $PM_{2.5}$  entre las 9 y las 11 de la mañana. Asimismo, se aprecia que la  $K_p$  tiene valores por arriba de 6. Es posible que la volatilización del  $NH_4NO_3$  haya sido el mecanismo predominante que generó al  $HNO_3$  observado hasta llevarlo a su máximo.

Por otro lado, la trayectoria de retroceso que arribó a Ciudad Universitaria a las 10 de la mañana entró por las montañas del sur de la Cuenca. Es posible que estas parcelas de aire hayan contenido COVs biogénicos que facilitaron la disponibilidad de radicales orgánicos para formar  $O_3$  y el  $HNO_3$  a partir del  $NO_2$  disponible. No se descarta la posibilidad de que parte del ozono y quizás de  $HNO_3$  remanentes y atrapados por arriba de la capa de mezcla o bien almacenados en las montañas del sur hayan sido traídos a la superficie al romperse la capa de inversión o transportados por las parcelas de aire.

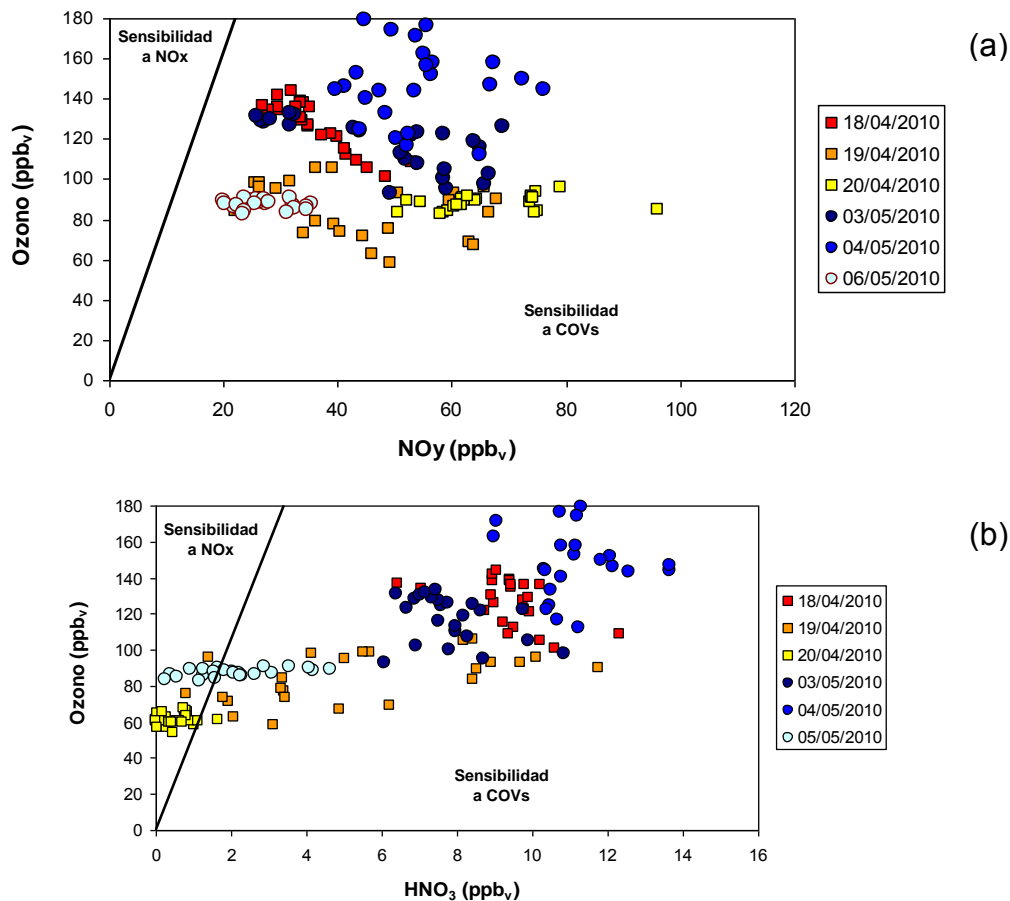
Después de alcanzar un máximo en torno de las 11:00 horas, el  $\text{HNO}_3$  cae junto con las  $\text{PM}_{2.5}$ . Destaca que la correlación entre  $\text{NO}_2$  y  $\text{HNO}_3$  es relativamente buena en el periodo 11 a 13 horas ( $R^2 = 0.58$ ) aunque con tendencia hacia concentraciones menores, mientras que ahora ya no existe ninguna correlación entre  $\text{O}_3$  y  $\text{HNO}_3$  que incluso tiene pendiente negativa. Lo anterior sugiere que ambos mecanismos, la formación de  $\text{HNO}_3$  a partir tanto de la reacción (13) como la volatilización del nitrato de amonio se perdieron. Es posible que las parcelas de aire que arribaron después de las 11 horas hayan estado relativamente bajas tanto de  $\text{O}_3$  como de otros precursores, produciendo una dilución al llegar a la ciudad. El ozono después de esta hora se mantuvo relativamente constante con menos de 90 ppb<sub>v</sub>.

#### 5.4 Implicaciones del $\text{HNO}_3$ como indicador fotoquímico

La Figura 5.19 muestra la correlación entre los promedios de 5 minutos de  $\text{NO}_y$  y ozono medidos en Ciudad Universitaria de las 12 a las 14 horas los días 18, 19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010, incluyendo las líneas que marcan la transición de sensibilidad  $\text{NO}_x$  a sensibilidad  $\text{COVs}$ , y la correlación entre los promedios de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{O}_3$  para los mismos días y horas.

