



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MUESTREO AMBIENTAL DE OZONO POR MONITOREO PASIVO  
PARA DESARROLLAR MAPAS DE DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE  
LAS CONCENTRACIONES DE  $O_3$  EN LA LADERA SUR DE LA  
SIERRA CHICHINAUTZIN EN EL AÑO 2011 y 2012

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

EDDER FLORES ROMERO



MEXICO D.F. 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Irma Cruz Gavilán García

Vocal: José Agustín García Reynoso

Secretario: Gema Luz Andraca Ayala

1er Suplente: Sergio Adrián García González

2do Suplente: Alejandra Mendoza Campos

Sitio donde se desarrollo el tema :

Departamento de Físicoquímica Atmosférica  
Centro de Ciencias de la Atmósfera  
Ciudad Universitaria  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor :

■  
Dra. Gema Luz Andraca Ayala

Asesor técnico:

■  
M. en C. Bertha Eugenia Mar Morales

Sustentante:

■  
Edder Flores Romero

## INDICE

CAPÍTULO 1 .....	<b>1</b>
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVO GENERAL .....	2
OBJETIVOS PARTICULARES.....	2
CAPÍTULO 2 .....	<b>3</b>
ANTECEDENTES .....	3
CAPÍTULO 3 .....	<b>5</b>
FUNDAMENTOS .....	5
3.1 La importancia de la atmósfera .....	5
3.2 Características físicas de la atmósfera .....	6
3.3 Variación de la presión y la densidad con la altitud.....	6
3.4 Estratificación de la atmósfera .....	7
Tropósfera .....	7
Estratósfera .....	8
Mesósfera .....	8
Termósfera .....	9
3.5 Importancia del ozono .....	9
3.6 Propiedades físicas del ozono.....	10
3.7 Propiedades químicas del ozono .....	10
3.8 Ozono en la estratósfera .....	12
3.9 Ozono en la tropósfera.....	12
3.10 Producción fotoquímica del ozono .....	13
3.11 Mecanismos de formación del ozono troposférico .....	14
3.12 Caracterización de los principales precursores .....	16
3.13 Transporte de ozono troposférico.....	16
3.14 Percepción de la contaminación .....	17
3.15 Límites máximos permisibles de O <sub>3</sub> .....	18
3.16 Modelos de calidad del aire .....	18

3.17 Monitoreo continuo .....	19
3.18 Monitoreo pasivo .....	19
3.19 Muestreadores pasivos .....	20
3.20 Fundamentos de los captadores pasivos .....	21
3.21 Principales factores a considerar de un captador pasivo ....	23
Geometría del captador .....	23
3.22 Factores que afectan en la determinación de concentraciones de ozono .....	24
Temperatura y presión .....	24
Humedad.....	25
Velocidad del viento .....	25
3.23 Importancia del desarrollo de mapas de distribución espacial de concentraciones de contaminantes.....	25
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>27</b>
<b>METODOLOGÍA .....</b>	<b>27</b>
4.1 Método de medición Ogawa .....	27
4.2 Preparación de captadores pasivos .....	29
Equipos .....	29
Materiales.....	29
Reactivos.....	30
Lavado de componentes .....	30
Preparación de captadores pasivos en una atmósfera libre de contaminantes (cámara de aire cero).....	30
Recubrimiento de los filtros lavados.....	31
Armado del Captador Pasivo tipo Ogawa .....	32
Colocación de muestras .....	33
Retiro de los filtros de los muestreadores .....	34
4.3 Extracción y análisis de las muestras .....	34
Método de extracción de muestras .....	34
Análisis de las muestras con HPLC.....	34
Condiciones aplicadas al sistema de análisis .....	35

Preparación fase móvil.....	35
Curvas de calibración .....	36
Preparación de soluciones estándar de iones.....	36
Curva de calibración.....	37
Interpretación del Cromatograma obtenido.....	38
4.4 Método de cuantificación .....	38
4.5 Verificación de la funcionalidad de los muestreadores tipo Ogawa® .....	41
4.6 Sitios de muestreo .....	42
Sierra Chichinautzin .....	42
Parres el Guarda.....	42
Tres Marías .....	43
Lomas de Ahuatlan .....	44
Santa Catarina .....	44
Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud Unidad Milpa Alta (CICS) .....	45
4.7 Sierra Ajusco.....	46
San Nicolás Totoloapan.....	46
Desierto de los Leones.....	47
4.8 Mapa de distribución y colocación de los equipos. ....	48
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>50</b>
Resultados .....	50
5.1 Primera campaña 2011 .....	50
5.2 Segunda campaña.....	52
5.3 Tercera campaña .....	54
5.4 Mapas de distribución espacial. ....	56
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>61</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Estructura de la atmósfera.....	6
Figura 3.2	Molécula de Ozono.....	10
Figura 3.3	Dispositivo diseñado en forma de cartucho.....	24

## ÍNDICE DE IMAGENES

Imagen 4.1	Captador pasivo.....	28
Imagen 4.2	Cámara de preparación de filtros.....	31
Imagen 4.3	Generador aire cero.....	31
Imagen 4.4	Impregnado de fitros.....	32
Imagen 4.5	Partes que conforman el captador pasivo.....	33
Imagen 4.6	Captador pasivo preparado.....	33
Imagen 4.7	Equipo de cromatografía de líquidos.....	35
Imagen 4.8	Equipo de monitoreo continuo.....	41
Imágenes 4.9 y 4.10	Ubicación Muestreo Parres.....	43
Imágenes 4.11 y 4.12	Ubicación muestreo Tres Marías.....	43
Imágenes 4.13 y 4.14	Ubicación muestreo Lomas de Ahuatlan.....	44
Imágenes 4.14 y 4.15	Ubicación muestreo Santa Catarina.....	45
Imágenes 4.17 y 4.18	Ubicación muestreo muestreo CICS.....	46
Imágenes 4.19 y 4.20	Ubicación muestreo San Nicolás .....	47
Imágenes 4.21 y 4.22	Ubicación muestreo Desierto de los L.....	48

## ÍNDICE DE MAPAS

Mapa 4.1	Distribución de los equipos.....	49
Mapa 5.1	Distribución espacial del promedio anual de concentración de O <sub>3</sub> 2011.....	57
Mapa 5.2	Distribución espacial de las medianas de la concentración de O <sub>3</sub> secas 2011.....	58

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Los contaminantes del aire tienen distinto potencial para producir efectos negativos a la salud humana y esto depende del tipo de contaminante al que se esté expuesto, de las propiedades físicas y químicas de sus componentes, la frecuencia, duración y concentración entre otros factores.

El ozono ( $O_3$ ) a diferencia de otros contaminantes, no es emitido de forma directa a la atmósfera, ya que se trata de un contaminante secundario, generado a partir de precursores emitidos a la atmósfera por las actividades humanas y procesos naturales, que con la presencia de la luz solar, dan lugar a la formación de este.

Una gran cantidad de contaminantes atmosféricos pueden ser transportados a distancias considerables por las ráfagas de viento, dispersándose a otros sitios, depositándose y causando estragos en áreas donde originalmente no se generaron, en periodos determinados por el tiempo de vida que tengan.

En la actualidad las redes de monitoreo atmosférico del país están ubicadas en su gran mayoría en áreas urbanas, teniendo un número limitado de ellas en áreas naturales y rurales de México.

En este trabajo se realizó un muestreo ambiental por medio de monitoreo pasivo de ozono durante los años 2011 y 2012 en la zona de la ladera sur de la Sierra Chichinautzin, en los estados de : Morelos, Estado de México y Distrito Federal. La mayoría de los captadores pasivos de difusión , fueron colocados en áreas consideradas como : rurales, semirurales, bosque y zonas urbanas.

Se determinaron las concentraciones de  $O_3$  utilizando como método analítico la cromatografía de iones con un equipo de nueva generación, y con estos datos se generaron mapas donde se muestra la concentración de ozono en sitios donde es imposible colocar equipos de monitoreo continuo.

## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para la elaboración de mapas de distribución espacial de las concentraciones ambientales de O<sub>3</sub> en la zona sur del Valle de México, a partir de monitoreo pasivo en 7 sitios en el área.

## OBJETIVOS PARTICULARES

Desarrollar una campaña de monitoreo atmosférico por medio de monitores pasivos en la zona sur de la Sierra de Chichinautzin.

Elaborar mapas de distribución espacial de la concentración de ozono en la zona de estudio.

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

El ozono esta presente en pequeñas proporciones por toda la atmósfera, particularmente en la estratósfera a una distancia de unos 19 a 30 Kilómetros sobre la superficie de la tierra, donde forma la conocida capa de ozono, donde a esas altitudes , el ozono tiene un comportamiento benéfico a la vida que existe en la Tierra puesto que filtra la radiación ultravioleta proveniente del sol.

Pero al contrario, a nivel de suelo, el ozono tiene efectos negativos causando problemas sobre la salud y sobre la vegetación (Babor J. & Ibarz, 1994).

El uso de captadores pasivos de difusión son reconocidos como un método de muestreo muy efectivo de bajo costo, para la caracterización de la variabilidad espacial, así como las tendencias estacionales y anuales, de las concentraciones de O<sub>3</sub> en las zonas urbanas, rurales , semirurales etc..

En la actualidad las redes de monitoreo atmosférico del país están ubicadas en su gran mayoría en áreas urbanas, teniendo un número limitado de ellas en áreas naturales y rurales de México (Galan Madruga & Fernandez Patier, 2001).

Los sistemas de monitoreo pasivo representan una técnica alternativa de medición de la distribución espacial de contaminantes, que permite la validación del desempeño de los modelos de calidad del aire (Varshney K. & Abhai Pratap, 2003).

Este tipo de monitoreo consiste en facilitar la reacción entre el gas de interés, sobre un soporte (filtros de fibra de vidrio y celulosa entre otros) previamente impregnado con una disolución afín a este gas, mediante mecanismos de absorción, adsorción y donde el gradiente

de concentraciones que se establece, favorece la captación del contaminante el cual es descrito por la primera Ley de Fick.

Las principales ventajas del muestreo pasivo, son su simplicidad en todos los aspectos, por lo que se pueden establecer muchas unidades en un marco geográfico extenso para obtener información en cuanto a la distribución espacial de los contaminantes (Liu, Koutrakis, Leech, & Broder, 1995).

En estudios de calidad del aire, los captadores pasivos también pueden ser útiles usados en combinación con muestreadores activos o equipos de monitoreo automáticos (Martinez & Romieu, 1995).

En este tipo de combinaciones, el muestreador pasivo provee los datos de calidad de aire de resolución geográfica, mientras que los otros instrumentos, como los monitores continuos, ofrecen información relacionada con el tiempo, con variaciones diurnas de la concentración y sus picos (Martinez & Romieu, 1995).

Los muestreadores pasivos han sido empleados en varios estudios (Galan Madruga & Fernandez Patier, 2001) de manera preliminar, para evaluar la distribución espacial de los contaminantes atmosféricos, previo a la selección de sitios para ubicar una red de monitoreo atmosférico.

Otra de las características de los captadores pasivos es que son simples de usar, bajo costo operativo, ligeros para su transporte y no requiere alimentación alguna de energía eléctrica entre otras (Varshney K. & Abhai Pratap, 2003).

# CAPÍTULO 3

## FUNDAMENTOS

### 3.1 La importancia de la atmósfera

La atmósfera es una capa protectora que hace posible la vida en la Tierra y la protege del ambiente hostil del espacio exterior. La atmósfera es la fuente de dióxido de carbono para la fotosíntesis de las plantas y el oxígeno para la respiración (Manahan S., 2001).

Como parte básica del ciclo hidrológico, la atmósfera transporta el agua de los océanos a la tierra, actuando así como un condensador de una inmensa destilería alimentada por la energía solar.

Desgraciadamente la atmósfera también se ha usado como lugar de descarga de muchos materiales contaminantes, desde el dióxido de azufre hasta el refrigerante freón, lo cual es una práctica dañina para la vegetación y los materiales, ya que acortan la vida humana y altera las características propias de la atmósfera.

La atmósfera juega un papel esencial como escudo protector, ya que la mayoría de los rayos cósmicos del espacio exterior y protege a los organismos de su efectos. También absorbe la mayoría de la radiación electromagnética del sol, permitiendo la transmisión de cantidades significantes de radiación en las regiones de 300-2500 nm (radiación del ultravioleta cercano, del visible y del infrarrojo cercano) y de 0.01-40 nm. (ondas de radio) (Babor J. & Ibarz, 1994) .

Al absorber las radiaciones electromagnéticas, de longitudes de onda menores de 300 nm., la atmósfera filtra la radiación ultravioleta dañina, que sería por otra parte, perjudicial para los organismos vivos. Además, que reabsorbe mucha radiación infrarroja que es remitida al espacio, la atmosfera estabiliza la temperatura de la Tierra impidiendo las temperaturas extremas que ocurren en planetas y lunas carentes de una atmósfera (Manahan S., 2001).

### 3.2 Características físicas de la atmósfera

La ciencia atmosférica trata del movimiento de las masas de aire en la atmósfera, del balance de calor atmosférico, de la composición y reacciones químicas atmosféricas. Es importante tener una apreciación global de la atmósfera, su composición y sus características físicas (Martinez Ataz E. & Díaz de Mera Morales, 2004).

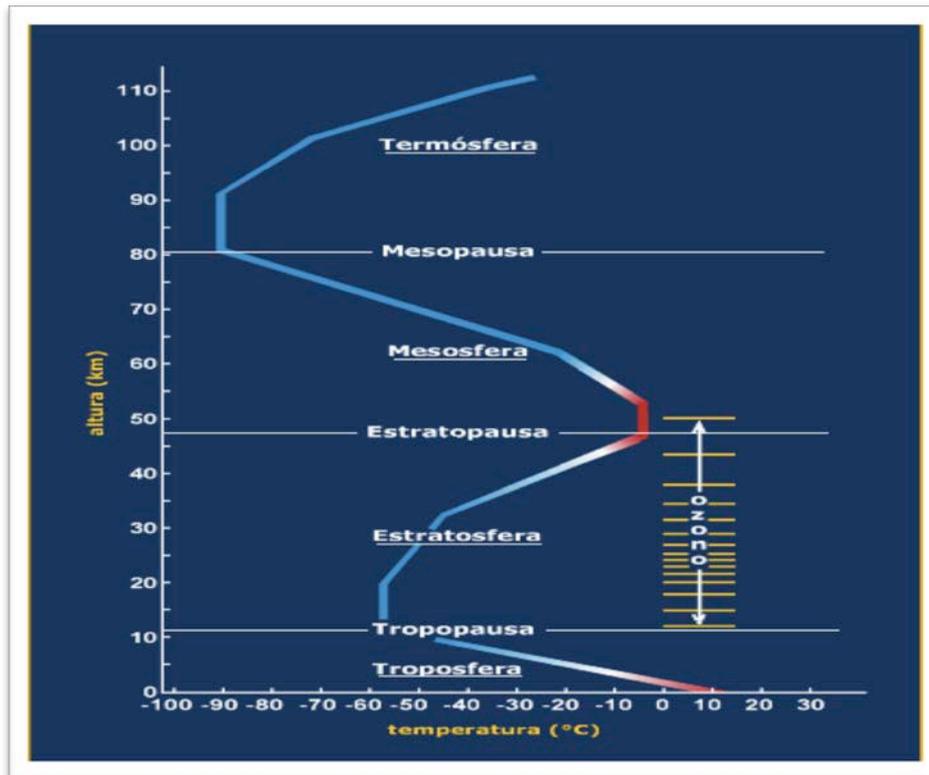


Figura 3.1 Estructura de la atmósfera (Lugtgen,T.), recuperada de <http://www.atmosfera.cl>

### 3.3 Variación de la presión y la densidad con la altitud

Más del 99% de la masa total de la atmósfera, se encuentra aproximadamente dentro de 30 km sobre la superficie de la tierra.

