



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

INVESTIGACIÓN DE LA QUÍMICA NOCTURNA DE O_3 ,
 NO_x Y N_2O_5 EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
OSCAR ENRIQUE PÉREZ MARTÍNEZ

TUTOR:
DR. RICARDO TORRES JARDÓN



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

NOVIEMBRE, 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO
VOCAL: Profesor: JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO
SECRETARIO: Profesor: RICARDO TORRES JARDÓN
1er. SUPLENTE: Profesor: SERGIO ADRIÁN GARCÍA GONZÁLEZ
2° SUPLENTE: Profesor: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. RICARDO TORRES JARDÓN

SUSTENTANTE:

OSCAR ENRIQUE PÉREZ MARTÍNEZ

DEDICATORIAS

A mi *alma mater*, la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado la oportunidad de crecimiento profesional y personal.

A mi segunda casa, la Facultad de Química por permitirme desarrollarme y por todas las oportunidades y enseñanzas dentro de ella.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera, así como al personal y colaboradores que me permitieron desarrollar este trabajo.

A el Dr. Ricardo Torres Jardón, mi tutor y profesor de este trabajo, por su paciencia, sabiduría y sus enseñanzas profesionales y de vida, así como de las oportunidades recibidas. Mi más sincero agradecimiento, admiración y reconocimiento.

A cada uno de los integrantes del jurado asignado, por su tiempo y por cada una de sus correcciones, observaciones y sugerencias.

A mis compañeros y amigos, por su valiosa amistad, su apoyo incondicional y sus grandes consejos durante todo este trayecto.

A mi madre, por haberme formado como persona, por sus cuidados, su atención, su cariño y por estar conmigo en todo momento.

A mi padre, por sus sabios consejos y por sus grandes enseñanzas, así como por todo su cariño y amor.

A mi hermana, por estar a mi lado cada día, por sus enseñanzas, su cariño y por todo su apoyo.

ÍNDICE

Página

RESUMEN

1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 Introducción y planteamiento del problema.....	1
1.2 Marco de referencia.....	2
1.2.1 Problemática de la contaminación del aire en la Ciudad de México.....	2
1.2.2 Fuentes de los contaminantes y su distribución.....	3
1.3 Importancia de la química atmosférica de la formación y remoción de ozono.....	5
1.4 Importancia de los NO _x en la ZMCM.....	10
1.5 Justificación.....	14
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo general.....	18
2.2 Objetivos particulares.....	18
3. MÉTODOLOGÍA Y SOLUCIÓN.....	19
3.1 Descripción de la zona de estudio.....	19
3.2 Monitoreo atmosférico.....	20
3.2.1 Instrumentación.....	20
3.2.2 Calibración.....	22
3.2.3 Monitoreo.....	24
3.3 Cálculo de concentraciones de N ₂ O ₅	25
3.4 Concentraciones de NO ₃ y humedad relativa.....	30
3.5 Relación con isopreno.....	32
3.6 Método de análisis exploratorio de datos.....	33
3.7 Trayectorias de retroceso.....	35

3.7.1	Modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory).....	36
4.	RESULTADOS.....	39
4.1	Evaluación general.....	39
4.1.1	Estadística de datos.....	39
4.1.2	Comportamiento horario promedio de O ₃ , NO y NO ₂	41
4.1.3	Dirección e intensidad de viento.....	44
4.1.4	Análisis de la tendencia horaria del periodo nocturno.....	46
4.1.5	Análisis de ozono nocturno máximo.....	47
4.1.6	Análisis de N ₂ O ₅ nocturno máximo.....	51
4.2	Análisis detallado de eventos.....	53
4.2.1	Evento del 20 de enero de 2015.....	53
4.2.2	Evento del 21 de enero de 2015.....	58
4.2.3	Evento del 24 de febrero de 2015.....	61
4.2.4	Evento del 2 de marzo de 2015.....	65
4.2.5	Evento del 9 de abril de 2015.....	68
4.3	Evaluación preliminar de resultados.....	72
4.3.1	Comparación con mediciones de NO ₃ ⁻	72
4.4	Implicación de los eventos nocturnos del O ₃ en la formación de N ₂ O ₅ y NO ₃	75
4.5	Comparación con otros resultados.....	78
5.	CONCLUSIONES.....	80
6.	REFERENCIAS.....	78

ANEXO I

LISTA DE FIGURAS

Número	Contenido	Página
1.1	Distribución de contaminantes por tipo de fuente.	3
1.2	Esquema de formación de ozono por NO _x y COV.	5
1.3	Etapas de oxidación del NO durante el día desde su emisión hasta su remoción.	7
1.4	Esquema de las diferentes rutas de química nocturna, remoción de ozono, NO ₃ y N ₂ O ₅ , así como de formación de NO _z y aerosoles.	9
1.5	Proporciones típicas de emisión de especies contaminantes de motores de combustión interna.	11
1.6	Tendencias de emisiones y concentración de NO _x en la ZMVM, 1990-2008.	12
1.7	Distribución espacial de emisiones de NO _x de acuerdo al inventario de emisiones (a) y de los promedios anuales (b), en la ZMCM.	13
1.8	Emisiones horarias de NO _x (a) y ciclo diario del promedio horario de concentraciones de NO _x (b) en la ZMCM.	14
1.9	Tendencia de concentraciones horarias de ozono en la ZMCM a partir de 1988 (a) y tendencia de concentraciones promedio 24 horas de PM _{2.5} en la ZMCM a partir de 2004 (b).	16
1.10	Serie de tiempo de concentraciones promedio diario de NO _x entre las 6 y las 11 de la mañana en cinco sitios representativos de la ZMCM, de 2010 a 2015.	17
3.1	Ubicación de la zona de estudio, CCA, en Ciudad universitaria al suroeste de la Ciudad de México.	19
3.2	Sistema <i>Airpointer</i> en posición de medición y analizadores del mismo.	22
3.3	Esquema general de calibración del sistema <i>Airpointer</i> .	24
3.4	Distribución de la modelación matemática de isopreno, O ₃ y NO ₂ en la ZMCM en 2005.	34

4.1	Series de tiempo para O ₃ , NO y NO ₂ del 1 de Enero al 14 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria.	42
4.2	Comportamiento promedio horario de O ₃ , NO y NO ₂ para días hábiles del 1 de enero al 14 de abril en Ciudad Universitaria.	43
4.3	Rosa de vientos para toda la campaña ACU15 comprendida entre el 1 de enero y 14 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria	45
4.4	Rosas de vientos en periodos de 6 horas durante la campaña ACU15 en Ciudad Universitaria.	46
4.5	Estadístico de “caja-y-bigote” del comportamiento horario de las concentraciones de O ₃ , NO, NO ₂ , N ₂ O ₅ , de agua y de temperatura ambiente para el periodo nocturno de la campaña ACU-15.	48
4.6	Serie de tiempo de máximos de ozono nocturno en promedios de 5-min registrados en la campaña en ACU15.	49
4.7	Histograma de frecuencias de los máximos nocturnos de ozono en promedios de 5-min en la campaña ACU-15.	51
4.8	Gráfica de barras para máximos de N ₂ O ₅ nocturno estimado en la campaña en Ciudad Universitaria.	52
4.9	Histograma de frecuencias para los máximos nocturnos estimados de N ₂ O ₅ durante la campaña ACU-15.	52
4.10	Concentraciones promedio de 5-min de NO _x y O ₃ monitoreados y N ₂ O ₅ y NO ₃ calculados para el periodo nocturno del día 20 de enero de 2015 en CU.	53
4.11	Rosa de vientos entre las 20:00 y 00:00 horas (a). Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (b) hasta las 20:00 horas, para el 20 de enero.	56
4.12	Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el 20 de enero.	57

4.13	Concentraciones promedio de 5-min de NO _x y O ₃ monitoreados y N ₂ O ₅ y NO ₃ calculados para el periodo nocturno del 21 de enero de 2015 en CU.	58
4.14	Rosa de vientos entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA(a). Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (b) hasta las 20:00 horas, para el 21 de enero.	60
4.15	Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el 21 de enero.	61
4.16	Concentraciones promedio de 5-min de NO _x y O ₃ monitoreados y N ₂ O ₅ y NO ₃ calculados para el periodo nocturno del 24 de febrero de 2015 en CU.	63
4.17	Rosa de vientos entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA(a). Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (b) hasta las 20:00 horas, para el 24 de febrero.	64
4.18	Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el 24 de febrero.	65
4.19	Concentraciones promedio de 5-min de NO _x y O ₃ monitoreados y N ₂ O ₅ y NO ₃ calculados para el periodo nocturno del 2 de marzo de 2015 en CU.	66
4.20	Rosa de vientos entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA(a). Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (b) hasta las 20:00 horas, para el 2 de marzo.	67
4.21	Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el 2 de marzo.	68
4.22	Concentraciones promedio de 5-min de NO _x y O ₃ monitoreados y N ₂ O ₅ y NO ₃ calculados para el periodo nocturno del 9 de abril de 2015 en CU.	69
4.23	Rosa de vientos entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA(a). Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (b) hasta las 20:00 horas, para el 9 de abril.	71

4.24	Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el 9 de abril.	72
4.25	Comparación entre mediciones del ión NO_3^- contenido en partículas finas; de O_3 y NO_2 medidos y de, NO_3 y N_2O_5 estimados, del periodo nocturno para el 24 de febrero y 3 de marzo dentro de la campaña ACU-15.	74
4.26	Tendencia de promedios horarios de O_3 y NO_2 medidos y de NO_3 y N_2O_5 estimados para el periodo nocturno en eventos de O_3 arriba de 40 ppb durante la campaña ACU-15 en CU.	75
4.27	Gráficas 3D de las regresiones múltiples no lineales de la concentración estimada de NO_3 (a) y la concentración estimada de N_2O_5 (a).	77
4.28	Comparación de mediciones de O_3 , NO_x y N_2O_5 entre los resultados presentados y los reportados en 2006.	79

LISTA DE TABLAS

Número	Contenido	Página
1.1	Inventario de Emisiones por jurisdicción de la ZMVM, 2012.	4
3.1	Lista de componentes del sistema de monitoreo miniaturizado <i>Airpointer</i> .	21
3.2	Concentración de las especies en la mezcla de gases de calibración.	23
3.3	Coefficientes de rapidez de reacción.	30
3.4	Modelos de trayectorias de retroceso.	37
4.1	Estadística descriptiva de la campaña de monitoreo para valores registrados en promedios de 5 minutos de humedad relativa, temperatura, NO, NO ₂ , NO _x y O ₃ .	40
4.2	Máximos de ozono nocturno en promedios de 5-min y hora de ocurrencia registrados durante la campaña ACU15 del 1 de enero al 14 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria.	50

RESUMEN

Se investiga el comportamiento de algunos contaminantes asociados con la química nocturna de los óxidos de nitrógeno NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) y del ozono (O_3) en el suroeste de la Ciudad de México mediante el monitoreo continuo de éstas especies y la inferencia teórica de las concentraciones de pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) y NO_3 , esto último mediante la solución de un ensamble de ecuaciones de cinética química y las concentraciones medidas de los NO_x y el O_3 . Se hace una evaluación de la ocurrencia de los eventos nocturnos de ozono registrados y las condiciones asociadas, toda vez que durante la noche no hay producción de éste contaminante, así como del papel del N_2O_5 en la remoción de dióxido de nitrógeno (NO_2) el precursor de ácido nítrico (HNO_3) nocturno, del radical nitrato (NO_3) y de la formación de ozono al iniciar el nuevo día.

La campaña de monitoreo comprendió del 1 de enero y al 14 de abril del 2015 en Ciudad Universitaria, un sitio receptor de smog fotoquímico durante el día y de paso de masas de aire envejecidas durante la noche. La campaña formó parte del proyecto: Aerosoles Atmosféricos en Ciudad Universitaria 2015 (ACU15) CCA, UNAM.

El patrón horario promedio de las concentraciones de O_3 , NO y NO_2 durante la campaña resultó el típico de la zona suroeste de la Cd. de México: concentraciones altas de NO_x por la mañana y máximos de O_3 después del mediodía con niveles nocturnos ocasionales de hasta 70 ppb después de las 19:00 hrs. La rosa de vientos para el periodo diurno mostró dominancia de vientos del N-ONO, mientras que en el periodo nocturno se registró una relativa alta frecuencia de vientos catabáticos de las montañas del sector SO-SSO-S.

La solución del ensamble propuesto de ecuaciones de cinética de las reacciones de producción y remoción de N_2O_5 bajo un régimen de estado estacionario, resultó en una ecuación diferencial de primer orden que se resolvió por el método de separación de variables. Se encontró que promedios de tiempo 10 min eran suficientes para la solución del ensamble de ecuaciones. La ecuación resultante permitió la estimación de la concentración de N_2O_5 y de NO_3 en función

de las concentraciones medidas de NO_2 y O_3 así como de varias constantes de reacción disponibles en la literatura.

La estimación de las concentraciones de N_2O_5 con la solución matemática propuesta para eventos nocturnos de O_3 por arriba de 60 ppb, muestra que se pueden alcanzar niveles máximos de N_2O_5 en torno a 1.5 ppb. En general, en las primeras horas de la noche los niveles de N_2O_5 alcanzan el máximo presentando cierta asociación con O_3 y no necesariamente con el NO_2 dado que en ocasiones existió una correlación negativa con éste último debido a la interferencia de otros compuestos como el isopreno que proviene de las montañas y que favorece la regeneración del bióxido de nitrógeno por su reacción con el radical NO_3 . Posteriormente hay un decaimiento paulatino del N_2O_5 en aparente asociación con su transformación en aerosol de HNO_3 al reaccionar con moléculas de agua de la humedad nocturna.

El análisis a detalle de los eventos nocturnos de ozono indica que hay un aparente transporte catabático de masas de aire envejecidas de las montañas del oeste y suroeste hacia la Ciudad de México y que no necesariamente estos eventos correlacionan con los niveles de N_2O_5 . La formación del pentóxido de dinitrógeno depende básicamente de la disponibilidad de NO_2 y del contenido de humedad. El N_2O_5 parece ser precursor de la formación de aerosoles de nitrato en las primeras horas de la noche y no parece ser necesariamente un sumidero temporal de NO_x . Por otro lado la comparación con resultados realizados en la Ciudad de México y en ciudades con características similares, mostraron que los valores resultantes de la solución de las ecuaciones planteadas se encuentran en magnitudes similares, incluso en sus comportamientos nocturnos.

1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

1.1 Introducción y planteamiento del problema

Desde hace varias décadas, el problema de contaminación del aire en la Ciudad de México (CDMX) ha estado presente y en gran medida ha sido consecuencia de las actividades antropogénicas que se desarrollan en esta zona metropolitana.

A través de los años se han implementado medidas para controlar este problema, incluyendo una normatividad sobre calidad del aire con niveles parecidos a las de otros países y sobre emisiones tanto industriales como de vehículos. Aunque se han alcanzado importantes reducciones en los niveles de prácticamente todos los contaminantes criterio, no se ha logrado revertir en su totalidad la problemática. El ozono (O₃), sigue siendo un problema a resolver toda vez que no se ha logrado establecer una apropiada estrategia de control basada más en principios científicos que políticos (Torres-Jardón, 2009).

Una estrategia de control efectiva para contaminantes de tipo secundario, como el ozono y una parte importante de las partículas finas, que no son emitidos directamente por alguna fuente, sino que son producidos por complicadas reacciones de química atmosférica en presencia de luz solar, depende del conocimiento de tanto los niveles de los contaminantes precursores de estos contaminantes y de los subproductos asociados tanto en el día como en la noche, como de la química atmosférica diurna y nocturna asociadas. La interpretación de cómo cambian las concentraciones de estas especies a lo largo de las 24 horas permite identificar el papel e importancia de sus precursores y de esta forma dar mayor certidumbre al desarrollo y evaluación de estrategias sobre cuál de estos precursores se debe controlar con mayor énfasis.

En países desarrollados existe mucha infraestructura que permite conocer a fondo la problemática de contaminación, sin embargo, en países en vías de desarrollo, como el caso de México, existen limitados recursos para investigar y conocer en su totalidad el problema de fondo. Es por ello que se buscan alternativas en la parte de investigación para estudiar la problemática y sus posibles consecuencias.

El problema de la contaminación del aire en la CDMX, es el resultado de una combinación de factores que tienen que ver con las condiciones geográficas del sitio, la meteorología y la química atmosférica. La química atmosférica de la contaminación en la CDMX ha sido estudiada durante mucho tiempo, de manera que se conocen los procesos diurnos debido a que las actividades humanas se llevan a cabo en el transcurso del día. Pero durante la noche, aunque la actividad antropogénica es reducida, también hay actividad de química atmosférica y poco se conoce de lo que ocurre en este periodo del día.

La química atmosférica nocturna está influenciada tanto por las emisiones nocturnas como por las especies remanentes producidos durante el periodo diurno y por los procesos meteorológicos que ocurren durante este periodo. La importancia de la química atmosférica nocturna radica en que algunos de los productos de esta química pueden llegar a ser precursores o intermediarios de actividad fotoquímica al amanecer. Con el presente estudio, se busca fortalecer el conocimiento en la química nocturna de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y ayudar de esta forma en la búsqueda de mejores estrategias de control de esta megalópolis.

1.2 Marco de referencia

1.2.1 Problemática de la contaminación del aire en la Ciudad de México

El problema de contaminación del aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) ha estado presente durante muchas décadas (Bravo y Torres, 2002; Parrish et al., 2011). Si bien diversas acciones gubernamentales y la presión internacional a tecnologías más limpias han llevado a que se hayan logrado importantes reducciones en niveles de contaminantes primarios como el monóxido de carbono (CO), el dióxido de azufre (SO₂), partículas primarias y a reducciones parciales en la emisión de los óxidos de nitrógeno primarios (NO_x), la reducción de concentraciones de contaminantes secundarios como el ozono (O₃) y aerosoles secundarios de partículas que conforman una importante fracción de las PM_{2.5}, parece haberse estancado.

Además, dado que se ha incrementado consistentemente la población, se ha tenido un aumento en las emisiones de contaminantes debido al incremento en

la cantidad de vehículos de transporte de pasajeros particular y masivo y de carga, la industria, el comercio y todas aquellas actividades asociadas a la actividad urbana.

1.2.2 Fuentes de los contaminantes y su distribución

La Figura 1.1 muestra una distribución porcentual de la emisión de contaminantes de acuerdo al tipo de fuente según el inventario de emisiones más reciente para la ZMCM (SEDEMA, 2012).

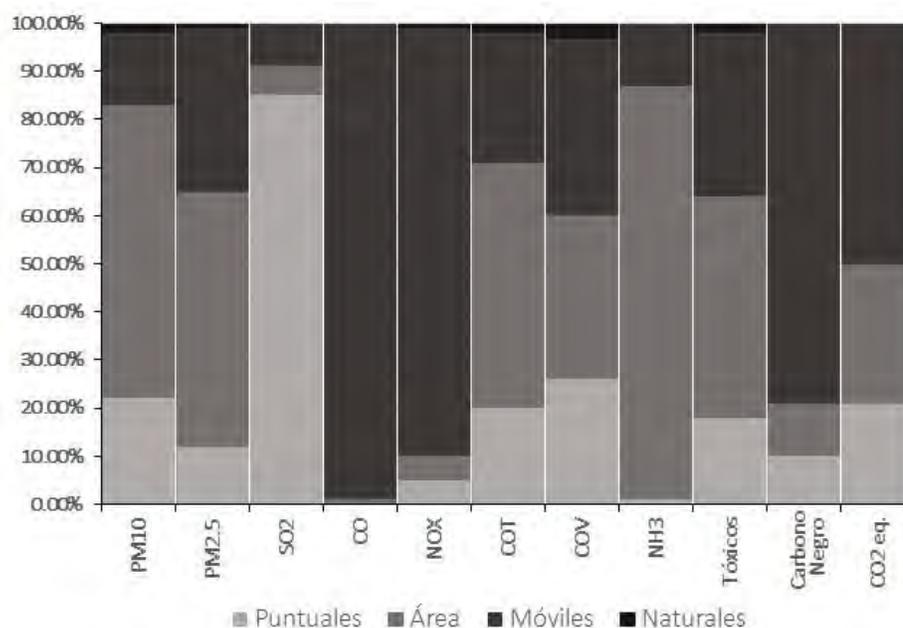


Figura 1.1 Distribución de contaminantes de acuerdo al tipo de fuente. (Fuente: SEDEMA, 2012)

De acuerdo a ésta figura, gran parte de las especies emitidas como el CO, los NOx (NO+NO₂), y una parte de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son derivados de procesos de emisiones de fuentes móviles. Otras fuentes como evaporativas de gasolinas, solventes, gas L.P. y otras contribuyen con el restante del porcentaje de los COV. Asimismo, la mayor parte del SO₂ proviene de fuentes puntuales de tipo industrial. En tanto que las fuentes tipo área dominan la emisión de PM₁₀ y PM_{2.5}. Las principales fuentes de PM₁₀ son polvos fugitivos de terrenos

descubiertos, las vialidades con y sin pavimento, y algunos procesos de combustión. No obstante, las emisiones de PM_{2.5} de fuentes vehiculares dominan la emisión de esta fracción fina de las partículas.

Todos estos compuestos contribuyen al establecimiento de la calidad del aire de la ZMCM. Sin embargo, no hay una correlación directa entre la cantidad de las emisiones con los niveles presentes en el aire. En principio y observando la cantidad en masa estimado de estas emisiones (Tabla 1.1), se pensaría que el principal problema es el monóxido de carbono seguido por los COV y los NOx en ese orden.

Tabla 1.1 Inventario de Emisiones por jurisdicción de la ZMVM, 2012.

Jurisdicción	Emisiones [Mg/año]						
	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	CO	NOx	COV	NH ₃
Ciudad de México	6,552	2,185	217	594,116	79,287	199,483	16,210
Estado de México	23,335	4,749	1,052	944,674	117,734	314,436	27,799
Federal	4,790	2,517	3,598	67,258	42,111	118,829	183
Total	34,677	9,451	4,867	1,606,048	239,132	632,748	44,192

Aún y cuando la ZMCM se encuentra rodeada por altas montañas, lo que dificulta el tránsito de las masas de aire y la dispersión de los contaminantes primarios, los niveles de especies gaseosas como CO y SO₂ no son ya problema de calidad del aire. No así otros contaminantes de origen secundario como el ozono, gran parte del NO₂ y las partículas finas. La latitud y altitud de la cuenca donde se asienta la ZMCM favorece que la mayor parte del año se reciba suficiente radiación solar que combinado con el clima templado característico de la región, facilita la producción fotoquímica del ozono y de aerosoles secundarios (Molina et al., 2010). Asimismo, durante ciertas condiciones meteorológicas en el centro de México se pueden tener contribuciones provenientes del Estado de México, así como de parcelas de aire contaminadas de otros estados cercanos (García et al., 2008).

1.3 Importancia de la química atmosférica de la formación y remoción de ozono

El ozono troposférico es formado y destruido durante los periodos diurno y nocturno mediante una serie de reacciones que involucran directamente a los NOx. El monóxido de nitrógeno (NO) es introducido a la tropósfera a partir de fuentes tanto naturales como antropogénicas a lo largo de las 24 horas. Durante el día, el NO reacciona rápidamente con ozono para formar dióxido de nitrógeno (NO₂) (R 1.1). El dióxido de nitrógeno absorbe luz del sol en el rango visible - ultravioleta visible de 280 nm < λ < 430 nm y se fotodisocia para formar un átomo de oxígeno (O) y NO (R 1.2), tal y como se ilustra en la parte central de la Figura 1.2.

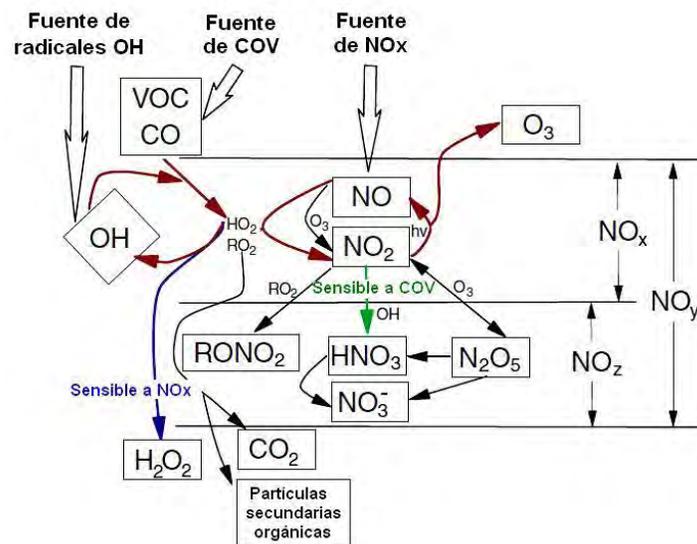
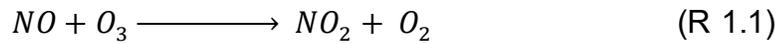


Figura 1.2 Esquema de las diferentes rutas fotoquímicas que llevan a producción de ozono (línea roja) y a los pasos de terminación que dominan bajo condiciones de formación de ozono limitadas por NOx (línea azul) y limitadas por los COV (línea verde).

Los átomos de oxígeno rápidamente se combinan con oxígeno molecular (O₂) para producir ozono (R 1.3). Ésta última reacción es la única reacción productora de ozono en la tropósfera.



En ausencia de COV las reacciones (R 1.1) a (R 1.3) gobiernan y se establece un ciclo estacionario en el que el ozono es formado y destruido sin que se acumule. Sin embargo, en presencia de COV el mecanismo de oxidación de la reacción (R 1.1) no domina y radicales orgánicos formados a partir de los COV ofrecen otra ruta de oxidación más rápida que lleva a que procedan las reacciones (R 1.2 y R 1.3) regenerando así al NO sin que se destruya el ozono (parte izquierda de Figura 1.2). No obstante, parte del NO₂ que es así generado es también removido mediante una serie de reacciones en la que oxidantes como el radical hidroxilo, el propio ozono y otros radicales orgánicos pueden continuar con la oxidación y remoción de los NO_x originales. A este grupo de especies diferentes a los NO_x se les conoce como especies NO_z (parte baja de Figura 1.2). Así se define a la suma de NO_x y NO_z como NO_y, el cuál es uno de los grupos importantes en la química atmosférica de la tropósfera, ya que involucra desde la producción de ozono, su remoción y hasta ser precursor de otras especies de interés. La Figura 1.3 presenta la secuencia de oxidación del NO a partir de su emisión.

Por otro lado, durante la noche el NO₂ ya no fotoliza, y como resultado la química de los NO_x es completamente diferente que la del periodo diurno. En una zona urbana las emisiones nocturnas de NO_x continúan, e incluso, pueden ser importantes en magnitud. En este periodo el NO va a reaccionar rápidamente con el O₃ removiéndolo y casi todo el NO presente va a ser convertido a NO₂ si es que

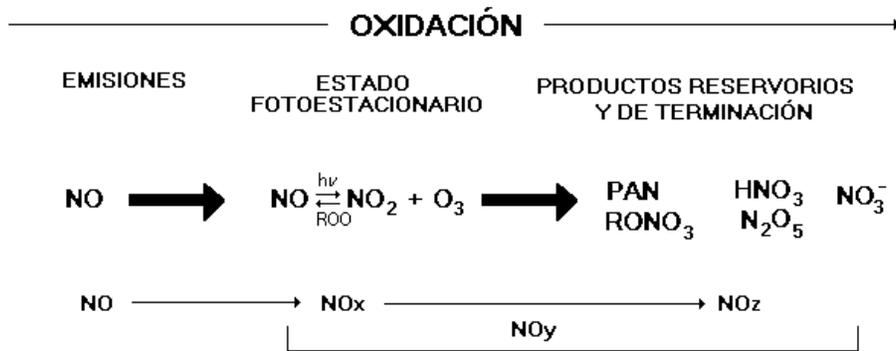


Figura 1.3 Etapas de oxidación del óxido de nitrógeno desde su emisión a su remoción desde el amanecer al atardecer. (Adaptado de CCME, 1996).

hay la disponibilidad de suficiente ozono (R 1.1). No obstante el NO₂ también sigue otras reacciones siendo la principal con el O₃ todavía disponible para formar el radical nitrato (NO₃).



De hecho, esta ruta es la única fuente directa de radicales NO₃ en la atmósfera. Ahora bien, durante el día el NO₃ se fotoliza para formar tanto NO como NO₂, pero en la noche, en ausencia de luz, el radical NO₃ puede incluso oxidar al NO para regenerar NO₂. Esto es, el radical NO₃ actúa como un oxidante alternativo nocturno.

El radical NO₃ se considera como el oxidante más importante durante la noche. Puede reaccionar con los dobles enlaces del tipo carbón-carbón (Ball, 2014). Durante el día el radical OH domina ampliamente la oxidación de los COV (por ejemplo: alquenos pesados como terpenoides). Pero en la noche, la concentración de NO₃ es por lo general dos órdenes de magnitud más grande que las del OH en el día. La adición del NO₃ a los dobles enlaces genera radicales peroxi-sustituidos con nitratos. Los productos de reacción (no radicales) de la reacción NO₃ + COV, son nitratos orgánicos conteniendo grupos: alcohol, peróxido o carbonilo. Éstos compuestos tienen una presión de vapor baja y en consecuencia particionan sobre

partículas para generar aerosoles orgánicos secundarios (SOA por sus siglas en inglés) lo cuales son contaminantes muy importantes en la ZMCM.