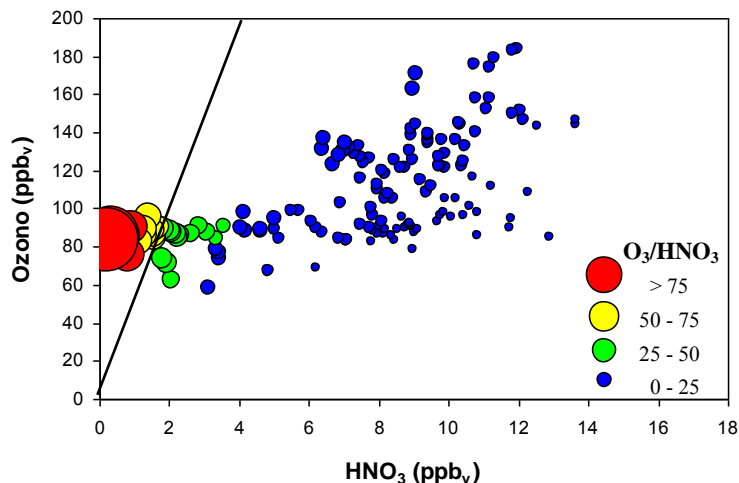
La comparación entre los diagramas de dispersión entre  $\text{NO}_y$  vs  $\text{O}_3$ , y  $\text{HNO}_3$  vs  $\text{O}_3$  de la Figura 5.19 muestra que el indicador  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  parece ser consistente con el indicador  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  y que en ambos casos se define que la sensibilidad a los  $\text{COVs}$  estuvo asociada en la ocurrencia de los eventos analizados en esta tesis. El cociente  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  de este conjunto de datos resulta en un rango entre 0.9 y 4.3, mientras que la relación  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  de resulta en entre 8 y 27. En estas gráficas se observa que, mientras que el diagrama de dispersión de  $\text{NO}_y$  vs  $\text{O}_3$  consistentemente identifica que en este periodo de la tarde las condiciones fueron claramente sensibles a  $\text{COVs}$ , el respectivo diagrama para  $\text{HNO}_3$  vs  $\text{O}_3$  sugiere una mezcla de ambas condiciones, sensibilidad a  $\text{COVs}$  y sensibilidad a  $\text{NO}_x$ , aunque esta última se aprecia cuando las concentraciones de ozono son menores a 100 ppb<sub>v</sub> y las de  $\text{HNO}_3$  menores a 3 ppb<sub>v</sub>. En particular, estos valores se presentaron al final de los eventos de  $\text{HNO}_3$  y ozono y corresponden a las horas en los que ya se rebasó el máximo de  $\text{HNO}_3$  del día y sus concentraciones ya están disminuyendo.

Torres *et al.*, (2009), han señalado que el uso del indicador  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  para definir la sensibilidad  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ - $\text{COVs}$  en el centro de México podría ser un indicador fotoquímico inconsistente, dada la gran variabilidad que resulta de la modelación para obtener el rango de transición. Asimismo, Sillman y West (2009) también han realizado una crítica sobre el uso de este indicador para esta misma región. Sillman y West (2009) utilizaron el modelo CIT y un inventario de emisiones de 1997, con el mecanismo químico SAPRC-99, además de datos meteorológicos del *Regional Atmospheric Modeling System* para simular varios días de eventos ocurridos en marzo de 1997 en la ZMCM y la ventaja de usar éste y otros indicadores.



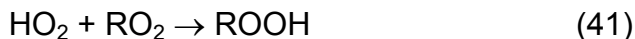
**Figura 5.19** Diagrama de dispersión de las concentraciones promedio de 5 minutos de (a) O<sub>3</sub> y NO<sub>y</sub>, y (b) de O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> registradas en Ciudad Universitaria de las 12:00 a las 14:00 horas, para cada uno de los días 18,19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010. Las líneas en cada gráfica representan los respectivos valores de transición de sensibilidad O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-COVs: O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> = 8.1 y O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> = 53.

Sillman y West (2009) encuentran que la correlación entre estas dos especies varía con respecto a la hora del día y que las zonas de la región bajo simulación que resultan sensibles a COVs tienen en su mayoría niveles de HNO<sub>3</sub> (interpretado como la suma de HNO<sub>3</sub> y partículas de NO<sub>3</sub>) mayores a 3.5 ppb<sub>v</sub> y un cociente O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> por abajo de 30. Asimismo, encuentran que cuando el HNO<sub>3</sub> es menor a 3.2 ppb y la relación O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> arriba de 40 se tienen condiciones de sensibilidad a NO<sub>x</sub>. Cuando se hace una exploración de esta situación con los datos continuos para el mismo periodo de las Figura 5.20 se obtiene algo similar a los señalado por Sillman y West (2009) tal y como se aprecia en la Figura 5.19.



**Figura 5.20** Gráfica de concentraciones promedio de 5 minutos de  $O_3$  y  $HNO_3$  registradas en Ciudad Universitaria de las 12:00 a las 14:00 horas, para los días 18,19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010. La línea representa el valor de transición de sensibilidad  $O_3$ - $NO_x$ - $COVs$  de  $O_3/HNO_3 = 53$ . El tamaño de la burbuja representa la magnitud de la relación  $O_3/HNO_3$ .

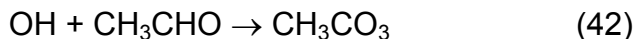
Sillman y West (2009) mencionan que este resultado difiere de otras regiones en el mundo. Sillman (1995) y Sillman y He (2002) encuentran en sus simulaciones para varias regiones de Estados Unidos y de Europa las condiciones sensibles a  $COVs$  generalmente corresponden a cocientes  $O_3/HNO_3$  menores a 15 y que las condiciones sensibles a  $NO_x$  a cocientes entre 20 y 30 con concentraciones de ozono por arriba de 100 ppbv. Estos autores proponen que esta diferencia podría deberse a una tasa de formación elevada de nitratos orgánicos y el alto cociente  $PAN/HNO_3$  encontrado en las simulaciones para la ZMCM. Sillman y He (2002) explican que en sus trabajos previos para otras regiones, se presentan condiciones de sensibilidad a  $NO_x$  cuando la velocidad de formación de peróxidos (reacciones 40 y 41) es alta con respecto a la velocidad de formación del  $HNO_3$  (Reacción 13), mientras que las condiciones de sensibilidad a  $COVs$  ocurren cuando la velocidad de la reacción (13) es más grande que la de las reacciones (40) y (41) por un factor de más de 2.