Semejante altitud, es pequeña comparada con el diámetro de la Tierra, por lo que no es exageración caracterizar a la atmósfera como una delgada capa protectora. Aunque la masa total de la atmósfera global es enorme, aproximadamente  $5.14 \times 10^{15}$  toneladas métricas, es solo aproximadamente una millonésima parte de la masa total de la Tierra (Manahan S., 2001).

El hecho de que la presión atmosférica disminuya, aproximadamente de forma exponencial con la altitud, determina en gran medida las características de la atmósfera.

La atmósfera terrestre, es la parte gaseosa de la Tierra, que constituye la capa más externa y menos densa del planeta. Está estructurada en capas gaseosas superpuestas, de las cuales, la más baja soporta el peso de las que tienen encima. Según conforme ascendemos por cada capa atmosférica, este peso por unidad de superficie, al que se denomina presión atmosférica, es cada vez menor.

### 3.4 Estratificación de la atmósfera

La atmósfera se estratifica de acuerdo con la relación temperatura densidad, como resultado de las interacciones de los procesos físicos y fotoquímicos en el aire (Manahan S., 2001).

#### Tropósfera

La capa más baja de la atmósfera se extiende desde el nivel de mar hasta una altitud de 10 a 16 kilómetros, la tropósfera es una composición general homogénea, de los gases principales distintos al agua y donde la temperatura decrece con la altitud (Martinez & Romieu, 1995).

La composición homogénea de la tropósfera, es el resultado de la mezcla constante, debida a las corrientes de convección de masas de aire, empujadas por la situación inestable con el aire más frío encima de el aire más cálido.

Es la capa más dinámica, siempre en movimiento, es donde se genera la mayoría de los fenómenos de contaminación atmosférica que pueden, entre otras cosas modificar el clima.

Es por eso que su característica física más importante, es que la temperatura que va descendiendo con la altura, a razón de 0.6 °C cada 100 metros (atmósfera real), hasta unos 12 kilómetros de altitud, donde se estabiliza, marcando el final de la troposfera, altura a la que se alcanza la tropopausa, y esto dependiendo del lugar del planeta donde nos encontremos.

La temperatura fría de la tropopausa es el límite superior de la troposfera y sirve como una barrera que hace que el vapor de agua se condense a hielo, de manera que no pueda alcanzar altitudes a las cuales se foto disociaría, a través de la intensa radiación ultravioleta de alta energía.

### Estratósfera

Es la capa atmosférica que está directamente encima de la tropósfera, la estratósfera llega hasta unos 50 kilómetros de altura y se caracteriza por una ausencia de corrientes verticales y escasa concentración de vapor de agua. Además la temperatura crece con la altitud hasta un máximo de aproximadamente  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El incremento de temperatura con la altitud en esta región produce poco mezclado vertical y es debido a que en esta zona hay presencia del ozono ( $\text{O}_3$ ), que puede alcanzar 10 ppm en volumen en la zona media de la estratósfera. Entre los 25 y 30 kilómetros de altitud, en la llamada *capa de ozono*, es donde se encuentra la mayor parte de ozono.

La función más importante de la capa de ozono es la de absorber la radiación ultravioleta procedente del espacio exterior, permitiendo así la existencia de la vida en la Tierra.

Y por ello el efecto del calentamiento es causado por la absorción de energía de la radiación ultravioleta debido al ozono.

### Mesósfera

A partir de unos 50 kilómetros el calentamiento atmosférico deja de ser efectivo y la temperatura disminuye de nuevo desde unos  $0^{\circ}\text{C}$  hasta los  $-80^{\circ}\text{C}$  a una altura de 80 kilómetros, definiendo la capa que se denomina mesósfera.

Esto se debe a la ausencia de niveles altos de especies absorbentes de radiación y a que esta inmediatamente después de la estratósfera lo cual también provoca una disminución de la temperatura adicional.

Las regiones más altas y superiores de la mesósfera definen una región llamada exosfera de la que los iones y las moléculas pueden escapar completamente.

## Termósfera

Por encima de la mesopausa la temperatura crece de nuevo con la altura, de forma que a los 500 kilómetros de altitud la temperatura alcanza 1500 °C. El aumento en este caso es debido a la absorción de la radiación solar más energética (*rayos X, radiación gamma y ultravioleta de vacío*) y a la baja densidad de la atmósfera a elevadas altitudes (Manahan S., 2001).

### 3.5 Importancia del ozono

El ozono es un alótropo del oxígeno lo cual nos dice que es una o mas formas diferentes de un elemento.

El ozono es una sustancia cuya molécula esta formada por tres átomos de oxígeno, la cuál se llega a formar al disociarse los átomos que componen al gas oxígeno (*Figura 3.2*).

Actualmente todavía no se a podido aseverar quien fue el descubridor de este alótropo ya que algunos apuntan a los químicos Charles Fabry y Henry Buisson, pero no fue hasta que el alemán Cristian Schönbein lo denomino ozono el cual propuso que fuera un compuesto químico distinto en 1840, lo cual lo nombro de la raíz griega *ozein* que significa tener olor el cual el percibía durante la tormentas eléctricas (Babor J. & Ibarz, 1994).

El ozono generalmente es un gas incoloro a condiciones de temperatura y presión al ambiente normal, pero cambia a concentraciones altas lo cual hace que se vuelva ligeramente azulado, además que puede provocar la muerte si se respira en grandes cantidades ya que ataca a las mucosas.

Su densidad es de 1.658 con respecto al del aire y hierve a -112 °C, dando un gas azul índigo muy inestable.

Es mucho mas soluble en el agua que en el oxígeno, y es absorbido por la esencia de trementina y otros disolventes orgánicos.

La molécula de ozono es del tipo angular con un ángulo de 117°, con una estructura en resonancia entre las dos configuraciones electrónicas posibles.

El ozono es diamagnético, lo que indica la ausencia de electrones desapareados.

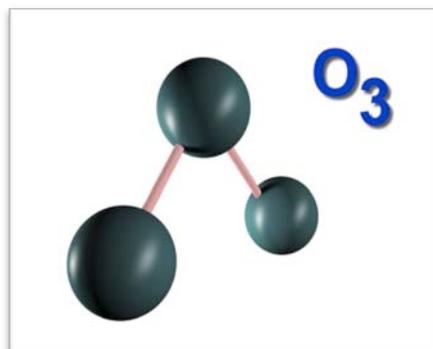


Figura 3. 2 Molécula de Ozono (F.Max.2015) recuperada de <http://www.fotolia.com.mx>

### 3.6 Propiedades físicas del ozono

En la siguiente tabla se presentan las propiedades físicas del ozono

Propiedades físicas del Ozono	
<b>FÓRMULA MOLECULAR</b>	O <sub>3</sub>
<b>PUNTO DE EBULLICIÓN</b>	112°C
<b>TEMPERATURA DE CONGELACIÓN</b>	251°C
<b>CALOR DE FORMACIÓN</b>	34,41 Kcal/mol
<b>ESTADO FÍSICO</b>	Gas azul pálido, irritante picante
<b>DENSIDAD (0°C,760mm)</b>	2,144 g/L
<b>SOLUBILIDAD EN EL AGUA 12°C y 1 atm</b>	20 cm <sup>3</sup> /L agua

Tabla 3.1 Propiedades físicas del Ozono (Baird C., 2001)

### 3.7 Propiedades químicas del ozono

El ozono es estable a elevadas temperaturas. Puede obtenerse mediante reacción reversible a partir del oxígeno a 1500 °C. Por el contrario en frío es un gas relativamente inestable y tiende a descomponerse para formar oxígeno según la reacción:



Con un  $\Delta H = -24.71$  Kilo calorías (Manahan S., 2001).

Esta descomposición es un tanto mas fácil de ser llevada a cabo cuanto es mas concentrado el ozono, también lo descomponen algunos productos solidos (*carbón, dióxido de manganeso, etc.*).

En frío oxida al yodo y a casi todos los metales, especialmente al mercurio y a la plata. Desplaza al cloro, bromo y al yodo en sus combinaciones con el hidrogeno y los metales (Baird C., 2001).

Otra característica del ozono es que forma ozónidos con los compuestos orgánicos no saturados, los cuales generalmente son compuestos inestables y explosivos.

Un ejemplo de esto es la alta reactividad del enlace C=C con el ozono, este ataca materiales como lo son gomas y hules, así como polímeros orgánicos haciéndolos mas frágiles y quebradizos.

El ozono se forma en la atmósfera a partir de oxígeno molecular y de la energía suministrada por la absorción suministrada por la radiación ultravioleta. La única reacción química significativa que produce el ozono en la atmósfera es la que transcurre entre el oxígeno atómico y el molecular (*Ecuación 1*).

El ozono se produce a través de una reacción fotoquímica:



Seguida por una reacción de tres cuerpos



Esta reacción es exotérmica y no requiere la absorción de un fotón, y donde M es un cuerpo tal como N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>, que eliminan la energía de la reacción, y estabiliza la molécula de ozono (Esteve Cano V., 1999).

La concentración de ozono y la distribución de este, en la atmósfera, es un balance entre procesos de producción y eliminación.

Ahora bien la destrucción del ozono esta regulada por gases tales como los óxidos de nitrógeno, y el ozono formado puede destruirse fotoquímicamente debido a que absorbe en la región media del

espectro ultravioleta produciendo una inversión de la reacción anterior (Ecuación 2).

### 3.8 Ozono en la estratósfera

El ozono se concentra entre los primeros 12 y 40 kilómetros de altura. En esta situación forma una capa que sirve como un filtro protector evitando que la radiación ultravioleta alcance la superficie terrestre con una intensidad que pueda resultar nociva para los organismos que habitamos este planeta.

Este efecto protector se produce debido a la relación entre el espectro de absorción de ozono y la protección de la biosfera de la intensa radiación solar ultravioleta.

### 3.9 Ozono en la tropósfera

De manera irónica la perspectiva de como se ve el ozono en la estratosfera, donde es un constituyente esencial, en la tropósfera es un contaminante tóxico para los seres humanos, plantas y animales, dañando materiales tales como el caucho o hule entre otros.

En la segunda mitad del siglo XIX el ozono troposférico fue uno de los principales temas de estudio ya que se creía que evitaba la propagación de las epidemias debido a que este tiene un papel desinfectante. Ahora bien el origen clásico del ozono troposférico era el ozono transportado desde la estratósfera y que era destruido en la superficie (Brasseur G., Orlando J., & Tyndall G., 1999).

Actualmente el ozono es entre los oxidantes fotoquímicos presentes en el aire, el de mayor importancia. A pesar de que el ozono troposférico es un gas traza es de suma importancia puesto que es el iniciador de las cadenas de oxidación en la troposfera, ya que indirectamente produce  $OH$  y  $HO_2$  que son especies oxidantes.

El ozono es un factor importante ya que actúa como regulador de la capacidad oxidativa en la atmósfera. Sin el ozono, gases como los hidrocarburos,  $CO$ , compuestos de azufre y nitrógeno se acumularían considerablemente en la atmósfera.

El término oxidante fotoquímico ha definido a aquellos contaminantes atmosféricos tales como el ozono que son productos de reacciones fotoquímicas y capaces de oxidar al ion yoduro en solución neutra.

Las concentraciones elevadas de ozono en la superficie hacen que el ozono troposférico sea considerado un contaminante debido a que tiene efectos negativos en la salud humana y en las plantas.

La concentración natural del ozono sobre la superficie es entre 10 y 50 ppb, pero en áreas urbanas y áreas rurales de países industrializados es mayor que en donde se registra actividad humana mayor. El ozono troposférico también actúa como gas de efecto invernadero como consecuencia de la fuerte banda de absorción 9.6  $\mu\text{m}$  particularmente en la alta troposfera donde la temperatura es baja.

La concentración del ozono troposférico en el aire ambiente es resultado de una diversidad de procesos atmosféricos que incluyen su producción fotoquímica a partir de otros contaminantes primarios, su transporte a otras regiones por fotólisis o reacción química o deposición sobre superficies reactivas biológicas (Brasseur G., Orlando J., & Tyndall G., 1999).

### 3.10 Producción fotoquímica del ozono

En este fenómeno se emiten y se acumulan los precursores generando una serie de reacciones para la formación de ozono el cual se denomina *smog fotoquímico*.

La principal característica del smog fotoquímico es la alta concentración de oxidantes "ozono" y compuestos peróxidos producidos por las reacciones fotoquímicas (Baird C., 2001).

Estos procesos son fotoquímicos son el principal generador de ozono troposférico. En ellos intervienen los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos por los automóviles, las industrias, hidrocarburos emitidos por la vegetación en áreas rurales, en el cual el proceso de formación de este smog fotoquímico se involucran centenares de reacciones diferentes, que a su vez implican docenas de compuestos químicos actuando simultáneamente (Baird C., 2001).

El óxido nítrico y los hidrocarburos son contaminantes comunes de las actividades humanas y son emitidos en grandes cantidades por los vehículos automotores.

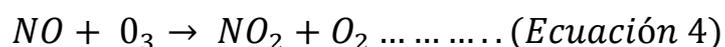
En sitios urbanizados y con condiciones climatológicas estables, estos contaminantes acumulan en la capa límite durante la mayor concentración de radiación solar ultravioleta que es muy intensa, y se producen las reacciones fotoquímicas, donde estas a su vez producen ozono (Manahan S., 2001).

Los precursores del ozono ( $NO_x$  e hidrocarburos), comienzan a acumularse durante la mañana, en hora pico, y se alcanza el máximo de las concentraciones hasta las primeras horas de la tarde.

Por cuestiones de orografía ciudades como Los Ángeles, Denver, Ciudad de México entre otras, con densidades de población elevadas soleadas y cálidas, se ajustan perfectamente a las condiciones, para que se lleven a cabo episodios frecuentes de smog fotoquímico (Krochmal D. & Kalina, 1997).

