

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**Colegio de Ciencias e Ingenierías**

**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.**

**Proyecto de investigación**

**Rodrigo Andrés Pozo Rosas**

**Ingeniería Ambiental**

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

**Quito, 20 de diciembre de 2017**

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO  
COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

HOJA DE CALIFICACIÓN  
DE TRABAJO DE TITULACIÓN

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.

**Rodrigo Andrés Pozo Rosas**

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

María del Carmen Cazorla , Ph.D.

Firma del profesor

---

Quito, 20 de diciembre de 2017

## 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:

Rodrigo Andrés Pozo Rosas

Código:

00110840

Cédula de Identidad:

1722166715

Lugar y fecha:

Quito, 19 diciembre de 2017

## Resumen

Se realizó una primera evaluación sobre la aplicación del modelo de caja cero FOAM (The Framework for 0-D Atmospheric Modeling) para simular el mecanismo de producción química de ozono en Cumbayá, Ecuador. Con este objetivo, se utilizaron mediciones disponibles de ozono, óxidos de nitrógeno y variables meteorológicas (presión atmosférica, humedad relativa y temperatura), medidos en la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA USFQ). Puesto que no existen mediciones de compuestos orgánicos volátiles en la zona (COVs), estos fueron estimados. Esta estimación se realizó con valores medidos de etano en 2009 en Bogotá, Colombia y se encontró una correlación con el CO medido en la misma ciudad y en el mismo periodo. Posteriormente, se aplicó esta correlación a los valores de CO obtenidos de Quito, Ecuador. Una vez obtenidos los valores de etano con esta correlación, se estimaron otros 5 COVs aplicando una hoja de cálculo realizada por la Environmental Protection Agency (US-EPA) que estima COVs basándose en composiciones típicas del aire ambiente de ciudades de Estados Unidos. Se eligió septiembre del 2014 como el periodo de estudio debido a la disponibilidad de datos de la EMA USFQ, y porque es un mes que presenta típicamente altos valores de radiación solar. La simulación se realizó aplicando el mecanismo químico Carbon Bond 05 y tomando en cuenta la cobertura de nubes en el cálculo de la constante de fotólisis del  $\text{NO}_2$ . El resultado de la simulación proveyó de concentraciones horarias de radicales  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$  y  $\text{OH}$ , que son de suma importancia en la fotoquímica del ozono, y con esta información se calculó la producción de ozono  $\text{P}(\text{O}_3)$ , y se obtuvo un pico de alrededor de 8.5 ppb/h al medio día. Los valores simulados de radicales y los calculados de  $\text{P}(\text{O}_3)$ , son comparables con estudios realizados en ambientes de baja producción de ozono. Además se encontraron indicios de que la producción de ozono en la zona se encuentra en un régimen saturado por  $\text{NO}_x$ . Se concluyó que el modelo FOAM representa una herramienta importante para estudios de este tipo en la zona. Sin embargo, para realizar simulaciones de este tipo, es primordial obtener mediciones de COVs en el aire ambiente y de constantes de fotólisis.

**Palabras clave:** Ozono, modelado, precursores, radicales, evaluación, estimación.

## Abstract

The application of the box model F0AM (The Framework for 0-D Atmospheric Modeling) was evaluated for the first time to study ozone production rates in Cumbayá, Ecuador. Available ambient measurements of ozone, nitrogen oxides and meteorological variables (atmospheric pressure, relative humidity and temperature), were obtained from measurements from the Atmospheric Measurements Station at Universidad San Francisco de Quito (EMA USFQ, spanish acronym). Given the fact that there are no existent measurements of ambient air concentrations of volatiles organic compounds (VOCs), these values were estimated. This estimation was made using measured values of ethane in Bogotá, Colombia on 2009 to find a correlation with the CO measured in that city and on the same period of time. This correlation was applied to the CO obtained from Quito, Ecuador. Once the values of ethane were obtained using this correlation, 5 more VOCs were estimated using a spreadsheet developed by the US-EPA that estimates VOCs based on typical ambient air concentrations of cities on the US. September 2014 was chosen as the period of study because of the availability of data from EMA USFQ and because it is a month with typical high solar radiation values. The simulation was made applying the Carbon Bond 05 chemical mechanism and taking into account the cloud coverage when calculating the NO<sub>2</sub> photolysis constant. The result of the simulation provided with concentrations of HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> and OH radicals, which are extremely important in ozone's photochemistry, and with this information the ozone production rate P(O<sub>3</sub>) was calculated. P(O<sub>3</sub>) results showed a peak value of around 8.5 ppb/h at noon. The simulated values of radicals and the calculated values of PO<sub>3</sub> are comparable to previous studies carried out in low ozone production environments. Besides this, insights of the ozone production being on a NO<sub>x</sub> saturated regime were found. F0AM model represents an important tool in studies of this kind, nevertheless it is crucial to obtain ambient air measurements of VOCs in the area and to measure photolysis constants.

