

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Medición de la tasa de producción de ozono en el aire ambiente de Cumbayá
(Ecuador) mediante celdas electroquímicas y monitor MOPS**

Proyecto de Investigación

Wendy Carolina Vernaza Cartagena

Ingeniería Ambiental

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

Quito, 29 de mayo de 2019

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Medición de la tasa de producción de ozono en el aire ambiente de Cumbayá
(Ecuador) mediante celdas electroquímicas y monitor MOPS**

Wendy Carolina Vernaza Cartagena

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

María del Carmen Cazorla, Ph.D.

Firma del profesor

Quito, 29 de mayo de 2019

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:

Wendy Carolina Vernaza Cartagena

Código de estudiante:

00124600

Cédula de Identidad:

1719992065

Lugar y fecha:

Quito, 29 de mayo de 2019

Resumen

El ozono es un contaminante criterio a nivel de superficie cuyo monitoreo es de relevancia ambiental. El ozono en la tropósfera se genera mediante reacciones fotoquímicas que involucran los óxidos de nitrógeno (NO_x), que resultan de la suma de NO y NO_2 , y los compuestos orgánicos volátiles (COVs); en presencia de luz ultravioleta (UV). Mediante mediciones continuas de ozono y óxidos de nitrógeno realizadas en el valle urbano de Cumbayá (Ecuador), se han demostrado bajas concentraciones de ozono troposférico en un área que cuenta con niveles altos de radiación solar incidente y donde, además, existen altos niveles de emisiones vehiculares; por tanto, en esta zona de estudio se debería incentivar la formación del ozono. Para esto, en el siguiente estudio, realizado en la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA USFQ), se realizó una variación del monitor de aire ambiente Measurement of Ozone Production Sensor (MOPS), que es capaz de medir directamente la tasa de producción de ozono en la atmósfera. Este sensor consta de dos cámaras ambientales (la cámara de muestreo y la cámara de referencia) hechas de film de teflón que permiten el paso de la radiación UV, permitiendo que ocurra dentro de las cámaras la misma fotoquímica que ocurre en el aire ambiente. Sin embargo, para poder determinar la tasa de producción de ozono, cada 10 minutos cada una de las cámaras está cubierta por una lámina Ultem, la cual bloquea las longitudes de onda menores a 400 nm. Además, el sistema tiene un convertidor de NO_2 a O_3 , y al final, tiene incorporadas celdas electroquímicas para detectar el ozono del aire ambiente. Se determinaron tasas de producción de ozono bajas, con valores de entre 0 a 1 ppb/h. Para identificar si es posible desplazar la química de producción de ozono, se realizaron perturbaciones al sistema mediante el aumento de compuestos orgánicos volátiles (COVs), como acetona, etanol, gasolina y una mezcla de gasolina con etanol. Con estas perturbaciones, los niveles de ozono llegaron a concentraciones máximas de entre 52 a 532 ppb, dependiendo las condiciones de la perturbación. En estos casos, la tasa de producción de ozono llegó a ser de entre 9 a 597 ppb/h, dependiendo el caso. En base al estudio, se evidencia el desarrollo de una nueva técnica de detección de ozono para el instrumento MOPS. Además, se demuestra que la tasa de producción de ozono en días sin perturbaciones es baja y, por tanto, se mantienen las hipótesis de que la zona de estudio está saturada por NO_x y limitada por COVs. Se demuestra también que es posible desplazar el régimen fotoquímico de producción de ozono experimentalmente, con perturbaciones de COVs, manteniendo los mismos niveles de NO_x en el aire ambiente y que es posible estimar la cantidad de radicales HO_2 necesarios para producir mayor cantidad de ozono en las condiciones estudiadas.

Palabras clave: ozono troposférico, tasa de producción de ozono, perturbaciones, MOPS, celdas electroquímicas, EMA USFQ.

Abstract

Ozone is a criterion contaminant at the surface level whose monitoring is of environmental relevance. Ozone in the troposphere is generated by photochemical reactions involving nitrogen oxides (NO_x), which result from the sum of NO and NO_2 , and volatile organic compounds (VOCs), in the presence of ultraviolet (UV) light. Through continuous measurements of ozone and nitrogen oxides conducted in the urban valley of Cumbayá (Ecuador), low concentrations of tropospheric ozone have been demonstrated in an area that has high levels of incident solar radiation and where, in addition, there are high levels of vehicular emissions; therefore, in this study area, ozone formation should be encouraged. For this reason, in the following study, carried out in the Atmospheric Measurement Station of University San Francisco of Quito (EMA USFQ), we made a variation of the Measurement of Ozone Production Sensor (MOPS) ambient air monitor, which is capable of measuring directly the rate of ozone production in the atmosphere. This sensor consists of two environmental chambers (the sampling chamber and the reference chamber) made of Teflon film that allows UV radiation to pass through, allowing the same photochemistry that occurs in the ambient air to occur within the cameras. However, in order to determine the rate of ozone production, every 10 minutes each of the chambers is covered by an Ultem sheet, which blocks the wavelengths below 400 nm. In addition, the system has a converter from NO_2 to O_3 , and at the end, it has electrochemical cells to detect the ozone of the ambient air. Low ozone production rates were determined, with values between 0 to 1 ppb / h. To identify if it is possible to displace the chemistry of ozone production, perturbations were made to the system by increasing volatile organic compounds (VOCs), such as acetone, ethanol, gasoline and a mixture of gasoline and ethanol. With these disturbances, ozone levels reached maximum concentrations of between 52 to 532 ppb, depending on the conditions of the disturbance. In these cases, the ozone production rate reached between 9 and 597 ppb/h, depending on the case. Based on the study, the development of a new ozone detection technique for the MOPS instrument is evident. In addition, it is shown that the ozone production rate in days without disturbances is low and, therefore, the hypothesis that the study area is saturated by NO_x and limited by VOCs is maintained. It is also shown that it is possible to displace the photochemical regime of ozone production experimentally, with disturbances of VOCs, maintaining the same levels of NO_x in the ambient air and that it is possible to estimate the amount of HO_2 radicals necessary to produce a greater amount of ozone under the studied conditions.

Keywords: tropospheric ozone, ozone production rate, disturbances, MOPS, electrochemical cells, EMA USFQ.

Índice

1. Introducción	14
1.1. Formación de Ozono Troposférico.....	14
1.2. Mediciones previas de la tasa de producción de ozono.....	18
1.2.1. Sistema MOPS (Measurement of Ozone Production Sensor) - (Cazorla & Brune, 2010).....	18
1.2.2. Un Nuevo Sistema para medir la tasa de producción de ozono fotoquímico en la atmósfera – (Sadanaga, Kawasaki, Tanaka, Kajii, & Bandow, 2017)	19
1.2.3. Desarrollo de un instrumento para mediciones directas de la tasa de producción de ozono: confiabilidad de la medición y limitaciones actuales – (Sklaveniti, y otros, 2018).....	20
1.3. Detección del ozono usando celdas electroquímicas (ozono sondas)	24
1.4. Justificación del proyecto	26
2. Metodología	27
2.1. Configuración del sistema	27
2.1.1. Pruebas de ozono sondas y radio sondas	28
2.1.2. Cámaras ambientales del Sistema MOPS.....	30
2.1.3. Construcción del Sistema con cámaras ambientales del MOPS.....	31
2.1.4. Construcción de nuevo sistema con de medición con nuevas cámaras ambientales	32
2.2. Operación	35
2.2.1. Determinación de flujo de aire	35
2.2.2. Corrección en la señal de los datos obtenidos	36
2.3. Recopilación de datos.....	37
2.4. Pruebas de pulso	37

2.5.Perturbaciones	38
3. Resultados y Discusiones.....	39
3.1.Análisis de datos.....	40
3.2.Tasa de producción de ozono	51
3.3.Perturbaciones	56
3.3.1. Acetona.....	56
3.3.2. Gasolina.....	61
3.3.3. Etanol.....	66
3.3.4. Gasolina + Etanol	69
3.4.Balances de masa.....	74
3.4.1. Acetona.....	75
3.4.2. Etanol.....	77
3.4.3. Gasolina.....	78
3.4.4. Gasolina + Etanol.....	79
3.5.Estimación de abundancia de radicales	79
4. Conclusiones.....	80
5. Referencias	82

Índice de figuras

Figura 1. Esquema del Monitor MOPS.	19
Figura 2. Diagrama del sistema para medir la tasa producción de Ox fotoquímico.....	20
Figura 3. Esquema del instrumento OPR.	23
Figura 4. Diagrama de las Ozono Sondas.	25
Figura 5. Cámara ambiental de sistema MOPS cubierta con lámina Ultem.	31
Figura 6. Construcción inicial del sistema de medición.....	31
Figura 7. Nuevo diseño de cámaras ambientales.....	32
Figura 8. Configuración del nuevo sistema de medición.	33
Figura 9. Sistema de medición final para la parte experimental del proyecto.....	34
Figura 10. Esquema de instrumento MOPS con celdas electroquímicas incorporadas.....	35
Figura 11. Aplicación de acetona como perturbación en el sistema.	39
Figura 12. Serie de tiempo del 21 de agosto al 21 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	41
Figura 13. Serie de tiempo correspondiente a los días del 21 de agosto al 26 de agosto del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	43
Figura 14. Serie de tiempo correspondiente a los días del 27 de agosto al 02 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	43
Figura 15. Serie de tiempo correspondiente a los días del 03 de septiembre al 09 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.....	44
Figura 16. Serie de tiempo correspondiente a los días del 10 de septiembre al 16 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.....	44

Figura 17. Serie de tiempo correspondiente a los días del 17 de septiembre al 21 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.....	45
Figura 18. Señal cruda del 30 de agosto de 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	46
Figura 19. Mediana de 1 punto por cada 10 segundos de las señales obtenidas para el 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a mediciones de la cámara 1, puntos negros representan a mediciones de la cámara 2.....	47
Figura 20. Señal del 30 de agosto de 2018 luego de la eliminación de datos producidos por ruido. Puntos rojos representan a mediciones de la cámara 1, puntos negros representan a mediciones de la cámara 2.....	48
Figura 21. Promedio por cada 60 puntos de la señal del 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a mediciones de la cámara 1, puntos negros representan a mediciones de la cámara 2.....	49
Figura 22. Aplicación del método 1 para la señal del 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	50
Figura 23. Aplicación del método 2 para la señal del 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	50
Figura 24. Señal de la prueba de pulso aplicada el 07 de septiembre de 2018. Puntos azules representan la cámara ambiental 1 y los puntos amarillos la cámara ambiental 2.	52
Figura 25. Señal de la prueba de pulso aplicada el 18 de septiembre de 2018. Puntos azules representan la cámara ambiental 1 y los puntos amarillos la cámara ambiental 2.	52
Figura 26. Señal de la prueba de pulso aplicada el 21 de septiembre de 2018. Puntos azules representan la cámara ambiental 1 y los puntos amarillos la cámara ambiental 2.	53
<i>Figura 27. Pulsos normalizados para el 07, 18 y 21 de septiembre de 2018, respectivamente.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 28. Tasa de producción de ozono para método 1 para el día 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.</i>	<i>55</i>

Figura 29. Tasa de producción de ozono para método 2 para el día 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	55
Figura 30. Perturbación de acetona del 06 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	57
Figura 31. Niveles de NO para el 06 de septiembre de 2018.	57
Figura 32. Niveles de Radiación Solar para el 06 de septiembre de 2018.	58
Figura 33. Tasa de producción de ozono para método 1 del 06 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	58
Figura 34. Tasa de producción de ozono para método 2 del 06 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	58
Figura 35. Perturbación de acetona del 24 de agosto del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	59
Figura 36. Niveles de NO para el 24 de agosto de 2018.	59
Figura 37. Niveles de Radiación Solar para el 24 de agosto de 2018.	60
Figura 38. Tasa de producción de ozono para método 1 del 24 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	60
Figura 39. Tasa de producción de ozono para método 2 del 24 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	60
Figura 40. Perturbación de gasolina del 31 de agosto del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	62
Figura 41. Niveles de NO para el 31 de agosto de 2018.	62
Figura 42. Niveles de Radiación Solar para el 31 de agosto de 2018.	63
Figura 43. Tasa de producción de ozono para método 1 del 31 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	63
Figura 44. Tasa de producción de ozono para método 2 del 31 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	63

Figura 45. Perturbación de gasolina del 20 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	64
Figura 46. Niveles de NO para el 20 de septiembre de 2018.	64
Figura 47. Niveles de Radiación Solar para el 20 de septiembre de 2018.	65
Figura 48. Tasa de producción de ozono para método 1 del 20 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	65
Figura 49. Tasa de producción de ozono para método 2 del 20 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	65
Figura 50. Perturbación de gasolina del 12 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	66
Figura 51. Niveles de NO para el 12 de septiembre de 2018.	67
Figura 52. Niveles de Radiación Solar para el 12 de septiembre de 2018.	67
Figura 53. Tasa de producción de ozono para método 1 del 12 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	67
Figura 54. Tasa de producción de ozono para método 2 del 12 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	68
Figura 55. Perturbación de gasolina del 16 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	69
Figura 56. Niveles de NO para el 16 de septiembre de 2018.	69
Figura 57. Niveles de Radiación Solar para el 16 de septiembre de 2018.	70
Figura 58. Tasa de producción de ozono para método 1 del 16 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	70
Figura 59. Tasa de producción de ozono para método 2 del 16 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.....	70
Figura 60. Perturbación de gasolina del 19 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.	71

Figura 61. Niveles de NO para el 19 de septiembre de 2018.	71
Figura 62. Niveles de Radiación Solar para el 19 de septiembre de 2018.	72
Figura 63. Tasa de producción de ozono para método 1 del 19 de septiembre de 2018. Puntos azules representan a la cámara 1, puntos celestes representan a la cámara 2.	72
Figura 64. Tasa de producción de ozono para método 2 del 19 de septiembre de 2018. Puntos verdes representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.	72
Figura 65. Concentraciones de ozono medidas en la EMA-USFQ el 14 de septiembre del 2015, día con mayor registro de incendios forestales en el DMQ. Fuente: (EMA-USFQ)..	74
Figura 66. Esquema de sistema de medición con perturbación incorporada para realizar balances de masa.	74

Índice de tablas

Tabla 1. Análisis de funcionamiento de ozono sondas y radiosondas.....	28
Tabla 2. Porcentaje de compuestos presentes en una gasolina de 80 octanos.....	78
Tabla 3. Presión de vapor para componentes de gasolina.	78
Tabla 4. Concentración determinada mediante balances de masa para cada uno de los compuestos de la gasolina.	79

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se busca realizar la medición de la tasa de producción de ozono en la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA-USFQ), ubicada en Cumbayá, Ecuador, con coordenadas $0^{\circ}11'47''\text{S}$, $78^{\circ}26'6''\text{O}$. Así mismo, en este documento se describirá la técnica utilizada, los métodos de análisis de datos y se explicarán y discutirán los resultados obtenidos en el periodo de estudio.

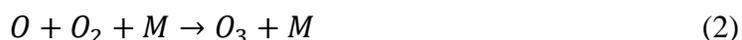
1.1. Formación de ozono troposférico

El ozono es un contaminante criterio a nivel de superficie y está relacionado principalmente con problemas en la salud humana como afecciones respiratorias, pero también puede afectar al rendimiento de las cosechas y generar que el crecimiento de bosques sea un proceso lento (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2016). El ozono en la tropósfera se genera mediante reacciones fotoquímicas que involucran los óxidos de nitrógeno (NO_x), que resultan de la suma de NO y NO_2 , y los compuestos orgánicos volátiles (COVs); en presencia de luz ultravioleta (UV) (Wallace & Hobbs, 2006).

Los óxidos de nitrógeno provienen principalmente de la combustión de combustibles fósiles y sus emisiones no dependen solamente de la cantidad de nitrógeno presente en el combustible, sino también de la relación de mezcla que existe entre aire-combustible. Su formación se ve favorecida cuando existen altas temperaturas y condiciones ricas en oxidación. Los NO_x contribuyen a la deposición ácida y a la eutrofización, lo cual puede ocasionar impactos en la calidad del suelo y del agua (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2018). Con respecto a la salud humana, los NO_x pueden ser corrosivos para la piel y el tracto respiratorio, así como también se pueden ocasionar problemas a las vías respiratorias si su inhalación es por periodos de tiempo prolongados (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes de España, 2017). Es importante mencionar, que el NO_2 es un contaminante criterio al igual que el ozono.

Por otro lado, los compuestos orgánicos volátiles, son todos aquellos hidrocarburos, que están presentes en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura (Ministerio para la Transición Ecológica España, s.f.). En el grupo de los COVs, se incluyen a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (sean clorados o no), y compuestos como las cetonas, alcoholes, ácidos, aldehídos y éteres. Estos compuestos son liberados de igual forma cuando ocurre el proceso de quema de combustibles, como gasolina, madera, carbón o gas natural, y también son desprendidos de productos como disolventes, pinturas o pegamentos. Entre los compuestos orgánicos volátiles más destacados, están el benceno y el 1,3-butadieno, debido a sus características cancerígenas. La mayoría de los COVs son contaminantes en el aire y cuando éstos se mezclan con óxidos de nitrógeno (NO_x), reaccionan y forman ozono a nivel superficial. (Sánchez Montero & Alcántara León, s.f.)

El ozono se forma inicialmente con la reacción del radical OH (hidroxilo) con moléculas orgánicas, y esto produce a su vez radicales HO_2 (hidroperoxilo) y RO_2 (peroxilo). Luego, estos radicales reaccionan con los NO_x . En la tropósfera alta, se produce ozono, principalmente, debido a la oxidación de CO y CH_4 (metano) con radicales OH. Por otro lado, en la tropósfera baja, los compuestos que generalmente se oxidan son los COVs. Las reacciones que dan origen al O_3 , son las siguientes:



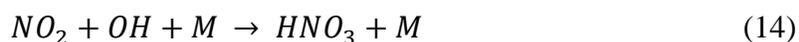
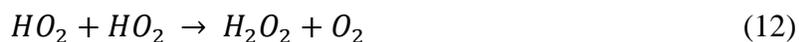
En la ecuación 1, el NO_2 se fotoliza en presencia de luz solar ($h\nu$), con picos a los 400nm, y posteriormente genera O_3 . Las ecuaciones (1) a (3) representadas anteriormente ocurren en un ciclo nulo en el cual se puede considerar que el $\text{NO} - \text{NO}_2 - \text{O}_3$ están en estado fotoestacionario, debido a su rápida generación y destrucción. En este ciclo no se produce ozono. Sin embargo, el ozono contaminante puede producirse cuando el estado fotoestacionario se altera y se bombea con NO_2 nuevo que proviene de radicales OH y éstos reaccionan con los COVs, como en las siguientes ecuaciones:



En la ecuación 5, se forma nuevo NO_2 y éste se fotoliza nuevamente en presencia de luz solar como lo mostrado en la ecuación 1. Los ciclos de oxidación de los COVs (ecuaciones 4, 5, 6 y 7), generan tanto radicales hidropéroxilo (HO_2) como péroxilo (RO_2), así como también dióxido de nitrógeno y radicales carbonilo ($R'CHO$). Estos últimos se oxidan en presencia de radicales OH, y generan más ozono o a su vez, se fotolizan para formar más radicales HO_x . La producción de radicales OH ocurre principalmente por la fotólisis del O_3 , seguida de la reacción con vapor de agua (ecuaciones 9 y 10) (Seinfeld & Pandis, 2006).



La cadena oxidativa termina cuando se pierde HO_x , sea mediante reacciones radical-radical, o mediante reacciones óxidos de nitrógeno-radical, de la siguiente manera:



Así, en las ecuaciones 11 y 12, ocurre una reacción radical-radical, las cuales tienen como resultado compuestos hidropéroxido ($ROOH$) y peróxidos de hidrógeno (H_2O_2). Por otro lado, la ecuación 13 demuestra la pérdida de HO_x mediante su reacción con hidroxilo, formando

agua; y en la ecuación 14 ocurre la oxidación de hidroxilo con dióxido de nitrógeno, dando como resultado ácido nítrico (HNO_3). Cabe recalcar, que estos productos resultan en la terminación efectiva de la cadena solamente si existe deposición por lluvia, caso contrario, dichos compuestos constituyen reservas de precursores HO_x y NO_x que podrían ser reutilizados en el ciclo mediante la fotólisis tanto de ácido nítrico como de peróxidos.

En base a todo lo anteriormente mencionado, es importante introducir la expresión para obtener la tasa de producción de ozono (ecuación 15), la cual depende de la química del aire ambiente, la deposición en la superficie y la meteorología local. En la siguiente ecuación, $P(O_3)$ representa la producción química neta basada en la producción química del ozono, pO_3 , y en la pérdida química, lO_3 . SD es la deposición en la superficie, que depende de la velocidad de deposición, v , dividido para la altura de la capa, H ; multiplicado por la concentración de ozono, $[O_3]$. Por último, A se define como la advección que depende de la velocidad tridimensional, u_i , por el gradiente del ozono en esas tres dimensiones. (Cazorla & Brune, 2010)

$$\frac{\partial [O_3]}{\partial t} = \underbrace{pO_3 - lO_3}_{P(O_3)} - \underbrace{\frac{v}{H} [O_3]}_{SD} + \underbrace{u_i \frac{\partial [O_3]}{\partial x_i}}_A \quad (15)$$

La tasa de producción de ozono puede estar limitada tanto por COVs como por NOx. En general, cuando la tasa de producción de radicales OH es mayor que la tasa de producción de NOx, entonces la tasa de producción de ozono está limitada por NOx; en este caso, las concentraciones de ozono se reducen de manera más efectiva cuando se disminuyen también las emisiones de NOx. Por el contrario, cuando la tasa de producción de radicales OH es menor que la tasa de producción de NOx, la producción de ozono está limitada por COVs; aquí, el ozono se reduce de forma más efectiva si se disminuyen los COVs. En áreas urbanas, con densidad poblacional alta, el ozono está, normalmente, limitado por COVs; por otro lado, el ozono está limitado por NOx, en zonas rurales y áreas suburbanas. (United States Environmental Protection Agency, 2008)

1.2. Mediciones previas de la tasa de producción de Ozono

1.2.1. Sistema MOPS (Measurement of Ozone Production Sensor) (Cazorla & Brune, 2010)

Es el primer instrumento diseñado para medir directamente la tasa de producción de ozono. Este estudio consiste en la creación de un monitor de aire ambiente (MOPS), que es capaz de medir directamente la tasa de producción de ozono en la atmósfera. Este sensor consta de dos cámaras ambientales (la cámara de muestreo y la cámara de referencia) hechas de film de teflón que permiten el paso de la radiación UV. Es así que, el aire que ingresa a la cámara de muestreo se irradia por todas las longitudes de onda de la radiación solar que ocurre en la atmósfera y, por tanto, ocurre la misma fotoquímica dentro y fuera de la cámara; mientras que, la cámara de referencia está cubierta por un film llamado Ultem, que no permite el paso hacia longitudes de onda menores a 400 nm. De esta manera, se limita la producción de radicales OH y de radicales HO₂. (Cazorla & Brune, 2010)

Además, el sistema tiene un convertidor de NO₂ a O₃, en el cual entra el aire que sale de las cámaras. Éste convertidor usa dos celdas de conversión fotolítica (una para el aire que viene de la cámara de muestreo y otra para el aire de la cámara de referencia). Después de pasar por el convertidor, el MOPS usa un monitor de ozono Thermo Scientific, Modelo 49i, para obtener la medida diferencial del ozono entre ambas cámaras, y relacionarla con el tiempo de exposición. Los datos medidos se adquieren posteriormente por una aplicación (LabVIEW) (Cazorla & Brune, 2010). El monitor MOPS se representa en la Figura 1.

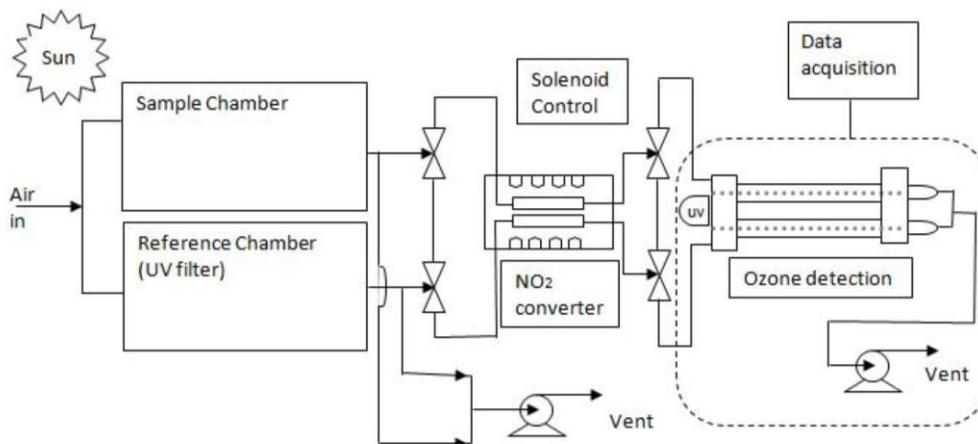


Figura 1. Esquema del Monitor MOPS.

Fuente: (Cazorla & Brune, 2010)

La primera versión del instrumento MOPS se probó en el verano del 2008 en Pennsylvania State University. El aire ambiente de esta localidad cumple con las características de un área rural, la cual se ve perturbada por picos de contaminación debido al tráfico vehicular durante las horas pico. Después de los primeros test del sistema, se demostró que la técnica es factible y que ésta arrojó valores esperados de tasa de producción de ozono para un ambiente rural limpio; el valor determinado fue de 0.67 ppbv/h para un promedio de 10 minutos de datos (Cazorla & Brune, 2010). De igual manera, el MOPS funcionó correctamente separando la fotoquímica que produce ozono del estado fotoestacionario (que no produce ozono - PSS) de NO, NO₂ y O₃, para detectar la tasa de formación del “nuevo ozono”. La medición directa de la tasa de producción de ozono puede contribuir para la mejora de normas de calidad del aire. (Cazorla & Brune, 2010)

1.2.2. Un Nuevo Sistema para medir la tasa de producción de ozono fotoquímico en la atmósfera – (Sadanaga, Kawasaki, Tanaka, Kajii, & Bandow, 2017)

En este estudio se desarrolló un nuevo sistema para medir $P - L(O_x)$ en la atmosfera, debido a que medir la tasa de producción neta fotoquímica de O_x ($P - L(O_x)$) es más practico que medir $P - L(O_3)$.

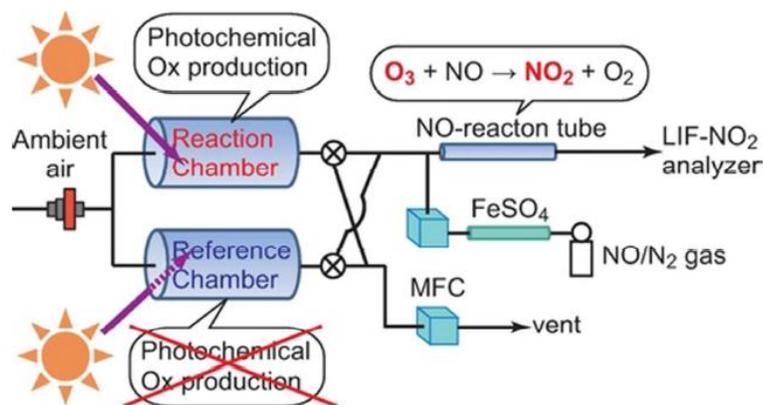


Figura 2. Diagrama del sistema para medir la tasa producción de O_x fotoquímico.