Si bien debido a el transporte de estos contaminantes primarios y secundarios mediante la incorporación de estos a las corrientes de aire, en muchas áreas donde se generan menos emisiones de precursores de ozono están sujetos a niveles de ozono regulares a nivel de suelo.

En algunas áreas rurales y ciudades pequeñas experimentan niveles de ozono troposférico mas altos que a las correspondientes áreas urbanas vecinas mayores, debido a que en estas ciudades mas grandes el ozono transportado a otras partes es eliminado por la reacción de óxido nítrico emitido por las fuentes ya antes mencionadas dando la siguiente reacción:



En dichos casos el control del ozono pasa de ser un problema local a un problema regional (Baird C., 2001).

### 3.11 Mecanismos de formación del ozono troposférico

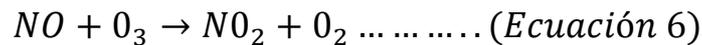
En la estratosfera la producción de ozono se lleva a cabo con la foto disociación de una molécula de oxígeno para dar oxígeno atómico que este a su vez pasa a combinarse con otra molécula de oxígeno molecular para dar ozono (Ecuaciones 2 y 3).

La última reacción es exotérmica por lo cual requiere de otro elemento como un  $N_2$  o un  $O_2$  el cual tiene como función eliminar la energía de esta reacción y estabiliza la molécula de ozono.

En la tropósfera en esta zona donde se presentan radiaciones mayores  $280\text{ nm}$ , la única producción de significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis de  $NO_2$ , y su foto disociación por la radiación ultravioleta cercano es un proceso que sigue la siguiente reacción y que es clave:



El oxígeno resultante reacciona con el molecular formando ozono según la reacción (Ecuación 3), en ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del  $NO$  con el  $O_3$  completa el ciclo regenerando la molécula  $NO_2$  como se muestra en la reacción:



Estas reacciones ocurren rápidamente estableciendo una concentración de  $O_3$  dada por la relación de un estado foto estacionario:

$$[O_3] = k \frac{NO_2}{NO} \dots \dots \dots (\text{Ecuación 7})$$

Y esto nos dice que la concentración de ozono dependerá de la relación, dióxido de nitrógeno el oxido de nitrógeno y el valor de  $k$  que esta a su vez dependerá de la intensidad de la radiación solar.

En ausencia de otros agentes oxidantes el ozono oxidara a el  $NO$  para generar al  $NO_2$  sin resultar ganancia neta de ozono. Solo habrá una acumulación de ozono si existe un paso alternativo que evite el consumo a través de la reacción (Ecuación 6). Y esto es por diversas reacciones químicas que tienen lugar por la presencia de contaminante atmosféricos y son provocadas o inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de ozono y otros contaminantes secundarios.

Hay tres mecanismos básicos de reacción fotoquímicos en los que interviene los  $NO_x$  para producir ozono en la troposfera, basados en la oxidación de los hidrocarburos no metálicos NMHC, llamados comúnmente COVs, el monóxido de carbono, y el metano  $CH_4$  (Brasseur G., Orlando J., & Tyndall G., 1999).

### 3.12 Caracterización de los principales precursores

Entre estos precursores para la generación de ozono troposférico se encuentran los óxidos de nitrógeno  $NO_x$  y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos por la industria, el tráfico vehicular, calefacciones así como las actividades humanas y naturales. El monóxido de carbono (CO) y el metano ( $CH_4$ ) son precursores minoritarios debido a que intervienen en la formación de ozono en la troposfera libre. El ozono troposférico no solo se produce en zonas urbanas, si no que también se genera en zonas rurales por el uso de fertilizantes o la quema de biomasa.

Las causas naturales de generación de ozono troposférica se deben a la producción de  $NO_x$  por los rayos en las tormentas, la producción de metano esto a la descomposición de la materia orgánica, a la emisión de hidrocarburos como los isoprenos y los terpeno por la vegetación y CO por la quema de biomasa.

La formación de  $O_3$  a partir de que depende de la intensidad de la luz solar el mezclado atmosférico, la concentración de los precursores en el aire ambiente, la relación entre sus concentraciones y la reactividad de los precursores orgánicos (COVs).

Las descargas de precursores el ozono troposférico a la atmósfera actualmente están en aumento y esto al ser esperado, también influye en la concentración de ozono troposférico, esto debido a el aumento de los  $NO_x$  emitidos directamente a la atmósfera (Warneck P., 1998).

### 3.13 Transporte de ozono troposférico

Los contaminantes atmosféricos son transportados a distancias considerables debido a los vientos, y afectando la calidad de aire de otros sitios adyacentes con contaminantes en el aire.

Estos efectos se pueden extender cientos de kilómetros, ya que los contaminantes se ven sometidos a un transporte con una vida media

de medio día hasta una semana y quedando retenidos en las capas mas bajas de la troposfera entre 1 y 2 kilómetros de altitud.

El transporte de ozono y de los precursores se produce en las zonas con elevada contaminación de  $NO_x$  es el principal responsable del aumento de ozono troposférico, ya que entre la generación y su eliminación, el ozono puede transportarse horizontal y verticalmente, la secuencia entre la fuente y el transporte y su disposición define el ciclo de vida físico del ozono.

No obstante, pueden ocurrir cambios químicos en un tiempo igual o menor a este ciclo de vida físico. Por lo que el ciclo de vida químico es el que determina el tiempo que el ozono estará en la atmósfera tras su generación.

Se estima que el ozono troposférico tiene una vida media que va desde unos cinco días en una época de verano, y algunas semanas durante el invierno (Brasseur G., Orlando J., & Tyndall G., 1999).

### 3.14 Percepción de la contaminación

Aparentemente la percepción colectiva del estado de la calidad del aire en la *Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM)* y estados vecinos, no corresponde a la gravedad de los efectos negativos que la contaminación atmosférica ha ido provocando sobre la salud de la población (Proaire , 2011).

Las personas generalmente no identifican a la contaminación como algo cercano sino como un fenómeno ajeno, que afecta a los otros pero no necesariamente a sí mismas o a otras personas de su entorno.

Esto probablemente se debe a que las tendencias de los contaminantes denominados "criterio", contaminantes perjudiciales para la salud y bienestar humano ( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $Pb$ ,  $CO$  y  $O_3$ ), se han mantenido a la baja en los últimos lustros (WHO, 2001) y a que se tiene una historia de pocos episodios de contingencias ambientales, lo cual ha contribuido a generar un estado de cierta tranquilidad entre la población que no ayuda a posicionar, en su verdadera dimensión, el tema de los efectos de la contaminación del aire como un problema serio de salud pública.

### 3.15 Límites máximos permisibles de O<sub>3</sub>

La Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993 establece un límite de 0.11 ppm promedio de una hora y 0.08 ppm en un promedio de 8 horas (Proaire , 2011). El ozono es un contaminante secundario producto de la reacción fotoquímica entre los compuestos orgánicos volátiles y los óxidos de nitrógeno emitidos principalmente por los vehículos.

Su concentración y distribución en la ZMVM refleja la influencia directa de las condiciones fisiográficas, de los patrones meteorológicos del Valle de México, del impacto de las emisiones generadas durante la actividad diaria de los habitantes y la capacidad oxidativa de la atmósfera. Desde que se inició el monitoreo sistemático de la contaminación del aire en 1986 no se ha registrado un solo año que cumpla con los límites definidos por la NOM. Durante los primeros años de la década de los 90, los niveles de ozono alcanzaron los máximos históricos en la ZMVM, registrando concentraciones de hasta cuatro veces el valor de la norma de 0.11 ppm (Proaire , 2011).

En 2008 todas las estaciones de monitoreo superaron el valor de la NOM de ozono, tanto para el indicador de 1 hora como para el indicador de 8 horas. Entre enero y diciembre de 2008 se registraron 185 días con una concentración mayor a 0.11 ppm; las 62 estaciones localizadas en el poniente y suroeste registraron las concentraciones más altas y el mayor número de registros que excedieron la NOM. El indicador para 8 horas que corresponde a un valor de 0.08 ppm para el quinto máximo, se rebasó en todas las estaciones de monitoreo que reportan este contaminante.

En 2009 las concentraciones de ozono rebasaron en el 49% de los días el valor límite horario establecido por la NOM (Proaire , 2011).

### 3.16 Modelos de calidad del aire

Los modelos de calidad del aire nos permiten simular diferentes escenarios en donde se pueden modificar el uso de diferentes variables como lo pueden ser las emisiones para cada lugar, generando escenarios de distribución espacial y temporal de la calidad del aire (Carmichale G., Ferm , Thongboonchoo, Woo, & Chan, 2003)

La exactitud y efectividad en el uso de los modelos dependerá de los datos que se alimenta el modelo, por lo que es muy importante validar el proceso y desempeño de los modelos mediante la comparación de los resultado de campo obtenidos, con algún otro parámetro de medición (Martinez Ataz E. & Díaz de Mera Morales, 2004).

### 3.17 Monitoreo continuo

Se utiliza como una herramienta para poder evaluar la calidad de aire para el cumplimiento de las normas de calidad establecidas determinando las tendencias y zonas de acumulación de los contaminantes.

Este consiste en el uso de consolas cuyo interior esta conformado por cámaras de reacción sensibles a un contaminante específico acopiado a un sistema óptico y electrónico; haciendo este tipo de equipos de un valor monetario muy elevado, dando lugar al uso de equipos de bajo costo y manejo más sencillo a un cuando estos no nos permiten saber las concentraciones de los contaminante en tiempo real pero que si nos dan la información total de la acumulada en un tiempo seleccionado y en varios sitios de muestreo a estudiar (Barrera Huertas H., 2010).

La región de concentración máxima de ozono se encuentra dentro del intervalo de 25-30 kilómetros de altura en la estratósfera, donde puede alcanzar la concentración de 10 ppm. La concentración absoluta de ozono en la atmósfera alcanza un valor máximo de  $10^{13}$  moléculas  $\text{cm}^3$  a una altitud de 20-25 kilómetros donde la presión de la atmósfera es menos de una décima parte de la presión atmosférica es menos de una décima parte de la presión atmosférica a nivel del mar (Manahan S., 2001)

### 3.18 Monitoreo pasivo

El monitoreo pasivo es un método económico para poder obtener datos de la calidad del aire en sitios donde no es viable tener un monitoreo continuo que esta basado en el principio de difusión de contaminantes del aire hacia un medio de absorción donde la fuerza principal es el gradiente de concentración entre el aire circulante y la superficie de absorción, donde la concentración inicial del contaminante es cero.

Este tipo de monitoreo como sistema no requiere el uso de energía lo cual la convierte en una excelente herramienta para poderse llevar a cabo muestreos en regiones apartadas y locales, por su tamaño que no requiere grandes espacios para ser y ser colocados y de inmediato inicie su operación (Juana María D., 2004).

Debido a estas características el muestreo puede ser simultaneo en un numero de puntos mayor al de uno continuo, permitiendo así obtener la distribución espacial del contaminante en el aire.

El monitoreo pasivo representa una técnica alternativa para la medición de la distribución espacial de contaminantes que permite la validación del desempeño de los modelos de calidad del aire, sirve también para poder definir los sitios potenciales donde colocar un monitor atmosférico, así como identificar las zonas de mayor concentración de contaminantes atmosféricos (Barrera Huertas H., 2010)

En estudios de la calidad del aire los captadores pasivos son utilizados en conjunto con los muestreadores continuos o monitores automáticos.

En este tipo de combinaciones el muestreador pasivo arroja datos de calidad del aire de resolución geográfica mientras que los otros instrumentos arrojan información relacionada con el tiempo y variaciones de la concentración y sus picos (Martinez & Romieu, 1995)

### 3.19 Muestreadores pasivos

Una técnica alternativa al uso de medidores continuos son los captadores o permeadores pasivos que se han empleado para medir contaminantes como lo son el  $SO_2$  y el  $NO_2$  entre otros (Krochmal D. & Kalina , 1997)

Estos dispositivos de toma de muestra, generalmente tiene forma de tubo o disco, recogen un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado.

Después de su exposición durante un apropiado periodo de muestreo, que varia desde un par de horas hasta meses de exposición la muestra regresa al laboratorio donde se realiza la desorción del

contaminante y después se analiza cuantitativamente (Juana María D., 2004).

Un difusor pasivo es un dispositivo capaz de captar muestras de un contaminante de un gas o un vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por el proceso físico de la difusión, a través de una capa de aire que permanece estático o de permeación a través de una membrana sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador (Krochmal D. & Kalina , 1997).

Existen varias técnicas de monitoreo pasivos disponibles para los principales contaminantes urbanos en las que se incluyen las de  $NO_2$ ,  $SO_2$ , VOCs y  $O_3$ .

### 3.20 Fundamentos de los captadores pasivos

Los captadores pasivos para la captación de gases se rigen por la ley de *Fick* que relaciona el flujo de un gas que difunde desde una región de alta concentración, con el tiempo de exposición así como el área del captador que está expuesto a el contaminante.

En el difusor pasivo existe un volumen de aire donde se produce un gradiente de concentraciones desde la parte externa del volumen en contacto con el ambiente exterior y con una concentración ambiental, hasta la parte interna donde se encuentra el agente absorbente, y que tiene una concentración nula de dicho contaminante a determinar.

Este gradiente de concentraciones producido es la fuerza que mueve al contaminante por difusión a través del captador hasta llegar al absorbente (Krochmal D. & Kalina , 1997).

La ley de *Fick* se basa en que todas las moléculas de gas se difunden en todas direcciones con igual número de probabilidad para cada una de ellas.

La suma de todos los movimientos resulta un transporte neto en la dirección de la concentración decreciente puesto que el número de moléculas que se mueve desde un punto en una determinada dirección es directamente proporcional a la concentración en dicho punto.

La primera ley de Fick se expresa de la siguiente manera:

$$F = D \frac{X}{L} \dots \dots \dots (Ecuación 8)$$

Donde :

F= Flujo del contaminante X, en moles por centímetro cuadrado y minutos (mol/cm<sup>2</sup> min)

D= Coeficiente de difusión del gas, en centímetros cuadrados por minuto (cm<sup>2</sup> / min)

X= Concentración ambiental del contaminante X, en moles por centímetro cubico (mol/ cm<sup>3</sup>).

