

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Cálculo de la tasa de producción de ozono en Cumbayá
(Ecuador) utilizando observaciones de COVs
de estudios previos**

Proyecto de Investigación

José Nicolás Saud Miño

Ingeniería Ambiental

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Ambiental

Quito, 19 de octubre de 2018

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Cálculo de la tasa de producción de ozono en Cumbayá (Ecuador) utilizando
observaciones de COVs de estudios previos**

José Nicolás Saud Miño

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

María del Carmen Cazorla, Ph. D.

Firma del profesor

Quito, 19 de octubre de 2018

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: José Nicolás Saud Miño

Código: 00112373

Cédula de Identidad: 1717465890

Lugar y fecha: Quito, 19 de octubre de 2018

Resumen

Mediciones continuas de ozono y óxidos de nitrógeno realizadas en el valle urbano de Cumbayá (Ecuador) han demostrado bajas concentraciones de ozono troposférico en un área en donde los altos niveles de radiación solar incidente, en conjunto con la presencia de altos niveles de emisiones vehiculares, deberían incentivar su formación. En base a esta premisa, se utilizó el modelo fotoquímico F0AM (Framework for 0-D Atmospheric Modeling) para simular la química oxidativa de la atmósfera del área de estudio. Los resultados de las simulaciones de radicales $HO_2\cdot$, $RO_2\cdot$ y $OH\cdot$ se utilizaron para calcular la respectiva tasa de producción de ozono ($P(O_3)$). Con el fin de implementar el modelo de la manera más apropiada, se procesaron distintos sets de datos correspondientes a septiembre del 2014 en una resolución temporal de 10 minutos. Es así como las medidas meteorológicas y de calidad de aire (NO , NO_2 , O_3) se obtuvieron de la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA USFQ) con coordenadas $0^\circ 11' 47''$ S, $78^\circ 26' 6''$ O. Por otro lado, las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) fueron estimadas debido a la falta de mediciones in situ de estos compuestos en la región. Se realizaron las estimaciones de COVs en base a un factor de correlación entre CO y COV obtenido a través de mediciones tomadas en una campaña de calidad de aire realizada en la Ciudad de México en el año 2012 (Palomera et. al., 2016). Es así como el factor obtenido se lo aplicó a las mediciones de CO de la ciudad de Quito obtenidas de la Red de Monitoreo Atmosférico de Quito (REMMAQ). Una vez que los datos a ser introducido en el modelo fueron procesados, se realizaron siete simulaciones correspondientes a distintos escenarios que diferían uno de otro en base a distintos cambios realizados en los parámetros de entrada. El primer escenario comprendió una estimación de la constante de fotólisis del NO_2 (J_{NO_2}) en conjunto con las variables meteorológicas y los precursores mencionados con anterioridad. Para el segundo escenario se introdujeron nuevas estimaciones de la constante de fotólisis del NO_2 y $O(^1D)$ (J_{NO_2} y J_{O^1D}) obtenidas a partir de mediciones in situ realizadas en la campaña MILAGRO realizada en la Ciudad de México en el año 2006 (Li et al., 2011). Es así como, para el resto de escenarios, se mantuvieron los parámetros introducidos en la segunda simulación, pero con algunas reducciones en las concentraciones de los precursores de ozono (NO y COVs). Así, para el tercer escenario se realizó una reducción de 50% en las concentraciones de COVs mientras que para el cuarto y quinto escenario se redujo en un 50% y 90% las concentraciones de NO. Los dos últimos escenarios incluyeron un aumento en la concentración de COVs en un factor de dos, destacando así la simulación número siete la cual también contó con una reducción de 50% de NO. Resultados de la tasa de producción de ozono para los dos primeros escenarios presentaron valores similares (8 ppb h^{-1} y 5 ppb h^{-1}) durante la misma hora pico (11:30 hora local). Adicionalmente, la tercera simulación correspondiente al decremento del 50% de las concentraciones de COVs disminuyó la tasa de producción de ozono en un factor de dos. Por otro lado, las simulaciones restantes presentaron incrementos de hasta 8 ppb h^{-1} en comparación a la simulación 2 (base) con desplazamientos en los picos hacia horas de media mañana (09:00). Estos resultados arrojan evidencia que corrobora el régimen saturado por NO_x que domina los mecanismos de producción de ozono en el área de estudio. Asimismo, los altos niveles de compuestos nitrogenados como peroxyacetil nitrato y ácido nítrico encontrados en las simulaciones, indican una atmósfera saturada por NO_x en donde la cadena oxidativa indica terminarse por reacciones NO_x -radical en lugar de ser terminada mediante reacciones entre radicales.

Palabras clave: Tasa de producción de ozono, fotólisis, ozono troposférico, EMA USFQ

Abstract

Continuous measurements of air quality in the urban valley of Cumbayá (east of Quito, Ecuador) have demonstrated that levels of tropospheric ozone are low in an area where high levels of solar radiation and urban emissions should enhance its production. In order to better understand these observations, the 0-dimension photochemical model F0AM (Framework for 0-D Atmospheric Modeling) was used to simulate the atmospheric oxidative chemistry over the study area. Modeling results such as radical concentrations as well as station measurements were used to calculate ozone production rates. In order to implement the model properly, sets of data corresponding to September of 2014 were processed with a 10-minute temporal resolution. Meteorological and air quality data (NO , NO_2 , O_3) were obtained from the Atmospheric Measurements Station at University San Francisco of Quito (EMA USFQ) at coordinates ($0^{\circ}11'47''$ S, $78^{\circ}26'6''$ W). Concentrations of volatile organic compounds (VOCs) were estimated from previous studies due to the lack of in-situ measurements of these species in the region. Hence, VOCs were determined from correlation factors between CO and VOCs obtained from an air quality campaign performed in Mexico City in year 2012 (Palomera et al., 2016). Correlation factors were applied to CO measurements from the Quito's air quality monitoring network (REMMAQ, Spanish acronym). Once data inputs were prepared, the model was run for 7 scenarios that differed from each other based on changes made on the model's input parameters. The first scenario comprised estimated measurements of the photolysis rate of NO_2 (J_{NO_2}) calculated from a method described by Trebs et al. (2009) along with meteorological and air quality parameters. The second scenario included new values of the photolysis rates of NO_2 and O^1D (J_{NO_2} and J_{O^1D}) that were estimated from in-situ measurements performed in the MILAGRO campaign of Mexico City in 2006 (Li et al., 2011). For the rest of the scenarios, the input parameters of the second simulation were maintained but the precursors' concentrations were reduced. Consequently, in the third scenario, a 50% reduction on VOCs concentrations was performed. Additionally, for the fourth and fifth scenarios, a 50% and 90% NO reduction was made, respectively. Finally, an increase in the VOCs concentration of 100 % was made for the sixth scenario while an increase of 100% in VOCs concentrations was made paired with a decrease of 50% in NO. Results in the ozone production rate yielded similar ozone production rates of 5 ppb/h and 8 ppb/h for the first two scenarios while the peaking time remained the same at 11:30 am in both of them. Furthermore, the 50 % and 90 % reduction of VOCs and NO scenarios presented a substantial variation in both the ozone production rate and the peaking time. For the 50 % VOC-reduction scenario, a decrease by a factor of 2 was observed in radical concentrations and ozone production rates. In contrast, for the rest of the scenarios, an increase in the $P(O_3)$ was observed by a factor of 1.5 up to 2.5. Moreover, a shift was observed for the time of $P(O_3)$ peak towards the mid-morning (9:30 am). These features are thought to be associated to a NO_x -saturated regime of ozone production over the study site. Finally, modeled levels of radical concentrations and nitrogen species for the different simulations (nitric acid and PAN) are consistent with the hypothesis that the low levels of tropospheric ozone measured in the study site are due to a NO_x -saturated urban atmosphere.

Key words: Ozone production rate, photolysis, tropospheric ozone, EMA USFQ

Índice

1.	Introducción.....	11
1.1.	Ozono troposférico	11
1.2.	Formación de ozono troposférico	11
1.3.	Respuesta de la producción de ozono por saturación o limitación de NO_x y COVs.	15
2.	Problemática actual y justificación del proyecto	18
2.1.	Situación actual USFQ - Quito.....	18
2.2.	Justificación:.....	19
3.	Metodología	20
3.1.	Recopilación de datos	20
3.2.	Estimación de COVs	24
3.4.	Selección del mecanismo químico CB05.....	30
3.5.	Preparación de las variables	31
3.5.1.	<i>Meteorología:</i>	31
3.5.2.	<i>Calidad del aire: Concentraciones iniciales:</i>	32
3.6.	Implementación de mecanismo	33
3.7.	Fotólisis	34
3.8.	Cálculo de la tasa de producción de ozono	37
3.9.	Simulaciones realizadas durante el estudio	37
4.	Resultados y discusiones	39
4.1.	COVs y grupos CB05	39
4.1.1.	<i>Parafinas</i>	40
4.1.2.	<i>Olefinas</i>	41
4.1.3.	<i>Eteno</i>	42
4.1.4.	<i>Tolueno</i>	43
4.1.5.	<i>Isopreno</i>	44
4.1.6.	<i>Xileno</i>	45
4.2.	Tasa de producción de ozono, radicales y otros productos.	47
4.2.1.	<i>Radical hidróxilo</i>	47
4.3.	Tasa de producción de ozono	56

4.6.	Compuestos nitrogenados	70
5.	Conclusiones	75
6.	Referencias	78
7.	Anexos	83

Lista de tablas

Tabla 1.	Factores de correlación entre COVs y CO, para la zona de “La Merced” de la Ciudad de México, 2012.	27
Tabla 2.	Parámetros de entrada necesarios para la ejecución del modelo FOAM.	30
Tabla 3.	Variables meteorológicas utilizadas dentro del modelo FOAM.	32
Tabla 4.	Compuestos iniciales incorporados al modelo FOAM en base al mecanismo CB05.	33
Tabla 5.	Descripción de las simulaciones realizadas durante el estudio.	38

Lista de figuras

Figura 1.	Isopletas de ozono en función de la proporción de sus precursores. (a) Modelo bidimensional de las isopletas utilizando el modelo EKMA. (b) Modelo tridimensional de las isopletas de ozono. Fuente: (Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 1999).	16
Figura 2.	Serie de tiempo cada 10 minutos de temperatura correspondientes al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.	21
Figura 3.	Serie de tiempo cada 10 minutos de radiación solar correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.	21
Figura 4.	Serie de tiempo cada 10 minutos de presión correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.	22
Figura 5.	Serie de tiempo cada 10 minutos de humedad relativa correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.	22
Figura 6.	Serie de tiempo cada 10 minutos de NO y NO ₂ correspondientes al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.	23
Figura 7.	<i>Serie de tiempo cada 10 minutos de O₃ correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.</i>	23
Figura 8.	Regresión lineal entre benceno y CO para el día domingo obtenida a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México por Palomera et al. (2016).	25
Figura 9.	Regresión lineal entre benceno y CO para el día sábado obtenida a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México por Palomera et al. (2016).	25
Figura 10.	Regresión lineal entre benceno y CO para días entre semana obtenida a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México por Palomera et al. (2016).	26
Figura 11.	Serie de tiempo de 10 minutos correspondiente a tres estaciones de la REMMAQ y su mediana del mes de septiembre de 2014.	28
Figura 12.	Estimación de las concentraciones de Benceno para la ciudad de Quito durante septiembre 2014. .	29
Figura 13.	Frecuencia de fotólisis para dióxido de nitrógeno (JNO ₂) para el mes de septiembre de 2014 para la EMA USFQ.	35
Figura 14.	Frecuencias de fotólisis estimada para el NO ₂ y O(1D) para el mes de septiembre de 2014 para la EMA USFQ, en base a datos medidos durante la campaña MILAGRO 2006, CDMX.	36
Figura 15.	MVD de las concentraciones de NO _x y CO para la ciudad de Quito durante el mes de septiembre de 2014. Concentraciones de CO en círculos azules, concentraciones mensuales de NO _x en círculos	

naranjas, mediana de las concentraciones de CO en línea punteada azul y mediana de las concentraciones de NO _x en línea punteada naranja.	40
Figura 16. Concentraciones de 3-metilpentano (línea azul), n-butano (línea roja), n-hexano (línea negra), propano (línea morada), y la suma de todos los compuestos correspondientes al grupo PAR (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.	41
Figura 17. Concentraciones de propeno (línea azul), 1,3-butadieno (línea roja), y la suma de ambos compuestos correspondientes al grupo OLE (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.	42
Figura 18. Concentraciones de eteno (línea azul), correspondientes al grupo ETH para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.	43
Figura 19. Concentraciones de tolueno (línea azul), benceno (línea roja) y la suma de ambos compuestos correspondientes al grupo TOL (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.	44
Figura 20. Concentraciones de isopreno (línea roja), correspondientes al grupo ISOP para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.	45
Figura 21. Concentraciones de m,p-xileno (línea azul), etilbenceno (línea roja) y la suma de ambos compuestos correspondientes al grupo XYL (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.	46
Figura 22. MVD de las concentraciones de radical hidróxilo para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).....	47
Figura 23. MVD correspondientes a las concentraciones de OH (línea y puntos celestes) de la corrida base (1NO y 1COVs) y de los datos estimados de JO(1D) (línea naranja) realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.	48
Figura 24. MVD correspondientes a las concentraciones de OH (línea celeste) de la corrida base (1NO y 1COVs) y de las mediciones de humedad relativa (línea naranja) realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.	49
Figura 25. Relación entre las concentraciones de OH y la constante de disociación para O1D realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2-Base (1NO,1COVs). b) Corrida 3 – 1NO y 0.5COVs. c) Corrida 4 – 0.5NO y 1COVs. d) Corrida 5 – 0.1NO y 1COVs. e) Corrida 1NO y 2 COVs. f) Corrida 0.5 NO y 2 COVs. (Referirse a tabla 5).....	50
Figura 26. MVD de las concentraciones de OH (línea) y HONO (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) Corridas: 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) Corridas: 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).	51
Figura 27. MVD de las concentraciones de OH (línea) y HCHO (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) Corridas: 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) Corridas: 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).	51
Figura 28. MVD de las concentraciones de radical RO ₂ para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).	53
Figura 29. MVD de las concentraciones de radical HO ₂ para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).	54
Figura 30. MVD de la suma de las concentraciones de RO ₂ y HO ₂ (línea) y HCHO (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs	

- en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).....55
- Figura 31. MVD de las concentraciones de P(O₃) para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra, Corrida realizada por Pozo (2017) en asterisco turquesa (Referirse a tabla 5). 58
- Figura 32. MVD de las concentraciones de P(O₃) para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5). 58
- Figura 33. Concentraciones de P(O₃) vs NO en horas de luz solar (6am-6pm) para 6 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en puntos rojos, b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en puntos amarillos, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en puntos cafés, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en puntos verdes, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs en puntos violetas, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en puntos negros. (Referirse a tabla 5)..... 59
- Figura 34. MVD de las concentraciones de HO₂ (línea) y HNO₃ (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO, 1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5). 61
- Figura 35. MVD de las concentraciones de P(O₃) para las 7 simulaciones realizadas y las mediciones de ozono para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra, mediciones de ozono en línea con círculos jade (Referirse a tabla 5). 63
- Figura 36. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 2-Base del mes de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. 63
- Figura 37. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 3-1NO,0.5COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. 64
- Figura 38. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 4-0.5NO,1COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. 64
- Figura 39. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 5-0.1NO,1COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. 65
- Figura 40. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 6-1NO,2COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. 65
- Figura 41. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 7-0.5NO,2COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. 66
- Figura 42. Concentraciones de P(O₃) vs NO en horas de luz solar (6am-6pm) en función de las concentraciones de radicales para 6 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs), b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs. (Referirse a tabla 5). 67
- Figura 43. Concentraciones de P(O₃) vs NO en horas de luz solar (6am-6pm) en función de las concentraciones de la tasa de producción de radicales P(HO_x) para 6 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs), b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs. (Referirse a tabla 5)..... 68
- Figura 44. MVD de las concentraciones de PAN para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 –

- 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5)..... 70
- Figura 45. Relación entre las concentraciones de PAN y las concentraciones de NO realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2-Base (1NO,1COVs). b) Corrida 3 – 1NO y 0.5COVs. c) Corrida 4 – 0.5NO y 1COVs. d) Corrida 5 – 0.1NO y 1COVs. e) Corrida 1NO y 2 COVs. f) Corrida 0.5 NO y 2 COVs. (Referirse a tabla 5)..... 72
- Figura 46. MVD de las concentraciones de HNO₃ para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5)..... 73
- Figura 47. MVD de las concentraciones de HO₂ (línea) y HNO₃ (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5). 74
- Figura 48. MVD de las concentraciones de OH (línea) y HNO₃ (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5). 75

1. Introducción

1.1. Ozono troposférico

El ozono troposférico a nivel de la superficie, es un contaminante criterio y también actúa como gas de efecto invernadero. Este compuesto es un contaminante secundario y el principal componente del smog fotoquímico ya que este no proviene directamente desde fuentes naturales o antropogénicas. Así, el ozono es generado a través de reacciones fotoquímicas en la atmósfera que se inician a partir de los precursores: compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) en presencia de luz solar. Por este motivo, la presencia de ozono troposférico en el aire ambiente no es estrictamente de causa antropogénica. Sin embargo, en ambientes urbanos hay un incremento en las concentraciones de fondo de este compuesto debido a las emisiones vehiculares e industriales de sus precursores que son de origen antropogénico. Es así como el ozono y su presencia en la atmósfera es de suma importancia ambiental ya que posee el segundo potencial oxidativo más potente de la naturaleza ($E^o 2.07 V$) (Chang, 2010). Así, se ha evidenciado que la exposición a ozono causa el deterioro de la vegetación y, además, daños a la salud de los seres humanos como la generación de problemas respiratorios principalmente asociados a la reducción de la función pulmonar, la exacerbación de asma, inflamación de las vías respiratorias, entre otros (EPA, 2017).

En base a estas premisas, es notorio que reside una gran importancia en el control de la formación de ozono troposférico. De esta forma, la apropiada comprensión de sus mecanismos de generación y el grado de influencia de sus precursores es de vital importancia para estudios que involucren o analicen el compuesto en cuestión. En base a lo mencionado, se podría aportar evidencia concreta que sea de apoyo en la toma de decisiones al momento de tratar con episodios de alta, media y baja contaminación por ozono troposférico y los riesgos de salud asociados a este.

1.2. Formación de ozono troposférico

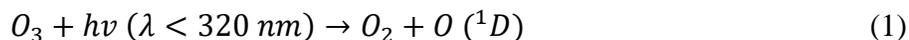
Como se mencionó previamente, el ozono troposférico es un contaminante secundario pues se forma a partir de una serie de reacciones fotoquímicas que toman lugar en la atmósfera, siempre que existan los precursores adecuados y las condiciones meteorológicas idóneas, entre las cuales se destaca la radiación solar. Es así como la generación de ozono se da principalmente por los procesos de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y monóxido de carbono (CO), catalizados por radicales de óxido de hidrógeno ($HO_x = OH + H + \text{radicales peroxy}$) y óxidos de nitrógeno ($NO_x = NO + NO_2$) (Jacob, 2000).

Los óxidos de nitrógeno son uno de los precursores de ozono troposférico de mayor relevancia. Estos se caracterizan por formarse en procesos de combustión a altas temperaturas como aquellos que se dan en los motores de vehículos y plantas eléctricas (Alcantara et al. 2016). La formación de NO_x por proceso de combustión está regida por reacciones químicas que dependen de las especies de nitrógeno a reaccionar, la estequiometría de la reacción y la temperatura de la misma. Sin embargo, se han logrado observar reacciones predominantes que dependen de la fuente de nitrógeno ya sea del ambiente o de los combustibles utilizados. De esta manera, se ha identificado como uno de los principales mecanismos de generación de NO_x a los procesos químicos termales los cuales están presentes, evidentemente, en los procesos de combustión de los motores de vehículos. Es así como, se ha evidenciado que, en este tipo de procesos químicos, el compuesto principal que se emite al ambiente es el monóxido de nitrógeno y no el dióxido de nitrógeno tomando en cuenta que la generación de este último es mínima. Sin embargo, una gran fracción del NO emitido por las fuentes de combustión será posteriormente transformado a NO_2 en la atmósfera (Flagan, 1988).

Por otro lado, se tienen a los compuestos orgánicos volátiles (COVs) los cuales son gases presentes en la atmósfera caracterizados por estar formados principalmente de carbono e hidrógeno (Kesselmeier y Staudt, 1999). Existen diversas fuentes de emisión de COVs, sin embargo, destacan los procesos de combustión de biomasa, carbón, gasolina; la utilización de pinturas y las emisiones biogénicas asociadas a la vegetación como el caso de la palma africana.

Una vez que los precursores de ozono se emiten a la capa límite planetaria, una serie de reacciones químicas dan lugar al ciclo catalítico involucrado en su producción. La cadena se

inicia con la generación del radical hidróxilo (OH) cuyo principal origen es la fotólisis del ozono que genera una molécula de oxígeno en estado excitado (Reacción 1 en donde $h\nu$ representa el fotón de luz que disocia al ozono) que posee la energía suficiente para reaccionar con el vapor de agua presente en la atmósfera y romper el enlace hidrógeno-oxígeno de este, generando así los dos radicales hidróxilo mencionados (Reacción 2).



↓



Una vez que las moléculas de OH están presentes en la atmósfera, la cadena oxidativa se propaga mediante varios mecanismos catalizados por los ciclos OH- HO_x . Es así como el radical hidróxilo, empieza oxidando a las moléculas orgánicas presentes en la atmósfera, como se puede observar en las reacciones (3), (4) y (5) para el caso más simple de la oxidación de CO.



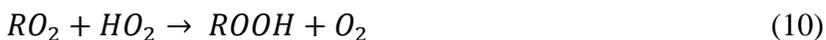
Paralelamente a la oxidación del monóxido de carbono sucede la oxidación del resto de COVs por parte del radical hidróxilo que se da de la siguiente manera, en forma general:





seguida por las reacciones (4) y (5). Es así que, tomando en cuenta los ciclos de oxidación de COVs (Reacciones 6, 7, 8 y 9), se puede observar que se generan radicales hidropéroxilo (HO_2), radicales peróxilo (RO_2), compuestos carbonilo ($R'CHO$) y dióxido de nitrógeno, el cual se fotoliza para dar lugar a la formación de ozono mediante la reacción (14). Asimismo, es pertinente señalar que los compuestos carbonilos generados durante la reacción (9) inician otras reacciones que pueden generar más ozono por la oxidación del $R'CHO$ en presencia de OH o también su fotólisis para dar paso a la formación de más radicales HO_x y así ramificar la cadena.

La terminación de la cadena oxidativa sucede por la pérdida de HO_x mediante reacciones radical-radical y reacciones $NO_x - radical$, como se puede observar en las reacciones (10), (11), (12) y (13).



De esta manera, se puede evidenciar que las reacciones (10) y (11) son de tipo radical-radical, formando peróxidos de hidrógeno (H_2O_2) y compuestos hidroperoxy ($ROOH$). A su vez, las reacciones (12) y (13) demuestran otras vías de terminación de la cadena oxidativa en donde, la reacción (12) indica la pérdida de HO_x por su reacción con hidróxilo para formar agua mientras que en la reacción (13) se evidencia la oxidación de dióxido de nitrógeno con hidróxilo para formar ácido nítrico (HNO_3). No obstante, es importante mencionar, que estos productos representan terminaciones efectivas solo si se da deposición por lluvia. En su defecto, las especies formadas constituyen reservas de precursores HO_x y NO_x que podrían ser reciclados dentro del ciclo mediante la fotólisis de los mismos (ácido nítrico y peróxidos).

Finalmente se puede observar que la producción de ozono se produce de la siguiente manera:



*En donde M representa una molécula de aire capaz de estabilizar la reacción

Como se puede observar, la producción y destrucción del ozono (Reacciones 14,15 y 16) se encuentra en un ciclo catalítico en donde ambos procesos son casi instantáneos, por lo que se podría considerar que el ozono se encuentra en un estado fotoestacionario. Sin embargo, este estado se rompe cuando los radicales HO₂ oxidan al NO presente para formar NO₂ adicional, el cual pasa directamente a ser fotolizado (Reacción 14) para formar más ozono (Reacción 15), el cual se acumula paulatinamente por fuera del estado foto estacionario, derivándose así en un contaminante ambiental (Jacob, 2000).

1.3. Respuesta de la producción de ozono por saturación o limitación de NO_x y COVs.

La complejidad de la formación de ozono troposférico va más allá de los mecanismos químicos que lo generan. Por este motivo se ha logrado evidenciar que el incremento o decremento de su concentración varía con respecto a las variables meteorológicas de la zona como a la concentración de sus precursores. Tomando este último aspecto en cuenta, es intuitivo suponer que a mayores concentraciones de precursores (COVs y NO_x), las concentraciones de ozono incrementarían tentativamente. Sin embargo, se ha constatado que esto no se cumple y que la concentración de ozono tiene una dependencia no lineal respecto de la proporción en la que sus precursores se encuentran en el aire ambiente.

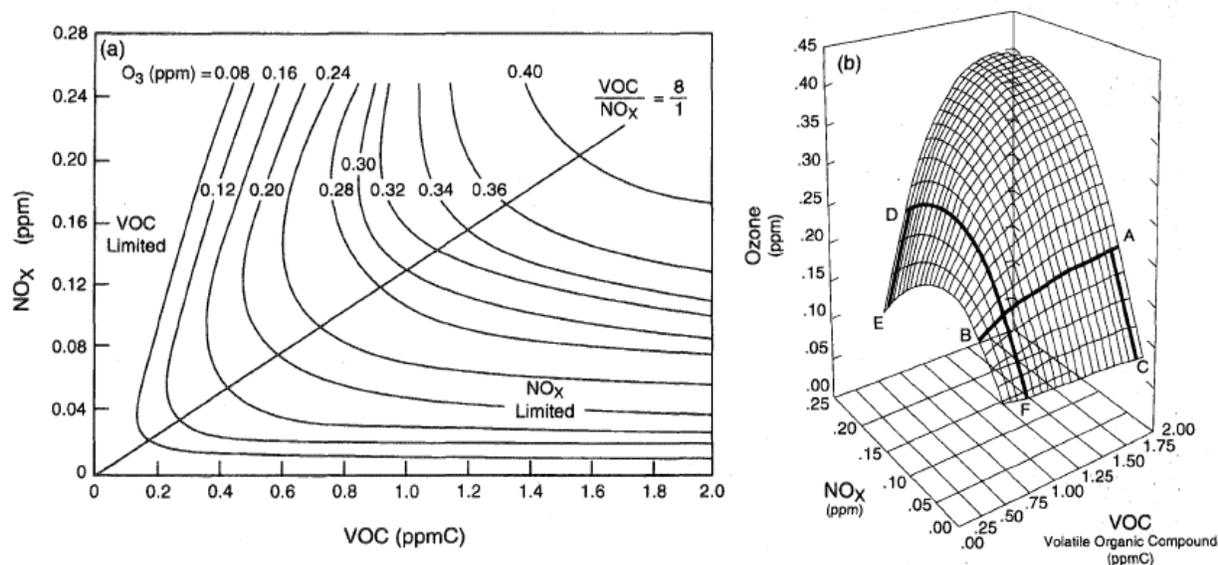


Figura 1. Isopletas de ozono en función de la proporción de sus precursores. (a) Modelo bidimensional de las isopletas utilizando el modelo EKMA. (b) Modelo tridimensional de las isopletas de ozono. Fuente: (Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 1999).

Como se puede observar en la Figura 1, la concentración de ozono varía dependiendo del tipo de régimen en el cual se encuentre la química atmosférica de la zona de estudio. Estos regímenes pueden ser limitados por COVs o por NO_x . En base a la literatura (Sillman, 1999) (Thornton et al. 2002), el ozono troposférico en zonas urbanas típicamente se encuentra limitado por COVs (saturado por NO_x). Es decir, en un régimen limitado por COVs (saturado por NO_x), las concentraciones de ozono son más sensibles a los cambios en las concentraciones de NO_x que de COVs. Esto se da en base a las reacciones químicas de la oxidación de NO_x y COVs presentadas anteriormente. Si se observan las reacciones 9 y 16, se observa que ambos compuestos reaccionan con el OH, generando una competencia indirecta por este compuesto, sin embargo, la reacción de los COVs derivaría en una mayor producción de ozono, mientras que la reacción de NO_x con el radical hidroxilo representaría la terminación de ciclo oxidativo, eliminando así el dióxido de nitrógeno disponible, así como un radical hidroxilo mediante la generación de ácido nítrico. Es por esto que, a medida que la concentración de NO_x aumenta, las reacciones de terminación predominantes serían aquellas que involucran a los NO_x para formar ácido nítrico y por ende eliminando de la cadena al precursor directo del ozono, el NO_2 . En contraparte, se tiene

el régimen limitado por NO_x (saturado por COVs) el cual demuestra que, a medida que las concentraciones de NO_x incrementan, la producción de ozono incrementa proporcionalmente ya que los ciclos de terminación de la cadena oxidativa son atribuidos a las reacciones entre HO_x (reacción 14) derivando en una acumulación de dióxido de nitrógeno y por ende de ozono. En base a estas premisas, es evidente la importancia que radica en la comprensión del régimen en el cual se dan los procesos de generación de ozono, con el fin de poder establecer normas y controles para los respectivos precursores y asegurar que la calidad del aire sea la adecuada conforme a las guías y legislaciones aplicables para cada región.

1.4. Simulación a través del modelo F0AM

El modelo denominado como Framework for 0-D atmospheric modeling (F0AM) es un software escrito en Matlab diseñado por Wolfe (2016), que permite simular las reacciones químicas que se dan en un punto específico del espacio. En otras palabras, este modelo no simula los procesos de transporte y mezcla asociados a la química atmosférica, sino solo las reacciones químicas per se, motivo por el cual es denominado como modelo de dimensión cero.

De esta manera, a través del input de variables meteorológicas (presión, temperatura, humedad relativa), radiación (constantes de fotólisis, albedo, ángulo cénit solar) y de concentraciones de especies químicas, el modelo logra simular la evolución de las concentraciones de especies atmosféricas en el tiempo, dando como resultado un *output* que representa la mejor estimación posible de estas concentraciones. El modelo cuenta con seis mecanismos químicos (CB05, MCMv3.3.1, MCMv3.2, CB6r2, RACM2 y GEOS-CHEM) los cuales son especializados en distintos procesos fotoquímicos y pueden ser seleccionados dependiendo de los objetivos del estudio. En base a estas premisas, el modelo en cuestión ha demostrado ser apto para simular los procesos involucrados en la química del ozono, ya que de este se pueden obtener estimaciones de las concentraciones de radicales HO_x así como sus respectivas constantes de reacción (k) las cuales son necesarias para el cálculo de la tasa de producción de ozono $P(O_3)$ que será determinada en este estudio. Asimismo, la ejecución del modelo, tomando en cuenta la selección de variables y mecanismos químicos serán detallados en la sección de metodología.

2. Problemática actual y justificación del proyecto

2.1. Situación actual USFQ - Quito

En base a medidas continuas de ozono troposférico reportadas por la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA-USFQ) de coordenadas $0^{\circ}11'47''$ S, $78^{\circ}26'6''$ O, las concentraciones de ozono varían entre los 20 y 60 ppb (con casos excepcionales), como se reveló en un estudio enfocado en los meses de julio – septiembre del 2014, para esta zona (Cazorla, 2015). Es así como, si se analizan estas mediciones, el área de estudio presenta concentraciones bajas, si se las comparan con otras urbes, lo cual, sin duda, es un aspecto positivo desde un punto de vista ambiental. No obstante, desde una perspectiva técnica-científica, estas concentraciones conllevan a varias interrogantes que buscan explicar la naturaleza de las concentraciones reportadas, sobre todo en una zona en donde las condiciones asociadas a la generación de ozono, deberían incentivar su producción. Adicionalmente conocemos que en Quito hay abundancia de precursores por lo que los precursores deben estar formando otras fracciones de smog fotoquímico diferentes al ozono.