Fuente: (Sadanaga, Kawasaki, Tanaka, Kajii, & Bandow, 2017)

Como se puede observar en la Figura 2, el sistema creado en este estudio es muy parecido al mostrado anteriormente. En este sistema, también se tienen dos cámaras, la cámara de reacción y la cámara de referencia; ésta última también está cubierta por un film de protección UV, con el fin de que la fotoquímica de la atmósfera no ocurra dentro de ella. Igualmente, ambas cámaras están expuestas a la luz solar y el aire ambiente entra a cada una de ellas. Éste aire es introducido cada 2 minutos de forma alternativa (debido a la presencia de válvulas) en un tubo de reacción de NO para convertir el ozono en dióxido de nitrógeno en presencia de altas concentraciones de NO (como lo muestra la ecuación de la Figura 2.). Luego, se mide la concentración de O_x (como NO_2), usando fluorescencia inducida por láser. Finalmente, el flujo de aire evacuado es controlado por un controlador de flujo másico. El incremento de O_x (ΔO_x) se define como la diferencia de las concentraciones de O_x entre la cámara de reacción y la cámara de referencia. Así, $P - L(O_x)$ se obtiene dividiendo esta

diferencia para el tiempo de residencia del aire ambiente en la cámara de reacción (ecuación 15). (Sadanaga, Kawasaki, Tanaka, Kajii, & Bandow, 2017)

$$P - L(O_x) = \frac{\Delta O_x}{\tau} \quad (16)$$

Este estudio se realizó en Wakayama Forest Research Station (WFRS), en la Universidad de Kioto en Japón. Las mediciones se efectuaron desde el 27 de julio hasta el 8 de agosto del 2014. El lugar de estudio se encuentra en una zona remota, pero existen emisiones significativas de compuestos orgánicos volátiles biogénicos. Desafortunadamente, la mayoría del periodo de observación fue lluvioso, por lo que solamente se midió la $P - L(O_x)$, de tres días. Las concentraciones de O_3 fueron de aproximadamente 10 ppbv durante todo el estudio. $P - L(O_x)$ llegó a su punto máximo al medio día, con un valor de 10.5 ppbv/h y la producción fotoquímica del ozono estuvo activa durante todo el día. En este estudio se demostró que, el ozono puede ser producido de forma fotoquímica incluso en ambientes limpios (con bajas concentraciones de NO_x y O_x); sin embargo, no existen muchos ejemplos sobre estos estudios debido a que las investigaciones sobre $P - L(O_x)$ están todavía empezando pero la acumulación de estudios sobre el tema servirán para aclarar la fotoquímica del ozono en la troposfera. (Sadanaga, Kawasaki, Tanaka, Kajii, & Bandow, 2017)

1.2.3. Desarrollo de un instrumento para mediciones directas de la tasa de producción de ozono: confiabilidad de la medición y limitaciones actuales – (Sklaveniti, y otros, 2018)

En esta investigación, se presenta tanto el desarrollo como la caracterización de un instrumento para medir la tasa de producción de ozono (OPR por sus siglas en inglés); este instrumento opera utilizando el principio del MOPS, usando esquemas de muestreo y de detección similares al estudio de Sadanaga, Kawasaki, Tanaka, Kajii, & Bandow, (2017). Además, se presentan resultados

preliminares de la campaña “Indian Radical, Reactivity and Ozone Production Intercomparison (IRRONIC)”, la cual resalta las limitaciones de este instrumento. El principio del OPR se basa en la medición de O_x ente un tubo de flujo ambiental expuesto a la luz solar para simular la fotoquímica del entorno y un tubo de flujo de referencia, que está cubierto con una lámina Ultem para bloquear las longitudes de onda menores a 400 nm. La tasa de producción de ozono se mide, de igual forma, siguiendo la ecuación 16. (Sklaveniti, y otros, 2018)

Como se observa en la figura 3, cada tubo de flujo está conectado a una especie de pestañas de entrada y salida que están hechas de aluminio anodizado. Alrededor de las bridas de aluminio se perforaron cuatro orificios para inyectar aire cero en la entrada de teflón y extraer aire a la salida. El aire ambiente se muestrea a través de una entrada común a un caudal de 4 L/min y se transfiere a ambos tubos de flujo. En la salida, se toma una muestra de aire desde el centro del tubo de flujo, mientras que el resto se extrae mediante una bomba externa. Tanto la inyección como la extracción están regulados por controladores de flujo másico. El filtro Ultem está colocado en un marco rectangular de aluminio fuera del tubo de flujo de referencia. Después, se mide el O_x con un monitor de NO_2 de espectroscopia de cambio de fase (CAPS). ΔO_x se calcula como la diferencia entre la medición del tubo de flujo ambiental y el promedio de dos mediciones de referencia circundantes, lo que conlleva a realizar una medición de $P(O_x)$ cada 2 minutos. Las mediciones son automatizadas y controladas por un sistema programado en LabVIEW, al igual que en la técnica MOPS. (Sklaveniti, y otros, 2018)

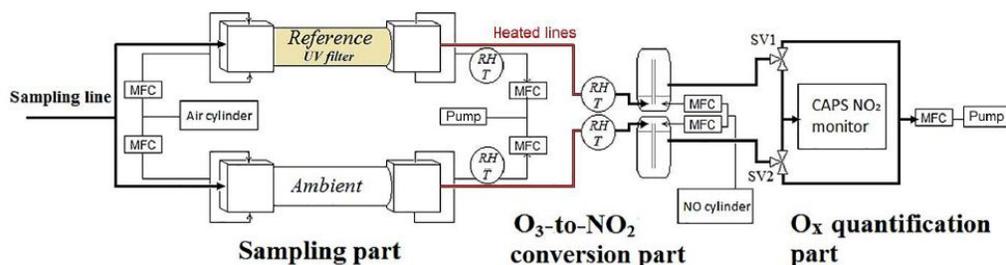


Figura 3. Esquema del instrumento OPR.

Fuente: (Sklaveniti, y otros, 2018)

Adicionalmente, se realizaron experimentos para caracterizar el instrumento. Se hicieron mediciones del tiempo de residencia promedio, la pérdida de O_x , la tasa de producción de HONO en los tubos de flujo y la eficiencia de conversión de O_3 a NO_2 . Para determinar el tiempo de residencia se inyectaron pequeños pulsos de tolueno (por 10 segundos) en el interior de los tubos de flujo y en la salida de los mismos, se midió el tiempo que demoró en salir, mediante un PTR-ToF-MS (proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer). Se calculó una pérdida relativa a partir de la diferencia en las concentraciones entre la entrada y la salida y se tomó como referencia a la concentración de entrada. Finalmente, se midió la eficiencia de conversión de O_3 a NO_2 mediante el muestreo de aire cero enriquecido con O_3 (3–170 ppbv) a través de las cámaras de mezcla de la unidad de conversión, variando el flujo de NO y midiendo el NO_2 con el monitor CAPS (Cavity Attenuated Phase shift Spectroscopy). También se hicieron simulaciones basadas en un modelo de caja basado en el Mecanismo Regional de Química Atmosférica (RACM); para este ejercicio se utilizaron varias campañas de campo, incluidas dos importantes: mediciones de una mega ciudad como parte del área Metropolitana de la Ciudad de México (MCMA) en 2006 y las mediciones de un área urbana como parte del California Nexus (CalNex) en 2010. Para ambas campañas, se registró el doble en la concentración de ozono

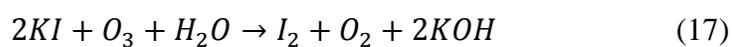
en días con alto O₃ (100ppbv) comparado con días de bajo O₃ (50 ppbv). (Sklaveniti, y otros, 2018)

Algunas de las conclusiones a las que se llegaron en este estudio fueron que el conversor de O₃ a NO₂ tiene una eficiencia de conversión mayor al 99.9% comparado con otros de la literatura. Las pruebas de laboratorio y de campo realizadas para caracterizar el instrumento mostraron que las pérdidas de O₃ y NO₂ dentro de los tubos de flujo son inferiores al 5 y al 3%, respectivamente. Se mostró que una latencia en la producción de ozono en el tubo de flujo ambiental y una producción neta de ozono en el tubo de flujo de referencia puede llevar a una subestimación de la medición del P(O_x) ambiental del 18% en un promedio diario para las condiciones de las campañas de campo de MCMA 2006 y CalNex 2010. Sin embargo, la magnitud de esta subestimación depende de la composición química del aire ambiente, y se recomienda evaluar este sesgo potencial para futuras campañas. El primer experimento usando el instrumento OPR se realizó en un entorno con bajos niveles de NO_x, lo que permitió enfocarse en la sensibilidad de la producción de ozono al NO_x. Se observaron cambios significativos en las tasas de producción de ozono (hasta 20 ppbv/h) cuando se agregaron 6 ppbv de NO_x en los tubos de flujo, de acuerdo con un régimen de producción limitado de NO_x. (Sklaveniti, y otros, 2018)

1.3.Detección del ozono utilizando celdas electroquímicas (ozono sondas).

Este trabajo consiste en medir la tasa de producción de ozono utilizando una variante del instrumento MOPS original de Cazorla & Brune (2010). Así, al sistema de medición de este trabajo de investigación, se le incorporó celdas electroquímicas para detectar el ozono del aire ambiente. La celda electroquímica descrita por

Komhyr, Barnes, Brothers, Lathrop, & Opperman (1995), como se puede ver en la figura 4, tiene dos celdas de teflón que son usadas como cámaras de ánodo y cátodo. Éstas están conectadas por un puente que permite el paso de iones entre ambos, sin que éstos se mezclen. El cuerpo de la bomba de muestreo de gas es de Teflón, ésta no es reactiva y exige la mezcla de ozono en el aire ambiente a través de la celda del cátodo que contiene la solución de yoduro de potasio que causa un aumento de yodo libre cumpliendo con la siguiente reacción redox:



Del Aire Ambiente

Debido al movimiento de los electrones por la destrucción de la molécula de ozono, se produce una corriente eléctrica; ésta es la señal producida por la sonda de ozono cuando no se está midiendo el ozono en la atmósfera (Komhyr, Barnes, Brothers, Lathrop, & Opperman, 1995). Esta corriente de fondo es registrada en cada una de las preparaciones de las sondas de ozono. La preparación de las ozono sondas se describirá de forma más detallada en la sección de metodología.

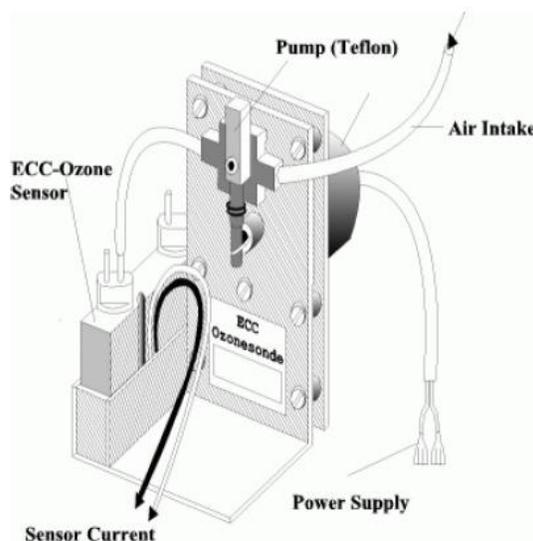


Figura 4. Diagrama de las Ozono Sondas.

Fuente: (Diaz, 2006)

1.4. Justificación del proyecto

Como se ha mencionado, el ozono es un contaminante criterio cuyo monitoreo es de relevancia ambiental. El área de estudio del presente trabajo de investigación es la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA-USFQ) con coordenadas $0^{\circ}11'47''S$, $78^{\circ}26'6''O$, en donde las concentraciones medidas varían entre 20 y 60 ppb, con algunas excepciones donde se llega a picos altos (Cazorla M. , 2016). Esta región de estudio cuenta las condiciones necesarias, mencionadas posteriormente, y una gran cantidad de precursores (óxidos de nitrógeno y COVs) para la producción de ozono. Sin embargo, las medidas de más de 10 años de la Red de Monitoreo de Quito, muestran que no existe un problema de contaminación por ozono en la ciudad. Entre las condiciones más importantes se destacan que Quito está ubicado sobre la línea ecuatorial, por lo que, la radiación solar que recibe es mayor que en otras latitudes; al ser la radiación solar fuerte, se genera mayor energía ultravioleta en la tropósfera baja, lo que, a su vez, facilita que ocurran los procesos fotoquímicos que son parte de la producción de ozono.

Otro punto importante de las zonas de Quito y Cumbayá, es que son áreas de alta densidad poblacional, donde el parque vehicular es significativo y, por tanto, se producen emisiones de los precursores de ozono como compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno. Esto, debido a procesos de combustión en los automotores que constituyen precursores químicos del ozono. Otro aspecto es la geografía de la zona. Cumbayá está ubicada a 2400 msnm y, generalmente, las ciudades que se encuentran a mayor latitud, presentan temperaturas más bajas que ciudades similares a menor latitud. En el caso de la zona de estudio, se han reportado temperaturas medias entre 21-24°C, las cuales podrían provocar una inhibición en el crecimiento de la capa de mezcla planetaria, generando una acumulación de contaminantes. (Cazorla M. , 2016)

Las razones para estos hechos, tienen necesariamente que ser naturaleza química, y, por lo tanto, este trabajo de investigación se realiza para investigar la naturaleza

del origen químico de los niveles de ozono que registra la Red de Monitoreo de Quito y las propias mediciones de la EMA-USFQ. Para esclarecer estas dudas planteadas sobre la química de la atmósfera de la zona de estudio y su relación con las concentraciones de ozono, se han realizado modelos y cálculos teóricos de la tasa de producción de ozono del aire ambiente de Cumbayá, como la investigación de Pozo (2017), que se titula como “Estudio exploratorio sobre el uso del modelo FOAM (The framework for 0-D atmospheric modeling) para el cálculo de la tasa de producción de ozono en el aire ambiente de Cumbayá, Ecuador” y también el estudio de Saud (2018): “Cálculo de la tasa de producción de ozono en Cumbayá (Ecuador) utilizando observaciones de COVs de estudios previos”. No obstante, no se ha realizado ninguna medición experimental de la tasa de producción de ozono como tal, lo cual permite introducir las preguntas que se desean contestar en este trabajo:

- 1) ¿Se puede medir la tasa de producción de ozono del aire ambiente de Cumbayá, Ecuador con una técnica modificada MOPS (Measurement of Ozone Production Sensor), incorporando celdas electroquímicas?
- 2) ¿Es posible desplazar la química de producción de ozono mediante experimentos de perturbación con compuestos orgánicos volátiles (COVs)?

2. Metodología

2.1. Configuración del sistema

Durante los meses de junio y julio del 2018, se realizaron las pruebas experimentales para armar un sistema completo, con el propósito de contestar las preguntas propuestas. La metodología utilizada fue la siguiente:

2.1.1. Pruebas de ozono sondas y radio sondas

Lo primero que se realizó fue probar las ozono sondas y radiosondas recuperadas de previos lanzamientos de globos meteorológicos de la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA-USFQ). Para esto, se conectaron las mismas a una fuente de poder y se detectó si éstas emitían una señal mediante el programa SkySonde Client, el cual también es utilizado para monitorear los lanzamientos mencionados (Salvador, 2015).

Tabla 1. Análisis de funcionamiento de ozono sondas y radiosondas.

Ozono sonda	Funcionamiento	Radiosonda	Transmisión
2Z32595	Correcto	26533	Correcta
2Z31433	Correcto	52176A	No transmite datos de GPS, T y HR.
2Z32594	Correcto	52071A	Datos erróneos de T, HR, P
2Z33222	Correcto	52421A	Datos erróneos de T, HR, P
2Z28181	Correcto	31019	Correcta
2Z28177	Correcto	26710	Incorrecta

En la tabla 1 se puede observar que contamos con 6 ozono sondas y con 6 radiosondas recuperadas. Todas las sondas de ozono funcionaron correctamente mientras que, por el contrario, solamente dos radiosondas transmitían señal y además tomaban datos certeros de variables meteorológicas como presión, temperatura, humedad relativa y ozono. Por lo tanto, luego de este análisis, se escogieron dos sondas de ozono y una de las radiosondas correctas, para armar el sistema inicial. Es importante mencionar

que, a lo largo del proceso de prueba, la radiosonda sufrió un corto circuito, por lo que la reemplazamos por la otra que transmitía la señal correctamente.

En vista de que las ozono sondas eran recuperadas, éstas habían permanecido algún tiempo guardadas, por lo que para volver a usarlas se les debía acondicionar nuevamente. Es así que, las ozono sondas fueron preparadas como si fueran a ser utilizadas en un lanzamiento de globo meteorológico. El proceso de preparación de dichas sondas consiste en una serie de pasos de 7 días antes de que vayan a ser usadas. Se une la unidad de acondicionamiento con la sonda de ozono, mediante un tubo de Teflón, al cual se lo conecta la entrada de ozono bajo (low/no ozone air). Se enciende la fuente de poder, la bomba de aire y la sonda. Se registra la presión de la bomba, el vacío y la corriente de la bomba y luego se calcula el flujo promedio, mediante un medidor de flujo de burbuja. Entonces, se mide el tiempo en que una burbuja de jabón se demora en subir de 0 a 100 ml, por cinco veces y luego se determina el promedio. Después, se colocan 5-6 ml de cátodo y se realiza un bypass, destapándolo y encendiendo el ozono alto y la lámpara UV durante 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se reconecta el tubo al puerto de ozono bajo y se apaga la lámpara de UV, aquí se deja lo deja correr por 3 minutos. Posteriormente, se vacía la solución de cátodo y se colocan 3 ml de solución en el mismo y 1.5 ml en el ánodo.

Luego se conectan los cables de la sonda en donde corresponden (cable blanco en orificio blanco y cable azul en orificio azul) y se deja correr por 10 minutos en ozono bajo. Se registra la corriente de fondo y se enciende la lámpara hasta que la corriente se encuentre en 5 uamps. Una vez en este valor, se deja correr por otros 10 minutos y cuando éstos terminen, se apaga la lámpara y se registra el tiempo que demora en bajar la corriente de 4 a 1.5 uamps. Una vez más se deja correr por 10 minutos en ozono bajo y posterior a esto, se apaga la sonda, la bomba de aire y la fuente de poder, se desconectan

los cables de la ozono sonda y se la guarda hasta su siguiente preparación. Los protocolos de preparación pueden ser consultados con mayor detalle en el trabajo de investigación “Experimento de Sondeo Vertical de la Atmósfera en el Valle de Cumbayá, Ecuador: Protocolo de Lanzamiento de Sondas Meteorológicas y Resultados Preliminares” (Salvador, 2015) y en el artículo “Electrochemical concentration cell (ECC) ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions” (Johnson, y otros, 2002).

La segunda preparación de la ozono sonda se realiza de 2 a 5 días antes de su uso. En ésta, se descarta la solución anterior y se colocan nuevamente 3 ml en el cátodo y 1.5 en el ánodo. Luego, se le acondiciona por 10 minutos en ozono bajo, se registra la corriente, y nuevamente se realizan los pasos desde que se enciende la lámpara para llegar a una corriente de 5 uamps y se toma el tiempo de reacción hasta el paso final de la anterior preparación.

Por último, se realiza una preparación el mismo día en que se va a usar la sonda de ozono o hasta 20 horas antes de su uso (Diaz, 2006). En ésta, se cambian nuevamente las soluciones del cátodo y del ánodo con las mismas cantidades, se enciende el sistema en ozono bajo durante 10 minutos, se registra la corriente, se realiza una vez más el paso para determinar el tiempo de reacción y, por último, se determina el flujo promedio. En este último paso, se registran también la temperatura y humedad relativa del laboratorio. Es importante mencionar, que solamente la primera vez se realizaron las 3 preparaciones para las sondas de ozono que se iban a usar debido a que éstas eran recuperadas, pero una vez hecho esto, cada uno de los días en los que se usaba una ozono sonda, solamente se le realizaba la tercera preparación.

2.1.2. Cámaras ambientales del sistema MOPS

Se contaba con dos cámaras usadas en el estudio de Measurement of Ozone Production Sensor (MOPS) mencionado anteriormente (Cazorla & Brune,

2010). Éstas fueron limpiadas y la lámina de ultem colocada en una de ellas fue retirada, debido a su deterioro.



Figura 5. Cámara ambiental de sistema MOPS cubierta con lámina Ultem.

Adicionalmente, las pequeñas fugas de cada una de las cámaras fueron parchadas con cinta de teflón para así, evitar que el aire que ingresa a las cámaras, se escape por estos orificios.

2.1.3. Construcción del sistema con cámaras ambientales del MOPS

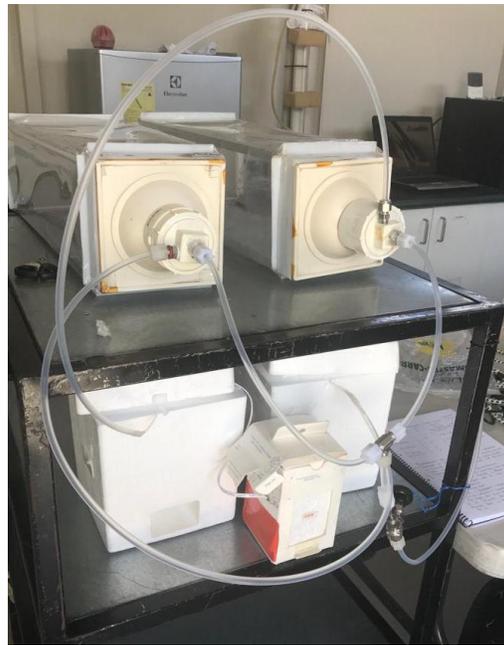


Figura 6. Construcción inicial del sistema de medición.

En la figura anterior, se puede observar el sistema inicial armado, que consta de ambas cámaras ambientales utilizadas en el sistema MOPS, conectadas a las dos sondas de ozono, mediante tubo de teflón y una conexión T, que, a su vez, está conectada a una válvula de aguja con el objetivo de poder controlar el flujo de aire que ingresa a las cámaras y, finalmente esto se conecta a una bomba, la cual succiona el aire por dentro de las cámaras.

Con este sistema se hicieron mediciones del aire ambiente de Cumbayá en la USFQ, con las cuales se detectó que las medidas arrojaban valores que eran 50% menores comparadas con las medidas del medidor de ozono de la EMA, Thermo Scientific 49i. Por esta razón, se decidió cambiar la geometría de las cámaras ambientales y hacer pruebas de medición con un sistema diferente, en el cual se obtenga un mínimo porcentaje de pérdidas.

2.1.4. Construcción de nuevo sistema de medición con nuevas cámaras ambientales

Para este nuevo sistema, se construyeron nuevas cámaras ambientales simples y con geometría redonda, que tienen una longitud de 45 cm, un diámetro de 17 cm y un volumen de 10.21 L cada una.



Figura 7. Nuevo diseño de cámaras ambientales.

Las cámaras fueron forradas con láminas finas de teflón (de 0.25 mm de grosor). Se colocaron tubos de teflón como puertos de entrada y salida de flujo de aire ambiente, como se muestra en la figura 7. Se conectaron las ozono sondas de tal manera que el muestreo sea directamente a la salida de las cámaras, como se muestra en la figura 8. Además, en cada salida de aire se conectó una válvula de aguja individual para cada cámara, con el fin de poder controlar el flujo de aire de entrada para cada una de ellas y a su vez, una bomba se conectó a cada una de las cámaras para que el aire pueda ser succionado hacia afuera del sistema, como lo muestra la figura 8.

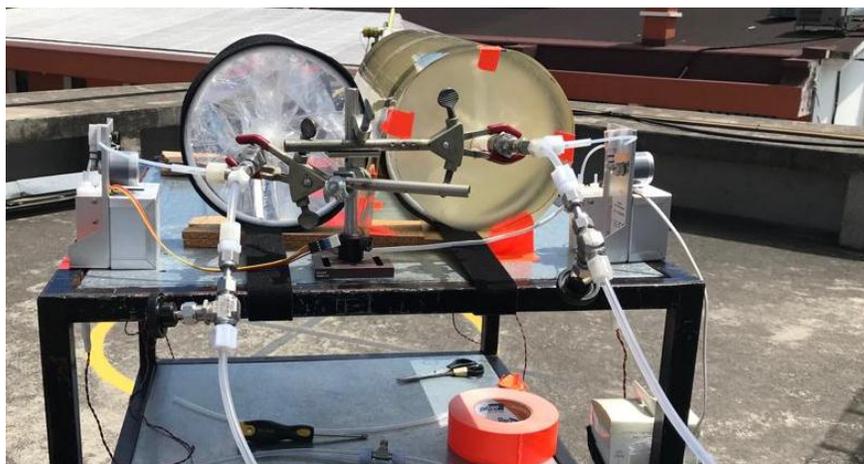


Figura 8. Configuración del nuevo sistema de medición.

Debido a que se busca detectar la diferencia de $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ entre el aire de la cámara de muestreo y el de la cámara de referencia, los flujos de salida de las cámaras ingresan a un convertidor de dióxido de nitrógeno a ozono, el cual utiliza dos celdas de conversión fotolítica, una para el aire que ingresa de la cámara de muestreo y otra para el aire que ingresa de la cámara de referencia. Un diodo emisor de luz (longitud de onda de 395 nm) está conectado al final de cada celda de conversión fotolítica como fuente de radiación. Las celdas de conversión fotolítica están hechas de cuarzo con un revestimiento de espejo reflectante de aluminio en el exterior. Las dimensiones de las celdas son de

30,5 cm de longitud y 5,1 cm de diámetro. La luz también se refleja en un espejo redondo de aluminio ubicado al final de cada celda de cuarzo frente a la fuente de luz (Cazorla & Brune, 2010).

También se cambió la ubicación de las válvulas de aguja, colocándolas directamente en la bomba para no tener que instalar muchas uniones y conexiones en el sistema y así, evitar fugas de la muestra de aire que ingresa en cada cámara. Es así entonces, que se obtuvo el sistema final, el cual se indica en la figura 9. Es importante mencionar que, el sistema completo es similar al del estudio realizado por Cazorla & Brune (2010), pero con diferentes cámaras ambientales y con la incorporación de celdas electroquímicas para la medición de las muestras (Figura 10).