L= Longitud de la zona de difusión, en centímetros (cm)

La cantidad de gas Q en moles, que difunde a través de un captador pasivo con un área a (cm<sup>2</sup>) y una longitud L(cm) por unidad de tiempo es:

$$Q = F * a * t \dots \dots \dots (Ecuación 9)$$

Sustituyendo el valor de F de la expresión (Ecuación 9)

$$Q = D \frac{X}{L} * a * t \dots \dots \dots (Ecuación 10)$$

Teniendo en cuenta que en coeficiente de captación S (cm<sup>3</sup> / min) es:

$$S = \frac{D * a}{L} \dots \dots \dots (Ecuación 11)$$

Sustituyendo la ecuación (10) se obtiene:

$$Q = S * (X) * t \dots \dots \dots (Ecuación 12)$$

y despejando (X) :

$$(X) = \frac{Q}{S * t} \dots \dots \dots (Ecuación 13)$$

si se conoce el coeficiente de captación  $S$  del captador pasivo, la cantidad de gas en moles que ha difundido a través del captador ( $Q$ ) y el tiempo que a estado expuesto ( $t$ ) se conocerá la concentración ambiental promedio del contaminante ( $X$ ) en el aire durante el periodo muestreado (Galan Madruga & Fernandez Patier, 2001)

### 3.21 Principales factores a considerar de un captador pasivo

El buen funcionamiento de un captador pasivo depende de la selección y el uso del absorbente adecuado, ya que este debe de ser eficiente en la absorción del contaminante que se quiere medir (Juana María D., 2004).

Ya que con esto estamos asegurando que la presión de vapor residual del contaminante muestreado en la superficie del absorbente será muy pequeña con relación a la concentración del contaminante en el ambiente y la velocidad de captación será próxima a la del estado estacionario.

En el caso en el que se utilice un absorbente débil la presión de vapor del contaminante muestreado no será nula, por lo que la diferencia de concentraciones entre el ambiente y el captador, que es la fuerza impulsora del proceso de difusión, será menor y el flujo de contaminante decrecerá con el tiempo de muestreo.

Otra manifestación de una mala elección del absorbente es la retro difusión o difusión inversa, ya que esto puede suceder cuando después de un tiempo de muestreo la concentración del contaminante es mayor en la superficie del absorbente que la concentración en el ambiente externo, por lo que la fuerza impulsora de la difusión va en dirección contraria (Brown R., 2000).

#### Geometría del captador

La geometría del captador es clave ya que afecta a el coeficiente de captación efectivo  $S$  (Ecuación 11).

La sección transversal del captador " $a$ ", y la longitud de difusión en el interior del captador " $L$ ", determinan principalmente el coeficiente de captación " $S$ " o la velocidad de captación para un determinado contaminante. Por lo que el coeficiente de captación es por tanto un valor fijo para un gas o un vapor concreto y que este puede ser afectado con cambios en el tamaño y forma de los captadores.

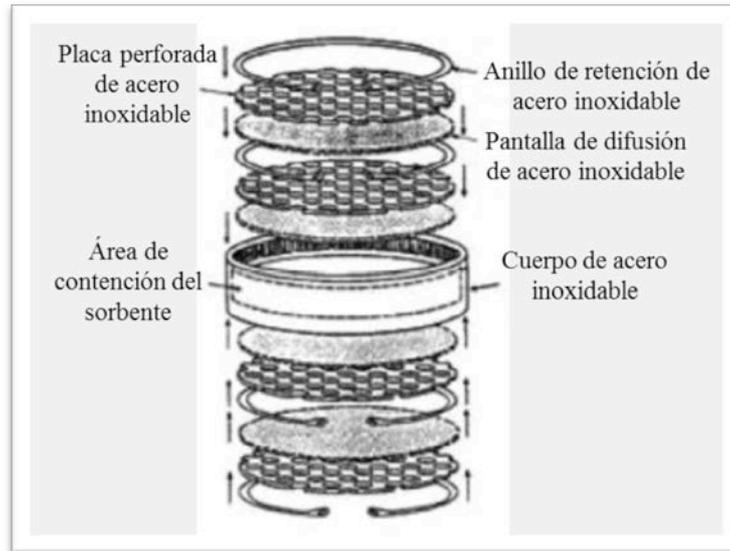


Figura 3.3 Dispositivo pasivo diseñado en forma de tipo cartucho (Krupa and Legge 2000) recuperada de química medio ambiental [www.saber.ula.ve](http://www.saber.ula.ve)

### 3.22 Factores que afectan en la determinación de concentraciones de ozono

Los factores ambientales pueden afectar a los captadores pasivos, podemos destacar la velocidad del aire, variaciones bruscas de concentraciones de contaminantes, la temperatura y la humedad relativa.

El más importante de todos ellos es la temperatura y la presión los cuales afectan directamente al coeficiente de difusión "D" y pueden afectar a la capacidad de absorción del adsorbente (Brown R., 2000).

#### Temperatura y presión

En el caso de difusores pasivos ideales, la dependencia del flujo de contaminante muestreado, con respecto a la temperatura y a la presión, esta marcada por el coeficiente de difusión del analito.

$$D = (t^{n+1}, p^{-1}) \dots \dots \dots (\text{Ecuación 14})$$

Debe tenerse en cuenta que los valores extremos pueden producir ligeras variaciones en los resultados de los muestreos ( $T > 30^{\circ}\text{C}$ ). En condiciones comunes, la tasa de muestreo regularmente incrementa 0.3% por cada  $1^{\circ}\text{C}$  de diferencia de temperatura.

## Humedad

La humedad puede afectar la capacidad de absorción de absorbentes hidrofílicos.

Cuando la humedad ambiental sea alta (HR >80%) y se realice una toma de muestra de compuestos no polares (compuestos orgánicos) con un dispositivo se debe considerar el tiempo de muestreo para evitar la disminución de la capacidad límite (Plaisance H., Piechocki Minguy, García Fouque, & Gallo, 2004).

La humedad normalmente reduce el tiempo de exposición a una concentración determinada previo a la saturación del absorbente cambiando su comportamiento y haciéndolo no lineal. También cabe resaltar que algunos absorbentes solo son efectivos en condiciones húmedas haciendo que en condiciones de sequedad excesiva no se produzca el proceso de absorción.

## Velocidad del viento

El movimiento del viento y orientación de la muestra pueden afectar al funcionamiento de los captadores pasivos debido a la influencia sobre la longitud de paso difusiva la formación de remolinos en el extremo abierto de captador induce a esta reducción en la longitud efectiva de difusión.

Otra de las condiciones a cumplir en la toma de muestra es que la masa de aire a los alrededores del captador no estén en reposo absoluto, con una velocidad frontal del viento a 7 cm/s es suficiente para evitar cualquier desviación.

### 3.23 Importancia del desarrollo de mapas de distribución espacial de concentraciones de contaminantes

La Geo-estadística es un subconjunto de las estadísticas especializadas en el análisis y la interpretación de los datos geográficos referenciados. En otras palabras, la geo-estadística comprende las técnicas estadísticas que se ajustan a los datos espaciales. En el contexto más pragmático, la geo-estadística es una herramienta de análisis estadístico para análisis de los datos de campo en la muestra (Burrough, 1995).

Uno de los usos principales de la geo-estadística se utiliza para predecir valores de una variable de muestra a lo largo de la totalidad del área de interés. Una distinción importante entre la cartografía y geo-estadística convencionales de las variables ambientales, es que la predicción geo-estadística se basa en la aplicación de métodos cuantitativos, técnicas estadísticas (Isaaks, 1989).

A diferencia de los enfoques tradicionales de la cartografía, que se basan en el uso del conocimiento empírico, en el caso de los mapas geo-estadísticos que se basan completamente en las medidas reales y algoritmos semi-automatizados.

En resumen, la cartografía geo-estadística se puede definir como la producción analítica de mapas a través de las observaciones de campo, información auxiliar y un programa de computadora que calcula los valores en los lugares de interés (un área de estudio) (Isaaks, 1989) .

Por lo general consta de los siguientes cinco pasos:

- El diseño del muestreo y procesamiento de datos.
- Recopilar datos de campo y hacer un análisis de laboratorio.
- Analizan los puntos de datos y estimar el modelo.
- Implementar el modelo y evaluar su desempeño.
- Producir y distribuir los resultados geo-informativos.

De acuerdo con la investigación bibliográfica de, los mejores campos de aplicación de la geo-estadística (el mayor número de artículos de investigación) son:

- Ciencias de la Tierra
- Recursos hídricos
- Ciencias ambientales
- Agricultura y ciencias del suelo
- Matemáticas y estadísticas
- Ingeniería petrolera
- Ingeniería Civil

# CAPÍTULO 4

## METODOLOGÍA

La tecnología de captadores pasivos de ozono troposférico se ha venido desarrollando durante las últimas 2 décadas. Entre ellos los captadores Ogawa®, basados en la oxidación del nitrito a nitrato por ozono.

### 4.1 Método de medición Ogawa

El captador pasivo Ogawa está basado en la impregnación de los filtros captadores con una solución de iones nitrito que al reaccionar con ozono se oxida de ion nitrito a nitrato, siendo estos determinados posteriormente por cromatografía iónica, asociando la concentración que resulta con la concentración del ozono que reacciona dentro del filtro. (Ogawa, 2001).

La determinación por medio de la cromatografía es totalmente selectiva y sin interferencias.

El captador pasivo está basado en el principio de difusión de aire. Los contaminantes como  $O_3$  se difunden hacia el interior del sistema donde puede ocurrir el fenómeno de adsorción o de absorción sobre el nitrito de sodio que se utiliza para impregnar el filtro.

El captador pasivo Ogawa® consta de un cuerpo polimérico cilíndrico (de 2 cm de diámetro x 3 cm de longitud), con dos cavidades en los extremos en donde se colocan los filtros impregnados sujetos entre dos rejillas y una tapa difusora final; sujetado con un broche dentado de 4x3 cm (*Figura 4.1*).

Tiene dos cavidades en los extremos del cilindro, en cada uno de ellos hay dos mallas de acero inoxidable y un filtro impregnado con solución de nitrito. Las tapas de difusión cubren y fijan los filtros y las mallas.



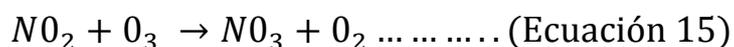
*Imagen 4.1* Captador pasivo (Flores, 2015) Centro de Ciencias de la Atmósfera

El captador pasivo Ogawa® tiene un uso frecuente en campañas de medición en ciudades como Toronto 1995, Cd. México en 1995 y en California en 1997 (Cortéz Lugo M., et. Al. , 2000)

Los filtros usados para medir ozono mediante este método son impregnados por una solución de nitrito de sodio, carbonato de potasio y glicerol.

Los filtros impregnados una vez realizado cada muestreo son sometidos a un proceso de extracción por ultrasonido con el objeto de proceder para su posterior estudio por cromatografía iónica.

La concentración de nitrato obtenida se relaciona con los niveles de emisión de ozono troposférico mediante la siguiente reacción (Juana María D., 2004):



Las características de los muestreadores pasivos así como el trabajo para la preparación de filtros y análisis que se desarrollo en el departamento de Fisicoquímica Atmosférica ubicado dentro de el Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad Universitaria UNAM.

## 4.2 Preparación de captadores pasivos

Para la preparación de los equipos de monitoreo y análisis cromatográfico aparece a continuación:

### Equipos

- Muestreadores pasivos tipo Ogawa®
- Cámara de acrílico totalmente sellada al ambiente para la preparación de filtros la cual fue desarrollada en el taller del Centro de Ciencias de la Atmosfera
- Cámara generadora de aire cero TELEDYNE INSTRUMENT ZERO AIR MODULE-701
- Sonicador, marca Fisher Scientific, modelo FS30H, con una potencia de salida de 100 W, 2 KHZ  $\pm$  6%.
- Cromatografo de iones marca UFLC SHIMADZU modelo CDD-10AVP
- Bomba marca COLE PARMER Modelo No. 7059-40

### Materiales

- Filtros de celulosa de 150 mm de diámetro marca Whatman 541 lote 1541-150
- Película autosellante, marca Parafilm
- Bolsas herméticas marca Ziploc
- Frascos de polietileno de 8ml con tapón roscado marca NALGEN
- Papel filtro marca Whatman 541 lote 1541-150
- Acrodiscos con filtro de PES (polietersulfona) Premium de 25 mm de diámetro con poro de 25  $\mu$ m marca Pall
- Columna cromatografica marca Shodex de IC SI-90 4E
- Micropipeta automática marca Brand lote 11F16978, certificado ISO 9001-14001 intervalo ajustable de 20-200 $\mu$ l
- Micropipeta automática marca Brand lote 10F98614, certificado ISO 9001-14001 intervalo ajustable de 100-1000 $\mu$ l
- Micropinzas de punta plana y lisa
- Etiquetas

## Reactivos

Los reactivos empleados para la realización del muestreo aparecen en la tabla 4.1

Reactivos	marca	Pureza	lote
Acido cítrico	J.T.BAKER	99.7%	J11462
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SIGMA	99.0	86H0506
NaNO <sub>2</sub>	FERMONT	99.4	640202
NaHCO <sub>3</sub>	Mallinckrodt	99.9	7412ktak
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	J.T. BAKER	100.1	H15144
Glicerol	SIGMA	99.5	08085CH
Solución de nitrito 100µg/ml	High-purity standards	99.9%	0722206
Solución estándar de nitrato 100 µg/ml	High-purity standards	99.9%	0815504
Agua desionizada	millipore	99.9%	FOHA35505

*Tabla 4.1* Reactivos empleados

## Lavado de componentes

Todos los componentes del muestreador (anillos, mallas, tapas de teflón y extremos difusores) se lavan con una solución de Extran al 10% y posteriormente son sonicados por 20 minutos de ahí son llevados a la cámara de aire cero donde permanecen hasta su completo secado libres de contaminantes.

## Preparación de captadores pasivos en una atmósfera libre de contaminantes (cámara de aire cero)

En una atmósfera libre de contaminantes dentro de la cámara de aire cero, el lavado de filtros previo al recubrimiento de la solución de impregnación se inicia con la inmersión de los filtros de celulosa por 30 minutos en una solución de ácido cítrico en agua desionizada al

5%, después de transcurrido el tiempo es conveniente que los filtros se laven varias veces con agua desionizada calidad Milli Q y de ahí permanecen hasta su completo secado (Vardoulakis, et. Al. 2009).



Imagen 4.2 Cámara de preparación de filtros (Flores, 2012) Físicoquímica atmosférica Centro de Ciencias de la Atmósfera.



Imagen 4.3 Generador aire cero (Flores, 2012) Físicoquímica atmosférica Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Recubrimiento de los filtros lavados

De igual forma como todos los elementos del muestreador pasivo están en un ambiente libre de contaminantes los filtros son

impregnados con 50  $\mu\text{l}$  de una solución de  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en agua desionizada.



*Imagen 4.4 Impregnado de filtros (Flores, 2012), Físicoquímica Atmosférica, Centro de Ciencias de la Atmósfera.*

#### Armado del Captador Pasivo tipo Ogawa

Después de que se ha impregnado los filtros el siguiente paso es el armado del muestreador tipo Ogawa®, que debe de ser estructurado en el siguiente orden:

1. Cuerpo cilíndrico del captador
2. Disco sólido
3. Anillo de retención
4. Malla de acero inoxidable
5. Filtro colector
6. Malla de acero inoxidable
7. Tapa difusora



Imagen 4.5 Partes que conforman el captador pasivo (Maria,2004).