Según estos autores, la elevada rapidez de formación del  $HNO_3$ , considerando que la reacción (13) proviene de una fracción del total de las fuentes de radicales, lleva a que el cociente  $O_3/HNO_3$  sea bajo al igual que el cociente  $O_3/NO_x$  en situaciones de química sensible a  $COVs$ . No obstante, Sillman y West (2009) encuentran en sus simulaciones para la ZMCM que el sumidero de radicales es dominado por la formación de PAN y otros nitratos orgánicos, por

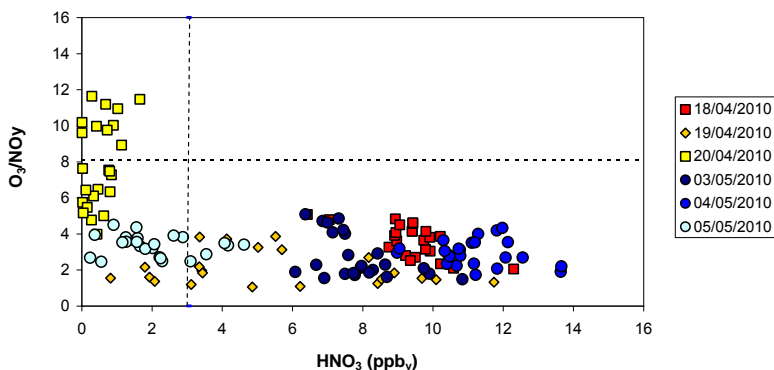


ejemplo, la formación de acetaldehído a partir de formaldehído y su conversión a PAN:



El precursor de PAN, el acetaldehído es producido durante la oxidación de COVs primarios en presencia de NOx y también es emitido directamente. Otras secuencias de reacciones similares ocurren para otros precursores de PAN como el metilgloxal (Seinfeld y Pandis, 1998). Así, la formación de HNO<sub>3</sub> en la ZMCM es parcialmente limitada considerando esta formación como una fracción del total de los sumideros de radicales, incluso cuando esta formación sea relativamente más grande con respecto a la formación de peróxidos. Esto lleva a que el valor de transición y su rango del indicador O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> para la ZMCM sea mucho más grande que los valores asociados a las mismas condiciones que resultan en otras regiones. Sillman y West (2009) también sugieren que la observación de concentraciones bajas de NOx por la mañana puede deberse a que hay altas emisiones de COVs y una muy rápida conversión de NOx a nitratos orgánicos.

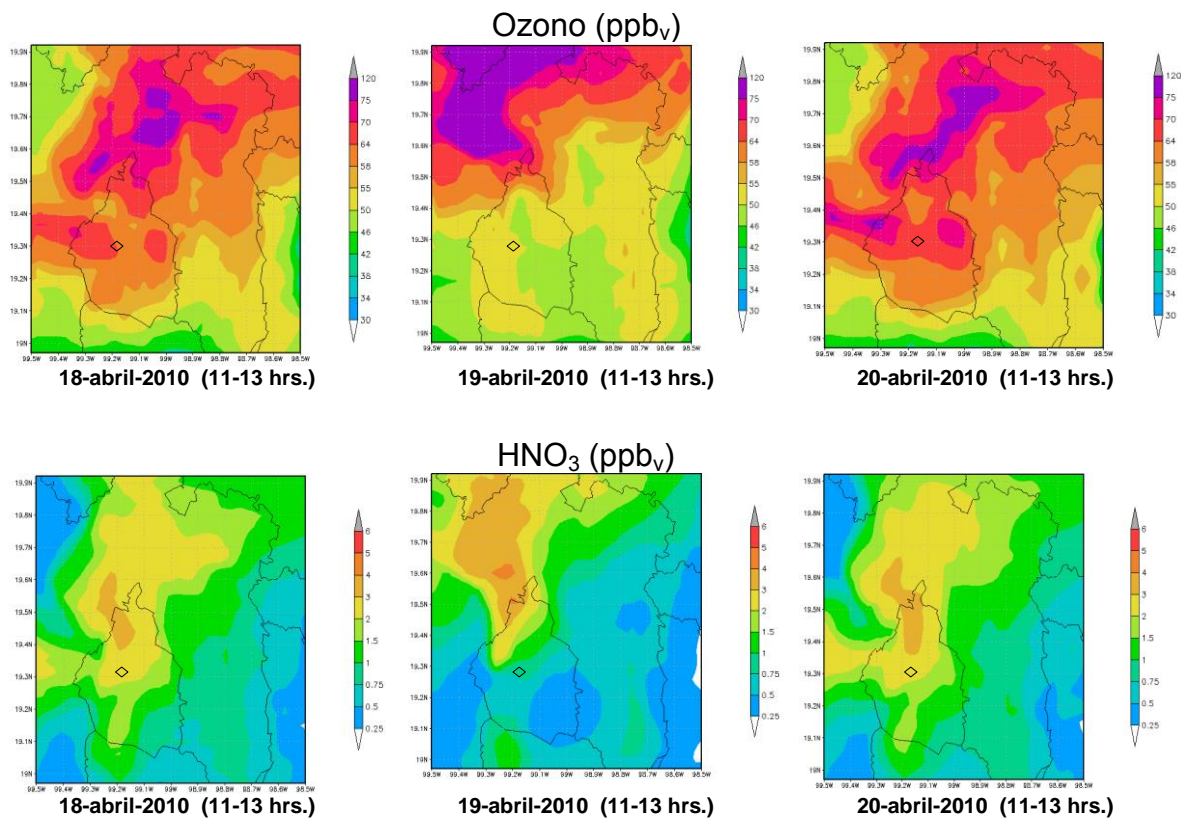
La Figura 5.21 muestra la gráfica de dispersión entre HNO<sub>3</sub> y el cociente O<sub>3</sub>/NOy para los días evento analizados en donde se aprecia con mayor claridad que los niveles altos de HNO<sub>3</sub> estuvieron asociados a condiciones de sensibilidad a COVs, y que a bajos niveles del ácido nítrico se empiezan a mezclar condiciones que resultarían asociadas a sensibilidad a NOx. Es posible que esta aparente discrepancia se deba a depositación seca y no tanto por cambio a sensibilidad de NOx. Se concluye que es posible utilizar el cociente O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> y su valor de transición de ~ 53 como indicador fotoquímico para la ZMCM siempre y cuando la concentración de HNO<sub>3</sub> sea mayor a 3 ppb<sub>v</sub> y el ozono sea mayor a 100 ppb<sub>v</sub>.