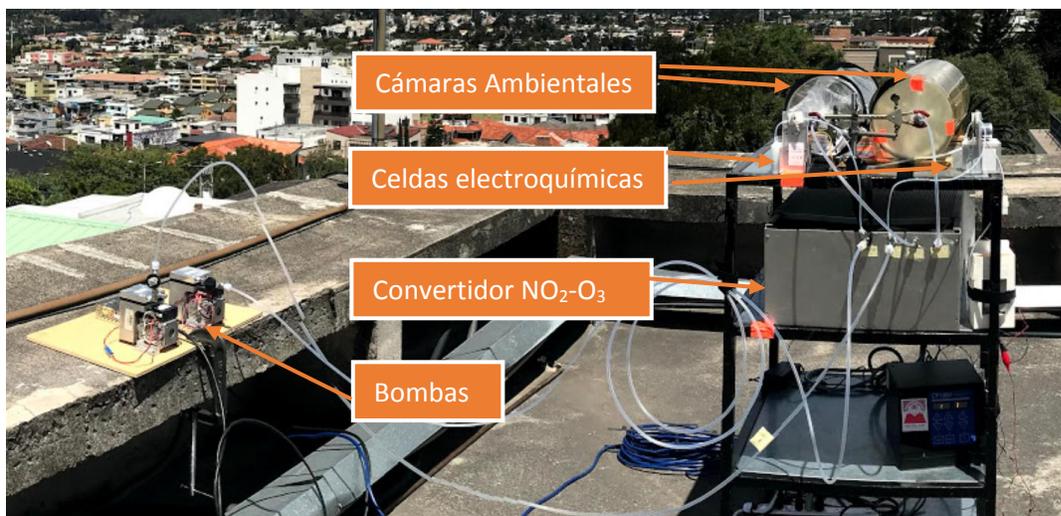


Figura 9. Sistema de medición final para la parte experimental del proyecto.

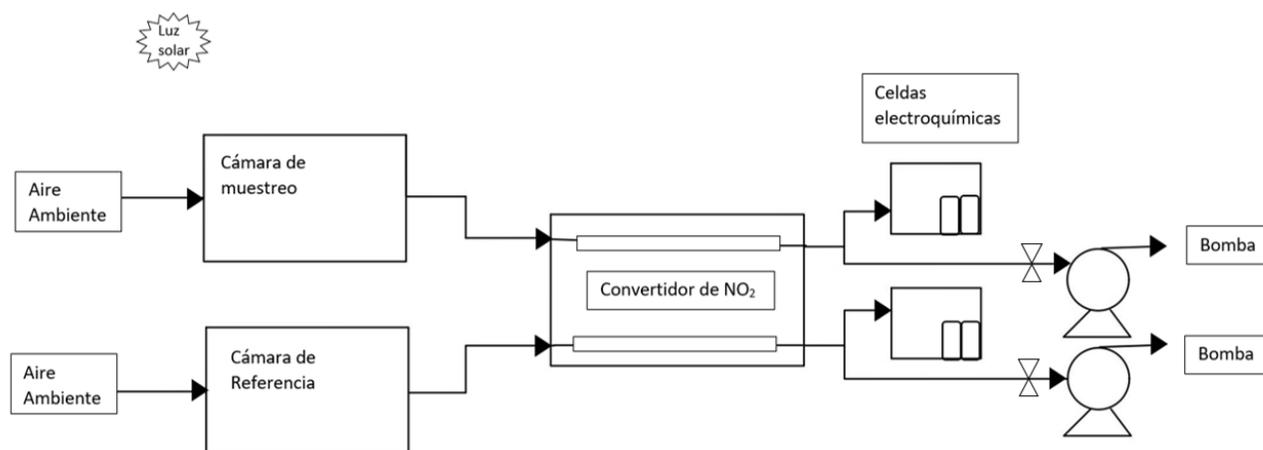


Figura 10. Esquema de instrumento MOPS con celdas electroquímicas incorporadas.

2.2. Operación:

2.2.1. Determinación de flujo de aire

Inicialmente, cuando se contaba solamente con una bomba para la extracción del aire ambiente de las cámaras, y, por lo tanto, solamente con una válvula de aguja para controlar el flujo, se hicieron pruebas con un flujo de 6 L/min (LPM), con el fin de tener 3 L/min en cada cámara; de igual forma, se hicieron mediciones con el flujo máximo de la válvula, es decir, aproximadamente 12LPM, teniendo un flujo de 6 LPM en cada cámara. Luego de esto, se hicieron varias pruebas con el sistema final, es decir, con el sistema que contaba con dos válvulas de aguja, y se probaron diferentes valores en las válvulas de aguja, con el fin de determinar con qué flujo se obtienen mejores datos y resultados. De esta manera, se hicieron mediciones con flujos de 1, 5, 10 y 12 LPM y posteriormente, se analizaron las mediciones realizadas, y con esto se determinó que se obtienen mejores resultados con un flujo de alrededor a 10 LPM, el cual será utilizado en cada una de las válvulas durante toda la parte experimental del estudio. La razón por la que se determinó que este flujo es el mejor, es porque

observando los datos medidos, con este flujo se obtenía la menor pérdida de ozono y se obtenían valores no tan diferentes al instrumento 49i.

2.2.2. Corrección en la señal de los datos obtenidos

Una vez graficadas las series de datos de las primeras pruebas en la herramienta de software matemático MATLAB, se detectó unos picos en la señal obtenida. Para corregir o disminuir estos picos, se hicieron distintas pruebas con la radiosonda. Al inicio, la radiosonda se encontraba conectada a una fuente de poder, la cual se conecta a una regleta eléctrica en donde se energizan otros equipos como el convertidor de dióxido de nitrógeno a ozono u otras fuentes como las bombas. Para tratar de corregir la señal en las mediciones, se intentó que la radiosonda no esté conectada a una fuente de poder, sino que funcione a base de pilas. Con esta prueba, no se obtuvo una mejora en la señal y, al contrario, ésta empeoró.

De igual manera, se intentó arreglar la señal colocando pilas a las sondas de ozono. Esta opción también fue descartada, debido a que se determinó que las pilas se consumen después de aproximadamente 2 horas, por lo que, para el periodo de toma de datos oficial, que sería de 6 horas diarias durante todo un mes, se necesitarían una gran cantidad de pilas, lo cual es una alternativa desfavorable.

La otra prueba que se realizó, fue conectar una sola fuente de poder a ambas ozono sondas en vez de utilizar una fuente por cada sonda; esta opción tampoco se tomó en cuenta debido a que no se obtuvieron mejoras en las señales. Adicionalmente, se quitó la conexión a tierra de la fuente de poder y de esta forma, finalmente, a pesar de que seguía habiendo picos, sí se registró una mejora en las señales obtenidas. Por último, se quitó la conexión a tierra de la regleta donde están conectados todos los instrumentos y no solamente de la fuente de poder de la radiosonda o de la ozono sonda; con este cambio, la señal mejoró aún más, sin embargo, aún hay la presencia de unos pequeños

picos en los gráficos de los datos que son posibles de eliminar a través de filtros en el código de Matlab.

2.3. Recopilación de datos

La toma de datos se realizó a partir del día martes 21 de agosto del 2018 hasta el día viernes 21 de septiembre del 2018 en la terraza del edificio Maxwell de la USFQ, donde se encuentra la EMA. Cada día se instaló y activó el sistema de mediciones a partir de las 9h00-10h00 (dependiendo el día), hora a la que empieza a haber una mayor intensidad de luz solar, y se terminó a las 16h00, hora en la cual el sol disminuía. Se desconectaba y guardaba el equipo siempre dentro del laboratorio de la EMA-USFQ. Los primeros y últimos 10 minutos de toma de datos de estas 6-7 horas se dejaban ambas cámaras transparentes, es decir sin ninguna lámina de ultem y sin encender el convertidor de $\text{NO}_2\text{-O}_3$, con el fin de que las cámaras ambientales se acondicionen; el resto del tiempo, el convertidor se mantuvo prendido y cada 10 minutos se intercalaba la lámina de ultem entre las cámaras y se llevó un registro escrito en un cuaderno de campo, con la hora en la que se realizaban los cambios y las concentraciones que se detectaba en cada una de las cámaras a dicha hora; esto se realizó con el fin de llevar un control de las mediciones y todo lo que le ocurría al sistema durante el periodo de medición. La cantidad de datos obtenidos al final del periodo es de 21600 a 25200 datos aproximadamente, ya que se arroja 1 dato por segundo; estos datos serán analizados posteriormente mediante el programa Matlab.

2.4. Pruebas de pulso

La tasa de producción de ozono depende de forma lineal del tiempo de exposición. Por esta razón, se realiza una prueba de pulso, con el fin de determinar el tiempo de residencia de la muestra de aire en la cámara y además, ayuda a identificar el tipo de flujo que existe dentro de las cámaras (Cazorla M. , 2010). Esta prueba consiste en encender una lámpara de mercurio en la entrada de aire ambiente de cada una de las cámaras. Se debe mantener la lámpara encendida en una cámara durante

aproximadamente 15 segundos y luego retirarla y repetir el proceso en la entrada de la otra cámara. Esto causa que el ozono se dispare y se marquen valores muy altos comparados con los registrados normalmente (>150 ppb). Esta prueba se realiza con el objetivo de calcular el tiempo de residencia de la muestra de aire ambiente dentro de las cámaras. Estas pruebas de pulso se realizaron durante el periodo de prueba para entender su funcionamiento, pero también durante el periodo oficial de toma de datos, los días 7, 18 y 21 de septiembre del 2018. Con los datos obtenidos de estos días, se realiza un código en Matlab para determinar el tiempo de residencia del aire ambiente; éste mismo código se aplica en los tres días y se obtiene un tiempo de residencia promedio, el cual será utilizado para calcular la tasa de producción de ozono, mediante la ecuación 16, mencionada previamente, donde se divide la diferencia entre el ozono medido en la cámara clara y aquel medido en la cámara oscura, para el tiempo de residencia promedio de las muestras.

2.5. Perturbaciones

La idea inicial de aplicar una perturbación en el sistema, consistía en encender un incienso cerca de la entrada de aire ambiente de las cámaras. El objetivo de este proceso es identificar si es posible desplazar la química de producción de ozono mediante el aumento de compuestos orgánicos volátiles (COVs). En el periodo de prueba se realizó la perturbación con incienso por un tiempo corto de consumo del mismo, sin embargo, surgió una mejor alternativa de aplicar compuestos orgánicos volátiles en lugar de los inciensos. Para esto, durante el intervalo oficial de recopilación de datos, se realizaron 2 perturbaciones durante las 6-7 horas completas de mediciones de dos días viernes, y el resto del periodo, se realizaron 5 perturbaciones más durante 1 hora cada una, en cualquiera de los días experimentales. Los compuestos utilizados para las perturbaciones fueron los siguientes:

- Acetona
- Gasolina (extra)
- Etanol puro

- Gasolina con etanol

En estas perturbaciones, se colocó 150 ml de cada uno de los compuestos en un Erlenmeyer, el mismo que tenía una tapa de corcho en el cual se conectaron dos tubos de teflón de 1/8 in, para poder introducirlos a la entrada de cada una de las cámaras y también contaba con una entrada de 1LPM de aire sintético, para ayudar a la evaporación de los compuestos. El Erlenmeyer fue colocado a un lado de las cámaras y sostenido por un soporte universal, como se puede ver en la siguiente figura.



Figura 11. Aplicación de acetona como perturbación en el sistema.

3. Resultados y Discusiones

La técnica descrita anteriormente para la medición del ozono troposférico fue usada de forma exitosa en la terraza del edificio Maxwell de la USFQ, donde se encuentra la Estación de Mediciones Atmosféricas (EMA-USFQ). Las mediciones se realizaron por un

periodo de 32 días, del 21 de agosto al 21 de septiembre del 2018, y durante todo este periodo solamente un día no fue posible realizar las mismas debido a las condiciones meteorológicas que se presentaron en el valle de Cumbayá, ya que hubo precipitación constante durante todo el día y además de que los equipos no pueden ser expuestos al agua, no existía radiación solar fuerte como los demás días del estudio, por lo que la producción de ozono troposférico sería muy baja o incluso nula; este día fue el 14 de septiembre del 2018.

3.1. Análisis de Datos

Los datos medidos fueron colectados y procesados en el programa SkySonde Client y SkySonde Server, el cual sirve para recopilar y mostrar la telemetría de datos de radiosondas Intermet en tiempo real durante el tiempo de vuelo de un globo meteorológico (Earth System Research Laboratory , s.f.); y, en este caso, se mostraron los datos en tiempo real de las mediciones in situ. Luego de tener los archivos generados por SkySonde Client, se realizó un respectivo código matemático en Matlab para analizar y crear representaciones del comportamiento de las mediciones obtenidas. De esta forma, se graficaron las señales crudas obtenidas de las cámaras ambientales, así como también la señal de la concentración de ozono medida en tiempo real por el instrumento Thermo Scientific O₃ Analyzer, Modelo 49i, perteneciente a la EMA-USFQ, que cuenta con una tasa de adquisición de 1 dato por segundo de forma permanente (Cazorla, 2016).

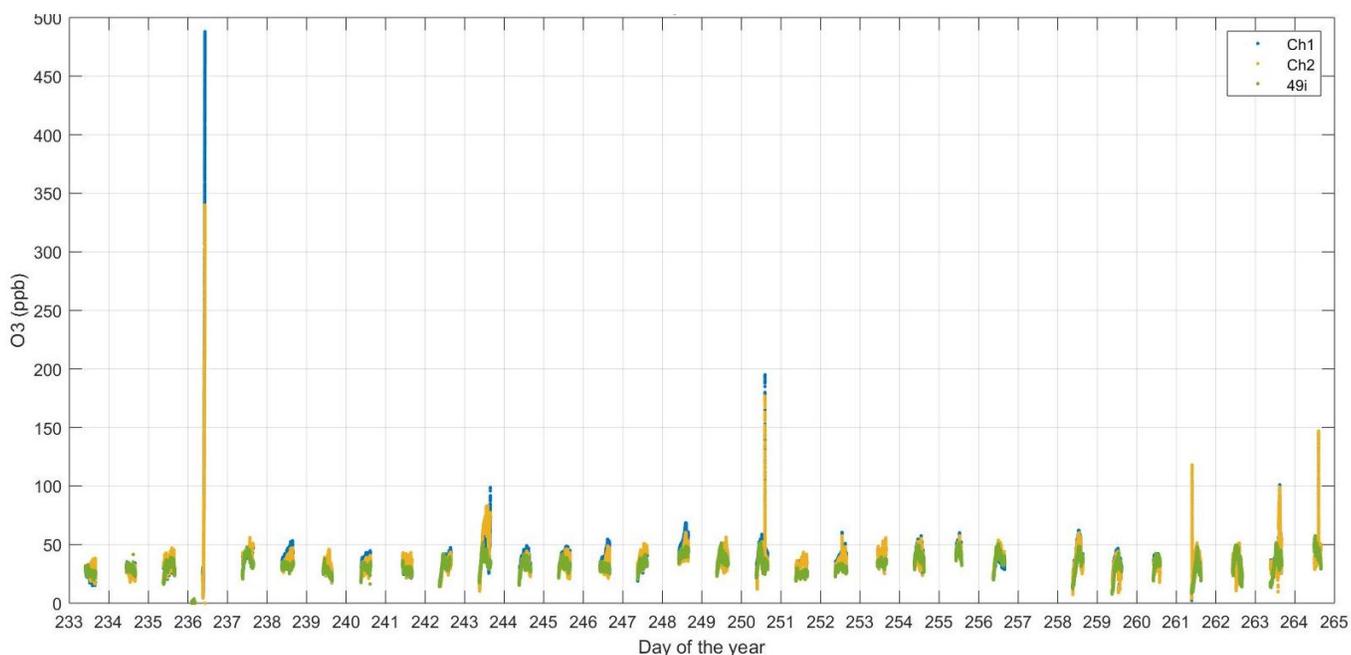


Figura 12. Serie de tiempo del 21 de agosto al 21 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

Como se observa en la figura anterior, el día 257 del año corresponde al 14 de septiembre del 2018, día en el cual no se realizaron mediciones por razones mencionadas anteriormente. Adicional a esto, otro día muy peculiar es el día 236, correspondiente al 24 de agosto del 2018, en el cual hubo un inconveniente con las bombas que succionan el aire ambiente que se encuentra dentro de las cámaras; éstas bombas se apagaron duraron la mañana y ocasionó que la muestra de aire dentro de las cámaras permaneciera por un mayor tiempo en las mismas y, por tanto, las concentraciones de ozono medidas fueron muy elevadas, con valores de hasta 532 ppb. Por estas razones, para obtener una mejor visualización de la serie de tiempo, se va a considerar y analizar este día por separado.

Además, se puede distinguir claramente que existen días con picos donde existe una razón específica por la cual las concentraciones de ozono se elevaron. Por ejemplo, el día 243 del año, corresponde al día viernes 31 de agosto del 2018, en el cual se realizó una perturbación en el sistema, utilizando gasolina; el mismo caso aplica para el día 263 del año, correspondiente al jueves 20 de septiembre. Por otro lado, el día 250 del año, corresponde al viernes 07 de septiembre del 2018, día en el cual hay un aumento muy marcado y notorio en las concentraciones de ozono debido a que se realizó una prueba de pulso, al igual que en los días 261 y 264 del año que corresponden al martes 18 y al viernes 21 de septiembre del 2018.

Con el fin de visualizar mejor solamente la producción de ozono, se consideran los datos de las pruebas de pulso como NaN (Not a Number), y de igual forma, estos días serán analizados por separado. Además, se dividió la serie de tiempo por cada una de las semanas del periodo experimental, es decir, un total de 5 semanas. De esta forma, la serie de tiempo se puede observar correctamente como se muestra en las imágenes 13-17, en las cuales se detecta claramente que la concentración de ozono llega a ser alta, con valores mayores a 55 ppb en aquellos días donde se realizaron perturbaciones al sistema.

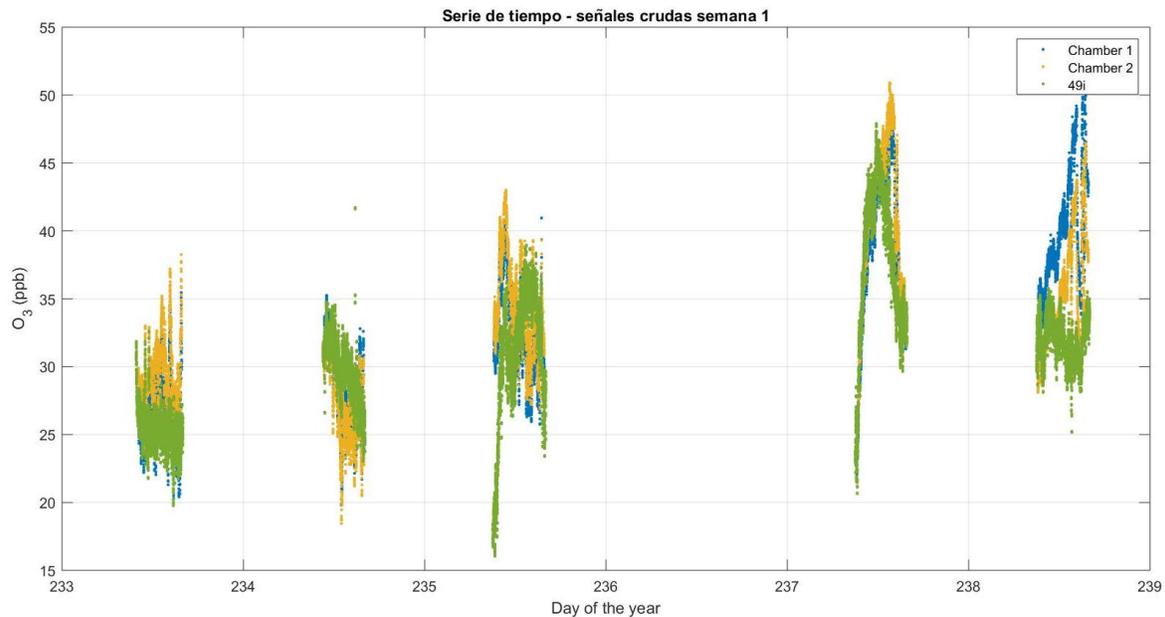


Figura 13. Serie de tiempo correspondiente a los días del 21 de agosto al 26 de agosto del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

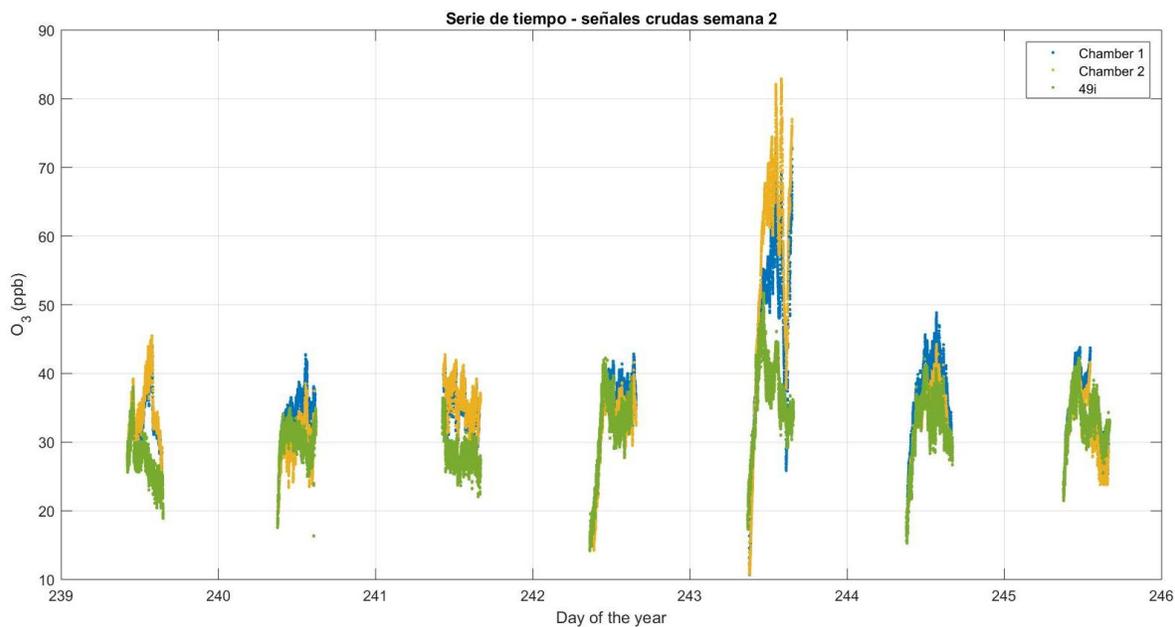


Figura 14. Serie de tiempo correspondiente a los días del 27 de agosto al 02 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

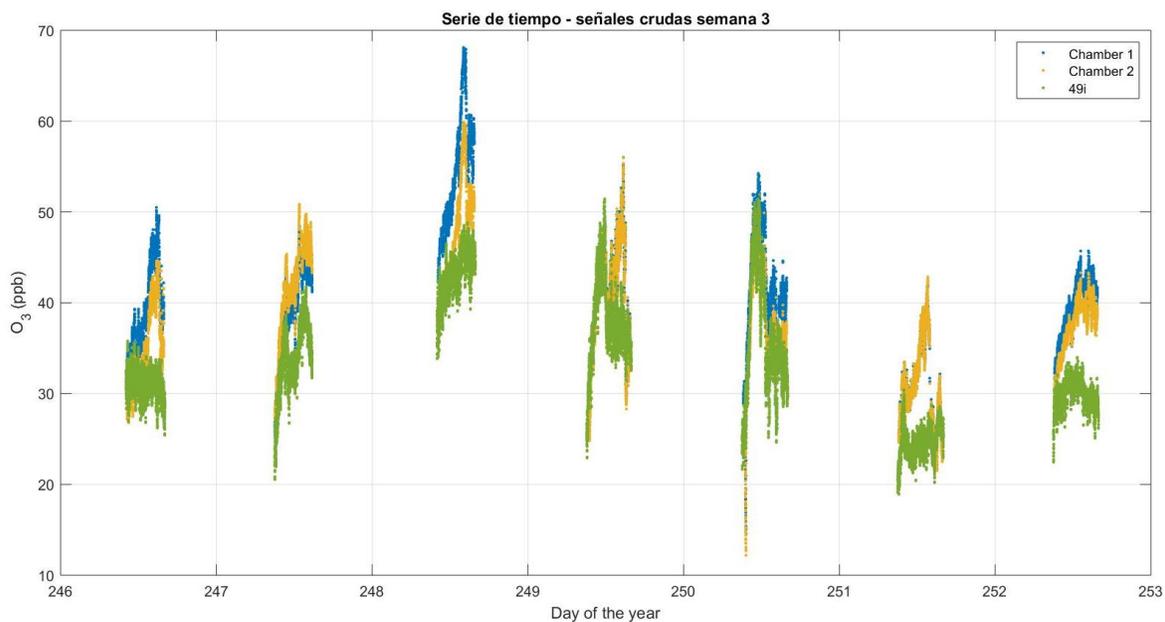


Figura 15. Serie de tiempo correspondiente a los días del 03 de septiembre al 09 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

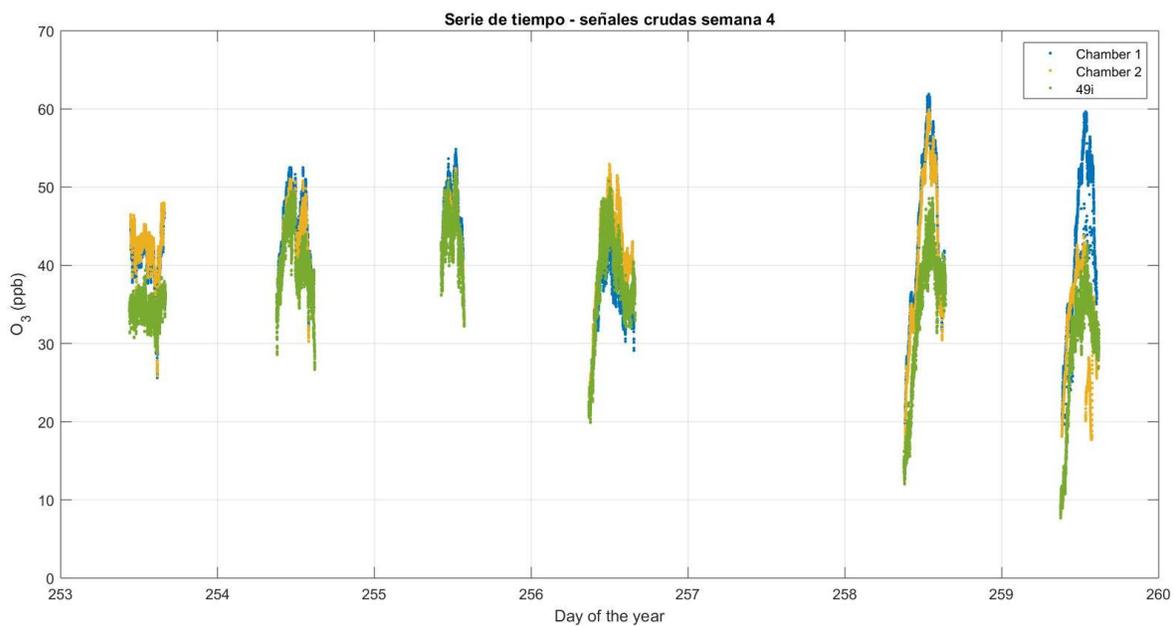


Figura 16. Serie de tiempo correspondiente a los días del 10 de septiembre al 16 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

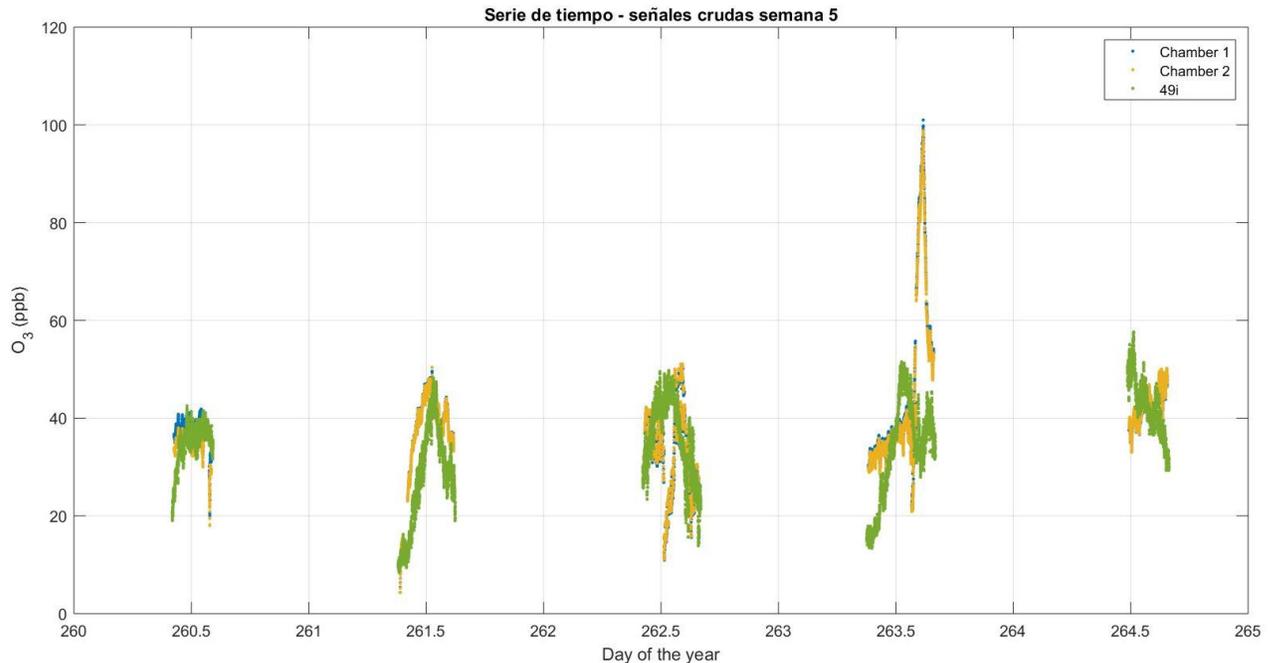


Figura 17. Serie de tiempo correspondiente a los días del 17 de septiembre al 21 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

A continuación, se detallará cada uno de los pasos que se realizaron en el código técnico de MATLAB; sin embargo, con el objetivo de visualizar mejor, se mostrará los resultados individuales de uno de los días de muestreo; este día es el 30 de agosto de 2018.