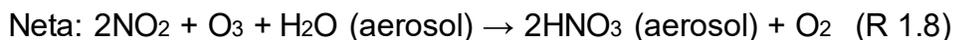
Asimismo, el NO_3 puede reaccionar con NO_2 para producir pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5).



El N_2O_5 puede seguir tres rutas, puede descomponerse térmicamente para regenerar NO_3 ; reaccionar con H_2O en fase gas para formar HNO_3 , o bien, puede reaccionar con H_2O depositada en un aerosol para formar HNO_3 en una reacción de tipo heterogénea.



Así como el OH durante el día reacciona con NO_2 para formar HNO_3 en una de las rutas más importantes de remoción del NO_2 , la hidrólisis del N_2O_5 sobre aerosoles conteniendo H_2O es un paso clave de la remoción de los NO_x tal y como se plantea en la reacción neta siguiente:



Aunque la reacción (R 1.7) es lenta en fase gas, es rápida cuando ocurre sobre una partícula de aerosol (proceso heterogéneo) y puede llevar a la formación de cantidades significantes de aerosoles de nitratos al reaccionar con amoníaco (NH_3) (Morgan et al., 2015).



La Figura 1.4 muestra un esquema de la química nocturna de los NOx y muestra como esta secuencia de reacciones puede remover prácticamente la mayoría de los NOx. Adicionalmente, la remoción de N₂O₅ por los aerosoles limita indirectamente la disponibilidad del NO₂ para las reacciones de producción de ozono del siguiente día.

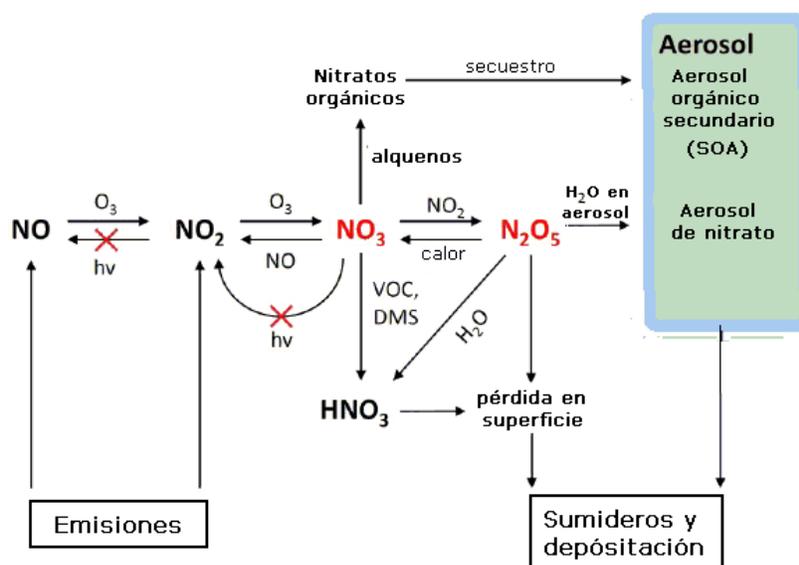


Figura 1.4 Esquema de las diferentes rutas de química nocturna que llevan a la remoción de ozono; la formación de especies nocturnas de NO_z (marcadas en rojo); y a la formación de aerosoles como mecanismo de remoción de NO₃ y N₂O₅. (Adaptada de Ball, 2014). El esquema sólo representa a las especies más importantes en la química nocturna.

Queda claro que las reacciones nocturnas que involucran las emisiones de NO tienden a titular la producción diurna de ozono; además de que remueven a los NOx y pueden dar inicio a la oxidación nocturna de COV reactivos presentes (Brown et al., 2006). Esto es, los procesos de química nocturna reducen la concentración de los dos ingredientes más importantes requeridos para la producción química de

ozono (NOx y COV) para el día siguiente mientras que al mismo tiempo consumen O₃ en lugar de producirlo.

1.4 Importancia de los NOx en la ZMCM

Dado que en la química troposférica diurna y nocturna una familia importante de compuestos son los NOx, es conveniente revisar la situación histórica de estos compuestos en la ZMCM.

Los NOx como contaminantes primarios se forman durante la combustión. Son el producto de la oxidación de una pequeña fracción del nitrógeno atmosférico que ingresa al pistón, o bien de la oxidación del nitrógeno orgánico del propio combustible. La química de la formación de NOx en motores de combustión interna es muy complicada, pero se sabe que a la presión y temperatura dentro del cilindro de un pistón en vehículos a gasolina, la reacción entre O₂ y N₂ lleva a la formación de NOx y donde poco más del 95% es emitido en forma de NO ($O_2 + N_2 \rightarrow 2 NO$; - 182.4 kJ/mol). El resto es emitido básicamente como NO₂. Los motores a Diesel operan bajo un sistema de auto ignición o sistema de ignición por compresión, el cual no requiere de dispositivos de ignición y de un método de mezcla no uniforme en el cual el aire en exceso y combustible son enviados por separado hacia la cámara de combustión en donde se mezclan juntos y la combustión espontánea se lleva a cabo. En el motor a Diesel, el pistón viaja más para comprimir el gas que ingresa al cilindro. La entalpía de formación del NO₂ (g) es + 113.8 kJ/mol. Esto significa que la formación de NO₂ se favorece por las altas presiones y temperatura que se alcanzan en los motores a Diesel. Típicamente, del 15-30 % de los NOx son emitidos como NO₂. Así, los vehículos a Diesel emiten más NOx en proporción a los motores Otto (Figura 1.5).

De acuerdo a la revisión histórica de los inventarios de emisiones de NOx entre 1990 y 2008 en la ZMCM, La reducción de las emisiones de NOx podría ser la consecuencia del cambio tecnológico del parque vehicular, ya que los vehículos con sistema de control de emisiones han ido en aumento paulatinamente. La Figura 1.6 muestra que las emisiones de NOx de 1990 a 1998, presentan una importante reducción de alrededor del 24%. De 1998 al año 2000 se presenta un incremento,

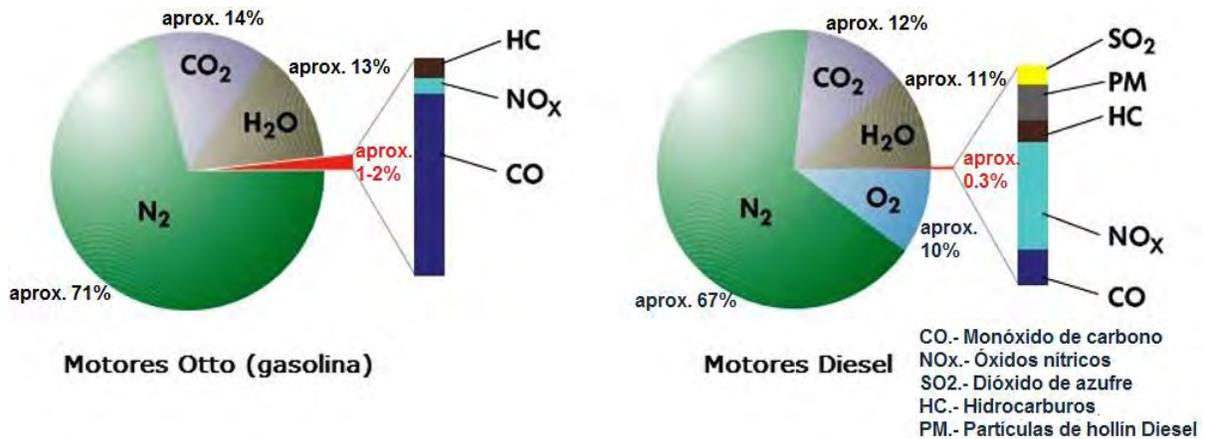


Figura 1.5 Proporciones típicas de emisión de especies contaminantes de motores de combustión interna. (Adaptado de Programa autodidáctico 230 de Volkswagen)

posiblemente causado por el aumento en la circulación de autos, debido a las modificaciones del programa Hoy No Circula, pues se permitió que los vehículos año modelo 1993 y posteriores circularan todos los días. Del año 2000 al 2008 se observa una reducción no muy clara de aproximadamente del 6% en las emisiones, lo cual puede atribuirse a la instalación de nuevas tecnologías de control de emisiones en algunos sectores industriales; como es el caso del sector de generación de energía eléctrica y la Planta de asfalto del GDF. No obstante, y considerando que la flota vehicular a Diesel no ha tenido el mismo grado de vigilancia y restricciones en sus emisiones que los vehículos a gasolina, es posible que su incremento sea el responsable en que la tendencia en los NO_x no presente tendencia clara (Zavala et al., 2006).

De acuerdo al inventario de emisiones 2012 de la ZMCM, cerca del 61% de las emisiones de NO_x de origen vehicular proviene de motores a gasolina y un 30% de motores a Diesel, aún y cuando el número de vehículos a Diesel es mucho menor al de los automóviles en circulación. Dado el origen vehicular de los NO_x, su distribución espacial depende directamente del patrón, la intensidad y el tipo de tránsito vehicular. La Figura 1.7 muestra la distribución espacial de las emisiones de NO_x en la ZMCM donde se aprecia que las zonas con mayor tráfico vehicular son las mayores contribuyentes.

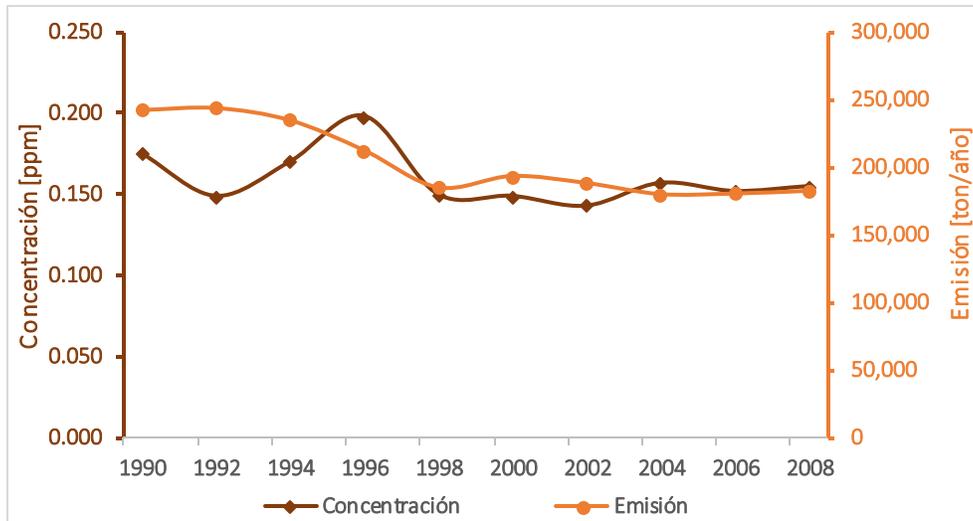


Figura 1.6 Tendencias de emisiones y concentración de NOx en la ZMVM, 1990-2008. (Fuente: SEDEMA, 2008)

Por otro lado, la distribución temporal horaria en la emisión de NOx reportada en inventarios de emisiones para la ZMCM permite observar que el periodo de emisiones importantes es entre las 6:00 y las 22:00 horas, para posteriormente presentar una rápida disminución ya entrada la noche como lo muestra la Figura 1.8 (a). No obstante, se puede aproximar que en el periodo nocturno (7 a.m. a 7 p.m.) se emiten 33% de estos NOx y que entre las 7:00 y las 11:00 de la noche hay una gran intensidad en las emisiones lo que lleva a suponer que la química atmosférica de estos compuestos es también importante en la CDMX. La comparación entre las emisiones y las mediciones de NOx podrían sugerir que no hay acoplamiento. Finalmente la Figura 1.8 (b) muestra la variación horaria promedio de las concentraciones de NOx registradas en toda la ZMCM de 2001 a 2007 de acuerdo al día de la semana, donde claramente se aprecia la influencia del tráfico vehicular en días hábiles y fin de semana. Las concentraciones de NOx entre las 7 de la noche y las 24 horas muestran que a pesar de la intensidad en las emisiones en este periodo nocturno, no hay acumulación de NOx lo que sugiere la ocurrencia de reacciones de remoción importantes.

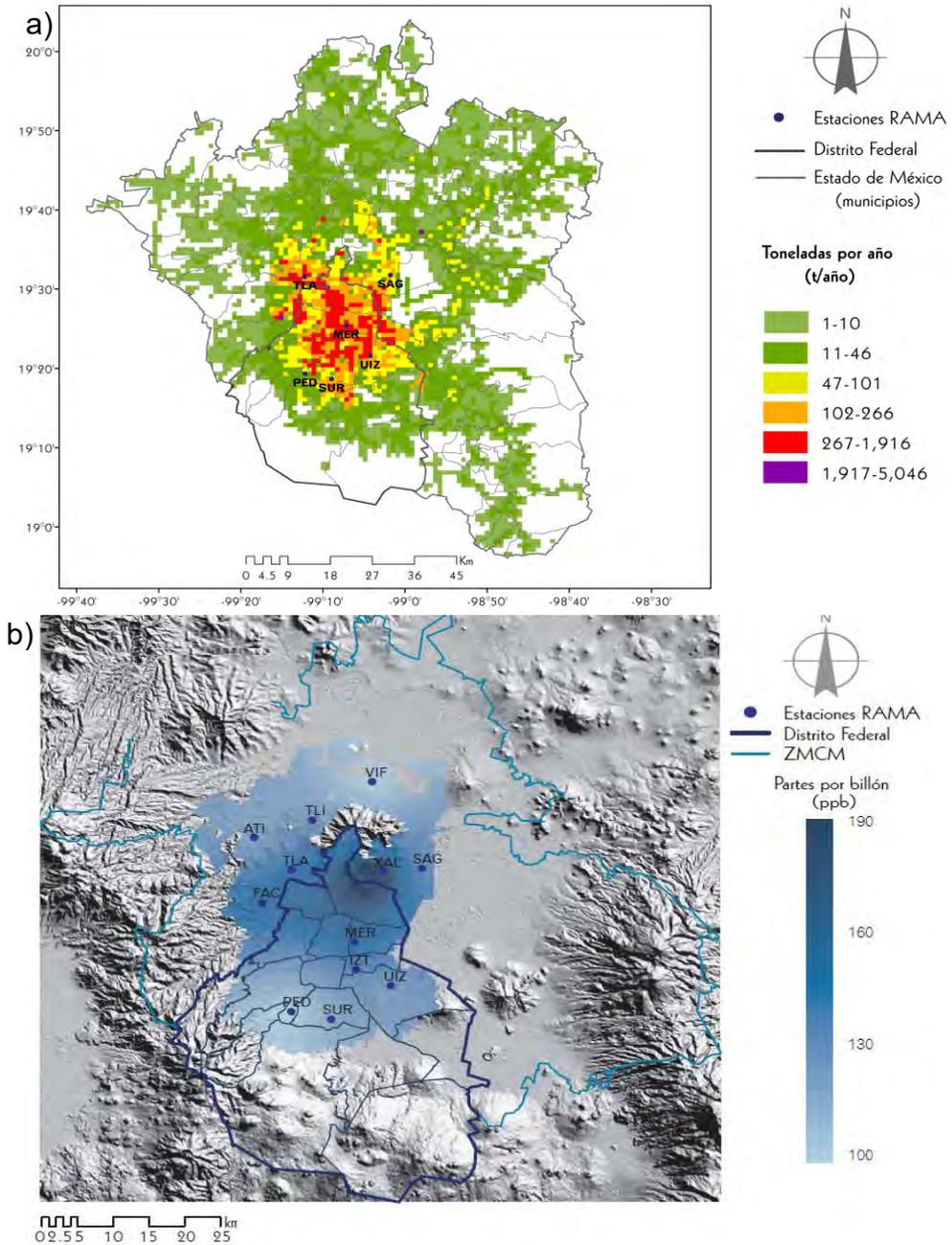


Figura 1.7. (a) Distribución espacial de las emisiones de NO_x de acuerdo al inventario de emisiones de este grupo de contaminantes en la ZMCM y, (b) distribución espacial de los promedios anuales de NO_x. (Adaptado de: Torres y Rosas, 2016).

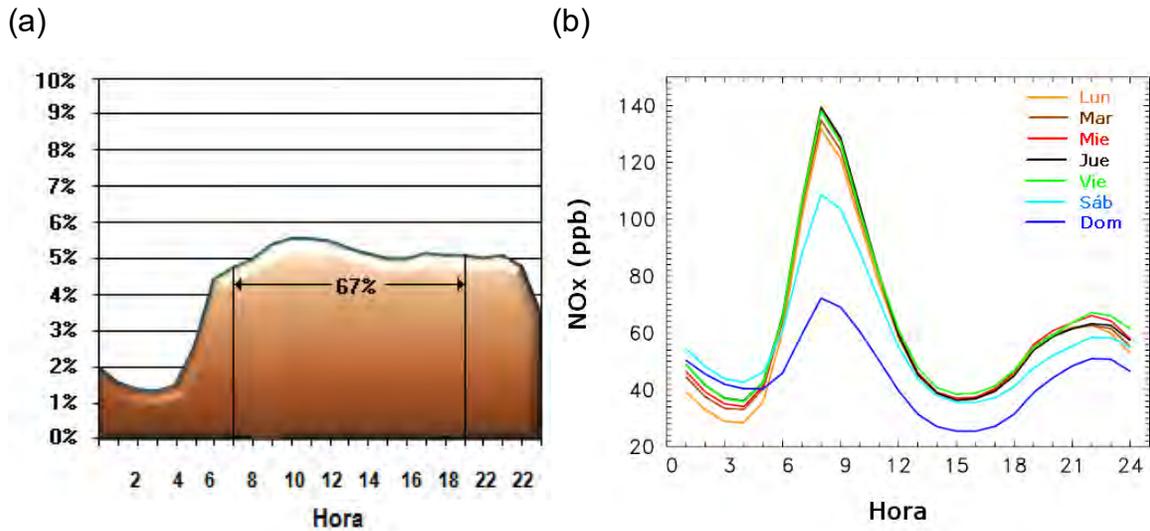


Figura 1.8. (a) Emisiones horarias de NO_x en la ZMCM, 2008. (Adaptado de: SEDEMA, 2009); (b) Ciclo diario del promedio horario de las concentraciones de NO_x de todas las estaciones de monitoreo en la ZMCM de 2001 a 2007. (Adaptado de: Stephens et al., 2008).

Además, en 2006 se realizó una campaña denominada MILAGRO (*Megacity Initiative: Local and Global Research Observations*, siglas en inglés) en donde se realizaron mediciones de algunas especies NO_x como ácido nítrico (HNO₃), nitratos (NO₃) y pentóxido de dinitrógeno (N₂O₅). No obstante, los resultados fueron enfocados a entender la química diurna de los NO_x y prácticamente se dejó ausente lo referente a su química nocturna.

1.5 Justificación

El ozono, actualmente, sigue siendo el contaminante con mayor impacto y presencia sobre la calidad del aire de la CDMX. Durante el día y en el transcurso de la tarde es cuando se tienen concentraciones pico de ozono que llegan a superar 150 partes por billón (ppb), muy por arriba de lo establecido por la normatividad (Figura 1.9 (a)). Asimismo, los aerosoles secundarios, como parte de las partículas PM_{2.5}, siguen constituyendo un problema potencial de empeoramiento de la calidad

del aire considerando que las emisiones de sus precursores, COV y NOx siguen sin un control (Figura 1.9 (b)).

Durante la noche, en ausencia de radiación solar y de la actividad humana, lo normal es que la remoción de ozono en zonas urbanas lleve a valores por abajo de su concentración de fondo. Pero no siempre ocurre esto, en ocasiones, ocurren eventos de ozono nocturno remanente del día en los cuales se llegan a observar concentraciones hasta por el doble de la concentración de fondo que es de 40 ppb.

En consecuencia, ocurre un cambio importante en la química nocturna de los NOx que puede llevar a la formación de otros compuestos como NO₃ y de N₂O₅, el cual es un precursor de aerosoles orgánicos secundarios y de aerosoles de nitratos para el próximo día. Sin embargo poco se conoce de la especie N₂O₅ pues existen limitantes en el estudio de las reacciones de formación de este compuesto debido a que no existe la infraestructura necesaria para lograr mediciones. En ambos casos, los NOx son la especie clave tanto para la remoción del O₃ nocturno, como para la formación de los precursores de los aerosoles.

Esta situación toma mucha importancia si se considera que, como ya se mostró, no se ha observado una tendencia clara en la disminución de las emisiones y concentraciones de NOx para antes de 2010. Una revisión exhaustiva de las concentraciones de promedio durante la tarde de NOx entre 2010 y 2015 para cinco sitios representativos de la ZMCM indica que la situación sigue prácticamente igual e incluso hay un ligero repunte en 2015 a pesar de las acciones de control impuestas por el gobierno local (Figura 1.10).

Dado que hasta la fecha no se cuenta con ningún estudio específico sobre el papel de los NOx en la química nocturna de la ZMCM y de su importancia en la formación de N₂O₅ y NO₃, este trabajo de tesis pretende ofrecer un primer diagnóstico de esta química nocturna mediante el análisis e interpretación de mediciones de NOx y O₃, como de la estimación de las especies N₂O₅ y NO₃ de estas mediciones con ayuda de la cinética química de una serie de reacciones de química nocturna en la zona suroeste de la Ciudad de México para así propiciar una investigación más profunda a futuro.

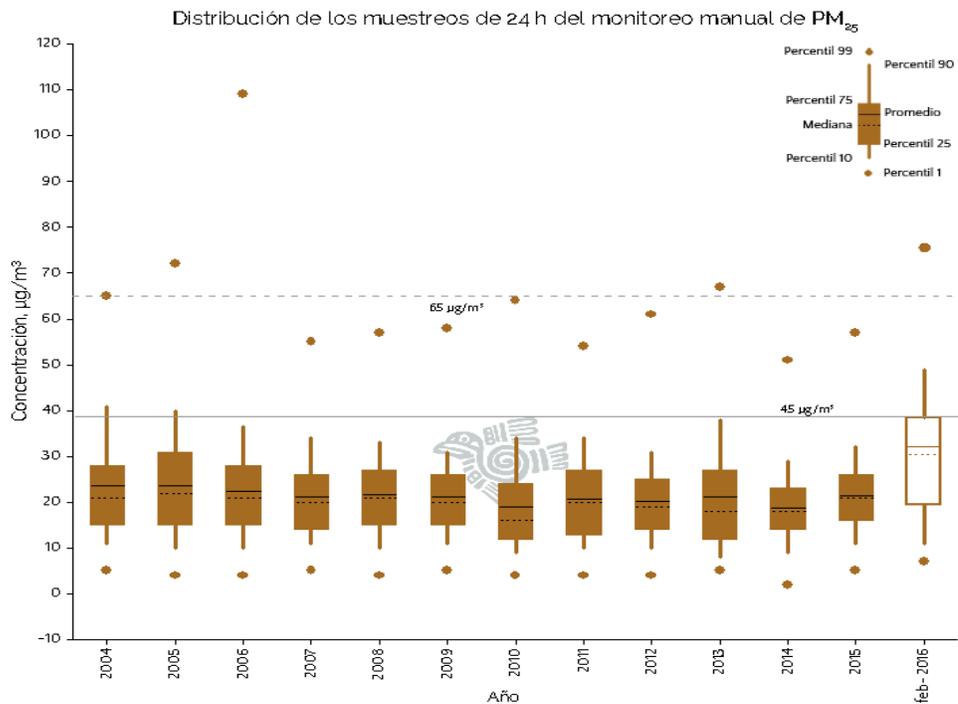
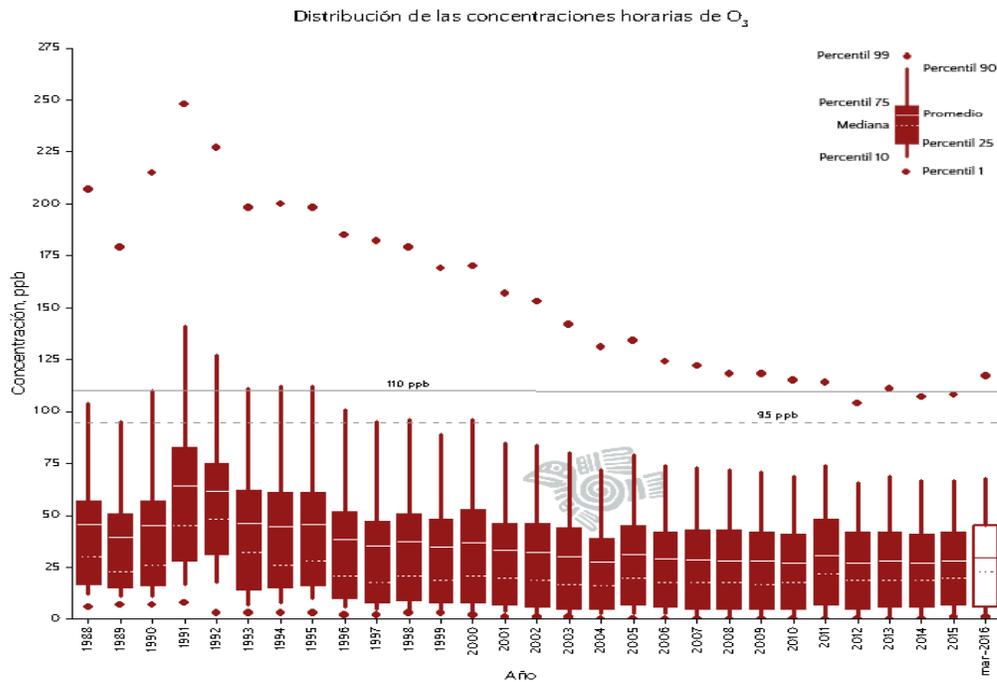


Figura 1.9. (a) Tendencia de las concentraciones horarias de ozono en la ZMCM a partir de 1988. La línea segmentada representa la actual norma de calidad del aire para O_3 . (b) Tendencia de las concentraciones promedio 24 horas de $PM_{2.5}$ en la ZMCM a partir de 2004. La línea continua indica la actual norma de calidad del aire para $PM_{2.5}$. Gráficas obtenidas de la SEDEMA CDMX.

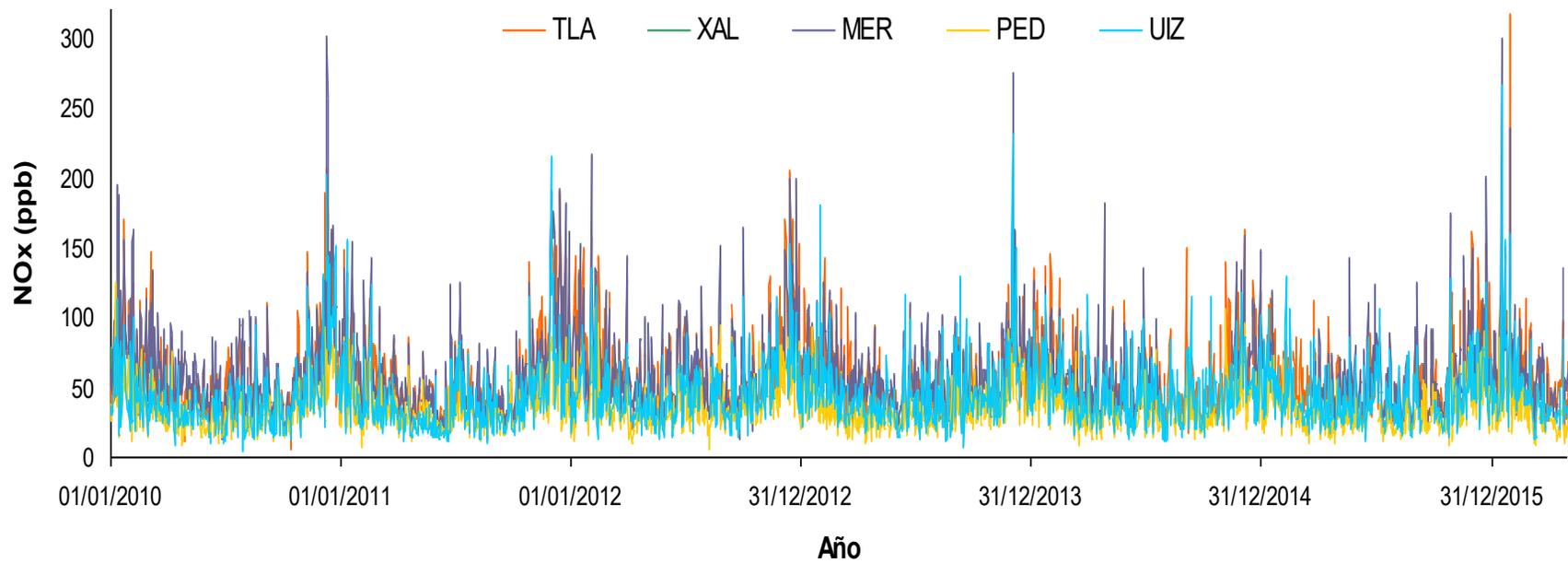


Figura 1.10. Serie de tiempo de las concentraciones promedio diario de NOx entre las 6 y las 11 de la mañana en cinco sitios representativos de la ZMCM: Tlalnepanitla, Xalostoc, Merced, Pedregal y UAM Iztapalapa entre 2010 y 2015.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Realizar una investigación de la química nocturna de los NO_x y de O₃ mediante el monitoreo continuo de éstas especies y su participación en la formación de N₂O₅ y NO₃.