**Figura 5.21** Gráfica de la dispersión de concentraciones promedio de 5 minutos HNO<sub>3</sub> y el cociente O<sub>3</sub>/NOy correspondiente, en Ciudad Universitaria de las 12:00 a las 14:00 horas, para los días 18,19 y 20 de abril, y 3, 4 y 5 de mayo de 2010. La línea horizontal representa el valor de transición de sensibilidad O<sub>3</sub>-NOx-COVs de O<sub>3</sub>/NOy = 8.1, y la vertical el límite propuesto de [HNO<sub>3</sub>] = 3.

## 5.5 Modelación de eventos

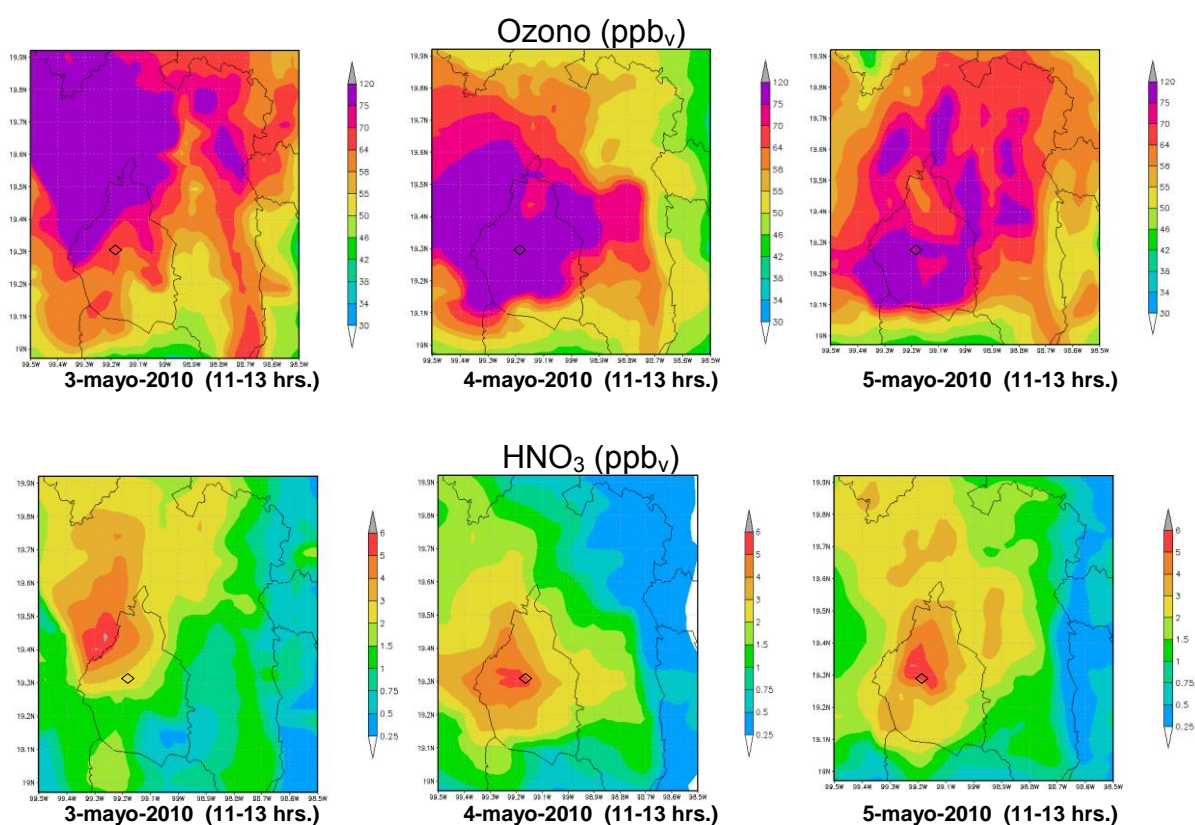
Para la construcción de los escenarios de modelación se seleccionaron los periodos de eventos discutidos en las secciones anteriores y las corridas respectivas e integración de los resultados fueron realizadas con la colaboración de la I. Q. Cintia Reséndiz Martínez y del Dr. Agustín García Reynoso del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. La Figura 4.19 muestra los mapas resultantes de la modelación de  $O_3$  y  $HNO_3$  del 18 al 20 de abril, y la Figura 4.20 los mapas respectivos del 3 al 5 de mayo de 2010 en el periodo en que se registraron los máximos de  $HNO_3$  de cada día. En general se observa una subestimación en las concentraciones resultantes del modelo con respecto a las medidas para el sitio de observación. Las Tablas 4.2 y 4.3 presentan el comparativo entre los valores observados y los modelados para  $O_3$  y  $HNO_3$  para la posición de Ciudad Universitaria en la ZMCM para los periodos antes mencionados. Claramente se confirma la subestimación antes mencionada que posiblemente se debe a deficiencias en el inventario regional de emisiones, principalmente de especies COVs biogénicas y otras de poblaciones aledañas.