En primer lugar, se graficaron las señales tal y como fueron medidas, y se superpuso la señal cruda del instrumento medidor de ozono de la EMA-USFQ, con el fin de comparar de forma visual si las cámaras estaban midiendo correctamente o por lo menos, alrededor de las medidas obtenidas por el 49i (figura 18). Una vez hecho esto, se pudo determinar que las cámaras miden correctamente valores esperados y muchas veces muy parecidos al instrumento 49i. Además, no existen pérdidas del 50% como se describió anteriormente que ocurría con el anterior diseño de las cámaras, y, al contrario, solamente existe una diferencia desde 4-8 ppb entre

las medidas del 49i y las medidas de las cámaras ambientales. En este día en particular, se puede ver claramente que el nivel de ozono durante la primera hora de muestreo (de 9am-10am), fue de 15-20 ppb y a partir de esta hora, los niveles de ozono comenzaron a subir y se mantuvieron en valores similares durante el resto de tiempo del análisis (hasta 16h00).

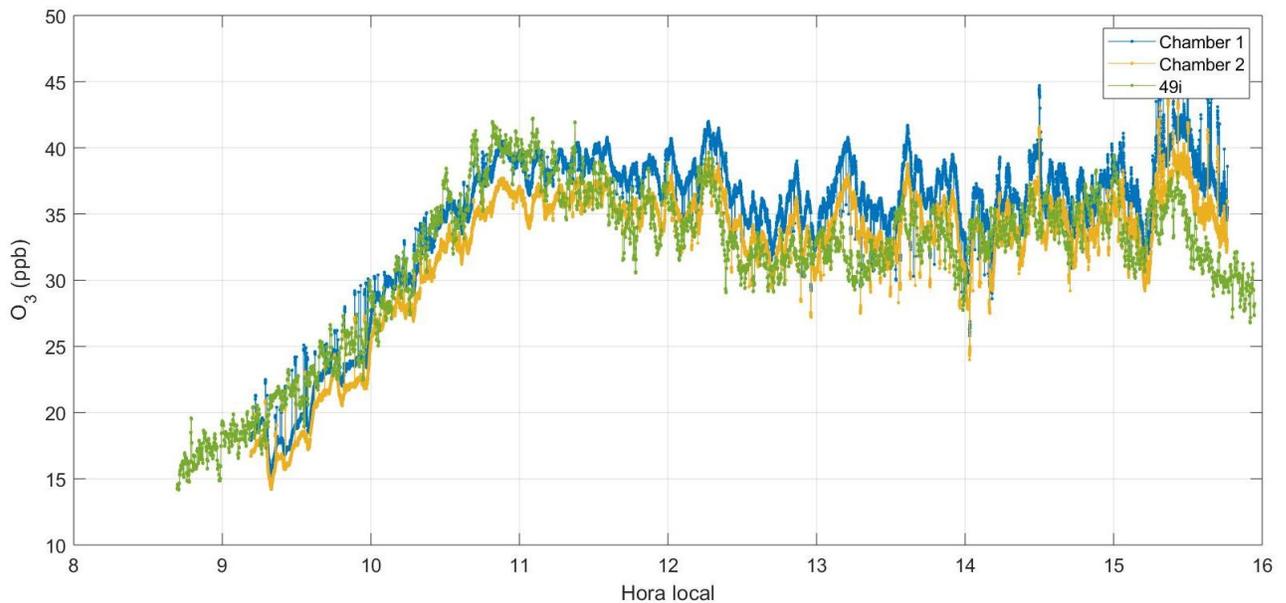


Figura 18. Señal cruda del 30 de agosto de 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos azules, mediciones de la cámara 2 en puntos amarillos, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

Posteriormente, se aplicó una mediana por cada 10 puntos a los datos crudos anteriores, es decir que se obtuvo 1 punto por cada 10 segundos de datos medidos. Esto se realizó con el fin de minimizar los puntos que claramente no pertenecen a las señales medidas y que son generados por ruido. (figura 19)

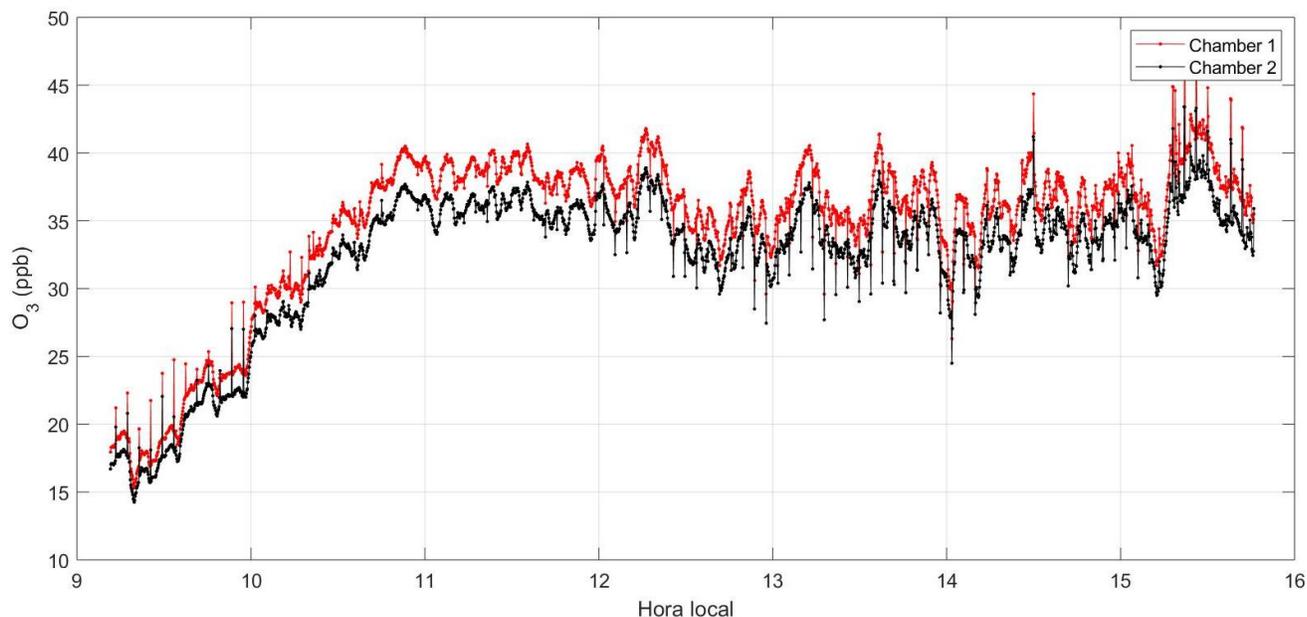


Figura 19. Mediana de 1 punto por cada 10 segundos de las señales obtenidas para el 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a mediciones de la cámara 1, puntos negros representan a mediciones de la cámara 2.

Como se puede observar en la figura anterior, a pesar de aplicar la mediana a las señales crudas, todavía se pueden apreciar algunos puntos producidos por ruido, que no son mediciones de ozono como tal. Por esta razón, estos puntos fueron eliminados de forma manual uno por uno, dando como resultado la figura 20, la cual ya no cuenta con picos o datos atípicos a las mediciones.

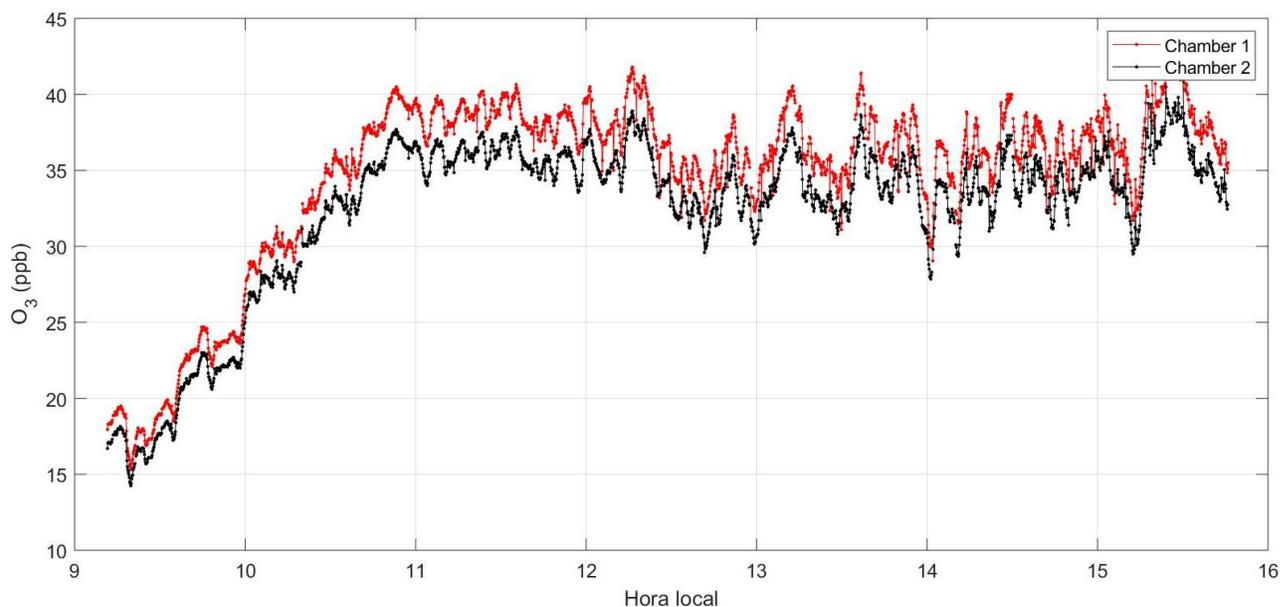


Figura 20. Señal del 30 de agosto de 2018 luego de la eliminación de datos producidos por ruido. Puntos rojos representan a mediciones de la cámara 1, puntos negros representan a mediciones de la cámara 2.

Luego de esto, se aplicó el promedio por cada 60 puntos obtenidos del código anterior, es decir, 1 punto por cada 10 minutos, tiempo en el que cada cámara permanecía clara u oscura; para esto, se eliminaron los 10 primeros puntos y los 10 últimos puntos y así, el promedio se realizó de los 40 puntos intermedios para obtener valores más exactos (figura 21). El análisis hasta este punto demuestra que esta nueva técnica, que consiste en una modificación del sistema original MOPS y que contiene celdas electroquímicas para la detección del ozono, es capaz de medir correctamente los niveles de ozono, dando como resultados valores similares a los medidos por la EMA-USFQ, en donde las concentraciones del mismo se encuentran entre 20 y 60 ppb. (Cazorla M. , 2016)

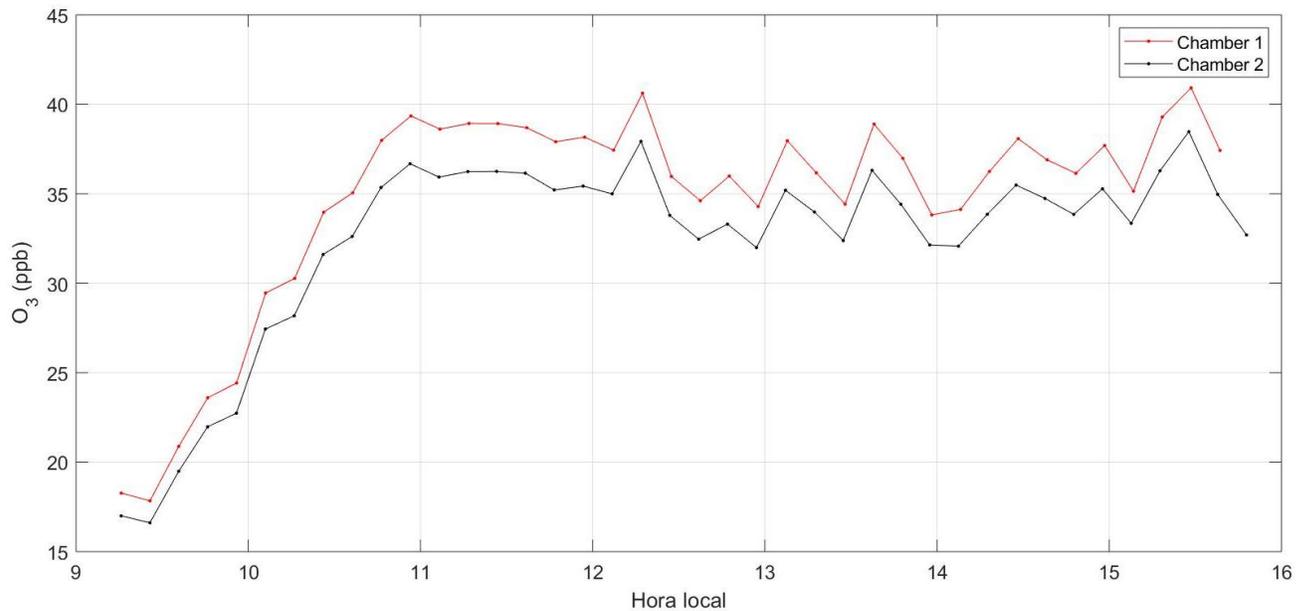


Figura 21. Promedio por cada 60 puntos de la señal del 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a mediciones de la cámara 1, puntos negros representan a mediciones de la cámara 2.

Finalmente, se decidió aplicar dos métodos diferentes para analizar los datos medidos. El primer método consiste en hacer una diferencia entre el punto en el cual la cámara 1 estaba clara y el punto en el cual la cámara 1 estaba oscura. Luego de esto, se determinó un promedio entre las diferencias obtenidas. El mismo procedimiento se realizó para el resto de puntos y para la cámara 2 (figura 22). Por otro lado, el segundo método de análisis consiste en determinar un valor promedio por cada dos puntos medidos en los que la cámara estaba clara y un valor promedio por cada dos puntos medidos en donde la cámara se encontraba oscura, y luego proceder a restar el promedio obtenido para la cámara clara, menos el promedio obtenido para la cámara oscura. Esto se realizó para todos los puntos y para ambas cámaras (figura 23).

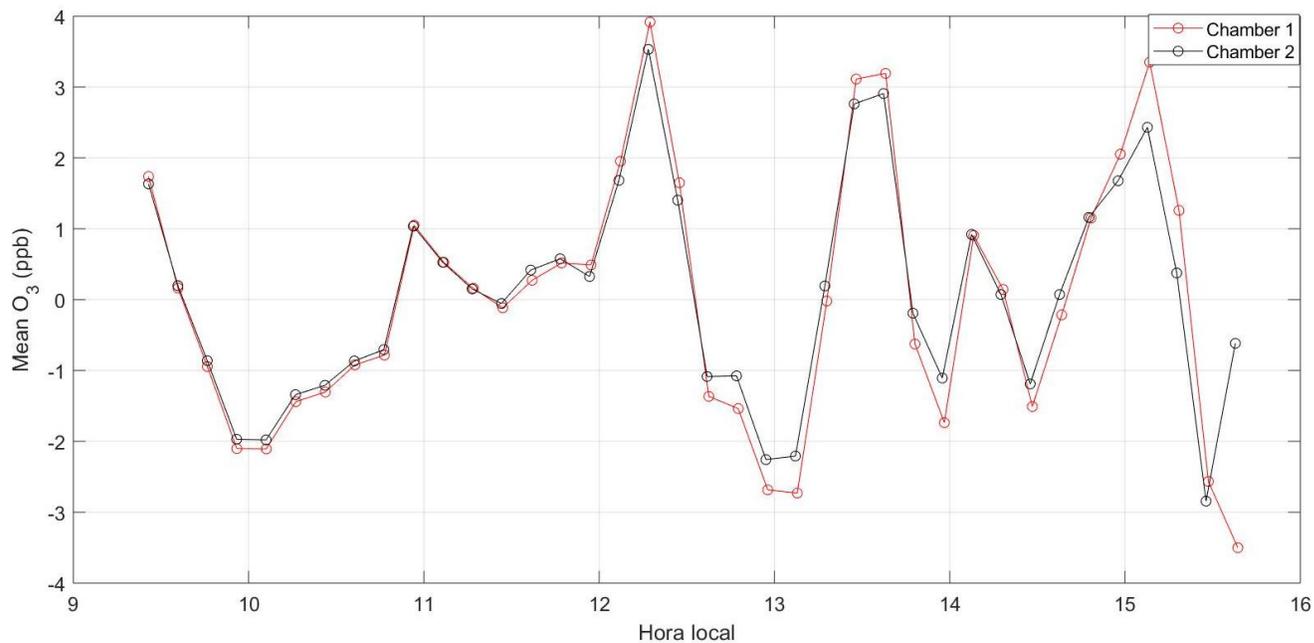


Figura 22. Aplicación del método 1 para la señal del 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

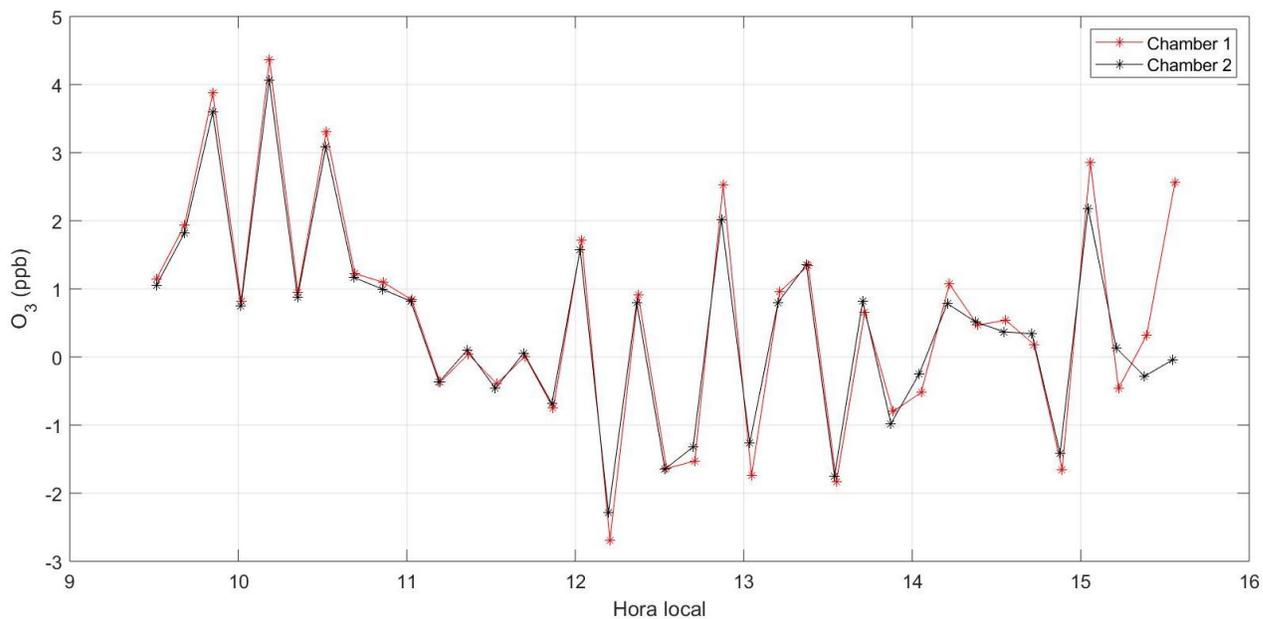


Figura 23. Aplicación del método 2 para la señal del 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

Como se puede observar, en ambos métodos se obtienen resultados similares entre ellos, es decir que, cualquiera de ellos es válido para usarlo en el análisis de datos. Estos resultados indican que la producción del ozono generalmente oscila entre valores pequeños, niveles que se ven también en los demás días de mediciones, a excepción de aquellos días donde se realizaron perturbaciones, que se analizan posteriormente.

3.2. Tasa de producción de ozono

En esta sección, se tiene como objetivo determinar la tasa de producción de ozono, descrita en la introducción por la ecuación 14; para esto, se debe determinar también el tiempo de residencia de las muestras en las cámaras ambientales mediante las pruebas de pulso realizadas en la parte experimental de este trabajo. Para esto, es importante mencionar que se realizaron pruebas de pulso en 3 días diferentes: el 07 de septiembre, el 18 de septiembre, y el 21 de septiembre del 2018. Por lo tanto, se determinará el tiempo de residencia en cada uno de estos días y después se obtendrá un promedio para tener el tiempo de residencia final, que será utilizado para determinar la tasa de producción de ozono. Con el fin de demostrar los valores determinados en la prueba de pulso, éstos fueron separados del resto de medidas tomadas en cada día y de igual forma, analizados aparte. En las imágenes 24, 25 y 26 se muestran las 3 pruebas de pulso respectivamente. En todas ellas se puede identificar que las concentraciones de ozono alcanzaron valores desde 120 hasta 200 ppb aproximadamente.

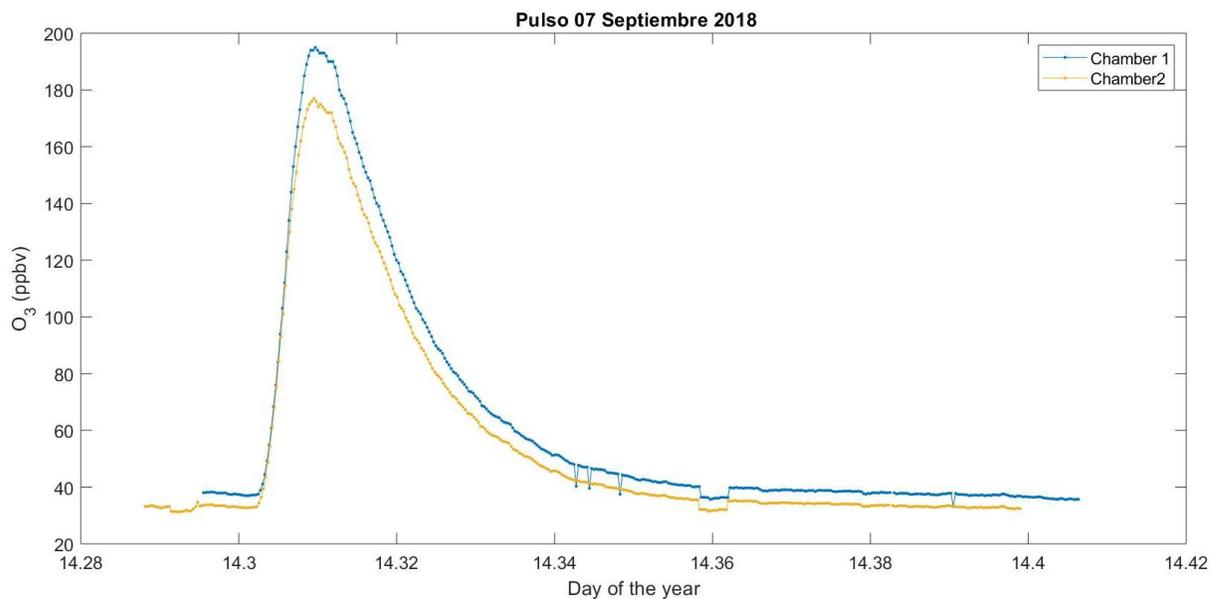


Figura 24. Señal de la prueba de pulso aplicada el 07 de septiembre de 2018. Puntos azules representan la cámara ambiental 1 y los puntos amarillos la cámara ambiental 2.

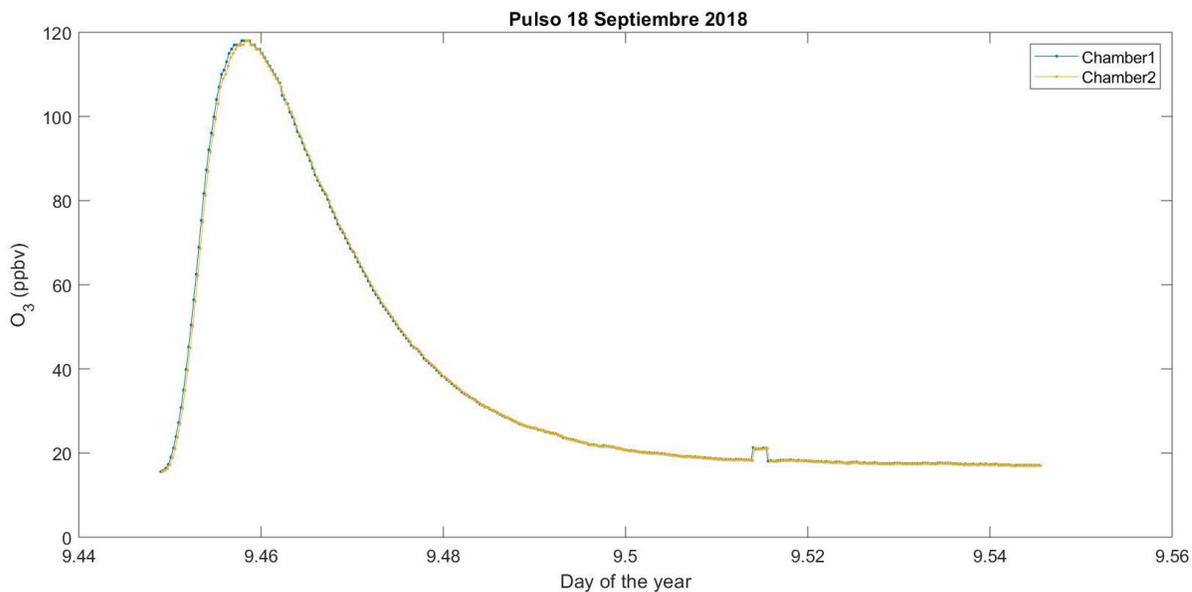


Figura 25. Señal de la prueba de pulso aplicada el 18 de septiembre de 2018. Puntos azules representan la cámara ambiental 1 y los puntos amarillos la cámara ambiental 2.