**Key words:** Ozone, modeling, precursors, radicals, evaluation, estimation.

## Tabla de Contenido

<b>Resumen.....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Justificación.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Marco Teórico.....</b>	<b>8</b>
1.2.1 Producción de ozono troposférico.....	8
1.2.2 Producción de ozono en régimen saturado/limitado por NO <sub>x</sub> .....	12
1.2.3 Modelos atmosféricos.....	15
1.2.4 The framework for 0-D atmospheric modeling (F0AM).....	17
<b>2. Métodos.....</b>	<b>19</b>
2.1 Sitio de muestreo y tratamiento de datos.....	19
2.2 Estimación de concentración de COVs.....	20
2.3 Simulación utilizando F0AM y tasa de producción de ozono.....	26
2.4 Corrección de constantes de fotólisis.....	29
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>29</b>
3.1 COVs estimados.....	29
3.2 Constante de fotólisis J(NO <sub>2</sub> ).....	31
3.3 Producción neta de ozono P(O <sub>3</sub> ) y abundancia de radicales.....	33
3.4 Régimen de producción de ozono.....	39
3.5 Posibles destinos de radicales.....	44
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>45</b>
<b>5. Referencias.....</b>	<b>47</b>
<b>6. Anexo.....</b>	<b>50</b>

## Índice de tablas y figuras

Tabla 1. Mecanismo generalizado de producción de ozono.....	10
Tabla 2. Descripción de datos de input proporcionados al modelo F0AM.....	27
Figura 1. Isopletras de ozono basadas en trayectorias de aire en Atlanta, USA.....	12
Figura 2. Relación entre la producción de ozono y la abundancia de NO en diferentes regímenes de PHO <sub>x</sub> en el aire ambiente de Nashville, USA.....	14
Figura 3. Perfiles diarios promedio de COVs para un sitio de muestre de la ciudad de Bogotá, año 2009.....	21
Figura 4. Relación entre la concentración de CO y de etano en la ciudad de Bogotá para días entre semana durante mayo 2009.....	22
Figura 5. Relación entre la concentración de CO y de etano en la ciudad de Bogotá para fines de semana durante mayo 2009.....	23
Figura 6. Perfil de la concentración de CO para la ciudad de Quito en septiembre 2014.....	24
Figura 7. Perfil diurno representativo de la concentración de CO para la ciudad de Quito en septiembre 2014.....	25
Figura 8. Perfil estimado de la concentración de etano para la ciudad de Quito en septiembre 2014.....	25
Figura 9. Perfiles reportados por la EMA USFQ de la concentración de ozono y NO <sub>x</sub> para Cumbayá en septiembre 2014...28	
Figura 10. Perfiles estimados de la concentración de COVs para la ciudad de Quito en septiembre 2014.....	30
Figura 11. Perfiles diurnos estimados de los COVs para la ciudad de Quito en septiembre 2014.....	30
Figura 12. Constantes de fotólisis (J) de NO <sub>2</sub> calculadas para septiembre 2014.....	32
Figura 13. Perfil diurno de las constantes de fotólisis (J) de NO <sub>2</sub> para septiembre 2014.....	33
Figura 14. Perfiles simulados de la concentración de HO <sub>2</sub> para septiembre 2014.....	34
Figura 15. Perfil diurno simulado de la concentración de HO <sub>2</sub> para septiembre 2014.....	34
Figura 16. Perfiles simulados de la concentración de RO <sub>2</sub> para septiembre 2014.....	35
Figura 17. Perfil diurno simulado de la concentración de RO <sub>2</sub> para septiembre 2014.....	36
Figura 18. Perfiles simulados de la concentración de OH para septiembre 2014.....	36
Figura 19. Perfil diurno simulado de la concentración de OH para septiembre 2014.....	37
Figura 20. Perfiles simulados de la tasa de producción de ozono para septiembre 2014.....	38
Figura 21. Perfil diurno simulado de la tasa de producción de ozono para septiembre 2014.....	39
Figura 22. Perfiles simulados de la tasa de producción de ozono y de la concentración de NO para septiembre 2014.....	40
Figura 23. Comparación de la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en escala logarítmica para septiembre 2014.....	41
Figura 24. Comparación de la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en escala logarítmica en relación a la suma de los radicales hidroperoxilo para septiembre 2014.....	42
Figura 25. Comparación de la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en escala logarítmica en relación a la tasa de producción de radicales hidroxilo para septiembre 2014.....	43
Figura 26. Perfiles simulados de la concentración de ácido nítrico y PAN para septiembre 2014.....	44
Figura 27. Perfiles diurnos simulados de la concentración de ácido nítrico y PAN para septiembre 2014.....	44