2.2 Objetivos particulares

- Explicar el comportamiento de la química nocturna de las especies monitoreadas, NO_x y O₃ con las series de tiempo observadas.
- Obtener un modelo para calcular concentraciones de N₂O₅ a partir de la solución de un arreglo de ecuaciones de la cinética de formación de NO₃.
- Obtener cálculos de NO₃ y N₂O₅ y analizar su posible correlación o correlación negativa entre ellos mismo así como de las especies monitoreadas y otras especies que participan en la química nocturna.
- Investigar el comportamiento de las especies calculadas a partir de las especies monitoreadas, así como los factores que influyen en éste.
- Investigar la ocurrencia de eventos de ozono nocturno y la posible influencia en la formación de N₂O₅ y NO₃ así como en la formación de aerosoles orgánicos y de nitratos.
- Hacer comparaciones con mediciones y resultados de estudios similares recientes realizados en la Ciudad de México.

3. MÉTODOLOGÍA Y SOLUCIÓN

3.1 Descripción de la zona de estudio

La campaña de monitoreo ACU15 se llevó a cabo desde el mes de enero y hasta las dos primeras semanas de abril de 2015. El sistema de monitoreo empleado para realizar las mediciones de calidad del aire y meteorología fue colocado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), ubicado dentro de Ciudad Universitaria (CU), al suroeste de la Ciudad de México (Figura 3.1).



Figura 3.1 Ubicación de la zona de estudio, CCA, en Ciudad universitaria al suroeste de la Ciudad de México.

Como puede observarse en la Figura 3.1, el sitio se ubica relativamente cercano a las montañas del suroeste de la Ciudad de México por lo que la influencia de vientos tanto anabáticos como catabáticos es importante.

De hecho, esta influencia determina en gran parte que durante el periodo diurno, el suroeste de la ZMCM sea una zona receptora de masas de aire ricas en oxidantes fotoquímicos procedentes de las zonas de mayor emisión de precursores ubicadas al norte y noroeste. En tanto, por la noche, frecuentemente se registra la influencia de vientos que vienen de regreso de las montañas acarreado parcelas

de aire “envejecidas” que durante el día alcanzaron a llegar a estas elevaciones (Bravo y Torres, 2002). No se considera a esta zona como fuente importante de NOx aunque puede haber cierta influencia de emisiones de diurnas COV de origen biogénico dada la cercanía a grandes áreas arboladas.

Las principales condiciones meteorológicas de esta zona durante la campaña de monitoreo son: promedios de temperaturas cerca de 20°C durante el día y de 10°C por la madrugada; la humedad relativa va del rango del 20 al 30% durante el día y cerca del 60% durante la noche; además de tener presiones cercanas a 585 mmHg durante el día con ligeras variaciones durante la noche. El sitio se encuentra relativamente cercano a la actividad vehicular intensa como el paradero de la estación del metro Universidad y a tráfico interno de la propia Ciudad Universitaria. Sin embargo, no llega a compararse con el tráfico típico de otras zonas en esta misma zona.

3.2 Monitoreo atmosférico

3.2.1 Instrumentación

El monitoreo se llevó a cabo con una estación miniaturizada, *Airpointer* del Grupo Fisicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

El sistema *Airpointer* está integrado con una serie de analizadores de las especies, O₃, CO, NOx (NO y NO₂), SO₂, y partículas PM_{2.5}, así como de sistemas de medición de variables meteorológicas como: presión atmosférica, temperatura, dirección e intensidad de viento y humedad relativa. La Tabla 3.1 muestra algunas características de cada uno de estos sistemas y la Figura 3.2 muestra el equipo y sus componentes.

La instalación, calibración y operación del equipo, se realizó siguiendo recomendaciones de la US-EPA, a la Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México y a experiencia propia del Grupo FQA-CCA (Fisicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera).

Tabla 3.1 Lista de componentes del sistema de monitoreo miniaturizado *Airpointer*.

Parámetro	Principio	Equipo/Referencia
Gases		
O ₃	Fotometría en ultravioleta (límite de detección 0.5 ppb)	Airpointer (tecnología: Thermo Scientific)
CO	Infrarojo no-dispersivo (límite de detección 0.04 ppm)	Airpointer (tecnología: Thermo Scientific)
NO, NO ₂	Quimioluminiscencia (límite de detección 0.4 ppb)	Airpointer (tecnología: Thermo Scientific)
SO ₂	Fluorescencia en ultravioleta (0.5 ppb)	Airpointer (tecnología: Thermo Scientific)
Partículas		
PM _{2.5}	Nefelometría (límite de detección 1 mg/m ³)	Airpointer (tecnología: Thermo Scientific)
Variables meteorológicas		
Presión atmosférica	Medición de la diferencia de potencial existente entre las placas de un capacitor (silicón) y la carga eléctrica almacenada (sensibilidad: ± 0.5 hPa @ 0° a +30°C, y de ± 0.1 hPa @ -52° a +60°C).	Vaisala Model WXT520
Dirección de viento	Anemómetro ultrasónico con tres transductores en plano horizontal (exactitud de ± 3°)	Vaisala Model WXT520
Intensidad de viento	Anemómetro ultrasónico (exactitud de ± 0.3 m/s ó ± 3% a una intensidad entre 0 y 35 m/s, según la que sea mayor)	Vaisala Model WXT520
Temperatura	Medición en los cambios de capacitancia de un elemento de cerámica en función a la temperatura (sensibilidad: ± 0.3°C @ 20°C en el rango de -52° a +60°C).	Vaisala Model WXT520
Humedad relativa	Medición de la diferencia en la capacidad conductiva de un sensor de película de polímero a cambios de humedad (sensibilidad ± 3% HR en el rango de 0 a 90% HR y de ± 5% HR en el rango de 90 a 100% HR).	Vaisala Model WXT520

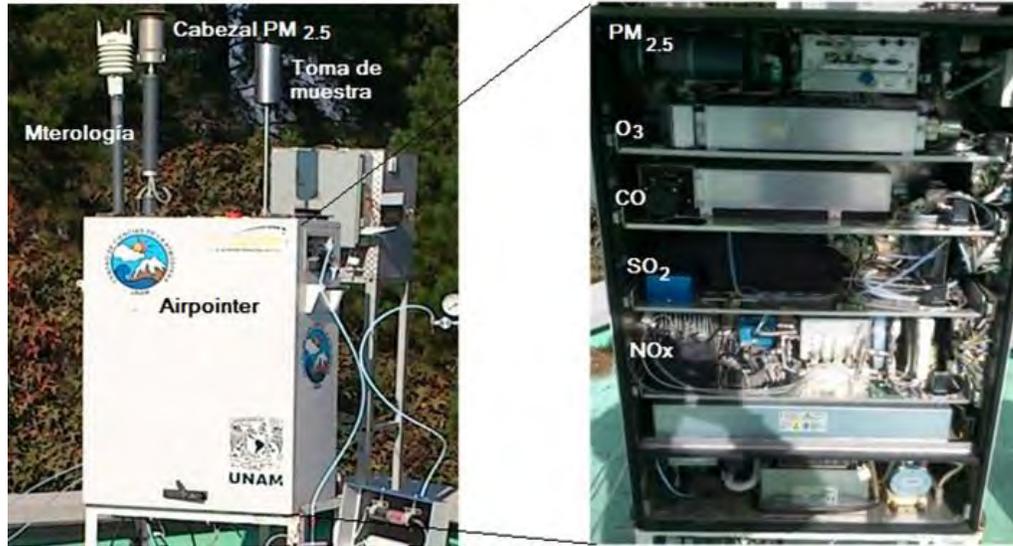


Figura 3.2 Sistema *Airpointer* en posición de medición y analizadores del mismo.

Además la validación de los datos obtenidos estuvo sujeta a las recomendaciones tanto de los organismos previamente mencionados como de procedimientos del propio FQA-CCA.

Para propósitos de este trabajo solo se consideraron datos de concentraciones de O₃, NO y NO₂ así como variables meteorológicas, temperatura, presión, humedad relativa y dirección e intensidad de viento. En el caso de otras comparaciones, la información fue obtenida tanto de los mismos registros del *Airpointer*, así como de resultados de trabajos alternos realizados por otros grupos participantes en la misma campaña.

3.2.2 Calibración

La calibración de los instrumentos permite conocer la desviación de la medición y la confiabilidad del mismo. La calibración de un analizador consiste en establecer la relación cuantitativa entre la concentración real del contaminante y la respuesta del analizador (lectura en la carta de registro, salida digital o data-logger). Cada analizador debe ser calibrado apegándose a las condiciones de operación, conforme a procedimientos establecidos basados, tanto en las instrucciones específicas del manual de operación del equipo, como en las directrices generales

provistas por las normas de referencia utilizadas las cuales comúnmente contienen criterios detallados de calibración (Espinoza, 2007).

El proceso de calibración se realiza generando distintas diluciones de concentración conocida (span) utilizando mezclas de gases certificadas y su correspondiente dilución con aire “cero”, así como la alimentación de únicamente aire “cero” para calibrar la línea base del equipo. Para efectos de este trabajo, las calibraciones se realizaron con una mezcla con las concentraciones de la Tabla 3.2:

Tabla 3.2 Concentración de las especies en la mezcla de gases de calibración.

Balance en Nitrógeno	
Compuesto	Composición en ppm
Bióxido de azufre, SO ₂	50.82
Óxido nítrico, NO	50.41
Monóxido de carbono, CO	1001.80

La calibración se puede hacer con 2 puntos iniciales, uno donde la concentración es cero para cada una de las especies y otro máximo que se puede lograr con la concentración de las especies mencionadas. Pero también se pueden generar puntos intermedios con diluciones. De hecho, antes de hacer pasar cualquier mezcla de gases al equipo se tienen que hacer diluciones pues en algunos casos los límites de detección para algunos analizadores no logran captar concentraciones tan altas. Para lograr diluciones de cualquier magnitud, puede emplearse un calibrador que no hace otra cosa que combinar la mezcla de gases con aire limpio o aire cero.

Las concentraciones esperadas pueden determinarse con una sencilla expresión:

$$C' = \frac{C \times Q_0}{Q_t + Q_0} \quad (\text{E3.1})$$

La expresión (E3.1) permite calcular la concentración diluida (C') con la concentración que se está usando (C) y los flujos que pueden ser ajustados en el

calibrador (Q_0 y Q_t) y que deben satisfacer el flujo que requiere cada equipo. Esto es para cada una de las especies.

Si el analizador detecta un valor diferente, se hace la corrección en el equipo. Este proceso continúa hasta que el error entre la concentración esperada y el valor mostrado sea muy bajo o prácticamente inapreciable. El esquema de calibración es mostrado en la Figura 3.3.

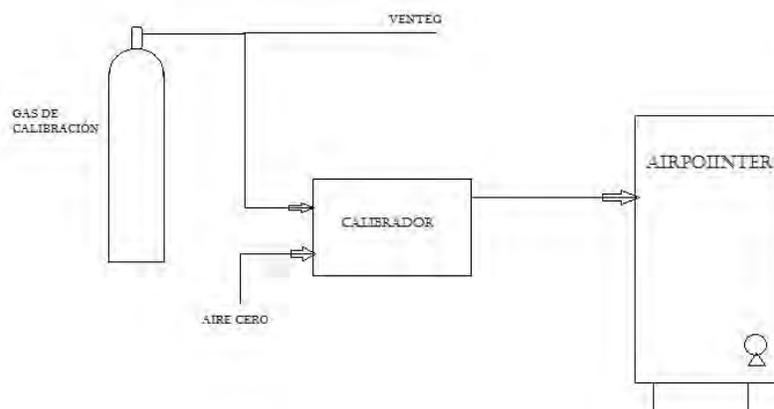


Figura 3.3 Esquema general de calibración del sistema *Airpointer*.

Este proceso de calibración se realiza antes de dejar monitoreando el equipo. Pero a lo largo de la campaña se deben revisar que las concentraciones medidas estén correctas y para ello se realiza un proceso de verificación, el cual es el mismo proceso que el de calibración pero solo se le ingresa al equipo la muestra y se corrobora que el valor medido sea correcto, solo se hace un ajuste en caso de que el equipo muestre valores erróneos.

3.2.3 Monitoreo

El sistema *Airpointer* fue colocado en el sitio previamente mencionado y operó en forma continua. El sistema puede ser verificado tanto, a distancia a través de la red, o a través de la interfaz que ofrece el proveedor del *Airpointer*, en un laboratorio interior del Grupo FQA-CCA.

Los datos fueron capturados por el datalogger integrado al *Airpointer* en tres modos: promedios de 1-min, promedios de 5-min y promedios de 60-min. Los datos

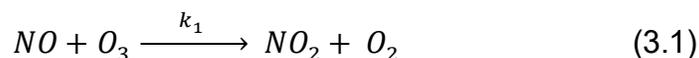
registrados fueron continuamente validados de acuerdo a procedimientos de grupo FQ-CCA para su posterior análisis.

Adicionalmente se obtuvieron datos a partir de un equipo ASCM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) el cual mide la composición química de aerosoles no-refractarios en tiempo real. Dicho equipo funciona con un sistema de lentes de enfoque por diámetro aerodinámico para partículas submicrométricas (entre 40 y 1000 nm) en combinación con un vaporizador térmico y un espectrómetro de masas, además está diseñado para proporcionar información sobre las concentraciones de algunas especies de monitoreo atmosférico de aerosoles, sobretodo de partículas de amonio, nitrato, sulfato, cloruro y de especies orgánicas. Éste equipo forma parte del departamento de Aerosoles Atmosféricos del CCA de la UNAM.

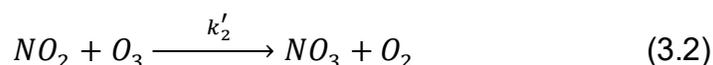
3.3 Cálculo de concentraciones de N₂O₅

Dado que la medición de especies como el de N₂O₅ requiere de una instrumentación muy especializada, no comercial y sólo mediante prototipos fuera del alcance actual del grupo FQA, se planteó el obtener un estimado de las concentraciones de este tipo de compuestos mediante la solución de una serie de ecuaciones de cinética propuesta, a partir de los registros de concentraciones de especies precursoras como el O₃ y los NO_x durante el periodo nocturno.

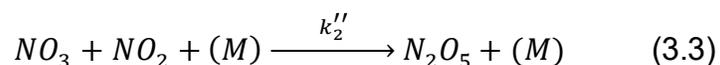
Las reacciones importantes son las que generan este compuesto (N₂O₅) y para ello se parte desde la reacción inicial que corresponde a la titulación de ozono :



La reacción de titulación de ozono es una de las vías principales de remoción de ozono durante el día pero también está presente por la tarde y por la noche, toda vez que las emisiones nocturnas de NO_x continúan aún en este periodo nocturno. Como ya se ha explicado, la formación de un nitrato que es sumamente reactivo y que funciona como precursor de N₂O₅ ocurre con la reacción:

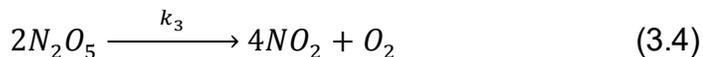


Éste compuesto (NO_3) reacciona rápidamente pues es un fuerte oxidante. El tiempo de vida de este compuesto es lo suficientemente pequeño como para que el paso de NO_3 a N_2O_5 sea muy rápido. Por lo tanto la formación de N_2O_5 esta potenciada por parte del NO_3 que reacciona con NO_2 :



La reacción (3.3) establece un equilibrio entre la formación de N_2O_5 y la reacción entre NO_3 y NO_2 , más adelante se explica con más detalle esta reacción.

El pentóxido de dinitrógeno es sumamente inestable, por lo que desde un punto de vista químico, tiende a disociarse pero esta vez formando solo NO_2 :



El N_2O_5 tiene otras implicaciones, pues también reacciona con otras especies presentes en el aire y puede formar ácido nítrico por ejemplo.

Los coeficientes de rapidez de reacción, k_1 , k_2' , k_2'' y k_3 dependen de la naturaleza de la reacción, de la temperatura y pueden ser determinados por una ecuación de tipo Arrhenius.

De acuerdo a la cinética química asociada, las reacciones (3.1) a (3.4) son un sistema representativo de la formación de N_2O_5 y no de la interacción de N_2O_5 con otras especies. Si se conocen los valores de los coeficientes de rapidez de reacción y a partir de la cinética química, junto con dicho sistema puede obtenerse un modelo matemático que permita estimar concentraciones de N_2O_5 por esta vía. La solución a este sistema se da a partir de la rapidez de reacción de las especies de interés, N_2O_5 y NO_3 .

Como puede observarse el N_2O_5 aparece en las reacciones (3.3) y (3.4), así la rapidez de reacción total para el N_2O_5 queda representada como:

$$r_{\text{N}_2\text{O}_5} = k_2''[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (3.5)$$

La rapidez de reacción en (3.4) es de orden global 1 para N_2O_5 . Esto se debe a que la formación de N_2O_5 sigue una serie de reacciones complejas que pueden ser explicadas mejor en el Anexo I.

El nitrato NO_3 aparece en las reacciones (3.2) y (3.3), por lo que la rapidez de reacción total para esta especie queda como:

$$r_{NO_3} = k_2'[NO_2][O_3] - k_2''[NO_3][NO_2] \quad (3.6)$$

r_i , representa la rapidez de reacción para cada especie. La rapidez de reacción está definida matemáticamente como:

$$r_i = \frac{d[C_i]}{dt} \quad (3.7)$$

La expresión (3.7) puede ser positiva o negativa, dependiendo si se habla de consumo o formación. Por tanto la rapidez de formación para las dos especies quedaría como:

$$\frac{d}{dt}[N_2O_5] = k_2''[NO_3][NO_2] - k_3[N_2O_5] \quad (3.8)$$

$$\frac{d}{dt}[NO_3] = k_2'[NO_2][O_3] - k_2''[NO_3][NO_2] \quad (3.9)$$

Las expresiones (3.8) y (3.9) quedan como ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) en las que las variables son las especies N_2O_5 y NO_3 , así como el tiempo. Las demás especies, NO_2 y O_3 , así como los coeficientes de rapidez de reacción pueden ser considerados como constantes ya que los valores de las mismas se obtienen por, monitoreo para las especies y por una ecuación tipo Arrhenius para los coeficientes de rapidez de reacción. Así tenemos un sistema de EDO's con 3 variables y 2 ecuaciones.

Para la resolución de este sistema de EDO's, hay que considerar a las especies como tal, el NO_3 es una especie sumamente reactiva y el paso de esta

especie a N_2O_5 es muy rápido además de que los valores de concentraciones son relativamente bajos respecto a los de las especies medidas. Considerando esto, podemos aproximar la rapidez de formación del nitrato a cero, es decir, usar una aproximación de estado estacionario en el equilibrio, donde:

$$\frac{d}{dt}[NO_3] = 0 \quad (3.10)$$

La expresión (3.10) representa dicha aproximación y puede ser sustituida en la expresión (3.9) y queda como resultado:

$$0 = k_2'[NO_2][O_3] - k_2''[NO_3][NO_2] \quad (3.11)$$

La igualdad de la expresión (3.11) tiene como resultado poder despejar alguna de las especies. El nitrato es una variable y si se despeja de esta expresión se obtiene:

$$[NO_3] = \frac{k_2'[O_3]}{k_2''} \quad (3.12)$$

La expresión (3.12) puede sustituirse en (3.8) donde se tiene concentración de nitratos $[NO_3]$:

$$\frac{d}{dt}[N_2O_5] = k_2'' \frac{k_2'[O_3]}{k_2''} [NO_2] - k_3[N_2O_5] \quad (3.13)$$

Como se observa en la expresión (3.13), se ha eliminado la variable NO_3 además acomodando términos:

$$\frac{d}{dt}[N_2O_5] = k_2'[NO_2][O_3] - k_3[N_2O_5] \quad (3.14)$$

La expresión (3.14) queda definida como una EDO que sólo depende de la concentración de N_2O_5 y del tiempo, ya que las demás especies se obtienen por el

monitoreo y los coeficientes de rapidez de reacción. Por lo tanto la expresión (3.14) es una EDO homogénea de primer orden que puede resolverse por cualquiera de los métodos existentes.

El método empleado para fines de este trabajo es por separación de variables:

$$\frac{d[N_2O_5]}{k_2'[NO_2][O_3] - k_3[N_2O_5]} = dt \quad (3.15)$$

La solución propuesta a la expresión (3.15) se da como sigue:

$$-\frac{1}{k_3} \ln(k_2'[NO_2][O_3] - k_3[N_2O_5]) = t + C1 \quad (3.16)$$

La expresión (3.16) presenta una solución de la integración de ambos lados de la igualdad de la ecuación anterior, además se obtiene una constante de integración que está representada por C1. El tiempo está integrado en un Δt que va desde cero y hasta que se forma el N_2O_5 . El tiempo en el que ocurre esto es de aproximadamente 10 minutos, tiempo en el que la concentración de NO_2 o de O_3 permanecen relativamente constantes.

Para obtener la constante C1, se hace la siguiente consideración: cuando el tiempo es igual a cero no existe concentración alguna de N_2O_5 , esto es:

$$\text{Cuando } t = 0, \quad [N_2O_5] = 0$$

Aplicando esta condición a la expresión (3.16) se puede obtener el valor de la constante:

$$C1 = -\frac{1}{k_3} \ln(k_2'[NO_2][O_3]) \quad (3.17)$$

Finalmente reacomodando términos y simplificando se obtiene como resultado un modelo matemático (3.18) en términos de las concentraciones de NO_2 , O_3 , de los coeficientes de rapidez de reacción y del tiempo.

$$[N_2O_5] = \frac{k_2'[NO_2][O_3](1-e^{-k_3t})}{k_3} \quad (3.18)$$

Las reacciones efectuadas (3.3) y (3.4) presentan las constantes k_2' y k_3 , los valores de los coeficientes para estas reacciones a las condiciones de la Ciudad de México son:

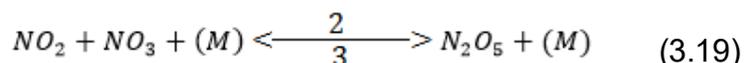
Tabla 3.3 Coeficientes de rapidez de reacción.

Reacción	Coefficiente de rapidez de reacción
$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_2'} NO_3 + O_2$	$k_2' = 7.82 \times 10^{-7} \frac{1}{ppb \cdot s}$
$2N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 4NO_2 + O_2$	$k_3 = 0.000483 \frac{1}{s}$

La solución a la expresión (3.15) se resolvió, de igual manera, empleando el software Wolfram Mathematica¹ cuya solución es igual a la presentada (3.18).

3.4 Concentraciones de NO₃ y humedad relativa

La reacción (3.3) presentada en el punto anterior, establece un equilibrio de entre la formación y descomposición de N₂O₅ a partir del radical NO₃ donde el tiempo de residencia del NO₃ es muy pequeño hasta antes de que la especie N₂O₅ forme nuevamente NO₂ debido a su inestabilidad térmica (Seinfeld, 2006). Este equilibrio dice que las velocidades entre las reacciones de izquierda a derecha y viceversa se igualan. El equilibrio puede ser representado en la ecuación (3.19) como:



¹ Versión Wolfram Mathematica 9, Wolfram Research, 2012.

Empleando ésta condición, se pueden obtener concentraciones de alguno de los reactivos de interés, en esta caso NO_3 , empleando los datos obtenidos anteriormente de N_2O_5 .

La expresión (3.19) representa el equilibrio en la formación de N_2O_5 el cual, evidentemente tiene una constante de equilibrio global, que puede ser representada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$K_{2,3} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2][\text{NO}_3]} \quad (3.20)$$

Además la constante de equilibrio de la expresión (3.20) puede estimarse de acuerdo a la literatura (Seinfeld, 2006) como:

$$K_{2,3} = 3.0 \times 10^{-27} \exp\left(\frac{10990}{T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{molécula}} \quad (3.21)$$

La expresión (3.21) (Sander et al. 2003) permite estimar la constante de equilibrio de la reacción (3.19), dicha expresión depende de la temperatura ambiente y a partir de ellas pueden estimarse concentraciones de NO_3 con las concentraciones medidas de NO_2 y de concentraciones estimadas de N_2O_5 :

$$[\text{NO}_3] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]K_{2,3}} \quad (3.22)$$

Finalmente con la expresión anterior se pueden calcular concentraciones teóricas de NO_3 con el N_2O_5 que ya se obtuvo en el punto anterior, el NO_2 que se monitoreó y con la constante de equilibrio obtenida con la expresión (3.21). Las concentraciones teóricas de NO_3 obtenidas pueden dar una idea del comportamiento de éste compuesto en comparación con las especies monitoreadas y calculadas de N_2O_5 .

Una de las variables meteorológicas más importantes en la química del N_2O_5 es la humedad. Generalmente se expresa en porcentaje (humedad relativa), sin embargo, para fines de esta investigación se expresa en ppm (concentración de

agua), esto da una mejor idea del comportamiento de la humedad sobre las concentraciones de N_2O_5 .

Durante la campaña se monitoreó humedad relativa, sin embargo, el valor de esta variable no da una idea clara del comportamiento de la humedad por lo que se necesita convertir dicho valor a uno que brinde una mejor idea de esto. Esta concentración se obtiene de acuerdo a la expresión (3.23).

$$[H_2O] = 10^4 RH \frac{p_{H_2O}^\circ}{P} \quad (ppm) \quad (3.23)$$

Donde:

RH = Humedad relativa,

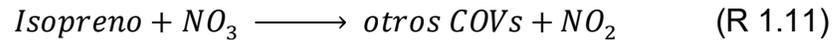
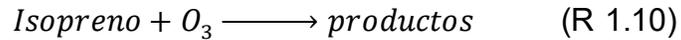
$p_{H_2O}^\circ$ = presión de vapor del agua

P = presión atmosférica

La expresión (3.23) se obtiene a partir de la relación que existe entre la humedad relativa y la fracción mol del vapor de agua, ésta última a su vez tiene una relación con la presión de vapor y la presión atmosférica. La presión de vapor se obtuvo con una correlación, mientras que la presión y la humedad relativa se obtuvieron de los datos monitoreados. La expresión 3.23 permite obtener humedad en términos de concentración de agua en ppm, lo que da una mejor idea del comportamiento de la humedad a lo largo del día.

3.5 Relación con Isopreno

Un compuesto de interés que pudiera participar en las reacciones de química nocturna es el isopreno, el cual es un COV biogénico que proviene de las montañas en general. Este compuesto comienza a ser un factor interesante sobre todo en una zona rodeada por montañas y en la cual, la mayor parte del viento por la tarde proviene de esa zona. Generalmente este compuesto interviene y produce un incremento de NO_2 . Starn et al., (1998) y Brown (2009), han sugerido que existe ozonólisis entre el isopreno y O_3 , así como la oxidación entre isopreno y NO_3 , las cuales pueden ser reacciones importantes de remoción tanto de O_3 nocturno como de NO_3 .



La reacción (R 1.10) produce una serie de COVs como: metil-vinil-cetona, acroleína y formaldehído entre otros. Estas reacciones podrían explicar una posible remoción conjunta de O_3 , N_2O_5 y NO_3 así como el posible aumento de NO_2 .

Además un estudio realizado en la Ciudad de México por parte del Dr. Agustín García del CCA, en el que se investiga el intercambio de contaminantes entre la Ciudad de México y las montañas del suroeste en donde se incluye una modelación de isopreno durante un evento diurno de ozono en abril de 2005 (Rosas et al., 2006). El mecanismo químico (RADM) utilizado en la simulación con el modelo MCCM considera precisamente las reacciones de isopreno con O_3 y NO_3 para la química nocturna (Shodor.org, 2016). La figura 3.4 presenta los resultados gráficos de uno de los días simulados donde se muestra la distribución espacial de las concentraciones de isopreno, ozono y NO_2 entre las 18:00 y las 22:00 horas de ese día.

3.6 Método de análisis exploratorio de datos

El análisis exploratorio de datos o AED es un método que consiste en examinar los datos, previo a un análisis estadístico más profundo con la finalidad de conseguir un entendimiento básico de los datos y las posibles relaciones existentes entre las variables que se pretenden analizar.

Cabe mencionar que previamente los datos se sometieron a procesos de validación de acuerdo a los lineamientos del Grupo FQA del CCA, en el que se hicieron ajustes por distintos problemas que se pudieron generar por cuestiones de instrumentación. Sobre todo se verificó la concordancia entre los valores de las especies monitoreadas, los valores faltantes y las variables medidas de meteorología.