Si se analiza la meteorología, geografía y naturaleza de la zona urbana de Quito y Cumbayá, se podría comprobar que es una zona en donde las concentraciones de ozono deberían ser mayores en base a las siguientes premisas. En primer lugar, Quito está ubicado sobre la línea ecuatorial, por lo tanto, la radiación solar incidente es mayor que en otras latitudes. Este factor se puede asociar fácilmente con una mayor cantidad de energía ultravioleta en la tropósfera baja y, por ende, mayor abundancia de energía disponible para los procesos fotoquímicos involucrados en la generación de ozono. De igual manera, está la geografía de la zona. Cumbayá se encuentra ubicado a 2400 msnm, y se ha observado que ciudades a gran altitud se caracterizan por presentar temperaturas más bajas que sus similares a menores altitudes. Este es el caso de las zonas urbanas en cuestión. Para el mismo estudio realizado por Cazorla (2015), se reportaron temperaturas medias entre 21 y 24 grados centígrados durante el mismo período de tiempo. Esto indica que, en base a estas condiciones meteorológicas, se podría dar una inhibición de capas de mezcla planetarias profundas, lo cual deriva en una posible acumulación de contaminantes (Cazorla, 2015). Por último, se tiene la naturaleza de las zonas urbanas ya que, al ser Quito y Cumbayá zonas de alta o moderada densidad poblacional, la emisión de precursores de ozono a

partir de la combustión en fuentes vehiculares es sustancial por lo que la emisión de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno, al ser precursores directos de ozono troposférico, deberían contribuir significativamente a su formación.

Con la finalidad de esclarecer las interrogantes asociadas a química oxidativa de la atmósfera del área de estudio, el destino de sus productos y su relación con las concentraciones de ozono reportadas, Cazorla (2015), planteó la hipótesis de que estas concentraciones eran atribuidas a que los mecanismos de generación de ozono obedecían un régimen saturado por NO_x o limitado por COVs. Sin embargo, esta hipótesis no ha podido ser corroborada o descartada en su totalidad principalmente por la falta de información en cuanto a las concentraciones reales de COVs en el aire ambiente de Quito y Cumbayá. De igual manera, no existen mediciones de las frecuencias de fotólisis de compuestos como el NO_2 que son necesarias para el cálculo de la producción fotoquímica de ozono. En base a lo postulado, Pozo (2017), mediante el modelo F0AM, probó un mecanismo fotoquímico de caja cero que buscaba simular la tasa de generación de ozono troposférico en base a la estimación de las concentraciones de etano, eteno y las constantes de fotólisis de NO_2 para la zona de estudio, junto con otros parámetros físicos, químicos y meteorológicos. Con este estudio, se logró demostrar que el modelo F0AM es apto para este tipo de investigaciones ya que los resultados correspondientes a la tasa de generación de ozono estuvieron dentro de los rangos esperados dentro de los objetivos del estudio. Sin embargo, se enfatizó que se deben realizar más estudios utilizando los parámetros de entrada mejorados, con el fin de evaluar la aplicabilidad realizando corridas lo más realistas posibles.

2.2. Justificación:

Considerando los puntos expuestos en la sección precedente, el presente estudio se diseñó y se propuso con el fin de evaluar la tasa de producción de ozono troposférico durante horas de luz solar, utilizando el modelo F0AM. Esto, ya que el modelo ha sido previamente utilizado con éxito en otros estudios dentro del mismo campo (Pozo, 2017). De esta manera, se busca simular las concentraciones de radicales (HO_x) y demás especies químicas para su posterior uso en el cálculo de la tasa de producción de ozono en la zona y de esta manera, analizar si esta explica las mediciones de ozono reportadas por la EMA USFQ. Con esta finalidad, se modificaron los

parámetros de calidad de aire (COVs, NO_x , CO, O_3) y variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, radiación solar, constantes de fotólisis y presión) dentro de los siguientes aspectos:

- Se aumentó la resolución temporal de los parámetros de entrada de 1 hora a 10 minutos en cada uno de ellos.
- Se realizaron estimaciones de un mayor número de COVs en base a mediciones reales tomadas en una campaña de medición en la Ciudad de México en el año 2012 (Palomera et. at 2016).
- Se estimaron las frecuencias de fotólisis para el NO_2 y $O(^1D)$ en base a mediciones reales tomadas en la campaña de medición MILAGRO, realizada en la Ciudad de México en el año 2006 (Li et al. 2011).

Como se puede observar, se realizaron cambios fundamentales dentro del modelo propuesto, los cuales se esperan que presenten resultados de calidad que puedan contribuir al esclarecimiento de las interrogantes asociadas a las concentraciones de ozono troposférico en el área de estudio. De igual manera, se busca comprender y evidenciar, de mejor manera, los mecanismos fotoquímicos que derivan en la producción de ozono con el fin de corroborar o descartar, finalmente, si estos están bajo un régimen saturado por NO_x , lo cual indicaría que, en efecto, se está dando la terminación de la cadena oxidativa por medio de la eliminación de HO_x por reacción con NO_x en base a la producción y probable deposición de los compuestos resultantes: el ácido nítrico, nitratos de peroxiacilo (PAN), entre otros.

3. Metodología

3.1. Recopilación de datos

Los datos utilizados durante esta investigación fueron obtenidos para el mes de septiembre de 2014, en base a distintas fuentes académicas y municipales. Este período de tiempo, fue seleccionado en base a la disponibilidad de datos dentro de este mes, así como las altas tasas de radiación solar durante el mes de septiembre que son atribuidas al equinoccio. Así, se obtuvieron

las mediciones de NO , NO_2 , O_3 y variables meteorológicas (temperatura, presión, radiación solar y humedad relativa) directamente de la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA USFQ). Asimismo, se preparó la serie de tiempo pertinente (10 minutos) para cada una de las variables de la EMA USFQ, aplicando la mediana como medida estadística entre las series originales de alta resolución (30 segundos para las variables meteorológicas y 1 segundo para calidad del aire).

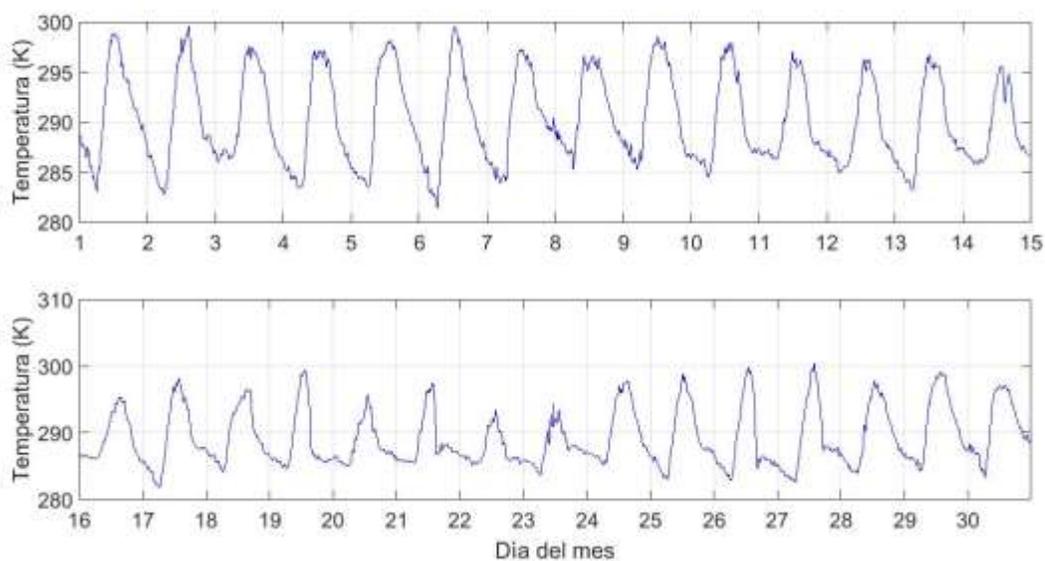


Figura 2. Serie de tiempo cada 10 minutos de temperatura correspondientes al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.

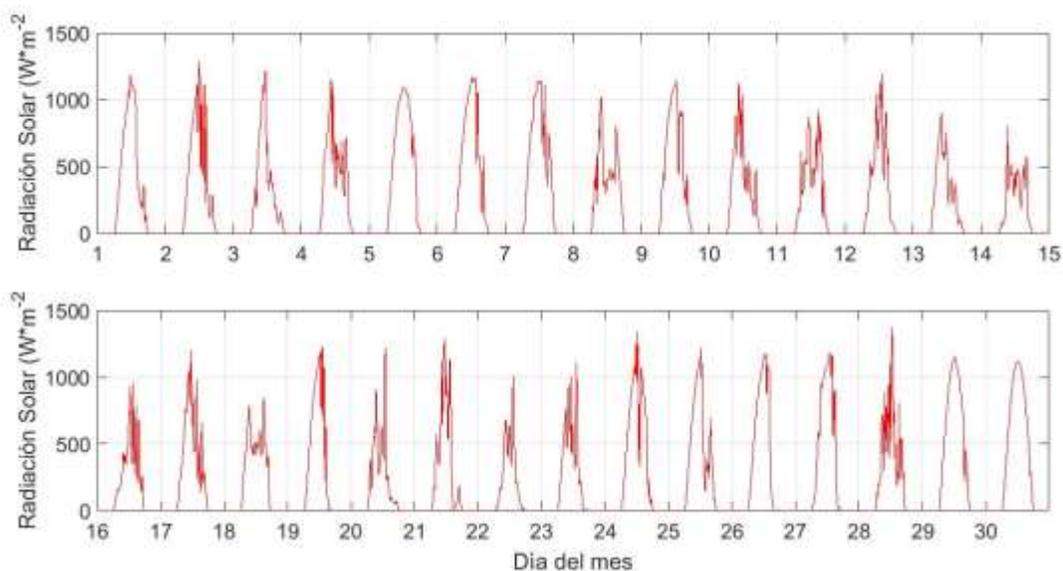


Figura 3. Serie de tiempo cada 10 minutos de radiación solar correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.

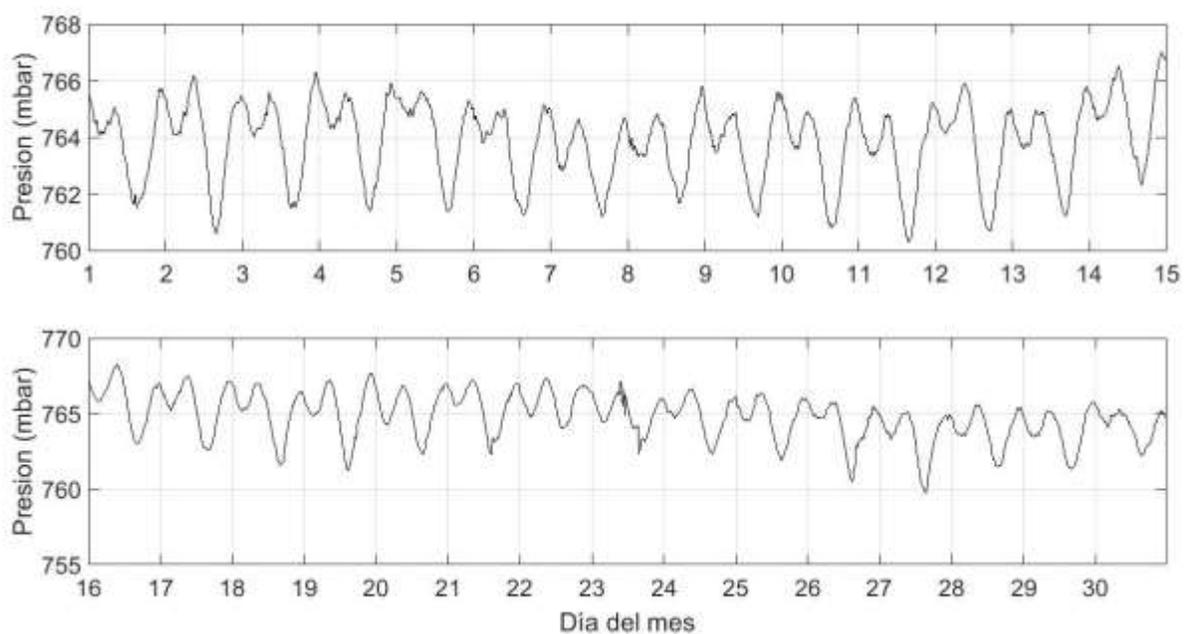


Figura 4. Serie de tiempo cada 10 minutos de presión correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.

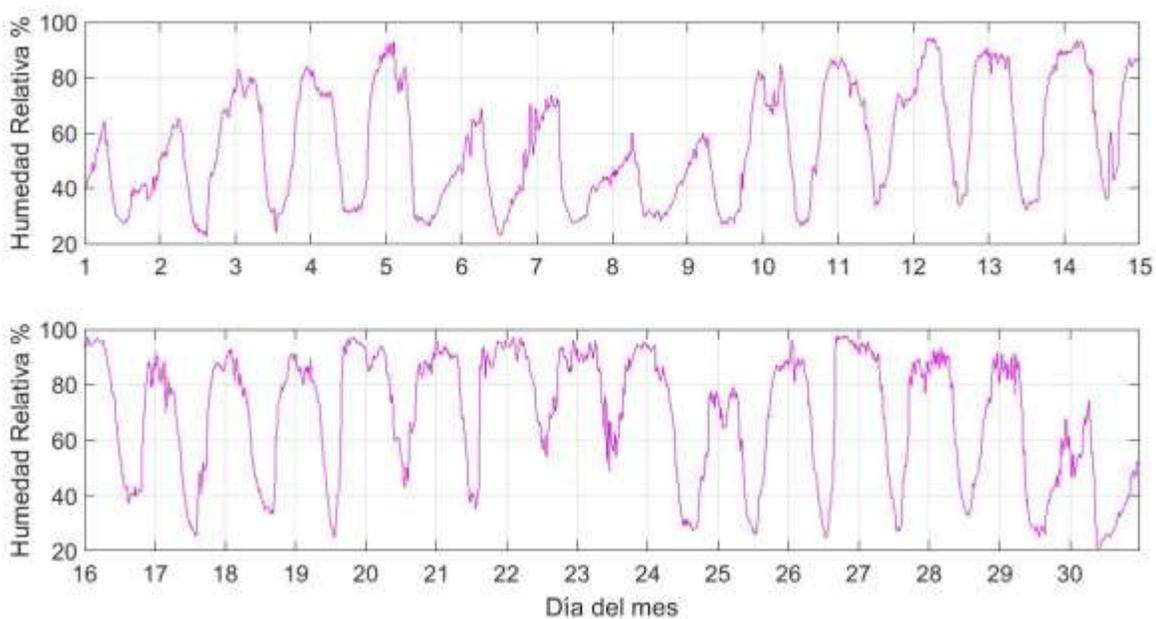


Figura 5. Serie de tiempo cada 10 minutos de humedad relativa correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.

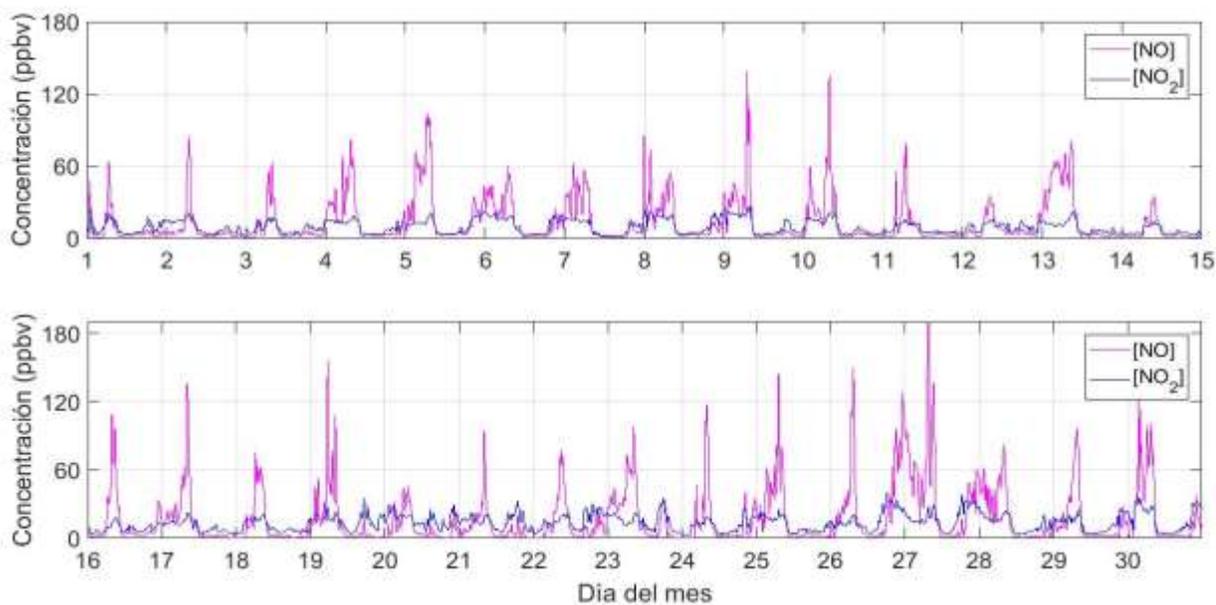


Figura 6. Serie de tiempo cada 10 minutos de NO y NO₂ correspondientes al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.

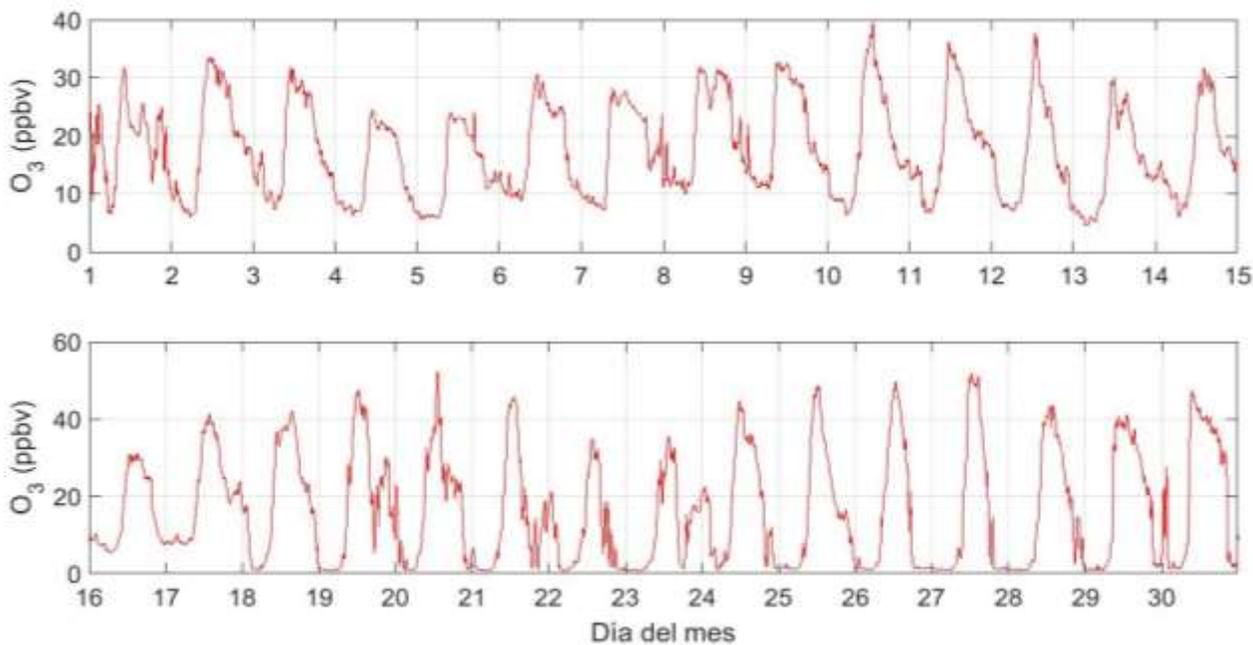


Figura 7. Serie de tiempo cada 10 minutos de O₃ correspondiente al mes de septiembre de 2014 en el área de Cumbayá.

En las Figuras 2, 3, 4, 5, 6 y 7 se ilustran las variables meteorológicas y de calidad del aire obtenidas de las mediciones de la EMA USFQ para el mes de septiembre de 2014. En la Figura 2

se observan las temperaturas de este mes, demostrando que las temperaturas máximas se presentan durante el mediodía y son cercanas, en promedio, a los 23 grados centígrados. Estas mediciones también guardan relación con las series de tiempo de radiación solar (Figura 3) y humedad relativa (Figura 5), en donde se evidencia que los mayores niveles de radiación solar y menores niveles de humedad relativa también coinciden al mediodía. Por otro lado, se ilustran los niveles de presión en la Figura 4, donde se observan perfiles relativamente estables a lo largo del mes, presentando picos de presión durante el mediodía y valles pronunciados a horas de la tarde y noche. Finalmente, en las Figuras 6 y 7 se demuestran los niveles de ozono troposférico y de NO_x .

Además de las variables de la EMA, se procedió a obtener las concentraciones de monóxido de carbono medidas por la Red Metropolitana de Monitoreo de Aire Ambiente del DMQ. Estas, ya en una resolución de 10 minutos, fueron incorporadas al estudio para su posterior uso dentro del modelo fotoquímico a utilizarse. Finalmente se obtuvieron los datos de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles medidos por Palomera et al. (2016) en la Ciudad de México, con el fin de realizar una estimación apropiada de los mismos compuestos en la ciudad de Quito, proceso que será explicado a continuación.

3.2. Estimación de COVs

Ya que en el área de estudio no se cuenta con medidas continuas de COVs y como las mediciones de estos son imprescindibles para simular las reacciones oxidativas que dan paso a la producción de ozono troposférico, se estimaron las concentraciones de 12 especies de COVs en base a una campaña de calidad de aire realizada en la Ciudad de México durante el año 2012 (Palomera et al. 2016). Se escogió este estudio debido a las similitudes entre la Ciudad de México y la zona de estudio en Cumbayá, entre las que destacan la altitud (2350 y 2400 msnm, respectivamente), la emisión de precursores por procesos de combustión con bajos niveles de oxígeno y similares parques automotores en ambos sitios. Durante el estudio en cuestión, se analizaron las concentraciones de 12 COVs no metánicos, así como de óxidos de nitrógeno, ozono, material particulado, entre otros. Es así como, en base a los perfiles diurnos de los COVs reportados en el estudio, así como del CO, se establecieron factores de correlación CO-COVs (pendiente de la recta) mediante las regresiones lineales entre ambos compuestos, para las

mediciones correspondientes a la zona de “La Merced” ubicada en el centro de la Ciudad de México durante tres períodos de tiempo (sábado, domingo, días entre semana). Estos factores y sus respectivas regresiones lineales, pueden ser apreciados en las figuras 8, 9 y 10 para benceno, mientras que el resto de los 11 COVs son ilustrados dentro del Anexo 1.

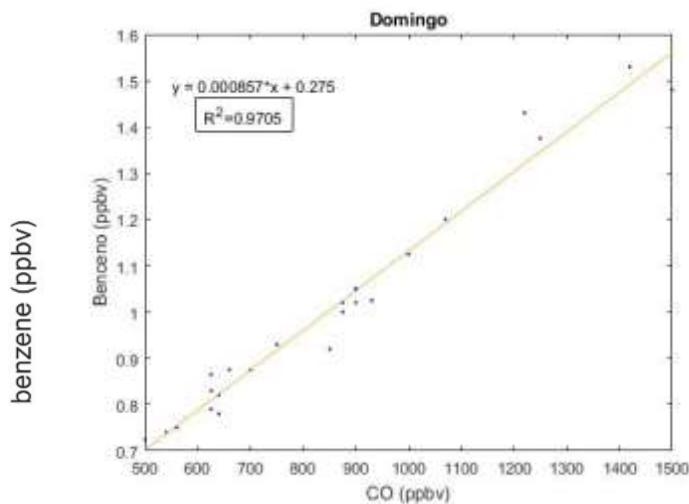


Figura 8. Regresión lineal entre benceno y CO para el día domingo obtenida a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México por Palomera et al. (2016).

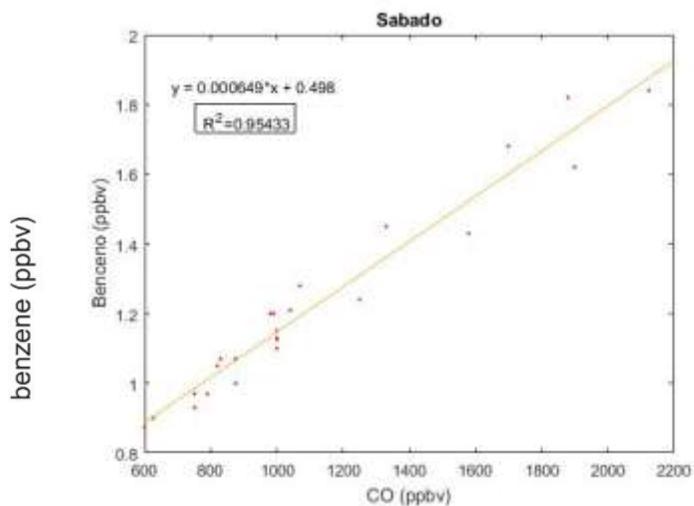


Figura 9. Regresión lineal entre benceno y CO para el día sábado obtenida a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México por Palomera et al. (2016).

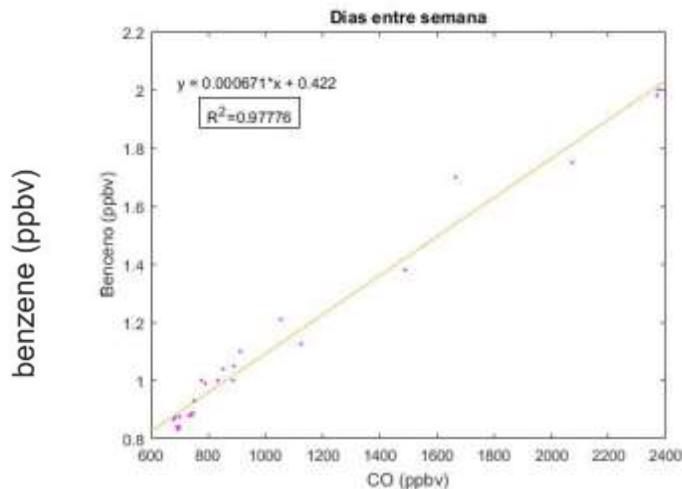


Figura 10. Regresión lineal entre benceno y CO para días entre semana obtenida a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México por Palomera et al. (2016).

Con el fin de corroborar que las relaciones entre los compuestos orgánicos volátiles y el monóxido de carbono sean lineales, se realizó una prueba de hipótesis de Fisher siguiendo el proceso descrito a continuación.

Se establecieron las hipótesis en base a la pendiente de la ecuación de la recta (m) que representaría la regresión lineal entre los dos parámetros (COV y CO). De esta manera se estableció la hipótesis nula (H_0) como el escenario en el cual la pendiente es igual a cero y la regresión lineal no es significativa (ecuación 17), mientras que la hipótesis alternativa (H_1) sería aquella en la cual la pendiente es distinta de cero y en donde la regresión lineal si es significativa (18).

$$H_0: m = 0 \quad (17)$$

$$H_1: m \neq 0 \quad (18)$$

A continuación, se obtuvo el cuadrado medio del error (19), así como la suma de los cuadrados de la regresión (20) de la siguiente manera.

$$SCR = \beta_1 S_{xy} \quad (19)$$

$$CME = \frac{SCE}{n-2} \quad (20)$$

En donde:

SCR = Suma de los cuadrados de la regresión

β_1 = Estimador de la pendiente

S_{xy} = Covarianza entre los dos parámetros

CME = Cuadrado medio del error

SCE = Suma del cuadrado del error

n = tamaño de la muestra

De estos datos se obtuvo el estadístico de Fisher (F_o) de la siguiente manera:

$$F_o = \frac{SCR}{CME} \quad (21)$$

Para un intervalo de confianza del 95% ($\alpha=0.05$) la hipótesis nula (H_o) se rechaza si:

$$F_o > F(\alpha, 1, n - 2) \quad (22)$$

De esta manera, una vez sometidos los resultados de las regresiones lineales entre COVs y CO a la prueba descrita, se procedieron a aceptar todos los factores de correlación ya que su respectiva regresión lineal demostró ser significativa. Estos, a su vez, son evidenciados en la Tabla 1.

Tabla 1. Factores de correlación entre COVs y CO, para la zona de “La Merced” de la Ciudad de México, 2012.

COV	Factor de correlación CO-COVs		
	Domingo	Sábado	Días entre semana
Propano	0.0566	0.0604	0.0456
3-metilpentano	0.000365	0.000289	0.000265
n-butano	0.0224	0.0219	0.018
n-hexano	0.00235	0.00185	0.00193
Eteno	0.00832	0.00746	0.00789
Propeno	0.00498	0.00356	0.00301
1,3-butadieno	0.00112	0.000908	0.00096
Isopreno	0.000375	0.000491	0.00059
Benceno	0.000857	0.000649	0.000671
Tolueno	0.00497	0.00309	0.00241
m,p-xileno	0.00103	0.000764	0.000632

Etibenceno

0.000579

0.000489

0.000451

Una vez obtenidos los factores de correlación correspondientes a las mediciones de la Ciudad de México, se procedió a obtener los datos de monóxido de carbono correspondientes a la ciudad de Quito, para poder aplicar los factores de correlación y obtener las estimaciones de los COVs para este sitio. Por lo tanto, se obtuvieron las concentraciones de CO medidas por la Red Metropolitana de Monitoreo Atmosférico de Quito (REMMAQ) en tres estaciones de la ciudad para el mes de septiembre de 2014. Se escogieron las estaciones denominadas Belisario, Norte y Centro para el estudio ya que a través de estas se esperaba obtener una muestra promedio de la ciudad. Así, se obtuvo la mediana de las concentraciones de las 3 estaciones en resolución de 10 minutos como concentración final de CO tal y como se puede observar en la Figura 11.

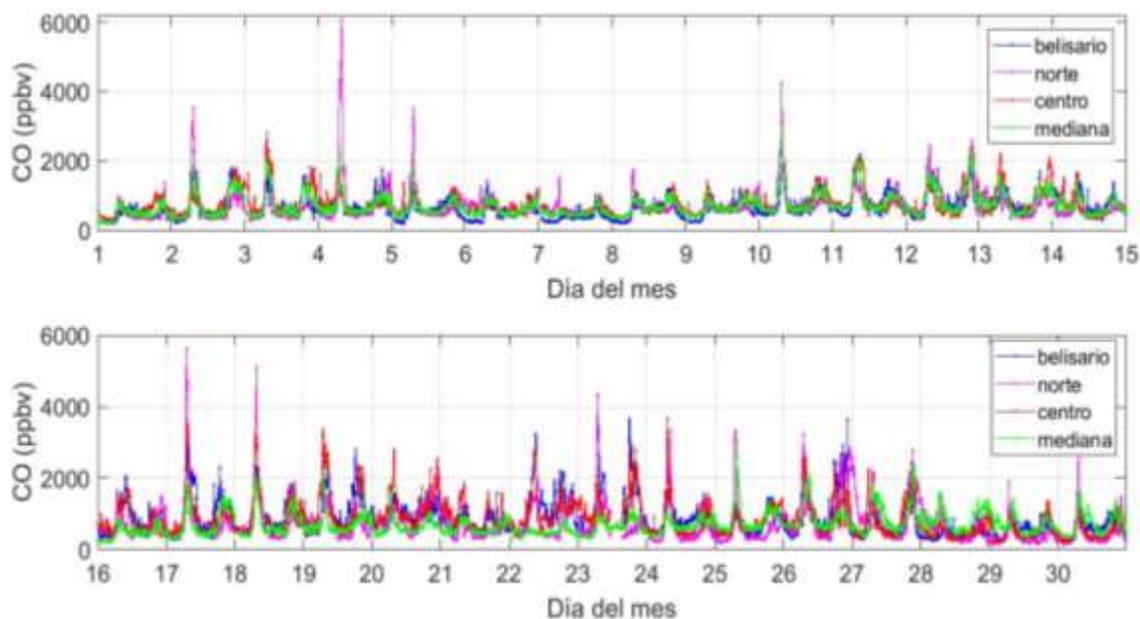


Figura 11. Serie de tiempo de 10 minutos correspondiente a tres estaciones de la REMMAQ y su mediana del mes de septiembre de 2014.