# 1. Introducción

## 1.1 Justificación

En la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA-USFQ) se monitorea continuamente la concentración de ozono en el aire ambiente de Cumbayá. Resulta, entonces, de gran importancia entender cuál es el posible mecanismo químico que produce los niveles medidos. Con este objetivo, se realizó una simulación utilizando el modelo FOAM (The framework for 0-D atmospheric modeling) para calcular la tasa de producción de ozono  $P(O_3)$  en el aire ambiente de Cumbayá, obtener indicios sobre el régimen químico de producción de ozono e identificar las variables físicas y químicas que se deben obtener para hacer este modelo operativo y aplicable en investigación para la zona. Estudios previos indican que la producción de ozono en la zona de estudio, ocurre en un régimen saturado por óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) (Cazorla, 2016). Aun cuando las condiciones ambientales presentan niveles altos de radiación ultravioleta (UV) y en el área existe tráfico vehicular típico de una ciudad agitada (los vehículos generan precursores de ozono); en Quito usualmente no se reportan niveles de ozono que puedan ser considerados como contaminación, es decir que no son mayores a  $100 \mu g/m^3$  en un periodo de 8 horas (Secretaría de Ambiente, 2015). Sin embargo, si se han reportado episodios cortos (2-3 días) de ozono alto durante el verano (ej.: verano 2015 y 2017). Una posible razón que explica los niveles bajos de ozono en el aire ambiente de Cumbayá es que su producción se encuentre en un régimen saturado por  $NO_x$ . Al encontrarse en este régimen, los precursores del ozono estarían tomando otro camino químico y la producción de ozono se vería reducida, pero se formaría otras fracciones de smog fotoquímico como ácido nítrico ( $HNO_3$ ) o peroxiacetilnitrato (PAN) (Cazorla, 2016). Para comprobar diferentes hipótesis sobre el mecanismo químico de producción de ozono en el aire ambiente de Cumbayá, se requiere correr un modelo en el que se prueben los diferentes niveles de precursores y su efecto en la tasa de producción de ozono. En este estudio se explora el uso del modelo FOAM en la simulación de la tasa de producción de ozono. Se investigó una primera respuesta del modelo utilizando datos de prueba y las limitaciones que este presenta en respecto de los datos necesarios. Para realizar esta prueba, se eligió el mes de septiembre 2014 como caso de estudio. Este periodo de tiempo se escogió debido a que existen datos suficientes del monitoreo continuo que realiza la EMA USFQ, además



de que es un mes típicamente soleado, con altos niveles de radiación, no existieron incendios que generen niveles extraordinarios de precursores y en septiembre ocurre el equinoccio de verano. La importancia de entender el régimen químico y el mecanismo mediante el cual se produce ozono radica en que con el objetivo de adoptar cualquier política de reducción de emisiones en la zona, se debe entender a profundidad el comportamiento de las especies químicas en el aire ambiente, puesto que en el ambiente las relaciones no son lineales entre precursores y productos. Por lo tanto, al no tener una relación lineal, no siempre la reducción de un tipo específico de compuestos va a significar la reducción de los productos que se forman a partir de diferentes reacciones químicas. Sin esta información, existe el riesgo de que no se logre el objetivo deseado al tomar una política de control y reducción de emisiones.