Posteriormente a la validación y con ayuda de algunos paquetes estadísticos, puede efectuarse el AED. Dentro del AED se incluyen las series de datos que

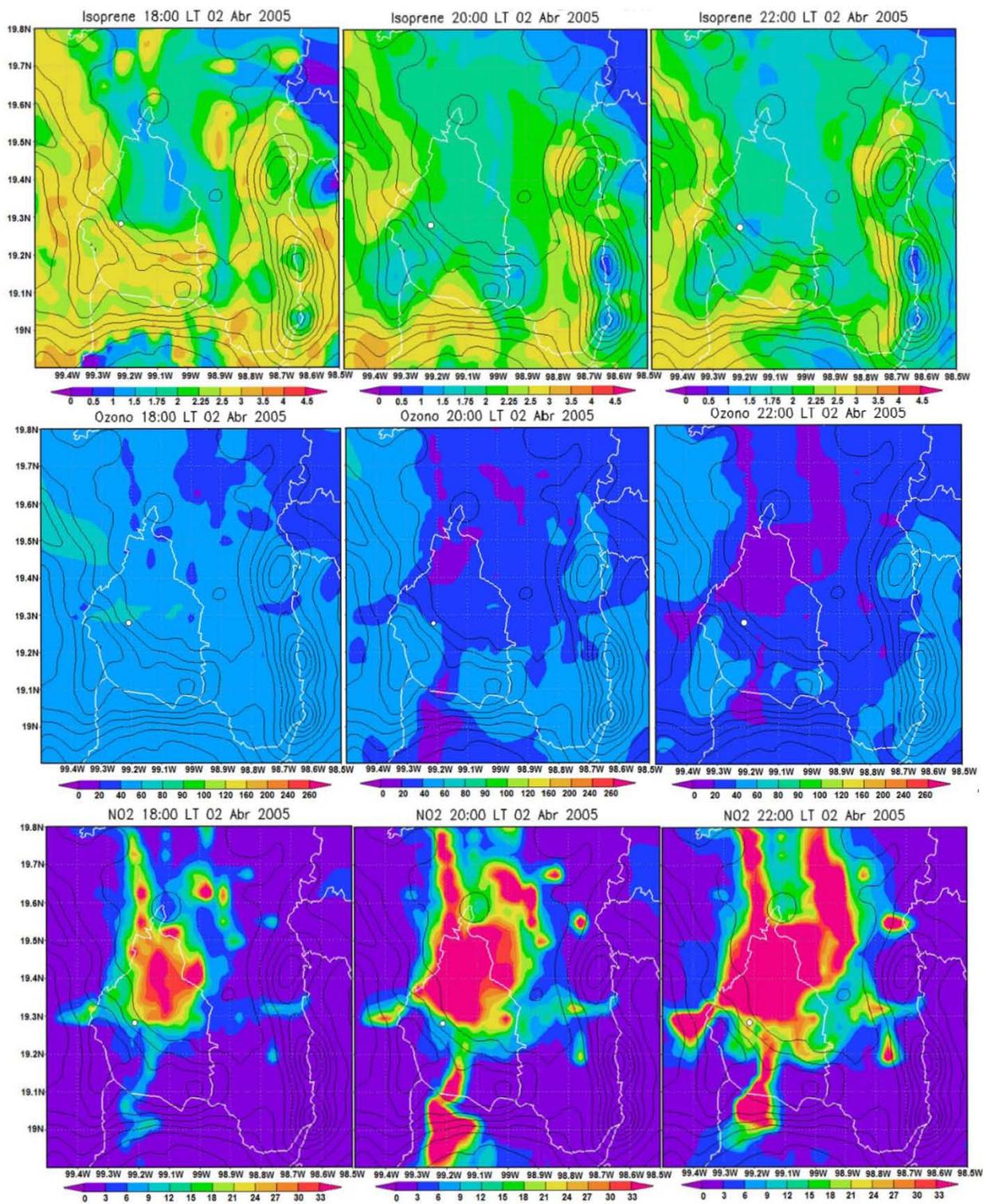


Figura 3.4 Distribución espacial de la modelación matemática de isopreno, ozono y NO₂ en la zona de influencia de la ZMCM para el 2 de abril de 2005 en el periodo 18:00-22:00 horas. Las unidades de concentración están en ppb y representan promedios horarios. (Fuente: Rosas et al., 2006.)

representan en comportamiento de las especies monitoreadas cada día y de las variables meteorológicas. Así mismo algunos gráficos como histogramas de frecuencias que permite ver si la distribución de los datos es normal o esta sesgada. También se hacen análisis estadísticos para obtener parámetros importantes para casos como el de los contaminantes como datos atípicos o el máximo, para conocer los valores máximos registrados en las especies, los percentiles, 90 para conocer el comportamiento de los valores más altos dentro de una población, 75 para conocer el comportamiento típico de los contaminantes y 50 para conocer los valores que se alejan de lo normal, así como el promedio que puede ser horario, por 8 horas y hasta por cada 24 horas. También algunas rosas de vientos que explican la dirección del viento para los días registrados o para un conjunto de datos específicos, para la campaña en general.

A la par de esto se realizaron algunas gráficas para corroborar la linealidad de los datos, en algunos casos, sobre todo para las pendientes de los datos en su totalidad en cada una de las especies.

3.5 Trayectorias de retroceso

Uno de los factores fundamentales en el análisis de contaminantes en la atmósfera es la dirección del viento. Esta variable afecta sustancialmente en zonas como la Ciudad de México, que se encuentran rodeadas por grandes montañas y además a una gran altitud. El problema del viento es que debido a que son grandes masas de aire, pueden acarrear una gran cantidad de contaminantes desde una zona, en la que pudiera generarse un contaminante, hasta otra zona receptora convirtiéndola en una zona con problemas de contaminación. Es por eso que el movimiento del viento es uno de los factores que más se analizan a la hora de investigar la contaminación en un medio.

Para analizar el movimiento del viento se hace uso de trayectorias de aire. Las trayectorias pueden indicar el origen de una parcela de aire desde una fuente emisora y hasta llegar a la fuente receptora de interés, o al revés, desde el sitio receptor hasta el sitio posible de origen de las emisiones. A éste último tipo de

trayectoria se conoce como trayectoria de retroceso o retro-trayectoria (*backward trajectory*). Cuando se intenta investigar hacia donde van las emisiones o una masa de aire, a este tipo de trayectoria se le conoce como trayectoria de avance (*forward trajectory*).

Este tipo de trayectorias no son más que interpolaciones de campos de vientos, generados por modelos matemáticos. Dependiendo del modelo utilizado, estas trayectorias pueden o no explicar la dispersión de los contaminantes, y en general solo representan el paso de las parcelas de aire por los lugares de interés. Existen muchos modelos que permiten realizar trayectorias de retroceso (Sosa, 2009) como los que se muestran en la Tabla 3.4.

3.5.1 Modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory)

Los modelos de trayectorias de retroceso pueden ser generados por el modelo HYSPLIT de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) de Estados Unidos. Este modelo tiene la facilidad de calcular tanto trayectorias simples como de dispersión de contaminantes y simulaciones de deposición.

HYSPLIT es un modelo Lagrangiano que emplea una derivada total como solución del sistema en donde se permite estimar una solución sobre una trayectoria. Para ello se hace mediante la contribución de pequeñas partes de masas de contaminantes o masas de aire que se transportan sobre una zona. Cada una de esas pequeñas partes se suma y se va realizando una contribución a la trayectoria mediante el modelado del avance tanto de las partículas como de las masas de aire.

El método de cálculo de trayectorias que emplea HYSPLIT, está basado en la suposición de que una partícula se deja llevar pasivamente por el aire por lo que su trayectoria estará determinada por la integral en tiempo y espacio del vector de posición.

Tabla 3.4 Modelos de trayectorias de retroceso.

Modelos	Características	Principales modelos usados
Estadísticos	Buscan establecer relaciones fuentes de emisión-sitios de deposición. Muestran el efecto en un sitio de deposición, después de modificar un valor en el sitio de emisión.	STATMOD, MODEL T
Lagrangianos	Muestran el transporte de aire de una parcela, desde su origen y hasta donde se deposita. Pueden tomar en cuenta emisiones, deposición seca, transformaciones químicas y deposición húmeda. Usan modelos lineales.	HYSPLIT
		FLEXPART
Eulerianos	Incluyen variaciones en el tiempo de variables meteorológicas. Consideran el espacio-tiempo de las especies de contaminantes, así como reacciones químicas.	MCCM, CMAQ

La posición final está determinada a partir de la velocidad promedio entre la posición inicial (P) y una posición empleada como primera aproximación (P') (4.23 y 4.24). Además el tiempo de integración es variable y $V_{\max}\Delta t < 0.75$.

$$P(t + \Delta t) = P(t) + \frac{1}{2}[V(P, t) + V(P', t + \Delta t)]\Delta t \quad (4.23)$$

$$P'(t + \Delta t) = P(t) + V(P, t)\Delta t \quad (4.24)$$

Los datos de meteorología se mantienen sobre un nivel horizontal, sin embargo se hace una interpolación a un sistema de coordenadas verticales sobre el terreno.

En HYSPLIT se pueden representar parcelas de aire a distintas alturas al mismo tiempo, lo que permite ver el comportamiento de las parcelas de aire en zonas relativamente bajas y hasta zonas muy altas, en donde el movimiento del aire cambia debido a la turbulencia generada por el mismo y por los cambios en la temperatura. Además de poder trabajar por puntos por cada hora y de representaciones en relieves procedentes de *Google Earth*.

El modelo está disponible a través de la NOAA *Air Resources Laboratory* en línea (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).

Por otra parte el modelo meteorológico empleado para el cálculo de trayectorias dentro de HYSPLIT es el NAM-12km (*The North American Mesoscale Forecast System*) el cual es uno de los mejores modelos empleados por los Centros Nacionales de Predicción Ambiental. Dicho modelo cuenta con una base de datos muy clara y extensa en la parte de meteorología además de ser uno de los modelos mejor representativos del área de América del Norte.

4. RESULTADOS

4.1 Evaluación general

4.1.1 Estadística de datos

La campaña de monitoreo ACU15 comprendió desde el día 1 de Enero y hasta el 13 de Abril del 2015. La instalación y operación de los equipos inició desde el mes de diciembre del 2014 e incluyó el montaje, la calibración del mismo y su operación ininterrumpida. A lo largo de la campaña se hicieron varias verificaciones y recalibraciones. Se monitorearon todas las especies que la estación miniaturizada puede realizar aunque, para fines de este trabajo, solo se consideraron NO₂, NO, O₃ y las variables meteorológicas, dirección e intensidad de viento, temperatura y presión.

En algunos casos, sobre todo de verificación y monitoreo, se tomaron algunos valores de la estación vecina de la RAMA ubicada también en la azotea del CCA, y contra la cual se hicieron comparaciones de O₃ y NO₂ principalmente, para corroborar la congruencia de los datos con respecto a lo que se observó. La diferencia entre los datos del sistema Airpointer y la estación de la RAMA fue mínima, salvo que el primero proporciona valores de concentraciones promedio de 1 min, 5 min y 1 hora, mientras que los datos de la segunda sólo promedios horarios. En la Tabla 4.1 se presentan los valores correspondientes a la estadística básica de los parámetros monitoreados de interés a la tesis en promedios de 5 minutos del sistema Airpointer.

La humedad relativa registró un promedio del 48%, en donde los valores en las mañanas son cercanos al 40% y por las noches 60-70%. La temperatura registró un promedio de 15 °C llegando a observarse valores cercanos a 20-21 °C durante el día y 10°C durante las noches, además se registró un máximo de 28 °C.

Tabla 4.1 Estadística descriptiva de la campaña de monitoreo para valores registrados en promedios de 5 minutos de humedad relativa, temperatura, NO, NO₂, NO_x y O₃.

Parámetro	Humedad Relativa (%)	Temperatura (°C)	NO (ppb)	NO₂ (ppb)	NO_x (ppb)	O₃ (ppb)
Promedio	48.15	15.21	17.19	23.14	40.33	29.26
Mediana	48.02	14.92	5.05	21.14	29.11	19.73
Desviación estándar	61.80	5.25	30.28	13.33	36.93	64.61
Máximo	88.56	28.33	385.4	122.57	402.27	193.11

Con respecto a las especies contaminantes, los valores correspondientes al promedio parecen representar valores normales de las concentraciones de las especies medidas. El valor máximo registrado para ozono fue de 193.11 ppb el día 3 de marzo de 2015.

Estos registros consideran el monitoreo tanto diurno como nocturno. Para fines más adecuados al objetivo de esta tesis, se realizó una separación de datos que sólo corresponden al periodo nocturno y los cuales fueron acotados dentro de un período de 12 horas que va desde las 19:00 horas y hasta las 7:00 horas del día siguiente, que es cuando el sol no participa en los procesos de química nocturna. La Figura 4.1 muestra la serie de tiempo para las especies monitoreadas durante la campaña. Los datos se muestran en promedios horarios de O₃, NO y NO₂. La serie de tiempo para ozono permite apreciar que casi todo el mes de enero registró niveles altos de ozono llegando a alcanzar las 120 ppb. En febrero se registraron valores ligeramente menores a los de enero, mientras que a inicios de marzo y durante el inicio de abril se registraron los máximos de ozono lo cual es congruente con el inicio de la temporada de altos niveles de ozono. En general se observó el comportamiento típico de ozono en donde se registran altos niveles por las tardes. En ocasiones los fines de semana se llegaron a registrar niveles por arriba de la concentración de fondo inclusive bajo condiciones de bajo NO_x.

Por otra parte durante los primeros 2 meses del año y de acuerdo a la serie de tiempo mostrada, la ocurrencia de valores altos de NO es alta, además de que los registros de NO₂ fueron congruentes con la mayoría de los casos en los que se registraron concentraciones altas de NO. Ambas especies, NO y NO₂, mostraron en general el comportamiento diario típico de estas especies en donde se tienen grandes concentraciones por las mañanas en días hábiles y picos muy bajos durante los fines de semana.

4.1.2 Comportamiento horario promedio de O₃, NO y NO₂

La Figura 4.2 muestra el comportamiento promedio diario horario de O₃, NO y NO₂ en la zona de Ciudad Universitaria al suroeste de la Ciudad de México a lo largo de la campaña de muestreo.

Después de las 7:00 horas aproximadamente, comienza a incrementarse la concentración de NO y de NO₂ en correspondencia al comportamiento de las primeras horas pico de tráfico en la Ciudad de México. Los NO_x aumentan considerablemente, además se observa una variación muy grande en los datos, indicando la ocurrencia de registros muy altos de NO en estas horas. A la par del aumento de NO hay un decaimiento en los valores registrados de ozono, que corresponde a la ocurrencia de la reacción de titulación de O₃ y que es coherente con el aumento inicial del NO₂. El máximo de NO ocurre en promedio a las 08:00 horas para rápidamente disminuir a la vez que tanto el NO₂ y el ozono aumentan. El NO₂ alcanza su máximo entre las 10:00 hrs., para posteriormente decaer. La disminución en los niveles de los NO_x va acompañada del incremento sostenido en los niveles de ozono, indicando que la oxidación del NO₂ vía radicales orgánicos procede en forma intensa, a la vez que el crecimiento de capa de mezcla introduce aire relativamente limpio de NO_x de capas superiores favoreciendo la dilución, de estos. Sin embargo, al crecer la capa de mezcla, también se acarrea a la superficie O₃ que había permanecido aislado por arriba de la capa por la noche. El incremento neto en el ozono se da en promedio a partir de aproximadamente las 10:30 horas

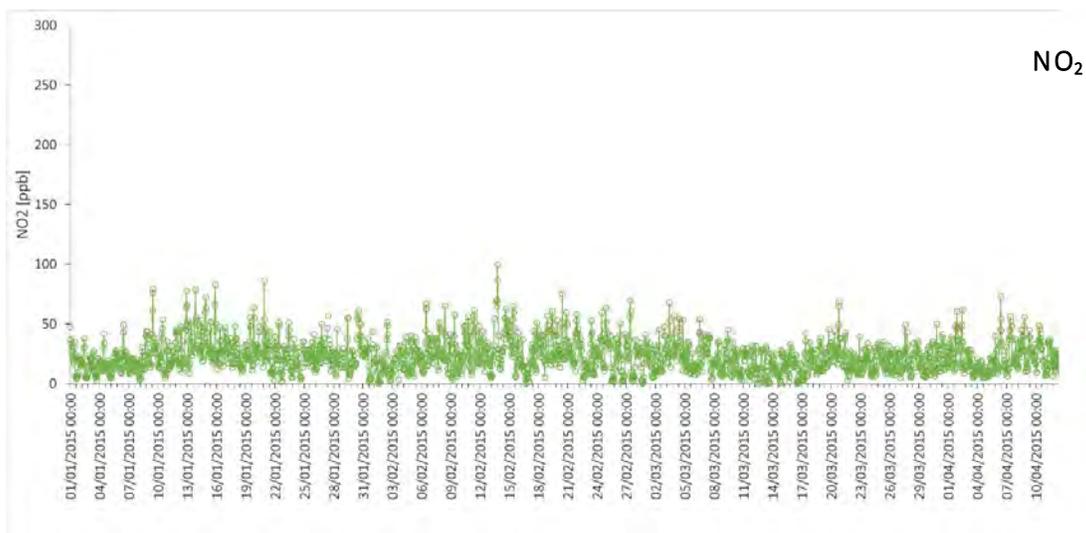
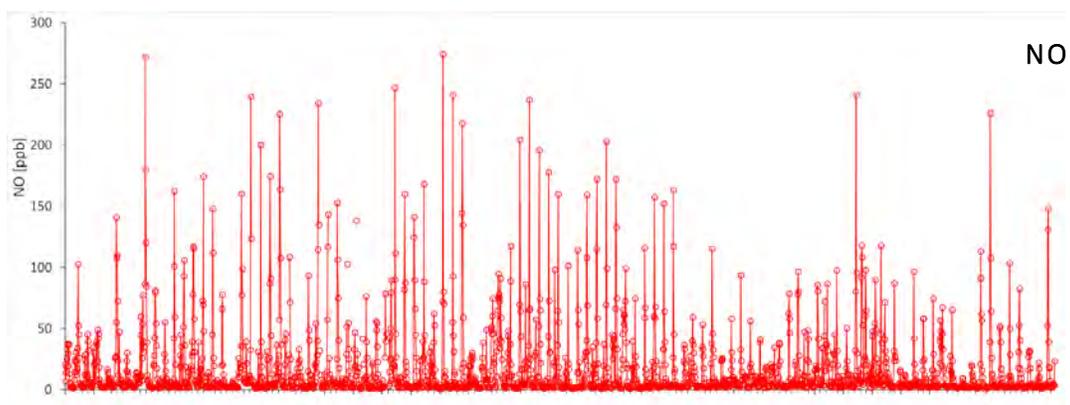
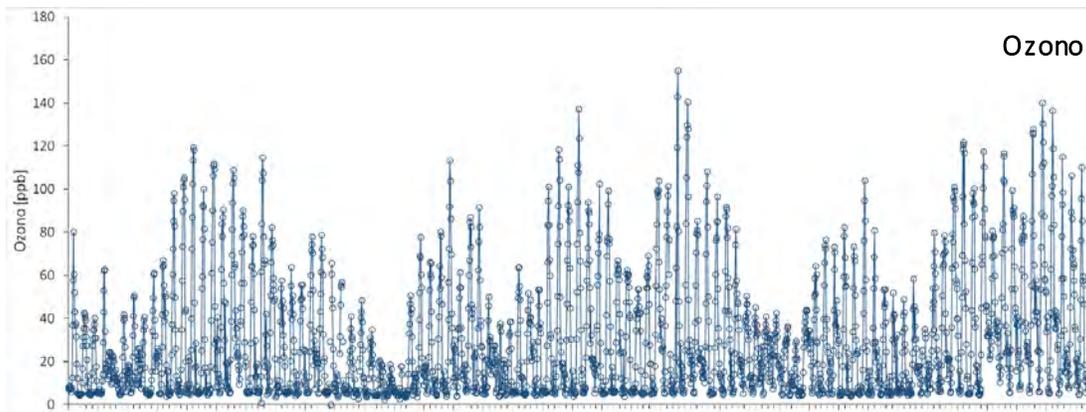


Figura 4.1 Series de tiempo de promedios horarios para O₃, NO y NO₂ del 1 de Enero al 14 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria.

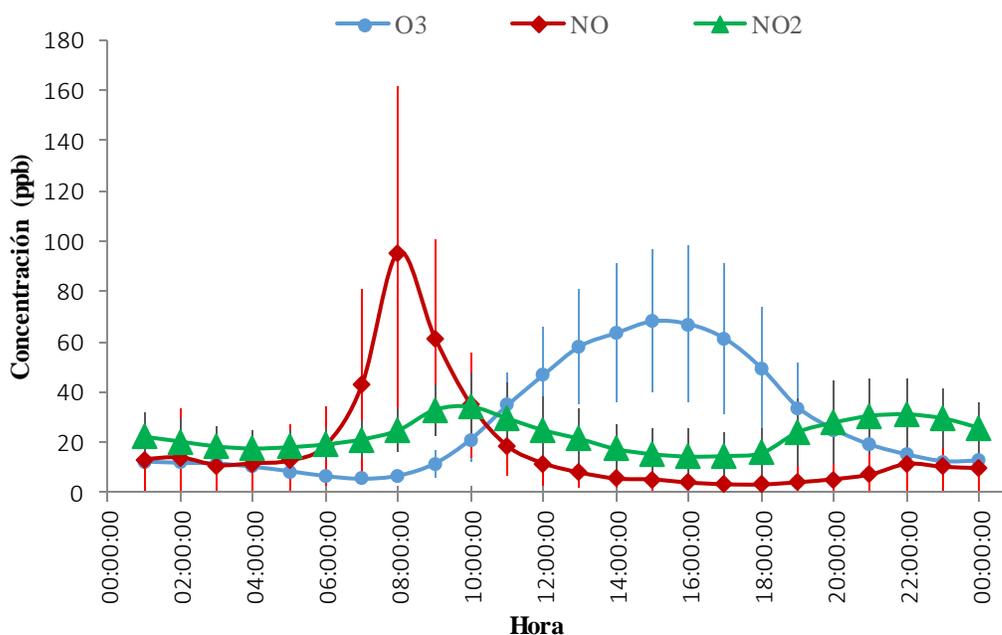


Figura 4.2 Comportamiento promedio horario de O₃, NO y NO₂ para días hábiles del 1 de enero al 14 de abril en Ciudad Universitaria. Las barras muestran la desviación estándar para cada promedio horario.

cuando la producción de ozono empieza a ser mayor que su titulación (cuando se rebasa la condición: $[O_3] = [NO]$). A partir de esta hora el ozono tiene un incremento neto hasta alcanzar un máximo después de las 12:00 horas, registrando valores horarios con una mediana del orden de 70 alrededor de las 15:00 horas. El hecho que el máximo no coincida con el cenit del mediodía se debe a que gran parte del ozono contenido en las masas de aire que pasan por Ciudad Universitaria después de las 12 horas, fue generado viento abajo y está siendo transportado por el viento al suroeste de la zona metropolitana. La norma de calidad del aire de O₃ de 95 ppb promedio horario fue rebasada frecuentemente a lo largo de la campaña. En este periodo vespertino, los niveles, tanto de NO como de NO₂, se mantienen relativamente bajos, tanto por efecto de la dilución por turbulencia que es favorable en este periodo, como porque la mayor parte del NO ya pasaron a NO₂ o hasta NO_x inclusive. Después de las 16:00 horas los niveles de ozono tienden a debido a que

las reacciones fotoquímicas de su formación ya no pueden sostenerse. Los NO_x se mantienen bajos hasta que presentan un ligero incremento a partir de las 18:00 horas debido al inicio del tráfico nocturno.

Al oscurecer inicia la química nocturna con las especies remanentes del periodo diurno. Inicialmente hay un incremento en el NO₂ básicamente como parte de las emisiones nocturnas de NO_x y como por la reacción de titulación del O₃ remanente por el NO “fresco” y de la descomposición de otras especies NO_x producidas en el periodo diurno y reciclado de NO₂ como se discute más adelante. En general el O₃ es consumido tanto por el NO como por otras reacciones con hidrocarburos y llega a un mínimo cerca de las 23:00 hrs y se sostiene relativamente constante hasta las 04:00 horas. A partir de las 00:00 horas el ozono en general permaneció por debajo de la su concentración de fondo (aproximadamente 40 ppb). Por su parte, el NO alcanza un pequeño máximo en torno de las 22:00 horas asociado al paso de parcelas de aire con emisiones parcialmente “frescas” del tráfico vehicular nocturno y se mantiene relativamente constante hasta antes de las 04:00 horas. En cuanto al NO₂, después de alcanzar un segundo máximo a las 22:00 horas se mantiene en concentraciones mayores a las del NO e incluso en niveles similares a los del periodo matutino aún hasta después de las 2 de la mañana. El hecho que el NO₂ mantenga en estos niveles puede deberse a la titulación continua del O₃ por las emisiones “frescas” nocturnas de NO_x y a la ocurrencia de reacciones en donde el NO₂ está siendo reciclado. Finalmente el inicio de la actividades del nuevo día después de las 4 de la mañana lleva a que los niveles de NO nuevamente se incrementen por arriba incluso del NO₂ llevando al O₃ a su nuevo mínimo al amanecer.

4.1.3 Dirección e intensidad de viento

La Figura 4.3 presenta la rosa de vientos para toda la campaña. En ella se muestra que los vientos dominantes provinieron de 2 direcciones, del Norte (N) y Sur-sureste (SSE) y de dos sectores: del arco NO-NNO-N-NNE-NE-E-ESE provienen claramente de la mancha urbana y constituyen poco más del 30% de la

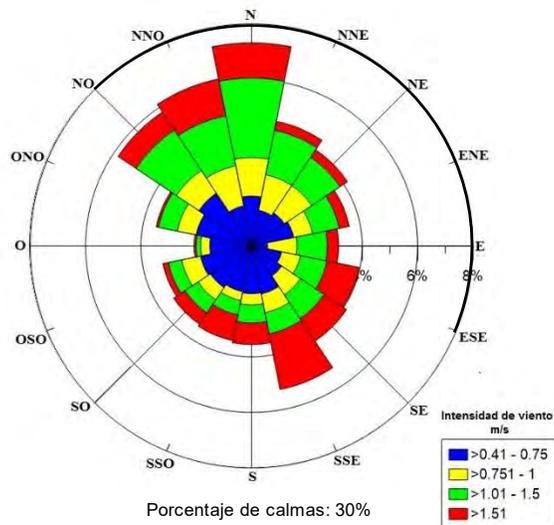


Figura 4.3 Rosa de vientos para toda la campaña ACU15 comprendida entre el 1 de enero y 14 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria.

frecuencia, mientras que del arco restante que va del SE al ONO pasando por el sur, aproximadamente 16%. El resto, poco más del 50% son vientos en calma. El desglose del comportamiento de los vientos para cuatro periodos se muestra en la Figura 4.4.

Por lo general los vientos del arco (NO-NNO-N-NNE-NE-E-ESE) dominaron entre la mañana y poco después del mediodía, indicando la presencia de vientos catabáticos acarreado tanto emisiones de precursores y parcelas de aire con actividad fotoquímica a las montañas del O, SO y S. Para la tarde y al anochecer, cuando los niveles de O₃ son los mayores hubo vientos dominantes tanto del NNO-NO como del SSE con contribuciones menores de prácticamente todos los otros sectores. Se observa ya la ocurrencia de vientos catabáticos del arco O-SO-S-SSE de las Sierras de las Cruces y Chichináutzin. En el periodo de las primeras horas de la noche se tuvo la persistencia de vientos del sector urbano del NO con una contribución relativamente menor de vientos catabáticos débiles. Finalmente a lo largo de la madrugada, hay contribuciones bajas del arco: NO-NO-O-SO-S-SSE de vientos muy débiles. Prácticamente la contribución del sector restante es nula. La dominancia de calmas domina en este periodo.

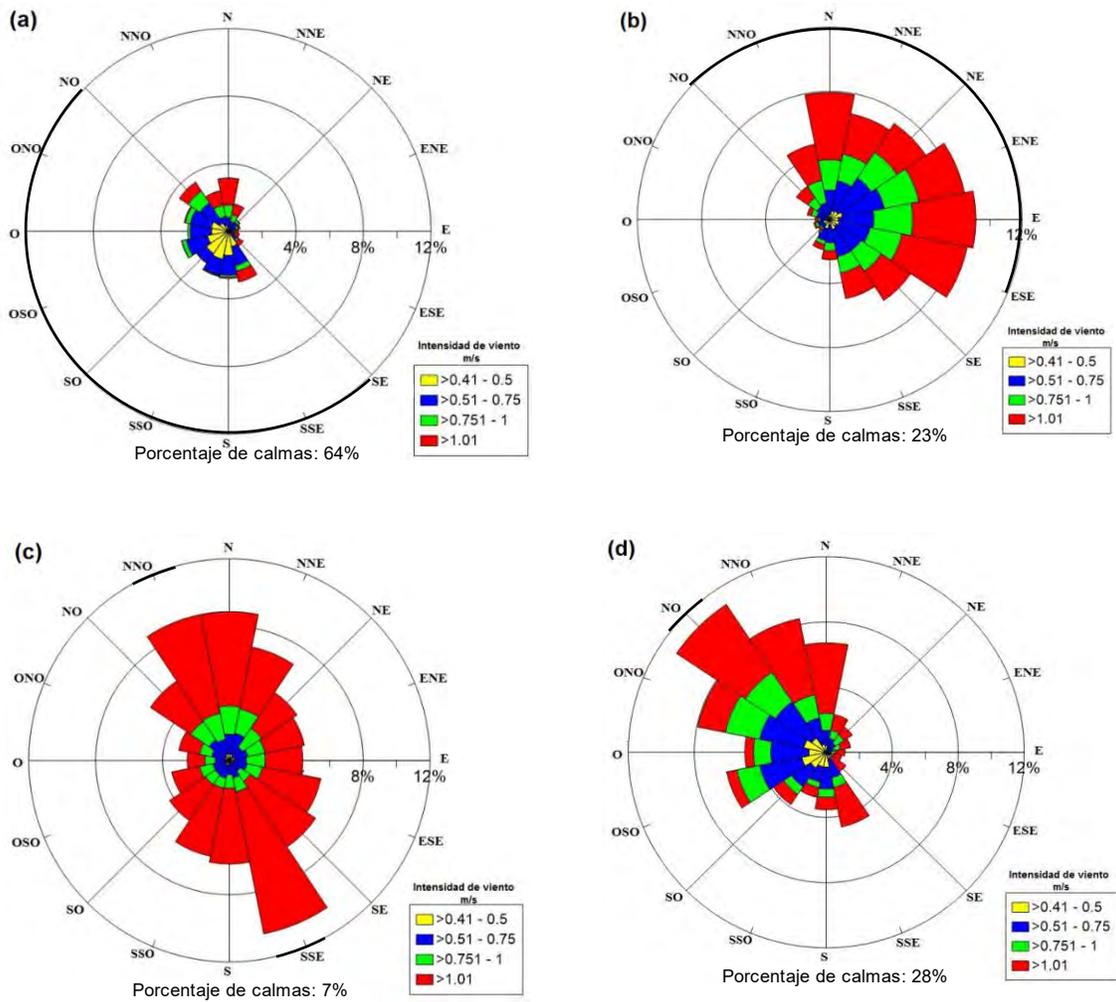


Figura 4.4 Rosas de vientos en periodos de 6 horas durante la campaña ACU15 en Ciudad Universitaria: (a) 01:00-7:00 horas; (b) 7:00-13:00 horas; (c) 13:00-19:00 horas; (d) 19:00-01:00 horas.