Finalmente, se aplicaron los factores de correlación CO-COVs obtenidos de las mediciones realizadas por Palomera et al. (2011) a la concentración final de CO de la ciudad de Quito. De esta manera, se obtuvieron las concentraciones estimadas para cada COV durante los días sábados, domingos y entre semana para la ciudad de Quito para el mes de septiembre de 2014. En la figura 12 se puede apreciar la serie de tiempo estimada para la ciudad de Quito,

correspondiente a benceno durante los tres períodos de tiempo. De igual manera las concentraciones estimadas del resto de COVs pueden ser encontradas en el Anexo 1.

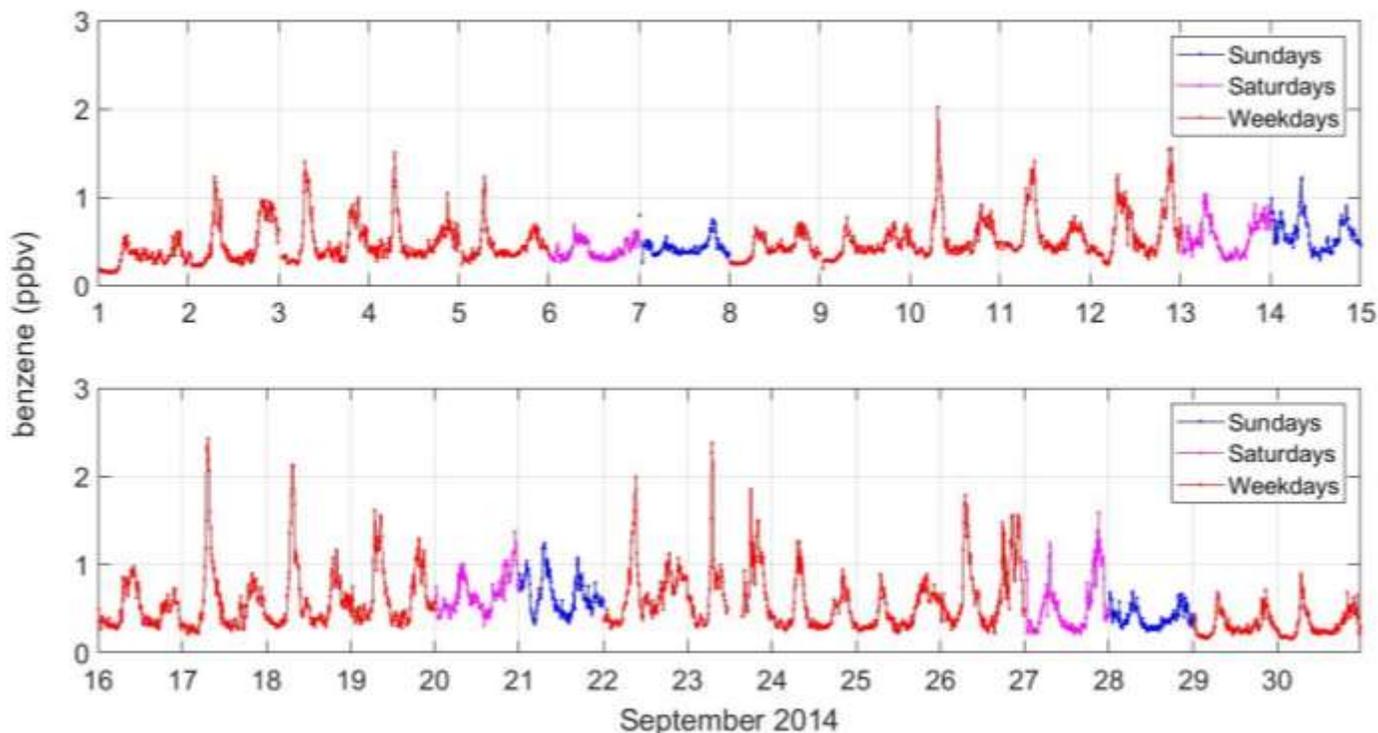


Figura 12. Estimación de las concentraciones de Benceno para la ciudad de Quito durante septiembre 2014.

3.3. Ejecución del modelo FOAM

Para la correcta ejecución del modelo a utilizarse, se deben preparar las variables y parámetros de entrada necesarias para el modelo en lenguaje de Matlab. Esto, se realizó en base a las especificaciones del modelo descritas por Wolfe (2016) en donde se expuso la estructura del modelo, sus funciones, comandos, inputs necesarios, así como los mecanismos que podían ser seleccionados. De esta manera, se prepararon las matrices necesarias, todas con una dimensión de 4320x1, lo cual corresponde al número total de datos cada 10 minutos dentro del mes de septiembre de 2014. Siguiendo a esto, las matrices fueron agrupadas según el input requerido por el modelo, los cuales son descritos a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de entrada necesarios para la ejecución del modelo FOAM.

<i>Inputs</i>	<i>Denotación</i>	<i>Descripción</i>
<i>Meteorología</i>	Met	Variables meteorológicas (cell array de 2 columnas y 8 matrices).
<i>Concentraciones iniciales</i>	InitConc	Concentraciones iniciales de las especies químicas pertinentes (cell array de 3 columnas y 10 matrices).
<i>Mecanismos químicos</i>	ChemFiles	Selección de los mecanismos y sub-mecanismos químicos (cell array).
<i>Concentraciones de fondo</i>	BkgdConc	Concentraciones de fondo en caso de diluciones (cell array de 2 columnas)
<i>Opciones del modelo</i>	ModelOptions	Parámetros para la ejecución del modelo y estructura del output (structure array).
<i>Parámetros solares</i>	SolarParam	Parámetros opcionales para realizar las simulaciones en modo de ciclo solar (structure array).

Una vez establecidos y procesados los parámetros expuestos, el modelo es ejecutado a través de la función:

$S = \text{FOAM_ModelCore}(\text{Met}, \text{InitConc}, \text{ChemFiles}, \text{BkgdConc}, \text{ModelOptions}, \text{SolarParam});$

3.4. Selección del mecanismo químico CB05

El mecanismo químico CB05 (Carbon Bond 05) fue desarrollado en base a mejoras realizadas al mecanismo químico CB4 creado los años 80 (Yarwood y Rao, 2005). De esta manera, en el año 2005, la Agencia de Protección del Medioambiente de Estados Unidos (EPA) desarrolló este mecanismo con la finalidad de proveer de una base que comprenda la química oxidativa

atmosférica para posteriores análisis de calidad de aire que involucran compuestos como el ozono troposférico, material particulado, visibilidad, deposición ácida y toxicidad en el ambiente. El mecanismo comprende 51 especies químicas presentes en la atmósfera y simula un total de 156 reacciones entre ellas. De esta forma, se logran replicar los procesos fotoquímicos atmosféricos en la manera más real posible gracias a las actualizaciones realizadas en las constantes de reacción de las especies involucradas en el mecanismo. Se seleccionó el mecanismo CB05 para la presente investigación ya que este ha sido ampliamente utilizado para el estudio de la formación y destrucción de ozono (Yarwood y Rao, 2005). De igual manera, las reacciones de reciclaje de NO_x incluidas dentro de este, son de gran importancia para el análisis del destino de especies nitrogenadas en zonas de altas o bajas concentraciones de NO_x . Finalmente, el set de reacciones inorgánicas implementado dentro del CB05 permite realizar un amplio análisis de calidad de aire troposférico desde zonas urbanas hasta zonas remotas y rurales, atributo necesario dentro del presente estudio.

3.5. Preparación de las variables

El modelo F0AM establece como requisito de entrada parámetros de meteorología y radiación, así como parámetros de calidad del aire necesarios para llevar a cabo las reacciones fotoquímicas correspondientes a la generación de ozono, las cuales son pertinentes para este estudio. De esta manera, se procesaron los datos de las variables correspondientes para ser incorporados al modelo de una manera correcta.

3.5.1. Meteorología:

Las variables meteorológicas son incorporadas a la variable **Met** dentro del programa. Esta, debe ser una estructura conformada por dos columnas de celdas las cuales pertenecen al nombre de la variable y sus valores, respectivamente. Para la implementación del mecanismo CB05, se utilizaron las siguientes variables cada una con 4320 datos, correspondientes a los datos cada 10 minutos del mes de septiembre del 2014.

Tabla 3. Variables meteorológicas utilizadas dentro del modelo FOAM.

TIPO	VARIABLE	UNIDADES	VALOR	DESCRIPCIÓN
METEOROLOGÍA BÁSICA	Presión (P)	mbar	Variable	Valores medidos por la EMA en una resolución temporal de 10 minutos.
	Temperatura (T)	K	Variable	
	Humedad relativa (RH)	%	Variable	
RADIACIÓN	Altitud (ALT)	m	2391	Altitud de la EMA-USFQ
	Columna de ozono (O_3 col)	DU	260	En base a las mediciones de Cazorla, 2014.
	Albedo	-	0.15	Valor promedio para zonas urbanas con vegetación (Cumbayá).
	J_{NO_2}	1/s	Variable	Estimadas a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México (Li et al. 2011) y simulados por modelo.
OTROS	J_{O^1D}	1/s	Variable	Estimadas a partir de las mediciones realizadas en la Ciudad de México (Li et al. 2011) y simulados por modelo.
	kdil	1/s	1/86400	Constante de dilución recomendada para el modelo según Wolfe, 2016.

3.5.2. Calidad del aire: Concentraciones iniciales:

Dentro de la estructura **InitConc** se especifican las concentraciones iniciales de todas las especies que inicializarán el modelo. Dentro de este parámetro cabe recalcar que, si bien el modelo puede simular las concentraciones de todas las especies contenidas dentro del mecanismo CB05 (51), la estimación de estas será más precisa conforme el input de datos sea mayor. Es decir, se debe procurar introducir la mayor cantidad de compuestos medidos o estimados dentro del modelo con el fin de obtener simulaciones más realistas. Así, se

incorporaron al modelo los COVs previamente estimados, agrupados según el número de carbonos y sus respectivas cualidades, como lo establecían las guías del mecanismo CB05, junto con los precursores de ozono pertinentes, como se puede observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Compuestos iniciales incorporados al modelo FOAM en base al mecanismo CB05.

ESPECIES	DENOTACIÓN	UNIDADES	DESCRIPCIÓN
OZONO	O ₃	ppb	Valores medidos por la EMA en una resolución temporal de 10 minutos sin valores NaN*.
ÓXIDO DE NITRÓGENO	NO	ppb	
DIÓXIDO DE NITRÓGENO	NO ₂	ppb	
MONÓXIDO DE CARBONO	CO	ppb	Datos obtenidos de la REMMAQ en una resolución temporal de 10 minutos sin valores NaN.
OLEFINAS	OLE	ppb	Propeno y 1,3-butadieno. Especies con dobles enlaces.
PARAFINAS	PAR	ppb	Propano, n-butano, 3-metilpentano, n-hexano. Especies con enlaces simples.
ISOPRENO	ISOP	ppb	Serie original.
XILENO	XYL	ppb	m,p- xileno. Aromáticos polialquilados
TOLUENO	TOL	ppb	Benceno, tolueno. Aromáticos monoalquilados
ETENO	ETH	ppb	Serie original.

*NaN: sintaxis para "Not a number" en Matlab.

3.6. Implementación de mecanismo

Para inicializar el mecanismo seleccionado CB05, se debe incorporarlo a través de los ChemFiles proporcionados dentro del modelo FOAM. Una vez seleccionado, se debe especificar las reacciones a simularse y a través de un método específico. De esta manera, para el

mecanismo CB05, se utilizó la opción única de “CB05_AllRxns”, la cual simula todas las reacciones posibles dentro del mismo (156). Además, se especificó la función K genérica “CB05_K(met)” y por último se seleccionó el método para utilizar o derivar las constantes de fotólisis “CB05_J(Met,Jmethod)”.

3.7. Fotólisis

Virtualmente, la gran mayoría de especies atmosféricas se disocian por fotólisis; esto es la energía de la radiación solar incidente, visible y ultravioleta. Así, dentro del modelo se deben generar las respectivas frecuencias de fotólisis para las especies pertinentes. Como se explicó en la sección 1.2, el ozono se forma por la fotólisis de NO_2 , por lo que se debe conocer la frecuencia de fotólisis de esta reacción con el fin de calcular, posteriormente, la tasa de producción de ozono. En base a esto, el modelo F0AM incorpora el modelo de radiación ultravioleta TUV (Tropospheric Ultraviolet Visible) para calcular los flujos actínicos, frecuencias de fotólisis y la irradiación solar necesarios para simular las reacciones fotoquímicas atmosféricas del área de estudio. Para esto, se deben definir parámetros de radiación como el ángulo solar cénit, el albedo o la columna total de ozono del sitio de estudio. Con estos datos, el modelo F0AM toma los valores proporcionados por el modelo TUV mediante la definición de la función “HYBRID” dentro de las especificaciones del modelo. Sin embargo, esta estimación no toma en cuenta variables externas como las nubes y la reducción en los niveles de radiación solar asociados a estas. En base a esta premisa, se pueden corregir las frecuencias de fotólisis que utiliza el modelo mediante el input de frecuencias de fotólisis medidas o estimadas para el sitio de estudio. Por este motivo, en el presente estudio, se utilizaron dos estimaciones diferentes de las frecuencias de fotólisis que dieron paso a corregir los valores originales del modelo. Para la primera simulación se obtuvo la frecuencia de fotólisis para el NO_2 utilizando las observaciones de radiación solar de la EMA USFQ en base al método descrito por Trebbs et al. (2009), el mismo que establece una relación no lineal entre las dos cantidades. Así, Trebbs et al. (2009) propuso una expresión para derivar, a partir de la radiación solar medida, la frecuencia de fotólisis indicada en la ecuación (23):

$$J_{NO_2} s^{-1} = B_1 * G + B_2 * G^2 \quad (23)$$

En donde, $B_1 = [1.47 \pm 0.03] \times 10^{-5} W^{-1} m^2 s^{-1}$ y $B_2 =$ experimentalmente $[-4.84 \pm 0.31] \times 10^{-9} W^{-2} m^4 s^{-1}$ son coeficientes determinados que han demostrado alta correlación en sitios por debajo de los 800 msnm. G es la radiación solar medida en $W^{-1} m^2$. De la serie de tiempo correspondiente a la radiación solar medida por la EMA USFQ, se obtuvo el resultado ilustrado en la Figura 13.

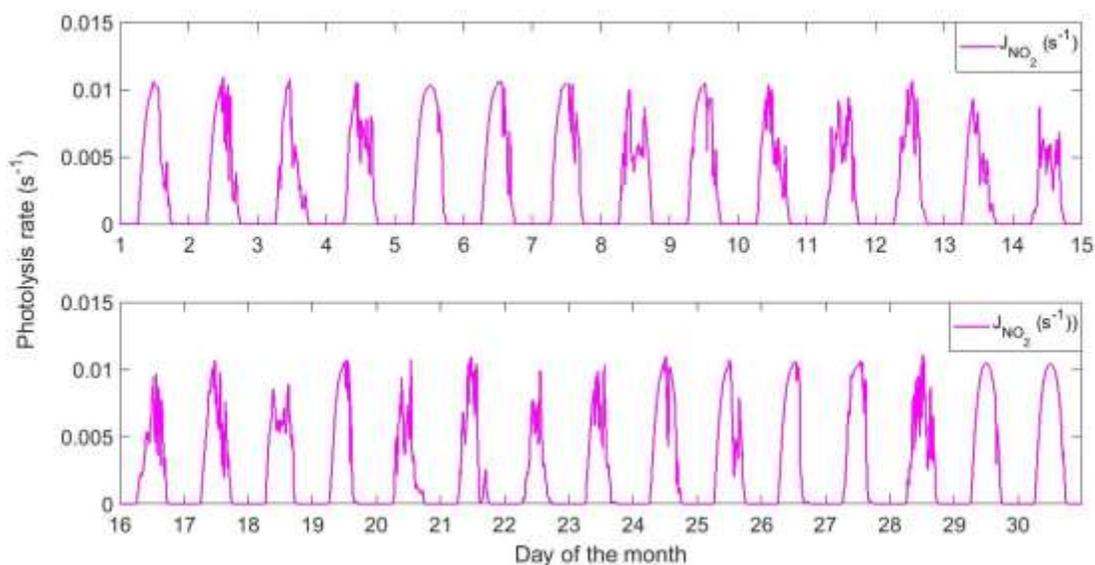


Figura 13. Frecuencia de fotólisis para dióxido de nitrógeno (J_{NO_2}) para el mes de septiembre de 2014 para la EMA USFQ.

Este resultado se incorporó en el modelo FOAM a través de la función “JNO2” dentro de la estructura de meteorología descrita en la sección 3.3, con el fin de corregir las constantes simuladas por el modelo en sí, las cuales no toman en cuenta todas las condiciones meteorológicas como nubes, aerosoles, entre otros.

Para la segunda simulación del modelo, el input de este parámetro fue diferente. Se estimaron las frecuencias de fotólisis para el NO_2 y $O(^1D)$ tomando las mediciones realizadas en la Ciudad de México durante la campaña Milagro 2006 (Li et al. 2011). Esto porque la primera estimación tiene limitaciones en cuanto a la altitud del sitio, mientras que las observaciones de la Ciudad de

México corresponden a medidas directas tomadas a 2400 msnm (Li et al. 2011). La estimación de las frecuencias de fotólisis para la EMA USFQ se realizó tanto para NO_2 como para $O(^1D)$, en Cumbayá a partir de los datos medidos en la Ciudad de México. Para ello, en primer lugar, se analizó la serie diurna de J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ cada treinta minutos, ilustrada por Li et al. (2011). A partir de esta se interpolaron los datos para conseguir las correspondientes series de tiempo diurnas en una resolución temporal de 10 minutos. Posteriormente, se obtuvo el perfil diurno correspondiente a la mediana estadística de las mediciones de radiación solar proporcionadas por la EMA-USFQ para la zona de Cumbayá durante el mes de septiembre de 2014. Una vez que los parámetros (J_{NO_2} , $J_{O(^1D)}$ – CDMX y radiación solar – Cumbayá) estaban dentro de la misma resolución y en perfil diurno, se procedió a dividirlos para obtener un factor entre los niveles de radiación solar de Cumbayá y las constantes de fotólisis de la Ciudad de México, respectivamente. Estos factores, correspondientes a J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$, se aplicaron a la serie de tiempo mensual de radiación solar de Cumbayá para obtener las frecuencias de fotólisis de la zona de estudio.

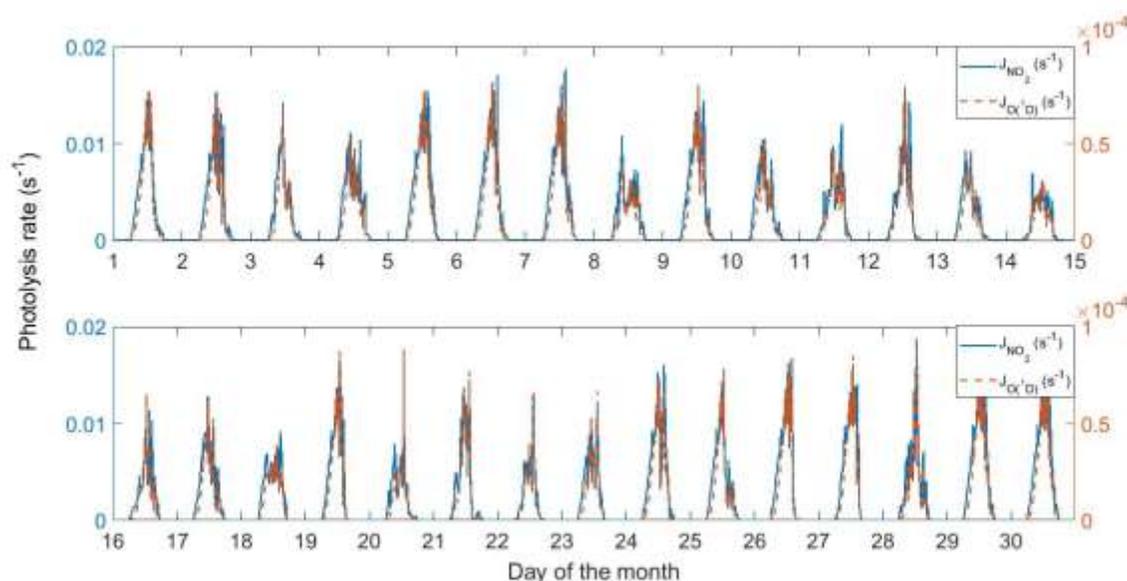


Figura 14. Frecuencias de fotólisis estimada para el NO_2 y $O(^1D)$ para el mes de septiembre de 2014 para la EMA USFQ, en base a datos medidos durante la campaña MILAGRO 2006, CDMX.

3.8. Cálculo de la tasa de producción de ozono

Una vez obtenidas las concentraciones de las 51 especies químicas simuladas por el modelo F0AM a través del mecanismo CB05, se utilizaron las concentraciones simuladas de los radicales HO_2 , RO_2 y las concentraciones medidas de NO (EMA USFQ) junto con sus respectivas constantes de reacción (k) para calcular la rapidez con la que se genera el ozono troposférico (tasa de producción de ozono ($P(O_3)$)). El cálculo de la $P(O_3)$ se realizó mediante la ecuación (24) (Seinfeld y Pandis, 2006) de la siguiente manera:

$$P(O_3) = k_{NO+HO_2}[NO][HO_2] + k_{NO+RO_2}[NO][RO_2] \left[\frac{molec}{cm^3 s} \right] \text{ o } \left[\frac{ppb}{h} \right] \quad (24)$$

La ecuación (24) indica la relación que existe entre la oxidación del NO por parte de los radicales HO_2 y RO_2 (generados por la oxidación de los COVs disponibles), que da lugar a la formación de moléculas de NO_2 (según las reacciones 7 y 8), que serán fotolizadas para producir ozono troposférico por fuera del estado fotoestacionario. La tasa de reacción varía en base a la temperatura, motivo por el cual es única para cada reacción que se da en la atmósfera. De esta manera, cada especie que reaccione tendrá su propia tasa a su propia temperatura. Generalmente, esta tasa puede ser calculada, en el caso de ser bimoleculares, en base a la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona la frecuencia de colisión de las moléculas (A) con la energía de activación de la reacción (E_a) y la temperatura de la reacción como se puede observar a continuación:

$$k(T) = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (25)$$

Es así evidente que, para el presente estudio, se deberían calcular las constantes de reacción respectivas a las 4320 reacciones mensuales que ambas reacciones de oxidación toman lugar. Sin embargo, el modelo F0AM ya calcula automáticamente estas variables, considerando las mediciones de temperatura especificadas en los parámetros de entrada, por lo que se tomaron estas estimaciones para realizar el cálculo de la $P(O_3)$ utilizando la ecuación (24), el cual será presentado durante la siguiente sección.

3.9. Simulaciones realizadas durante el estudio

Una vez establecidos los parámetros de entrada del modelo, así como el mecanismo para el cálculo de la tasa de producción de ozono, se dio paso a definir el número de simulaciones a realizarse, determinando sus características y cambios en relación a las otras simulaciones. De esta manera se puede observar en la siguiente tabla el total de corridas realizadas en la investigación.

Tabla 5. Descripción de las simulaciones realizadas durante el estudio.

NÚMERO DE CORRIDA	DENOTACIÓN EN TRABAJO	DESCRIPCIÓN
1	Experimental	<ul style="list-style-type: none"> • COVs estimados para Quito en base a mediciones en CDMX (Palomera et al. 2016). • J_{NO_2} estimado con el método de Trebbs et al. (2009).
2	Base (NO y COVs originales)	<ul style="list-style-type: none"> • COVs estimados para Quito en base a mediciones en CDMX. • J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ estimados para Quito en base a mediciones en CDMX (Li et al. 2011).
3	1NO, 0.5COVs	<ul style="list-style-type: none"> • COVs y J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ estimados para Quito en base a mediciones en CDMX. • Reducción del 50% de la concentración de COVs.
4	0.5NO, 1COVs	<ul style="list-style-type: none"> • COVs y J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ estimados para Quito en base a mediciones en CDMX. • Reducción del 50% de la concentración de NO.
5	0.1NO, 1COVs	<ul style="list-style-type: none"> • COVs y J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ estimados para Quito en base a mediciones en CDMX. • Reducción del 90% de la concentración de NO.
6	1NO, 2COVs	<ul style="list-style-type: none"> • COVs y J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ estimados para Quito en base a mediciones en CDMX. • Incremento del 100% de la concentración de COVs.

7	0.5NO, 2COVs	<ul style="list-style-type: none"> • COVs y J_{NO_2} y $J_{O(^1D)}$ estimados para Quito en base a mediciones en CDMX. • Reducción del 50% de la concentración de NO y aumento del 100% de la concentración de COVs.
---	--------------	--

Como se puede apreciar en la Tabla 5 presentada, se hicieron un total de siete simulaciones, las cuales se distinguen entre sí en base a los parámetros de entrada introducidos en el modelo. De esta manera se realizó la primera simulación tomando las estimaciones de COVs en base a las mediciones realizadas por Palomera et al. (2016) en la ciudad de México y tomando la constante de fotólisis para el dióxido de nitrógeno obtenida a través de la expresión propuesta por Trebbs et al. (2009). La segunda simulación, consistió en tomar las mismas estimaciones de COVs, pero cambiando las frecuencias de fotólisis. Es así como, en relación a lo expuesto en la sección 3.7, se introdujeron nuevas constantes de fotólisis correspondientes al NO_2 y al $O(^1D)$. Ya que los resultados de esta corrida representaron una simulación más realista en comparación a la primera, se la estableció como la corrida base para las demás simulaciones. Es decir, el resto de simulaciones se realizaron en base a los parámetros de entrada de la corrida 2, pero cambiando las concentraciones originales de los precursores de ozono (NO y COVs) utilizados durante esta (Tabla 5).

4. Resultados y discusiones

4.1. COVs y grupos CB05

En base al proceso descrito en la sección 3.2, se estimaron 12 COVs para la ciudad de Quito, los cuales fueron posteriormente agrupados según sus propiedades y número de carbonos. Con el fin de comprender el comportamiento de las series de tiempo y su relación con el tráfico vehicular en el área de estudio, se ilustraron los perfiles horarios de monóxido de carbono y NO_x correspondientes al mes de septiembre de 2014 para el área de estudio. Estos perfiles fueron, a su vez, obtenidos a través de la mediana de variación diurna (MVD) de las mediciones reportadas por la EMA-USFQ y la REMMAQ, conforme la descripción de la sección 3.1. Esto se realizó con la finalidad de comprender la relación entre las emisiones vehiculares y la presencia de

COVs en el ambiente ya que estos fueron estimados en base al CO emitido. De esta manera, se observan emisiones máximas de CO y NO_x a tempranas horas de la mañana (7:30 am) asociadas al tráfico vehicular por las labores diarias de los ciudadanos. Esto influencia directamente en los COVs estimados puesto que se observó que los picos de concentraciones máximas de estos compuestos son a las mismas horas de la mañana al igual que el CO y NO_x .

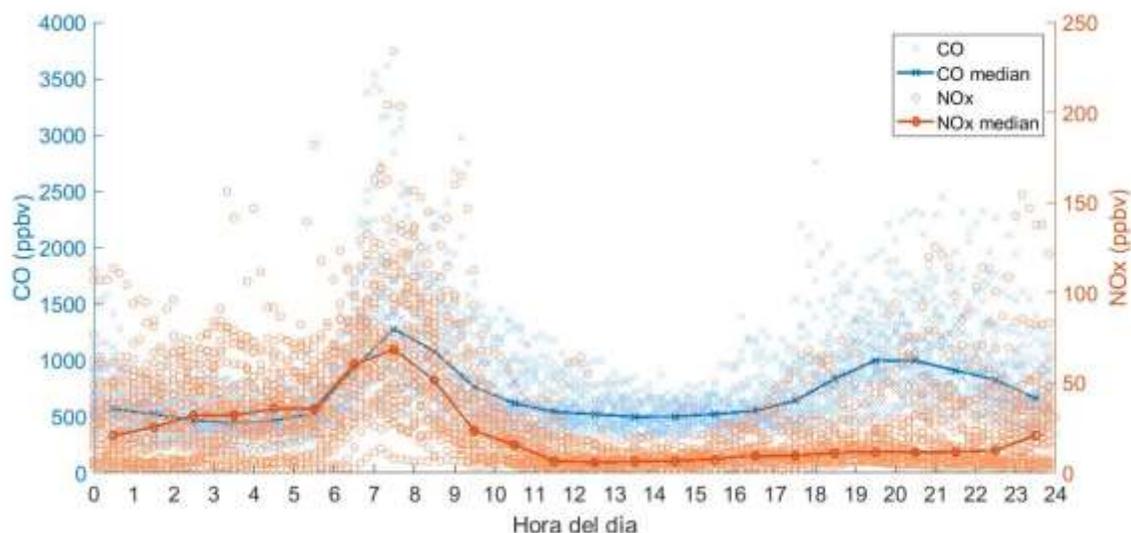


Figura 15. MVD de las concentraciones de NO_x y CO para la ciudad de Quito durante el mes de septiembre de 2014. Concentraciones de CO en círculos azules, concentraciones mensuales de NO_x en círculos naranjas, mediana de las concentraciones de CO en línea punteada azul y mediana de las concentraciones de NO_x en línea punteada naranja.

4.1.1. Parafinas

El grupo Parafinas (PAR) fue establecido en base a los alcanos dentro de los COVs estimados. Como se puede observar en la Figura 16, el propano es el compuesto que mayores concentraciones presenta (entre 20 y 140 ppbv) en relación a las otras especies del grupo, las cuales presentan concentraciones menores a 50 ppbv. De igual manera, se puede observar que la presencia de n-butano es considerable, brindando otro aporte importante hacia las concentraciones finales del grupo (Figura 16, línea verde). Por otro lado, es evidente que las concentraciones de n-hexano y 3-metilpentano son casi despreciables en comparación con los compuestos ya analizados puesto que sus concentraciones máximas no sobrepasan los 5 ppbv.

Finalmente se puede observar que la presencia de alcanos, específicamente del grupo Parafinas es considerable en ciertos días en donde las concentraciones sobrepasan los 150 ppb los cuales tendrán una alta influencia dentro de las reacciones de oxidación química discutidas en la sección 1.2.