## **1.2 Marco Teórico**

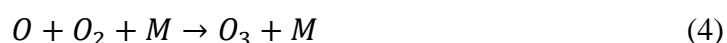
### **1.2.1 Producción de ozono troposférico**

El ozono troposférico se genera por una serie de reacciones fotoquímicas que ocurren en la tropósfera. Dos clases principales de precursores participan en este proceso: los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , (la suma de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ). Otro elemento que tiene un rol fundamental en la formación de ozono es la luz UV. La mayor parte de las emisiones primarias de  $\text{NO}_x$  se dan en forma de  $\text{NO}$  y en la atmósfera este se convierte en  $\text{NO}_2$  al oxidarse en presencia de ozono, sin embargo se los agrupa ya que la interconversión entre una especie y otra ocurre en un periodo relativamente corto de tiempo. Cabe recalcar que también existe  $\text{NO}_2$  primario en el aire ambiente. La formación o producción de ozono se inicia con la reacción del radical hidroxilo ( $\text{OH}$ ) con moléculas orgánicas, lo que produce radicales hidropéroxilo y péroxilo ( $\text{HO}_2$  y  $\text{RO}_2$ ), que a su vez reaccionan en un ciclo catalítico con  $\text{NO}_x$ . En la tropósfera alta, la mayor parte de la producción de ozono se da por la oxidación de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) y metano ( $\text{CH}_4$ ) en presencia de radicales  $\text{OH}$ , ya que estos dos gases tienen un tiempo de vida elevado en el ambiente (aproximadamente 2 meses para el  $\text{CO}$  y 9 años para el  $\text{CH}_4$ ). Por otro lado, en la parte baja de la tropósfera, los compuestos orgánicos a oxidarse son los COVs, que son emitidos por diferentes fuentes antropogénicas y naturales y tienen un tiempo de vida corto dentro de la atmósfera. La importancia del radical  $\text{OH}$  está dada porque es la especie más oxidante en la tropósfera (considerando que el ozono y el oxígeno son menos reactivos). Este radical se forma

cuando durante la fotólisis del ozono, en presencia de luz UV, un átomo de oxígeno en estado de excitación reacciona con el vapor de agua y logra romper el enlace H-O; creando así dos radicales OH.



En la ecuación 1, el término  $hv$  representa a la energía de un fotón, lo que quiere decir que es una reacción que ocurre en presencia de luz solar. A pesar de que el radical OH reacciona con un sinnúmero de especies en la atmósfera, su concentración es relativamente constante durante las horas de luz solar. Esto se debe a que durante la serie de reacciones, el OH es generado en ciclos catalíticos (Seinfeld y Pandis, 2006). Por otro lado, en presencia de luz solar, la fotólisis del  $NO_2$  genera  $O_3$  de acuerdo a las siguientes reacciones:



En la ecuación 4, el término M representa al nitrógeno y oxígeno atmosféricos, que absorben parte de la energía por colisiones intermoleculares. Estas tres reacciones describen un ciclo nulo en el que el  $NO_2$  se destruye y genera tan rápido, que se puede considerar que se encuentra en estado fotoestacionario. Al encontrarse en este estado, no existe producción de ozono. Sin embargo, este estado puede alterarse cuando radicales hidropoxilo ( $HO_2$  y  $RO_2$ ) reaccionan con NO y forman nuevo  $NO_2$ , y al romperse el estado fotoestacionario, la producción de ozono “contaminante” tiene efecto. Los radicales hidropoxilo son producto de la oxidación de los COVs en presencia de OH. La producción de ozono en presencia de COVs y  $NO_x$  se puede generalizar de la siguiente forma:

Tabla 1. Mecanismo generalizado de producción de ozono. Adaptado de: Seinfeld y Pandis, 2006.