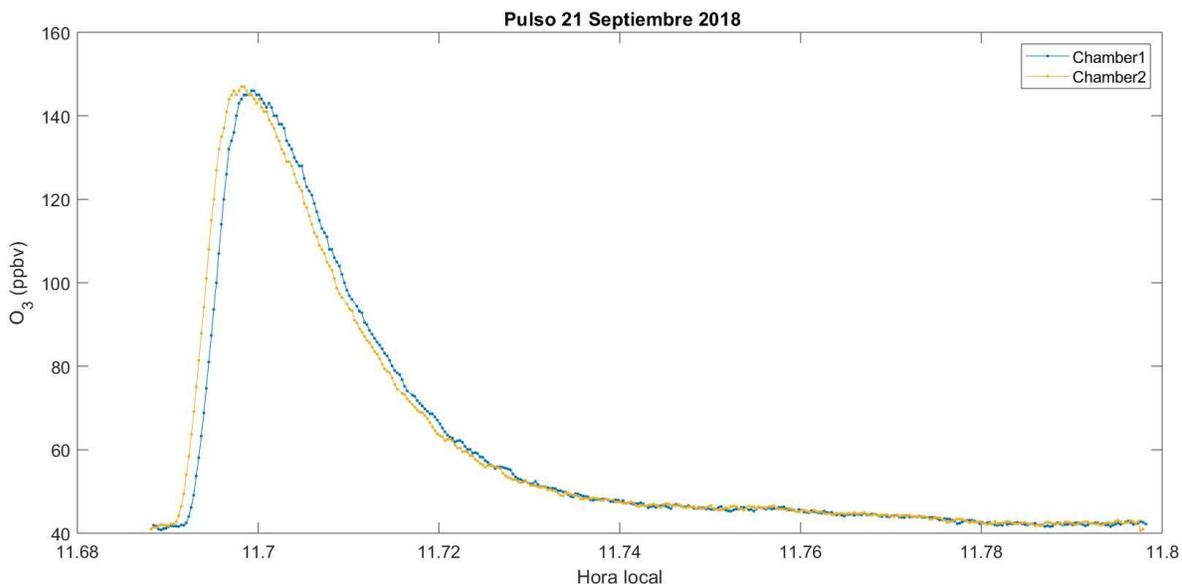


Figura 26. Señal de la prueba de pulso aplicada el 21 de septiembre de 2018. Puntos azules representan la cámara ambiental 1 y los puntos amarillos la cámara ambiental 2.

Se normalizaron los datos de las pruebas de pulso con el fin de obtener mejores resultados y comparar las tres pruebas de pulso fácilmente. De esta forma, se indican los resultados normalizados en la figura 27, los cuales indican que dos de los pulsos realizados son similares (el segundo y el tercero), por lo que se determinó el pulso promedio de estos dos días para determinar la tasa de producción de ozono de todos los días de mediciones experimentales. En cuanto al primer pulso, se observa que existe un pequeño desplazamiento comparado con los otros dos pulsos y, por esta razón, el tiempo de residencia determinado en esta prueba de pulso, solamente se utilizará para determinar la tasa de producción de ozono para ese día en específico, el día 07 de septiembre del 2018.

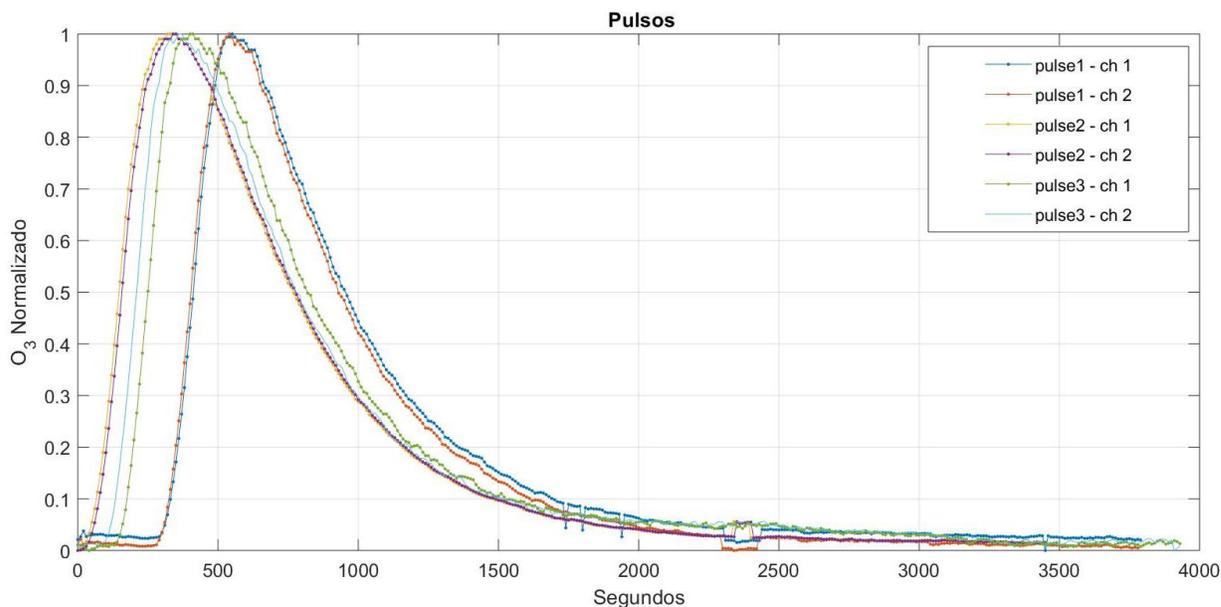


Figura 27. Pulsos normalizados para el 07, 18 y 21 de septiembre de 2018, respectivamente.

El resultado para el tiempo de residencia promedio para el segundo y tercer pulso es de 773.1994 segundos, equivalente a 0.2148 horas. Por otro lado, el tiempo de residencia para el primer pulso, aquel que está ligeramente diferente a los otros dos, es de 956.2439 segundos, equivalente a 0.2656 horas. Ambos tiempos determinados son diferentes a aquel tiempo de residencia obtenido por Cazorla (2016), ya que éste era de 5.8 min, lo que equivale a 0.0967 horas. Esto se debe principalmente a que el flujo aplicado para las cámaras ambientales del monitor MOPS original, es diferente a aquel aplicado en este sistema.

Una vez realizados todos los pasos mencionados anteriormente, se dividieron los niveles de ozono obtenidos cada día para el tiempo de residencia promedio de la muestra en la cámara (0.2148h), determinado mediante las pruebas de pulso. En cuanto al primer método aplicado, la tasa de producción promedio de ozono para la cámara 1 es de -0.0742 ppb/h, mientras que para la segunda cámara es de 0.3052 ppb/h. En lo que respecta al segundo método, la tasa de producción promedio de

ozono para este día es de 2.6858 y de 2.1819 para la primera y segunda cámara respectivamente. Estos resultados se observan en las figuras 28 y 29.

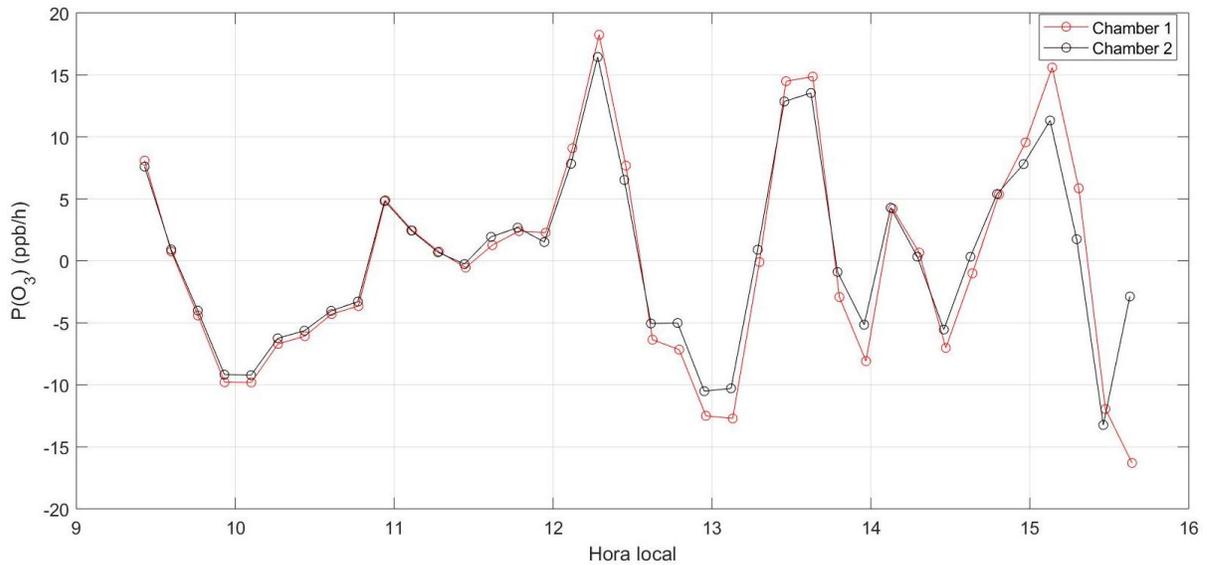


Figura 28. Tasa de producción de ozono para método 1 para el día 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

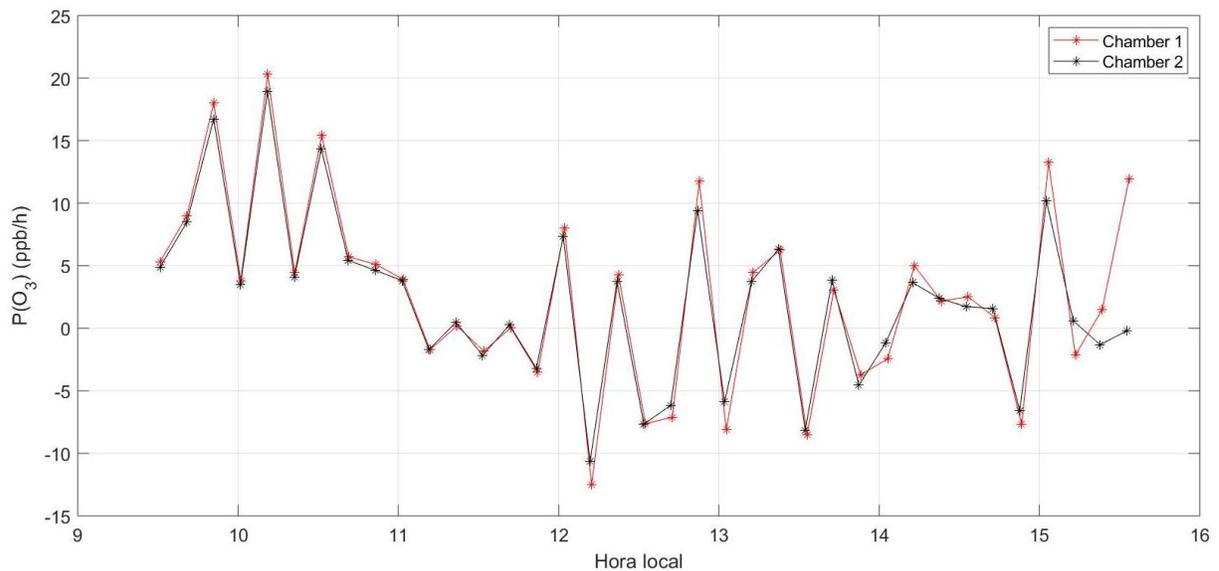


Figura 29. Tasa de producción de ozono para método 2 para el día 30 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

3.3. Perturbaciones

Con el fin de disparar la producción de ozono del aire ambiente de Cumbayá, se aplicó al experimento una serie de perturbaciones, proceso que fue explicado en la sección de metodología y que se muestra en la figura 30. Es importante recalcar que estas perturbaciones se realizan con el objetivo de desplazar la fotoquímica del ozono. Para determinar la concentración de cada perturbación con la que se disparaba el ozono, se realizaron balances de masa tanto en el sistema donde se encuentra el compuesto, como en las cámaras ambientales; estos resultados se muestran en la siguiente sección.

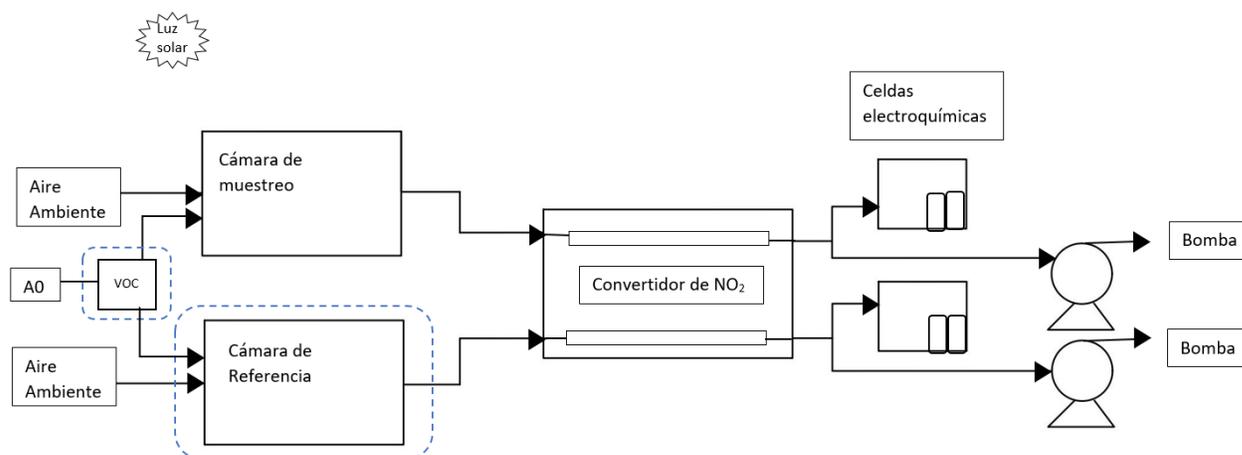


Figura 30. Esquema de sistema de medición con perturbación incorporada.

Los compuestos utilizados para perturbar a las concentraciones medidas de ozono, fueron las siguientes:

3.3.1. Acetona

Se realizaron dos perturbaciones de acetona, el 24 de agosto y el 06 de septiembre del 2018. Las concentraciones de ozono crecieron, y las máximas que se alcanzaron fueron de 532 ppbv en la cámara 1 y de 467.1 ppbv en la cámara 2 el 24 de agosto (figura 36), por razones previamente explicadas, y de 56 ppbv en ambas

cámaras el 06 de septiembre (figura 31). El 24 de agosto, solamente se retiró la entrada de acetona por una hora, es decir, ésta permaneció por un total de 6 horas; en este tiempo, los 152g iniciales de acetona se evaporaron totalmente. Por otro lado, el 06 de septiembre, la acetona solamente permaneció como perturbación durante 1 hora (de 14h15 a 15h15), periodo en el cual se evaporaron 50 g de la misma.

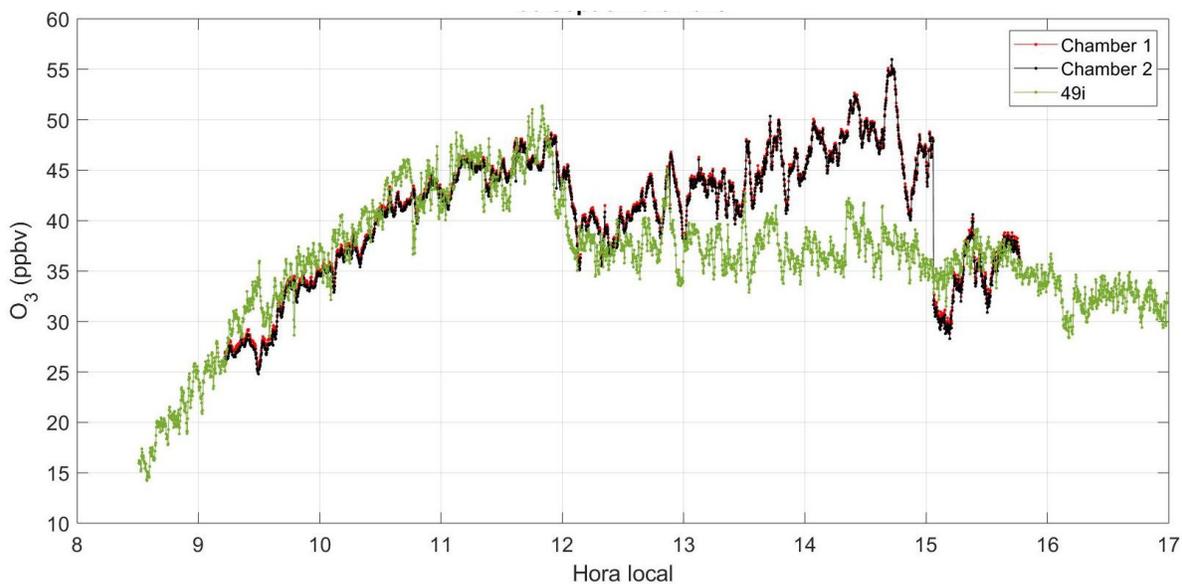


Figura 31. Perturbación de acetona del 06 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

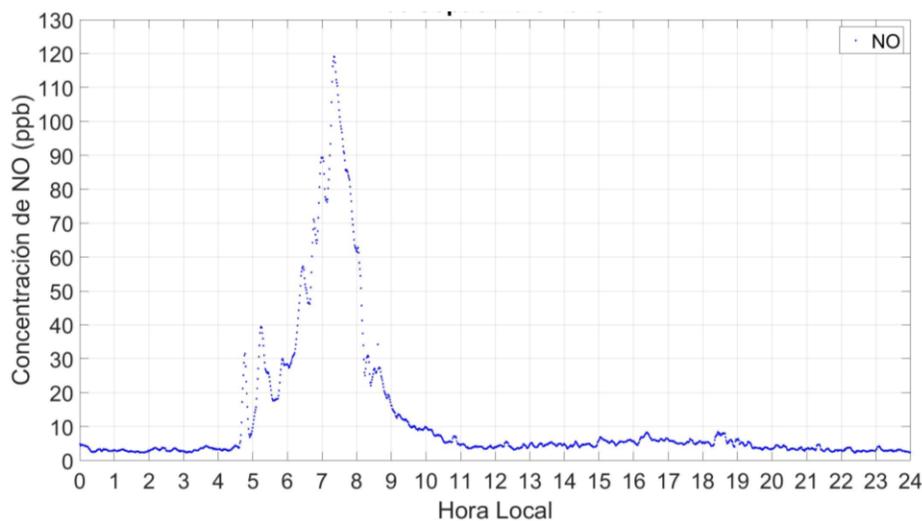


Figura 32. Niveles de NO para el 06 de septiembre de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

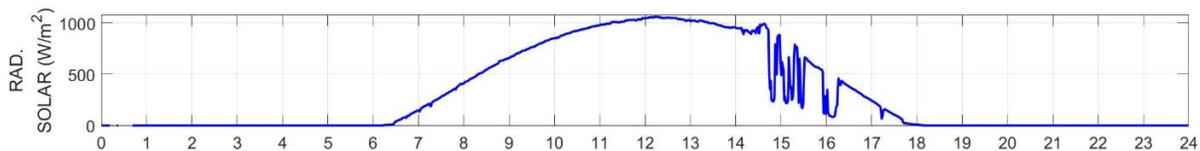


Figura 33. Niveles de Radiación Solar para el 06 de septiembre de 2018.

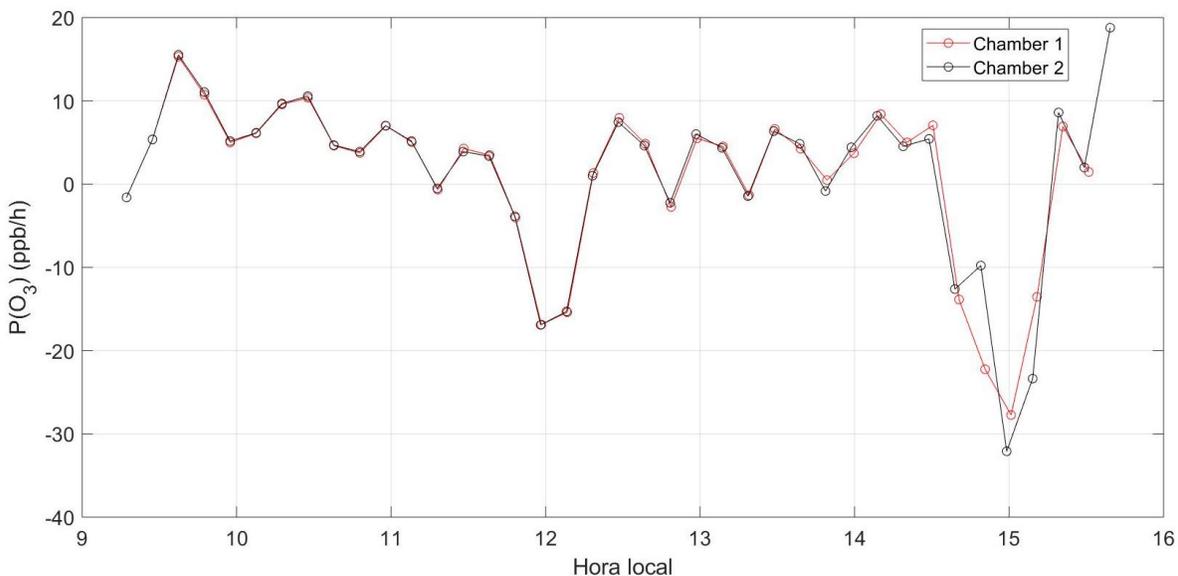


Figura 34. Tasa de producción de ozono para método 1 del 06 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

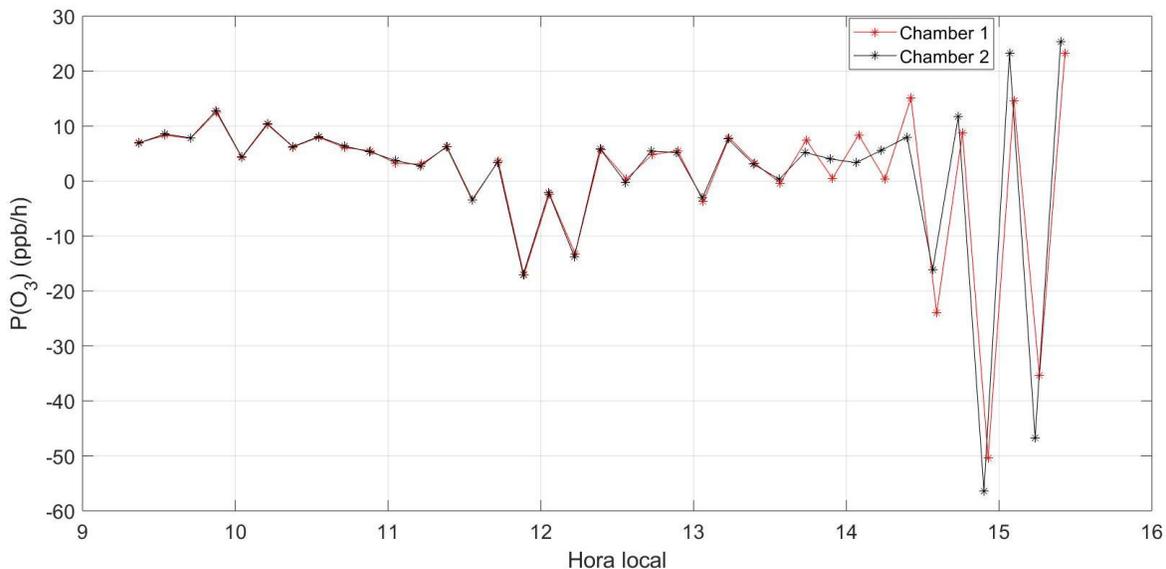


Figura 35. Tasa de producción de ozono para método 2 del 06 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

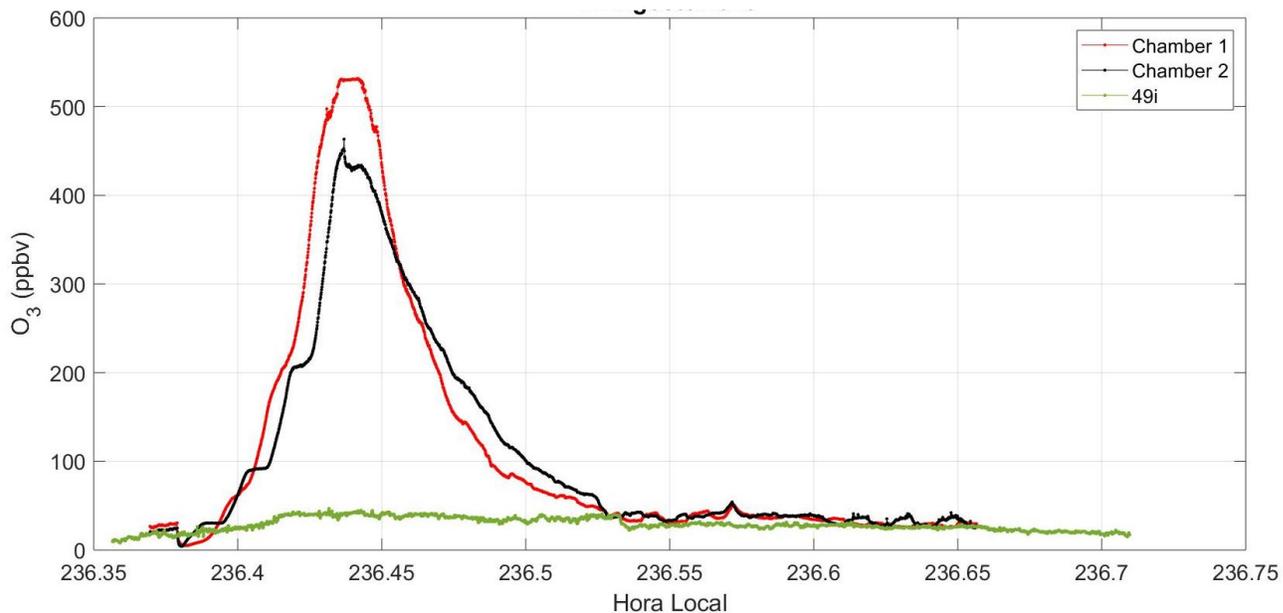


Figura 36. Perturbación de acetona del 24 de agosto del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

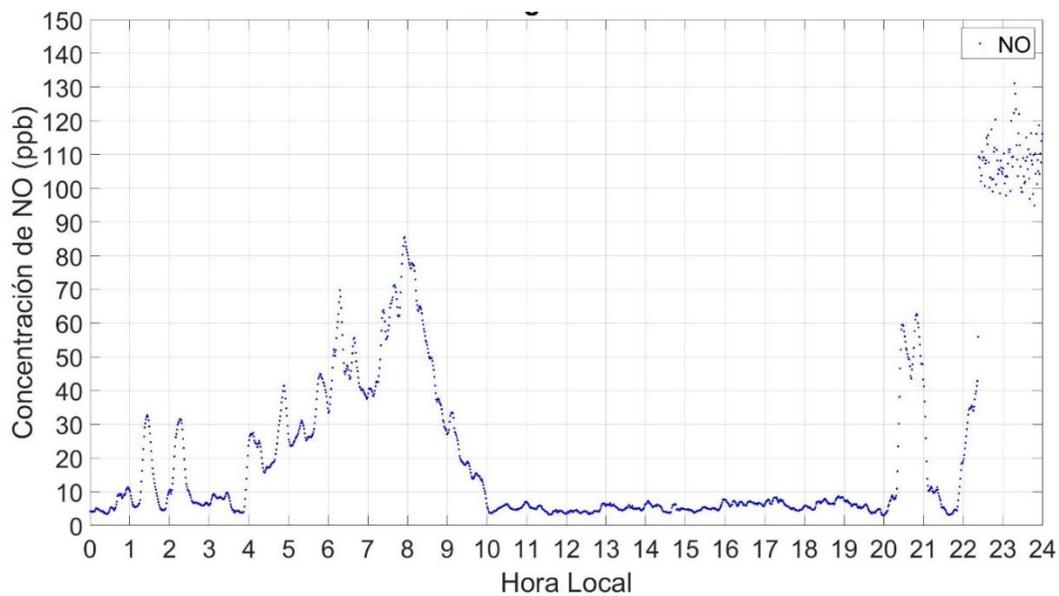


Figura 37. Niveles de NO para el 24 de agosto de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

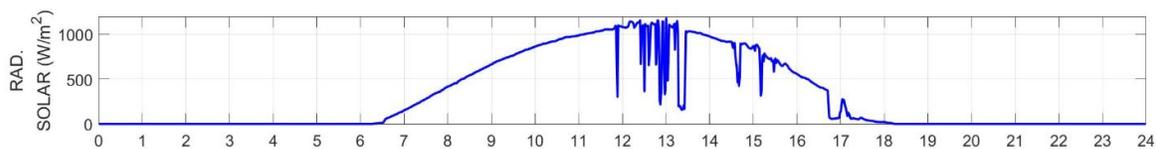


Figura 38. Niveles de Radiación Solar para el 24 de agosto de 2018.