**Figura 5.22** Mapas de la simulación de la distribución espacial de ozono y  $HNO_3$  en la zona de influencia de la ZMCM para el periodo 18 a 20 de abril de 2010. El rombo señala la posición de Ciudad Universitaria.

**Tabla 5.2** Comparativo de concentraciones promedio horario observadas y máximos horarios de dos horas modeladas de O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> del 18 al 20 de abril de 2010 en Ciudad Universitaria.

| Fecha     | 18 a 20 de abril          |             |             |                                      |             |             |
|-----------|---------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------|-------------|-------------|
|           | 18 (~12 hr)               | 19 (~12 hr) | 20 (~12 hr) | 18 (~12 hr)                          | 19 (~12 hr) | 20 (~12 hr) |
| Especie   | Ozono (ppb <sub>v</sub> ) |             |             | HNO <sub>3</sub> (ppb <sub>v</sub> ) |             |             |
| Observado | 136                       | 92          | 120         | 10.8                                 | 11.6        | 8.3         |
| Modelado  | 64-70                     | 50-55       | 64-70       | 2-3                                  | 1-1.5       | 2-3         |



**Figura 5.23** Mapas de la simulación de la distribución espacial de ozono y HNO<sub>3</sub> en la zona de influencia de la ZMCM para el periodo 3 al 5 de mayo de 2010. El rombo señala la posición de Ciudad Universitaria.

**Tabla 5.3** Comparativo de concentraciones promedio horario observadas y máximos horarios de dos horas modeladas de O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> del 3 al 5 de mayo de 2010 en Ciudad Universitaria.

| Fecha     | 3 a 5 de mayo |            |            |                         |            |            |
|-----------|---------------|------------|------------|-------------------------|------------|------------|
|           | 3 (~13 hr)    | 4 (~13 hr) | 5 (~11 hr) | 3 (~13 hr)              | 4 (~13 hr) | 5 (~11 hr) |
| Especie   | Ozono (ppbv)  |            |            | HNO <sub>3</sub> (ppbv) |            |            |
| Observado | 125           | 166        | 82         | 8.2                     | 12.0       | 9.0        |
| Modelado  | 64-70         | 75-120     | 70-75      | 2-3                     | 5-6        | 5-6        |

A pesar de la subestimación en la modelación de O<sub>3</sub>, se considera que la simulación está reproduciendo la dinámica de transporte y acumulación de contaminantes, ya que las zonas donde se presentan los máximos de ozono parecen coincidir con los sitios donde la RAMA reporta los máximos de este contaminante. Asumiendo que sucede lo mismo con la distribución espacial del HNO<sub>3</sub>, se observa que en los eventos estudiados la mayor concentración se presentó hacia el noreste de la zona urbana excepto el 4 y 5 de mayo en que tanto el ozono como el HNO<sub>3</sub> tuvieron una mayor concentración hacia el sur-suroeste, y que ambos contaminantes dependen de las condiciones regionales tanto de emisión de precursores como de las asociadas a la dinámica de los vientos.

De acuerdo a Stockwell y colaboradores (1997), ambos mecanismos químicos RADM y RACM utilizados en el modelo reproducen las concentraciones de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e hidrocarburos, así como la hora de ocurrencia de los picos de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> medidas en cámaras de simulación dentro de un  $\pm 30\%$ . Las intercomparaciones para mediciones rurales y urbanas de O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> muestran que RADM y RACM pronostican similares concentraciones, pero difieren significativamente con el PAN. Estos autores atribuyen a las reacciones que involucran a los radicales peroxi con NO, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> las incertidumbres asociadas con el pronóstico de PAN, nitratos orgánicos, peróxidos orgánicos, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y ozono, por lo que recomiendan la realización de más mediciones en campo de NO<sub>x</sub>, PAN, nitratos orgánicos y HNO<sub>3</sub> para evaluar los mecanismos en el modelo ya que la química de los radicales peroxi afecta fuertemente la partición entre las especies nitrogenadas.

## 6. CONCLUSIONES

Se presentan los resultados de una investigación realizada sobre la caracterización de las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  y su correlación con ozono en un sitio receptor de la ZMCM entre abril y mayo de 2010, los meses de mayor potencial para la ocurrencia de eventos de  $\text{O}_3$ . La investigación indica que el  $\text{HNO}_3$  sigue un perfil diurno que alcanza un máximo en torno al mediodía y no sigue hasta el máximo de ozono, en forma diferente a lo encontrado por Zheng *et al.*, (2008) durante la campaña Milagro, quienes reportan este máximo dos o tres horas después del cenit. En general, no se observaron concentraciones significativas de  $\text{HNO}_3$  antes de las 6:30 a.m. ( $< 2 \text{ ppb}_v$ ), mientras que al amanecer inicia su acumulación para alcanzar un máximo de valores promedio de 5 min., de entre 3 y 4  $\text{ppb}_v$  después de las 10:30 a.m. El máximo registrado fue de 14  $\text{ppb}_v$ . Después del mediodía, el  $\text{HNO}_3$  decae básicamente por mecanismos de depositación seca hasta llegar a  $\sim 2 \text{ ppb}_v$ , después de las 4 de la tarde. Resulta evidente que hay un seguimiento de la producción fotoquímica diurna. No obstante, los análisis entre  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$  muestran que la química en fase gas no puede explicar por sí misma los perfiles observados del ácido nítrico (por ejemplo, el aumento lento por la mañana del  $\text{HNO}_3$ , la supresión drástica al mediodía y la aparente no correlación con el  $\text{NO}_2$  por la mañana y la presencia de  $\text{HNO}_3$  residual en la noche).