Al termino del armado el muestreador es sellado herméticamente con película autosellante *Parafilm*, guardados en frascos *Nalgen* y estos a su vez en bolsas herméticas. Todo este procedimiento se lleva acabo dentro de la cámara de aire cero y ninguno de estos procedimientos es realizado fuera de ella.

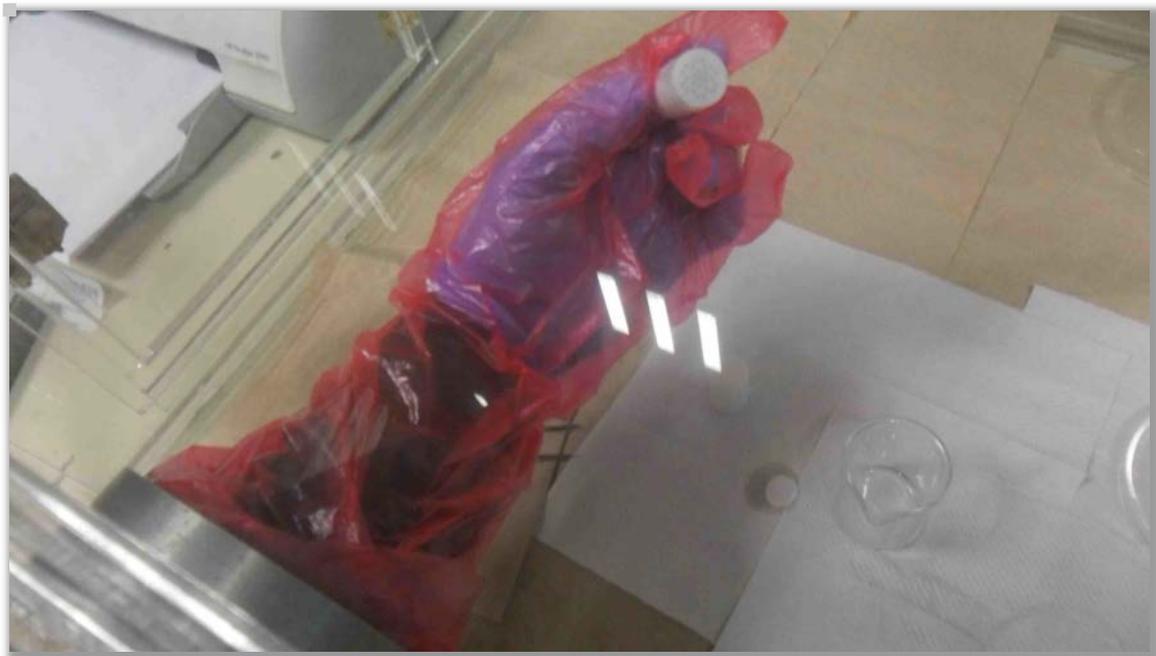


Imagen 4.6 Captador pasivo preparado (Flores, 2012),Fisicoquímica Atmosférica, Centro de Ciencias de la Atmósfera.

#### Colocación de muestras

Como se mencionó antes las muestras necesitan ser desplazadas de un sitio a otro, del laboratorio hacia el punto de interés de estudio a muestrear, por esa razón que hay que mantener íntegramente desde el principio de su colocación hasta su retiro e ingreso nuevamente al

laboratorio donde posteriormente se analizara manteniendo las condiciones adecuadas durante todo el proceso.

Cuando se llega a cada uno de los sitios de muestreo por primera vez se inspecciona y se verifica que sea un sitio adecuado donde no se vea afectado por factores que puedan modificar o arrojar datos experimentales no esperados.

Al retirar y colocar posteriormente se comprueba la identificación de cada una de las muestras, y se lleva a cabo un registro en una bitácora la hora y fecha de inicio del monitoreo y por ende el termino de muestreo de cada pasivo.

#### Retiro de los filtros de los muestreadores

Para el retiro de cada una de las muestras se determinó un tiempo de exposición al ambiente durante 15 días (360 horas), los filtros expuestos son extraídos de la base y sellados con película *Parafilm*, etiquetados, y depositados en un contenedor hasta el laboratorio donde son colocados en la cámara de aire cero, en esta se extraen los filtros impregnados introduciéndolos en viales con 8 ml de agua desionizada etiquetados con nombre del sitio de muestreo, fecha y hora de su retiro.

### 4.3 Extracción y análisis de las muestras

#### Método de extracción de muestras

Los 8 ml de agua desionizada tienen como función extraer del filtro los iones de interés a estudiarse. Los filtros son sonicados por 20 minutos, para favorecer la extracción de los iones del filtro.

Después de ser sonicados por el tiempo previsto las muestras ya pueden ser extraídas con la jeringa del *HPLC* y ser inyectadas en el cromatografo. Los filtros pueden permanecer dentro de los viales y estos almacenados por un plazo no mas de 30 días a una temperatura de 4 °C y hasta 90 días a temperaturas por debajo 0 °C.

#### Análisis de las muestras con HPLC

Para el análisis de muestras de este proyecto se utilizó un cromatografo de iones de conductividad iónica de nueva generación marca UFLC SHIMADZU modelo CDD-10AVP.

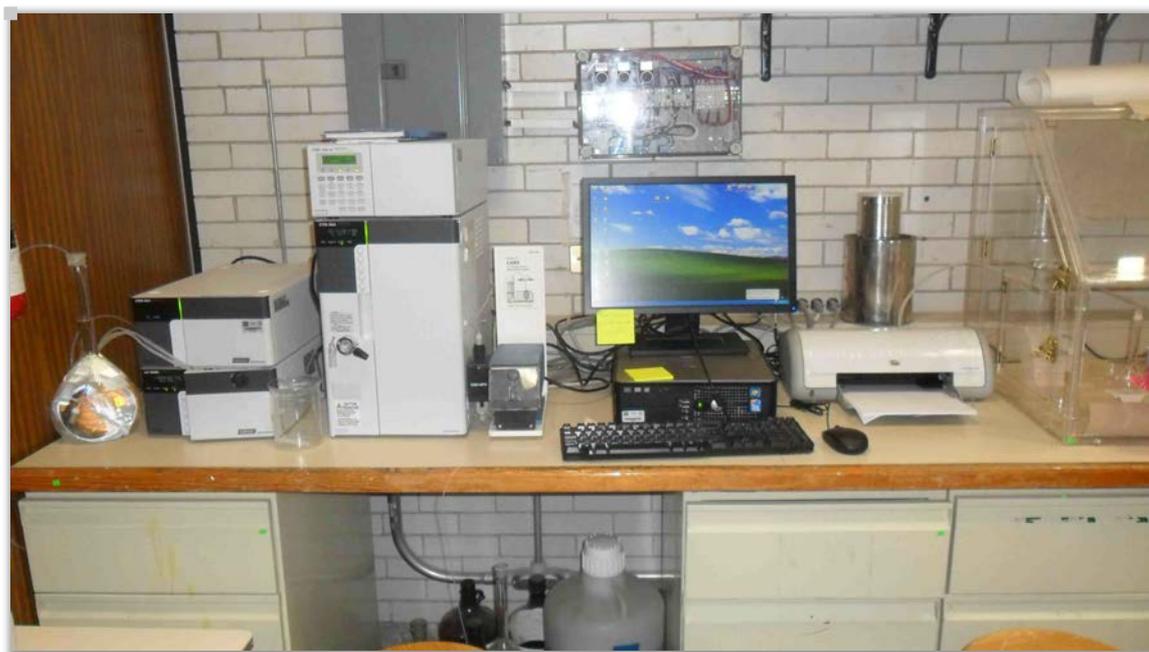


Imagen 4.7 Equipo de Cromatografía de líquidos (Flores, 2012), Físicoquímica Atmosférica, Centro de Ciencias de la Atmósfera.

#### Condiciones aplicadas al sistema de análisis

La tabla 4.1 se muestra los parámetros establecidos para el análisis de cada una de las muestras recolectadas de los distintos puntos de muestreo, y que fueron cargadas a el programa del cromatografo.

Tipo de corrida	Isocratica
Tiempo de corrida	8 minutos
Fase móvil	$\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3$
Flujo	2ml/min
Volumen de inyección	200 $\mu\text{l}$

Tabla 4.2 Condiciones del sistema

#### Preparación fase móvil

Para preparar la fase móvil hay que pesar 0.191 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0.143 g de  $\text{NaHCO}_3$  y llevar al aforo con agua desionizada en un matraz de 1000 ml, y se mantiene en agitación aproximadamente 5 minutos.

## Curvas de calibración

Las curvas de calibración se emplean para medir la concentración de una sustancia muestra por comparación con una serie de elementos de concentración conocida.

## Preparación de soluciones estándar de iones

Para la realización de la curva de calibración se elaboraron 6 diferentes disoluciones a partir de estándares de alta pureza:

- Estándar comprado del ión  $\text{NO}_2^-$  de 1000  $\mu\text{g/ml}$ .
- Estándar comprado de  $\text{NO}_3^-$  de 1000  $\mu\text{g/ml}$ .

Las disoluciones quedaron de la siguiente manera :

Disolución 1. Concentración de 1  $\mu\text{g/ml}$ . de  $\text{NO}_2^-$ , y  $\text{NO}_3^-$ .

Se tomo una alícuota de 25  $\mu\text{L}$  de los estándares de Solución I y II, se colocaron en un matraz de 25 mL, posteriormente se lleva al aforo con agua des-ionizada a 25 mL y se agito hasta su total mezclado.

Disolución 2. Concentración de 2  $\mu\text{g/ml}$ . de  $\text{NO}_2^-$ , y  $\text{NO}_3^-$ .

Se tomo una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  de los estándares de Solución I y II, se colocaron en un matraz de 50 mL, posteriormente se lleva al aforo con agua des-ionizada a 50 mL y se agito hasta su total mezclado.

Disolución 3. Concentración de 3  $\mu\text{g/ml}$ . de  $\text{NO}_2^-$ , y  $\text{NO}_3^-$ .

Se tomo una alícuota de 150  $\mu\text{L}$  de los estándares de Solución I y II, se colocaron en un matraz de 50 mL, posteriormente se lleva al aforo con agua des-ionizada a 50 ml. y se agito hasta su total mezclado.

Disolución 4. Concentración de 4 µg/ml. de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Se tomo una alícuota de 400 µL de los estándares de Solución I y II, se colocaron en un matraz de 100 mL, posteriormente se lleva al aforo con agua des-ionizada a 100 mL y se agita hasta su total mezclado.

Disolución 5. Concentración de 5 µg/ml. de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

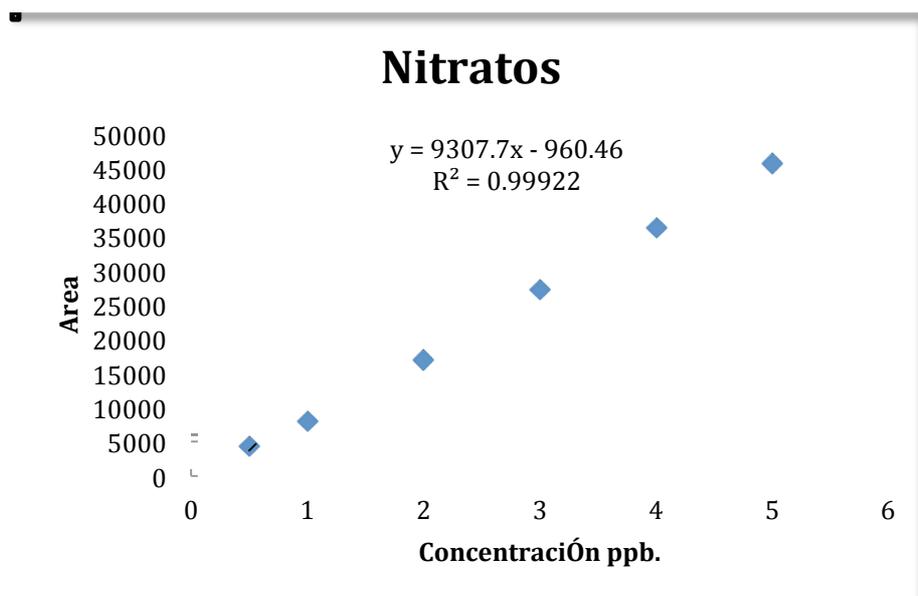
Se tomo una alícuota de 500 µL de los estándares de Solución I y II, se colocaron en un matraz de 100 mL, posteriormente se lleva al aforo con agua des-ionizada a 100 mL y se agito hasta su total mezclado.

Disolución 6. Concentración de 6 µg/ml. de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Se tomo una alícuota de 600 µL de los estándares de Solución I y II, se colocaron en un matraz de 100 mL Posteriormente se lleva al aforo con agua des-ionizada a 100 mL y se agito hasta su total mezclado.

Curva de calibración

La curva de calibración obtenida de las disoluciones realizadas con los estándares de solución se muestra en la grafica 4.1 y quedo de la siguiente forma:

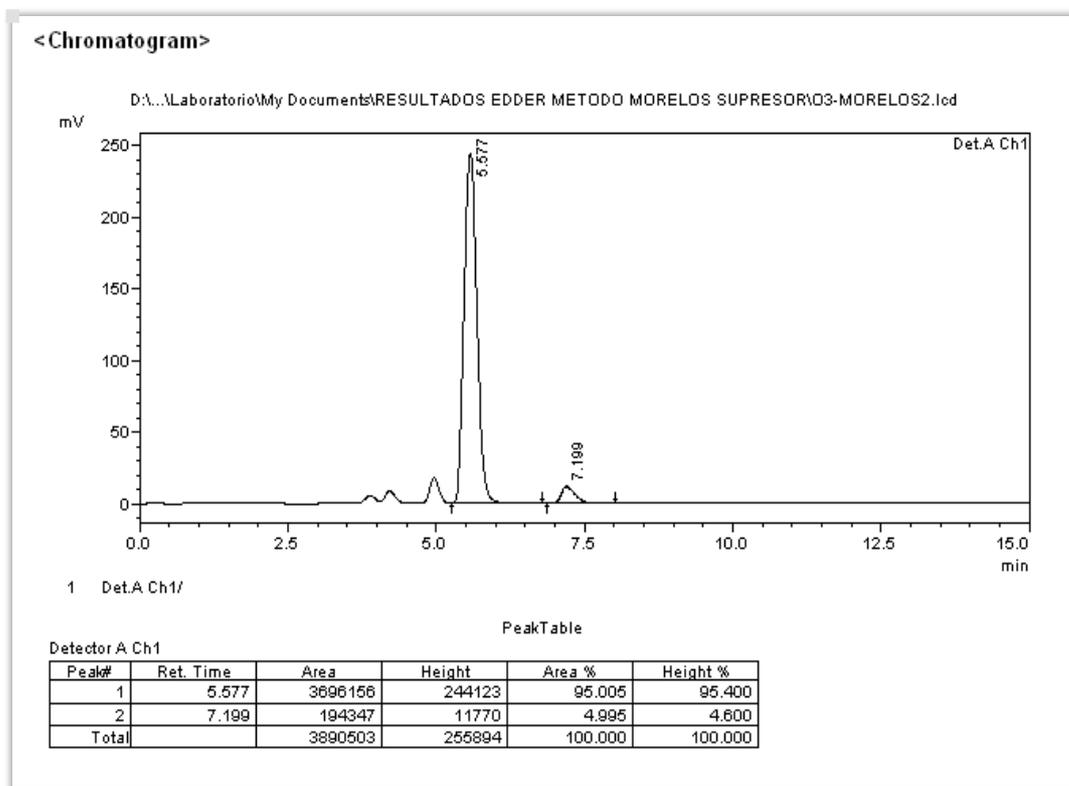


Gráfica 4.1 Curva de Calibración NO<sub>3</sub>

## Interpretación del Cromatograma obtenido

A continuación se presenta un cromatograma (Grafica 4.2) de una solución estándar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  donde se muestra los distintos tiempos en los que aparece cada especie a analizar.