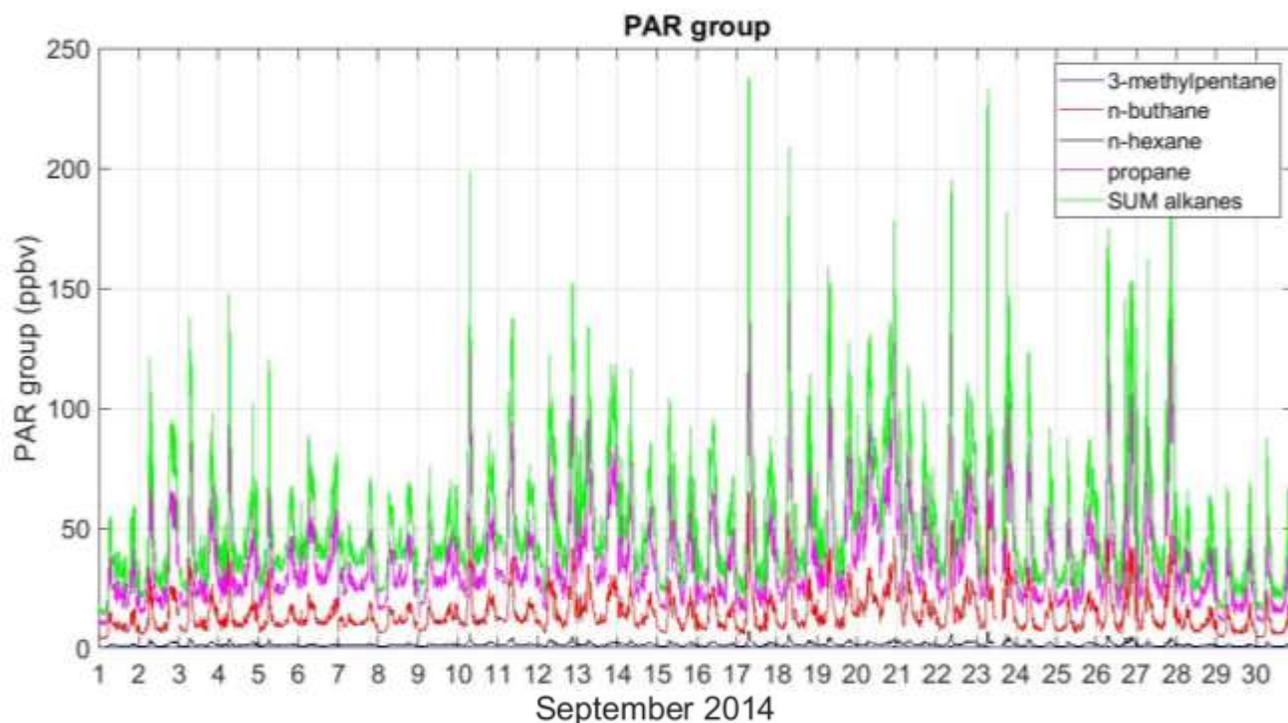


Figura 16. Concentraciones de 3-metilpentano (línea azul), n-butano (línea roja), n-hexano (línea negra), propano (línea morada), y la suma de todos los compuestos correspondientes al grupo PAR (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.

4.1.2. Olefinas

El siguiente grupo analizado son las olefinas (OLE). Caracterizadas por ser compuestos con dobles enlaces externos, este grupo está conformado por el propeno y el 1,3-butadieno. Como se puede observar en la Figura 17, la concentración total que conforma el grupo no supera los 15 ppbv en sus puntos máximos y, de igual manera, la media no está por sobre los 5 ppb, indicando que la contaminación atribuida a este grupo es mínima en comparación con otros como las parafinas, denotando que el propeno es el principal contribuyente a este grupo.

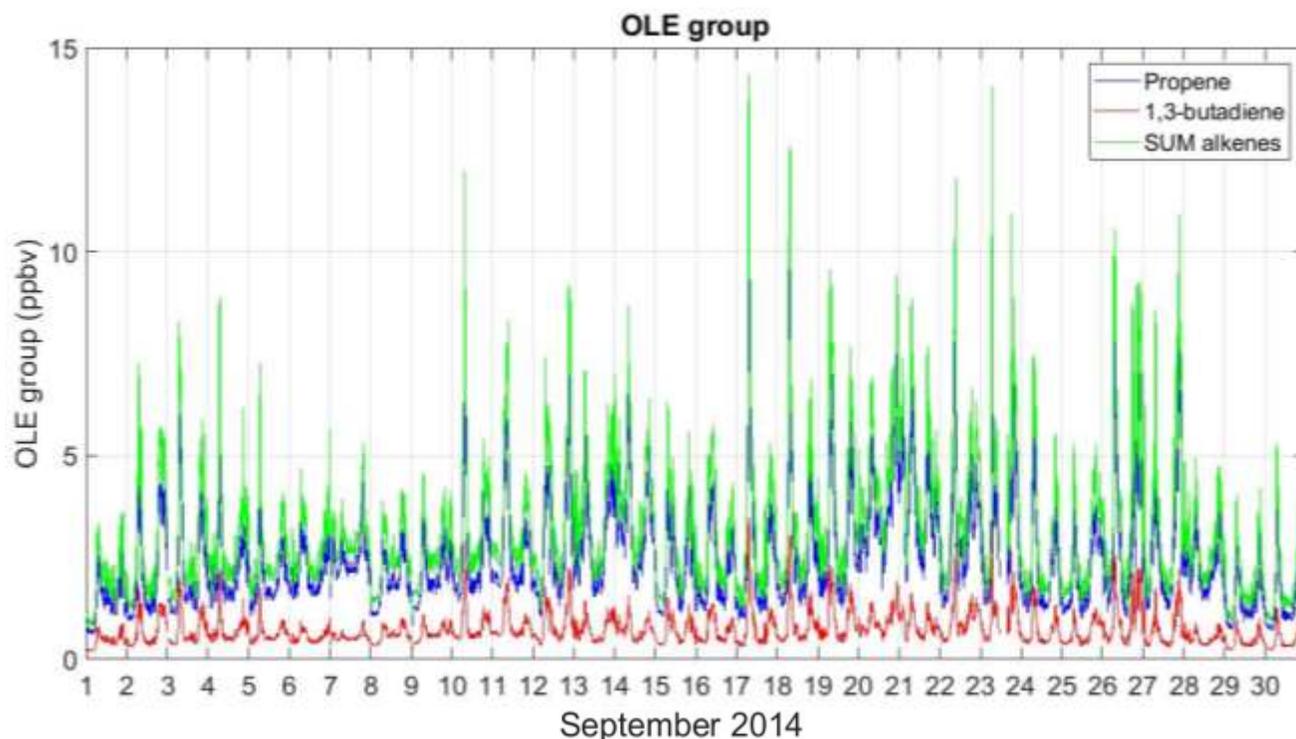


Figura 17. Concentraciones de propeno (línea azul), 1,3-butadieno (línea roja), y la suma de ambos compuestos correspondientes al grupo OLE (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.

4.1.3. Eteno

El grupo eteno (ETH) es conformado por el alqueno simple del mismo nombre. Es notorio que este compuesto no es incluido dentro de los grupos de olefinas y olefinas internas, en el mecanismo CB05, principalmente por su uso e influencia en estudios relacionados con la química del formaldehído, la cual es de suma importancia dentro de los procesos de oxidación atmosférica, principalmente por su amplia influencia en producción de radicales. En base a esta premisa, se incluyó al eteno dentro de la investigación. En donde, es evidente que las concentraciones de eteno (4-30 ppbv), si bien no son igual de altas como las del grupo PAR (50 – 250 ppbv), indican bastante presencia en la atmósfera, llegando incluso a sobrepasar las concentraciones de olefinas totales estimadas.

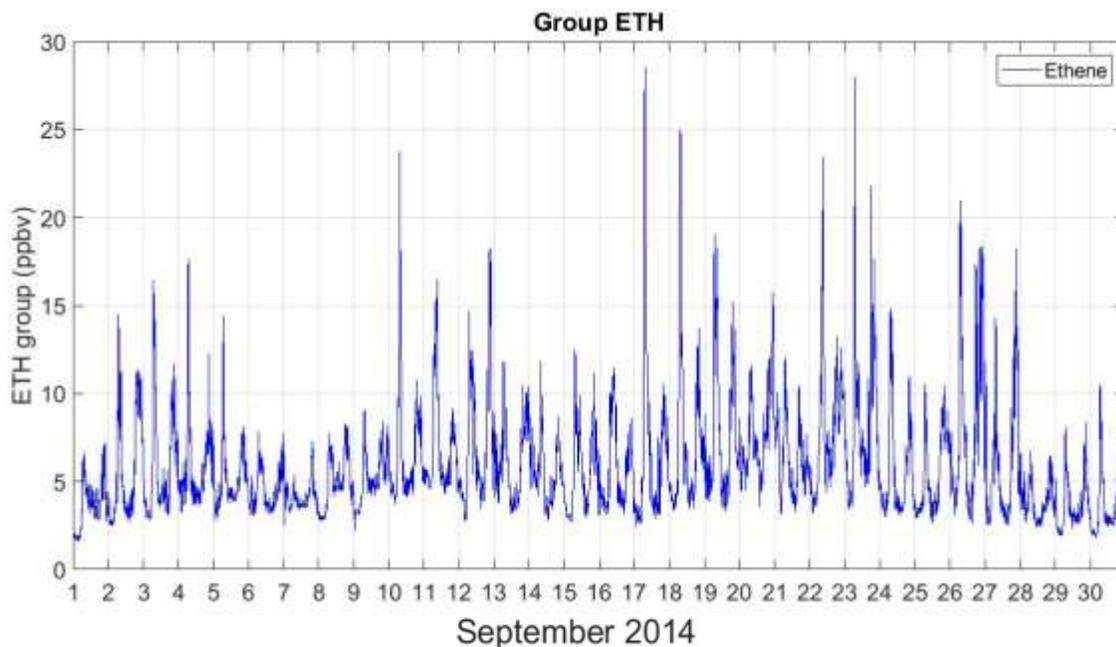


Figura 18. Concentraciones de eteno (línea azul), correspondientes al grupo ETH para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.

4.1.4. Tolueno

El grupo tolueno, denotado como (TOL) dentro del modelo, toma en cuenta a los grupos aromáticos mono alquilados, es decir que solo poseen una o ninguna ramificación. De esta manera se obtuvo la suma de los dos compuestos pertenecientes a este grupo en donde se puede observar que su mayor contribuyente es el tolueno con concentraciones de hasta los 4 ppbv mientras que el benceno presenta concentraciones por debajo del 1 ppbv. Esto indica que, si bien las concentraciones no son relativamente altas en comparación con los grupos analizados previamente, si es de posible interés estas concentraciones en días de alta contaminación por monóxido de carbono, principalmente por los efectos tóxicos que los hidrocarburos aromáticos presentan hacia el ser humano.

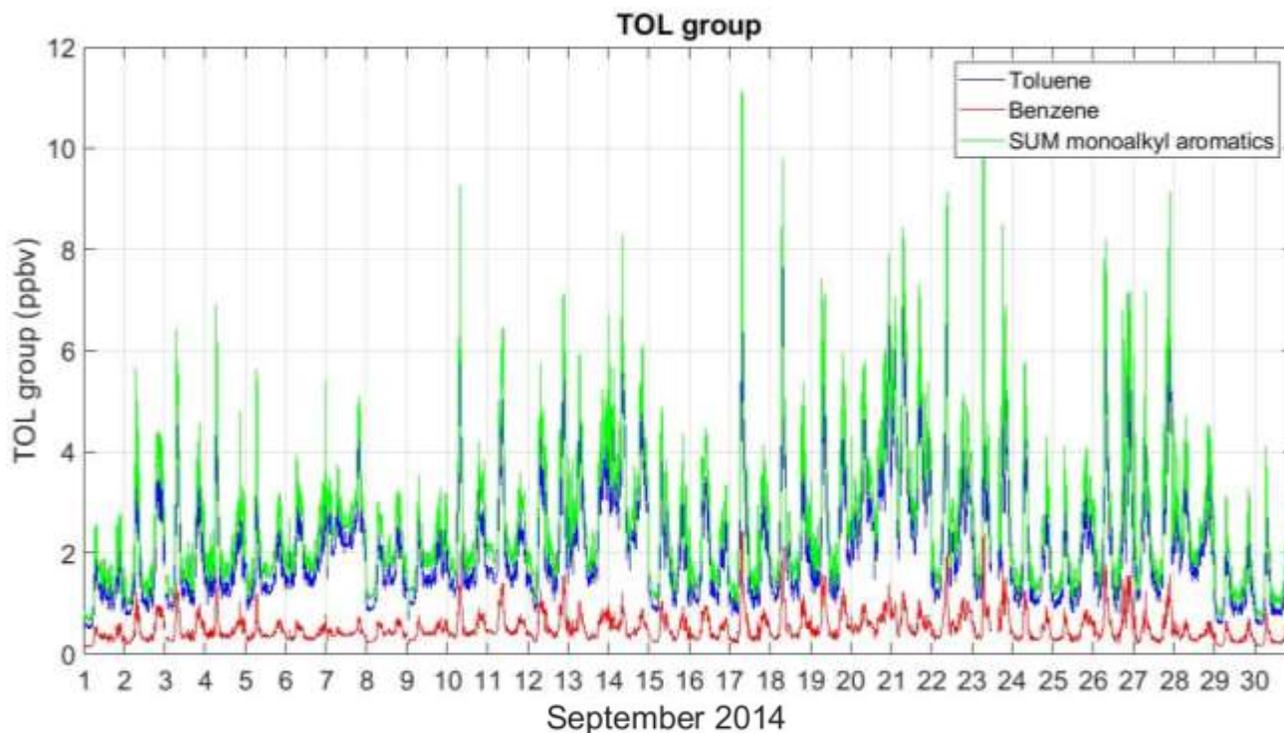


Figura 19. Concentraciones de tolueno (línea azul), benceno (línea roja) y la suma de ambos compuestos correspondientes al grupo TOL (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.

4.1.5. Isopreno

Las concentraciones de Isopreno (ISOP) estimadas para la Ciudad de Quito en base a las emisiones de CO no presentan altas concentraciones. Como se indica en la respectiva figura, la presencia de este compuesto no sobrepasa los 2.3 ppbv, sin embargo cabe recalcar que estas concentraciones pueden estar subestimadas principalmente por las fuentes de emisión analizadas ya que las estimaciones se las realizaron en base a las emisiones de CO sin esta ser la principal fuente del compuesto, como lo sería en su caso las emisiones de isopreno desde fuentes biogénicas como la palma africana, motivo por el cual en posteriores estudios se deberían tomar en cuenta esta importante fuente. Esto, ya que en la ciudad de Quito existen importantes fuentes de isopreno producto de las emisiones transportadas de plantaciones de palma africana al occidente de la ciudad.

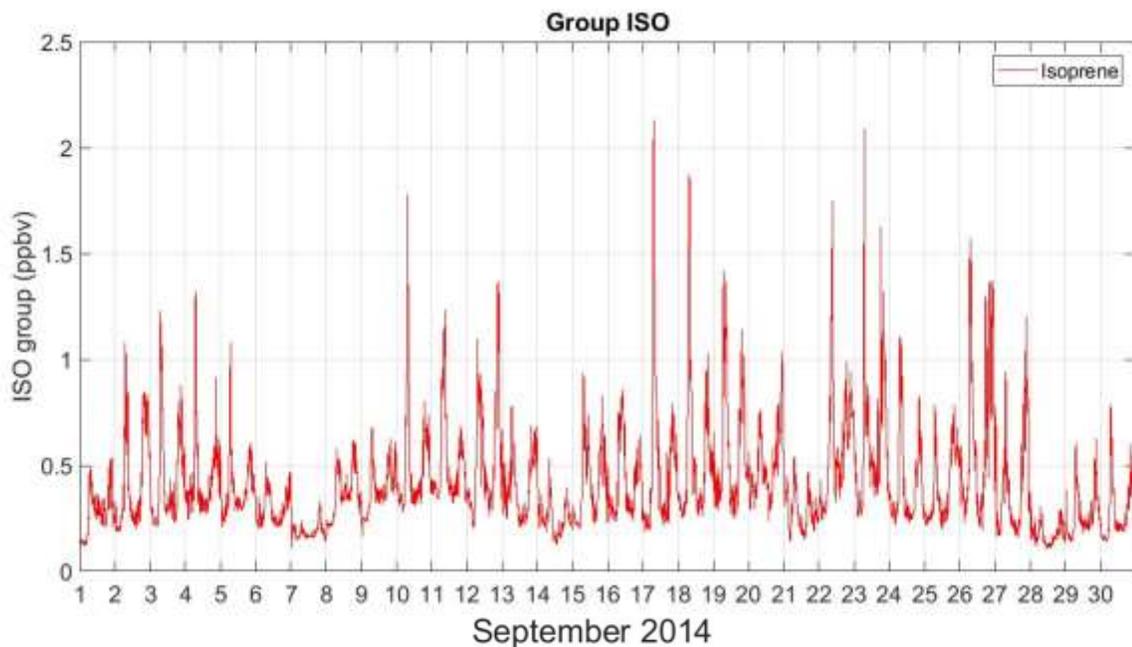


Figura 20. Concentraciones de isopreno (línea roja), correspondientes al grupo ISOP para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.

4.1.6. Xileno

Finalmente, el grupo Xileno (XYL) comprende a los últimos COVs estimados los cuales son compuestos aromáticos polialquilados, es decir que poseen más de una ramificación desde su estructura base aromática. Esta estimación logró destacar la poca presencia de estos compuestos dentro de la atmósfera según los cálculos realizados. Como se puede observar en la Figura 21, las concentraciones máximas totales están por debajo de los 4 ppbv, siendo las concentraciones de sus compuestos separados, bastante similares principalmente por el contenido de estos hidrocarburos en los combustibles utilizados por los vehículos del DMQ tal y como lo demuestra el factor de correlación obtenido de la manera descrita en la sección 2.5.

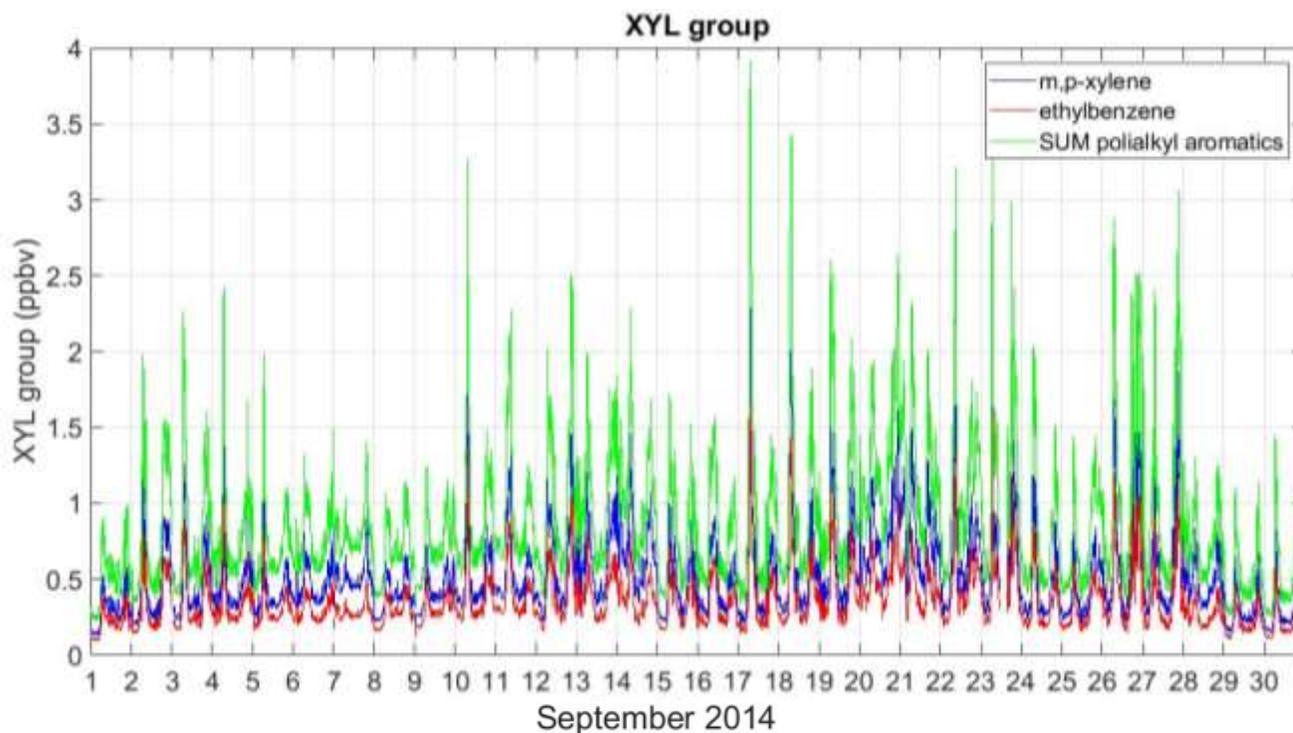


Figura 21. Concentraciones de *m,p*-xileno (línea azul), etilbenceno (línea roja) y la suma de ambos compuestos correspondientes al grupo XYL (línea verde) para el mes de septiembre de 2014 en la ciudad de Quito.

Como se puede observar en la descripción de los grupos estimados, es evidente que la cantidad de COVs presentes es bastante alta, lo cual concuerda con las premisas mencionadas durante la sección 1. Esta sección estipula que la presencia de COVs es atribuida al parque automotriz de Quito, lo cual se puede evidenciar observando las horas de máxima concentración de los COVs y CO dentro de las series de tiempo, las cuales demuestran un pico pronunciado entre las 06:00-08:00 y 18:30 a 21:30. Esto sin duda concuerda con las horas de mayor tráfico vehicular en la ciudad principalmente durante los días entre semana ya que por lo general estos son los períodos de entrada y salida de trabajo, respectivamente. De igual manera, se puede observar que los picos se atenúan durante los fines de semana en donde no hay horas de alta densidad de tráfico. Por otro lado, se puede observar la magnitud de las concentraciones de los COVs analizados en comparación a otros estudios realizados como lo es el de Pozo (2017). Este, utilizó COVs estimados en base a las mediciones de tan solo una especie de COV de la ciudad de Bogotá y factores de emisión de ciudades de Estados Unidos, lo cual, por consecuencia, demostró menores

concentraciones de COVs estimados (< 60 ppb) utilizados como input del modelo, diferencia sustancial que se espera que se vea reflejado dentro de la posterior simulación del modelo FOAM.

4.2. Tasa de producción de ozono, radicales y otros productos.

Una vez obtenidas las 7 simulaciones del modelo FOAM (Tabla 5, página 40), las cuales varían en base a los inputs del modelo establecidos en la sección 3.9, se obtuvieron las series de tiempo y la mediana de la variación diurna (MVD) de las simulaciones de radicales HO_2 , RO_2 y OH , como primeros resultados a ser utilizados dentro del cálculo de la $P(O_3)$. Siguiendo a esto, se obtuvieron también las series de tiempo y MVD de otros subproductos de la cadena oxidativa atmosférica (HNO_3 , $HONO$ y PAN) ya que guardan relación con las vías de terminación del ciclo, así como influyen de manera indirecta en las concentraciones de ozono troposférico.

4.2.1. Radical hidróxilo

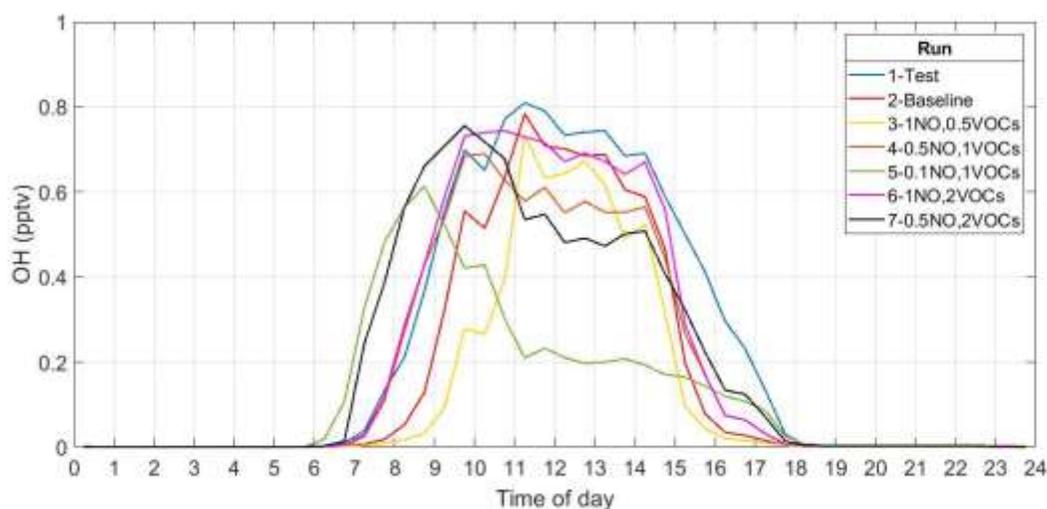


Figura 22. MVD de las concentraciones de radical hidróxilo para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).

Como se mencionó en la sección 1.2, y de acuerdo con la reacción 3, el radical $\text{OH}\cdot$ es uno de los primeros productos de la química oxidativa y el principal oxidante atmosférico. Las concentraciones obtenidas están en el rango de 0 a 1 pptv, el cual concuerda con rangos observados en otros estudios realizados en atmósferas ricas en COVs y NO_x (Lu et al. 2012). Para las corridas 1, 2 y 3; el pico de concentración de OH se encuentra cercano al medio día, entre las 11 y 12 del día (Figura 23). Esto concuerda con la fotoquímica asociada para este compuesto, ya que la primera fuente de radical $\text{OH}\cdot$ en la atmósfera es la fotólisis de ozono seguida con su reacción con vapor de agua. Esto evidencia que a la hora de mayores niveles de radiación solar (medio día) las concentraciones de $\text{OH}\cdot$ también son mayores.

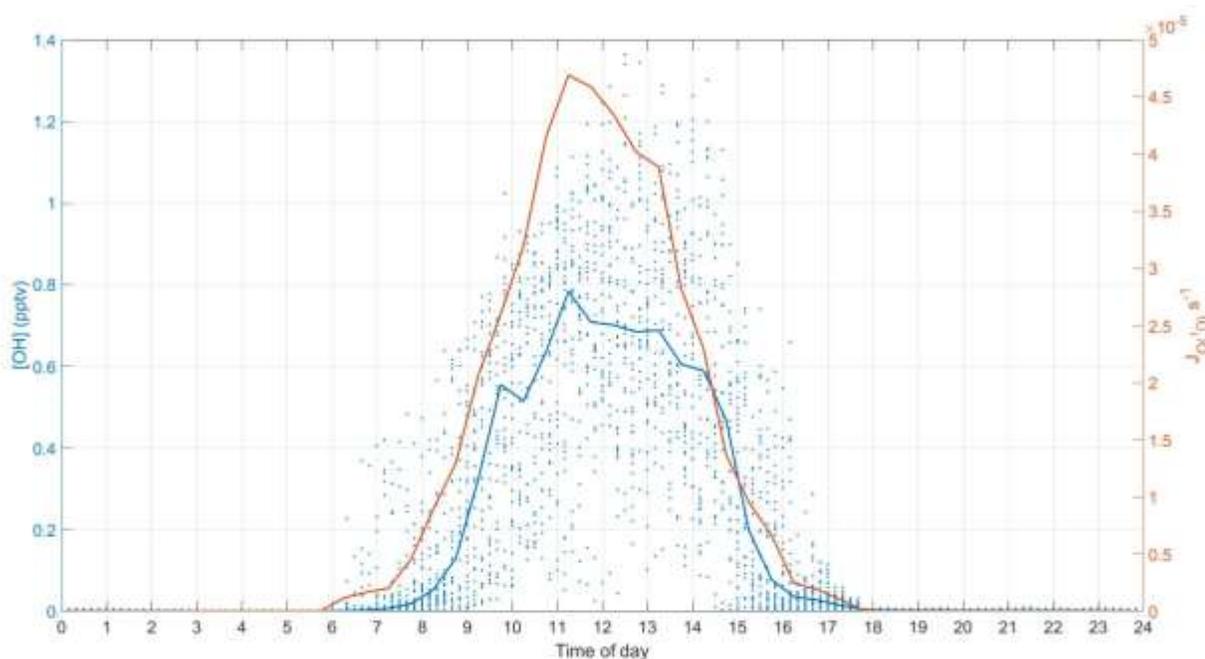


Figura 23. MVD correspondientes a las concentraciones de OH (línea y puntos celestes) de la corrida base (1NO y 1COVs) y de los datos estimados de $J_{\text{O}(^1\text{D})}$ (línea naranja) realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

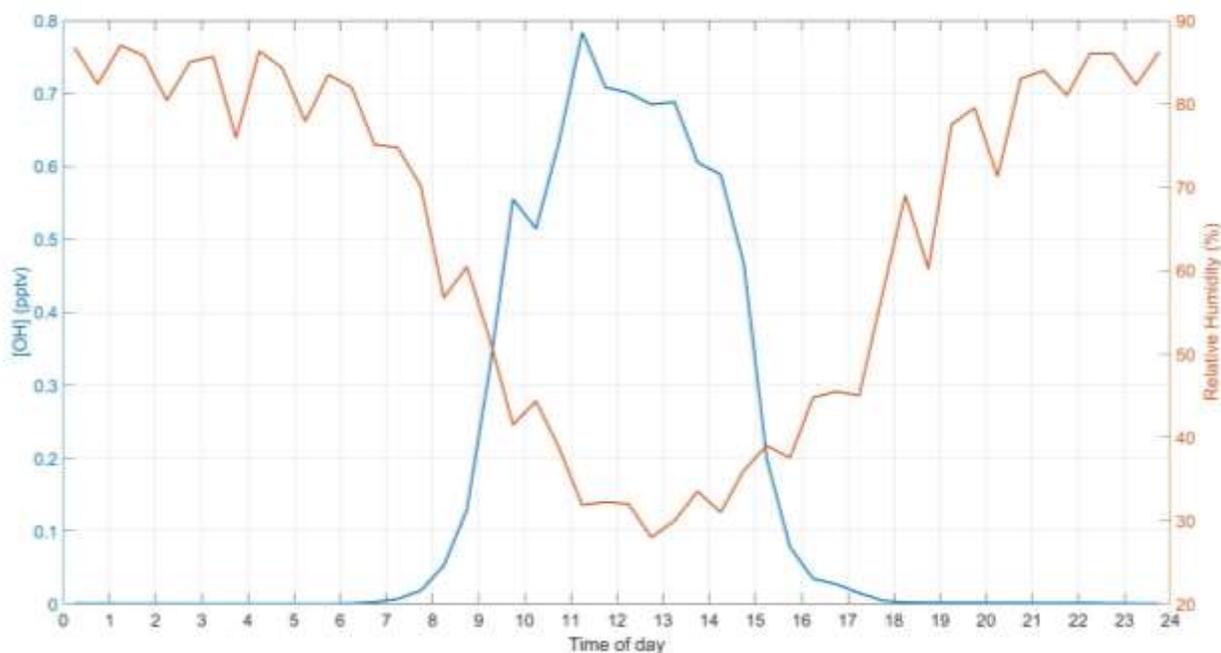


Figura 24. MVD correspondientes a las concentraciones de OH (línea celeste) de la corrida base (INO y ICOVs) y de las mediciones de humedad relativa (línea naranja) realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

La Figura 24, a su vez, corrobora la influencia de la fotólisis del ozono en las concentraciones de radicales OH·, ya que, tomando en cuenta la reacción 2, esta genera un átomo de oxígeno en estado excitado que reacciona con el vapor de agua presente para formar radicales hidróxilo. Esto se comprueba en la Figura 24 en donde se puede observar que, a medida que la humedad relativa disminuye conforme se acerca el medio día (mayor radiación solar), las concentraciones de OH· aumentan, presentando picos máximos a las mismas horas en las que los niveles de humedad relativa son mínimos.