Para explicar la química asociada en el perfil del ácido nítrico observado se aplicaron conceptos de química en fase heterogénea del  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{NH}_3$  y de química en fase gaseosa entre el  $\text{HNO}_3$ , el  $\text{NO}_2$  y el ozono para dos periodos de eventos registrados entre abril y mayo de 2010. La reacción entre estos dos compuestos lleva a formar nitrato de amonio en aerosol que es además una reacción reversible que depende tanto de la temperatura como de la humedad. Por un lado, si la humedad relativa es mayor al 60%, el  $\text{NH}_3\text{NO}_4$  está en fase sólida, y si la constante de disociación  $K_p$  de esta reacción, que es función directa de la temperatura, es mayor a  $6 \text{ ppb}_v^2$  se favorece la “volatilización” del  $\text{HNO}_3$  del nitrato de amonio. Al combinar la humedad relativa medida, con valores estimados de  $K_p$  y concentraciones medidas de  $\text{PM}_{2.5}$  en la estación Coyoacán de la RAMA, como un “estimador sustituto” de las posibles concentraciones de aerosoles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , se encuentra que es posible una formación inicial rápida y eficiente entre el  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{NH}_3$  para formar  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  que secuestra al ácido nítrico formado a partir de la reacción entre  $\text{NO}_2$  y el radical OH. Posteriormente, al disminuir la humedad relativa y aumentar la  $K_p$ , se disocia esta partícula y el  $\text{HNO}_3$  liberado se suma al que sigue siendo producido a partir del OH. Esto se identifica con la observación de una anticorrelación entre la concentración de  $\text{PM}_{2.5}$  con el  $\text{HNO}_3$  y la  $K_p$ . Esta misma apreciación fue obtenida por Zheng *et al.*, (2008), con la diferencia de que ellos observan esta anticorrelación hasta que el  $\text{HNO}_3$  alcanza el máximo, que además coincide con el máximo de ozono.

El análisis meteorológico general entre los dos periodos-evento seleccionados, y de las trayectorias de retroceso de las masas de aire asociadas a estos eventos permite identificar que el transporte intercuenca de contaminantes

(incluyendo precursores de radicales orgánicos y NO<sub>x</sub>) podría estar fuertemente ligado a la ocurrencia de niveles altos tanto de HNO<sub>3</sub> como de O<sub>3</sub>, aunque en los eventos con mayor concentración de ácido nítrico se observa que la química asociada fue más de origen local urbano que de transporte.

Se concluye que durante esta campaña la partición gas/partícula juega un papel importante como regulador de HNO<sub>3</sub> en forma de gas y que se debe considerar la química heterogénea entre el HNO<sub>3</sub> y el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> para explicar su ocurrencia.

Asimismo, los resultados combinados entre HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> y NO<sub>y</sub> en forma de indicadores fotoquímicos permitieron identificar que la ocurrencia de los eventos de O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> observados, tuvieron una formación asociada a una sensibilidad química a los COVs, en concordancia con lo observado previamente por Torres-Jardón (2009). Si bien el indicador fotoquímico O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> (~ 53) es un buen estimador de esta sensibilidad, se encuentra que su aplicación queda restringida a valores mayores para HNO<sub>3</sub> de 3 ppb<sub>v</sub> y para ozono mayores a 100 ppb<sub>v</sub>, durante periodos limitados hasta a 14 horas.

Finalmente, se demuestra que la medición de HNO<sub>3</sub> por el método de filtración con nylon representa una herramienta práctica que puede ser aplicada en estudios sobre la participación de los NO<sub>x</sub> y sus productos en la química atmosférica de formación de ozono. Sin embargo, es recomendable la medición simultánea de especies como NH<sub>3</sub> y/o NO<sub>3</sub> como partícula, o incluso PM<sub>2.5</sub> para alcanzar un mejor entendimiento de estos fenómenos.

## 7. Referencias

Appel, B. R., Wall, S. M., Tokiwa, Y., Haik, M. (1979) Interference effects in sampling particulate nitrate in ambient air. *Atmos. Environ.* 13:319–325.

Bauer, M., Hernández, T. (2007) A review of ozone induced effects on the forests of central Mexico. *Environmental Pollution.* 174:446-453.

Becker, S., Roger, L J., Devlin, R. B., Koren, H. S. (1992) Increased phagocytosis and antiviral activity of alveolar macrophages from humans exposed to nitric acid. *Am Rev Respir Dis.* 145(4 part 2):A429.

Bravo-Alvarez, H, R. Torres-Jardón (2002) Air pollution levels and trends in the México City metropolitan area. Chapter 6. En: *Urban Air Pollution and Forest: Resources at Risk in the Mexico City Air Basin.* Mark Fenn, Lourdes de Bauer, and Tomás Hernández, Eds. *Ecological Studies* 156. Springer-Verlag. New York. Pp. 121-159.

Bytnerowicz, A., Dueck , T., Godzik, S. (1998) Nitric oxide, nitrogen dioxide, nitric acid vapor and ammonia. In: R. Flagler (Ed.), *Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: a Pictorial Atlas.* Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA: 5-1 through: 5-17.

Bytnerowicz, A., Sanz, M. J., Arbaugh, P. E., Padgett, Jones, D. P., A. Davila (2005) Passive sampler for monitoring ambient nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) concentrations. *Atmos. Environ.*, 39: 2655-2660.

Clemitshaw, K. C. (2006) Coupling between the tropospheric photochemistry of nitrous acid (HONO) and nitric acid (HNO<sub>3</sub>). *Environ. Chem.* 3(1):31-34.