Para la primera especie *nitrito* se aprecia que el pico alcanza su máxima altura en el minuto 5.577 y se incorpora a la línea base en el minuto 6, para la segunda especie *nitrato* el pico alcanza su máximo en minuto 7.199 terminando en el minuto 7.5 cada corrida a los 8 minutos.



Grafica 4.2 Se muestra el tiempo de retención de los dos iones de interés el nitrito(primer pico) y el nitrato(segundo pico).

### 4.4 Método de cuantificación

Para el calculo de concentración de ozono como primer paso del procedimiento, se tiene que calcular el coeficiente de difusión, después se el coeficiente de captación específico, esto debido a la geometría del dispositivo. El coeficiente de difusión (Ecuación 8) se calcular a partir de la variables de temperatura, presión y volúmenes efectivo, que se a de aplicar a cada periodo de muestreo, por los diferentes factores ambientales que afectan a el monitoreo, como lo

son la temperatura, humedad relativa la velocidad del viento y esto es para cada periodo de muestreo y de la estación en estudio (Brown R., 2000)

El calculo del coeficiente de difusión se realiza con la ecuación siguiente:

$$D_{coef} = \frac{0.001 * (T^{1.75} * Mr^{0.5})}{P_{atm} * (Vm^{1/3}_{aire} + Vm^{1/3}_{O_3})^2} \dots \dots (Ecuación 16)$$

Donde :

- $D_{coef}$ =Es el coeficiente de difusión individual con condiciones ambientales locales.
- $T$ = Es el promedio de la temperatura en ese periodo de muestreo
- $Mr$ = Es la suma de la masa molar del aire y la masa molar del ozono entre la multiplicación de la masa molar del aire y la masa molar del ozono.
- $Vm_{aire}$ = Volumen molar de LeBas del aire en  $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$
- $Vm_{O_3}$ = Volumen molar de LeBas  $\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$
- $P_{Atm}$  = Presión en atmosferas

Ejemplo :

$$D_{coef} = \frac{0.001 * (282.7^{1.75} * 0.06^{0.5})}{P_{atm} * (20.10^{1/3}_{aire} + 30.64^{1/3}_{O_3})^2} \dots \dots (Ecuación 17)$$

$$D_{coef} = 0.0166 \frac{cm^2}{sec}$$

para calcular el coeficiente de captación (S) efectivo se necesitan las dimensiones geométricas de los equipos como lo son el área y la longitud

$$S_{efectivo} = \frac{D_{coef} * a}{l} \dots \dots (Ecuación 18)$$

Donde :

- $D$ = Coeficiente de difusión del gas en  $(cm^2/s)$
- $a$ = Área transversal de tubo de difusión en  $(cm^2)$
- $l$ = Longitud del tubo de difusión en  $(cm)$

Datos:

$$a = 0.502 \text{ cm}^2$$

$$l = 0.5 \text{ cm}$$

$$D = 0.0166 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

$$S_{\text{efectivo}} = \frac{0.0166 * 0.502}{0.5} \dots\dots (\text{Ecuación 19})$$

$$S_{\text{efectivo}} = 0.0166 \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$$

Para conocer la concentración de Ozono en el aire se aplica la ecuación:

$$C_{O_3} = \frac{\text{Conc. en el Crom.} * \left( \text{Vol. Extra.} * \left( \frac{PMO_3}{PMNO_3} \right) \right)}{S_{\text{Efectivo}} * \text{Tiempo}} * 10^6 \dots (\text{Ecuación 20})$$

y la concentración de ozono en ppm con la ecuación :

$$C_{oc.O_3} \text{ ppb} = \frac{C_{O_3} * 22.4}{PM_{O_3}}$$

Ejemplo

$$C_{O_3} = \frac{1.682 * (8 \text{ ml} * \left( \frac{48 \text{ g/mol}}{62 \text{ g/mol}} \right))}{\frac{0.0166 \text{ cm}^3}{\text{sec}} * 21000 \text{ min} * 60 \text{ s}} * 10^6 \dots (\text{Ecuación 21})$$

$$C_{O_3} = 49.806 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

y para obtener la concentración de ozono en partes por billón :

$$C_{oc.O_3} \text{ ppb} = \frac{49.806 \mu\text{g}/\text{m}^3 * 22.4}{48 \text{ g/mol}} = 23.242 \dots (\text{Ecuación 22})$$

#### 4.5 Verificación de la funcionalidad de los muestreadores tipo Ogawa®

Para el muestreo en campo se fabricaron en el Centro de Ciencias de la Atmósfera monitores pasivos con características similares a los monitores Ogawa®. Para verificar su buen funcionamiento se realizaron muestreos simultáneos entre monitores Ogawa®, monitor continuo y monitores fabricados. El monitor continuo usado es un *DASIBI modelo 1008-AH*, el muestreo se realizó en un periodo de 8 h (9 a 17 h), los resultados de las concentraciones obtenidas de ambos muestreos se presentan en la tabla 4.2

Pasivo tipo Ogawa	Ogawa Ozono
23.76 ppb	21.36 ppb
Pasivo tipo Ogawa	Monitoreo Unidad CCA
38.77	37.39 ppb

Tabla 4.3 Concentraciones obtenidas en muestreos simultáneos con equipos diferentes.



Imagen 4.8 Equipo de monitoreo continuo (Flores, 2012), Físicoquímica Atmosférica, Centro de Ciencias de la Atmósfera.

#### 4.6 Sitios de muestreo

Para este proyecto en el desarrollo de mapas de concentración de O<sub>3</sub> el área de estudio se eligió la sierra Chichinautzin y la sierra del Ajusco para determinar como se comportaba la química atmosférica en zonas que se encuentran cerca de la ciudad de México (CONACYT 23801, 2006).

##### Sierra Chichinautzin

En el corredor biológico Chichinautzin se manifiestan de este a oeste principalmente tres zonas térmicas, distribuidas en dirección norte-sur, semifrío, con temperatura media anual entre 5° y 12° C, localizada en el noreste y centro de las porciones más elevadas del corredor, en altitudes mayores a los tres mil metros sobre el nivel del mar.

La templada, situada paralelamente por debajo de la anterior, con temperaturas entre 12° y 18 °C y altitudes que oscilan entre los 2000 y 3000 metros sobre el nivel del mar, destacando en ellas localidades como Huitzilac, Tepoztlán, Tres Cumbres, Huecahuasco y Yacapixtla.

La semicálida, ubicada al sur de la zona templada, donde predominan altitudes menores de 2000 metros sobre el nivel del mar, las temperaturas dominantes quedan comprendidas entre los 18° y 22 °C, esta zona incluye a Cuernavaca, Tlayacapan, Oaxtepec y Atlatahuacan, entre otras localidades.

Los sitios seleccionados dentro de esta área fueron 5: Parres el Guarda, Tres Marías, Lomas de Ahuatlan, Santa Catarina y el Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud Unidad Milpa Alta en el estado de Morelos. Éstos sitios fueron elegidos por zona estratégica y la mayoría por contar con una seguridad para los equipos durante su tiempo de exposición.

##### Parres el Guarda

Parres el Guarda, se localiza en el kilómetro 40 de la carretera federal México-Cuernavaca. Su localización genérica es Parres Delegación Tlalpan con coordenadas geográficas entre los paralelos 19.08° de latitud -99.08° de longitud del meridiano de Greenwich, a una altura de altura 2964 sobre nivel de mar. Con un clima semifrío, Parres es uno de los principales productores de cereal para ganado. Su clase de área es rural.



*Imágenes 4.9 y 4.10 Ubicación de los monitores pasivos (Flores, 2012), Parres el Guarda México D.F..*

### Tres Marías

Este se encuentra dentro del municipio de Huitzilac, el cual esta situado dentro de las coordenadas  $18.96^{\circ}$  latitud, y los  $-99.10^{\circ}$  de longitud del meridiano de Greenwich sobre una altura 2900 a nivel del mar con un clima subtropical húmedo con invierno con un registro de temperatura media durante el año de  $11.8^{\circ}\text{C}$ . Su principal actividad económica es el comercio y actividades de tipo agrícola. La clase de área es semirural.



*Imágenes 4.11 y 4.12 Ubicación de los monitores pasivos (Flores, 2012), Tres Marías, Huitzilac Morelos.*

## Lomas de Ahuatlán

Este sitio de muestreo se encuentra dentro del municipio de Cuernavaca Morelos, con coordenadas geográficas 19.07° latitud, -99.43° de longitud del meridiano de Greenwich sobre una altura 1909 a nivel de mar.

Se ubica dentro de el Eje Neovolcanico (lagos y volcanes del Anáhuac) y la sierra madre del sur (sierra y valles guerrerenses). La temperatura promedio anual es de 21.1°C. La clase de área es urbana donde la temperatura aumenta en los meses de abril y mayo y descende en los meses de diciembre y enero.



*Imágenes 4.13 y 4.14 Ubicación de los monitores pasivos (Flores, 2012) Lomas de Autlán, Cuernavaca Morelos.*

## Santa Catarina

Este sitio esta dentro del municipio de Tepoztlán geográficamente entre los paralelos latitud 18.97°, -99.17° longitud del meridiano de Greenwich a una altura de 1600 metros a nivel del mar, presentando climas semicalidos , húmedos y templados.

Este sitio de muestreo presenta una tipo de área semirural.



*Imágenes 4.15 y 4.16 Ubicación de los monitores pasivos (Flores,2012), Santa Catarina, Tepoztlán Morelos.*

#### Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud Unidad Milpa Alta (CICS)

Este sitio esta ubicado dentro de los estados de Morelos, Estado de México y el Distrito Federal. El tipo de clima es semifrío subhúmedo, registra una temperatura media anual de 15.3°C.

La mayor parte de su territorio, en las laderas de la sierra, el clima es semifrío subhúmedo, con abundantes lluvias en verano (Semarnat, 2012).Esta zona está prácticamente despoblada y cubierta por bosques de pinos y oyameles.

El valle de Milpa Alta es ligeramente más seco que las laderas serranas, pero de cualquier manera es de las más húmedas del valle de México.

La región más húmeda y fría de Milpa Alta es la cumbre del volcán Chichinauhtzin y el volcán Tláloc. Las lluvias son muy abundantes y la temperatura promedio es de 8 °C, en tanto que para Villa Milpa Alta es de 14 °C.



Imágenes 4.17 y 4.18 Ubicación de los monitores pasivos (Flores, 2012), CICS entre los límites de Morelos y D.F.

#### 4.7 Sierra Ajusco

Es un volcán extinto situado en el sur del Distrito Federal, México, en la delegación Tlalpan. Forma parte del Eje Neovolcánico que atraviesa el Altiplano Central Mexicano y es también el punto más alto en territorio del Distrito Federal con 3930 metros sobre el nivel de mar.

#### San Nicolás Totoloapan

Se ubica en el Suroeste de la Ciudad de México, con una extensión de 1900 hectáreas de bosque templado, donde predominan el oyamel, pinos y encinos, con elevaciones que oscilan entre los 2,700 y 3,740 msnm, el clima de la región es templado con temperaturas que oscilan entre los 5° y 18° C, con lluvias en verano.

Este sitio de muestreo es un área boscosa y el sitio exacto de colocación de los captadores esta geográficamente ubicado en las coordenadas latitud 19.20°, -98.13° longitud del meridiano de Greenwich a una altura de 3200 sobre nivel del mar.



*Imágenes 4.19 y 4.20 Ubicación de los monitores pasivos (Flores, 2012), San Nicolás Totoloapan D.F..*

#### Desierto de los Leones

Comprende partes de las delegaciones Cuajimalpa y Álvaro Obregón en el distrito federal. La superficie que comprende este se encuentra ubicada dentro de dos cadenas montañosas que cierran la parte sureste del Valle de México y que forman parte del Eje Neovolcánico, y así mismo presentan en general en el lugar unas alturas que van de los 2600 a 3700 metros sobre nivel del mar.

El clima esta reserva ecológica se divide en dos los cuales esta Semifrío Subhúmedo con lluvias en verano, localizado en la zona Norte y Centro del parque.

El otro clima que presenta es Semifrío húmedo. Ubicado en la porción Sur.

La ubicación geográfica del sitio de muestreo esta dado por las coordenadas latitud  $19.18^{\circ}$ ;  $-98.18^{\circ}$  longitud sobre el meridiano de Greenwich con una altura de 3053 metros sobre el nivel del mar.



Imágenes 4.21 y 4.22 Ubicación de los monitores pasivos (Flores, 2012), Desierto de los Leones, México D.F.

#### 4.8 Mapa de distribución y colocación de los equipos.

Para tener una panorama mas general de cómo fueron distribuidos estos monitores de  $O_3$ , en el mapa 4.1 se observan mediante indicativos y nombre cada uno de los sitios seleccionados para el muestreo.



MAPA 4.1 Distribución de los equipos recuperado de Google Heart (2012)

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran las concentraciones obtenidas de  $O_3$  mediante el monitoreo pasivo durante tres campañas en los sitios seleccionados dentro del estado de Morelos y el sur del Distrito Federal ya antes mencionados.

Al analizar las concentraciones de los aniones vía cromatografía de iones cada muestra se analizó la cantidad de ozono expresada en concentración que es la masa promedio del contaminante en estudio el cual se dividió entre el tiempo que el pasivo estuvo expuesto.

### 5.1 Primera campaña 2011

La primera campaña comprende los meses de febrero (última semana que fue la colocación de los dispositivos), marzo, abril, mayo y junio del 2011.

En el plan de trabajo se estimó que permanecieran los equipos por un periodo de 15 días pero por factores externos, en algunos sitios como San Nicolás o Desierto de los Leones hubo periodos que permanecieron 21 días, para el cálculo de la concentración del contaminante en estos equipos, se dividió por 30240 en lugar de 21600 y así obtener la concentración de  $O_3$ , en la tabla 5.1 se muestran los periodos y fechas de cada uno.