Reacción*	Constante de la tasa de reacción (k) a 298 K (cm <sup>3</sup> molec <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1. $COV + OH \xrightarrow{O_2} RO_2 + H_2O$	$26.3 \times 10^{-12}$
2. $RO_2 + NO \xrightarrow{O_2} NO_2 + RO + HO_2$	$7.7 \times 10^{-12}$
3. $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	$8.1 \times 10^{-12}$
4. $NO_2 + hv \xrightarrow{O_2} NO + O_3$	$10 \times 10^{-3}$ (Constante de fotólisis en s <sup>-1</sup> )
5. $OH + NO_2 \xrightarrow{M} HNO_3$	$1.1 \times 10^{-11}$
6. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.9 \times 10^{-12}$
7. $RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2$	$5.2 \times 10^{-12}$

\*En la columna de reacciones, M representa moléculas de aire.

En la tabla 1 se presenta un mecanismo generalizado para la producción de ozono fuera del estado fotoestacionario. Las reacciones 5, 6 y 7 son reacciones de terminación del ciclo, ya que se forman compuestos que actúan como reservorios de radicales HO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>. En caso de que llueva, estos compuestos se vuelven sumideros de radicales ya que por acción de la lluvia el aire ambiente se lava y se los radicales ya no están disponibles. Para cada reacción se presenta únicamente un ejemplo de su constante de la velocidad de reacción (k), a 298 K. Estas constantes son derivadas de diferentes formas y dependen del tipo de reacción, puesto que estas pueden ser unimoleculares, bimoleculares o termoleculares. En el caso de reacciones bimoleculares, la constante de velocidad se puede derivar de la ecuación general de Arrhenius que explica la dependencia de la constante de tasa de reacción con la temperatura:

$$k(T) = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

Donde A representa la frecuencia de colisión, E<sub>a</sub> representa la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

Para cada reacción química que ocurre dentro del proceso de formación de ozono, existe una constante k dependiente de la temperatura. Por ejemplo para la reacción:



Se puede utilizar la siguiente expresión para calcular la constante de la tasa de reacción (Seinfeld y Pandis, 2006):

$$k = 3.5 \times 10^{-12} * e^{250/T} \quad (8)$$

La luz ultravioleta y visible es el motor principal de las reacciones que ocurren en la atmósfera, pues su energía es suficiente para disociar diferentes moléculas. En este caso, a la velocidad con la que ocurre esta disociación se la conoce como constante de fotólisis (J). Estas constantes varían dependiendo de la altitud, debido a la cantidad de luz solar incidente. Virtualmente todos los subproductos de las reacciones químicas que ocurren en la atmósfera se disocian por acción de la luz ultravioleta o visible, por ejemplo, la fotólisis del NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCHO, entre otros.

Con la información de la tabla 1 se puede deducir, que las reacciones que participan en la producción de ozono son muy numerosas, ya que se debe considerar a todos los posibles COVs presentes en el aire. Sin embargo la producción de ozono está directamente relacionada a la generación de NO<sub>2</sub> y a su fotólisis. Es por esto que la tasa de producción de ozono se puede determinar de la siguiente manera, pues ha sido aplicada en estudios previos (Cazorla y Brune, 2010):

$$P(O_3) = k_{NO+HO_2}[NO][HO_2] + k_{NO+RO_2}[NO][RO_2] \left[ \frac{molec}{cm^3 s} \right] \text{ o } \left[ \frac{ppb}{h} \right] \quad (9)$$

En la ecuación 9, los términos k representan a las constantes de las tasas de reacción de los compuestos NO, HO<sub>2</sub> y RO<sub>2</sub>. Es importante recalcar que al considerar los radicales peroxilo orgánicos (RO<sub>2</sub>), se está considerando la oxidación de todos los COVs que estén presentes. La tasa de producción de ozono se puede definir como la cantidad física que determina la rapidez con la que se forma el ozono en el ambiente y no guarda una relación lineal con sus precursores (NO<sub>x</sub> y COVs) (Cazorla y Brune, 2010). Esto se da debido a que tanto COVs y NO<sub>x</sub> reaccionan con el radical OH, por lo que dependiendo de la abundancia de estos compuestos la tasa de producción de ozono varía, y su comportamiento depende de la mezcla inicial de COVs y NO<sub>x</sub> que exista en el aire ambiente (Seinfeld y Pandis, 2006). Esto se puede ejemplificar mediante un diagrama de isopletras de ozono.