Dehesa-Castillejos, M. (2010), Evaluación de la relación NMHC/NO<sub>x</sub> en días hábiles y no hábiles como indicador de la química asociada a la formación de ozono en la Ciudad de México. Tesis, Lic. Ingeniería química, Fac. Química, UNAM.

de Foy, B., Caetano, E., Magaña, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Retama, A., Ramos, R., Molina, L. T., Molina, M. J. (2005) Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5:2267–2288.

Draxler, R. R., Rolph, G. D. (2003) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Draxler, R.R., Hess, G. D. (1997) Description of the HYSPLIT\_4 modeling system. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 24 pp

Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Nelson, D. D., Volkamer, R. M., San Martini, F., Sheehy, P. M., Zahniser, M. S., Shorter, J. H., Wormhoudt, J. C., Lamb, B. K., Allwine, E. J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Ramos Villegas, C. R., Kolb, C. E., Molina, L. T., Molina, M. J. (2007) Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7:569-604.

Durham, J. L., Ellestad, T. G., Stockburger, L., Knapp, K. T., Spiller, L. L. (1986) A transition-flow reactor tube for measuring trace gas concentrations, *JAPCA*, 36: 1228-1232.

Environment Canada (2004) National Air Pollution Surveillance Network Quality Assurance and Quality Control Guidelines. Report No. AAQD 2004 – 1. Environment Canada. Environmental Protection Service. Environmental Technology Advancement Directorate. Analysis and Air Quality Division. Environmental Technology Centre. Ottawa, Ontario. K1A 0H3.

European Union (2002) Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. *Official Journal of the European Communities*. September 3rd. L 67/14-30.

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

Finlayson-Pitts, B., Pitts, Jr. J. N. (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, California, 969 pp.

Fitz, R. D., Bumillera, K., Ash L. (2003) Measurement of NO<sub>y</sub> during the SCOS97-NARSTO. *Atmos. Environ.* 37 (Supplement No. 2): S119–S134.

Garcia-Reynoso, Jazcilevich, A., Ruiz-Suarez, L.G., Torres-Jardon, R., Suarez-Lastra, M., Resendiz-Juarez, N.A. (2008) Ozone weekend effect analysis in Mexico City. *Atmósfera*. 22(3):281-297.

Gregory, G. L., Hoell, J. M., Jr., Lebel, P. J., Vay, S. A., Huebert, B. J., Van Bramer, S. E. (1990), An intercomparison of airborne nitric acid measurements, *J. Geophys. Res.*, 95(D7):10089–10102.

Grutter, M. (2003) Percepción remota de contaminantes mediante espectroscopía FTIR. En: *Contaminación Atmosférica IV*. García-Colín Scherer, L. y Varela Ham, J. R. (compiladores). El Colegio Nacional. México, D.F. Pp. 131-144.

Harrison, R.M., Pio, C.A. (1982) Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 17:169–174.



Huey, L. G., Tanner, D. J., Slusher, D. L., Dibb, J. E., Arimoto, R., Chen, G., Davis, D., Buhr, M. P., Nowak, J. B., Mauldin, R. L., Eisele, F. L., Kosciuch, E. (2004) CIMS measurements of HNO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> at the south pole during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.* 38:5411–5421.

Joseph, D. W., Spicer, C.W. (1978) Chemiluminescence method for atmospheric monitoring of nitric acid and nitrogen oxides, *Anal. Chem.* 50:1400 –1403.

Koenig, J. Q., Covert, D. S., Pierson, W. E. (1989) Effects of inhalation of acidic compounds on pulmonary function in allergic adolescent subjects. *Environ Health Perspect.* 79:173-178.

Krupa, S. V, (1997) *Air Pollution, People and Plants*. The American Phytological Society, St Paul, MN, USA: APS Press, (197 pp).

Lei, W., de Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., Molina, L. T. (2007) Characterizing ozone production in the Mexico City metropolitan area: A case study using a chemical transport model. *Atmos. Chem. Phys.* 7:1347–1366.

Marshall, J. D., Cadle, S. H. (1989) Evidence for transcuticular uptake of HNO<sub>3</sub> vapor by foliage of eastern white pine (*Pinus strobus* L.). *Environ. Pollut.* 60: 15-28.

Molina, L. T., Molina, M. J. (Eds.) (2002) *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. The Netherlands.

Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cárdenas, B., Gutiérrez-Avedoy, V., Molina, M. J. (2007) Air quality in North America's most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 7:2447-2473.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Zavala, M. (2010) An overview of the MILAGRO 2006 campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 10:7819-7983, doi:10.5194/acpd-10-7819-2010.

Moore, D. S. (2000) *Estadística Aplicada Básica*. Antoni Bosch, 2nda. Edición. editor, S. A. Barcelona, España.

Morino, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kita, K., Komazaki, Y., Fukuda, M., Miyakawa, T., Moteki, N., Worsnop, D. R. (2006) Partitioning of HNO<sub>3</sub> and particulate nitrate over Tokyo: Effect of vertical mixing. *J. Geophys. Res.* 111: D15215 (19 pp.)

Moya, M., Grutter, M., Baez, A. (2004) Diurnal variability of size differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City, *Atmos. Environ.* 38:5651–5661.

NIOSH (1976) Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Nitric Acid DHHS. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards Publication No. 76-141 (March).

OEHHA (2008) Office of Environmental Health Hazard. Nitric Acid. [http://oehha.ca.gov/air/hot\\_spots/2008/AppendixD2\\_final.pdf#page=201](http://oehha.ca.gov/air/hot_spots/2008/AppendixD2_final.pdf#page=201).

OMS (2006) Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Organización Mundial de la Salud. 20 Avenue Appia, 1211 Ginebra 27, Suiza.

O'Neill, M. S., Loomis, D., Borja-Aburto, V. H. (2004) Ozone, area social conditions, and mortality in Mexico City. *Environ Res.* 94(3):234–242.