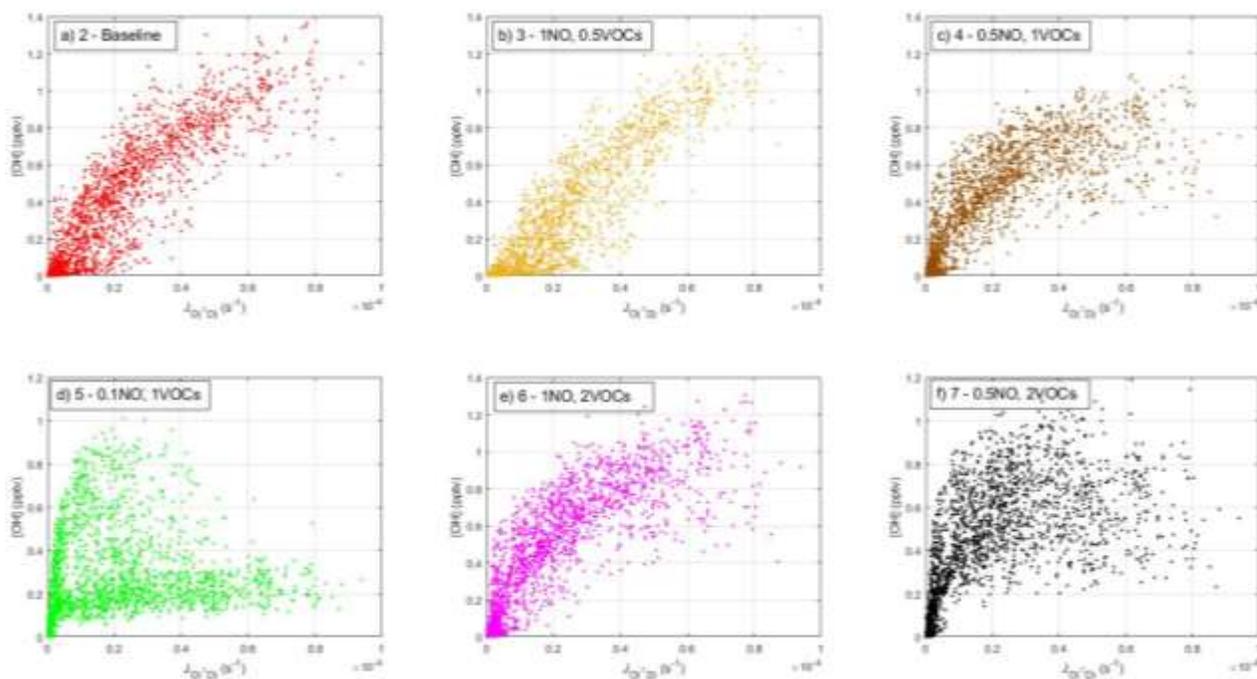


Figura 25. Relación entre las concentraciones de OH y la constante de disociación para O^1D realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2-Base (1NO,1COVs). b) Corrida 3 – 1NO y 0.5COVs. c) Corrida 4 – 0.5NO y 1COVs. d) Corrida 5 – 0.1NO y 1COVs. e) Corrida 1NO y 2 COVs. f) Corrida 0.5 NO y 2 COVs. (Referirse a tabla 5).

De igual manera, se puede evidenciar que existe una alta relación entre las concentraciones de $OH\cdot$ y las estimaciones de $J_{O(1D)}$, si se observa la figura 25 para las corridas 2,3 y 6 las cuales no presentan modificaciones en la concentración de NO. Esto, concuerda con los análisis realizados por Stone et al. (2012), en donde se reportaron correlaciones aceptables de 0.75 utilizando mediciones de ambos parámetros. La falta de una correlación mayor indica otras fuentes de $OH\cdot$ como la fotólisis de ácido nitroso (HONO), formaldehído (HCHO) y la interacción entre alquenos y ozono (Volkamer et al. 2010) que no se reflejan en la Figura 25. Si bien se ha documentado que bajas concentraciones de HONO como las simuladas en el presente estudio (0.1-0.5 ppbv) para las corridas 2, 3, 4 y 5, aportan con no más del 35% de las concentraciones de $OH\cdot$ (Kleffman, 2005), su influencia, junto con la del formaldehído podrían explicar el comportamiento del $OH\cdot$ durante las corridas 4, 5, 6 y 7, las cuales presentaron un desplazamiento en su pico máximo hacia horas de la media mañana (08:30 – 10:30), como ilustra a continuación.

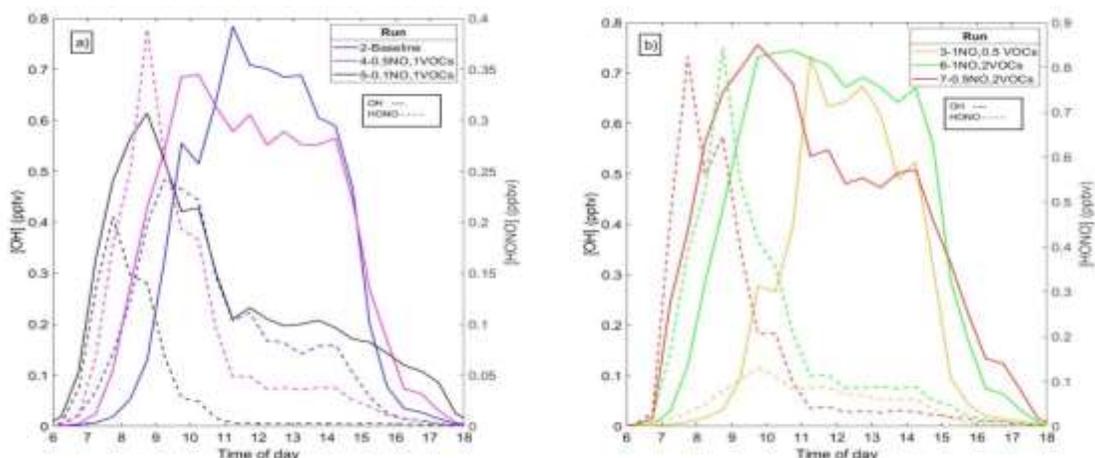


Figura 26. MVD de las concentraciones de OH (línea) y HONO (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) Corridas: 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO, 1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) Corridas: 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).

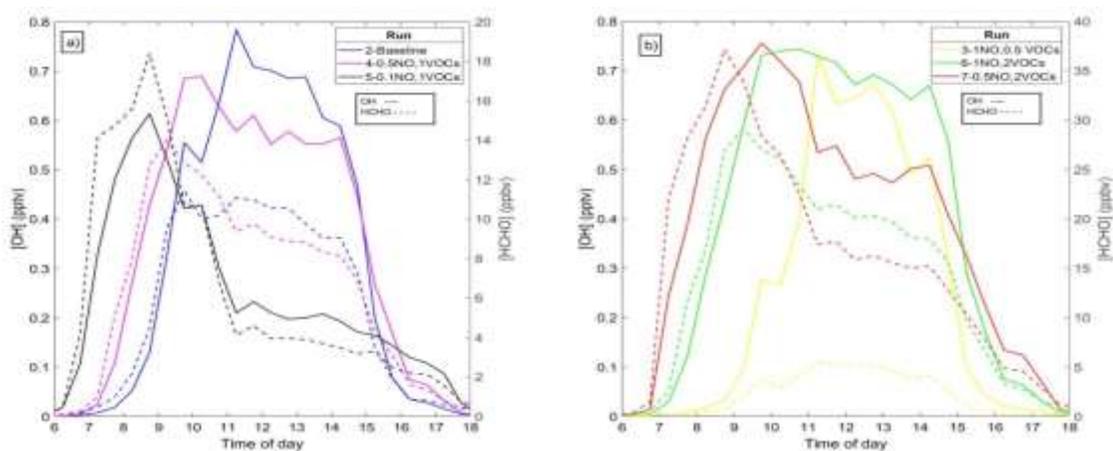


Figura 27. MVD de las concentraciones de OH (línea) y HCHO (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) Corridas: 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO, 1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) Corridas: 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).

Teniendo en consideración las Figuras 26 y 27, se puede observar que la generación de OH depende entonces de varios factores. En primer lugar, cuando se tienen las concentraciones de COVs originales o si estas son modificadas en solitario (Figuras 26 y 27 b) como en las corridas

2, 3 y 6; las concentraciones de OH· no muestran una alta dependencia frente a las concentraciones simuladas de HONO y HCHO. Esto demuestra que la producción de OH· está dominada por la fotólisis de ozono durante las horas de mayor radiación solar (medio día). Sin embargo, se evidencia que, durante las mismas corridas, a media mañana, las concentraciones de OH· si son (aunque en menor proporción) influenciadas por la fotólisis de HONO y HCHO como se pueden observar en los primeros picos del perfil de OH· los cuales concuerdan con los primeros picos de HONO y HCHO, respectivamente. Por otro lado, el radical OH demuestra un cambio de comportamiento cuando las concentraciones de NO son modificadas (Figuras 26 y 27 a) y b)), como en las corridas 4, 5 y 7. En primer lugar se observan que los picos máximos en las concentraciones de OH son desplazados hacia horas de la media mañana (08:30 corrida 4, 10:00 corrida 5 y 09:30 corrida 7). Por lo tanto, cuando las concentraciones de NO disminuyen, las concentraciones de OH· aumentan con los compuestos HONO y HCHO. Esto se demuestra mediante el análisis de los perfiles diurnos entre ambos compuestos y el OH. Si se observa la figura 26, se puede observar que durante las corridas 4, 5 y 7, las cuales tienen concentraciones reducidas de NO, los picos de OH· desplazados guardan relación con los picos de HONO, una hora antes. Esto concuerda con estudios realizados durante el experimento BERLIOZ (Beriner Ozone Experiment) en donde se encontró que la fotólisis de HONO es una importante fuente de radicales OH· durante las horas de la mañana (Platt et al. 2002). Así mismo esto concuerda con los resultados reportados durante la campaña PUMA (Pollution of the Urban Midlands Atmosphere) en el Reino Unido, en donde se vio que altas concentraciones de HONO como las observadas en las corridas 6 y 7 (0.8-0.9 ppbv) dominan la formación de OH· hasta en un 56% (Harrison et al. 2006). De esta manera se explica también el desplazamiento de los picos ya que, si las concentraciones de HONO dominan la formación de OH·, y los picos de HONO son a horas tempranas de la mañana, los picos máximos de OH· también se ubicarán cerca de las horas donde los niveles de HONO son mayores, y por ende su fotólisis. De igual manera, se espera que la fotólisis de HCHO aporte con la formación de OH·, pero en menor proporción si se analizan las simulaciones realizadas. Mediante la observación de los perfiles diurnos de todas las corridas, se observan estructuras bastante similares entre los perfiles de OH· y HCHO, incluso presentando picos a las mismas horas. Esto demuestra que, durante las horas entre media mañana y medio día, en donde la producción de OH· se da por HONO y $J_{O(^1D)}$, respectivamente, el

formaldehído aportaría en pequeñas cantidades hacia las concentraciones de $\text{OH}\cdot$, motivo por el cual presenta la misma estructura dentro de los perfiles, mostrando una relación directa entre ambos compuestos. Finalmente, se debe enfatizar que la relación entre las concentraciones de $\text{OH}\cdot$ y la fotólisis de HONO y HCHO descrita es tan solo una aproximación ya que estas relaciones han sido analizadas, en su totalidad, en base a las concentraciones simuladas por el modelo FOAM. Con el fin de poder corroborar o descartarlas, se deberían incluir medidas reales de estos compuestos dentro del modelo.

4.2.2. Radicales HO_2 y RO_2

Las concentraciones de radicales $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{RO}_2\cdot$ son de gran relevancia por su interacción con las moléculas de NO, generando dióxido de nitrógeno y, por último, influenciando directamente a la producción de ozono. De esta manera, se estudiaron las concentraciones de ambos compuestos (Figuras 28 y 29) con el fin de relacionarlas con la tasa de producción de ozono, tomando en cuenta las relaciones entre ambos parámetros.

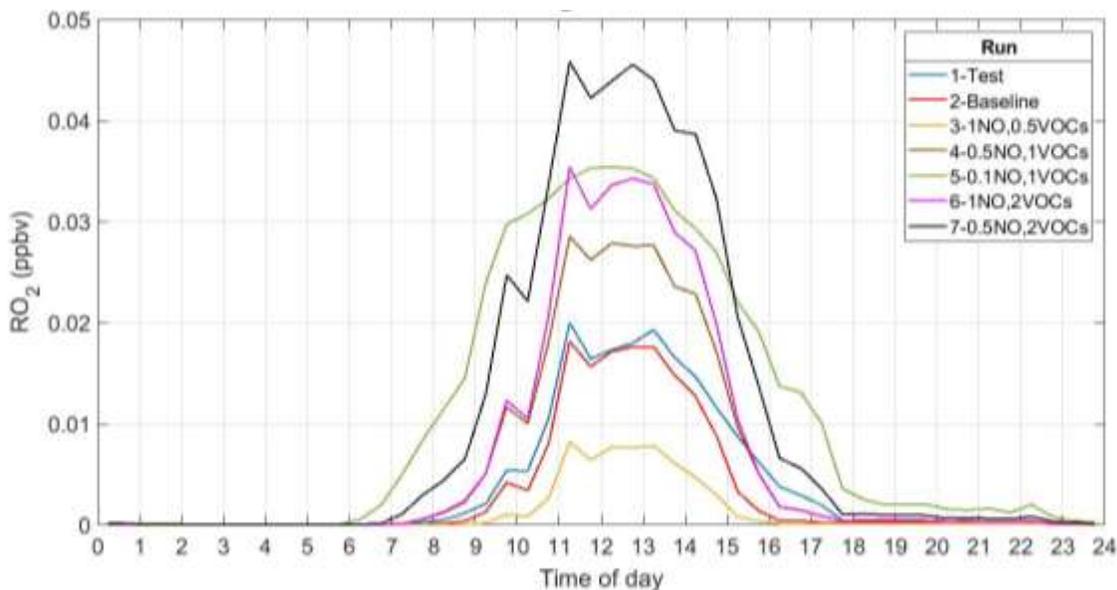


Figura 28. MVD de las concentraciones de radical RO_2 para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO,

1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).

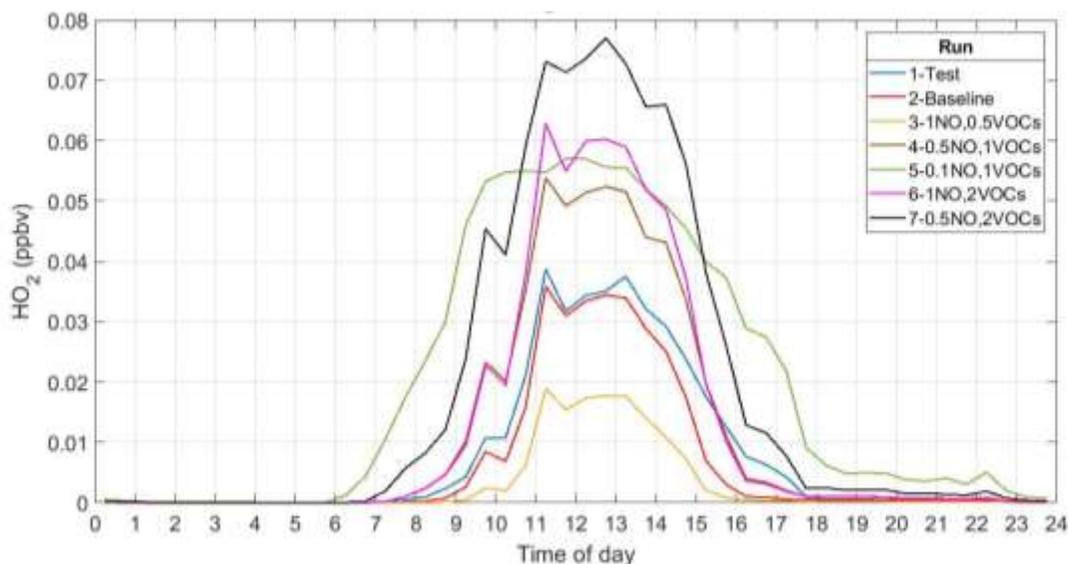


Figura 29. MVD de las concentraciones de radical HO_2 para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).

Considerando las figuras expuestas, se puede evidenciar la similitud en los patrones de ambos radicales simulados. Es así como se puede observar que los perfiles presentan picos a las mismas horas (11:30 – 12:30), así como se puede observar que ambos radicales están directamente relacionados puesto que la abundancia de ambos es similar según la simulación que se observe. Asimismo, tomando en cuenta los valores de las concentraciones, se demuestra que estas no exceden los 35 y 60 pptv para $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$ respectivamente, concentraciones que concuerdan con estudios en otras ciudades de alta contaminación por COVs no metánicos, NO_x y CO como Houston, New York y Ciudad de México en donde se han reportado concentraciones de radicales que varían entre los 10 y 80 pptv (Mao et al. 2010). Esto demuestra un comportamiento contrario al observado para el radical hidróxilo, el cual cambiaba notablemente en base a sus principales fuentes. No obstante, para radicales $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$, esto no sucede. Se puede apreciar en las Figuras 28 y 29 que los patrones son estables y uniformes, denotando que, en las simulaciones con bajo NO, la concentración de radicales $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$ es mayor que en el resto de

simulaciones por un factor entre 1.5 y 2 para ambos compuestos, lo cual concuerda con las reacciones químicas que se están dando sobre el área de estudio.

Asimismo, se analizaron las fuentes de estos radicales con el fin de observar su comportamiento frente a las distintas corridas realizadas. Como se ha reportado en estudio previos, la formación de radicales $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$ está dominada principalmente por la fotólisis de formaldehído, así como la oxidación de COVs. Es así como se ha observado, en previas investigaciones, que el formaldehído aporta típicamente entre el 50 y 60% de la producción total de $HO_2\cdot$ durante el día, mientras que el residual lo aporta la oxidación de COVs secundarios, como se encontró en un estudio realizado en la Ciudad de México (Volkamer et al. 2010). Basándose en esta premisa, se logró evidenciar que el formaldehído es una importante fuente de radicales ya que, si se observa la Figura 30, durante las corridas con mayores concentraciones de formaldehído, las concentraciones de ambos radicales (suma) también es mayor.

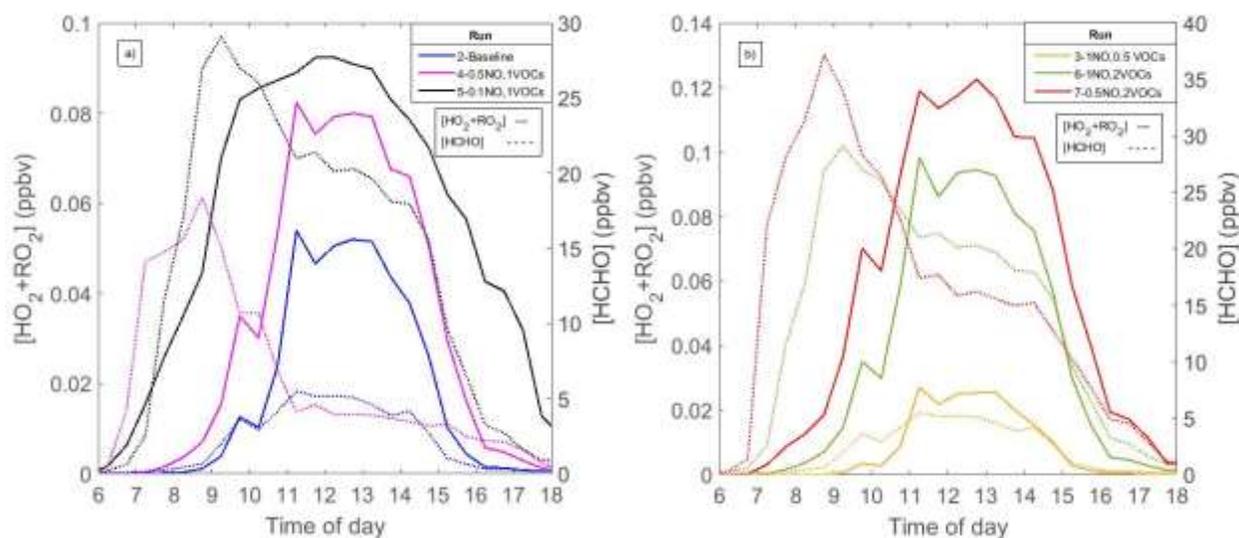
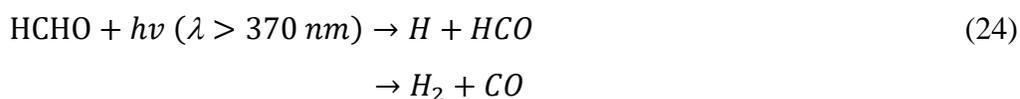


Figura 30. MVD de la suma de las concentraciones de RO_2 y HO_2 (línea) y $HCHO$ (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO, 1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).

De igual manera se puede observar la dependencia de ambos parámetros (HCHO y radicales) frente a las concentraciones de COVs o la razón de mezcla COV/NO. Como se puede observar en las 6 corridas, cuando la razón de mezcla COV/NO es mayor, se presentan mayores concentraciones de formaldehído, así como de radicales. En primer lugar, si se analizan los picos se puede observar la influencia del HCHO, ya que los radicales se basan en su fotólisis. Así, el formaldehído se fotoliza para formar hidrógeno e HCO lo cuales reaccionan con el oxígeno presente para formar radicales $HO_2\cdot$ que, a su vez, reaccionan con el monóxido de nitrógeno para formar $OH\cdot$ y dióxido de nitrógeno.



De esta manera, si se observan las reacciones (24), (25), (26) y (27), se puede explicar la diferencia de tiempo entre los picos de radicales $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$ y de HCHO, donde se presentan picos más tempranos para el formaldehído ya que este no formará radicales hasta que se foto disocie y reaccione con los demás compuestos. De igual forma se puede observar, analizando la reacción 27, que las concentraciones de radicales serán mayores cuando las concentraciones de NO sean menores (corrida 4,5 y 7) ya que no habrá tanto NO disponible para reaccionar con el radical $HO_2\cdot$ producido durante las reacciones 25 y 26. Del mismo modo, observando las figuras 28, 29 y 30, se observa el papel de los COVs dentro de la formación de radicales $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$. Como se puede observar, en las corridas con mayor cantidad de COVs, las concentraciones de RO_2 y $HO_2\cdot$ son mayores y cuando se reduce la concentración de COVs (corrida 3), las concentraciones de $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$ disminuyen linealmente en un factor de 2, demostrando que la oxidación de COVs según las reacciones 6 y 8, es también principal fuente de $RO_2\cdot$ y $HO_2\cdot$ en la atmósfera del sitio de estudio.

4.3. Tasa de producción de ozono

Se analizaron las tasas de producción de ozono calculadas, las cuales presentaron valores máximos de la MVD (Figura 31) en donde la simulación 3 presentó los valores más bajos (3 ppb h^{-1}), las simulaciones 1 y 2 presentaron valores medios de 6 ppb h^{-1} y las simulaciones 4, 5, 6 y 7 presentaron valores incrementados de 9 a 15 ppb h^{-1} . Estos resultados son menores en comparación a la $P(O_3)$ medida en ciudades como Ciudad de México, Houston o Nashville, en donde se han reportado altas tasas de producción de ozono de 40 ppb h^{-1} en Houston (Cazorla et al. 2012), 65 ppb h^{-1} en Ciudad de México (Lei et al. 2007), 38 ppb h^{-1} en Nashville (Thornton et al. 2002). Como se puede apreciar en la Figura 31, las tasas de producción calculadas no sobrepasaron los 8 ppb h^{-1} en las simulaciones que mantenían las concentraciones de precursores originales (corrida 1 – prueba, corrida 2 - base). De igual manera en estas simulaciones se observaron picos similares en la $P(O_3)$ a la misma hora del día (11:30). Este resultado está dentro de lo esperado puesto que, como se mencionó en la sección 2.1, en el área de estudio las concentraciones diarias de ozono no superan los 35 ppb (a excepción de eventos específicos), por lo que estas concentraciones se espera que estén relacionadas con tasas de producción de ozono bajas, similares a las calculadas en las 3 primeras simulaciones ($2\text{-}10 \text{ ppb h}^{-1}$). De igual manera los picos están dentro del período de tiempo con mayores niveles de radiación solar. Sin embargo, se pueden observar también las simulaciones en las cuales se modificaron las concentraciones de los precursores de ozono (3, 4, 5, 6 y 7) en donde se pueden apreciar cambios relativamente sustanciales que se analizan a continuación.

En primer lugar, se observó la dependencia de la tasa de producción de ozono frente a una reducción del 50 % de compuestos orgánicos volátiles, la cual disminuyó casi linealmente en un factor de 2. Por otro lado, se tiene la reducción en el NO, del 50% y 90% respectivamente. Estas modificaciones, a su vez, incrementaron considerablemente la $P(O_3)$ a la vez que desplazaron el pico máximo hacia horas tempranas en la mañana (08:30 - 09:30) como se puede observar en la Figura 31. De igual forma, las dos últimas simulaciones (100% incremento de COVs y 50% decremento de NO con 100% incremento de COVs) presentaron los mayores incrementos de $P(O_3)$ en la mañana, al igual que las corridas con NO reducido.

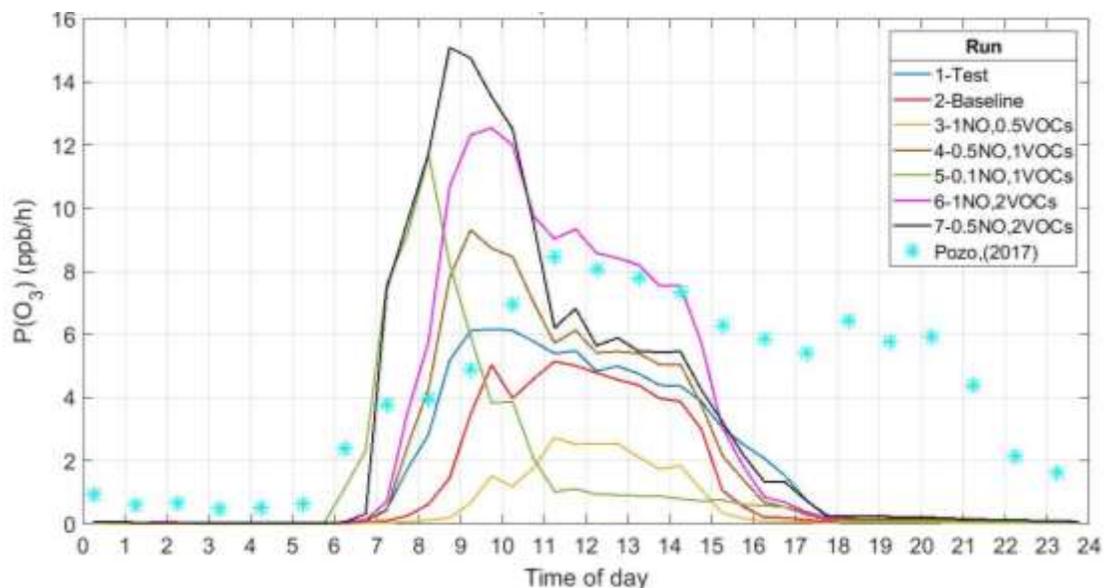


Figura 31. MVD de las concentraciones de $P(O_3)$ para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra, Corrida realizada por Pozo (2017) en asterisco turquesa (Referirse a tabla 5).

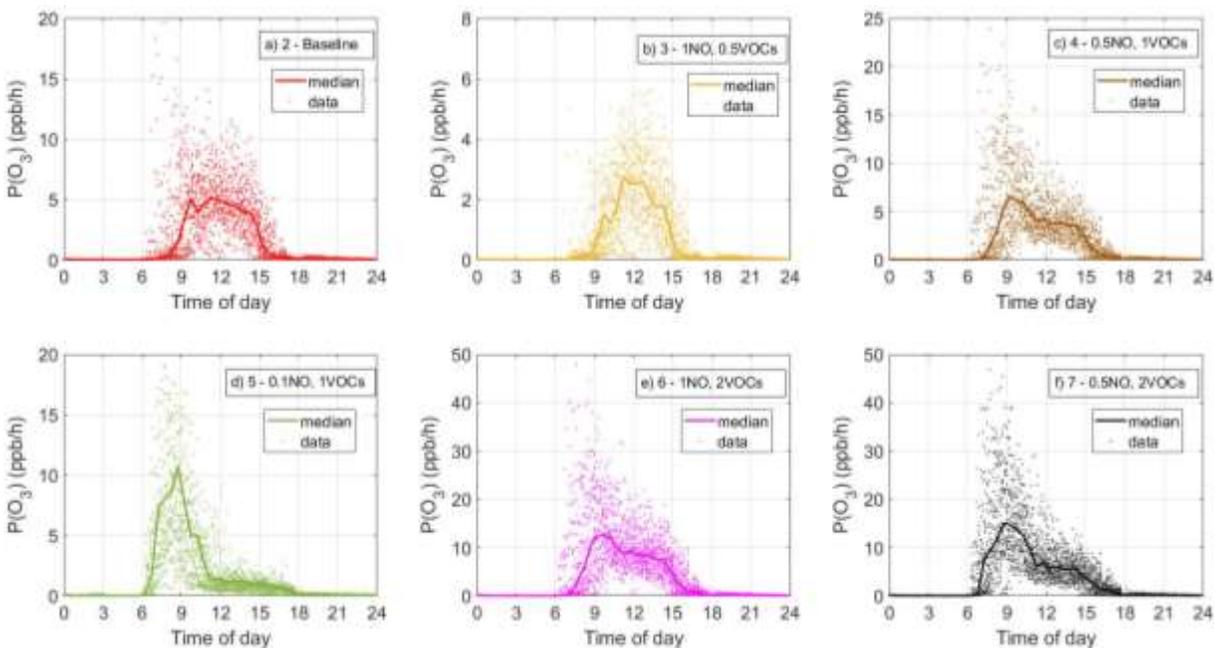


Figura 32. MVD de las concentraciones de $P(O_3)$ para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).

Uno de los indicadores de mayor certeza para analizar los mecanismos de generación de ozono y la atmósfera (saturada o limitada por NO_x) bajo la que estos se encuentran, es observando a los radicales y la reactividad COV/NO_x por su alta dependencia con sistemas saturados por NO_x (limitados por COVs) (Lei et al. 2008). De esta manera, se pudieron observar las corridas realizadas, en donde se da un primer indicio del régimen bajo el cual la producción de ozono se encuentra. Como se demostró en la Figura 31, la tasa de producción de ozono presenta cambios sustanciales en base a la modificación de NO, como se esperaba. Este es el comportamiento típico de una atmósfera bajo un régimen saturado por NO_x ya que significa que la mayoría de las reacciones de terminación de la cadena oxidativa son de tipo Radical- NO_x en vez de ser Radical-Radical. Comportamientos similares han sido claramente evidenciados en otras atmósferas saturadas por NO como es el caso de la Ciudad de México (Sillman y West, 2009). De la misma forma, este fenómeno puede ser evidenciado en la Figura 33 en donde se ilustró la correlación de la tasa de producción de ozono frente a la variación de la concentración de NO.

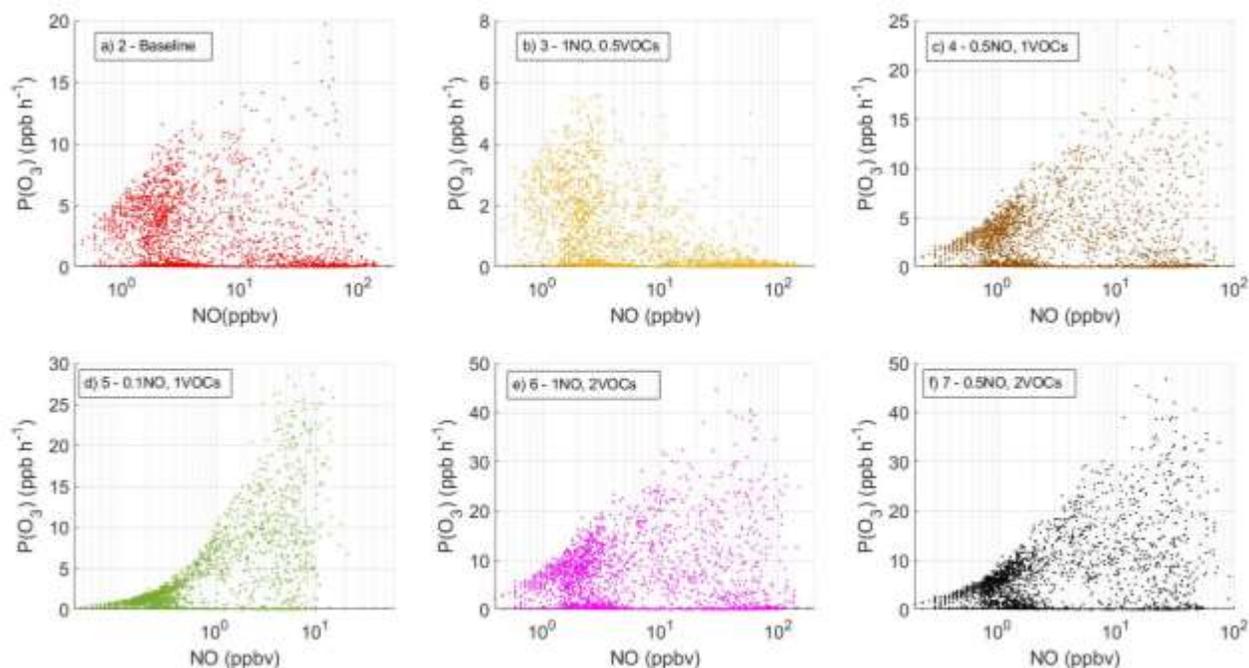


Figura 33. Concentraciones de $P(O_3)$ vs NO en horas de luz solar (6am-6pm) para 6 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en puntos rojos, b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en puntos amarillos, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en puntos cafés, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en puntos verdes, e) Corrida 6 –

1NO, 2COVs en puntos violetas, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en puntos negros. (Referirse a tabla 5).