Periodo	Fechas
1	18 de febrero al 4 de marzo
2	4 de marzo al 18 de marzo
3	18 de marzo al 1ro de abril
4	1ro de abril al 15 de abril
5	15 de abril al 29 de abril
6	29 de abril al 13 de mayo
7	13 de mayo al 27 de mayo
8	27 de mayo al 24 de junio

Tabla 5.1 Periodos de muestreo

La tabla 5.2 muestra las concentraciones obtenidas en los sitios Parres, Tres Marías, Lomas de Ahuatlan y Santa Catarina donde se observa que los periodos con mayor concentración de O<sub>3</sub> son los periodos del 5 a el 8.

<b>Periodo</b>	<b>Parres</b>	<b>Tres Marías</b>	<b>Lomas Ahuatlan</b>	<b>Santa Catarina</b>
	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.
<b>1</b>	<b>59.09</b>	<b>57.35</b>	<b>50.47</b>	<b>55.64</b>
<b>2</b>	<b>37.72</b>	<b>48.39</b>	<b>47.68</b>	<b>43.46</b>
<b>3</b>	<b>39.92</b>	<b>41.86</b>	<b>50.05</b>	<b>49.5</b>
<b>4</b>	<b>27.64</b>	<b>53.33</b>	<b>60.63</b>	<b>58.9</b>
<b>5</b>	<b>68.48</b>	<b>60.31</b>	<b>41.93</b>	<b>45.79</b>
<b>6</b>	<b>68.11</b>	<b>60.32</b>	<b>59.52</b>	<b>45.75</b>
<b>7</b>	<b>34.78</b>	<b>65.2</b>	<b>36.52</b>	<b>33.19</b>
<b>8</b>	<b>50.07</b>	<b>34.36</b>	<b>55.96</b>	<b>43.68</b>

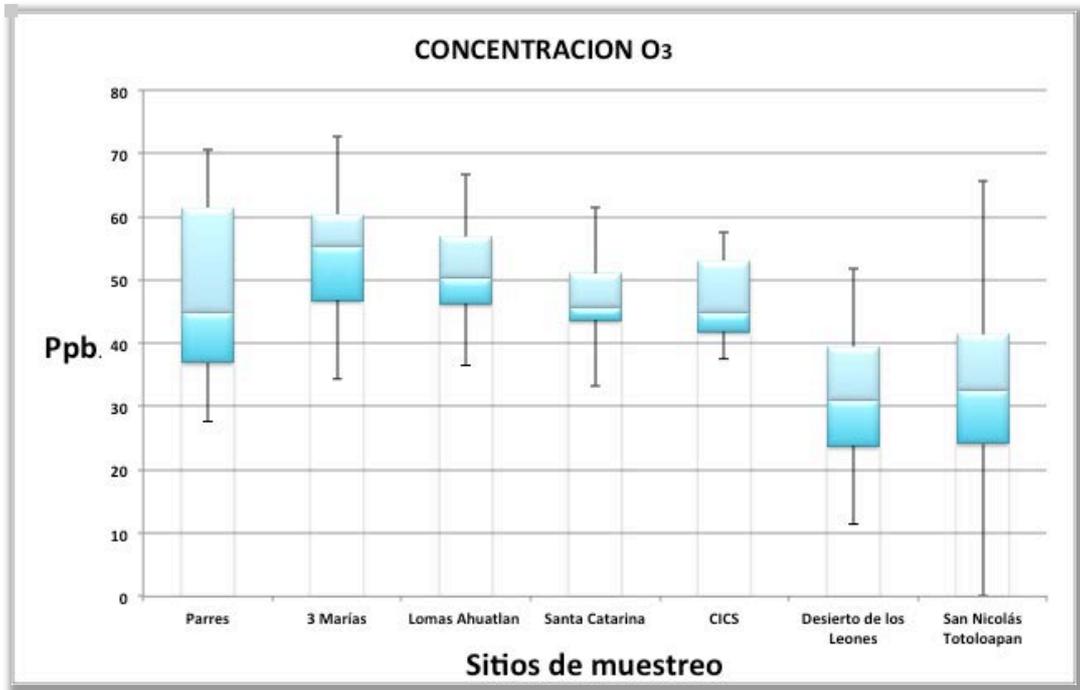
*Tabla 5.2 Concentraciones de O<sub>3</sub> primera campaña*

La tabla 5.3 muestra las concentraciones obtenidas en los sitios CICS, Desierto de los Leones y San Nicolás Totoloapan donde se observa que los periodos con mayor concentración de O<sub>3</sub> son los periodos del 5 a el 8, también se observa en el periodo 4to no obtuvimos lectura debido a que se extravió el captador pasivo (no se encontró el dispositivo en su lugar y alrededores).

<b>Periodo</b>	<b>CICS</b>	<b>Desierto de los Leones</b>	<b>San Nicolás Totoloapan</b>
	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.
<b>1</b>	<b>51.59</b>	<b>38.93</b>	<b>39.47</b>
<b>2</b>	<b>43.64</b>	<b>29.72</b>	<b>18.59</b>
<b>3</b>	<b>40.92</b>	<b>32.31</b>	<b>74.71</b>
<b>4</b>	<b>57.69</b>	<b>41.25</b>	<b>S/L</b>
<b>5</b>	<b>37.53</b>	<b>27.22</b>	<b>32.48</b>
<b>6</b>	<b>42.18</b>	<b>11.42</b>	<b>32.57</b>
<b>7</b>	<b>46.19</b>	<b>13.34</b>	<b>26.04</b>
<b>8</b>	<b>57.64</b>	<b>48.02</b>	<b>47.21</b>

*Tabla 5.3 Concentraciones de O<sub>3</sub> primera campaña*

En la gráfica 5.1 se muestran los valores obtenidos encajonándolos en un margen de error entre el 25% y 75% y así para cada grafica de resultados.



Gráfica 5.1 Comportamiento de la Concentración de O<sub>3</sub> en los sitios de muestreo

## 5.2 Segunda campaña

La segunda campaña se realizó entre los meses de agosto, a octubre del 2011.

Periodo	Fechas
1	26 de agosto al 9 de septiembre
2	9 de septiembre al 23 de septiembre
3	23 de septiembre al 7 de octubre
4	7 de octubre al 21 de octubre

Tabla 5.4 Periodos de muestreo

La tabla 5.4 muestra los 4 periodos y las concentraciones obtenidas en los sitios Parres, Tres Marías, Lomas de Ahuatlan y Santa Catarina donde se observa que mayor concentración de O<sub>3</sub> se registra en los periodos 3 y 4.

<b>Periodo</b>	<b>Parres</b>	<b>Tres Marías</b>	<b>Lomas Ahutlan</b>	<b>Santa Catarina</b>
	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.
<b>1</b>	<b>17.72</b>	<b>12.8</b>	<b>19.64</b>	<b>19.81</b>
<b>2</b>	<b>7.54</b>	<b>30.54</b>	<b>34.86</b>	<b>17.24</b>
<b>3</b>	<b>51.57</b>	<b>45.68</b>	<b>37.13</b>	<b>33.8</b>
<b>4</b>	<b>61.7</b>	<b>49.76</b>	<b>29.31</b>	<b>34.84</b>

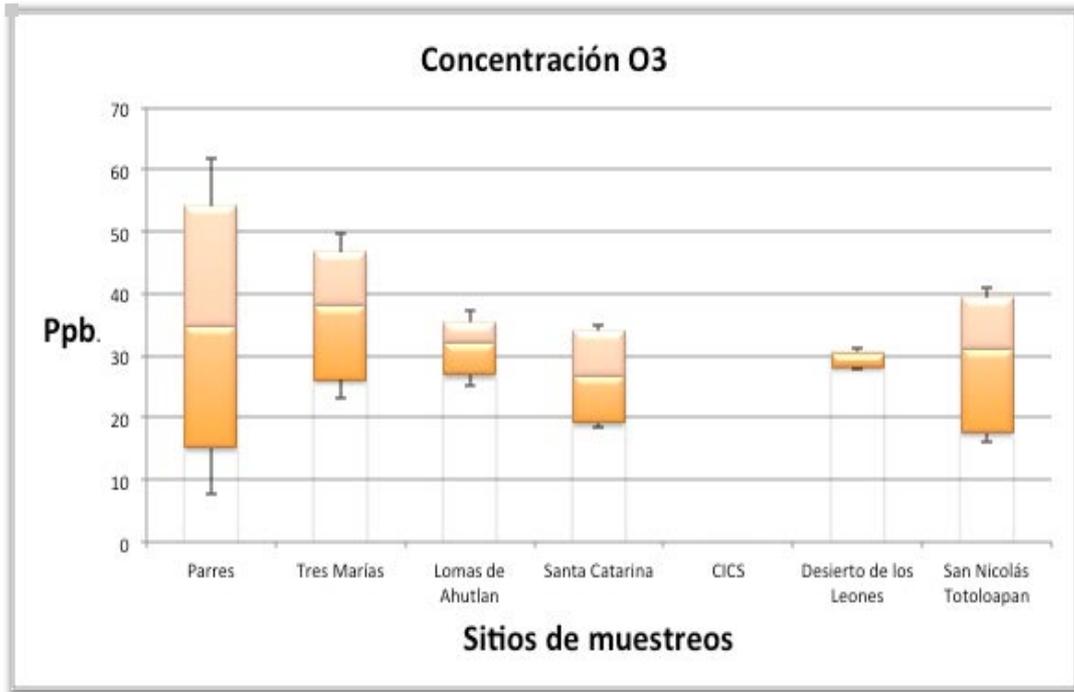
*Tabla 5.4 Concentraciones de O<sub>3</sub>*

La tabla 5.5 muestra las concentraciones obtenidas en los sitios CICS, Desierto de los Leones y San Nicolás Totoloapan se muestra que el sitio de muestreo CICS, aparece sin lectura esto es debido a que en esa campaña no se tuvo acceso a ese lugar y que claramente en esta segunda campaña las concentraciones de O<sub>3</sub> son bajas en comparación a la primera campaña esto debido a la temporada de lluvias.

<b>Periodo</b>	<b>CICS</b>	<b>Desierto de los Leones</b>	<b>San Nicolás Totoloapan</b>
	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.
<b>1</b>	<b>S/L</b>	<b>22.33</b>	<b>23.5</b>
<b>2</b>	<b>S/L</b>	<b>30.14</b>	<b>0</b>
<b>3</b>	<b>S/L</b>	<b>30.53</b>	<b>38.84</b>
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>31.11</b>	<b>40.94</b>

*Tabla 5.5 Concentraciones de O<sub>3</sub>*

En el segundo periodo de esta campaña no fue posible cuantificarse el sitio de muestreo CICS como se muestra en la grafica 5.2, debido a que en el lugar donde se colocaba el captador pasivo, es una torre de avistamiento en una de las partes mas altas de la zona donde el viento pasa con una velocidad alta, y debido a esto hubo un desprendimiento del captador de su base de sujeción.



Grafica 5.2 Comportamiento de la Concentración de O<sub>3</sub> en los sitios de muestreo

### 5.3 Tercera campaña

La tercera campaña se realizo entre los meses de enero, febrero y marzo del 2012 como se muestra en la grafica 5.6.

Periodo	Fechas
1	20 de Enero al 3 de Enero
2	3 de Enero al 17 de Febrero
3	17 de Febrero al 2 de Marzo

Tabla 5.6 Periodos de muestreo

La tabla 5.7 y 5.8 muestra los 3 periodos de monitoreo y las concentraciones obtenidas en los sitios Parres, Tres Marías, Lomas de Ahuatlán, Santa Catarina, CICS, San Nicolás y Desierto de los Leones donde se observa un comportamiento similar a el de la primera campaña en concentración de O<sub>3</sub> se debido a que son temporadas donde no se presentaron lluvias.

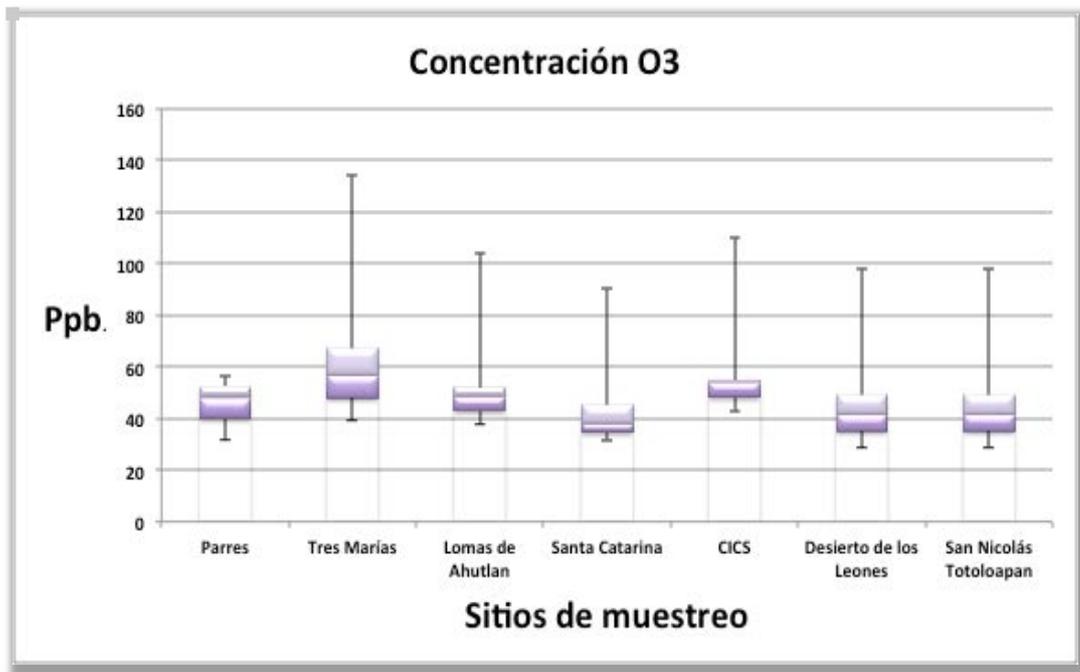
<b>Periodo</b>	<b>Parres</b>	<b>Tres Marías</b>	<b>Lomas Ahuatlán</b>	<b>Santa Catarina</b>
	Concentración ppb.	Concentración ppb.	Concentración ppb.	Concentración ppb.
<b>1</b>	<b>31.71</b>	<b>39.25</b>	<b>37.73</b>	<b>31.15</b>
<b>2</b>	<b>48.53</b>	<b>56.73</b>	<b>48.35</b>	<b>38.23</b>
<b>3</b>	<b>56.22</b>	<b>77.79</b>	<b>55.59</b>	<b>52.36</b>