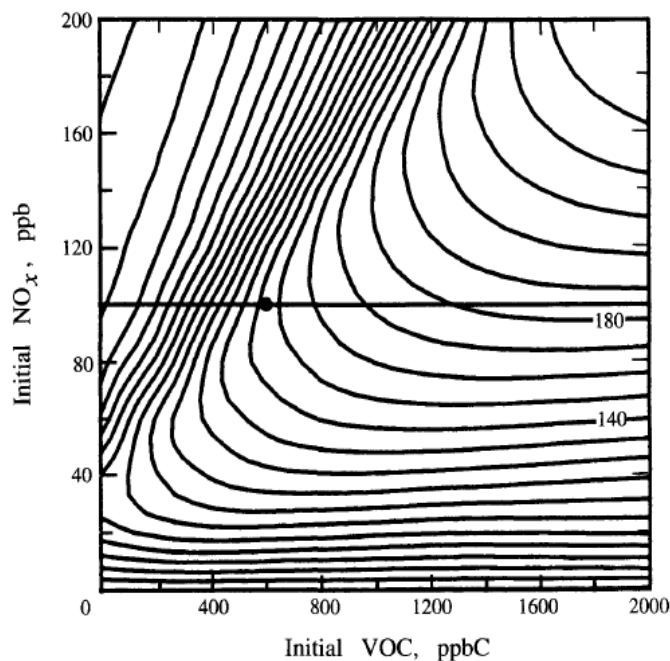


Figura 1. Isopletas de ozono basadas en trayectorias de aire en Atlanta, USA. Fuente: Senfield y Pandis, 2006.

En la figura 1, cada isopleta es mayor en 10 ppb de ozono hacia arriba y hacia la derecha, y se puede ver como varía el comportamiento de este compuesto dependiendo de la abundancia inicial de sus precursores. Estas isopletas describen una relación no lineal. Cabe recalcar que el ozono se produce ya sea en un régimen limitado/saturado por COVs o limitado/saturado por  $\text{NO}_x$ , y por esta razón es primordial conocer en qué régimen se encuentra una zona específica antes de determinar cualquier tipo de política de reducción de emisiones de cualquiera de los precursores.

### 1.2.2 Producción de ozono en régimen saturado/limitado por $\text{NO}_x$

Según lo discutido en la sección 1.2.1, las reacciones químicas que gobiernan la producción de ozono son la oxidación de  $\text{NO}_x$  por los  $\text{HO}_x$ , seguida de la fotólisis del  $\text{NO}_2$ . Bajo condiciones ambientales en donde exista una abundancia alta de estos radicales y bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , la concentración en estado estacionario de  $\text{HO}_x$  no se ve afectada por variaciones en la concentración de  $\text{NO}_x$ . Esto ocurre porque las reacciones que van a completar el ciclo catalítico (reacciones de terminación) de los  $\text{HO}_x$  van a ser de tipo  $\text{HO}_x + \text{HO}_x$  (Tabla 1), formando peróxidos (que actúan como reservorios de  $\text{HO}_x$ ). Cuando esto ocurre, la producción de ozono incrementa casi linealmente con la concentración de  $\text{NO}_x$ , y se considera que está dentro de un régimen

limitado por  $\text{NO}_x$ . En el otro caso, cuando existe la reacción de  $\text{HO}_x$  con  $\text{NO}_x$  (Tabla 1), los ciclos catalíticos de ambos tipos de radicales terminan con la formación de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y nitrato orgánico ( $\text{RONO}_2$ ). Si los niveles de  $\text{NO}_x$  son elevados, se puede llegar al punto en que estas reacciones ocurren más rápido que las reacciones  $\text{HO}_x + \text{HO}_x$ , y por lo tanto la tasa de producción de ozono comienza a decaer mientras aumenta la concentración de  $\text{NO}_x$ . En este caso se habla de un régimen de producción de ozono saturado por  $\text{NO}_x$ . (Thornton, et al., 2002). La tasa de producción de ozono también se ve afectada por la tasa de producción de radicales hidropéroxilo  $P(\text{HO}_x)$ . Cuando esta tasa aumenta, la  $P(\text{O}_3)$  también aumenta, hasta llegar a un punto en donde el ciclo catalítico de los  $\text{HO}_x$  se ve obligado a finalizar con la formación de peróxidos; y considerando una concentración constante de  $\text{NO}_x$ , se llega al pico de producción de ozono. Este pico se puede definir como el punto en el que se cambia de un comportamiento de régimen limitado por  $\text{NO}_x$  a uno saturado por  $\text{NO}_x$ . Sin embargo en condiciones reales, de atmósfera contaminada, un incremento en la producción de  $\text{HO}_x$  puede conllevar a un aumento en la remoción de  $\text{NO}_x$  convirtiéndolos en ácido nítrico y nitratos orgánicos. La tasa de producción de radicales peróxido se puede estimar de la siguiente forma (Thornton, et al., 2002):