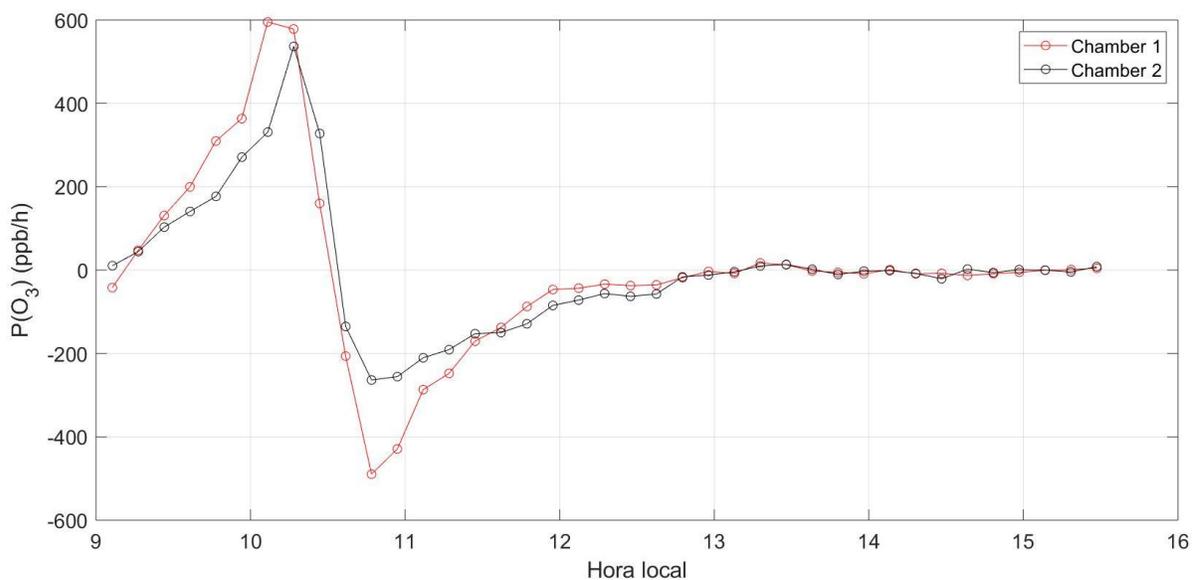


Figura 39. Tasa de producción de ozono para método 1 del 24 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

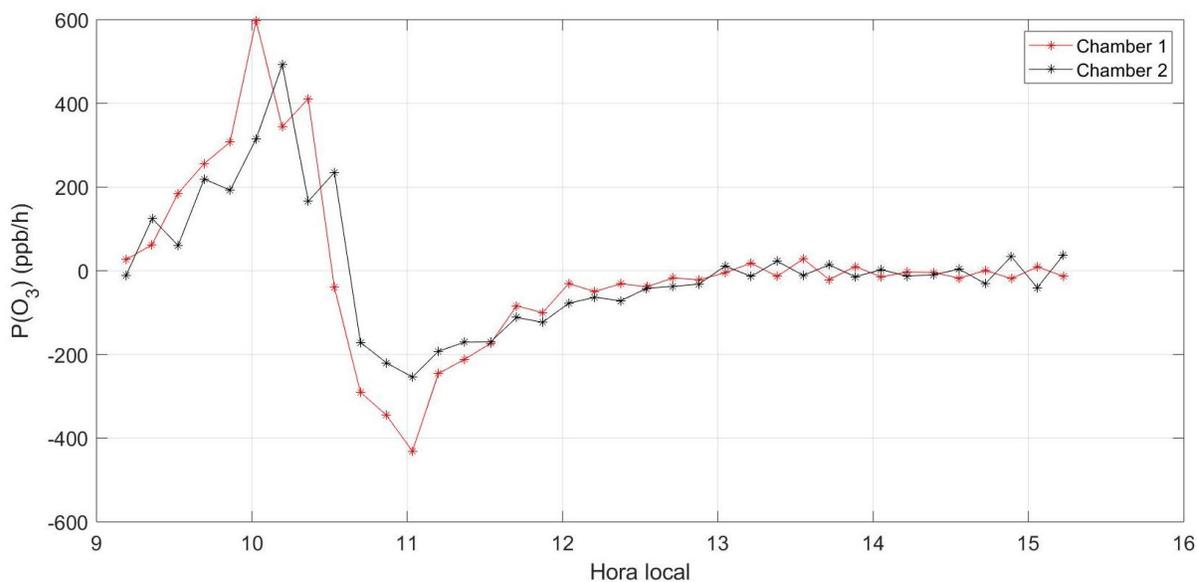


Figura 40. Tasa de producción de ozono para método 2 del 24 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

Mediante los gráficos de los niveles de NO (Figuras 32 y 37) se puede observar que a pesar de contar con niveles comunes de 5 ppb de NO en el aire ambiente de la zona de estudio, se llega a tener valores realmente altos de ozono cuando se aplican directamente compuestos orgánicos volátiles. De igual forma, este aumento en la concentración de ozono, ocurre con los niveles normales de radiación solar para Cumbayá, los mismos que van incrementando en las horas de la mañana hasta llegar a sus niveles máximos alrededor de las 12h00-13h00 (figuras 33 y 38). Con el fin de verificar lo antes mencionado, se colocarán los gráficos de los niveles de NO y de radiación solar para cada uno de los días en los cuales se realizaron las perturbaciones; estos gráficos se obtienen de las mediciones realizadas por la EMA-USFQ.

En cuanto a la tasa de producción de ozono para las perturbaciones con acetona, se determinó que la tasa de producción de ozono máxima para el 24 de agosto en el método 1 es de 595.4 ppb/h y 536.8 ppb/h en la cámara 1 y en la cámara 2 respectivamente; y cuando se aplicó el método 2, la tasa de producción máxima en la cámara 1 fue de 597.6 ppb/h y en la cámara 2, de 492.5 ppb/h (figuras 39 y 40). Por otro lado, el día 06 de septiembre se determinó una tasa máxima de producción de ozono de 18.77 ppb/h y 15.52 ppb/h para la primera y segunda cámara respectivamente cuando se aplicó el primer método de análisis; y para el segundo método, en la primera cámara se obtuvo una tasa de producción máxima de 23.29 ppb/h y en la segunda cámara de 25.39 ppb/h (figuras 34 y 35).

3.3.2. Gasolina

Se realizaron dos perturbaciones de gasolina, el 31 de agosto y el 20 de septiembre del 2018. En ambos casos, las concentraciones de ozono aumentaron durante la perturbación y, los valores máximos en el primer día fueron de 74 ppbv y 82 ppbv para la cámara 1 y la cámara 2 respectivamente (figura 41), y las concentraciones máximas de ozono para el segundo día llegaron hasta 101 ppbv en la cámara 1 y 98 ppbv en la cámara 2 (figura 46). Para el primer caso, se colocó a la

gasolina por 6 horas, resultando en una evaporación de 85 g del compuesto; para el segundo caso, se realizó la perturbación al sistema durante 1 hora (de 13h40 a 14h40), teniendo como resultado 29 g evaporados del compuesto.

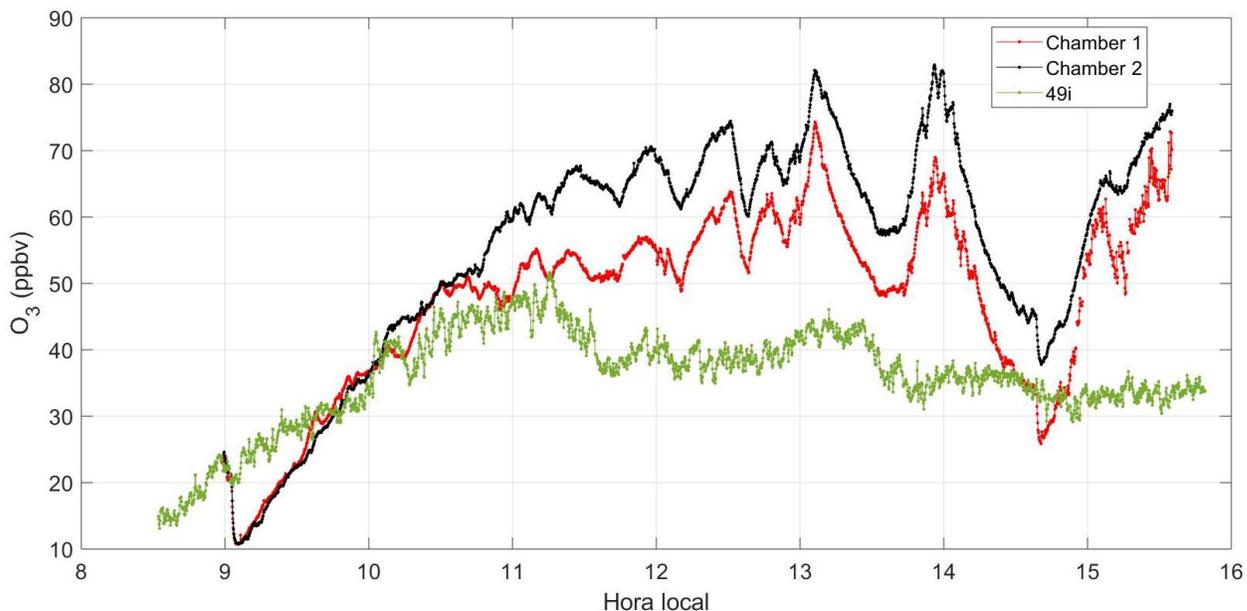


Figura 41. Perturbación de gasolina del 31 de agosto del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

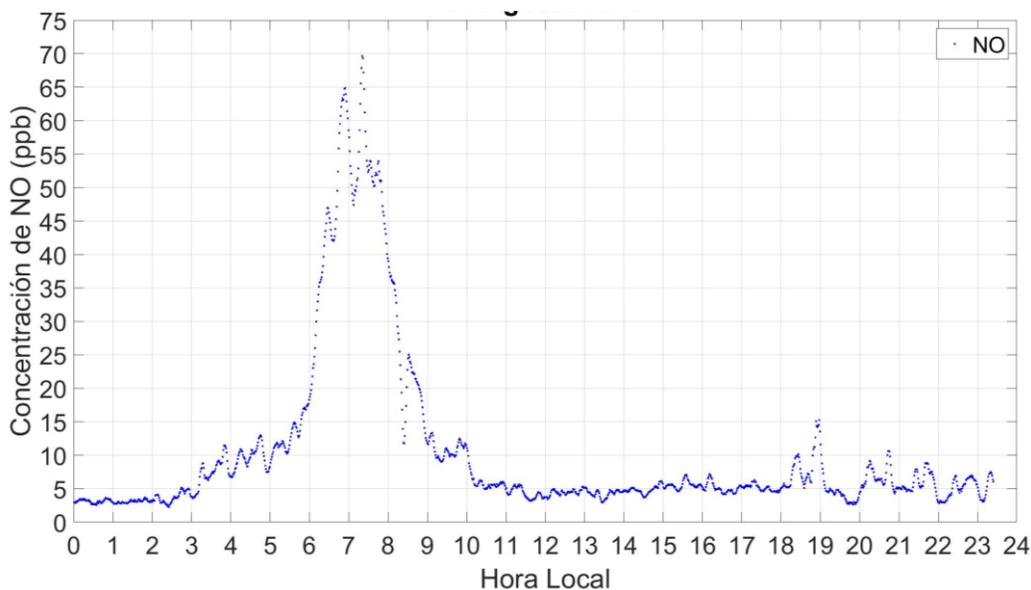


Figura 42. Niveles de NO para el 31 de agosto de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

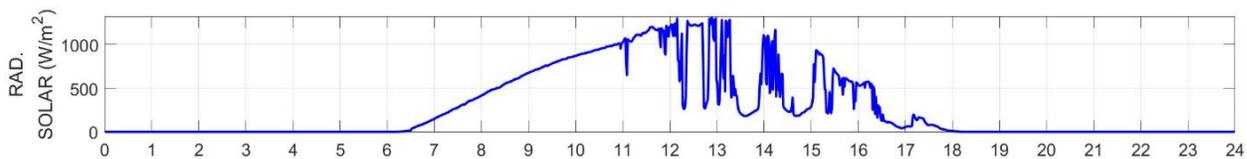


Figura 43. Niveles de Radiación Solar para el 31 de agosto de 2018.

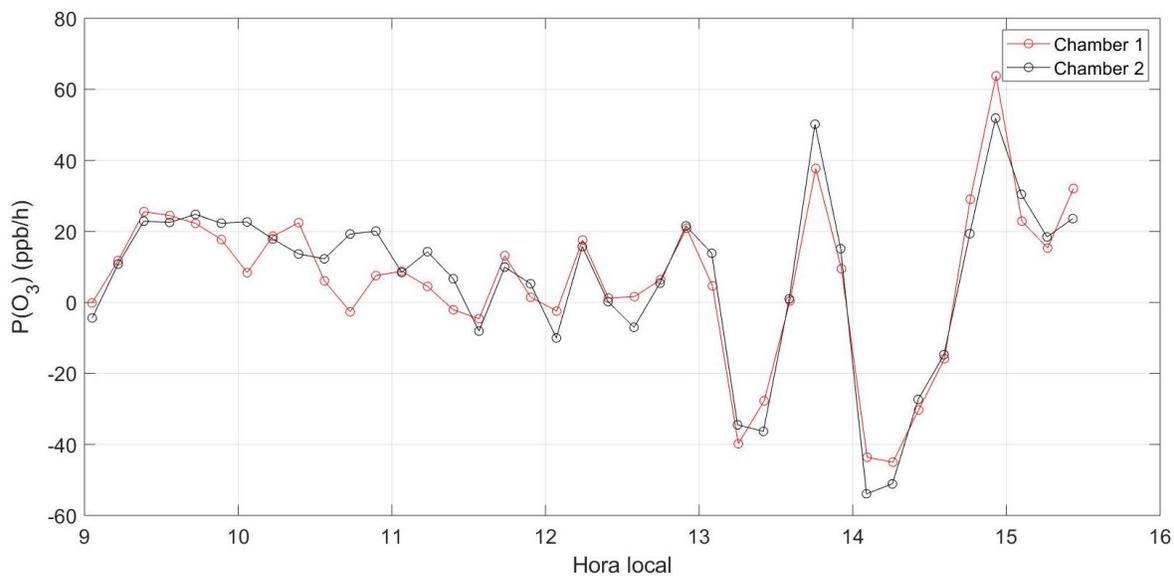


Figura 44. Tasa de producción de ozono para método 1 del 31 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

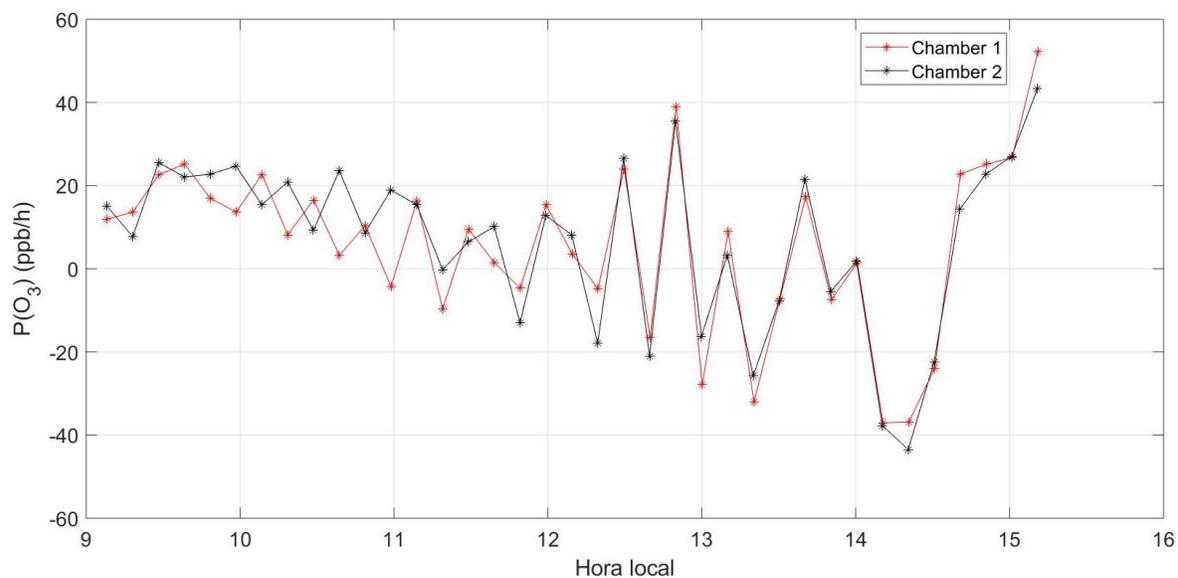


Figura 45. Tasa de producción de ozono para método 2 del 31 de agosto de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

En este caso, la tasa de producción máxima en el primer método es de 63.78 ppb/h para la primera cámara, y para la segunda, de 51.86 ppb/h. Por otro lado, para el segundo método, la tasa de producción máxima es de 52.29 ppb/h y de 43.27 ppb/h para la cámara 1 y 2 respectivamente. (figuras 44 y 45)

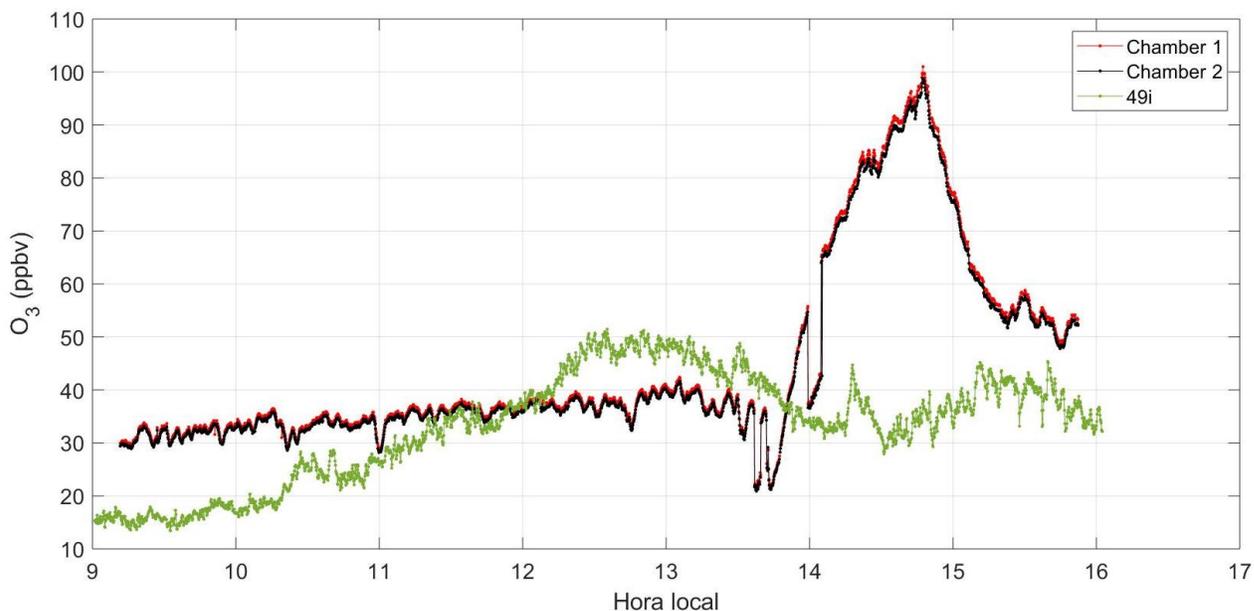


Figura 46. Perturbación de gasolina del 20 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

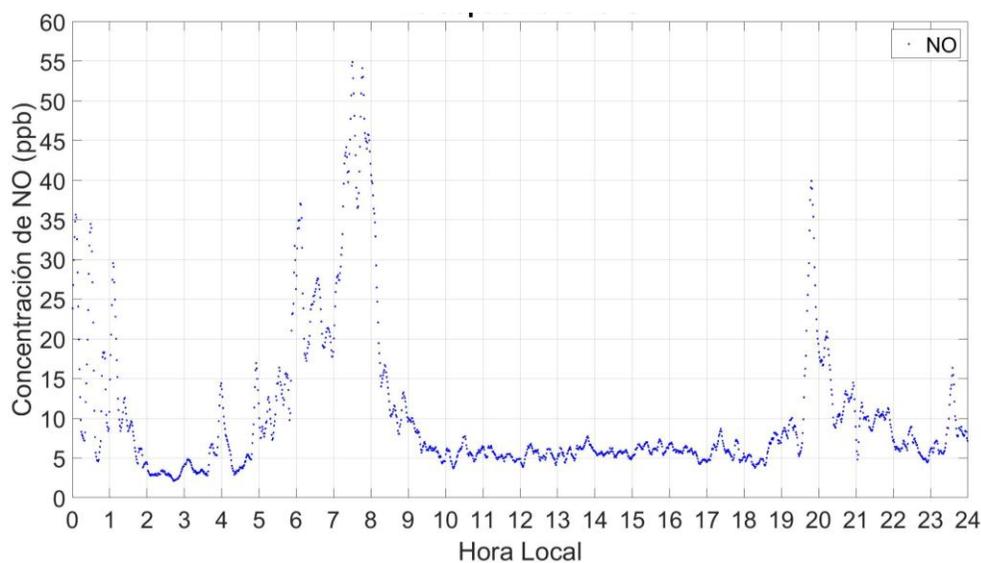


Figura 47. Niveles de NO para el 20 de septiembre de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

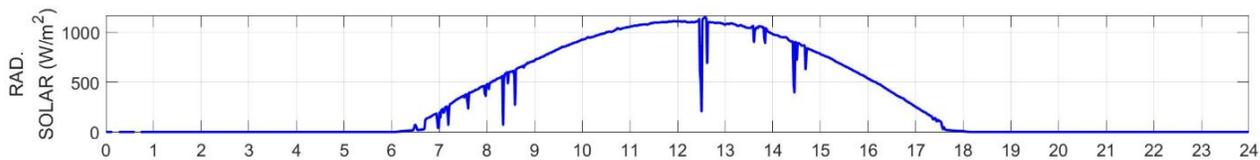


Figura 48. Niveles de Radiación Solar para el 20 de septiembre de 2018.

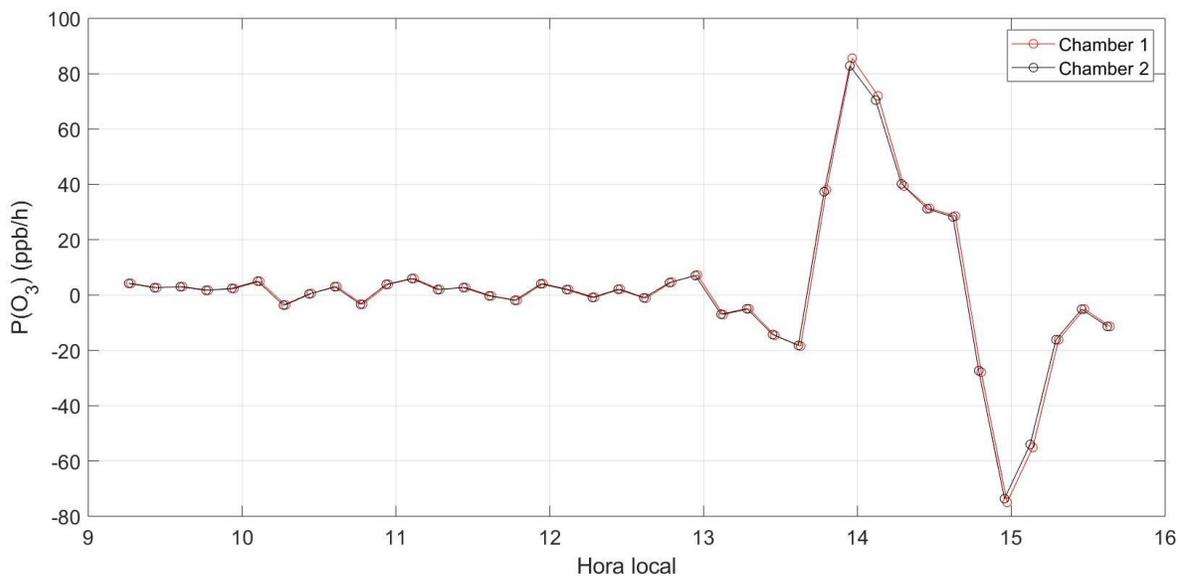


Figura 49. Tasa de producción de ozono para método 1 del 20 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

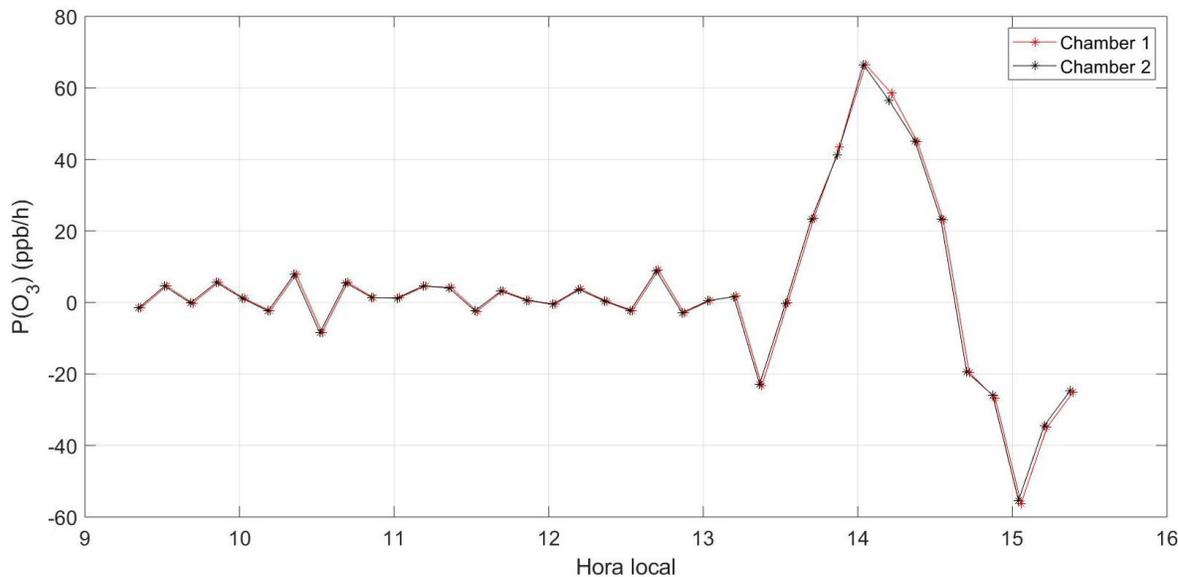


Figura 50. Tasa de producción de ozono para método 2 del 20 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

Para la segunda perturbación con gasolina, se obtuvieron resultados de 85.6 ppb/h y 82.85 ppb/h de la tasa de producción de ozono máxima para cada cámara respectivamente en el primer método de análisis (figura 49) y, además, para el segundo método, los resultados fueron de 66.55 ppb/h para ambas cámaras ambientales (figura 50).