*Tabla 5.7 Concentraciones de O<sub>3</sub>*

<b>Periodo</b>	<b>Parres</b>	<b>Tres Marías</b>	<b>Lomas Ahutlan</b>	<b>Santa Catarina</b>
	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.	Concentración en ppb.
<b>1</b>	<b>54.11</b>	<b>28.69</b>	<b>28.69</b>	<b>54.11</b>
<b>2</b>	<b>42.46</b>	<b>41.47</b>	<b>41.47</b>	<b>42.46</b>
<b>3</b>	<b>55.87</b>	<b>56.86</b>	<b>56.86</b>	<b>55.87</b>

*Tabla 5.8 Concentraciones de O<sub>3</sub>*

En la grafica 5.3 se observa que el periodo con mayor concentración de ozono es el 3ro



Grafica 5.3 Comportamiento de la Concentración de O<sub>3</sub> en los sitios de muestreo

#### 5.4 Mapas de distribución espacial.

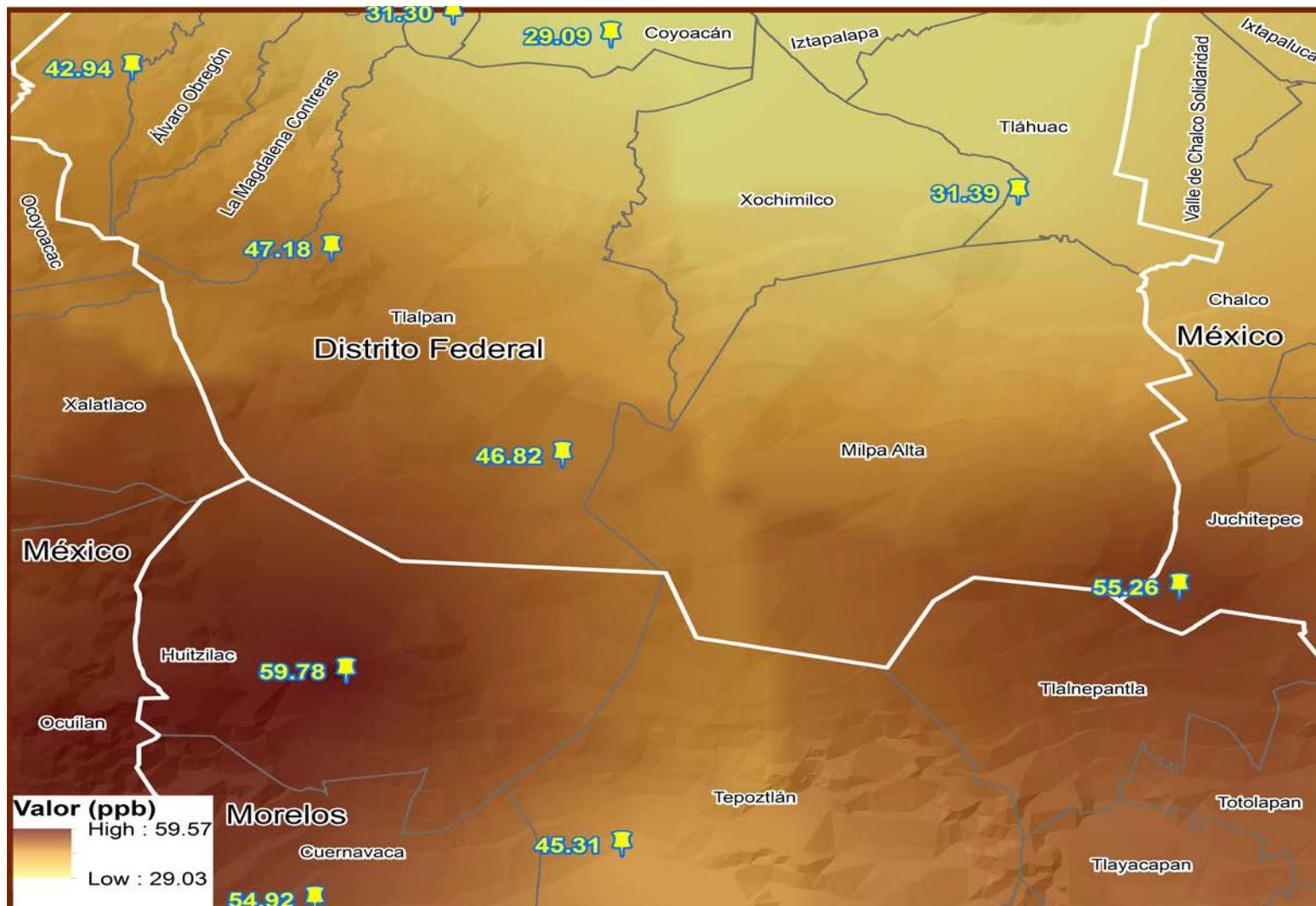
A partir del trabajo de campo como de laboratorio realizado, las concentraciones obtenidas por los muestreos con monitor pasivo, fueron utilizados por el técnico de sistemas de información geográfica para desarrollar mapas de distribución espacial, por medio de interpolación entre los diferentes puntos de muestreo.

En este trabajo solo se presentan dos mapas de distribución espacial, pero la información obtenida servirá al grupo de Fisicoquímica Atmosférica para desarrollar diversas herramientas de información geográfica; por ejemplo, mapas de niveles críticos de ozono a los que están expuestos los cultivos en la zona en diferentes periodos de crecimiento de cosecha.

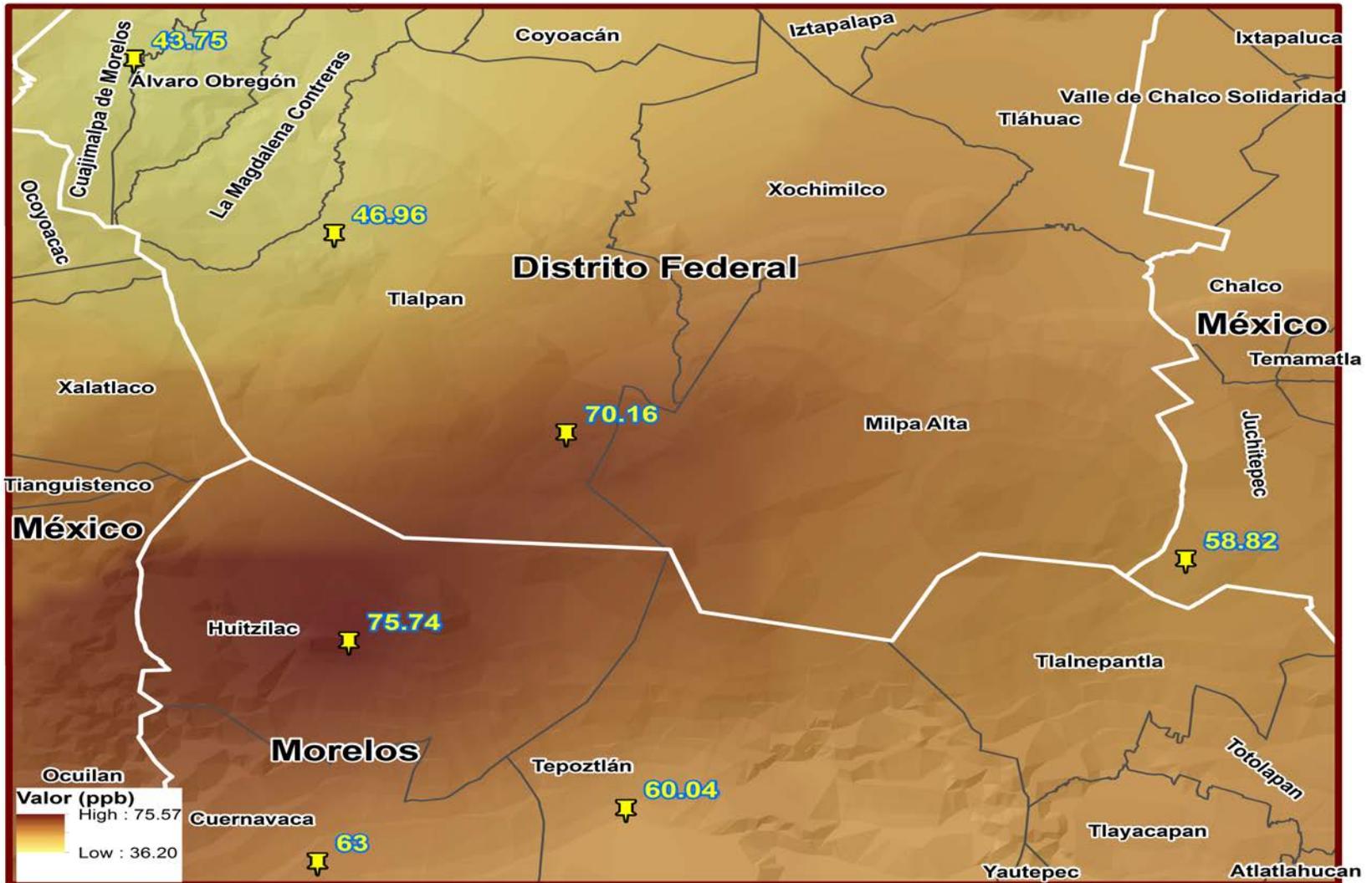
En el mapa 5.1 se muestra un promedio anual de concentración de O<sub>3</sub> en los sitios muestreados y se puede observar que la concentración que se presenta en estos lugares seleccionados para el muestreo, es mayor que la del área de la ciudad de México, esto se debe a que los factores como el viento se encargan del arrastre de los contaminantes primarios hasta estas zonas, en segundo lugar a los mecanismos de formación de ozono que son constantes en presencia de luz solar y tercero las condiciones de temperatura que hacen que

su tiempo de vida en los lugares depositados sea por periodos mayores.

En el mapa 5.2 se presentan las concentraciones de O<sub>3</sub> en tiempos de estiaje y se aprecia que son mayores a las del promedio anual.



MAPA 5.1 Distribución espacial del promedio anual de concentración de O<sub>3</sub> en los sitios de muestreo (2011)



Mapa 5.2 Distribución espacial de las medianas de la Concentración de O<sub>3</sub> en los sitios de muestreo (2011)

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES

La concentración del ozono troposférico en el aire ambiente es resultado de una diversidad de procesos atmosféricos que incluyen su producción fotoquímica a partir de otros contaminantes primarios.

En ellos intervienen los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos por los automóviles, las industrias, hidrocarburos emitidos por la vegetación en áreas rurales.

El proceso de formación de este smog fotoquímico se involucran centenares de reacciones diferentes, que a su vez implican docenas de compuestos químicos actuando simultáneamente.

Los monitores pasivos son adecuados para determinar las concentraciones de un contaminante, en este caso ozono, en zonas rurales, donde no es posible colocar monitores continuos.

Se determinaron concentraciones más altas de ozono en zonas rurales que en las áreas suburbanas y urbanas. Esto debido a que el ozono es un contaminante secundario, resultado de las reacciones entre las emisiones primarias de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno; dado que la masa de aire se va trasladando es posible determinar ozono en lugares donde no hay emisiones importantes de sus precursores.

La interpolación de las concentraciones entre los diferentes puntos de muestreo, permite la elaboración de mapas de concentraciones promedio anual y concentraciones promedio en temporada de estiaje.

# REFERENCIAS

- Babor J., & Ibarz, J. (1974). *Quimica General Moderna*. Barcelona, España: Marin.
- Baird C. (2001). *Quimca Ambiental*. Barcelona, España: Reverte.
- Barrera Huertas H., A. (2010). *Evaluación de las Concentraciones ambientales en Tula Hidalgo, mediante mediciones pasivas, activas y un modelo de calidad del aire*. Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias de la Atmósfera. México: Centro de Ciencias de la Atmósfera.
- Brasseur G., Orlando J., J., & Tyndall G., S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. New York, USA: Oxford University Press.
- Brown R., H. (2000). Monitoring the ambient environment with diffusive sampler theory and practical consideration. *Journal of Enviromental Monitoring* .
- Carmichale G., Ferm , N., Thongboonchoo, N., Woo, J., & Chan, L. (2003). Measurement of sulfure dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa and South America using passive samplers. *Atmospheric Enviroment* (37), 9-10.
- Cortez Lugo M., Romieu, I., Palazuelos Rendon , E., & Hernandez Avila , M. (2000). *Estudio de validación y reproductibilidad de momitoreos pasivos a ozono*. Salud publica de Mexico.
- Esteve Cano V. (1999). *Contaminación Atmosferica*. Castellon, España: Universaidad Jaime I.
- Galan Madruga, P., & Fernandez Patier, R. (2001). Study the Superficial Ozone Concentrations in the Atmosphere of comunidad Madrid using passive samplers. *Salud Ambiental* , 1 (1), 20-29.
- Isaaks, E.H., y Srivastava, R.M. 1989. An Introduction to Applied Geostatistic Oxford Univ. Press, New York, USA.

- Juana María D. Saborit (2004). *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en el area costera mediterránea*. Departamento de química inorgánica, Tesis Doctoral, *Universidad de Jaume, España*.
- Krochmal D., & Kalina , A. (1997). Measurements of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide Concentrations in urban and rural areas of Poland using a pasive sampling method . *Enviroment Pollution*.
- Liu, J. S.; Koutrakis, P.; Leech, J.; Broder, I. (1995 ). *Assesment of Ozone exposures in the greater metropolitan Toronto área*. Journal of the air and waste Management asociation 45-4,223-234
- Manahan S., E. (2001). *Introduccion a la Quimica Atmosferca*. Barcelona , España: Reverte.
- Martinez Ataz E., & Díaz de Mera Morales, Y. (2004). *Contaminación Atmosferica*. *Ediciones de la Universidad*.
- Martinez, B. A., & Romieu, I. (1995). *Introduccion al Monitoreo Atmosferico*. *ECO/GTZ /Departamento del Distrito Federal*.
- Ogawa. (2001). *Ogawa Protocol for Ozone Measurements uisng the ozone passive samper* . Badge .
- Plaisance H., Piechocki Minguy, A., Garcia Fouque, S., & Gallo, J. (2004). Influence of meteorological factors on the NO2 measurements by passive diffusion tube. *Atmospheric enviroment* , 38 (4), 573-580.
- Proaire . (2011). *Programa para mejorar la calidad del aire en la Zona Metropolitana y valle de México 2011-2020*. México: Secretaria del Medio Ambiente GDF.
- Semarnat. (1 de 1 de 2012). *Inegi. org*. Recuperado el 25 de 6 de 2012, de Instituto Nacional de Estadistica y Geografia : [www.inegi.org.mx](http://www.inegi.org.mx)
- Vardoulakis, S., Lumbreras Julio, & Efisio Solazzo. (2009). Comparative evaluation of nitrogen oxides and ozone passive difusion tubes for exposure studies. *Atmospheric Enviroment* (43), 2509-2517.

- Warneck P. (1998). *Chemistry of the Natural Atmosphere* (Vol. 41). Inglaterra: Academic Press Inc.
- WHO. (2001). *World Healt Report*. World Healt Organization. Geneva.