En la Figura 33 se puede apreciar el régimen saturado de NO_x que domina la producción de ozono en el área de Cumbayá, Ecuador. Esto basado en el comportamiento de la $P(O_3)$ frente a distintas concentraciones de sus precursores. Como se puede observar en la simulación número (2)-base y (3)-1NO,0.5COVs, cuando las concentraciones de NO se encuentran entre 1 y 10 ppbv, la producción de ozono incrementa paulatinamente de manera cuantificable. No obstante, a medida que las concentraciones de NO incrementan, se puede ver un cambio en el comportamiento de la $P(O_3)$ principalmente cuando los niveles de NO_x superan los 20 ppbv. Es así como, si bien existen eventos de altas tasas de producción de ozono durante días con altos niveles de NO, estos son mínimos, y se puede observar que a concentraciones altas de NO predominan las tasas de producción de ozono bajas. De la misma manera, el régimen de producción de ozono se corrobora en base a las observaciones del resto de simulaciones. Si se analizan las simulaciones en donde se reducen los niveles de NO (4, 5 y 7) se observa un constante incremento en la tasa de producción de ozono conforme las concentraciones de NO aumentan. Es decir, ya que las concentraciones de NO_x son sustancialmente menores que en la simulación base, se observa que la $P(O_3)$ incrementa drásticamente y la correlación decreciente no es tan marcada, lo cual es de esperarse ya que a menores concentraciones de NO_x se esperaría que el régimen que domine la formación de ozono cambie o por lo menos fluctúe entre NO_x -saturado y COV-saturado.

Otra evidencia que respalda la hipótesis planteada recae en el cociente entre ácido nítrico y H_2O_2 el cual ha podido ser constatado en varios estudios como el realizado en la Ciudad de México por Sillman y West (2009). Esta premisa radica en la naturaleza de la formación de ozono y su dependencia hacia la disponibilidad de radicales. De esta manera, el régimen que domina en una atmósfera depende directamente de la reactividad de los precursores (COVs y NO_x) con los radicales disponibles. Es así como, cuando se está en una atmósfera saturada por NO_x (VOC-sensible), se dará una mayor formación de ácido nítrico en vez de peróxidos, inhibiendo así la formación de ozono por falta de radicales con los cuales reaccionar. Esto, derivará en un alto cociente entre el HNO_3/H_2O_2 , comprobando la naturaleza de los mecanismos químicos

oxidativos. Con el fin de comprobar esta suposición, se graficaron ambas variables (ácido nítrico y H_2O_2) y se observó la diferencia entre las concentraciones de ambos compuestos, indicando que en la atmósfera de Cumbayá predomina la formación de ácido nítrico frente a los peróxidos, como se mencionó previamente.

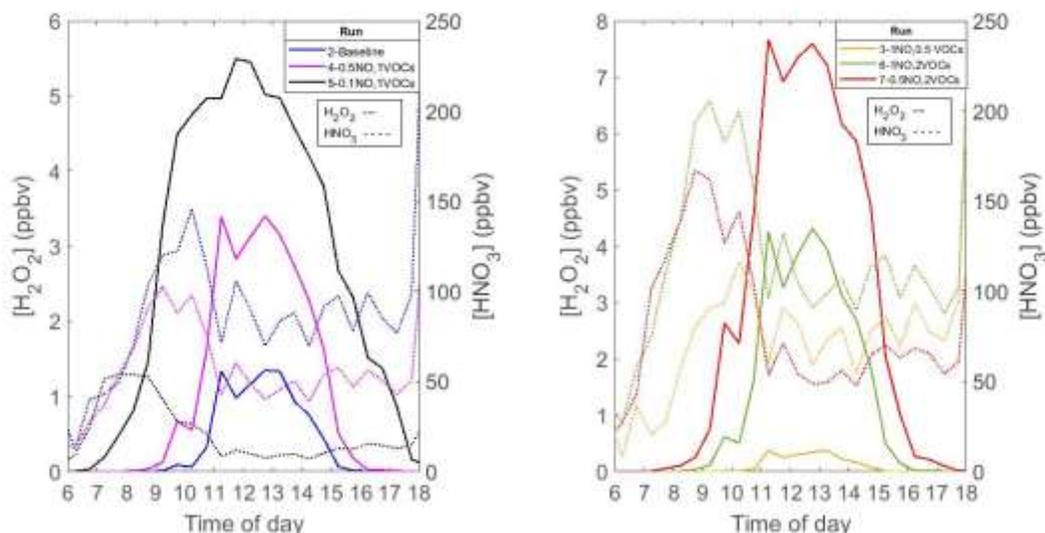


Figura 34. MVD de las concentraciones de HO_2 (línea) y HNO_3 (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).

La Figura 34, indica que las concentraciones de peróxido de hidrógeno son significativas cuando existen bajas concentraciones de NO . Esto explicaría que a bajas concentraciones de NO_x , existe una parte cuantificable de la cadena oxidativa que se está terminando mediante la reacción $HO_2- HO_2$ sin embargo, la gran parte de esta no está siguiendo este camino dando paso a la formación de otros productos. De igual manera se observa que en las simulaciones con menor NO , la concentración de peróxido aumenta. Esto corrobora una vez más el hecho de que, a falta de la alta presencia de NO_x para reaccionar con los radicales producidos durante la oxidación atmosférica, la cadena se está terminando, en una mayor proporción, a través de camino ya mencionado: radical-radical. Asimismo, se puede observar en este caso el comportamiento del ácido nítrico frente a la variación en las concentraciones de NO . Es evidente que, aun cuando se disminuyen las concentraciones de NO , las concentraciones de ácido nítrico son extremadamente

elevadas en comparación a aquellas analizadas para el peróxido. Este fenómeno demuestra que el camino que está tomando la cadena oxidativa, es mediante la producción de ácido nítrico por las reacciones de hidróxilo y NO_2 y NO con HO_2 . Es así como se esperaría, en base a las observaciones, que el cociente entre la concentración de peróxido y la de ácido nítrico sea alto, corroborando así la hipótesis sobre el régimen dominante de la tasa de producción de ozono en el área de estudio.

4.4. Variación en los picos de la $P(O_3)$

Como se ilustró en la sección 4.3, la tasa de producción de ozono presentó variaciones debidas a ajustes en los inputs y a las modificaciones realizadas. De esta manera se pudo observar, aparte de los niveles de producción, cambios en la hora pico de $P(O_3)$ para las simulaciones realizadas. Como se indica en la Figura 35, para la corrida 1, 2 y 3, la tasa de producción presentó los picos entre las 11 y 12 del día, al igual que los resultados obtenidos por Pozo (2017). Asimismo, los picos observados durante estas corridas concuerdan con las concentraciones de ozono medidas ya que estas presentan sus concentraciones máximas entre 1 y 2 horas después del pico de producción de ozono. No obstante, a medida que se ajustaron los niveles de NO en las siguientes simulaciones, se pudo evidenciar un desplazamiento en los picos de la $P(O_3)$ hacia horas más tempranas de la mañana.

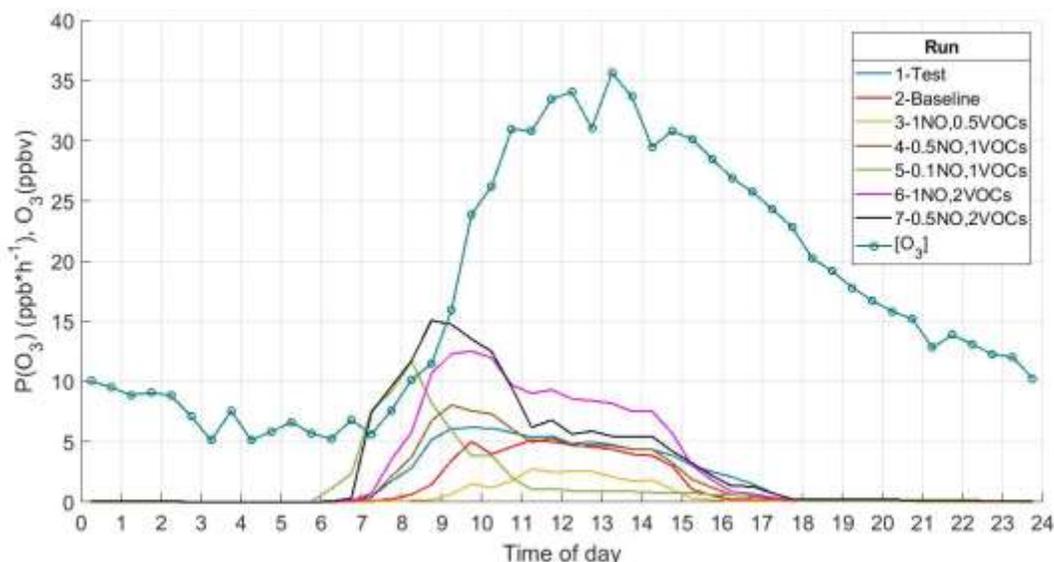


Figura 35. MVD de las concentraciones de $P(O_3)$ para las 7 simulaciones realizadas y las mediciones de ozono para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra, mediciones de ozono en línea con círculos jade (Referirse a tabla 5).

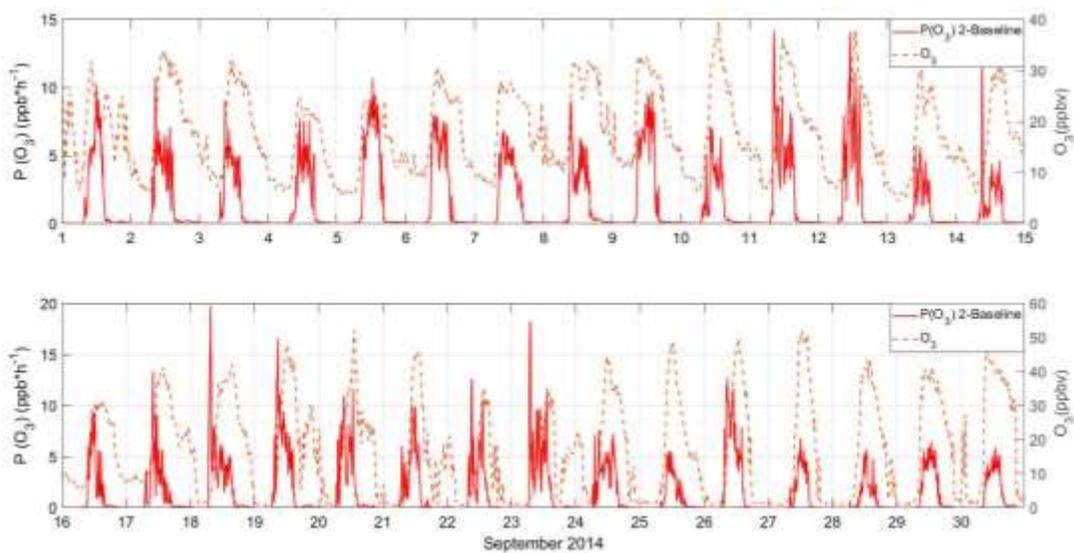


Figura 36. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 2-Base del mes de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

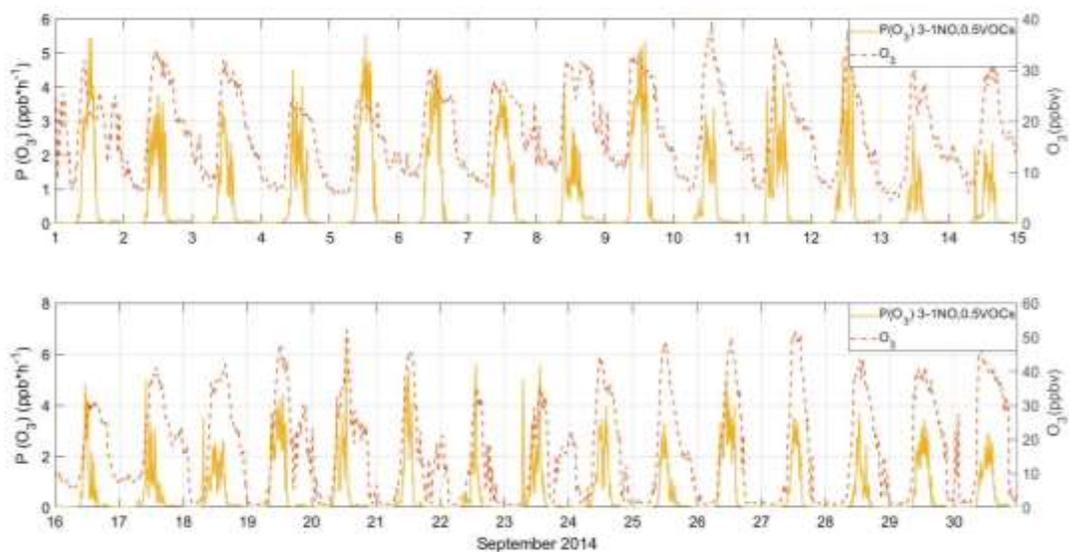


Figura 37. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 3-1NO,0.5COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

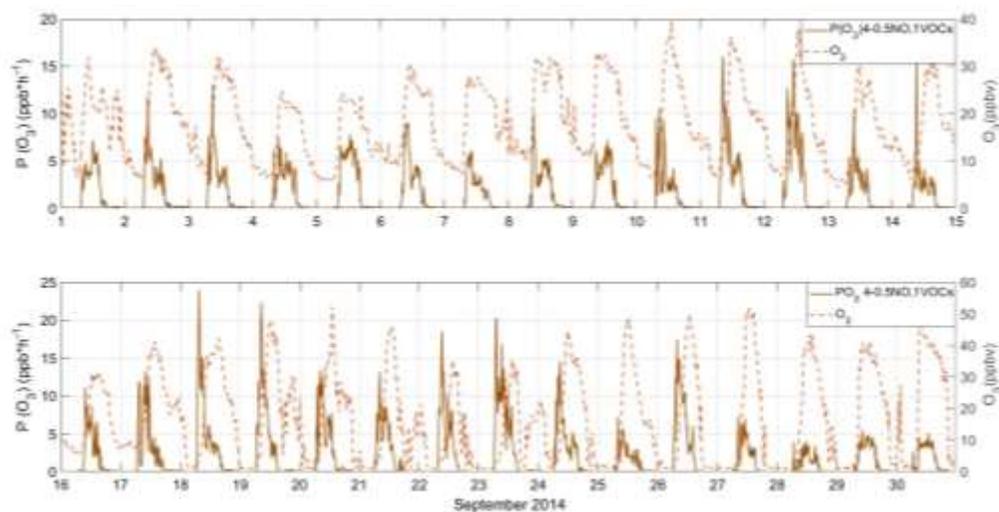


Figura 38. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 4-0.5NO,1COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

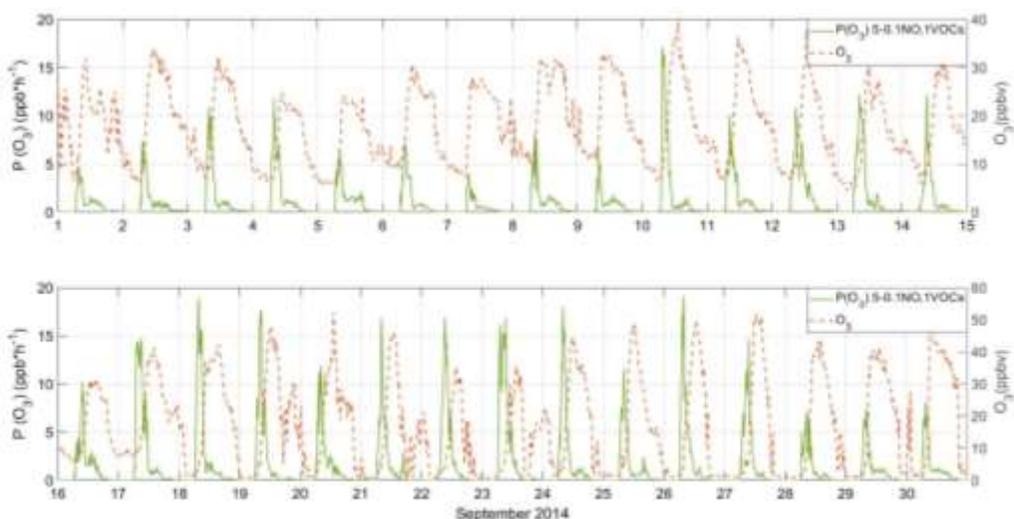


Figura 39. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 5-0.1NO,1COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

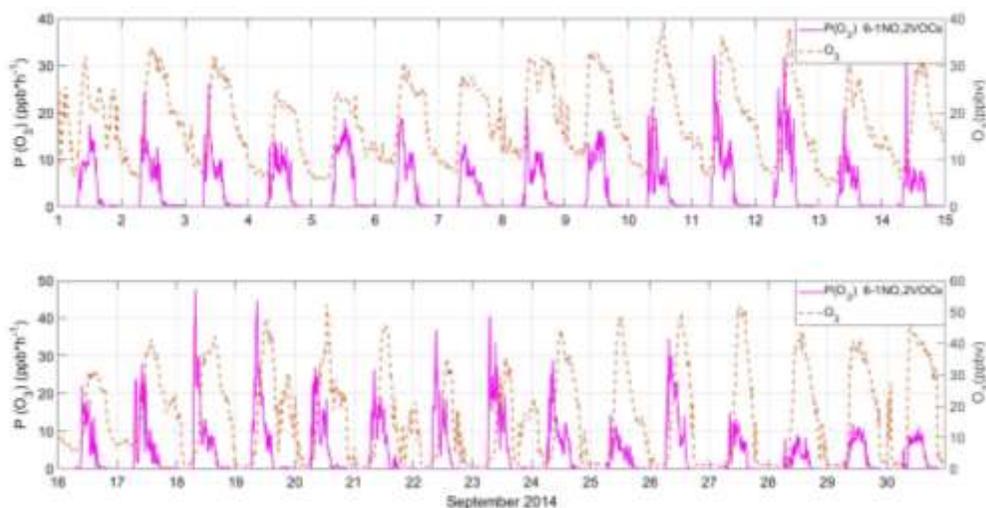


Figura 40. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 6-1NO,2COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

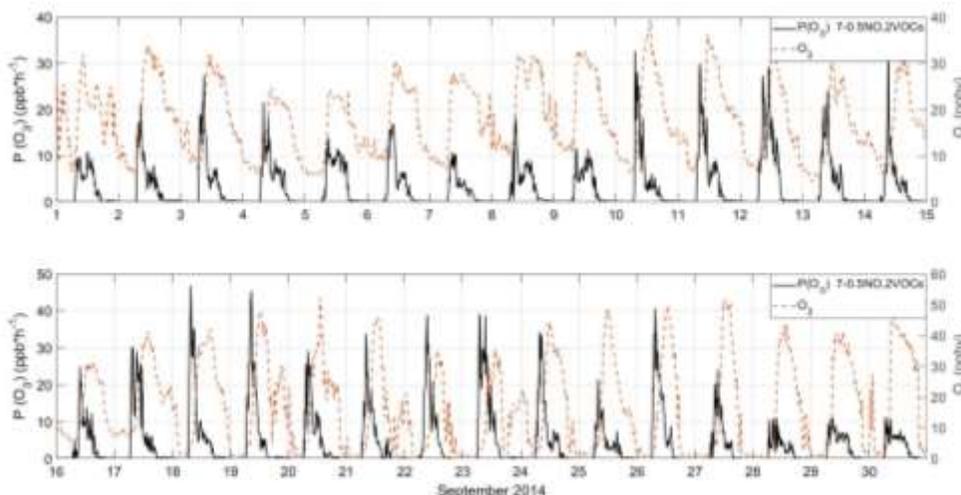


Figura 41. Serie de tiempo mensual de la concentración medida de ozono y la tasa de producción de ozono calculada para la corrida 7-0.5NO,2COVs de septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador.

El desplazamiento de la $P(O_3)$ en las cuatro últimas simulaciones (4 – 0.5NO, 1VOCs, 5 – 0.1NO, 1COVs, 6 – 1NO, 2COVs, 7 – 0.5NO, 2COVs) no es inverosímil y ha sido constatado en otros estudios en ciudades contaminadas bajo un régimen saturado por NO_x . Es así como, Lei et al. (2007), al reducir las concentraciones de NO_x en un 50%, encontraron un desplazamiento en el pico y en el boom (donde la producción aumenta drásticamente) de la tasa de producción de ozono hacia horas más tempranas de la mañana en la atmósfera de la ciudad de México (saturada por NO_x). Este fenómeno se atribuyó a distintas causas entre las que destacaba la falta de radicales dentro de las simulaciones del modelo utilizado, lo cual iba a la par de condiciones con altos niveles de NO_x . En base a esto, se podría explicar el comportamiento observado en la atmósfera de Cumbayá para las simulaciones con menor concentración de NO.

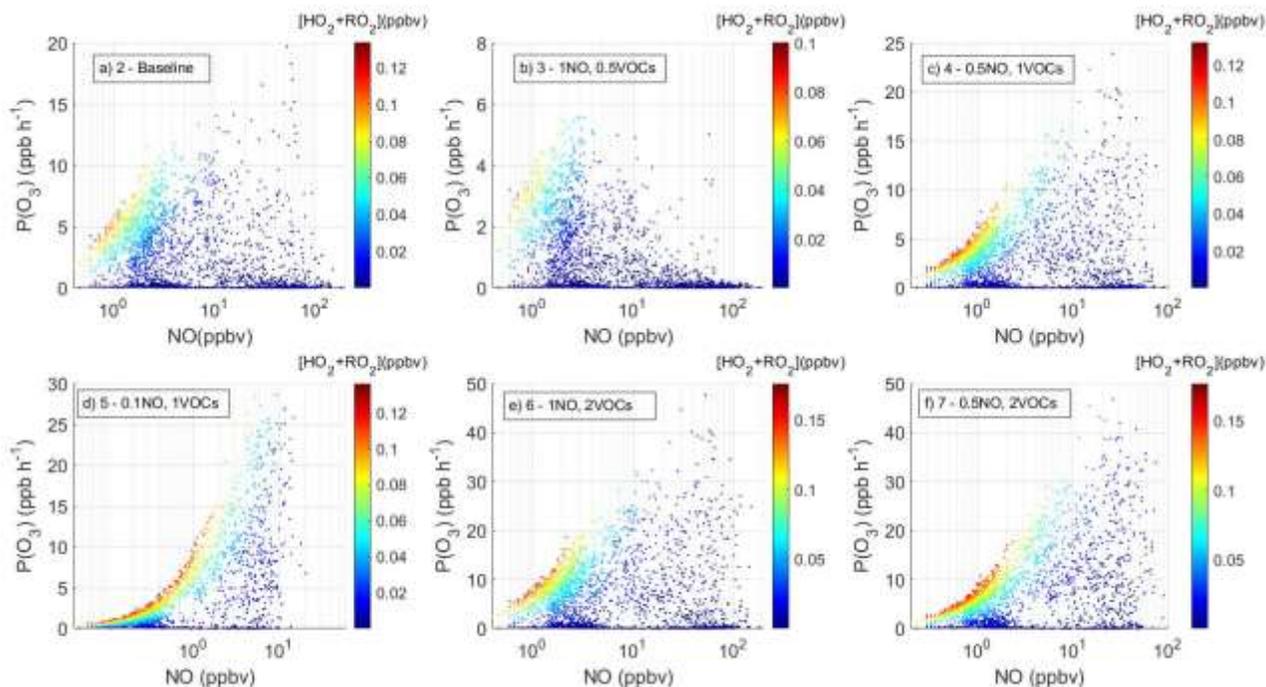


Figura 42. Concentraciones de $P(O_3)$ vs NO en horas de luz solar (6am-6pm) en función de las concentraciones de radicales para 6 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs), b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs. (Referirse a tabla 5).

Asimismo, con el fin de observar la dependencia de la tasa de producción de ozono en espacio de NO, se analizó la tasa de producción de radicales (P_{HO_x}) en base a la expresión descrita por Thornton et al. (2001) indicada a continuación:

$$P_{HO_x} = L_{HO_x} = 2k_{HO_2+HO_2}[HO_2]^2 + k_{NO_2+OH}[OH][NO_2] \quad (ppb \ h^{-1}) \quad (28)$$

Se puede observar, entonces, que la ecuación (28) indica que la producción de radicales es igual a su pérdida por formación hacia otros subproductos de la cadena oxidativa que involucran la formación de peróxidos o ácido nítrico como se expuso en la sección 1.2 en las reacciones (11) y (13). Así, se graficó entonces la tasa de producción de ozono en función de la tasa de producción de radicales, como se puede evidenciar en la Figura 43.

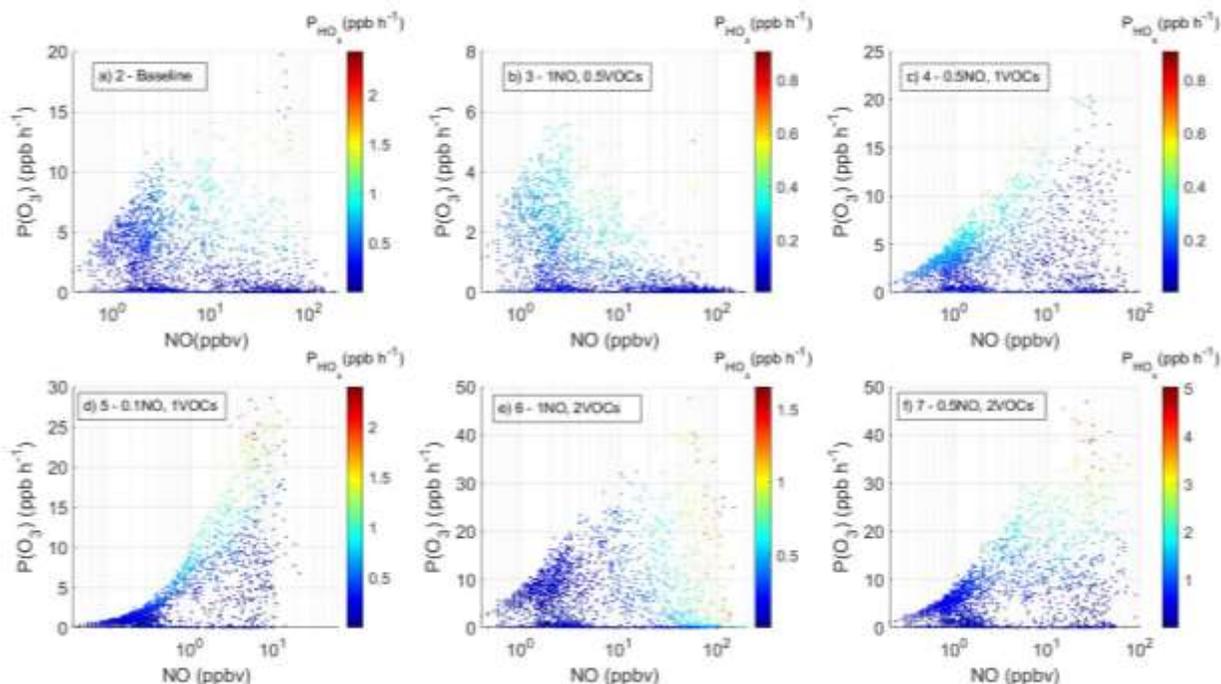


Figura 43. Concentraciones de $P(O_3)$ vs NO en horas de luz solar (6am-6pm) en función de las concentraciones de la tasa de producción de radicales $P(HO_x)$ para 6 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs), b) Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs, c) Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs, d) Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs, e) Corrida 6 – 1NO, 2COVs, f) Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs. (Referirse a tabla 5).

Como se puede observar en las Figuras 42 y 43, la tasa de producción de ozono en función de los niveles de NO_x , presenta una clara dependencia de la $P(O_3)$ con la concentración de radicales HO_2 y RO_2 . En base a esta premisa se puede evidenciar que menores concentraciones de NO_x están asociadas a mayores tasas de producción y concentraciones de radicales, así como también de la producción de ozono. Esto claramente indica la dependencia mencionada, manifestación ampliamente constatada en atmósferas similares (Lei et al. 2007). De igual forma, se observa en las Figuras 42 y 43 b), e) y f), que la disminución en la concentración de COVs indica un decrecimiento en la concentración de radicales, mientras que, cuando se aumenta la concentración de COVs, la producción de radicales también lo hace. Esto evidencia la relación de la producción de radicales en base a la oxidación de los COVs y la ausencia de esta cuando los niveles de COVs son muy bajos o las concentraciones de NO_x muy altas. No obstante, este fenómeno podría también presentar subestimaciones ya que, como lo constató Carter (2005), los modelos de oxidación fotoquímica tienden a subestimar la oxidación de COVs, derivando en una

subestimación de la producción de radicales y por último la producción de ozono. Esto comprueba, una vez más, el camino que toma la cadena oxidativa dentro de la atmósfera de Cumbayá. En este caso, altas concentraciones de NO_x están saturando los radicales disponibles y formando subproductos en vez de que se esté formando una mayor cantidad de ozono.

4.5. Incertidumbre asociada a la tasa de producción de ozono

Dentro de la utilización de modelos atmosféricos o computacionales, siempre se deben considerar los errores en las mediciones y los mecanismos de simulación. Con el fin de evaluar la precisión de los resultados obtenidos por el modelo, respecto del cálculo de la tasa de producción de ozono, se aplicó la teoría de propagación del error (Beers, 1953) relacionando el cuadrado de las incertidumbres individuales asociadas a las variables que producen el resultado final. La expresión matemática utilizada se describe a continuación en donde s representa el error de los cálculos, e los errores asociados a cada parámetro considerado y k el número de errores individuales tomados en cuenta.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^k e^2}{k}} \quad (29)$$

En base a la ecuación 29, se tomaron entonces los valores independientes de las incertidumbres asociadas a los parámetros del modelo. En primer lugar, se tomó la incertidumbre de las mediciones de COVs realizadas por Palomera et al. (2016) en donde, a través de la técnica de cromatografía de gases con detección por fotoionización, se logró determinar un error de 21% a las mediciones realizadas como se ha encontrado en estudios similares realizados por Saari et al. (2008). De igual manera las mediciones de las constantes de fotólisis presentaron una incertidumbre de 15% para J_{NO_2} y 25 % para $J_{O(^1D)}$, según lo reportado por Li et al. (2011) dentro del mismo estudio. Finalmente se utilizó un error asociado al mecanismo CB05 de 23% descrito por Kim et al. (S.F.), a lo cual se le adicionaron también un extra 25% de incertidumbre por factores desconocidos. De esta forma, se logró obtener una estimación de la incertidumbre asociada a los resultados de este estudio, la cual presentó error del 22.4%. Esto indica que el cálculo de la tasa de producción de ozono está sujeto a subestimaciones o sobreestimaciones asociadas a las incertidumbres de los parámetros utilizados para su determinación. Sin embargo,

si se observan los valores obtenidos para las tasas de producción de ozono, se puede observar que una incertidumbre de 22.4% estaría dentro de un rango de hasta ± 3.8 ppb h^{-1} en el caso de las tasas más altas lo cual, si bien presentaría un cambio sustancial dentro de las concentraciones de ozono, este no implicaría un cambio radical dentro de los resultados de este estudio.