4.1.4 Análisis de la tendencia horaria del periodo nocturno

La Figura 4.5 presenta en forma gráfica (caja y bigote) la tendencia de las concentraciones promedio horario de O₃, NO, NO₂, la concentración estimada de N₂O₅, la concentración de agua obtenida a partir de la humedad relativa y la temperatura ambiente para el periodo 19:00 a las 07:00 horas de días hábiles en Ciudad Universitaria durante la campaña ACU15.

En general el ozono a las 19 horas presentó con concentraciones de altas a moderadas, para a partir de esta hora disminuir rápidamente hasta alcanzar un

mínimo en torno a las 23 horas ppb lo que indica la influencia de emisiones nocturnas de NO “fresco”. Posteriormente el O₃ vuelve a incrementarse ligeramente lo que indica una disminución en las emisiones de NO_x y su efecto sobre el O₃ que posiblemente es acarreado de las partes bajas de las montañas al suroeste de la CDMX. El efecto de la titulación del O₃ es mucho más notable conforme se aproxima el amanecer y cuando las emisiones matutinas de NO_x tanto vehiculares como de otros procesos de combustión alcanzan gran intensidad en torno a las 07:00 hrs. El NO₂ alcanza su máximo a las 20 y las 22:00 horas con máximos incluso superiores a los registrados en el periodo diurno.

El NO₂ no parece correlacionar negativamente por completo ni con el O₃, el N₂O₅, ni la temperatura, y tampoco correlaciona con el NO ni con la concentración de H₂O. Esto significa que en su formación y remoción intervienen varias reacciones de química nocturna. El N₂O₅ calculado resulta en valores máximos a las 19:00 horas. Si bien este valor fue estimado a partir de las concentraciones medidas de O₃, y NO₂ éstos dos últimos son precisamente remanentes del periodo diurno y parte del NO₂ de emisiones “frescas”. Los máximos estimados alcanzan poco más de 1200 ppt en promedios de 5-min. No obstante, a partir de esta hora el rango inter-cuartil del N₂O₅ disminuye paulatinamente. Las medianas van de aproximadamente 210 ppt a unas 50 ppt conforme avanza la noche. Es posible que el patrón del N₂O₅ haya sido el resultado tanto de su formación a partir del O₃ y el NO₂ disponibles como de su rápida remoción para formar aerosoles de HNO₃. Esto último considerando que, a pesar de que la disminución en la temperatura ambiente favorece su estabilidad, la presencia constante de agua pudo llevar a su remoción.

4.1.5 Análisis de ozono nocturno máximo

La Figura 4.6 y la Tabla 4.2 muestran los niveles máximos promedio en 5-min de ozono registrados en el periodo 19:00 a 07:00 horas del 1 de enero al 13 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria.

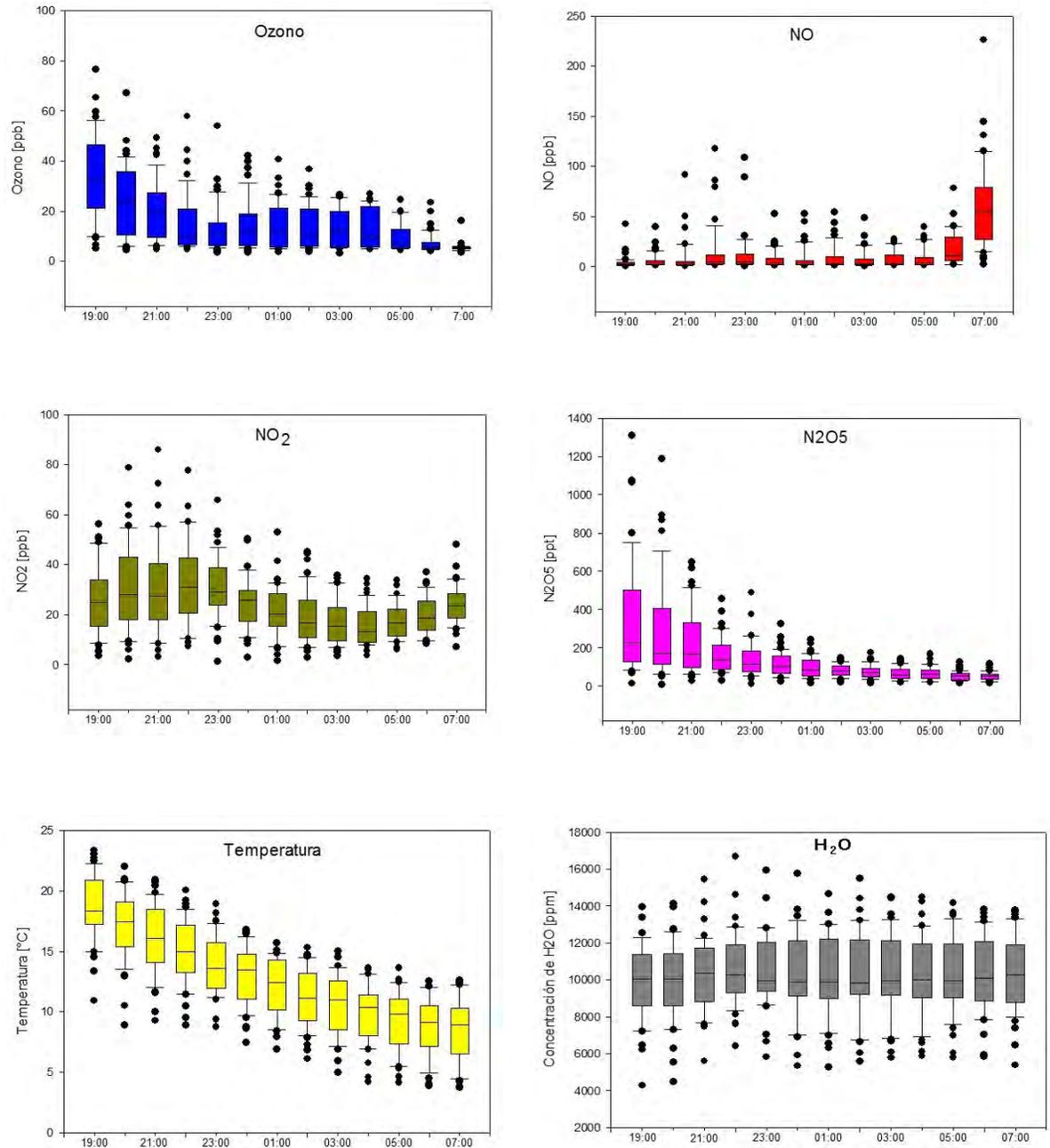


Figura 4.5 Estadístico de “caja-y-bigote” del comportamiento horario de las concentraciones medidas de O₃, NO y NO₂; del N₂O₅ estimado; de la concentración de agua estimada a partir de la humedad relativa medida; y de la temperatura ambiente en para el periodo nocturno de las 19:00 a las 07:00 horas del 1 de enero al 14 de abril en Ciudad Universitaria.

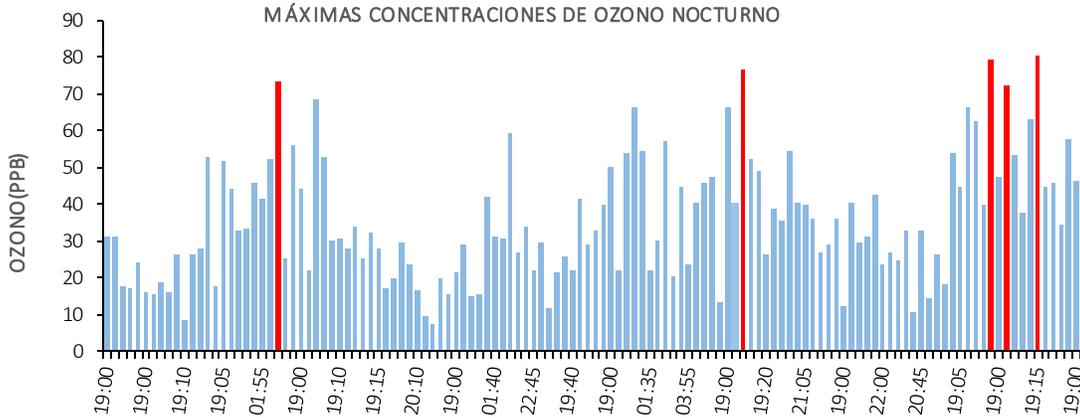


Figura 4.6 Serie de tiempo de los máximos de ozono nocturno en promedios de 5-min registrados en la campaña en ACU15. Las barras rojas representan eventos por arriba de 70 ppb.

Las barras rojas en la Figura 4.6 hacen referencia a eventos por arriba de 70 ppb de ozono. Aunque puede apreciarse que existen muchos casos en los que se alcanzan a registrar valores por arriba de 60 ppb y 50 ppb. En general la ocurrencia de eventos nocturnos de ozono no siguió una tendencia asociada con los meses, aunque se registraron con mayor frecuencia los mayores niveles en marzo y abril.

La Figura 4.7 muestra el histograma de frecuencia de los máximos nocturnos para toda la campaña, en donde puede apreciarse que la distribución no es normal y está sesgada hacia los valores cercanos a la concentración de fondo.

En general, los valores máximos ocurrieron en días no hábiles o feriados y cerca de las 19:00 horas en concordancia con el así llamado efecto de ozono de fin de semana, en el que debido a la reducción en las emisiones de NO_x en estos días, la titulación del O₃ por el NO es limitada (Torres-Jardón, 2004). Para fines de la presente tesis, se analizaron sólo eventos nocturnos de ozono ocurridos en días hábiles, dado que la química de los días no hábiles es distinta a la de los días hábiles. La Figura 4.7 muestra que la mayor parte de los datos (cerca del 67%) se encuentra en un rango de entre 15 y 45 ppb, lo cual refiere a que en la noche no hay una persistencia de ozono remanente del periodo diurno.

Tabla 4.2 Máximos de ozono nocturno en promedios de 5-min y hora de ocurrencia registrados durante la campaña ACU15 del 1 de enero al 13 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria

Fecha/hora	O ₃ [ppb]						
01/01/2015 19:00	31.47	26/01/2015 02:55	25.35	20/02/2015 01:40	22.37	19/03/2015 20:00	42.87
02/01/2015 19:00	31.48	26/01/2015 19:00	32.63	20/02/2015 19:25	53.81	20/03/2015 22:00	23.84
03/01/2015 19:00	17.59	27/01/2015 19:15	27.89	21/02/2015 19:00	66.55	21/03/2015 19:25	27.12
04/01/2015 23:55	17.50	28/01/2015 20:15	17.27	22/02/2015 19:00	54.26	22/03/2015 19:00	25.03
05/01/2015 02:55	24.02	29/01/2015 19:00	20.07	23/02/2015 01:35	21.97	23/03/2015 20:10	32.79
05/01/2015 19:00	16.10	30/01/2015 19:20	29.45	23/02/2015 19:55	30.20	24/03/2015 19:10	10.74
06/01/2015 21:30	15.80	31/01/2015 19:05	23.95	24/02/2015 19:00	57.49	25/03/2015 20:45	32.75
07/01/2015 01:30	18.65	01/02/2015 20:10	16.54	25/02/2015 01:35	20.36	26/03/2015 19:00	14.73
07/01/2015 19:35	16.11	02/02/2015 19:00	9.76	25/02/2015 19:10	44.65	27/03/2015 20:10	26.46
08/01/2015 04:50	26.36	03/02/2015 22:35	7.28	26/02/2015 03:55	23.48	28/03/2015 23:40	18.53
08/01/2015 19:10	8.56	04/02/2015 19:00	20.01	26/02/2015 20:00	40.43	29/03/2015 19:00	54.22
09/01/2015 20:15	26.61	05/02/2015 00:45	15.90	27/02/2015 19:25	45.92	30/03/2015 19:05	44.93
10/01/2015 01:30	27.85	05/02/2015 19:00	21.69	28/02/2015 19:20	47.42	31/03/2015 19:30	66.51
10/01/2015 19:10	53.04	06/02/2015 19:00	29.15	01/03/2015 02:30	13.64	01/04/2015 19:40	62.46
11/01/2015 00:25	17.55	07/02/2015 23:55	15.12	01/03/2015 19:00	66.27	02/04/2015 20:00	39.90
11/01/2015 19:05	51.79	08/02/2015 00:05	15.75	02/03/2015 00:05	40.13	03/04/2015 19:15	79.34
12/01/2015 20:00	44.01	08/02/2015 19:00	42.32	02/03/2015 19:00	76.52	04/04/2015 19:00	47.51
13/01/2015 21:20	32.72	09/02/2015 01:40	31.30	03/03/2015 19:05	52.11	05/04/2015 19:00	72.18
14/01/2015 19:25	33.69	09/02/2015 19:00	30.79	04/03/2015 19:35	49.11	06/04/2015 19:00	53.60
15/01/2015 19:00	45.71	10/02/2015 19:35	59.57	05/03/2015 19:20	26.70	07/04/2015 20:00	37.87
16/01/2015 01:55	41.48	11/02/2015 03:40	27.20	06/03/2015 19:00	38.76	08/04/2015 19:25	63.28
16/01/2015 20:25	52.25	11/02/2015 19:15	34.27	07/03/2015 19:00	35.51	09/04/2015 19:15	80.54
17/01/2015 19:30	73.40	12/02/2015 22:45	22.20	08/03/2015 20:00	54.56	10/04/2015 19:50	44.88
18/01/2015 01:10	25.44	13/02/2015 02:40	29.81	09/03/2015 19:00	40.30	11/04/2015 00:30	45.97
18/01/2015 19:00	56.28	13/02/2015 23:55	11.72	10/03/2015 21:05	39.84	11/04/2015 19:00	34.67
19/01/2015 19:00	44.14	14/02/2015 01:45	21.44	11/03/2015 19:25	35.90	12/04/2015 19:00	57.62
20/01/2015 01:45	22.35	14/02/2015 19:00	26.08	12/03/2015 23:20	26.93	13/04/2015 19:00	46.59
20/01/2015 19:55	68.68	15/02/2015 19:40	22.02	13/03/2015 23:45	28.95		
21/01/2015 19:00	53.00	16/02/2015 19:35	41.72	14/03/2015 20:00	36.38		
22/01/2015 19:25	30.39	17/02/2015 00:00	29.00	15/03/2015 19:00	12.25		
23/01/2015 19:10	30.82	17/02/2015 19:00	33.12	16/03/2015 21:45	40.33		
24/01/2015 22:25	27.90	18/02/2015 20:20	39.94	17/03/2015 19:05	29.86		
25/01/2015 19:55	34.25	19/02/2015 19:00	49.99	18/03/2015 19:50	31.19		

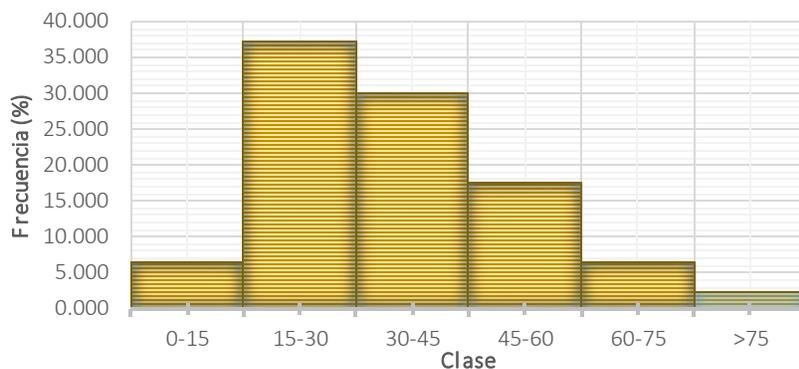


Figura 4.7 Histograma de frecuencias para los máximos nocturnos de ozono en promedios de 5-min registrados en días hábiles e inhábiles durante la campaña en el suroeste de la Ciudad de México.

Por otro lado cerca de un 8% de los datos registrados caen en el intervalo de más de 60 ppb por lo que dentro de este intervalo recaen los eventos de ozono nocturno. Los eventos nocturnos más sobresalientes ocurridos en días hábiles dentro de este último intervalo fueron analizados a detalle y discutidos en los párrafos siguientes.

4.1.6 Análisis de N_2O_5 nocturno máximo

La Figura 4.8 muestra la serie de tiempo de los máximos de N_2O_5 nocturnos estimados para toda la campaña a partir de las mediciones de O_3 y NO_2 . Los valores más altos oscilaron entre 800 y 1300 ppt y se observa que hay cierta correspondencia con el patrón de los valores máximos de ozono observados.

No obstante, se observa una mayor frecuencia de valores de N_2O_5 “altos” en el mes más frío (enero), posiblemente porque en esta temporada del año la capa de mezcla rápidamente atrapa y concentra las emisiones frescas de NO_x y las concentraciones de O_3 y NO_2 , y a que las temperaturas bajas favorecen la estabilidad del N_2O_5 . La Figura 4.9 presenta el histograma de frecuencia para esta serie de datos.

El histograma muestra una distribución sesgada siendo más abundantes los valores en el rango entre 50 casi 400 ppt de N_2O_5 , alcanzando esta fracción casi el 50% de los casos. No obstante cerca del 8% fueron valores por arriba de las 1000 ppt.

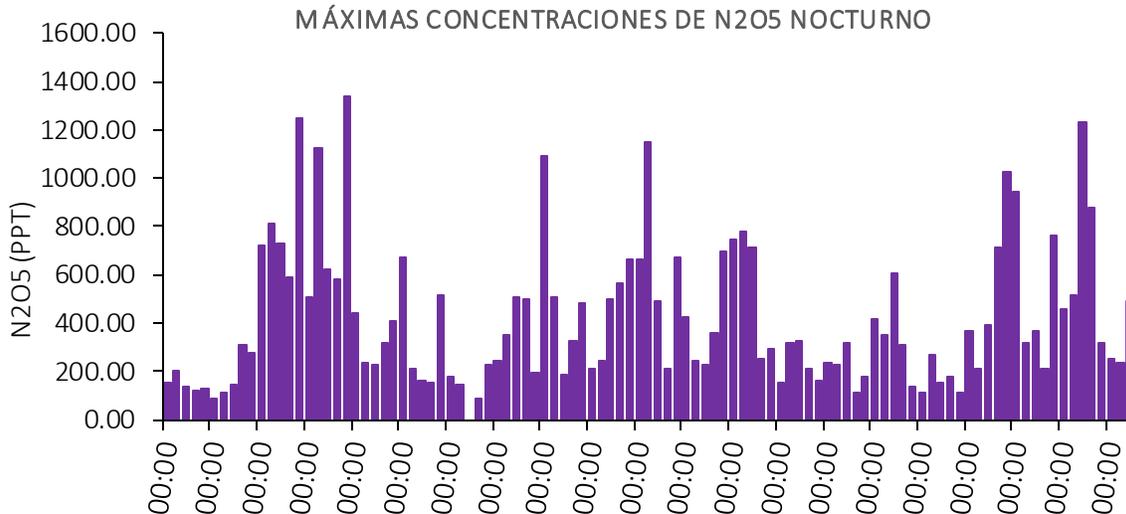


Figura 4.8 Gráfica de barras para máximos de N_2O_5 nocturno estimado a partir de los registros de promedios de 5-min en días hábiles de O_3 y NO_2 en la campaña en Ciudad Universitaria.

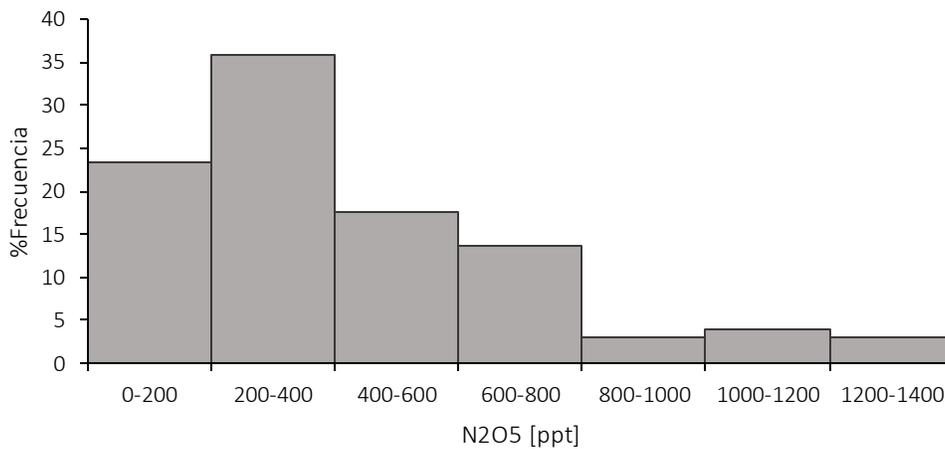


Figura 4.9 Histograma de frecuencias para los máximos nocturnos estimados de N_2O_5 en promedios de 5-min registrados durante la campaña en el suroeste de la Ciudad de México.

Por comparación, se han reportado niveles máximos entre 1.5 y 14 ppb (1,500-14,000 ppt) para estimaciones similares a las realizadas en la presente tesis en otras áreas altamente contaminadas y entre 0.8 y 1.2 ppb (800-1,200 ppt) en mediciones en Boulder, Colorado, mientras que en mediciones en ambientes

marinos y continentales de Europa se han reportado valores de hasta 3.8 ppb (3,800 ppt) (Chang et al., 2011). Zheng y colaboradores (2008), midieron N_2O_5 en la campaña Milagro y la única medición disponible en la literatura reporta un máximo cercano a 50 ppt, esto es, dentro de los valores más frecuentes medidos en la campaña ACU15. Esta comparación da una primera certeza de que los estimados de N_2O_5 se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura.

4.2 Análisis detallado de eventos

4.2.1 Evento del 20 de enero de 2015

La Figura 4.10 muestra el patrón de concentraciones monitoreadas de NO, NO_2 y O_3 así como de N_2O_5 y NO_3 calculados para el periodo 20:00-24:00 horas del 20 de enero de 2015.

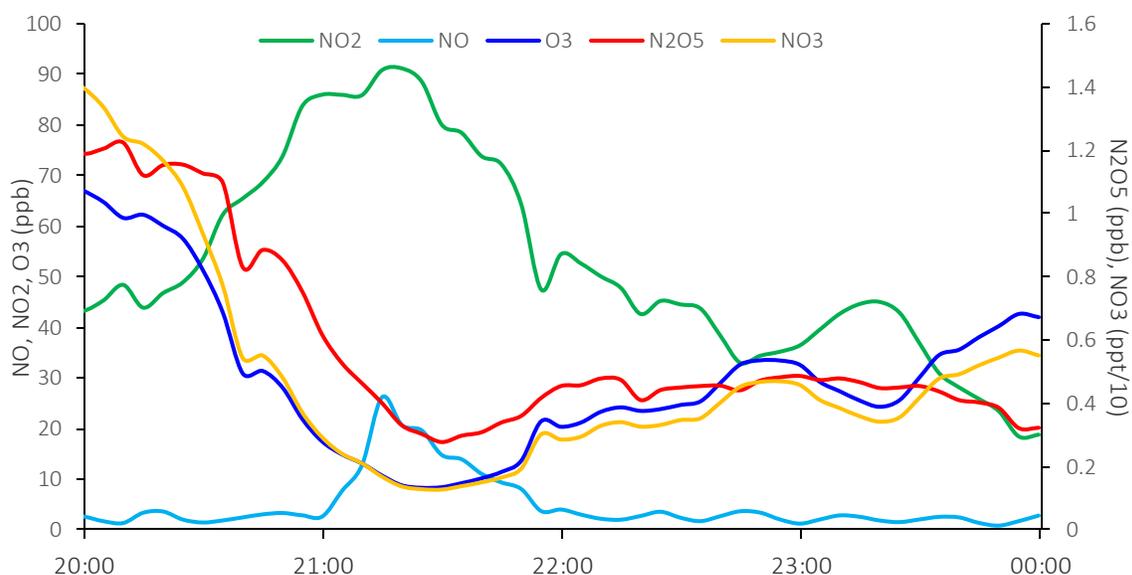


Figura 4.10 Concentraciones promedio de 5-min de NO, NO_2 y O_3 monitoreados y N_2O_5 y NO_3 calculados entre las 20:00 y las 00:00 horas del día 20 de enero de 2015 en Ciudad Universitaria.

El ozono registrado a las 19:00 horas alcanzó un nivel de casi 70 ppb. La figura 4.6 muestra que a las 20:00 horas se presentaba una disminución de O_3 . Para

esta misma hora se registraron valores relativamente bajos de NO (< 8 ppb), aunque altos de NO₂ (~ 45 ppb). Asimismo, la concentración estimada de N₂O₅ presentaba un máximo de ~ 1.2 ppb que rápidamente disminuyó conforme las concentraciones de NO₂ y NO aumentaron. El NO₃ estimado a las 20:00 hr alcanzó ~ 14 ppt para rápidamente disminuir. Claramente se infiere que entre las 20:00 y 21:00 horas, además de pequeñas contribuciones de la emisión de NO₂ por tráfico nocturno ocurrió la secuencia de reacciones (R1.1), (R1.4) y (R1.5).

Se observa que antes de las 21:00 horas y hasta casi las 22:00 horas el N₂O₅ disminuye considerablemente mientras la concentración de NO₂ aumenta. Aunque la reacción de titulación de O₃ con NO también ocurre, la estequiometría de esta reacción no explica el incremento del NO₂ de 45 a 90 ppb en este lapso lo que sugiere que otras reacciones llevaron a este incremento. Una de ellas es la reacción de descomposición térmica del NO₂:



Sin embargo como se observa, la contribución de NO₂ está en el orden de ppb, por lo que otra reacción podría ocurrir al mismo tiempo. Anteriormente se ha explicado que el isopreno contribuye en las reacciones de química nocturna por lo que éste compuesto pudiera estar participando. Como existe una remoción importante de O₃, N₂O₅ y NO₃ toda vez que incrementa el NO₂, pudiera pensarse que el isopreno está involucrado para explicar este comportamiento, sobre todo en el incremento de NO₂ como se muestra en la reacción (R 1.10).

Dado que no hay información sobre concentraciones nocturnas de isopreno (C₅H₈), se propone que pequeñas contribuciones locales nocturnas de esta especie o incluso, C₅H₈ remanente acarreado por las parcelas de aire en movimiento pudieron llevar a la ocurrencia de esta remoción de ozono y a que a partir del NO₃ también remanente del periodo diurno se regenerara NO₂.

Ciudad Universitaria cuenta con una reserva ecológica importante que podría haber sido fuente de pequeñas emisiones nocturnas de isopreno.

Después de las 21:30 horas se aprecia nuevamente un ligero aumento de ozono, N_2O_5 y NO_3 pero una disminución en NO y NO_2 . Considerando que no hay formación fotoquímica de ozono en la noche, y que los NO_x se redujeron, la posible explicación es que masas de aire conteniendo ozono remanente del periodo diurno de sitios sin contribuciones de NO_x pasaron por el sitio de monitoreo. La revisión de la información meteorológica para esa hora indica que el viento provino del OSO, esto es, de las laderas de la zona del Ajusco actualmente semi-deforestada, por lo que las contribuciones de isopreno propuestas pudieron ser menores. Esto es, entre las 21:30 y las 23:30 horas se favoreció la formación de NO_3 y N_2O_5 (reacciones R1.4 y R1.5).

La disminución en NO_2 y N_2O_5 después de las 23:20 horas va acompañada con un ligero incremento en ozono y NO_3 (40 ppb y 5.5 ppt respectivamente) indicando la continuación del transporte de masas de aire de las laderas urbanizadas del Ajusco y la ocurrencia del inicio de la remoción del pentóxido de dinitrógeno hacia la formación de aerosol:



Con una nueva secuencia de formación de NO_3 por la reacción (R 1.4).

Por otro lado, la Figura 4.11a muestra que para este periodo nocturno, el viento provino principalmente de la zona oeste y noroeste. Estos vientos en su mayoría presentaron velocidades relativamente bajas.