Pitts, Jr., J., Winer, A. M., Harris, G. W., Carter, W. P. L., Tuazon, E. C. (1983) Trace nitrogenous species in urban atmospheres. *Environ Health Perspect.* 52:153-157.

Reséndiz-Martínez, C. (2012) Estudio del origen de emisiones de los incrementos extraordinarios en concentración de SO<sub>2</sub> en la ZMVM en el periodo 2007-2009. Tesis Lic. Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.

Romieu, I., Palazuelos, E., Meneses, F., Hernández-Avila, M. (1992) Vehicular traffic as a determinant of blood-lead levels in children: a pilot study in Mexico City. *Arch Environ Health.* 47(4):246–249.

Rosas-Pérez, I., Ruiz-Suárez, L.G., Jazcilevich Diamant, A., García Reynoso, A., Grutter de la Mora, M., Torres Jardón, R., Mar Morales, B.E., Hernández Solís, J.M., Báez Pedrajo, A., Padilla Gordon, H., Torres Barrera, M.C., Steinbrecher, R., (2006) Relación Ciudad-Bosque en el Centro de México (Trazadores e Indicadores de Reactividad Fotoquímica y Especiación de Emisiones Biogénicas). 1er. Reporte. Proyecto PAPITT: IN118706. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D.F.

Salcedo, D., Onach, T.B., Dzepina, K., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Huffman, J.A., DeCarlo, P.F., Jayne, J.T., Mortimer, P., et al., 2006. Characterization of ambient aerosols in Mexico City during MCMA-2003 campaign with aerosol mass spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmos. Chem. Phys.* 6:925-946.

Sanhuega, E., Plum, C. N., Pitts Jr., J. N. (1984) Positive interference of nitrous acid in the determination of gaseous HNO<sub>3</sub> by the NO<sub>x</sub> chemiluminescence-nylon cartridge method: Applications to measurements of ppb levels of HONO in air. *Atmos. Environ.* 18:1029–1031.

Schlesinger, R. B., El-fawal, A. N. H., Zelikoff, J. T., Gorczynski, J. E., McGovern, T., Nadziejko, Chen, L. Ch. (1994) Pulmonary Effects of Repeated Episodic Exposures to Nitric Acid Vapor Alone and in Combination with Ozone. *Inhalation Toxicolog.* 6(1): 21-41.

Seinfeld, J. H. (1988) Ozone air quality models: A critical review. *JAPCA.* 38(5):616-645.

Seinfeld J. H., Pandis S. N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 1st edition, J. Wiley, New York.

Sillman, S. (1995) The use of NO<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> as indicators for the O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity in urban locations. *J. Geophys. Res.* 100:14175-14188.

Sillman, S., He, D., Pippin, M., Daum, P., Kleinman, L., Lee, J. H., Weinstein-Lloyd, J. (1998) Model correlations for ozone, reactive nitrogen and peroxides for Nashville in comparison with measurements: implications for VOC-NO<sub>x</sub> sensitivity. *J. Geophys. Res.* 103:22629-22644.

Sillman, S., He, D. (2002) Some theoretical results concerning O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry and NO<sub>x</sub>-VOC indicators. *J. Geophys. Res.* 107:10.1029/2001JD001123.

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

SMA (2012a) *Calidad del Aire en la Ciudad de México. Informe 2011. 25 años de Monitoreo Atmosférico.* Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. México D.F.

SMA (2012b) *Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México.* Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. México D.F.

Spicer, Ch. W., Howes Jr., J. E., Bishop, T. A., Arnold, L. H., Stevens, R. K. (1982) Nitric acid measurement methods: An intercomparison, *Atmos. Environ.* 16: 1487-1500.

Stelson A.W., Seinfeld J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.* 16:983–992.

Stockwell, W. R., Middleton, P., Chang, J. S., Tang, X. (1990) The second generation regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys Res.*, 95(16):343-16,367.

Stockwell, W. R., Kirchner, K., Kuhn, M. (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102 (D22): 25,847-25,879.

The National Academic Press (1998) *Assessment of Exposure-Response Functions for Rocket-Emission Toxicants*. Washington, DC: The National Academies Press.

Torres-Jardón, R., Reynoso-García, A., Jazcilevich, A., Ruíz-Suárez, L.G. (2009) Assessment of the O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity of Mexico City through an indicators-based approach: measurements and numerical simulations comparison. *J. Air & Waste Journal of the Air & Waste Management Association*, 59 (2): 1155-1172.

Tuazon, E. C. (1995) *A review of nitric acid measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS): Final Report*. California Environmental Protection Agency. Air Resources Board. Research Division.

Turco, R. (2002) *Earth Under Siege From Air Pollution to Climate Change*, Oxford University Press, New York.

US EPA (1998) *Quality Assurance Handbook for the Air Pollution Measurement Systems (EPA-454/R-98-004)*. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park. NC.

U.S. EPA (2005) *Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants (First External Review Draft)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-05/004aA-cA.

WHO (1980) *Analysing and Interpreting Air Monitoring Data*. WHO Offset Publication No. 51. World Health Organization. Geneva, Switzerland.

Wood, E. C., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Neuman, J. A., Seila, R., Zavala, M., Knighton, W. B. (2009) A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.* 9:2499-2516, doi:10.5194/acp-9-2499-2009.

Zhang, R., Leu, M. T., and Keyser, L. F. (1995) Hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ClONO<sub>2</sub> on the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O ternary solutions under stratospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.* 22:1493–1496.

Zheng, J., Zhang, R., Fortner, E. C., Volkamer, R. M., Molina, L., Aiken, A. C., Jimenez, J. L., Gaeggeler, K., Dommen, J., Dusanter, S., Stevens, P. S., Tie, X. (2008) Measurements of HNO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> using ion drift-chemical ionization mass spectrometry during the MILAGRO/MCMA-2006 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 8:6823-6838.