3.3.3. Etanol

El 12 de septiembre del 2018, se realizó la única perturbación de etanol puro durante 1 hora (de 12h00 a 13h00) y se determinó que se evaporaron 10 g del compuesto durante este periodo. La concentración de ozono también aumentó y su valor máximo registrado fue de 55 ppbv en la cámara ambiental 1 y de 52 ppbv en la cámara ambiental 2 (figura 51). En esta figura se puede identificar que las mediciones solamente se realizaron hasta las 14h00 aproximadamente y esto ocurrió por motivos del mal tiempo (precipitación).

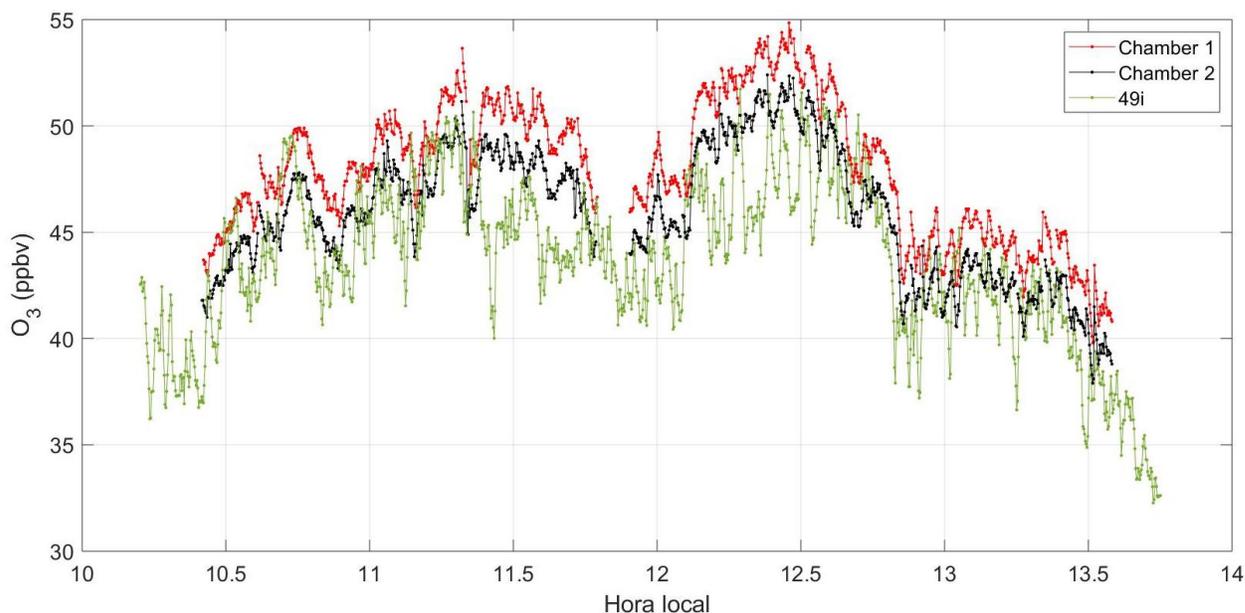


Figura 51. Perturbación de gasolina del 12 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

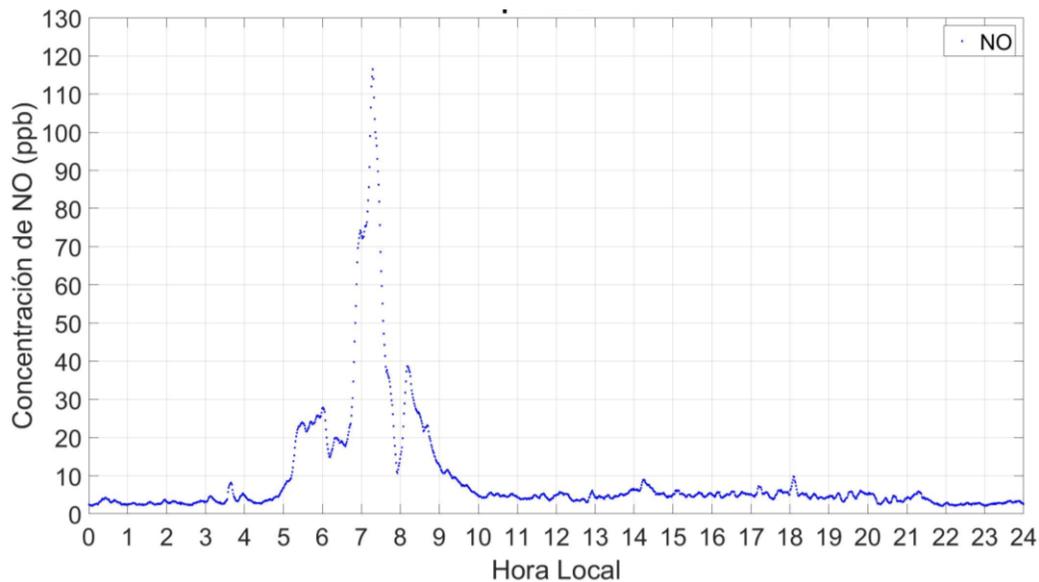


Figura 52. Niveles de NO para el 12 de septiembre de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

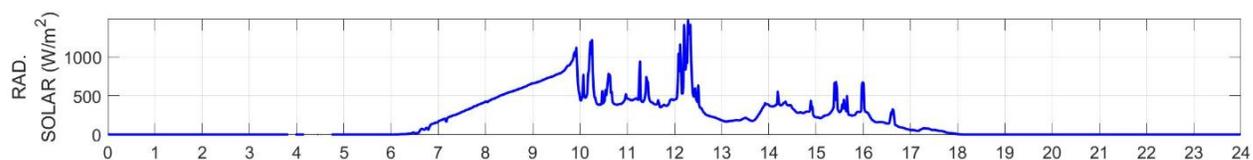


Figura 53. Niveles de Radiación Solar para el 12 de septiembre de 2018.

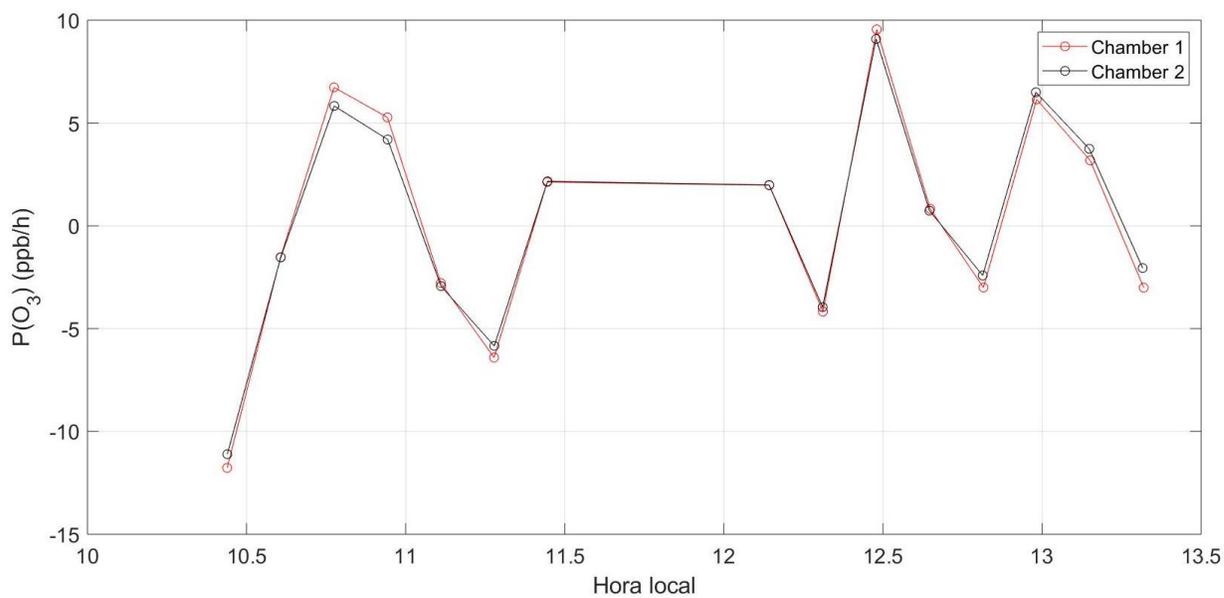


Figura 54. Tasa de producción de ozono para método 1 del 12 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

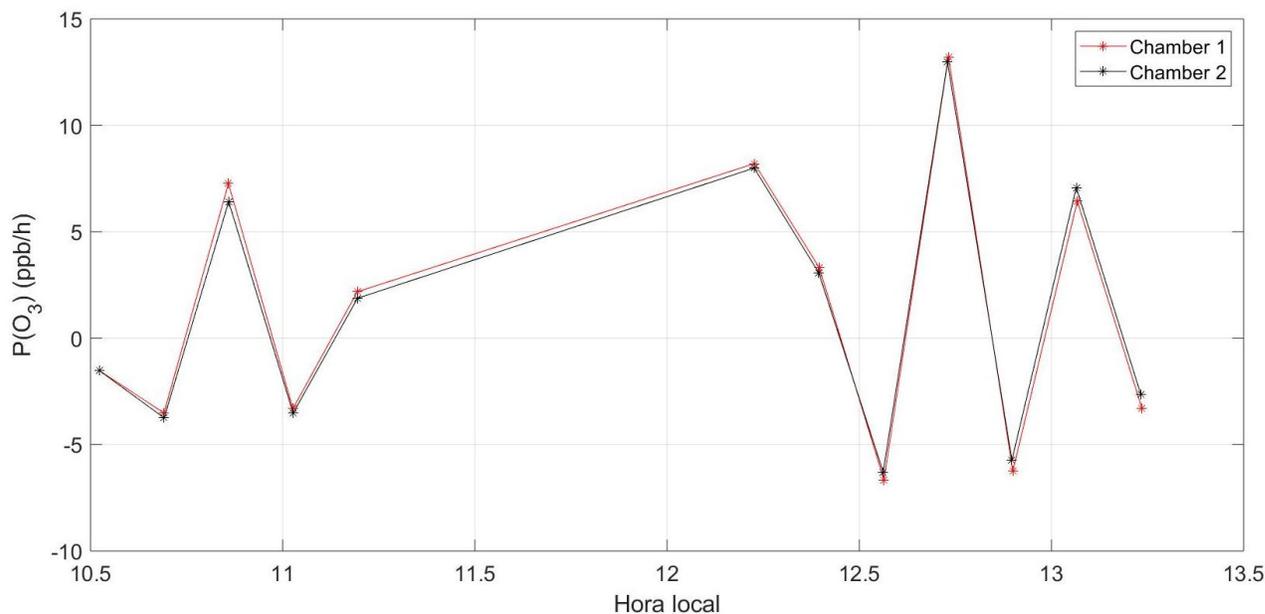


Figura 55. Tasa de producción de ozono para método 2 del 12 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

En este caso, el etanol como perturbación no ocasiona un aumento tan notorio en las concentraciones de ozono; de esta forma, la tasa de producción de ozono máxima para la cámara 1 en el método 1 es de 9.549 ppb/h y para la cámara 2, se determinó un valor de 9.082 ppb/h. En cuanto al método 2, los valores máximos de $P(O_3)$ fueron de 13.21 ppb/h y 12.97 ppb/h para las cámaras correspondientes (figuras 54 y 55). Es importante mencionar que ocurrió un fallo en el sistema en este día, y por esa razón no se cuenta con datos de 11h30 a 12h00 aproximadamente.

3.3.4. Gasolina + etanol

Por último, se realizaron también dos perturbaciones con una mezcla de gasolina con etanol, el 16 y el 19 de septiembre del 2018. Ambas perturbaciones se hicieron durante 1 hora, el primer día de 12h50 a 13h50, donde se evaporó 29 g del compuesto, y el segundo día, de 13h40 a 14h40, con una evaporación de 25 g de la mezcla. Al contrario de las demás perturbaciones, en ésta se observó algo muy peculiar, y es que

cuando se aplicó la perturbación a las cámaras ambientales, la concentración de ozono disminuyó en lugar de aumentar, como se ve claramente en las figuras 56 y 61. En esta disminución, las concentraciones llegaron a 17-19 ppbv en el primer día y 10-12 ppbv el segundo día.

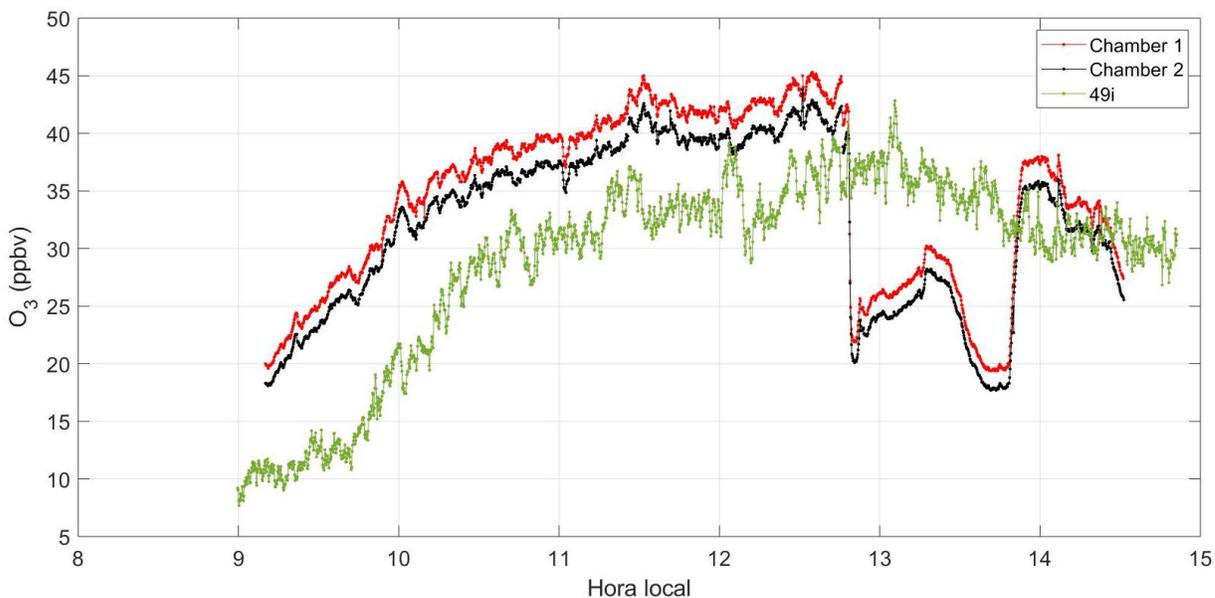


Figura 56. Perturbación de gasolina del 16 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

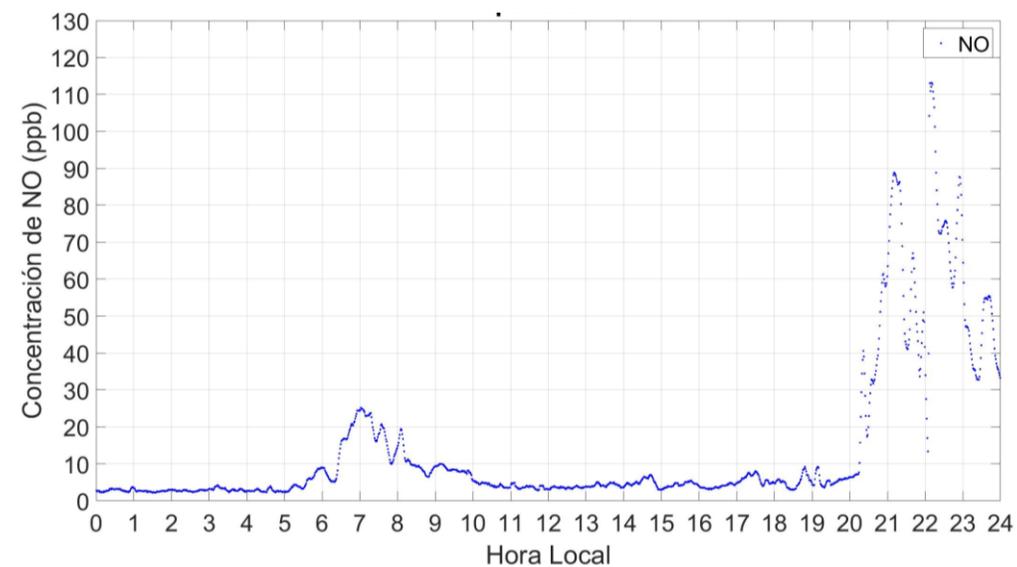


Figura 57. Niveles de NO para el 16 de septiembre de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

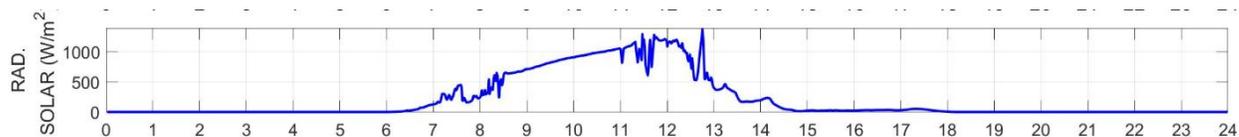


Figura 58. Niveles de Radiación Solar para el 16 de septiembre de 2018.

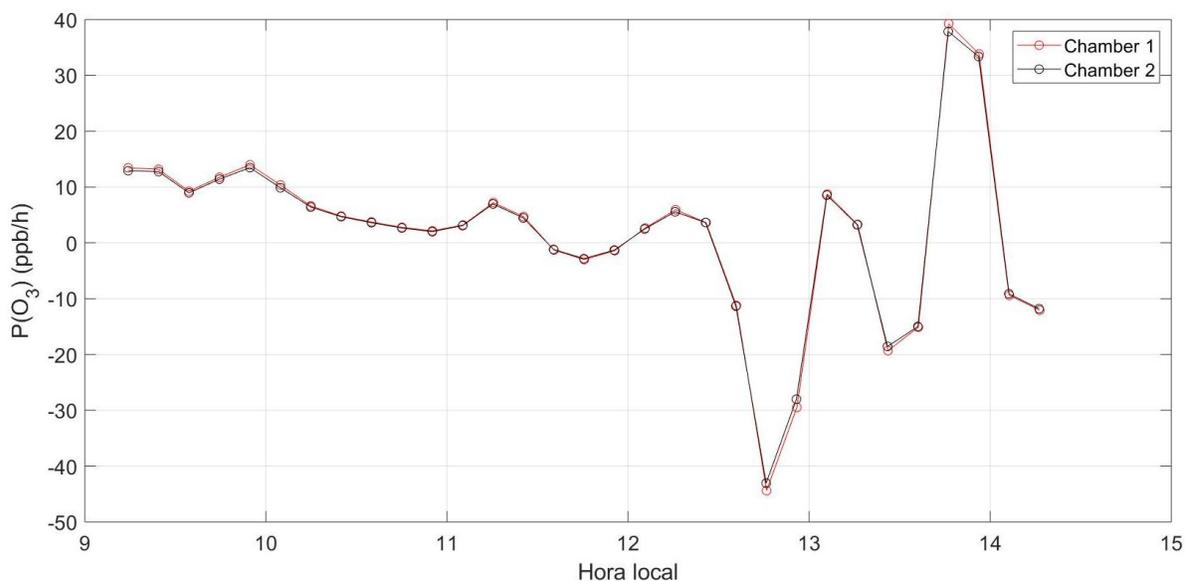


Figura 59. Tasa de producción de ozono para método 1 del 16 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

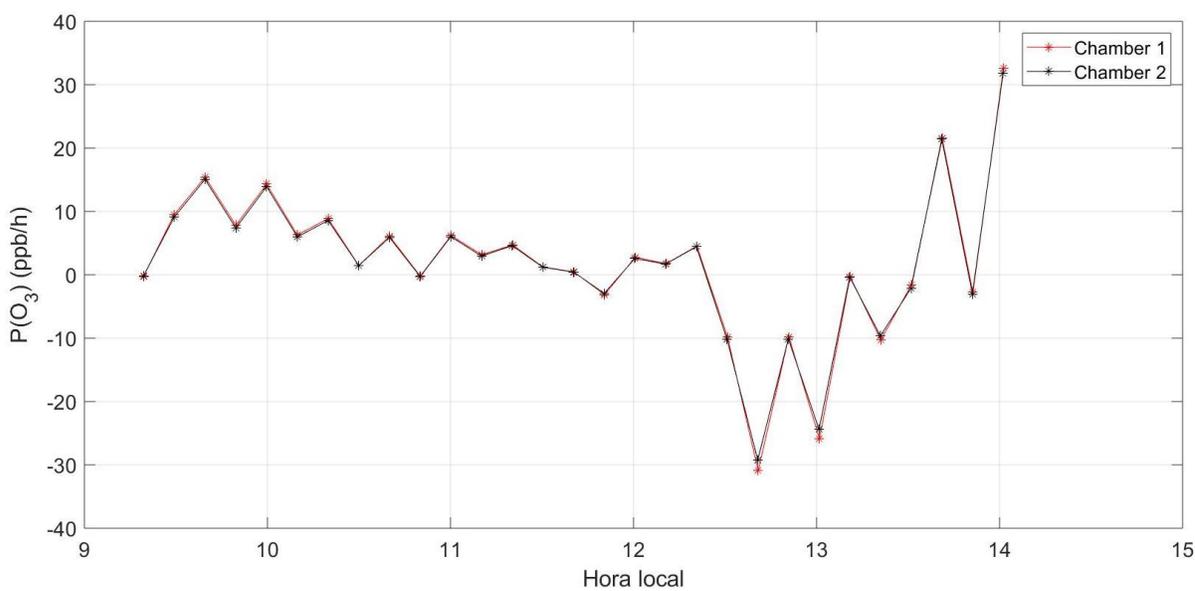


Figura 60. Tasa de producción de ozono para método 2 del 16 de septiembre de 2018. Puntos rojos representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

Para el primer día donde se utilizó gasolina con etanol como perturbación, se determinaron tasas de producción de ozono negativas durante la perturbación, debido a la disminución de ozono. Para el método 1, la tasa de producción a la que se llegó fue de -44.38 y -43.06 ppb/h para la cámara 1 y 2 respectivamente; y para el método 2, se obtuvieron valores de -30.93 y -29.21 ppb/h para las cámaras respectivas (figuras 59 y 60).

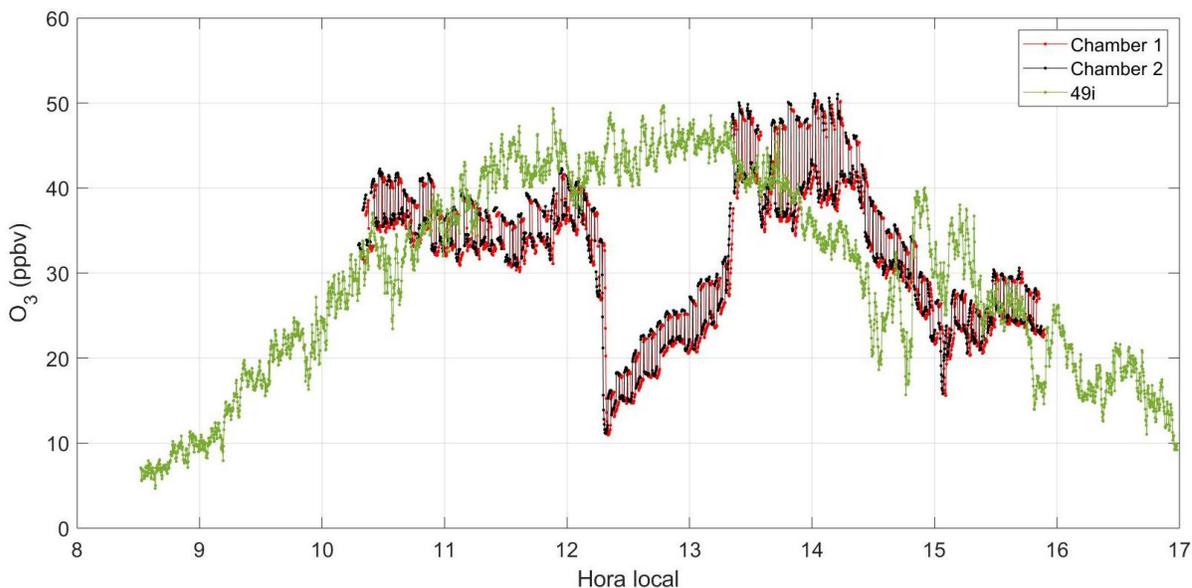


Figura 61. Perturbación de gasolina del 19 de septiembre del 2018. Mediciones de la cámara 1 en puntos rojos, mediciones de la cámara 2 en puntos negros, mediciones del instrumento 49i en puntos verdes.