La Figura 4.11b muestra las trayectorias de retroceso de las parcelas de aire que pasaron por la estación de monitoreo a la hora del máximo nocturno de ozono en esta misma fecha. Las trayectorias muestran que el viento cercano a la superficie consistió de parcelas de aire que por la mañana recogieron emisiones de la zona de Iztapalapa al poniente de la CDMX y que poco después del mediodía se habían desplazado más al sur en la zona de Xochimilco y la parte media de la Sierra Chichinautzin, para entonces ser transportadas advectivamente hacia la zona de

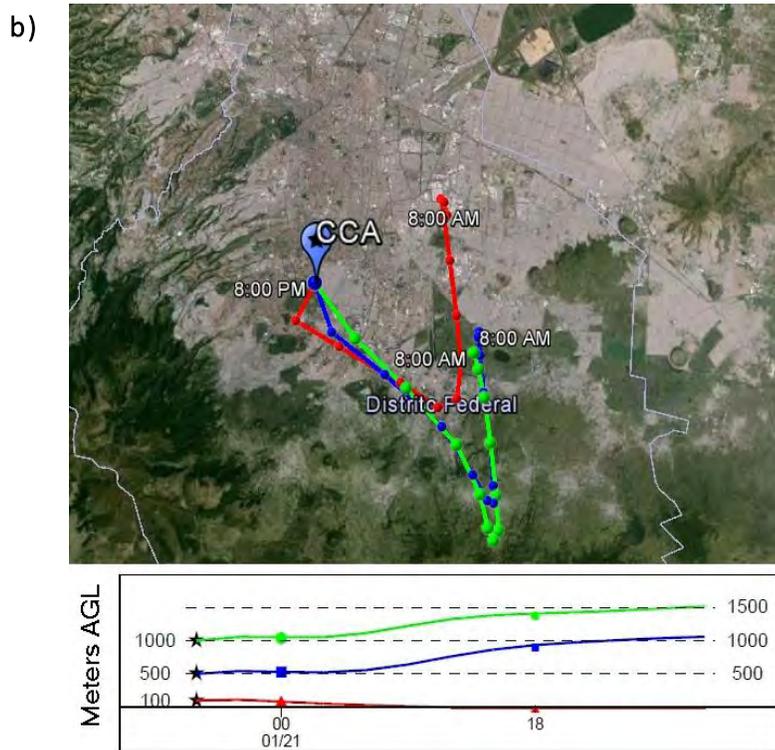
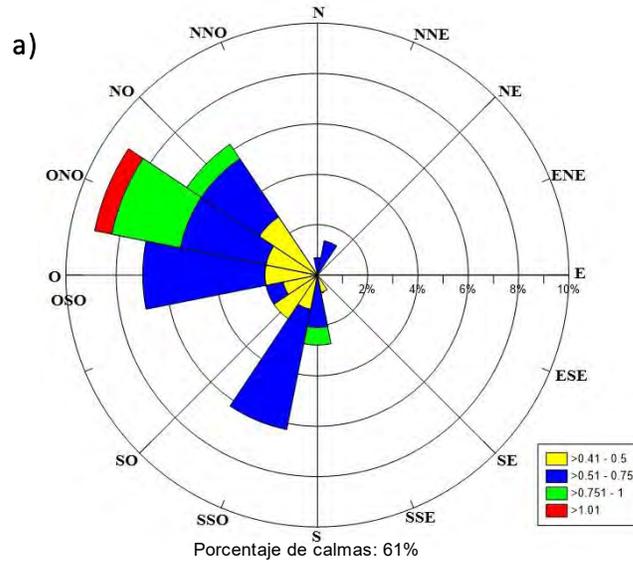


Figura 4.11 (a) Rosa de vientos del día 20 de enero de 2015 entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA. (b) Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (NAM 12-km) para el día 20 de enero, con inicio a las 20:00 horas en el CCA. Cada punto representa una hora de retroceso. Las líneas representan los niveles de altura de paso de las retro-trayectorias sobre el nivel del suelo: (---) 100 metros, (--) 500 metros y (--) 1000 metros.

Ciudad Universitaria. Los registros de ozono ese día de la RAMA (Figura 4.12) muestran que el máximo de ozono diurno se registró en la zona suroeste de la CDMX con aproximadamente 120 ppb en torno a las 15 horas y que en la noche ocurrieron varios picos en el sector sur de la zona urbana, incluso con niveles cercanos a 100 ppb en el Ajusco medio, lo que resulta congruente con las trayectorias calculadas para una altitud de 500 metros sobre el nivel del suelo, y lo previamente explicado sobre el origen del ozono nocturno proveniente de las laderas de las elevaciones del sur de la ciudad.

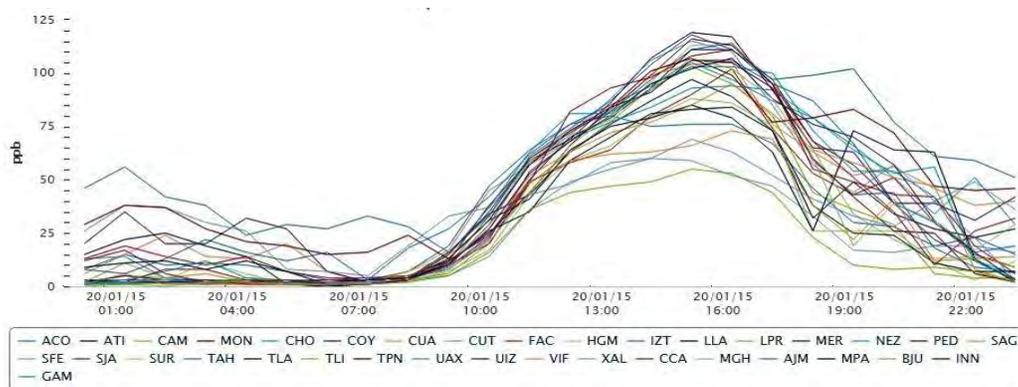


Figura 4.12 Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el día 20 de enero de 2015. Fuente: SEDEMA CDMX (<http://www.sedema.cdmx.gob.mx/sedema/>)

De acuerdo a De-Foy et al (2005), este día la formación de ozono correspondió a la clasificación de “O₃-Norte en el Golfo de México”. En estos eventos el viento en general domina del norte y se superponen a los vientos derivados de diferencias térmicas en el valle llevando a que en la tarde y noche dominen vientos catabáticos del oeste con la entrada de algo de humedad. Por lo general son días nublados.

4.2.2 Evento del 21 de enero de 2015

La Figura 4.13 muestra el comportamiento de promedios de 5-min para las especies NO, NO₂, O₃ y calculadas de NO₃ y N₂O₅. El máximo de ozono registrado fue a las 20:00 horas (54 ppb), y a partir de ese momento ocurre una disminución paulatina del mismo hasta alcanzar el mínimo aproximadamente a las 22:00 hrs, cuando ocurre un fuerte sumidero básicamente por un pequeño aumento en NO. Poco después se presenta un ligero repunte en el O₃ que alcanza un pequeño máximo a las 22:30 horas para finalmente decaer hasta un nuevo mínimo a las 00:00 hrs.

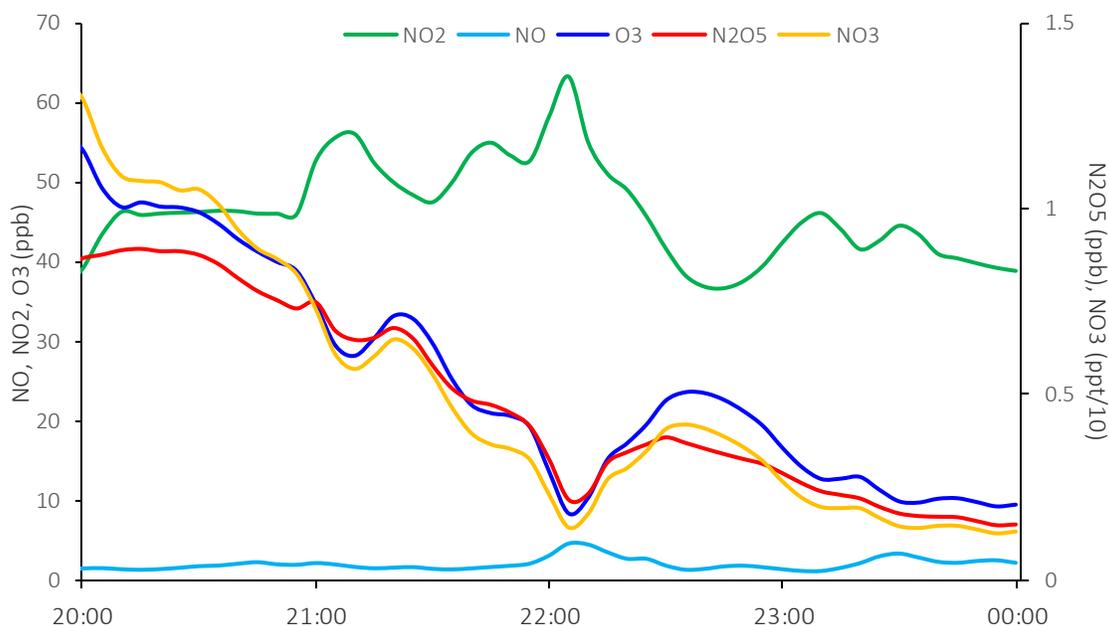


Figura 4.13 Concentraciones promedio de 5-min de NO, NO₂ y O₃ monitoreados y N₂O₅ y NO₃ calculados entre las 20:00 y las 00:00 horas del día 21 de enero de 2015 en Ciudad Universitaria.

El NO₂ presenta concentraciones altas desde el inicio del periodo (entre 40 y 62 ppb). Sin embargo, al igual que el evento del 20 de enero, no se observa una proporción estequiométrica entre la concentración de O₃ y la del NO para dar la magnitud del incremento y sostenimiento del NO₂. Incluso, éste último se mantiene

relativamente constante a pesar de la disminución en el O₃ y las bajas concentraciones de NO (< 6 ppb).

La Figura 4.13 muestra que el ozono registrado después de las 22:00 horas presenta un fuerte sumidero básicamente porque ocurrió un pequeño aumento en NO para después ocurrir un repunte ligero en el O₃ que alcanza un pequeño máximo a las 22:30 horas para finalmente decaer hasta un nuevo mínimo a las 00:00 hrs. Sin embargo, no se observa una proporción estequiométrica entre la concentración de O₃ y la del NO para dar NO₂. Incluso, éste último se mantiene relativamente constante a pesar de la disminución en el O₃ y las bajas concentraciones de NO. El NO₂ presenta concentraciones altas desde el inicio del periodo.

Las concentraciones de N₂O₅ y NO₃ a las 20:00 horas fueron del orden de 1.2 ppb y 13.5 ppt respectivamente. Claramente se observa una asociación muy estrecha entre el O₃ y el N₂O₅ y el NO₃ y su tendencia a disminuir en una clara correlación negativa con el NO₂. Se puede proponer que el sostenimiento de los niveles de NO₂ se debió a otras reacciones diferentes a la titulación del ozono. Nuevamente puede sugerirse que la ozonólisis del isopreno y la oxidación de este COV biogénico por el NO₃ favorecieron la remoción del O₃ y la del nitrato, como en las reacciones (R' 1.5), (R 1.7), (R 1.10) y (R 1.11).

La rosa de vientos presentada en la Figura 4.14a, muestra que durante el período comprendido entre las 8:00 horas y las 00:00 horas del 21 de enero, el viento provino de la zona SSO y SO principalmente con velocidades relativamente bajas, de zonas forestadas potencialmente emisoras de isopreno. Más aún, las trayectorias de retroceso de las parcelas que arribaron a las 20 horas a Ciudad Universitaria (Figura 4.14b), confirman este comportamiento, en incluso muestran que hubo un evento de intercambio de masas de aire entre la cuenca atmosférica del Valle de Toluca y la del Valle de México y que posiblemente el ozono registrado a esa hora tuvo su origen al sur de Toluca.

De acuerdo a la trayectoria más cercana a la superficie de la figura, hubo un acarreo de ozono, sin embargo pareciera que también de isopreno (propuesto) remanente acumulado en las montañas del Desierto de los Leones, lo que permite

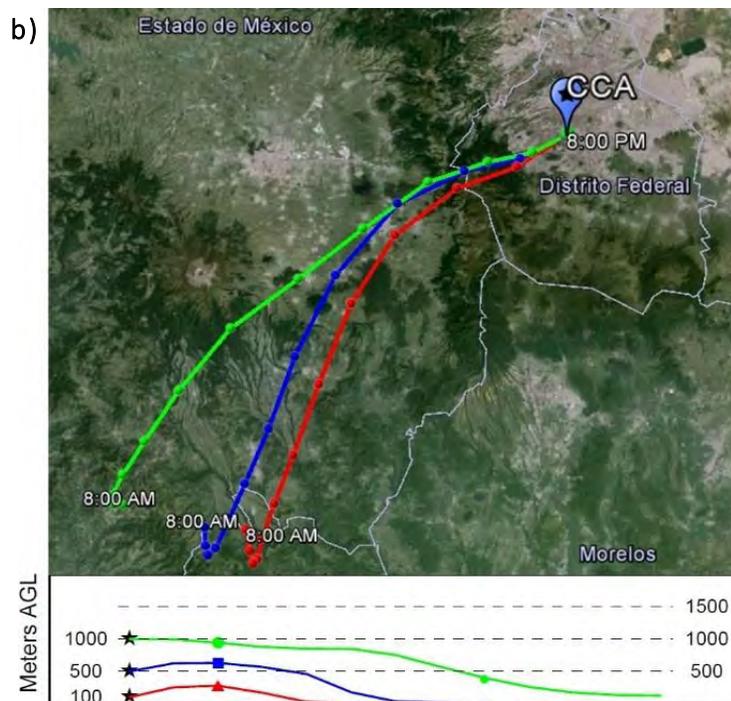
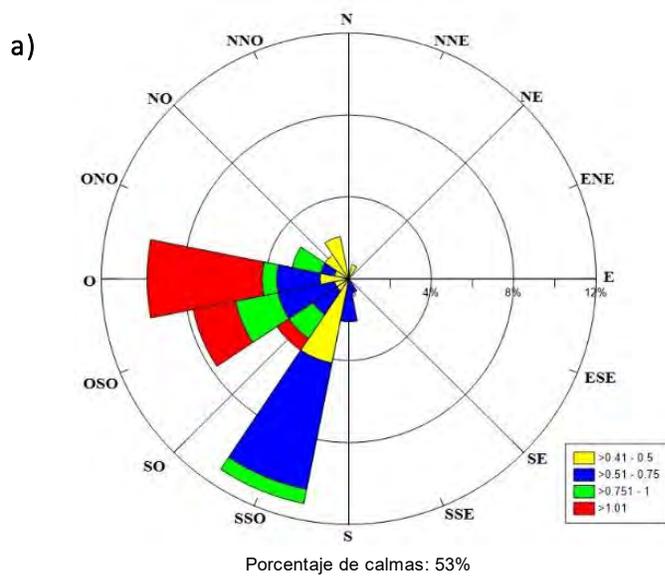


Figura 4.14 (a) Rosa de vientos del día 21 de enero de 2015 entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA. (b) Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (NAM 12-km) para el día 20 de enero, con inicio a las 20:00 horas en el CCA. Las líneas representan los niveles de altura de paso de las retro-trayectorias sobre el nivel del suelo.

confirmar en teoría, la hipótesis de la formación nocturna de previamente NO₂ descrita. La Figura 4.15 muestra los registros promedio horario de O₃ de las estaciones de la RAMA en donde se observa que el máximo diurno fue cercano a las 90 ppb y que por la noche la zona sur registró los valores más altos.

Siguiendo a De-Foy et al (2005), este día la formación de ozono correspondió a la clasificación de “Norte” en el Golfo de México ya en transición a un tipo “O₃-Sur” donde se tiene un forzamiento sinóptico débil sobre la circulación de vientos en el valle de México y hay presencia de flujos térmicos (anabáticos y catabáticos) con influencia reducida de vientos de fuera del valle, lo que favorece la ocurrencia de flujos de drenado del sur por la noche. En estos eventos hay vientos del norte en el día que transportan O₃ hacia el sur antes de cambiar rápidamente hacia el norte tan pronto oscurece.

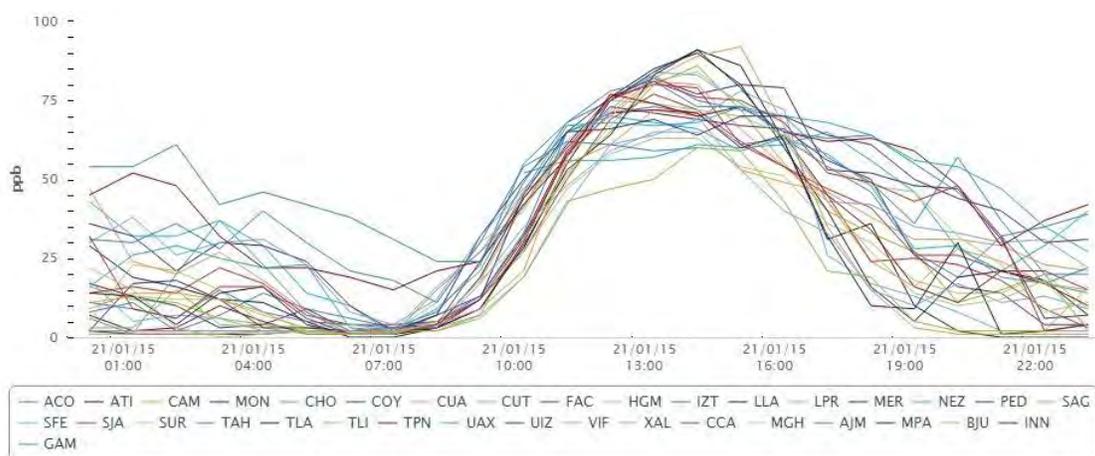


Figura 4.15 Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el día 21 de enero de 2015. Fuente: SEDEMA CDMX (<http://www.sedema.cdmx.gov.mx/sedema/>).

4.2.3 Evento del 24 de febrero de 2015

La Figura 4.16 muestra las concentraciones de medidas de NO, NO₂ y O₃ y de los niveles calculados de N₂O₅ y NO₃ entre las 20 y las 24 horas del 24 de febrero de 2015. En este evento el máximo de ozono a las 19:00 horas fue de casi 58 ppb para disminuir hasta unas 40 ppb después de las 20:00 horas para así mantenerse

por unos 30 minutos y a partir de entonces decaer hasta cerca de 5 ppb después de las 22:00 horas. Por el contrario, el NO y el NO₂ presentaron en general una anticorrelación con el O₃, excepto entre las 20:00 y las 21:00 horas. En esta primera etapa, se observa el paso de parcelas con niveles de ozono cercanos a 40 ppb y contribuciones de NO_x bajas oscilando entre 25 y 45 ppb el NO₂ y 2 a 5 ppb de NO. No obstante, para las 21:00 horas se registraron valores crecientes de NO₂ y NO que en suma alcanzaron poco más de 100 ppb (NO 41 ppb y NO₂ 64 ppb), indicando contribuciones importantes de emisiones vehiculares frescas que están asociadas directamente a la disminución en ozono. Por su parte, el N₂O₅ y el NO₃ mostraron tres etapas. En la primera que inicia a las 20:00 horas y donde el N₂O₅ y el NO₃ entre 0.45 y 0.55 ppb y entre 7 y 12 ppt respectivamente se extendió hasta las 20:30 horas; una segunda etapa de unos 30 minutos donde se mantienen niveles relativamente constantes (~ 0.47 ppb el N₂O₅ y ~ 6.5 ppt). En este periodo, el N₂O₅ no mostró acumulación neta, en tanto que el NO₃ tendió a disminuir igual que el ozono sugiriendo la reacción de ambos con isopreno de la zona. En la tercera, a partir de las 21:00 horas, el O₃, N₂O₅ y NO₃ presentaron una fuerte correlación entre ellas tendiendo a la disminución y una anticorrelación con los NO_x que tienden a aumentar.

Nuevamente, la hipótesis de la influencia del isopreno sobre el ozono y sobre el radical NO₃ toma sentido, así como la remoción del N₂O₅ por la formación de HNO₃ combinado con contribuciones de emisiones frescas de NO_x y la titulación de ozono pudieron ser los directores de este comportamiento (reacciones R'1.5; R 1.7; R 1.10; R 1.11; y R 1.1).

La información meteorológica de ese evento permite explicar de mejor manera lo mencionado en el párrafo anterior. La Figura 4.17a presenta la rosa de vientos para el periodo bajo análisis y la 4.17b las trayectorias de retroceso de las parcelas de aire que arribaron al sitio CCA a las 20:00 horas de ese mismo día. La rosa de vientos muestra que los vientos dominantes en este periodo provinieron del sector SSO-SSE con velocidades relativamente bajas acarreado emisiones "frescas" de NO_x de la zona urbana de Tlalpan.

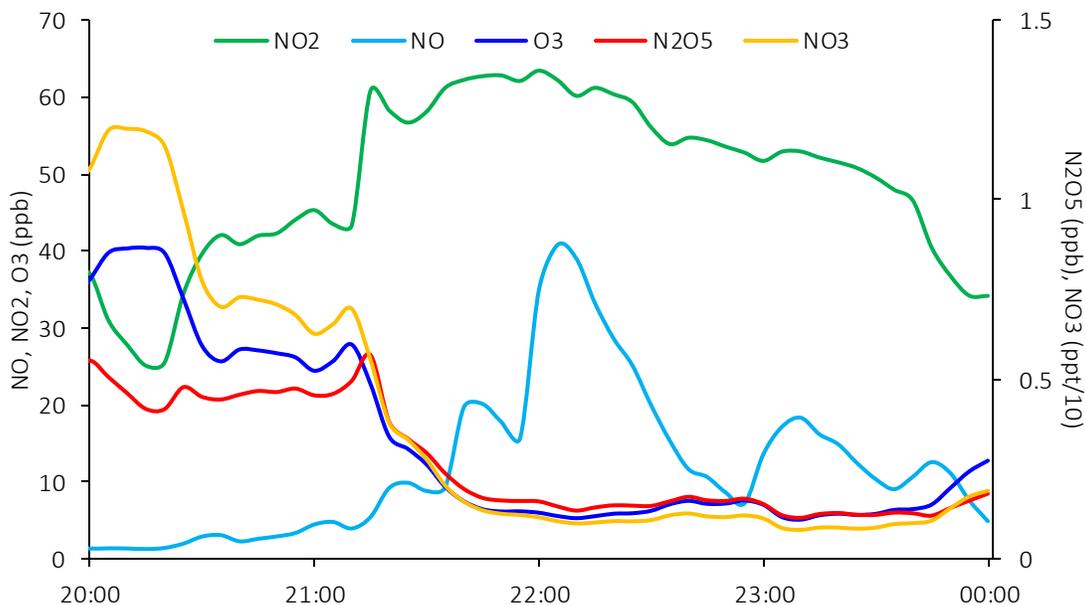


Figura 4.16 Concentraciones promedio de 5-min de NO, NO₂ y O₃ monitoreados y N₂O₅ y NO₃ calculados entre las 20:00 y las 00:00 horas del día 24 de febrero de 2015 en Ciudad Universitaria.

Por otro lado las retro-trayectorias muestran que a las 20:00 horas las masas de aire provenían del NNO y que a media tarde se ubicaban por la zona de Cuautitlán y que la emisión de sus precursores por la mañana podría haber sido en la zona cercana a Tula.

Los registros (promedio 5-min) de dirección de viento registrados por el sistema Airpointer muestran que hubo un cambio extremo muy importante de vientos del NNO-N entre las 20:00 y las 20:25 horas para invertirse a vientos dominantes del SSO-S-SSE en un periodo de unos 30 minutos. Este día la formación de ozono siguió la clasificación “O₃-Sur” de De Foy et al. (2005). Las retro-trayectorias reflejan la influencia de los vientos del periodo diurno, y la rosa de vientos el periodo del flujo de drenaje de vientos del sur.

El máximo de ozono en el periodo diurno se registró en San Juan de Aragón al norte de la CDMX con 112 ppb a las 14 horas (Figura 4.18). Para las 20:00 horas, los máximos se registraron en Tláhuac, Xochimilco y el sur de Tlalpan.

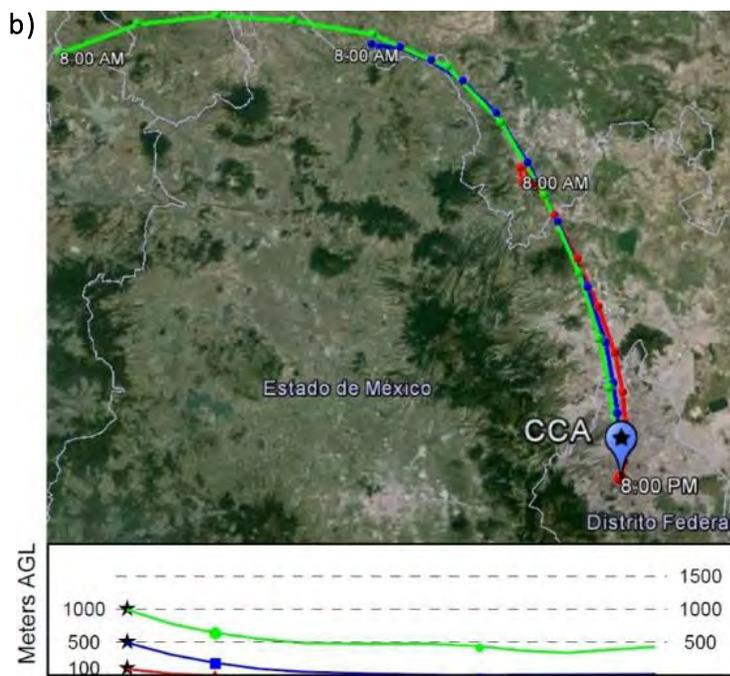
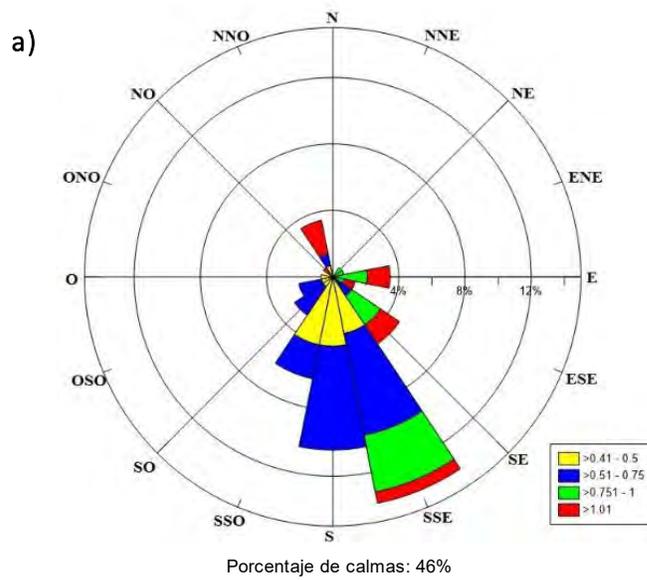


Figura 4.17 (a) Rosa de vientos del día 24 de febrero de 2015 entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA. (b) Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (NAM 12-km) para el día 24 de febrero, con inicio a las 20:00 horas en el CCA. Las líneas representan los niveles de altura de paso de las retro-trayectorias sobre el nivel del suelo.

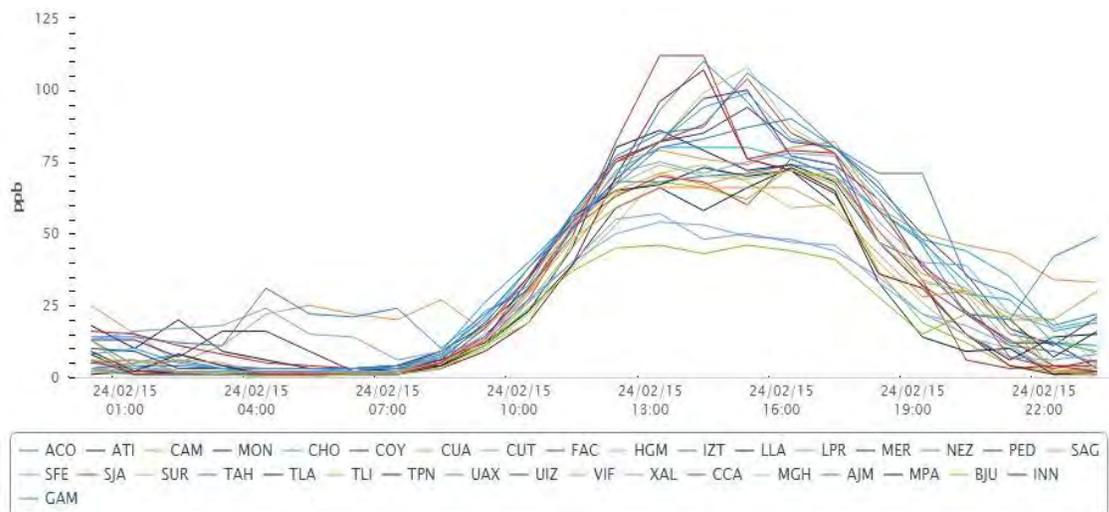


Figura 4.18 Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el día 24 de febrero de 2015. Fuente: SEDEMA CDMX (<http://www.sedema.cdmx.gob.mx/sedema/>).

4.2.4 Evento del 2 de marzo de 2015

La Figura 4.19 muestra el comportamiento de las especies monitoreadas de NO, NO₂ y O₃ y de N₂O₅ y NO₃ calculados. Este evento fue muy similar al del 24 de febrero.