$$P(\text{HO}_x) = 2k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2}[\text{HO}_2]^2 + k_{\text{OH}+\text{NO}_2}[\text{OH}][\text{NO}_2] \left[ \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right] \quad (10)$$

Para cada valor de  $P(\text{HO}_x)$ , va a existir un valor de  $\text{NO}$  que corresponde al punto de cambio entre un régimen limitado y saturado por  $\text{NO}_x$ . Esto se puede ver en la figura 2.

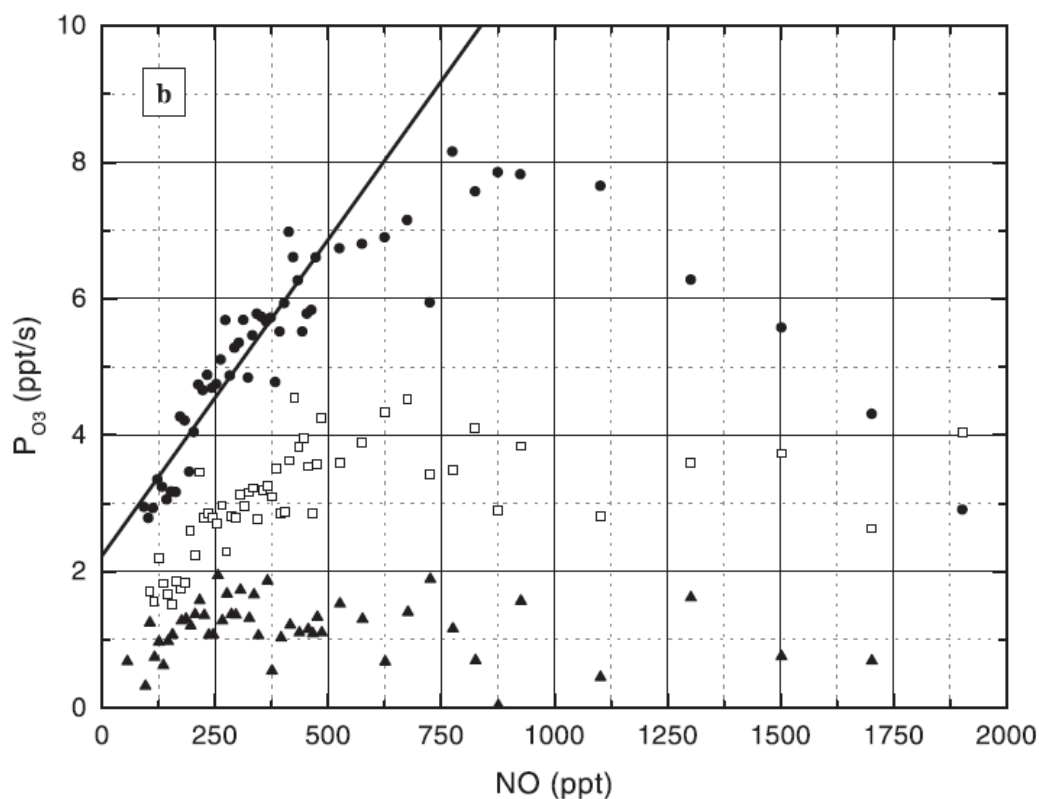


Figura 2. Relación entre la producción de ozono y la abundancia de NO en diferentes regímenes de  $P(\text{HO}_x)$  en el aire ambiente de Nashville, USA. Fuente: Thornton, et al., 2002.