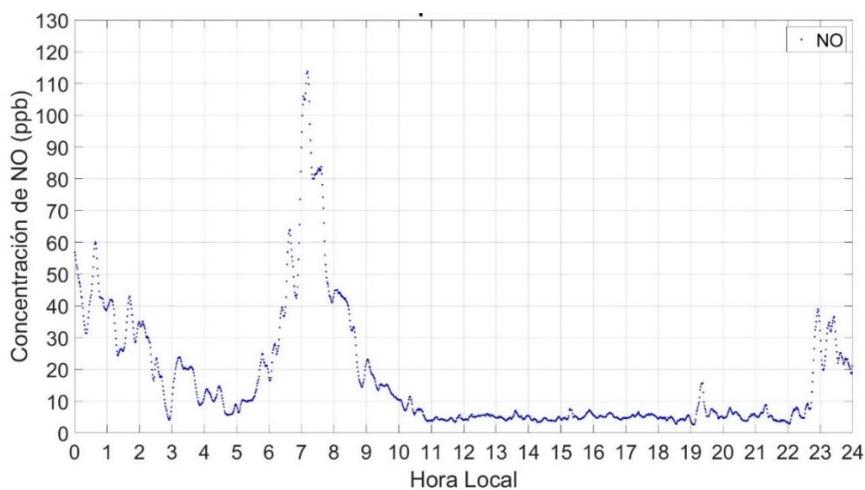


Figura 62. Niveles de NO para el 19 de septiembre de 2018. Fuente: (EMA-USFQ).

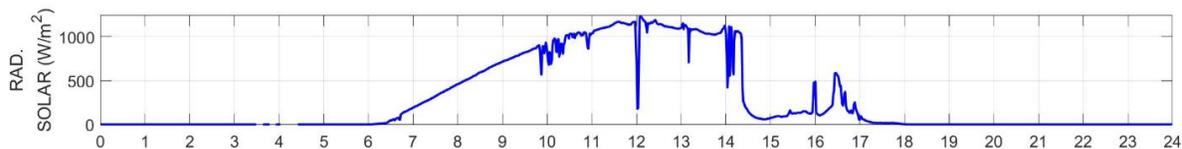


Figura 63. Niveles de Radiación Solar para el 19 de septiembre de 2018.

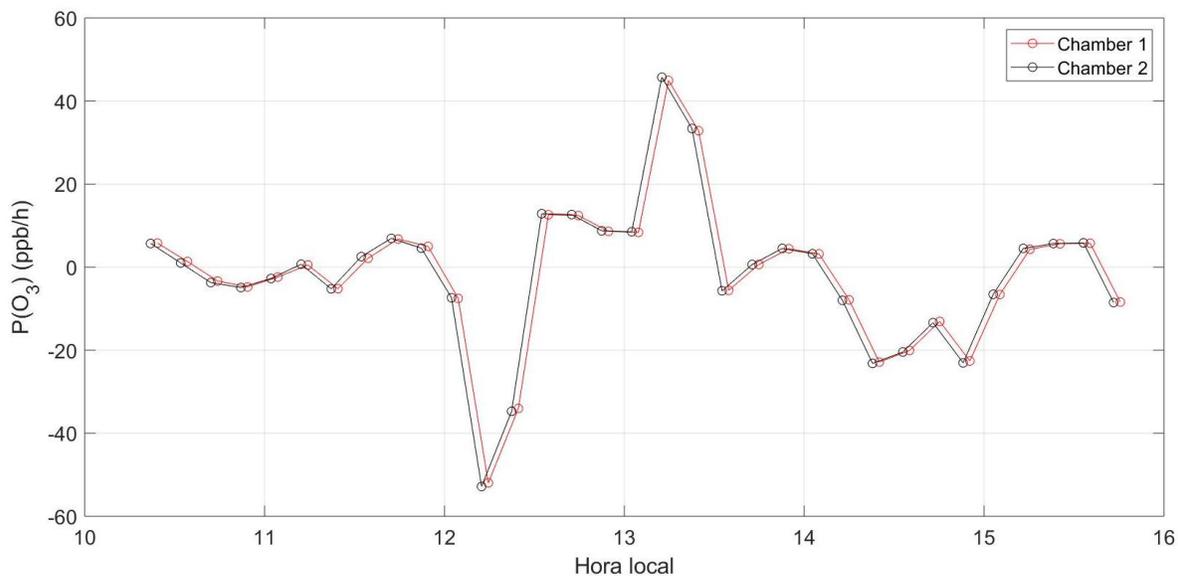


Figura 64. Tasa de producción de ozono para método 1 del 19 de septiembre de 2018. Puntos azules representan a la cámara 1, puntos celestes representan a la cámara 2.

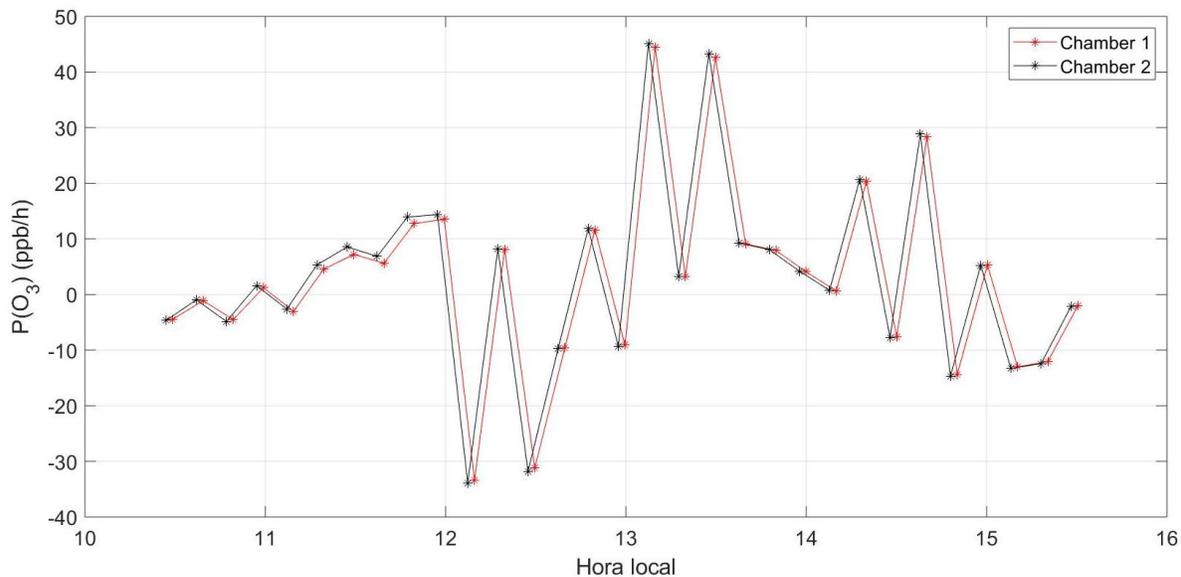


Figura 65. Tasa de producción de ozono para método 2 del 19 de septiembre de 2018. Puntos verdes representan a la cámara 1, puntos negros representan a la cámara 2.

Finalmente, se determinó la tasa de producción para esta última perturbación, obteniendo valores de -51.95 y -52.81 ppb/h para las cámaras analizadas por el primer método, y valores de -33.43 y -33.89 ppb/h para la cámara 1 y 2, respectivamente, en el análisis de datos por el segundo método. Una de las posibles razones por las cuales la concentración de ozono disminuyó, está atribuida a su estrecha relación con la radiación solar. Como se puede observar en las figuras 58 y 63, existen intervalos de tiempo, en los cuales también se aplicaron las perturbaciones, donde existió la presencia alta de nubes por lo que la radiación solar disminuyó notoriamente y esto, a su vez, provocó el decremento del ozono en el aire ambiente. Sin embargo, este es un fenómeno que debe ser estudiado con más detalle en el futuro.

Como se puede observar en la descripción de cada perturbación realizada, en general, se cumplió lo esperado; es decir que las concentraciones de ozono en el aire ambiente aumenten una vez que se realiza una perturbación debido a que, como se explica en la sección introductoria del documento, los COV son precursores del ozono, y, por tanto, cuando existe una fuente cerca de los mismos, el ozono aumentará considerablemente en muchos de los casos. Es importante mencionar, que, en la zona de estudio, se han presentado ciertos episodios en donde los COV son notorios y aumentan la concentración de O₃. Este es el caso del año 2015, en los meses de julio-septiembre, donde se registraron incendios de varias horas e incluso varios días, y se quemaron 782 hectáreas de bosques y pastizales en Quito (El Comercio, 2015). Los principales compuestos que se producen por incendios forestales y por la quema de vegetación, son el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y óxidos de sulfuro (Secretaría del Ambiente, 2013); es por esto entonces, que según las ecuaciones descritas en la primera sección de este documento, se da la formación del ozono troposférico. De acuerdo a las mediciones realizadas por la EMA-USFQ, el día 14 de septiembre del 2015, día en el cual se registraron la mayor cantidad de incendios forestales en el Distrito Metropolitano de Quito, se registraron concentraciones de más de 80 ppbv de O₃ (figura 66).

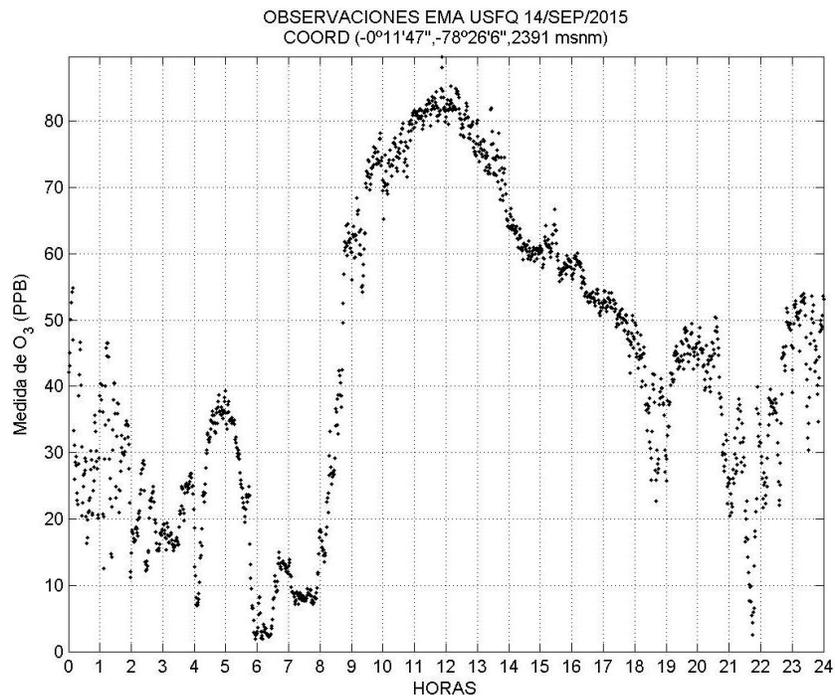


Figura 66. Concentraciones de ozono medidas en la EMA-USFQ el 14 de septiembre del 2015, día con mayor registro de incendios forestales en el DMQ. Fuente: (EMA-USFQ).

3.4. Balances de masa

Para explicar la forma en la que se llevaron a cabo los balances de masa, se presenta el siguiente esquema:

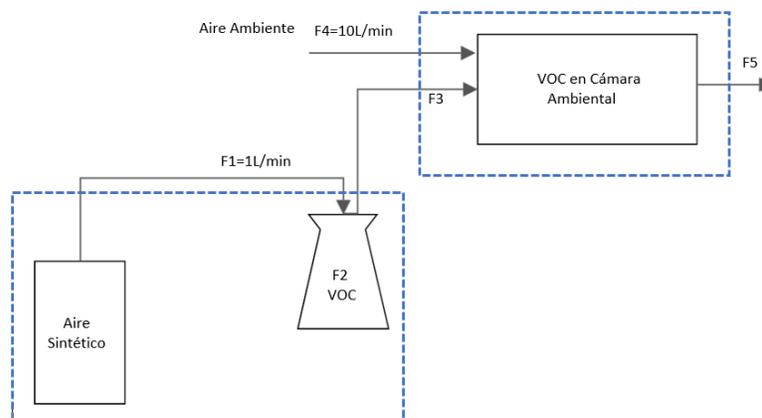


Figura 67. Esquema de sistema de medición con perturbación incorporada para realizar balances de masa.

En este esquema, se puede observar que la perturbación entraba a cada cámara, y, además, existía un flujo de aire sintético hacia el Erlenmeyer donde se colocó cada uno de los compuestos; con el fin de acelerar el proceso de difusión de los compuestos. De esta forma, se sabe el flujo del aire sintético (1 L/min) y, por tanto, la cantidad de aire sintético que ingresa (F_1), y se sabe la cantidad de compuesto evaporado en el tiempo de exposición de las cámaras hacia la perturbación (F_2), mediante la diferencia de pesos del compuesto al inicio y al final. De esta forma, se determina la cantidad del compuesto que está ingresando a la cámara (F_3). Sin embargo, al momento que éste compuesto ingresa a la cámara ambiental, se mezcla con la entrada de muestra del aire ambiente. Una vez conocida la cantidad de compuesto que ingresó a la cámara y, debido a que se sabe el flujo del aire ambiente que está ingresando (10L/min) y, por tanto, su cantidad (F_4); se puede determinar la cantidad de COV que se encuentra dentro de la cámara (F_5), asumiendo que existe una mezcla completa dentro de este sistema. De esta forma, se obtuvo la concentración necesaria para alterar las concentraciones de ozono, con cada uno de los compuestos aplicados, durante el tiempo que duró cada perturbación.

3.4.1. Acetona

Es importante destacar, que los valores determinados en este balance para F_1 y F_4 , no cambian y, por tanto, son los mismos valores utilizados para el resto de balances. A continuación, se muestra detalladamente el balance de masa global realizado para la perturbación de duración de 1 hora.

$$F_1 + F_2 = F_3 \quad (18)$$

Para determinar la cantidad de aire sintético que está ingresando al sistema, se determina la densidad con la ley de gases ideales, a condiciones estándares (1 atm y 25°C). La densidad obtenida es de 1.41 g/L; entonces:

$$F_1 = \frac{1L}{min} * \frac{1,41g}{L} * \frac{60min}{1h} = 84.589g/h \quad (19)$$

La cantidad evaporada de acetona (F_2) para este caso es de 50 g/h. Por lo tanto:

$$F_3 = \frac{50g}{h} + \frac{84.589g}{h} = 134.589g/h \quad (20)$$

Con estos valores, se realiza un balance másico por componente (COV), en donde se obtiene la cantidad de compuesto que ingresa a la cámara ambiental.

$$F_1X_{A1} + F_2X_{A2} = F_3X_{A3} \quad (21)$$

El segundo término de esta ecuación es 0 debido a que no existe COV en la entrada de aire sintético; de esta forma, se despeja el término X_{A3} que representa la cantidad de COV que ingresa a la cámara ambiental.

$$X_{A3} = \frac{F_1X_{A1}}{F_3} \quad (22)$$

$$X_{A3} = \frac{\frac{84.589g}{h} * 1}{\frac{134.589g}{h}} = 0.628 \quad (23)$$

A continuación, se realiza un balance de masa global para la cámara ambiental:

$$F_3 + F_4 = F_5 \quad (24)$$

Para determinar la cantidad de aire ambiente que está ingresando al sistema, se determina la densidad con la ley de gases ideales, a condiciones ambientales (0.76 atm y 25°C). La densidad obtenida es de 0.898 g/L; entonces:

$$F_4 = \frac{10L}{min} * \frac{0.898g}{L} * \frac{60min}{1h} = 538.8g/h \quad (25)$$

Entonces,

$$F_5 = \frac{134.589g}{h} + \frac{538.8g}{h} = 673.389g/h \quad (26)$$

Posterior a esto, se realiza nuevamente un balance másico de COV, asumiendo que el 60% del compuesto está ingresando a la cámara ambiental.

$$f(F_3X_{A3}) + F_4X_{A4} = F_5X_{A5} \quad (27)$$

El segundo término de esta ecuación es 0 debido a que no existe COV en la entrada de aire ambiente; de esta forma, se despeja el término X_{A5} que representa la fracción másica de COV que se encuentra en la cámara ambiental.

$$X_{A5} = \frac{f(F_3X_{A3})}{F_5} \quad (28)$$

$$X_{A3} = \frac{0.6 \times \frac{134.589g}{h} \times 0.628}{\frac{673.389g}{h}} = 0.075 \quad (29)$$

Transformando esta fracción másica a fracción molar, mediante los pesos moleculares de los compuestos, se obtiene una cantidad de acetona para la perturbación de 1 hora, de 47155.42 ppm, equivalente a un 4.72% de acetona necesario para alterar las concentraciones de ozono, como se mostró en la sección anterior.

Mediante el seguimiento del mismo proceso detallado anteriormente, se determinó la cantidad de acetona necesaria para alterar al sistema en un periodo de 6 horas, donde se evaporaron 156 g de acetona, es decir 26g/h. De esta forma, se obtuvo una concentración de 49041.63 ppm, equivalente al 4.9% de acetona dentro de la cámara ambiental.

3.4.2. Etanol

Para el balance de etanol, se realiza el mismo procedimiento antes mencionado en el balance de masa de la acetona. En este caso, se determinó que, para la única perturbación realizada con etanol, se requiere de un 5% de etanol, es decir, de 50365.04 ppm de este compuesto para alterar la fotoquímica del ozono dentro de las cámaras.

3.4.3. Gasolina

El caso de la gasolina es diferente debido a que ésta consta de una mezcla de varios compuestos; por esta razón, se realizó un balance de masa para cada uno de los compuestos encontrados y detallados en la siguiente tabla:

Tabla 2. Porcentaje de compuestos presentes en una gasolina de 80 octanos.

Component \ Octane number	RON-80
n-heptane	5.5%
n-hexane	23.6%
isooctane (2,2,4-trimethylpentane)	58.2%
cyclopentane	9%
ethanol	0%
ethylbenzene	3.7%

Fuente: (Oseev, Zubtsov, & Lucklum, 2012)

Para realizar los presentes balances de masa, es necesario determinar y utilizar la presión de vapor de cada compuesto a las condiciones de trabajo, de tal manera, que las presiones obtenidas se muestran a continuación:

Tabla 3. Presión de vapor para componentes de gasolina.

Componente	Presión de vapor (atm)
n-heptano	0.06
n-hexano	0.208
Isooctano	0.066
Ciclopentano	0.347
Etilbenceno	0.013

Mediante estos valores, se determina la fracción másica de cada uno de estos compuestos, y éste valor entra en los balances anteriormente mencionados, obteniendo las siguientes concentraciones para alterar la producción de ozono en un periodo de una hora de perturbación:

Tabla 4. Concentración determinada mediante balances de masa para cada uno de los compuestos de la gasolina.

Componente	Concentración (ppm)	%
n-heptano	119.63	0.01
n-hexano	2287	0.23
Isooctano	3152	0.31
Ciclopentano	1772	0.18
Etilbenceno	17.63	0.0018

3.4.4. Mezcla (Gasolina + Etanol)

Con el fin de simplificar el presente cálculo, se asumió que, en este caso, la gasolina es un solo compuesto correspondiente al octano. Además, se tomó en cuenta que, de la mezcla obtenida, el 20% correspondía a etanol y el 80% a gasolina. Con estos datos y con la presión de vapor para ambos compuestos, se realizaron los balances de masa respectivos y se determinaron las concentraciones para etanol y octano que son de 2422.92 ppm o 0.24% y de 411.44 ppm o 0.04% respectivamente.

3.5. Estimación de abundancia de radicales

En las perturbaciones realizadas, lo que está ocurriendo es la generación de radicales HO₂, los cuales reaccionan formando NO₂ y éste, con la presencia de luz

solar, produce O₃ (ecuaciones mostradas previamente). Debido a que es sumamente complicado determinar mediante mediciones la cantidad de radicales en el aire ambiente, en este estudio se han estimado estos valores. Estas estimaciones provienen de la experimentación con las perturbaciones. Para una primera estimación, se tomó como ejemplo a la perturbación realizada con gasolina el 20 de septiembre del 2018. Para determinar la cantidad de radicales se utilizó la siguiente ecuación:

$$\frac{dO_3}{dt} = k[NO][HO_2] \quad (30)$$

En la ecuación 30 se toma en cuenta el diferencial de la concentración de ozono, entre aquella concentración medida por la cámara ambiental y aquella medida por el instrumento de la EMA-USFQ. Además, el periodo de perturbación de una hora, se dividió en 6 diferentes intervalos, para determinar la cantidad de radicales en cada uno de ellos. Además, se utiliza el valor promedio de NO para cada intervalo, de igual forma obtenido por las mediciones de la EMA-USFQ. Finalmente, el valor de k utilizado proviene de la literatura, mediante la expresión 30, sin embargo, este valor es específico para cada componente.

$$k = 3.5 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{250}{T}\right) \quad (31)$$

De esta forma, despejando los radicales HO₂, se obtuvieron los siguientes valores para los diferentes intervalos de tiempo en donde se aplicó la perturbación: 9.28 ppt, 9.36 ppt, 4.57 ppt, 4 ppt, 4.64 ppt y 3.1 ppt. Estos valores, al ser primeras estimaciones del estudio, están sujetos a modificaciones y verificaciones en el futuro.

4. Conclusiones

Mediante este estudio se pudo evidenciar el desarrollo de una nueva técnica de detección de ozono que consta del monitor MOPS creado originariamente por Cazorla (2016), y la implementación de celdas electroquímicas para el método de medición. Mediante esta técnica

implementada, se realizaron mediciones del aire ambiente de Cumbayá (Ecuador), y se determinó la tasa de producción de ozono. En la mayoría de mediciones, la tasa de producción de ozono obtenida para días normales fue baja, con valores de 0 a 1 ppb/h. En cuanto a días alterados, es decir, donde se aplicaron perturbaciones, la tasa de producción de ozono fue mayor, llegando a valores máximos de entre 9 y 85 ppb/h (Sin tomar en cuenta los valores de hasta 597 ppb/h, obtenidos en el día que simula una atmósfera estancada). Esto, a su vez, permite mantener las hipótesis establecidas por modelos y estudios anteriores en donde se indica que la zona de estudio es una zona saturada por NO_x y, por tanto, limitada por COVs.

Además, en este estudio se permite evidenciar que, mediante perturbaciones, es decir, una aplicación directa de COVs a las cámaras ambientales, el régimen foto químico de producción de ozono se ve alterado y desplazado de forma experimental, aun cuando se cuenta con niveles comunes de NO en el aire ambiente. Los niveles de ozono obtenidos por causa de las perturbaciones, llegaron a valores máximos de entre 52 a 101 ppb de forma natural y a valores máximos de 532 ppb en el caso de simular una atmósfera estancada (Figura 34). También es importante destacar la disminución en los niveles de ozono que se obtuvieron cuando se aplicó una mezcla como perturbación del sistema llegando a concentraciones de 17 ppb; por lo tanto, es necesario estudiar más a fondo lo ocurrido en este fenómeno.

Por último, es importante mencionar que, para alterar la fotoquímica del ozono, se necesitan concentraciones verdaderamente significativas de los compuestos aplicados y que, además, es posible estimar la cantidad de radicales HO_2 necesarios para producir mayor cantidad de ozono en las condiciones estudiadas. Así mismo, cabe destacar que es primordial realizar más estudios de medición de la tasa de producción de ozono, debido a que solamente se han realizado varios modelos que permiten calcular la misma. Sin embargo, en un lugar donde se manejan las hipótesis anteriormente mencionadas, es importante ampliar la investigación e implementar mejoras para el sistema y sus respectivas mediciones. Se recomienda realizar mediciones de ozono con ciertas variaciones en el sistema como por ejemplo cambios en el flujo del aire ambiente, en el tiempo en el que permanecen las cámaras claras u oscuras, en la estructura de las cámaras, en la utilización de otro tipo de compuestos para intentar desplazar la fotoquímica del ozono, entre otras.

5. Referencias

- Agencia Europea de Medio Ambiente. (19 de 04 de 2016). Ozono troposférico. Obtenido de <https://www.eea.europa.eu/es/publications/92-828-3351-8/page005.html>
- Agencia Europea del Medio Ambiente. (22 de 02 de 2018). Emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx). Obtenido de <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1>
- Cazorla, M. (2010). Measurement of Ozone Production Sensor. The Pennsylvania State University.
- Cazorla, M. (2016). Air quality over a populated Andean region: Insights from measurements of ozone, NO, and boundary layer depths. *Atmospheric Pollution Research*, 66-74.
- Cazorla, M. (2016). Ozone structure over the equatorial Andes from ballon-borne observations and zonal connection with two tropical sea level sites. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 377-398.
- Cazorla, M., & Brune, W. (2010). Measurement of Ozone Production Sensor. *Atmospheric Measurement Techniques*, 545-555.
- Diaz, K. (2006). Ozone dependency of the background current in ozonesondes. Obtenido de <https://opensky.ucar.edu/islandora/object/manuscripts%3A433/datastream/PDF/view>
- Earth System Research Laboratory . (s.f.). NOAA GMD/OZWV Software Downloads. Obtenido de <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ozwv/wvap/sw.html>
- El Comercio. (14 de 09 de 2015). Estado de precaución en Quito por incremento del ozono a causa de incendios. Obtenido de <https://www.elcomercio.com/actualidad/precaucion-quito-incremento-ozono-causa.html>

- Johnson, B., Oltmans, S., Vömel, H., Smit, H., Deshler, T., & Kröger, C. (2002). Electrochemical concentration cell (ECC) ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions. *Journal of Geophysical Research*.
- Komhyr, W., Barnes, R., Brothers, G., Lathrop, J., & Opperman, D. (1995). Electrochemical concentration cell ozonesonde performance evaluation during STOIC.
- Ministerio para la Transición Ecológica España. (s.f.). De compuestos orgánicos volátiles. Obtenido de https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx
- Oseev, A., Zubtsov, M., & Lucklum, R. (2012). Octane Number Determination of Gasoline with a Phononic Crystal Sensor.
- 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. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes de España. (2017). NO_x (Óxidos de Nitrógeno). Obtenido de <http://www.prtr-es.es/NOx-oxidoss-de-nitrogeno,15595,11,2007.html>
- Sadanaga, Y., Kawasaki, S., Tanaka, Y., Kajii, Y., & Bandow, H. (2017). A new system for measuring the photochemical ozone production rate in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*.
- Salvador, R. (02 de 2015). Experimento de Sondeo Vertical de la Atmósfera en el Valle de Cumbayá, Ecuador: Protocolo de Lanzamiento de Sondas Cumbayá, Ecuador: Protocolo de Lanzamiento de Sondas. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- Sánchez Montero, J., & Alcántara León, A. (s.f.). Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. Real Academia Nacional de Farmacia.

- Saud, J. N. (2018). Cálculo de la tasa de producción de ozono en Cumbayá (Ecuador) utilizando observaciones de COVs de estudios previos. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- Secretaría del Ambiente. (2013). Los incendios forestales En el Distrito Metropolitano de Quito Evaluación 2012. Quito.
- Seinfeld, J., & Pandis, S. (2006). Atmospheric Chemistry and physics: from air pollution to climate. New York: Jhon Wiley & Sons Inc.
- Sklaveniti, S., Logoge, N., Stevens, P., Wood, E., Kundu, S., & Dusanter, S. (2018). Development of an instrument for direct ozone prdocution rate measurements: measurement reliability and current limitations. Atmospheric Measurement Techniques.
- United States Environmental Protection Agency. (2008). Final Ozone NAAQS Regulatory Impact Analysis.
- Wallace, J., & Hobbs, P. (2006). Atmospheric Science. California: ELSEVIER.