Durante este día, la concentración promedio en 5-min de ozono registrada a las 19:00 horas fue de casi 77 ppb es de aproximadamente para disminuir a 52 ppb a las 20:00 horas. Los NO_x a las 20:00 horas son bajos y alcanzan aproximadamente 30 ppb (NO, 2 ppb y NO₂, 28 ppb). En el periodo que va de las 20:00 horas y hasta las 20:30 horas hay un sostenimiento relativamente constante tanto de NO₃ (~ 14 ppt) como de O₃ mostrando una anticorrelación tanto con NO₂ como N₂O₅ (~ 0.6 ppb).

Esto sugiere que hay cierta influencia de emisiones frescas de NO_x y algo del ozono se titula con NO y forma NO₂. Inmediatamente éste último reacciona con algo de O₃ para formar el NO₃ que reacciona rápidamente con otra parte del NO₂ para formar N₂O₅.

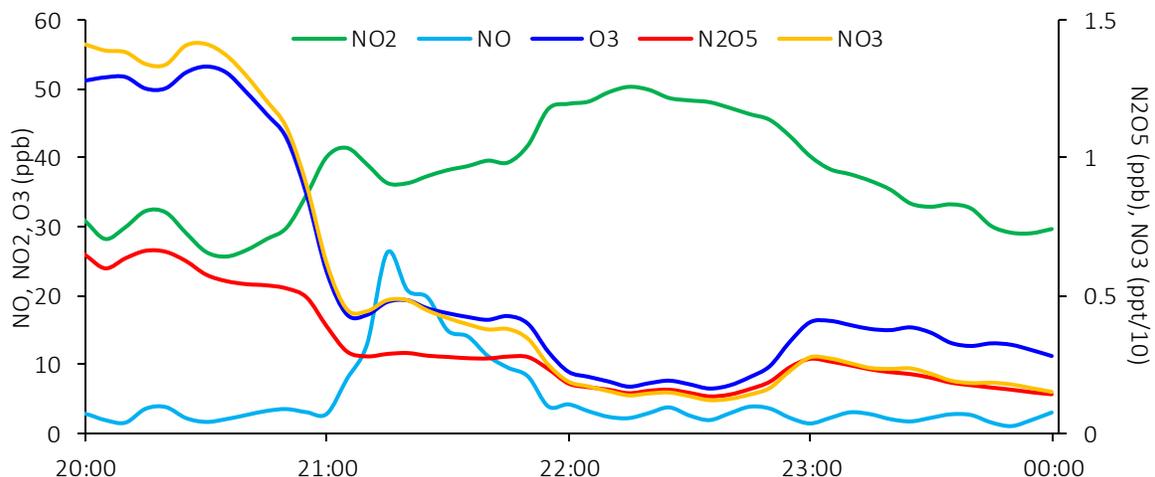


Figura 4.19 Concentraciones promedio de 5-min de NO, NO₂ y O₃ monitoreados y N₂O₅ y NO₃ calculados entre las 20:00 y las 00:00 horas del día 2 de marzo de 2015 en Ciudad Universitaria.

Después de éste primer periodo, sucede prácticamente lo mismo que en el evento del 24 de febrero, donde la secuencia de reacciones favorece el sostenimiento e incremento de NO₂ que alcanza las 50 ppb poco antes de las 22:30 horas.

Este incremento podría asociarse con la posible influencia de isopreno. Posteriormente, todas las especies tienden a la disminución después de un ligero repunte en O₃, N₂O₅ y NO₃ por la ocurrencia de diversos procesos de remoción.

El viento dominante en este periodo provino de la zona sur y la parcela de aire que pasó a las 20:00 horas por Ciudad Universitaria provino del Estado de Morelos (Figura 4.20). La revisión de la dirección del viento al atardecer de este día indicaba que provenía del norte y que antes de las 18:00 horas dio el giro a vientos del sur. Esto sugiere que el ozono registrado desde las 19:00 horas pudo ser tanto ozono acumulado en las montañas del S-SO como transportado desde Morelos. La trayectoria de retroceso sugiere que la contribución de ozono de Morelos surgió al sur del Valle de Cuernavaca.

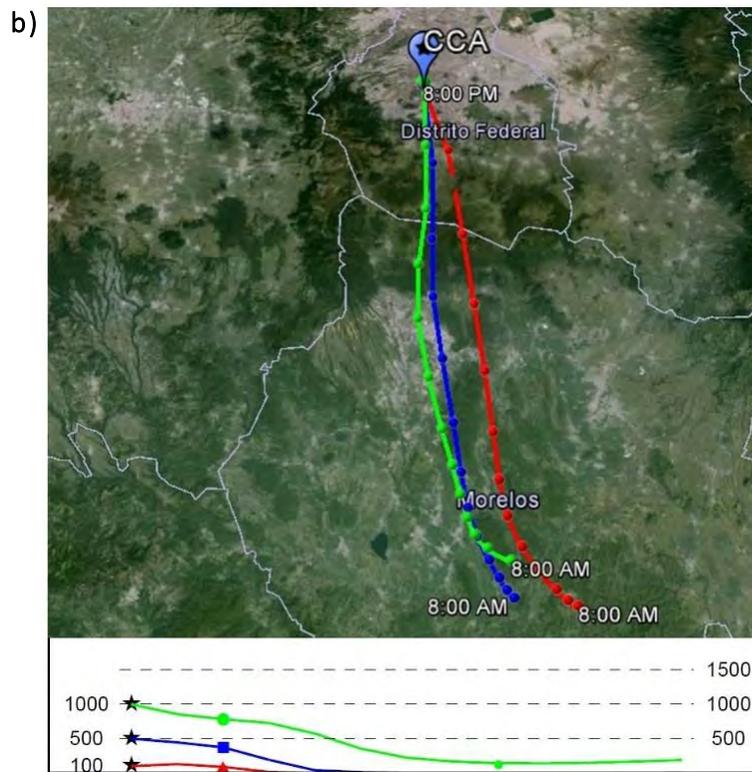
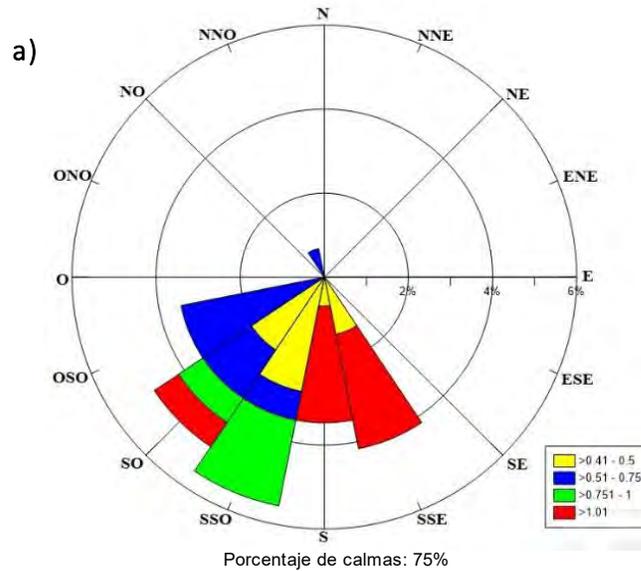


Figura 4.20 (a) Rosa de vientos del día 2 de marzo de 2015 entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA. (b) Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (NAM 12-km) para el día 24 de febrero, con inicio a las 20:00 horas en el CCA. Las líneas representan los niveles de altura de paso de las retro-trayectorias sobre el nivel del suelo.

La Figura 4.21 muestra los registros de O₃ en todas las estaciones de la ZMCM. El máximo del día se registró en Iztapalapa con 120 ppb a las 17 horas. Sin embargo, claramente se observa que al cambio de la dirección del viento ocurre una caída en todos sitios excepto aquellos en el sector sur donde se observa un incremento en los niveles de ozono. En la estación Ajusco Medio de la RAMA se registraron 91 ppb y 85 ppb a las 19:00 y 20:00 horas respectivamente, en tanto que en la estación Tlalpan 86 ppb y 81 ppb para las mismas horas, lo que refuerza la explicación previa sobre la ocurrencia del ozono nocturno. Este evento también correspondió al tipo “O₃-Sur”.

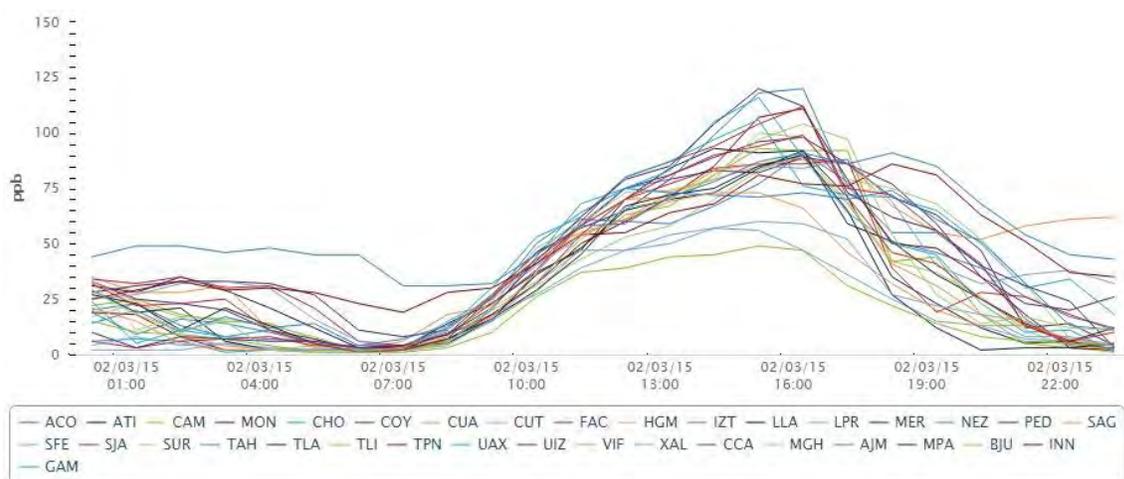


Figura 4.21 Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el día 2 de marzo de 2015. Fuente: SEDEMA CDMX (<http://www.sedema.cdmx.gob.mx/sedema/>).

4.2.5 Evento del 9 de abril del 2015

La Figura 4.22 muestra los perfiles de concentraciones monitoreadas NO_x y ozono y de N₂O₅ y NO₃ calculados para el evento nocturno del 9 de abril de 2015. Para el 9 de abril se registraron valores muy altos de ozono. A las 19:00 horas el registro de ozono fue de 80 ppb. Después de las 20:00 horas el ozono registró valores cercanos en torno a las 55 ppb, con ligeras oscilaciones hasta disminuir rápidamente a unas 30 ppb poco después de las 23:00 horas.

Los NO_x fueron relativamente bajos (~ 34 ppb) a las 20:00 horas con la mayor aportación por parte del NO₂. El NO₃ presentó valores altos en el mismo periodo del orden de 24 ppt. Sin embargo el N₂O₅ registró valores no mayores a 0.75 ppb. Se aprecia una ligera anticorrelación entre el NO₂ y el N₂O₅ con el O₃ y el NO₃ que no logra variar la tendencia en estos primeros minutos.

Posteriormente hay una disminución rápida en todas las especies excepto el NO que se mantiene por debajo de las 5 ppb, para que antes de las 21:00 horas repunten el O₃ y el NO₃ en una clara anticorrelación con el NO₂ y el N₂O₅. El sostenimiento del O₃ puede explicarse por la llegada de parcelas de aire envejecidas, además de llegar con niveles relativamente constantes de NO₂ y de las otras especies secundarias.

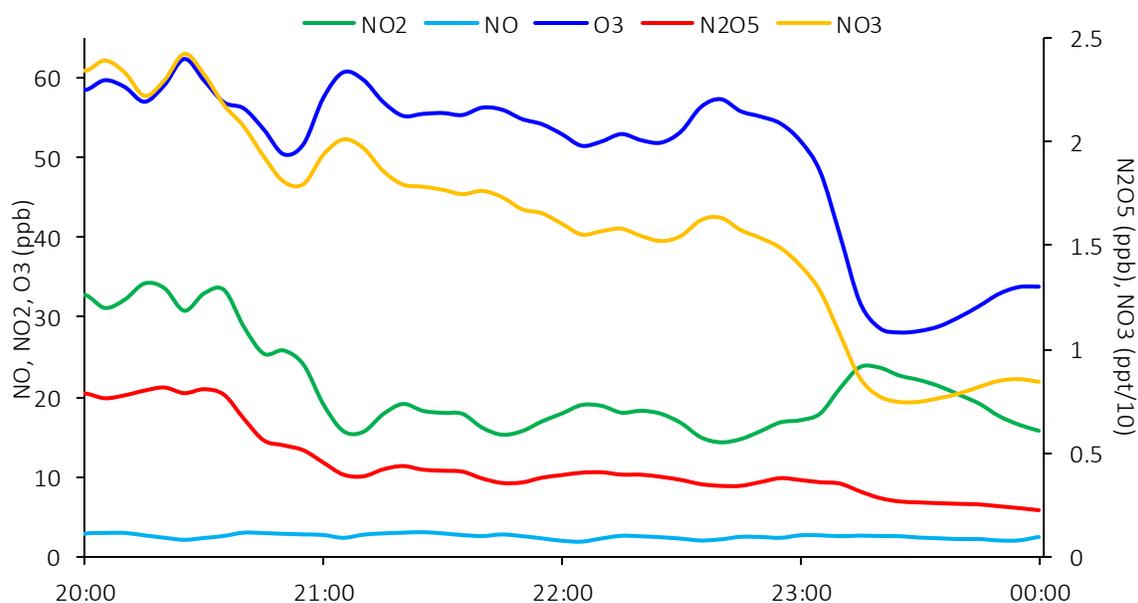


Figura 4.22 Concentraciones promedio de 5-min de NO, NO₂ y O₃ monitoreados y N₂O₅ y NO₃ calculados entre las 20:00 y las 00:00 horas del día 9 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria.

Sólo en la última etapa después de las 23:00 horas es cuando se observa cierta actividad de química nocturna cuando disminuye el O₃ y el NO₃ para dar una elevación al NO₂ aunque el N₂O₅ no responde con la misma intensidad.

Es posible que en este periodo hubo cierta participación de reacciones con isopreno para remover O_3 y NO_3 , a la vez que posiblemente se mantuvo la remoción de N_2O_5 hacia aerosoles (R.7; R.10; y R.11).

En cuanto al origen meteorológico de este evento, la Figura 4.23 muestra la rosa de vientos para el periodo analizado y las retro-trayectorias con arribo a las 20:00 horas a Ciudad Universitaria para el 9 de abril. A pesar de que la componente de vientos del ONO tuvo dominancia estos vientos fueron de baja intensidad, mientras que las componentes del sector NNE-NE-ENE-E y ESE tuvieron mayor intensidad y estuvieron asociadas con el paso de parcelas de aire parcialmente ricas en ozono, según lo sugiere el análisis detallado de los registros de la dirección de viento de la estación. La trayectoria de retroceso indica que el origen del ozono que arribó a las 20:00 horas fue por la zona industrial de Tula.

El nivel máximo de ozono registrado en la ZMCM fue de 166 ppb a las 16 horas en la estación Tlalpan, y de 157 ppb en la UAM-Xochimilco (Figura 4.24). Este día podría estar clasificado entre "O₃-Sur" con una fuerte influencia de contribuciones de ozono de la zona de Chalco. Este tipo de días está asociado al reingreso de parcelas de aire que por la mañana se dirigieron hacia Cuautla y que ya envejecidas y enriquecidas con O_3 y otras especies secundarias y que poco después del mediodía retornan al valle de México. Cabe mencionar la diferencia entre la rosa de vientos y la trayectoria de retroceso, mientras en la rosa de vientos se muestran vientos dominantes que provienen del E, en las trayectorias se muestran vientos que provienen del N de la Ciudad de México. Este comportamiento está asociado a que, mientras las trayectorias de retroceso muestran el movimiento del viento durante el día, la rosa de vientos presenta la dirección e intensidad del viento a partir de las 8:00 de la noche. Por lo anterior, el cambio observado en el viento puede deberse a que, justo en ese momento, el viento comenzó a ser más intenso por la zona E, dominando a partir desde éste punto.

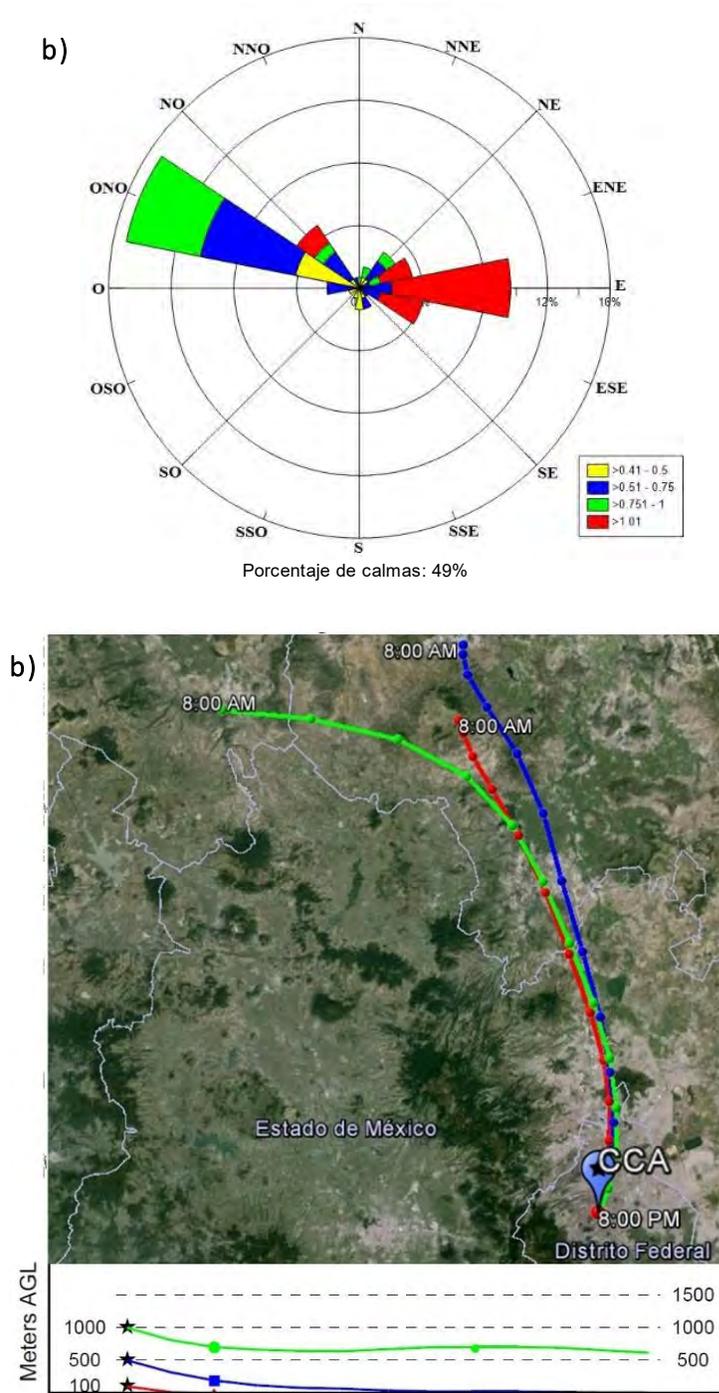


Figura 4.23 (a) Rosa de vientos del día 9 de abril de 2015 entre las 20:00 y 00:00 horas en el CCA. (b) Trayectorias de retroceso (12 horas) calculadas con HYSPLYT (NAM 12-km) para el día 9 de abril, con inicio a las 20:00 horas en el CCA. Las líneas representan los niveles de altura de paso de las retro-trayectorias sobre el nivel del suelo.

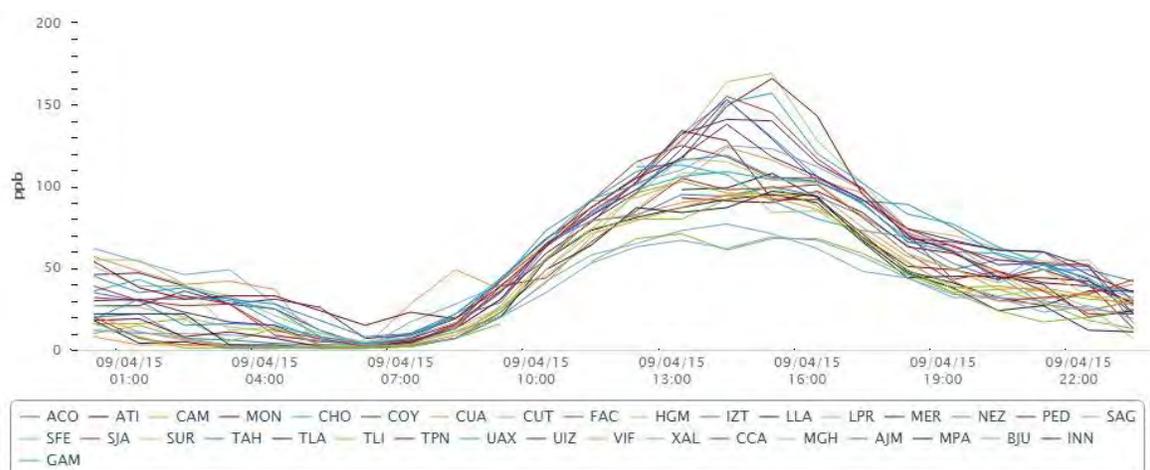


Figura 4.24 Registros del promedio horario de ozono de las estaciones de monitoreo de la RAMA en la ZMCM el día 9 de abril de 2015. Fuente: SEDEMA CDMX (<http://www.sedema.cdmx.gob.mx/sedema/>).

4.3 Evaluación preliminar de resultados

4.3.1 Comparación con mediciones de NO_3^-

Durante la campaña otro grupo del CCA dentro del proyecto se realizó la medición semi-continua de la composición de aerosoles con un equipo ACSM con el cuál se obtuvieron concentraciones integradas en 30-min promedio del ión NO_3^- contenidas en partículas finas. De estos resultados, se seleccionaron las concentraciones registradas en el periodo 20:00-24:00 horas de los eventos del 24 de febrero y 3 de marzo de 2015 previamente discutido. La Figura 4.25 presenta el comportamiento de las concentraciones integradas de NO_3^- en periodos de 30-min con las mediciones de O_3 y NO_2 , y de los estimados de N_2O_5 y NO_3 integradas en promedios de 5-min. Esta figura incluye los respectivos patrones de concentración de H_2O y de la dirección de viento registrados en esos eventos, como complemento para el análisis de los mismos. La concentración de agua fue obtenida a partir de una correlación empírica sugerida por Seinfeld y Pandis (2006) a partir de la humedad relativa.

De acuerdo a la Figura 4.25, la concentración del ión NO_3^- en las partículas no presenta ninguna aparente asociación ni con la concentración de NO_2 ni con la del N_2O_5 en ambos eventos. No obstante, parece que las concentraciones iniciales

de ozono y NO_3 tienden a asociarse con el ión NO_3^- después de la caída rápida de estas especies, en tanto que se observa una mayor concentración en el ión NO_3^- cuando la concentración de agua fue menor y cuando las parcelas de aire tuvieron una proveniencia del sector sur. En el caso de mayor incremento en el ión nitrato, la reducción en O_3 y NO_3 también pareció estar acompañada de una reducción en N_2O_5 , lo que en principio podría confirmar lo discutido previamente en el sentido de que niveles de isopreno pudieron reaccionar con el ozono y el NO_3 , en tanto que el incremento en la concentración de agua pudo favorecer la remoción del N_2O_5 en forma de HNO_3 , y esto posiblemente llevó al incremento en el ión NO_3^- de las partículas.

La revisión de varios casos tomados al azar sólo indicó que altas concentraciones iniciales de ozono no representan una condición para que las concentraciones de nitrato en las partículas aumentaran. En general, las mayores concentraciones del ión NO_3^- se observaron entre las 22:00 y las 24:00 horas, una vez que se presentaba la caída en los niveles de ozono y sin que necesariamente se tuvieran altos niveles de N_2O_5 ni NO_3 . Por otro lado, tampoco resultó claro el efecto de la concentración de agua en la formación del ión NO_3^- . También fue observado que la concentración de NO_2 no presentó asociación con el ión. Es entonces factible que el contenido de nitrato en partículas ya haya provenido dentro de las mismas y que su concentración dependiera de la trayectoria seguida por las parcelas de aire antes de pasar por el sitio de estudio.

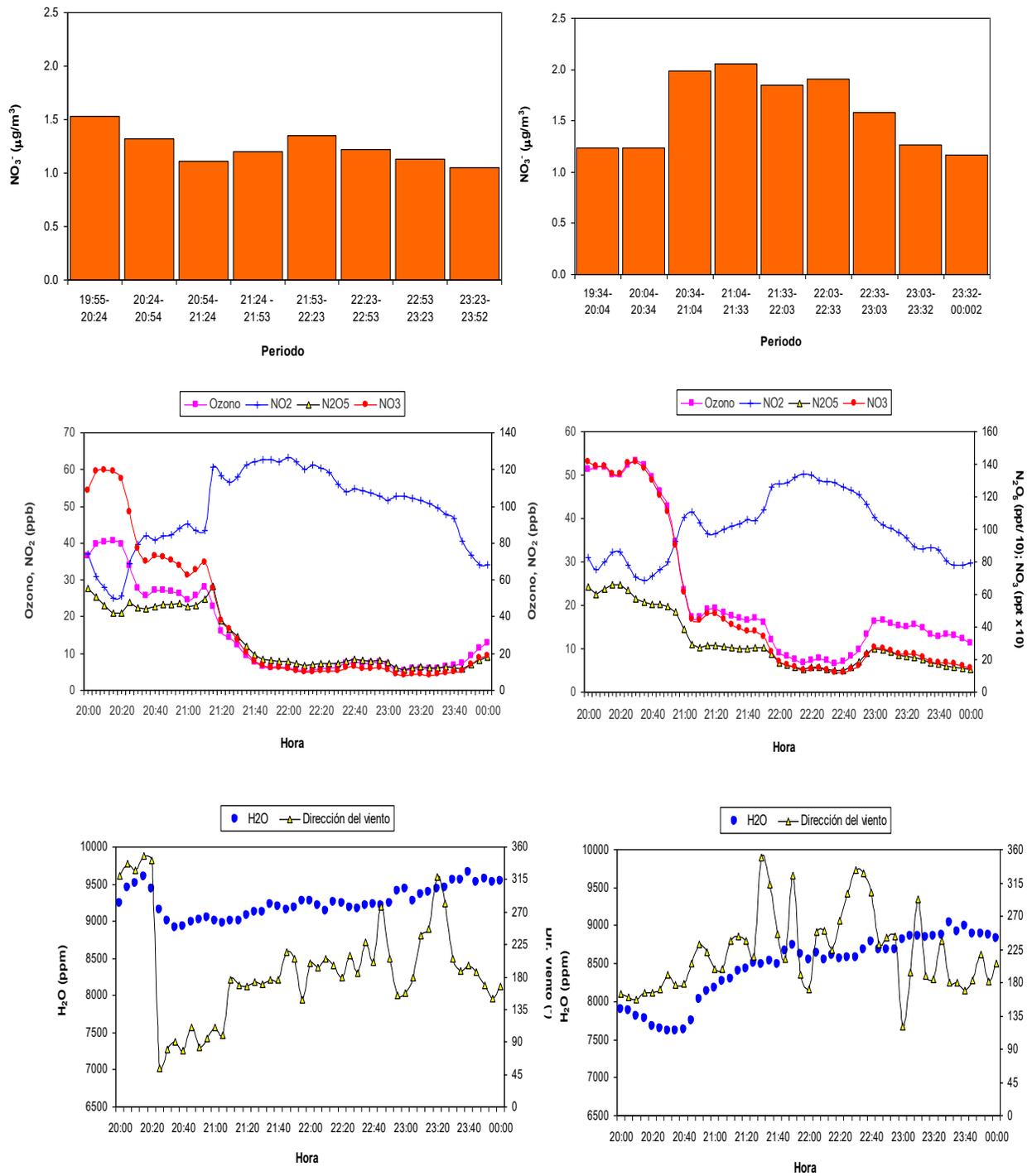


Figura 4.26 Comparación entre las mediciones del ión NO_3^- contenido en partículas finas; de O_3 y NO_2 medidos y de NO_3 ; y N_2O_5 estimados para el periodo entre las 20:00 y las 24:00 horas para el 24 de febrero de 2015 y el 03 de marzo de 2015 durante la campaña ACU15 en Ciudad Universitaria.

4.4 Implicación de los eventos nocturnos del O₃ en la formación de N₂O₅ y NO₃.

La Figura 4.26 muestra la tendencia del promedio horario de ozono y NO_x, y los promedios resultantes de N₂O₅ y NO₃ para los eventos en que el ozono fue mayor a 40 ppb entre las 20:00 y las 04:00 horas a lo largo de la campaña.