4.6. Compuestos nitrogenados

Una vez analizados los compuestos que influyen directamente a la capacidad oxidativa de la tropósfera dentro del estudio en cuestión, se procedieron a observar las especies químicas simuladas por el modelo F0AM, principalmente enfocándose en los compuestos nitrogenados ya que, como se explicó con antelación, se presume que estos constituyan un importante destino de NO_x dentro la cadena oxidativa. Es así como se analizaron las concentraciones y los perfiles diurnos simulados de ácido nítrico, ácido nitroso y peroxiacil nitrato (PAN), como se puede observar a continuación.

4.6.1. Peroxyacil nitrato (PAN)

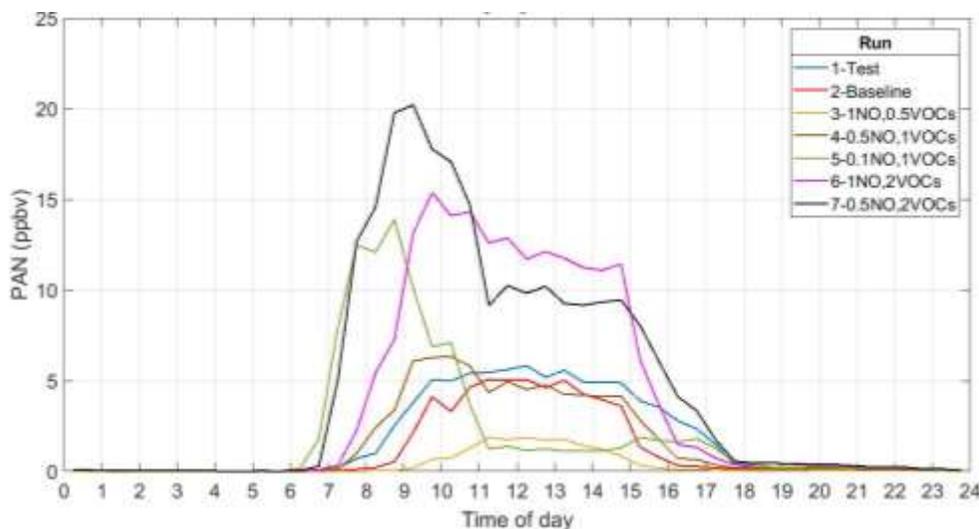


Figura 44. MVD de las concentraciones de PAN para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).

La formación de PAN depende de los contaminantes primarios involucrados en su formación (CO , NO_x y COVs). Sin embargo, en estudios realizados en la ciudad de Beijing, se han encontrado bajas correlaciones entre las concentraciones de PAN y NO (Zhang et al. 2015). A su vez se ha logrado evidenciar que la formación de PAN está fuertemente relacionada con la oxidación de COVs hacia radicales y la posterior reacción de estos, con dióxido de nitrógeno (Peake, 1983). En este estudio, se evaluaron los perfiles diurnos de este compuesto en relación a las concentraciones de sus precursores como se puede observar en la Figura 44. En primer lugar, se puede observar que las concentraciones correspondientes a la corrida base son similares a las concentraciones reportadas durante otras investigaciones realizadas en China, en donde se midieron niveles de hasta 14 ppbv en días de alta contaminación demostrando que podría existir contaminación sustancial por este compuesto. Siguiendo a esto se observó el comportamiento de los perfiles en base al incremento o decremento en las concentraciones de NO y COVs. De las corridas, los niveles de PAN demuestran una alta relación frente a las modificaciones de COVs. Si se analizan las corridas 3 y 6, se observa inequívocamente que a medida que se aumenta las concentraciones en un factor de 2 (corrida 6) las concentraciones de PAN aumentan hasta en un factor de 3. Asimismo, cuando se disminuyen las concentraciones de COVs a la mitad, los niveles de PAN presentan un decremento casi lineal, en un factor de 2. Por otro lado, se pueden observar las simulaciones en donde se modificaron las concentraciones de NO. Para las corridas 4, 5 y 7, se evidencia que a medida que el la razón de mezcla COV/NO es mayor, las concentraciones de PAN son mayores, tomando como mejor ejemplo la corrida 7 en la cual se disminuyó la concentración de NO en un 50% y se aumentó la de COVs en un 100%. Esto comprueba, una vez más, la influencia de los COVs en la formación de PAN, ya que una alta razón de mezcla COV/NO indica que se formarán más radicales, a través de la oxidación de COVs, que puedan reaccionar con dióxido de nitrógeno para formar PAN. Por otro lado, se analizaron también las correlaciones de las corridas entre PAN y NO. Esto, en base los procesos de descomposición de PAN, los cuales son dominados por la temperatura y los niveles de NO, en un proceso llamado descomposición termal. La descomposición termal se ha evidenciado que es principalmente influenciada por la abundancia de NO en lugares de altos niveles de radiación solar (Peake, 1983), por ende, a mayores concentraciones de NO, habrá mayor descomposición de PAN y una menor correlación. A su vez, cuando las concentraciones de NO son reducidas, no habrá tanta descomposición de PAN, haciendo que sus concentraciones se eleven y presentando

una correlación ligeramente mayor, como se pudo comprobar en la Figura 45 para todas las simulaciones realizadas.

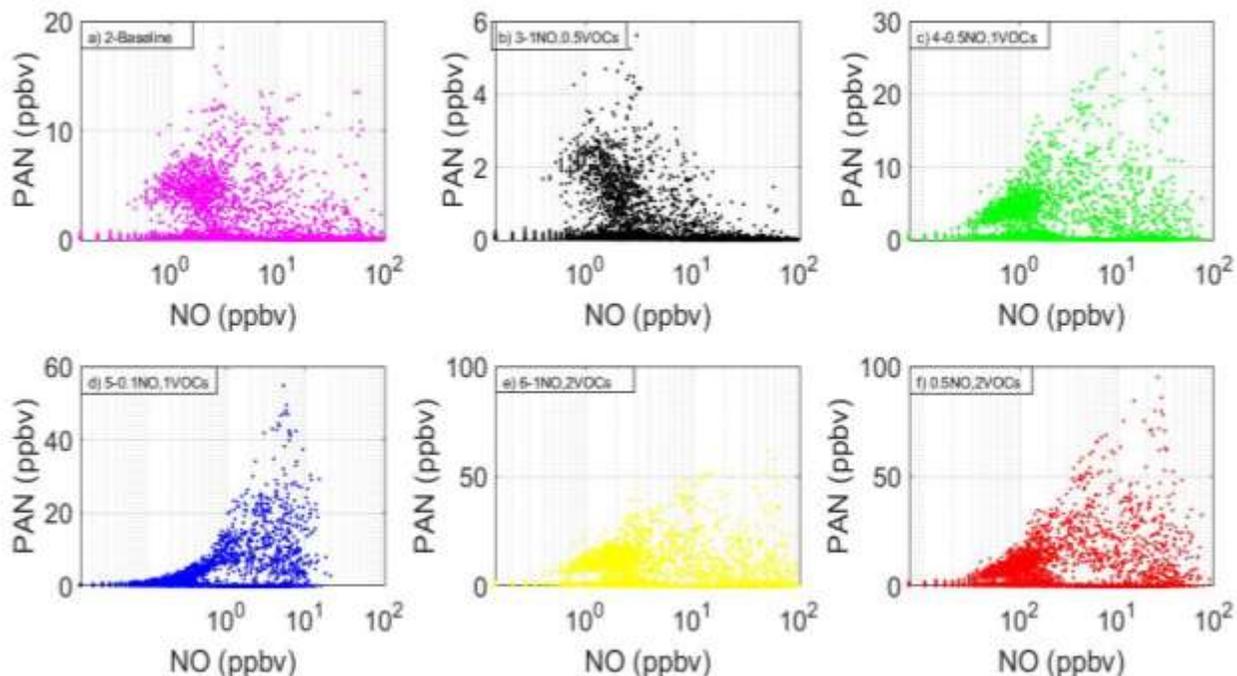


Figura 45. Relación entre las concentraciones de PAN y las concentraciones de NO realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. a) Corrida 2-Base (1NO,1COVs). b) Corrida 3 – 1NO y 0.5COVs. c) Corrida 4 – 0.5NO y 1COVs. d) Corrida 5 – 0.1NO y 1COVs. e) Corrida 1NO y 2 COVs. f) Corrida 0.5 NO y 2 COVs. (Referirse a tabla 5).

4.6.2. Ácido nítrico

Finalmente, se analizó un compuesto de gran interés dentro del estudio, el ácido nítrico. Como se puede ver en la Figura 46, las concentraciones simuladas presentan rangos sumamente altos, excediéndose por factores tan altos como de 10 si son comparadas con eventos de contaminación por ácido nítrico en otras ciudades como se reportó en Carolina del Norte con concentraciones de ácido nítrico de hasta 3.8 ppbv (Shaw et al. 1983) o en California con altas concentraciones diurnas de hasta 28 ppbv (Grosjean y Bytnerowicz, 1993). Esto, sin duda es un aspecto de interés y extensivo análisis puesto que indica posibles eventos de contaminación en el área de estudio. Esto en base a las comparaciones realizadas con otras ciudades de moderada y alta

contaminación como Santiago de Chile o Ciudad de México en donde se han reportado concentraciones mucho menores (0.1-10 ppbv) a las encontradas (Hauglustaine et al. 1996). De esta manera se analizaron las principales fuentes de ácido nítrico y las reacciones químicas que dominan su formación, con el fin de encontrar respuestas a las altas concentraciones simuladas.

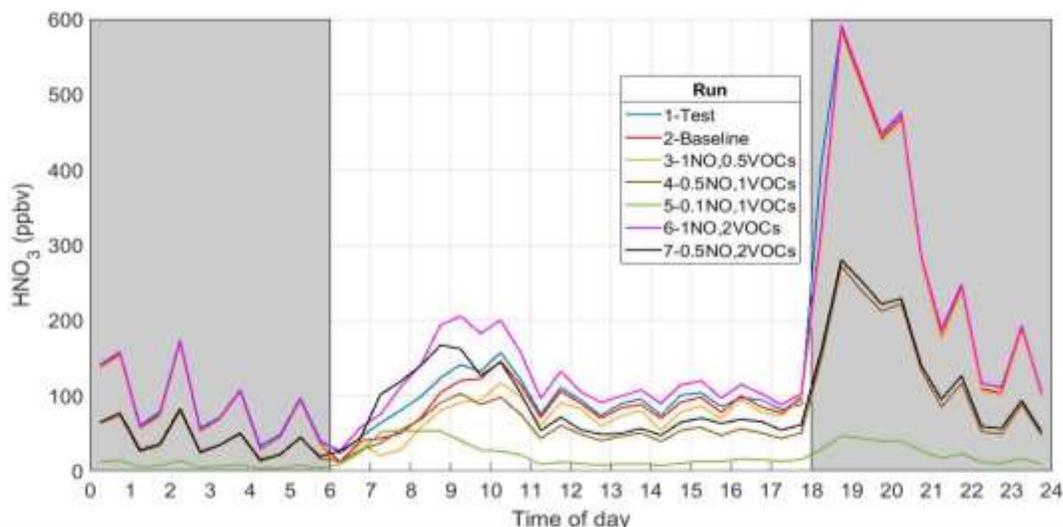


Figura 46. MVD de las concentraciones de HNO_3 para las 7 simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador. Corrida 1 – Prueba en línea azul, Corrida 2 – Base (1NO, 1COVs) en línea roja, Corrida 3 – 1NO, 0.5COVs en línea amarilla, Corrida 4 – 0.5NO, 1COVs en línea café, Corrida 5 – 0.1NO, 1COVs en línea verde, Corrida 6 – 1NO, 2COVs en línea violeta, Corrida 7 – 0.5NO, 2COVs en línea negra. (Referirse a tabla 5).

En primer lugar, se analizó la formación de ácido nítrico a través de la reacción 13. Como se puede observar, una de las principales fuentes de este compuesto está dada por la reacción entre el dióxido de nitrógeno y el radical hidróxilo durante horas del día, en donde se puede observar según la Figura 46 que las concentraciones varían entre los 10 y 200 ppbv. Del mismo modo, existen caminos secundarios para la formación diurna de HNO_3 como lo es la reacción de NO con radicales HO_2 . Si se toman en cuenta ambas reacciones, las cuales se presume que dominan la formación de ácido nítrico, es evidente que no se puede establecer una relación directa con los precursores COVs y NO ya que ambos dominan la formación de los precursores de ácido nítrico de distinta forma. Primeramente, se analizó la influencia indirecta de los COVs en la formación de HNO_3 .

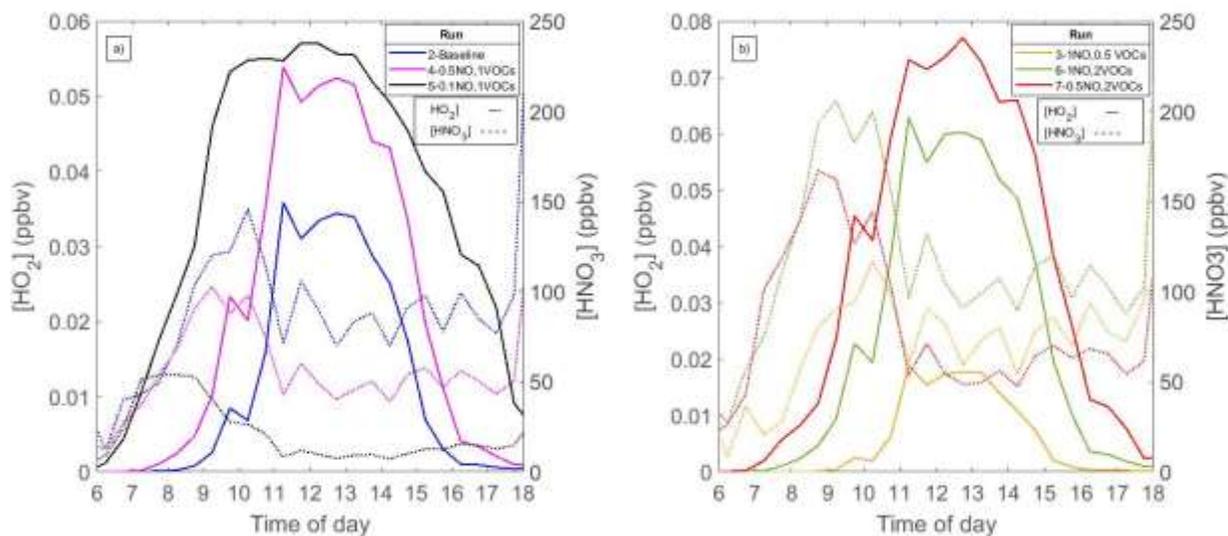


Figura 47. MVD de las concentraciones de HO_2 (línea) y HNO_3 (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO,1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).

Como se discutió en la sección 4.1.2, la formación de radicales HO_2 está directamente relacionada por la oxidación de COVs y por ende su concentración. De esta manera, se observa que cuando existen mayores concentraciones de COVs (corridas 6 y 7) las concentraciones de HO_2 son mayores, evidenciando así que cuando las concentraciones de COVs aumentan, las concentraciones de HO_2 y ácido nítrico también lo hacen, aunque no dramáticamente, en relación a la corrida base (2). De esta manera se puede tener una idea de la contribución de las reacciones $HO_2 - NO$ hacia ácido nítrico, en relación a las concentraciones de COVs, la cual parece ser mínima. Esto, observando los perfiles de la Figura 47 a), en donde se indica que, cuando las concentraciones de NO son menores, las concentraciones de HO_2 aumentan considerablemente, sin embargo, los niveles de HNO_3 parecen disminuir en relación al NO más no al HO_2 .

Por otro lado, se tiene la influencia de NO_2 y su relación con la formación de HNO_3 a través de radicales OH. Primeramente, se puede observar en la figura 48 a) que la disminución de NO

genera un decremento en los niveles de OH que a su vez se refleja en un decremento de las concentraciones de HNO_3 . Esto arroja evidencia de que la generación de ácido nítrico diurna podría ser dominada por las reacciones entre radical hidróxilo y dióxido de nitrógeno. Sin embargo, estas son solo suposiciones obtenidas en base a los resultados simulados por el modelo, en donde, es importante enfatizar que el modelo podría no estar simulando de manera correcta la formación de estos productos por lo que no se pueden asegurar, en su totalidad, los resultados de este compuesto.

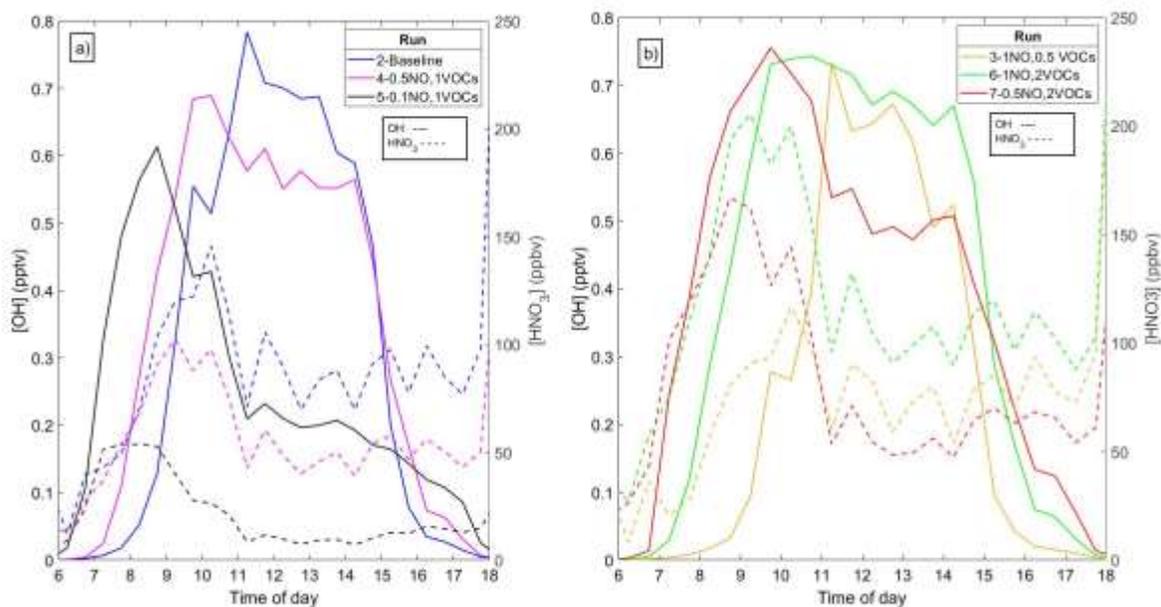


Figura 48. MVD de las concentraciones de OH (línea) y HNO_3 (línea punteada) para las simulaciones realizadas para septiembre de 2014 en Cumbayá, Ecuador, durante las horas de luz solar (6am-6pm). a) 2-Base (1NO, 1COVs) en línea azul, 4-0.5NO, 1COVs en línea violeta y 5-0.1NO, 1COVs en línea negra. b) 3-1NO, 0.5COVs en línea amarilla, 6-1NO, 2COVs en línea verde y 7-0.5NO, 2COVs en línea roja (referirse a Tabla 5).

5. Conclusiones

En el presente estudio se calculó la tasa de producción de ozono, a partir de las concentraciones modeladas de radicales y otros subproductos de las reacciones fotoquímicas de oxidación. Mediante la correcta implementación del modelo fotoquímico F0AM (Framework for 0-D atmospheric modeling) y el mecanismo CB05 (Carbon Bond 05), las 7 simulaciones realizadas presentaron resultados que ayudan a esclarecer el trasfondo de los mecanismos de generación de ozono asociados a las concentraciones de este en la zona de Cumbayá, Ecuador. En primer lugar, para las simulaciones en donde las concentraciones de NO y COVs no se modificaban, se observaron tasas de producción de ozono similares a aquellas obtenidas por Pozo (2017). Tomando en cuenta la producción de radicales, se pudo observar la fuerte dependencia de estos frente a las concentraciones de COVs y NO_x . Esto permitió que se comprendan, de mejor manera, las reacciones dominantes dentro de la cadena oxidativa atmosférica que deriva en la producción de ozono. De esta manera se pudo observar que la producción de radicales OH depende de las concentraciones de HONO y de la disociación de ozono, siendo estas dos las principales fuentes de este radical, según el modelo. A su vez, se pudo evidenciar que las concentraciones de radicales HO_2 y RO_2 son altamente sensibles a los cambios en sus precursores. Durante condiciones de alto NO_x , la producción de ambos radicales resultó baja, al igual que cuando se redujeron las concentraciones de COVs en un 50%. Sin embargo, cuando las concentraciones de NO_x disminuyeron en un 50 y 90 %, la producción de los radicales incrementó. De igual manera, cuando se aumentaba la concentración de COVs la generación de HO_2 y RO_2 aumentó considerablemente. Esto arrojó indicios sobre los mecanismos de formación de radicales, los cuales demostraron saturarse rápidamente por la presencia de altos niveles de NO_x . Este fenómeno pudo ser relacionado con la tasa de producción de ozono, demostrando así la dependencia de este la $P(O_3)$ frente a la disponibilidad de radicales en la atmósfera del valle urbano de Cumbayá. De esta manera se pudo corroborar que el comportamiento de la tasa de producción de ozono es típico de una atmósfera saturada por NO_x (VOC-limitado). Por otro lado, los análisis de compuestos nitrogenados concordaron con la hipótesis sobre el régimen bajo el cual se encuentra la $P(O_3)$ en el área de Cumbayá. Esto en base a las altas concentraciones de ácido nítrico y PAN observadas durante las simulaciones, lo cual indica que, en concordancia con un régimen saturado por NO_x , las reacciones de terminación de la cadena oxidativa son de tipo NO_x -Radical y no Radical-Radical. De esta manera, se pudo constatar que, si bien el régimen dominante en la atmósfera de la zona de estudio deriva en bajas tasas de producción de

ozono, se deben considerar otros compuestos de suma importancia que presentan concentraciones altas como lo es el ácido nítrico. Finalmente, es necesario llevar a cabo campañas de medición en el área de estudio para determinar los niveles reales de COVs y HNO₃ con el fin de poder delimitar el modelo con exactitud, a la vez que se contribuye con información crítica para la calidad del aire.

6. Referencias

- Alcantara, V. et al., (2016). Nitrogen oxide emissions and productive structure in Spain: An input-output perspective. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 141. Pp. 420-428. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.09.088
- Alicke, B., et al. (2003). OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. Vol. 108, Issue D4. Pp. PHO-3-1-PHO-3-17. <https://doi.org/10.1029/2011JD000579>
- Brasseur, G.P. et al. (1998). Past and future changes in global tropospheric ozone: impact on radiative forcing. *Geophysical Research Letters*. Vol. 25. Pp. 3807–3810
- Bojkov, R. (1986). Surface ozone during the second half of the nineteenth century. *Journal of applied meteorology and chemistry*.
- Carter, W. (2005). Environmental chamber studies of ozone formation potentials of volatile organic compounds, Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop “Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes”. *NATO Sciences Series, IV. Earth and Environmental Sciences*, Zakopane, Poland, Kluwer Academic Publishers.
- Cazorla, M. (2015). Air quality over a populated Andean region: Insights from measurements of ozone, No and boundary layer depths. *Journal of Atmospheric Pollution Research*. Pp. 1-9. doi: 10.1016/j.apr.2015.07.006
- Cazorla, M. (2016). Ozone structure over the equatorial Andes from balloon-borne observations and zonal connection with two tropical sea level sites. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 74. 377-398. doi: 10.1007/s10874-016-9348-2
- Department of Environmental Protection of Australia, (1996). The perth of photochemical smog study. Report 16.
- Finlayson-Pitts & J.N. Pitts Jr. (1993) Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications, *Air & Waste*, 43:8,1091-1100, DOI: 10.1080/1073161X.1993.10467187

- Flagan, R.C. (1988). Air Pollution: Chapter 3, Pollutant formation and control in combustion. Caltech authors. Pp. 167-224.
- Grosjean, D., Bytnerowicz, A. (1993). Nitrogenous air pollutants at a Southern California mountain forest smog receptor area. *Journal of Atmospheric Environment*, Vol 27A. Pp. 483-492.
- Hauglustaine D.A., Ridley, B.A., Solomon S., Hess, P.G. and Madronich S. (1996) HNO_3/NO_x Ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols?. *Geophysical Research Letters*, Vol. 23, No. 19. Pp. 2609-2612
- Heikes, B.G., A.M. Thompson, H. (1993). "Effects of heterogeneous processes on NO_3 , HONO, and HNO_3 chemistry in the troposphere", *J. Geophys. Res.*, 88, 10,883-10,895.
- Jacob, D. (1999). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Journal of Atmospheric Environment*. Vol. 34. Pp. 2131-2159.
- Kessermeier, J. y Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOCs). AN overview on emission, physiology and ecology. *Journal of atmospheric chemistry*. Vol 33. Pp. 23-88.
- Kim, Y. et al. (S.F.). Comparison of different gas phase mechanisms and aerosol modules for simulating ozone and particulate matter. CERECA atmospheric Center. Université de Paris.
- Kleffman, J. (2005). Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest. *Geophysical Research Letters*. Vol 32. doi:10.1029/2005gl022524
- Lei, W. et al. (2008). Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7571-7581, <https://doi.org/10.5194/acp-8-7571-2008>
- Lei, W., de Foy, B., Zavala, M., Volkamer, R., and Molina, L. T. (2007). Characterizing ozone

- production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347-1366, <https://doi.org/10.5194/acp-7-1347-2007>
- Li, G. et al. (2011). Aerosol effects on the photochemistry in Mexico City during MCMA-2006/MILAGRO campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 11. Pp. 8625-8664.
- Lu, K. D. et al. (2012). Observation and modelling of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1541-1569, <https://doi.org/10.5194/acp-12-1541-2012> , 2012
- Mao, J. et al. (2010). Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmospheric Environment*, Volume 44, Issue 33, Pp. 4107-4115, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.013>
- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Ramos-Villegas, R., and Cárdenas González, B. (2007). Comparison of measurements of peroxyacyl nitrates and primary carbonaceous aerosol concentrations in Mexico City determined in 1997 and 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2277-2285, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2277-2007> , 2007.
- Palomera, M. et al. (2016). Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Mexico city: Results of the 2012 ozone season campaign. *Journal of atmospheric environment*. 132. Pp. 258-275
- Peake, E. (1983). The formation of ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN) in the urban atmospheres of Alberta, Canada. *Canadian Journal of Chemistry*. Vol 61. Pp. 927-936.
- Pozo, R. (2017). Estudio exploratorio sobre el uso del modelo F0AM (The framework for 0-D atmospheric modeling) para el cálculo de la tasa de producción de ozono en el aire ambiente de Cumbayá, Ecuador. Universidad San Francisco de Quito.

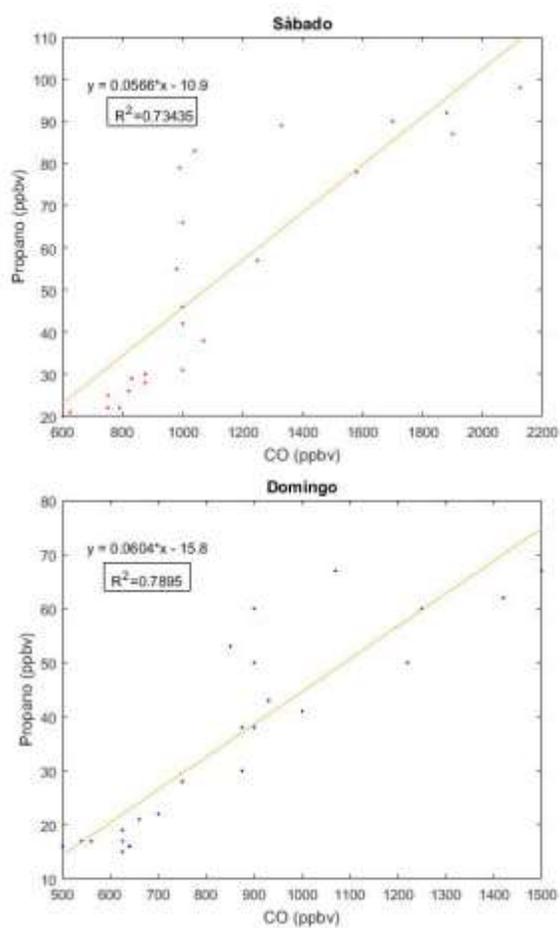
- Ren, X. van Dui, D. Cazorla, M. et al. (2013). Atmospheric oxidation chemistry and ozone production: Results from SHARP 2009 in Houston, Texas. *Journal of Geophysical Research*. 118. 1-11. doi: 10.1002/jgrd.50342
- Rubin, M. (2001). The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868. *Bull. Hist, Chem*. Vol. 26, No.1. Pp. 40-57.
- Seinfeld, J. Pandis, S. (2006). *Atmospheric Chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Jhon Wiley & Sons Inc.: Nueva York.
- Secretaría de Ambiente. (2015). *Informe de la Calidad del Aire de Quito 2014*. Alcaldía Metropolitana de Quito.
- Secretaría de Ambiente. (2011). Informe final inventario de emisiones de contaminantes criterio, DMQ 2011. Alcaldía Metropolitana de Quito.
- Shaw, R., Stevens, K. And Bowermaster, J. (1983). Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: The denuder difference experiment. *Journal of atmospheric Environment*. Vol. 16, Issue 4, Pp. 845-853, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90403-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90403-6)
- Sheehy, P. M., Volkamer, R., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2010). Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 2: A RO_x radical cycling perspective, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6993-7008, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6993-2010>
- Sillman, S. and West, J. J.(2009). Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3477-3489, <https://doi.org/10.5194/acp-9-3477-2009>
- Smith, S. C. et al. (2006). Concentrations of OH and HO₂ radicals during NAMBLEX: measurements and steady state analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1435-1453, <https://doi.org/10.5194/acp-6-1435-2006>

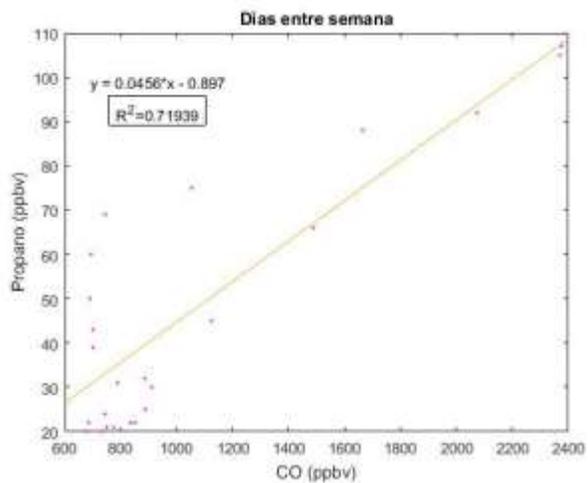
- Speight, J.G., (2017). Environmental organic chemistry for engineers: Chemicals and the environment. ISBN: 978-0-12-804492-6
- Stone, D., Lisa, K. and Heard, D. (2012). Tropospheric OH and HO₂ radicals: field measurements and model comparisons. *Journal of Chemical Society Reviews*. Vol. 41, Issue 19. Pp. 6348-6404. <https://doi.org/10.1039/C2CS35140D>
- Trebs, I. Bhon, B. Ammann, C. et al. (2009). Relationship between the NO₂ photolysis frequency and the solar global irradiance, *Atmospheric Measurement Techniques*. 2, 725–739.
- Volkamer, R., Sheehy, P., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2010). Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 1: A radical source perspective, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6969-6991, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6969-2010>
- Vrekoussis, M., et al. (2004). Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 169-182, <https://doi.org/10.5194/acp-4-169-2004>
- WHO, (2005). WHO air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Extraído desde: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69477/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?sequence=1
- Yarwood, G. Rao, S. (2005). *Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05*. Yocke and Company: Nueva York.
- Zhang, G. et al. (2015). Summertime distributions of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in Beijing: Understanding the sources and major sink of PAN, *Atmospheric Environment*, Vol.103, Pp.289-296, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.035>

7. Anexos

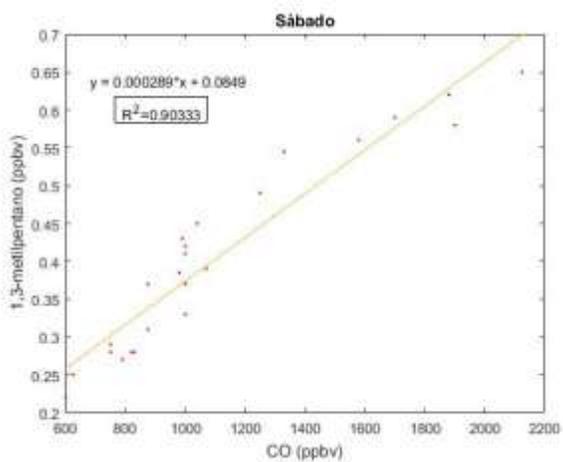
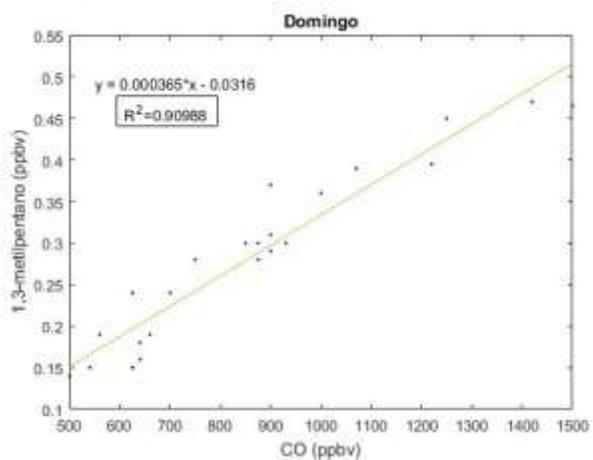
ANEXO 1: Correlaciones entre VOCs y CO obtenidas en base a las mediciones realizadas por Palomera et al. (2016) en la estación la Merced, CDMX 2012.

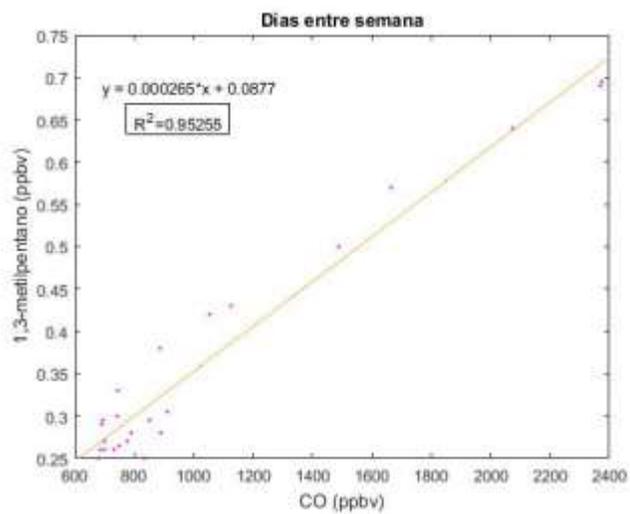
Propano



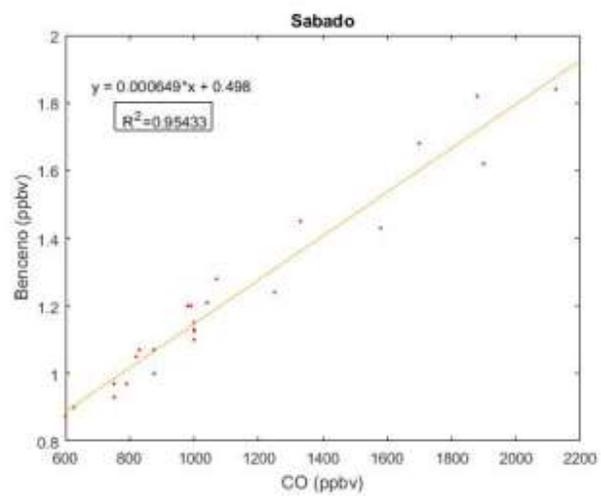
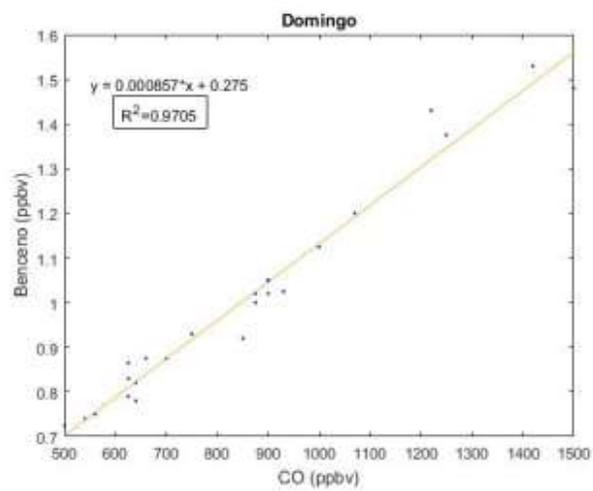


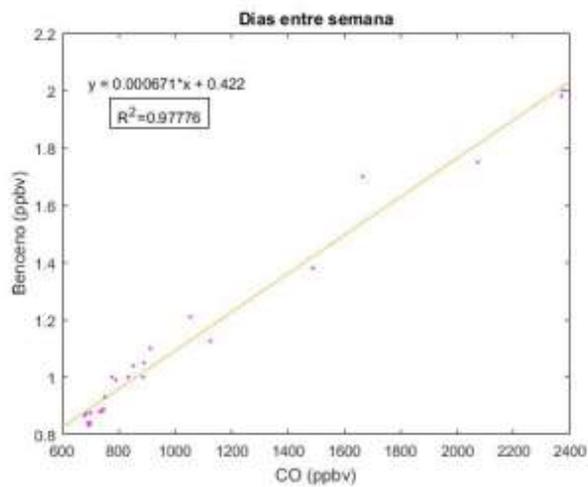
3-metilpentano



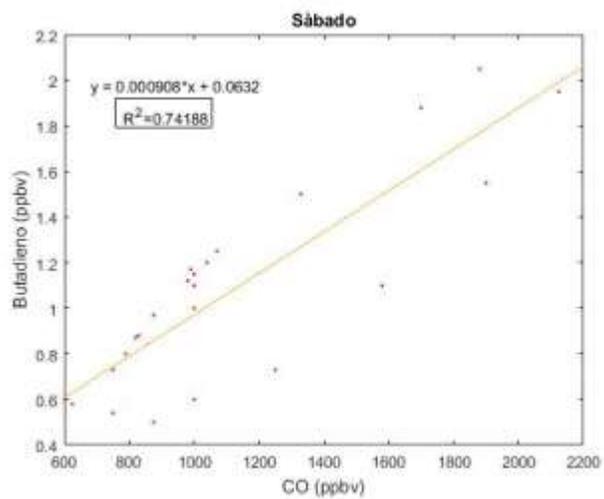
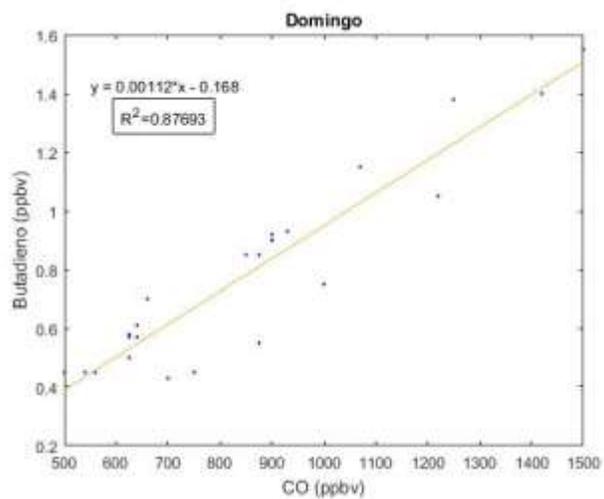


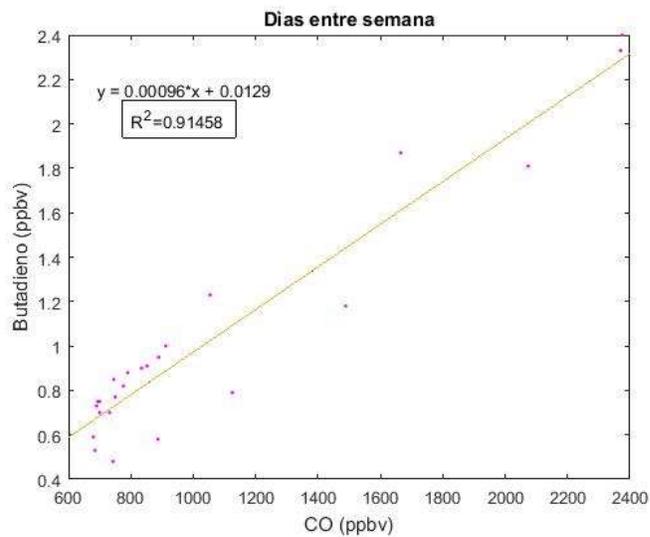
Benceno



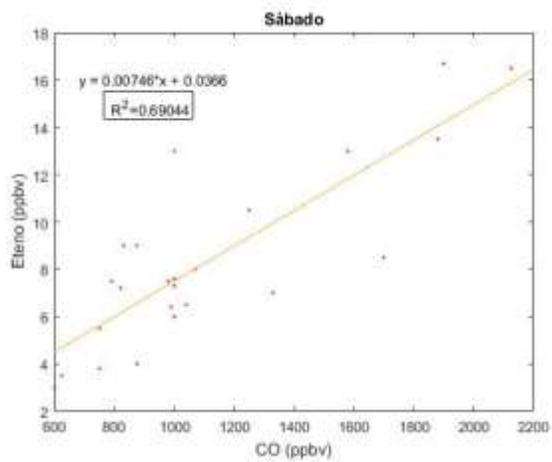
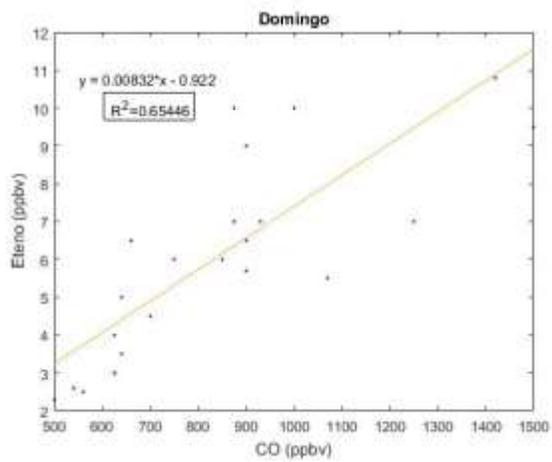


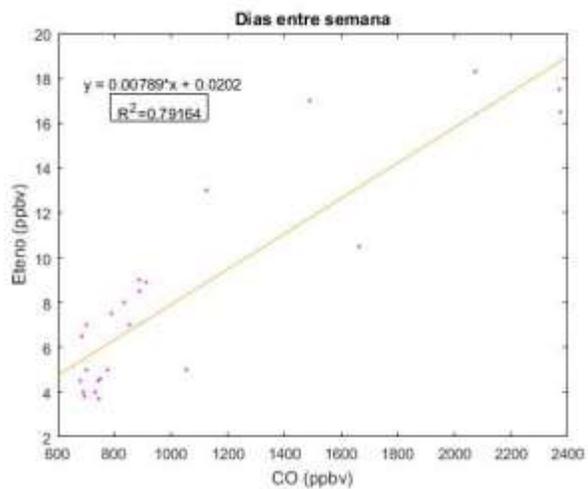
1,3-Butadieno



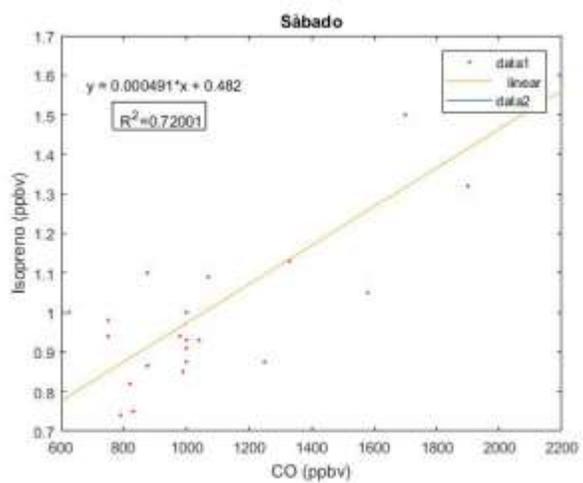
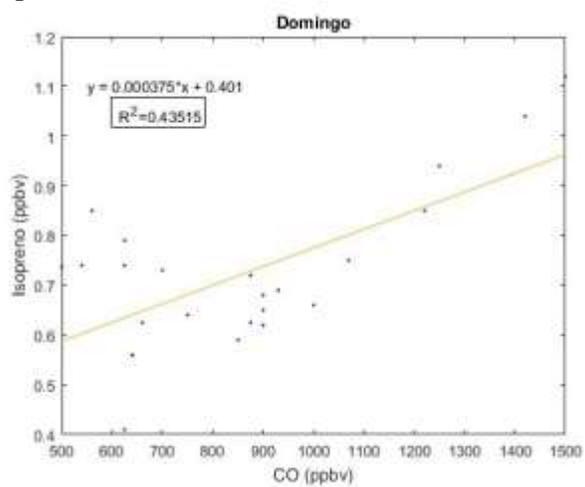


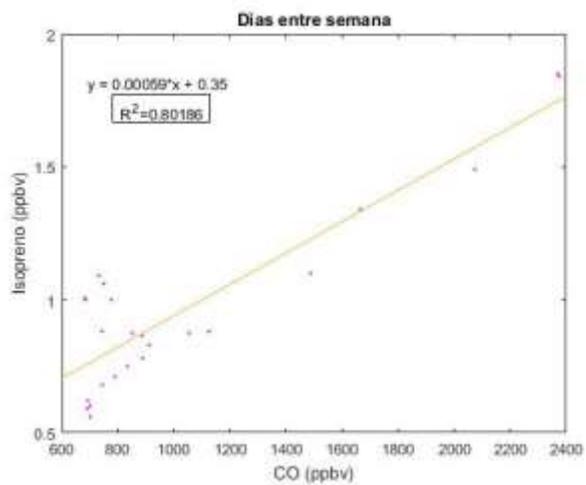
Eteno



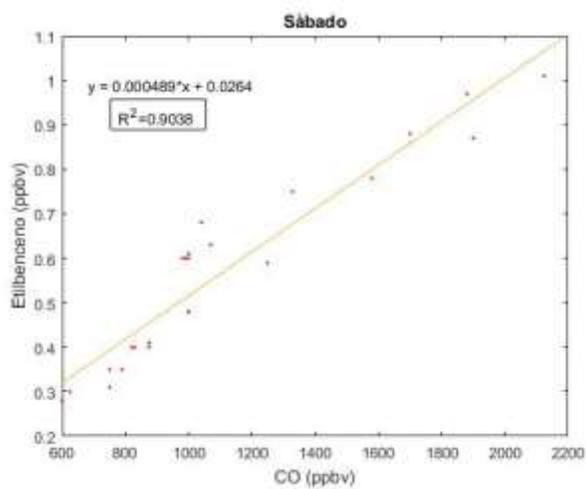
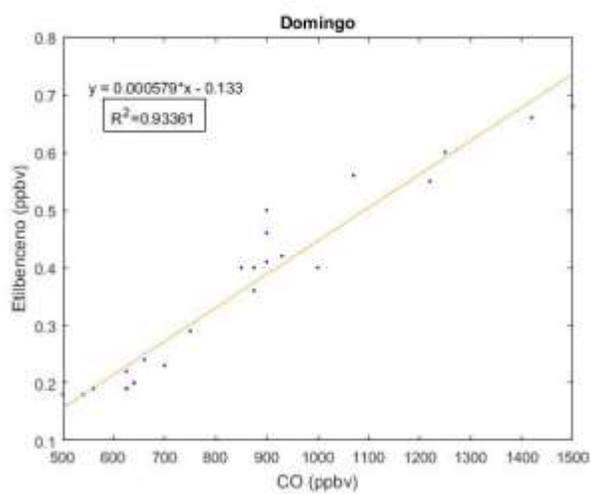


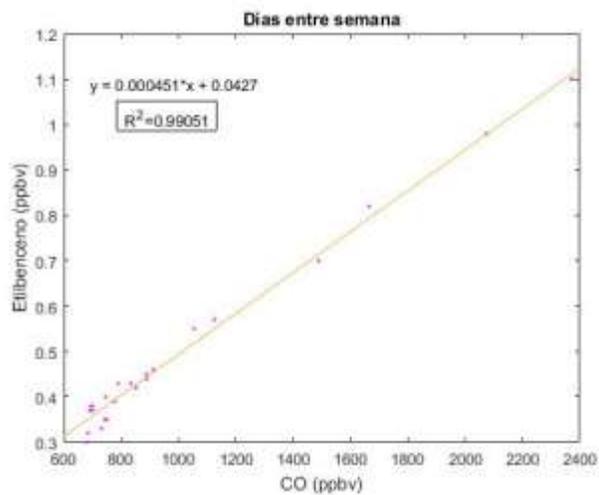
Isopreno



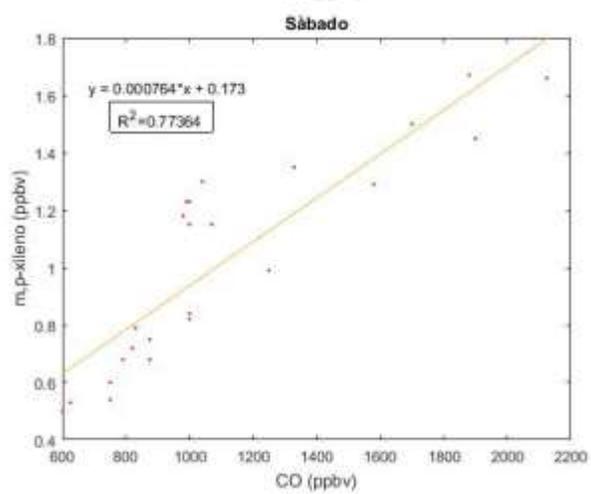
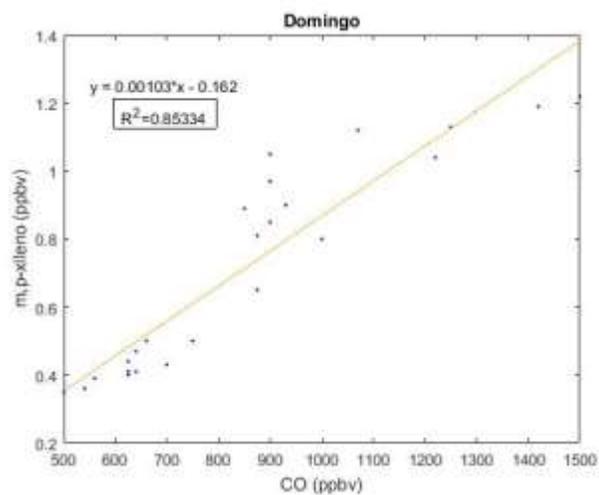


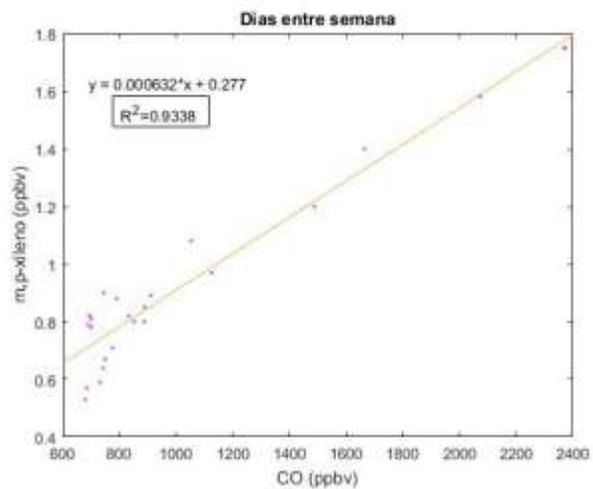
Etilbenceno



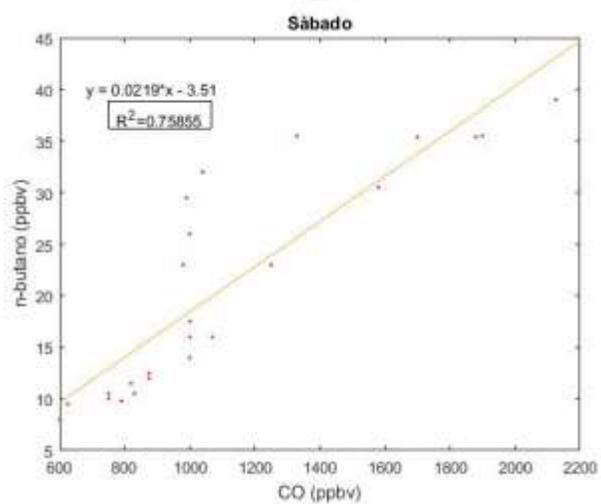
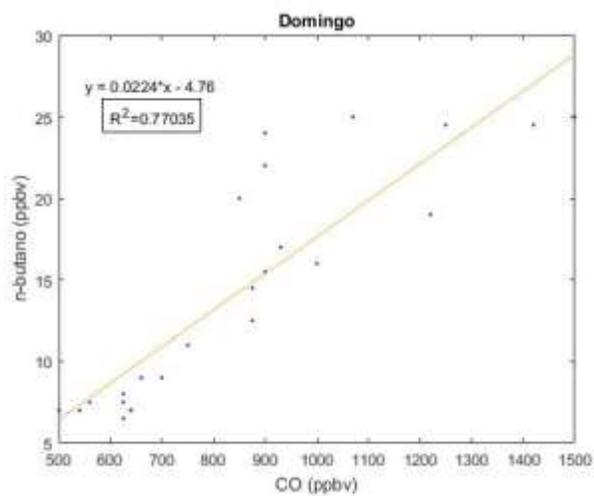


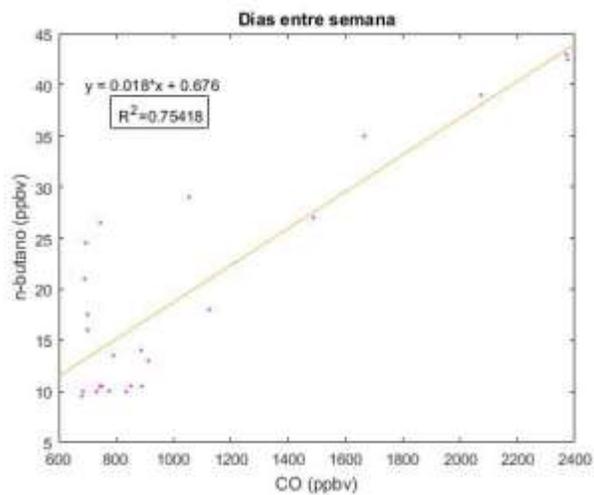
m,p-xileno



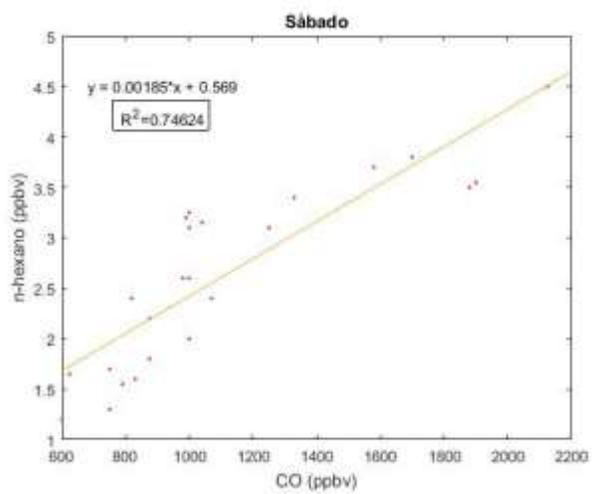
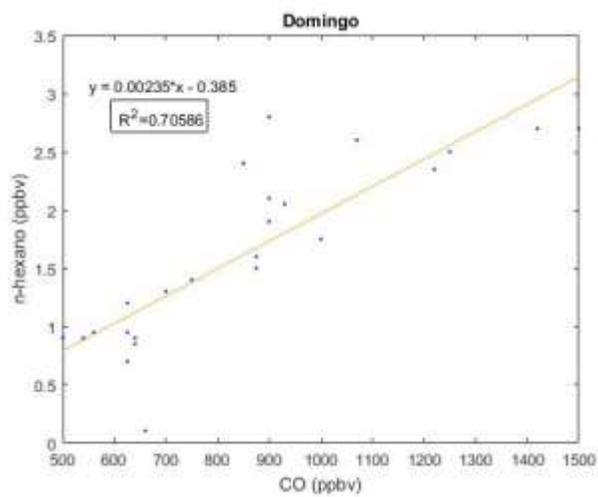


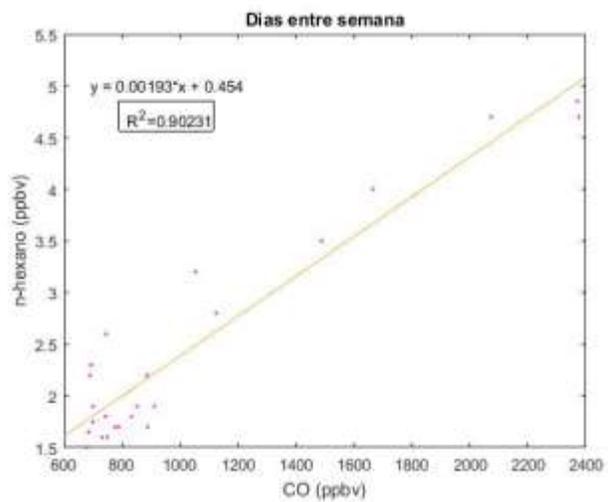
n-butano



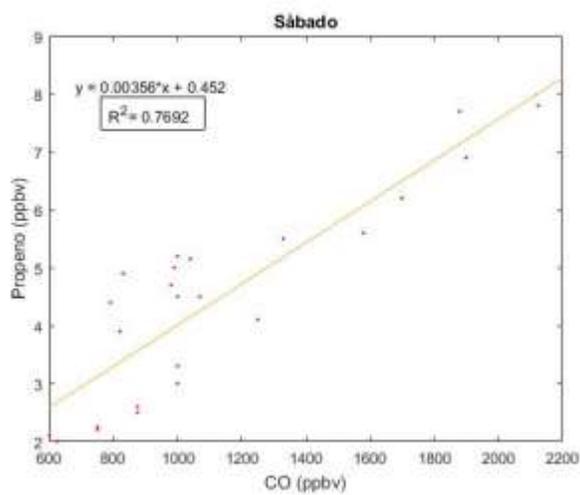
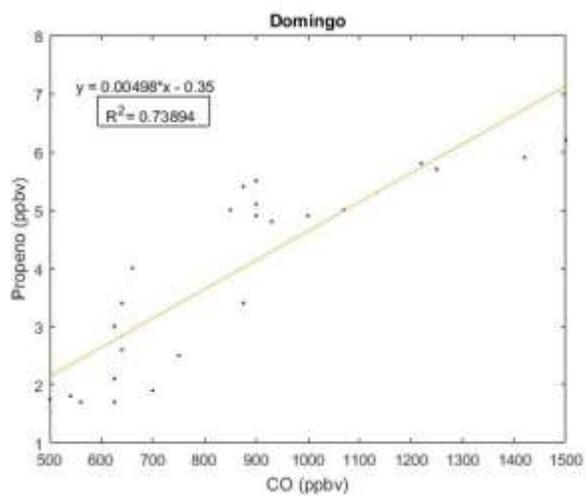


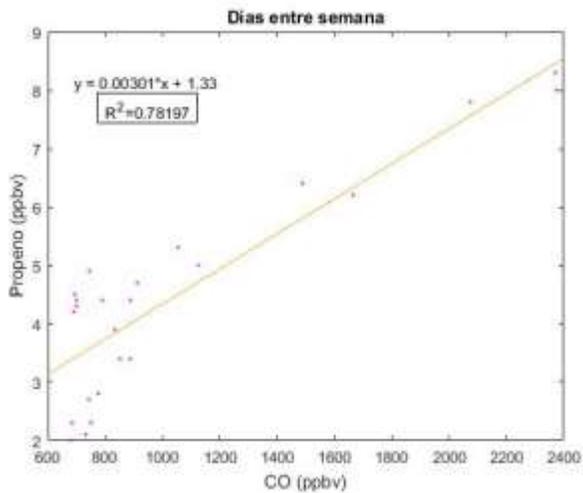
n-hexano



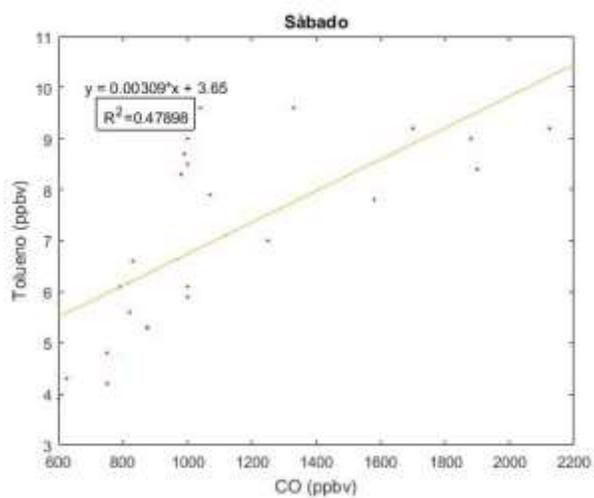
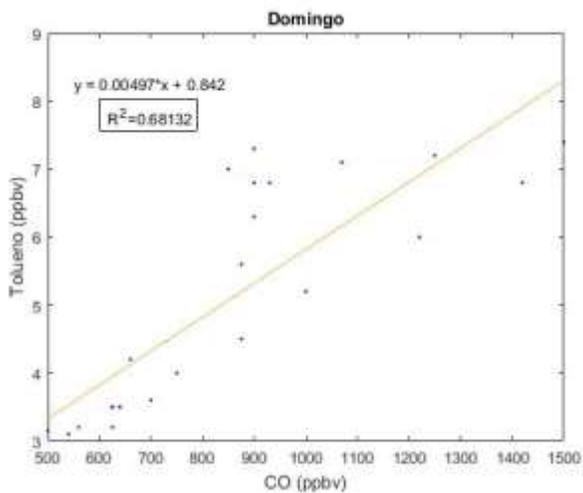


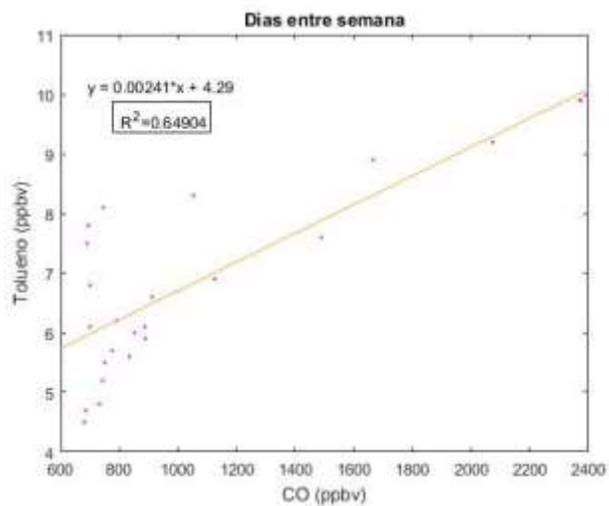
Propeno





Tolueno





ANEXO 2. Series de tiempo mensuales para los VOCs estimados.