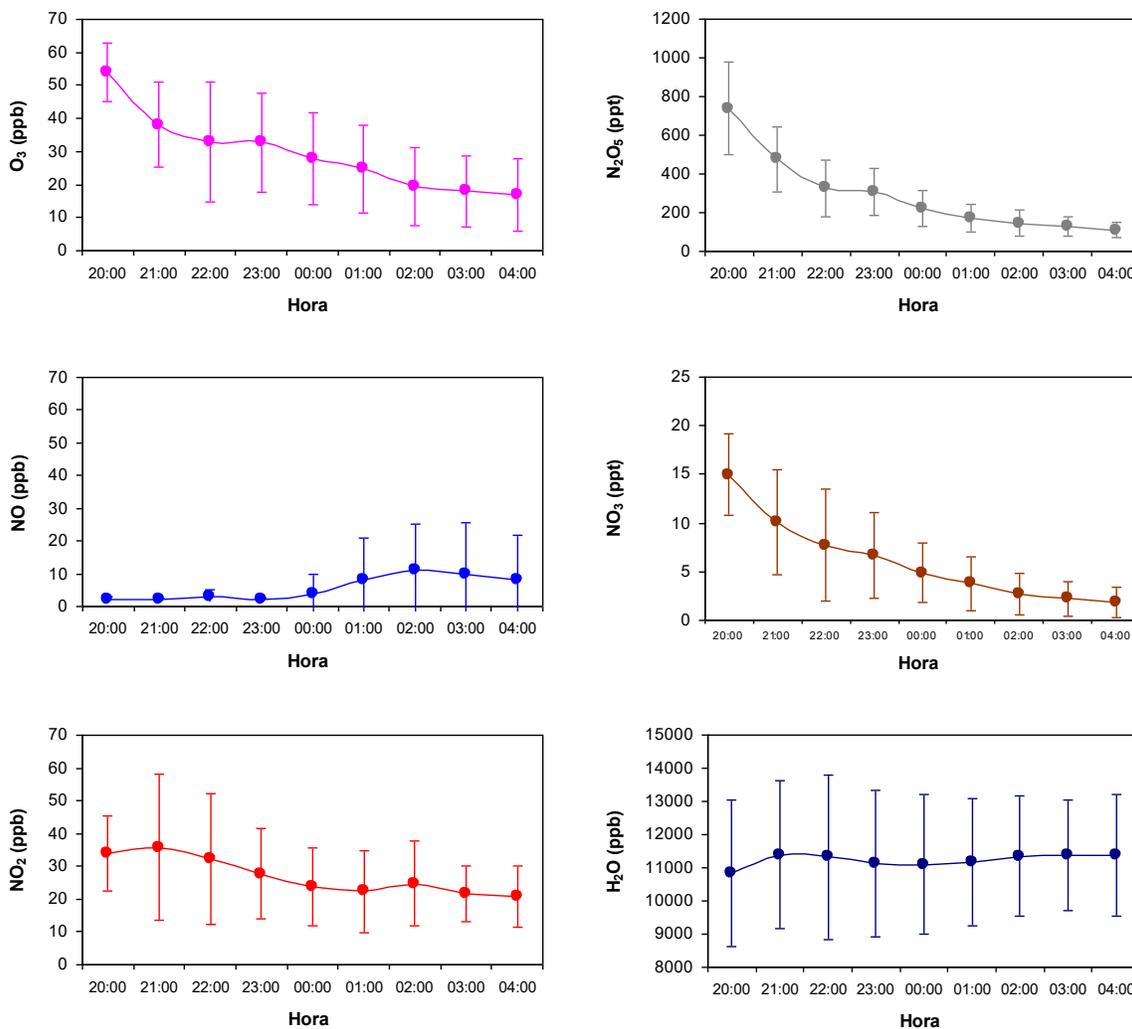


Figura 4.26 Tendencia de los promedios horarios de O₃ y NO₂ medidos y de NO₃ y N₂O₅ estimados para el periodo entre las 20:00 y las 04:00 horas para eventos donde la concentración promedio de ozono a las 20:00 horas fue mayor a 40 ppb durante la campaña ACU15 en Ciudad Universitaria.

Como se aprecia en la figura anterior, el O_3 tiende a disminuir rápidamente para hacer una meseta en torno a las 22:00 horas para después de las 23:00 nuevamente disminuir. Asociado al O_3 el N_2O_5 y el NO_3 presentan tendencias similares, es decir no se observa incremento o acumulación de éstos.

Por su parte el NO_2 tiene un incremento detectable a las 21:00 horas que no corresponde a la ocurrencia de titulación de ozono, ya que los niveles de NO hasta las 23:00 horas son menores aún a 5 ppb. La reconfiguración de la capa de mezcla nocturna que conlleva la reconcentración del NO_2 , previamente producido, más pequeñas contribuciones de la descomposición del N_2O_5 y la reacción del NO_3 con especies como isopreno pudieron ser la causa de este aumento, ya que éstas dos especies muestran decremento. Después de este máximo en el NO_2 , se presenta un decaimiento en sus niveles para estabilizarse entre las 00:00 horas y las 04:00 con un ligero aumento a las 02:00 horas que coincide con un aumento en el NO . Asimismo, la concentración de H_2O muestra un pequeño incremento para las 21:00 horas que podría también ser indicio de un favorecimiento en la remoción adicional de N_2O_5 como aerosol de HNO_3 dado que la presencia de agua es constante.

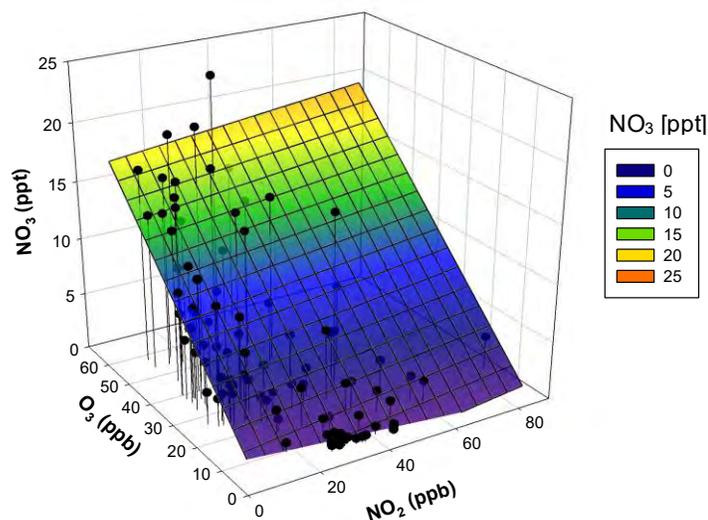
Cabe mencionar que tanto los rangos estimados de N_2O_5 como del radical NO_3 , como de los patrones nocturnos de todas las especies estudiadas corresponden cualitativa- y cuantitativamente muy bien a los rangos de los resultados observados con mediciones y/o modelados y sus patrones nocturnos en Houston, Londres y Los Angeles de acuerdo a reportes de Stutz et al., (2009), Benton et al., (2010) y Stutz (2012) respectivamente. Esto da mucha certidumbre a los resultados obtenidos en este trabajo.

De la discusión anterior, es posible inferir que dada la dependencia de la formación del N_2O_5 en la disponibilidad del NO_3 , y la de éste último con el O_3 y el NO_2 , mientras más NO_3 esté presente, más N_2O_5 podrá formarse, siempre y cuando se tenga NO_2 en exceso. La Figura 4.27 (a) presenta una gráfica 3D construida a partir de la regresión múltiple no lineal para la concentración estimada del NO_3 en función a las respectivas concentraciones medidas de O_3 y NO_2 en valores promedio de 5-min., para el periodo nocturno analizado. De acuerdo a esta figura, sólo se tendrá NO_3 cuando los niveles de ozono sean mayores a 40 ppb

$$[\text{NO}_3 \text{ ppt}] = -3.6 + 0.0334[\text{NO}_2 \text{ ppb}] + 0.2987[\text{O}_3 \text{ ppb}]$$

(a)

$$R^2 = 0.81$$



$$[\text{N}_2\text{O}_5 \text{ ppt}] = -143.83 + 9.1124[\text{NO}_2 \text{ ppb}] + 30.7823[\text{NO}_3 \text{ ppt}]$$

(b)

$$R^2 = 0.69$$

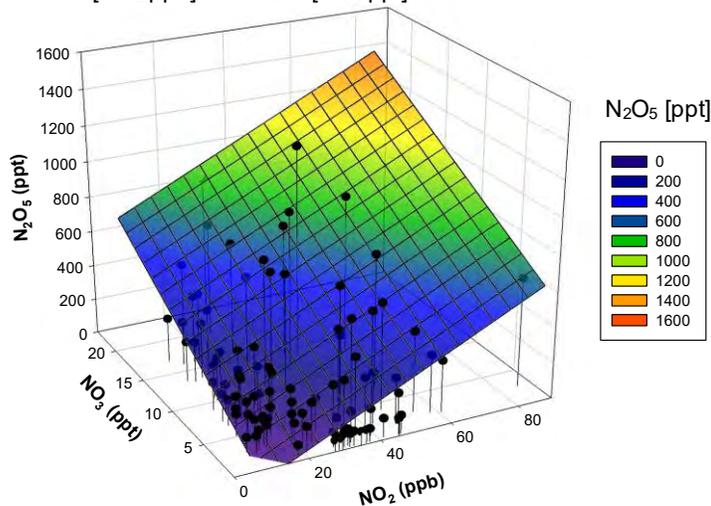


Figura 4.27 Gráficas 3D de las regresiones múltiples no lineales de: (a) la concentración estimada de NO_3 en función a las concentraciones de O_3 y NO_2 medidas, y: (b) la concentración estimada de N_2O_5 en función a las concentración estimada de NO_3 y la medida NO_2 en promedios de 5-min., durante el periodo 20:00 a 04:00 horas para 11 eventos nocturnos de ozono mayores a 40 ppb en este periodo durante la campaña ACU15 en Ciudad Universitaria.

independientemente de la concentración de NO_2 . Por arriba de este nivel de O_3 y mientras se tenga NO_2 disponible se tendrán niveles “altos” de NO_3 . De esta manera, la formación de N_2O_5 queda en función de la disponibilidad del NO_3 y del NO_2 . La Figura 4.27 (b) muestra la respectiva gráfica de 3D de la regresión múltiplano lineal de la concentración calculada de N_2O_5 en función al N_2O_5 estimado y NO_2 medido para el mismo periodo estudiado.

De acuerdo a la gráfica de la Figura 4.27 (b), N_2O_5 tendrá concentraciones arriba de 1000 ppt (1 ppb) cuando el nivel de NO_3 sea mayor a 15 ppt y el NO_2 mayor a 30 ppb. No obstante, los niveles estimados de N_2O_5 apenas rebasan 1 ppb por lo que aún y si todo el pentóxido de dinitrógeno fuera removido a HNO_3 su contribución sería posiblemente baja. No se contó con valores sobre la concentración de HNO_3 por lo que lo antes mencionado puede ser sólo una especulación. Asimismo, no hay suficiente evidencia de que la formación y remoción de N_2O_5 represente un sumidero importante de NO_x nocturno.

4.5 Comparación con otros resultados

Los resultados de las estimaciones del comportamiento del N_2O_5 de este trabajo pueden validarse cualitativamente con respecto a la única medición que se conoce de esta especie realizada por Zheng et al. (2008) el 26 de marzo de 2006 durante la campaña MILAGRO. El criterio para seleccionar el evento a comparar se basó en la similitud del patrón de los NO_x y ozono registrado en 2006. La Figura 4.28 muestra que el N_2O_5 medido en 2006 presentó un comportamiento parecido al del 24 de febrero con una asociación directa entre el O_3 y el pentóxido de dinitrógeno. Aunque las concentraciones estimadas de N_2O_5 de 2015 alcanzaron casi 10 veces más que el reportado para 2006, esta diferencia pudo deberse a que el evento medido por Zheng et al. (2008) en el sitio IMP estuvo precedido de un evento de lluvia que llevó a un aumento de humedad y redujo los niveles de los precursores de N_2O_5 y de éste mismo. Si bien, Zheng y colaboradores no discuten la química de estas variaciones, claramente se observa que aplica la misma explicación que para el evento de la campaña ACU15.

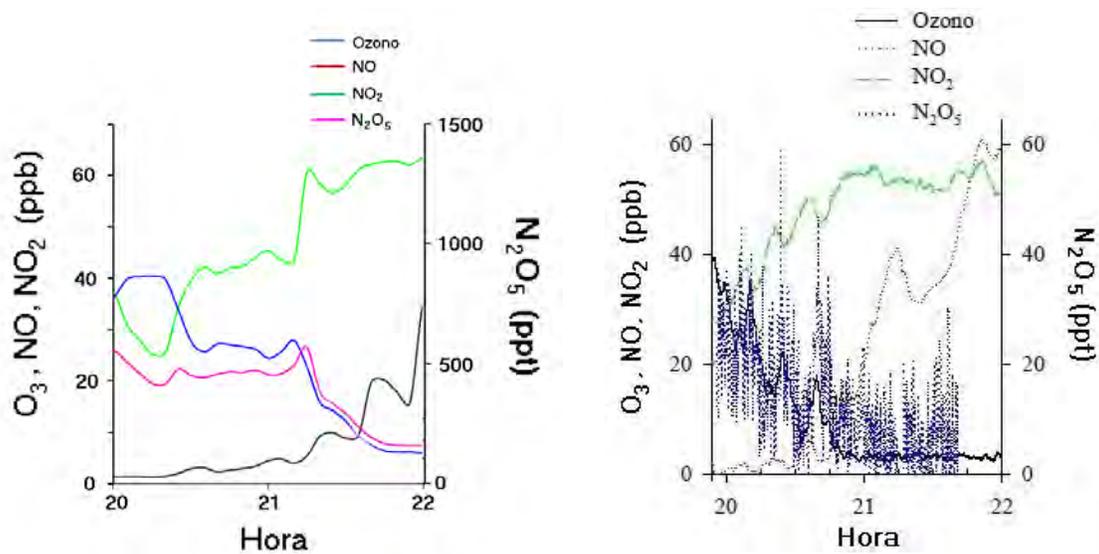


Figura 4.28 Comparación entre las mediciones de O₃, NO, NO₂ y N₂O₅ reportadas por Zheng et al. (2008) para el 26 de marzo de 2006 en el IMP al norte de la CDMX con las mediciones de O₃, NO y NO₂ y el estimado de N₂O₅ en Ciudad Universitaria el 24 de febrero de 2015.

Además de acuerdo a la simulación de isopreno (Figura 3.4), se tienen niveles de isopreno disponibles aún a las 22:00 horas en el suroeste de la ciudad, siendo incluso éstos mayores conforme a la posición sobre la Sierra de las Cruces. Asimismo la figura muestra que la tendencia de concentraciones de ozono disminuye conforme avanza la noche, mientras que los niveles de NO₂ se incrementan entre las 18:00 y las 20:00 horas y después se mantienen relativamente constantes.

5. CONCLUSIONES

Como parte de la campaña de monitoreo ACU15 llevada a cabo por varios grupos de investigación del CCA-UNAM, se realizó un análisis de la química nocturna del ozono y los NO_x y su influencia en la formación de N₂O₅ y NO₃ entre enero y abril de 2015.

Las tendencias y el comportamiento de las especies monitoreadas, coincidieron con los comportamientos de los resultados que presentan datos obtenidos del monitoreo de la Ciudad de México. El comportamiento típico diario en la Ciudad de México es: altos picos de NO_x durante la mañana y grandes picos de ozono durante la tarde, con la disminución de éstos por la noche.

La integración de las mediciones de O₃ y NO_x en una serie de ecuaciones diferenciales de las reacciones químicas de formación de N₂O₅ y NO₃, bajo un marco de referencia de estado estacionario, permitieron conocer el comportamiento éste conjunto de especies así como posible implicación en la química atmosférica nocturna en el suroeste de la CDMX.

Los datos de NO_x y ozono, permitieron obtener valores de N₂O₅ y NO₃ con la solución propuesta. El comportamiento de N₂O₅ y NO₃ está relacionado con la tendencia que siguen NO, NO₂ y O₃ durante el periodo nocturno. Cuando los valores de NO₂ y O₃ disminuyen, los valores de N₂O₅ aumentan. Aunque esto no ocurrió siempre y se registraron altos niveles de NO₂ aun cuando las demás especies disminuyeron.

Se encontraron correlaciones y correlaciones negativas entre las especies observadas. Los factores que afectan los comportamientos entre las especies y en general la química nocturna, son los meteorológicos principalmente, el viento mayormente. Además la propuesta de la posible participación de isopreno parece ser adecuada debido a los resultados presentados.

Se encontró que, en general, el transporte de masas de aire de las montañas del sur, suroeste y oeste de la ZMCM está relacionado con los altos niveles de ozono nocturno y NO₃. Además existe la posibilidad de que con éste fenómeno, el isopreno influya directamente en la química nocturna. Sin embargo también existe la vía de los aerosoles, que ocurre después de la formación de NO₃ y N₂O₅.

No fue posible confirmar, en principio, que la formación de N_2O_5 sea sumidero de NO_x . Además no es posible confirmar que el N_2O_5 se convierta directamente en aerosoles, ácido nítrico o algunos aerosoles orgánicos. Como no se contó con mediciones de nitratos, ni de HNO_3 , no es posible corroborar la formación de éstos compuestos, pero sí pudo explicar la tendencia de los compuestos monitoreados y calculados.

Los estudios presentados, confirman el comportamiento de las especies calculadas de NO_3 y N_2O_5 comparados con estudios realizados en 2006 en la Ciudad de México.

Recomendaciones y trabajo a futuro

La investigación realizada durante éste trabajo aún puede ser complementada. Para lograr una investigación y obtener una explicación más completa, se recomienda hacer una campaña en donde se obtengan tanto datos de NO_x , O_3 , así como de las especies precursoras (NO_3) y de las especies que se forman como resultado de la interacción de todas las anteriores, como es el caso de los aerosoles de nitratos y aerosoles orgánicos.

6. REFERENCIAS

Arbilla, G. Martins, E. M., Moreira, L. F. R. (2002). Ozone air quality modeling. A case study: a heavily vehicle impacted urban avenue in Rio de Janeiro. Brazil. J. Brazilian Chem. Soc. 13, 308-317.

Arya, S. P. (1988). Introduction to Micrometeorology. Int. Geophys. Ser. Vol. 42. Academic Press, New York.

Arredondo, J. C., Castro, T., Salcedo, D., Sosa, G. (2006). Una mirada al proyecto MILAGRO. Molina Center Energy and the Environment.

Baird, C. y Cann, M. (2008). Environmental Chemistry. W. H. Freeman and Company. New York. Pp. 25-144.

Benton, A. K., Langridge, J. M., Ball, S. M., Bloss, W. J., Dall'Osto, M., Nemitz, E., Harrison, R. M., (2010) Jones, R. L.: Night-time chemistry above London: measurements of NO₃ and N₂O₅ from the BT Tower, Atmos. Chem. Phys., 10, 9781-9795

Bravo H. (1992). La contaminación atmosférica por ozono en la zona metropolitana de la Ciudad de México: evolución histórica y perspectivas. IX Comisión Nacional de los Derechos Humanos.

Brown, S. S., Diib, J. E., Stark, H., Aldener, M., Vozella, M., Whitlow, S. (2004). Nighttime removal of NO_x in the summer marine boundary layer. B. Am. Meteorol. Soc. 85 (6), 808-809.

CCME (1997) Canadian 1996 NO_x/VOC Science Assessment Data Analysis Working Group report. Ground-level ozone and its precursors, 1980-1993, report of the Data Analysis Working Group. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment).

Cuevas, J. A. (2014). Correlación entre ácido nítrico gaseoso y ozono en un sitio receptor de smog fotoquímico de la Ciudad de México. Tesis de maestría. Centro de Ciencias de la Atmósfera. Universidad Nacional Autónoma de México.

Corsmeier, U., Kalthoff, N., Kolle, O., Kotzian, M., Fiedler, F. (1997). Ozone concentration jump in the stable nocturnal boundary layer during a LLJ-event. *Atmos. Environ.* 31, 1977-1989.

Draxler, R. R., Rolph, G. D. (2016) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Model acces vía NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

De Foy, B., Caetano, E., Magana, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Retama, A., ... & Molina, M. J. (2005). Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5(3), 2503-2558.

Dehesa-Castillejos, M. (2010). Evaluación de la relación NMHC/NO_x en días hábiles y no hábiles como indicador de la química asociada a la formación de ozono en la Ciudad de México (Tesis de licenciatura). Facultad de Química, UNAM, México.

Eliasson, I., Thorsson, S., Andersson-Sköld, Y. (2003). Summer nocturnal ozone maxima in Göteborg, Sweden. *Atmos. Environ.* 37, 2615-2627.

Escobedo, J., Victoria, A. Ramírez, A. (1999). Problemática ambiental en la Ciudad de México generada por las fuentes fijas. Secretaria del Medio Ambiente.

Galán, M., Fernández, R. (2006). Implicación de los NOx en la química atmosférica. Revista Electrónica de Medio Ambiente UCM. Madrid.

García, E. (2015). Protocolo para atención de situaciones de riesgo ambiental en México. FES Zaragoza, UNAM.

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

Geyer, A., Alicke, B., Konrad, S., Schmitz, T., Stutz, J., Platt, U. (2001). Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin. *J. Geophys. Res.* 106, 8013-8025.

Ghosh, D., Lal, Sh., Sarkar, U. (2013). High nocturnal ozone levels at a surface site on Kolkata, India: Trade-off between meteorology and specific nocturnal chemistry. *Urban Climate* 5, 82-103.

Marín, A. (2009). Evaluación, prevención y control de precursores de lluvia ácida en el estado de Veracruz. Tesis de maestría. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.

Milton, J.S. (2001). Estadística para Biología y Ciencias de la Salud. Mc-Graw Hill Interamericana.

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

Molina, L., Molina, M. (2004). The impacts of megacities on air pollution, environmental aspects of urbanization. Goteborg Sweden.

Molina, L. T.; Madronich, S.; Gaffney, J. S.; Apel, E.; de Foy, B.; Fast, J.; Ferrare, R.; Herndon, S.; Jimenez, J. L.; Lamb, B.; Osornio-Vargas, A. R.; Russell, P.; Schauer, J. J.; Stevens, P. S.; Volkamer, R.; Zavala, M.(2008) Atmospheric Chemistry and Physics, Volume 10, Issue 18, pp.8697-8760.

Moore, D. S. (1998). Estadística aplicada básica. Antoni Bosch ed., Barcelona.

Parrish, D. D., Singh, H. B., Molina, L., & Madronich, S. (2011). Air quality progress in North American megacities: A review. Atmospheric Environment, 45(39), 7015-7025.

Rosas Pérez, I., Ruiz Suárez, L.G., Grutter de la Mora, M., García Reynoso, A., Jazcilevich Diamant, A., Torres Jardón, R., Laguna Hernández, G., Corona Nava, E.V., Báez Pedrajo, A., Hernández Solís, J.M., Escalante González, J., Gutiérrez López, W., Torres Jaramillo, A., Basaldud Cruz, R., Granada Macías, L.M., Gómez Bernal, J.M., Patricia Domínguez, T., Mar Morales, B.E., Cruz Núñez, X. (2006) Calidad del Aire y la Relación Ciudad-Bosque, Informe Final. Proyecto: SEMARNAT-CONACYT C01-0881/A1. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D.F., 113 pp.

Reiss, R. y Thomas, M. (2001). Statical Analysis of extreme values. Birkhauser Verlag, Germnay.

Shodor.org (2016) RADM Chemical Mechanism. Accesado en Julio 2016. <https://www.shodor.org/os411/courses/411f/module03/unit04/radmmec.html>

Salvador Figueras, M. y Gargallo P. (2003). Análisis exploratorio de datos. [En línea] 5campus.com, Estadística <<http://www.5campus.com/leccion/aed>> [Enero 2016].

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

SMA (2011). Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2011. 25 años de monitoreo atmosférico 1968-2011. Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México. Ciudad de México.

SMA (2014). Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2014. Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México. Ciudad de México.

SMA (2012). Inventario de emisiones contaminantes y de efecto invernadero. Zona Metropolitana del Valle de México. Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México. Ciudad de México.

SMA (2012). Registro de emisiones de gases de efecto invernadero del Distrito Federal. Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México. Ciudad de México.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., Wotawa, G. (2005). The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. European Geosciences Union. Atmospheric Chemistry and Physics.

Stutz, J., Wong, K. W., Lawrence, L., Ziemba, L., Flynn, J. H., Rappenglück, B., & Lefer, B. (2010). Nocturnal NO₃ radical chemistry in Houston, TX. Atmospheric Environment, 44(33), 4099-4106.

Stutz, J. (2012) Nocturnal Chemistry in the Urban Boundary Layer of Los Angeles: Final report. Contract No. 08-318. California Air Resources Board and California Environmental Protection Agency. Los Angeles, CA.

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

US EPA (2014). National Ambient Air Quality Standards for Ozone. (EPA-HQ-OAR-2008-0699; FRL-9918-43-OAR). U.S. Environmental Protection Agency.

VOLKSWAGEN (Sin fecha) Emisiones de gases de escape de vehículos. Composición, reducción, normas. Programa autodidáctico 230. Volkswagen.

Wood, E. C., Bertram, T. H., Wooldrige, P. J., Cohen, R. C. (2005). Measurements of N₂O₅, NO₂ and O₃ east of the San Francisco Bay. European Geosciences Union. Atmos. Chem. Phys.

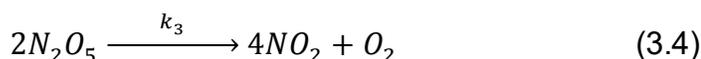
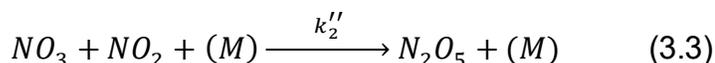
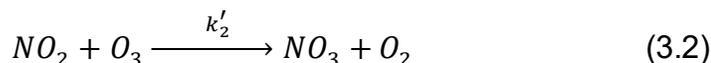
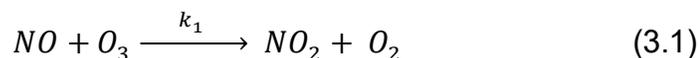
Zavala, M., Herndon, S. C., Slott, R. S., Dunlea, E. J., Marr, L. C., Shorter, J. H., Zahniser, M., Knighton, W. B., Rogers, T. M., Kolb, C. E., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2006) Characterization of on-road vehicle emissions in the Mexico City Metropolitan Area using a mobile laboratory in chase and fleet average measurement modes during the MCMA-2003 field campaign, Atmos. Chem. Phys., 6, 5129–5142, doi:10.5194/acp-6-5129-2006.

Zheng, J., Zhang, R., Fortner, E. C., Volkamer, R. M., Molina, L., Aiken, A. C., Jimenez, J. L., Gaeggeler, K., Dommen, J., Dusanter, S., Stevens, P. S., Tie, X. (2008) Measurements of HNO₃ and N₂O₅ using ion drift-chemical ionization mass spectrometry during the MILAGRO/MCMA-2006 Campaign. Atmos. Chem. Phys.

ANEXO I

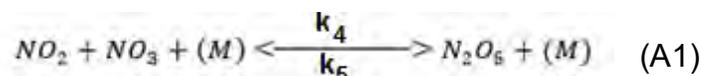
Orden de reacción de N_2O_5

La serie de reacciones propuesta en la resolución del modelo matemático es:



Desde la reacción (3.1) y hasta la reacción (3.3), se sabe de la literatura de la ocurrencia de éstas reacciones. Sin embargo, la reacción (3.4) es una reacción compleja, que es resultado de una serie de reacciones. Ésta reacción es de orden global 1 con respecto a N_2O_5 y eso se debe a la serie de reacciones detrás de ésta compleja reacción. Pudiera pensarse que la reacción (3.4) parece ser de orden 2, sin embargo, las reacciones detrás de ésta demuestran que es orden 1, como aparece en la literatura y como se demuestra a continuación:

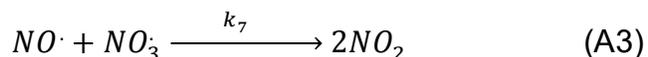
La reacción inicial:



La reacción lenta y etapa controlante:



La etapa final:



El resultado es una reacción global: $2N_2O_5 \xrightarrow{k_3} 4NO_2 + O_2 \quad (3.4)$

Las reacciones (A1) a (A3) presentan las etapas de la reacción (3.4). Para demostrar la rapidez de reacción de (3.4), se considera que (A2) es la etapa controlante y por tanto la rapidez de reacción puede ser representada como:

$$r = k_6[NO_2][NO_3] \quad (A4)$$

Además como el compuesto de interés es N_2O_5 , y observando (A1), puede apreciarse que esta reacción está en equilibrio por lo que su constante de equilibrio puede representarse como:

$$K_{eq}^{A1} = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]} \quad (A5)$$

(A5) puede reescribirse si se multiplica toda la expresión por N_2O_5 como:

$$[N_2O_5]K_{eq}^{A1} = [NO_2][NO_3] \quad (A6)$$

Como puede observarse, en (A6), el término del lado derecho es equivalente al término de (A4) multiplicado por el coeficiente de rapidez de reacción:

$$[N_2O_5]K_{eq}^{A1} = \underline{[NO_2][NO_3]} \quad r = k_6 \underline{[NO_2][NO_3]}$$

Si se sustituye (A6) en (A4), entonces se tiene como resultado un expresión de rapidez de reacción para la serie de reacciones presentadas y ésta rapidez es equivalente a la rapidez de reacción de la reacción global.

$$r = k_6 K_{eq}^{A1} [N_2O_5] \quad (A7)$$

El término del lado derecho de (A7) contiene 2 constantes, el coeficiente k_6 y la K_{eq} , que pueden agruparse en una sola (k_i), por tanto la rapidez de reacción de la serie de reacciones (A1) a (A3), es equivalente a la rapidez de la reacción global (3.4).

$$r = k_i [N_2O_5] \quad (A8)$$

$$r = k_3 [N_2O_5] \quad (A9)$$

Esto demuestra que el orden global de la reacción es 1 porque el coeficiente al que se encuentra elevado la concentración de N_2O_5 es 1.