Cada figura geométrica (círculos, cuadrados y triángulos) representa un régimen de  $P(\text{HO}_x)$ . A niveles altos, entre 0.5 y 0.7 ppt/s, de producción de radicales (círculos), la producción de ozono aumenta linealmente a niveles bajos de NO, pero una vez que se llega a una concentración específica de NO (750 ppt en este caso), esta producción llega a un punto de cambio y comienza a disminuir mientras aumenta el NO. Conocer este punto de cambio es de suma importancia para entender la respuesta de la fotoquímica del ozono hacia las concentraciones de  $\text{HO}_x$  y  $\text{NO}_x$  en un área determinada. Esto tiene implicaciones directas en los diferentes regímenes ambientales, ya que el comportamiento y la relación de estas variables no van a ser siempre iguales y dependen de este delicado equilibrio.

### 1.2.3 Modelos atmosféricos

La atmósfera es un sistema extremadamente complejo, dentro del cual se desarrollan simultáneamente diferentes procesos químicos y cambios físicos. Para la gestión de la calidad del aire, no es suficiente contar con las mediciones de las concentraciones de los contaminantes atmosféricos. Si bien estas mediciones son de suma importancia, tienen la limitación de que esos valores corresponden a sitios específicos donde se encuentra una estación terrena o donde se realizó un muestreo. Por ello, para entender a mayor profundidad el comportamiento de los contaminantes del aire, se ha vuelto imperativo el uso de modelos atmosféricos, puesto que éstos permiten entender los mecanismos de producción de contaminantes en una determinada zona. En este caso, el monitoreo continuo de la EMA USFQ, provee información sobre la concentración en tiempo real de ozono en el aire ambiente, sin embargo para entender como se está formando este ozono resulta imperativo aplicar el modelado.

Un modelo se define básicamente como una idealización o simplificación de un sistema real (Ford, 1999). Los modelos atmosféricos pueden ser físicos o matemáticos. Un modelo físico, generalmente es utilizado para simular procesos a pequeña escala, como por ejemplo una cámara de smog fotoquímico. Por otro lado, los modelos matemáticos se estructuran ya sea en una descripción fundamental de los procesos químicos y físicos a través de ecuaciones, o en el análisis estadístico de registros (Seinfeld y Pandis, 2006). Los modelos que describen matemáticamente el comportamiento de los contaminantes en el aire se caracterizan por su dimensión; teniendo modelos de dimensión cero (0-D), de columna (1-D), de dos dimensiones (2-D) y de tres dimensiones (3-D). Mientras más grande sea la dimensión del modelo, la complejidad del mismo es mayor pero los resultados suelen ser de mejor calidad (Seinfeld y Pandis, 2006). En un modelo de dimensión cero (caja cero), la concentración de una especie atmosférica se considera única y ésta cambia solamente en función del tiempo, es decir que al área de estudio se la considera como una sola celda de reacción química; a diferencia de modelos 3-D donde se tiene un valor para cada celda. Los modelos de caja cero son herramientas fundamentales para estudios sobre química atmosférica, ya que son capaces de cuantificar la producción y pérdida química de diferentes especies en un sistema (Wolfe et al., 2016). Típicamente, estos modelos se usan para comparar mecanismos químicos, para complementar el análisis de experimentos de laboratorio, o para evaluar registros de la calidad del aire (Wolfe et al., 2016). Además este tipo de



modelos tienen la ventaja de que requieren menor cantidad de datos de input y menor capacidad computacional que los modelos de dimensión más grande (2-D y 3-D).

La ecuación general de un balance de masa, considerando una capa de mezcla constante (H), se presenta a continuación (Seinfeld y Pandis, 2006):

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i - \frac{Vd_i}{H} C_i + \frac{\mu}{\Delta x} (C_{i,o} - C_i) \quad (11)$$

El lado izquierdo de la ecuación 11 representa la variación de la concentración de cualquier compuesto (i) en el tiempo. Mientras que, el lado derecho contiene: la tasa emisión del compuesto ( $\frac{q_i}{H}$ ), las tasas de producción o pérdida ( $R_i$ ), la tasa de sedimentación ( $\frac{Vd_i}{H} C_i$ ) y por último, el transporte o advección ( $\frac{\mu}{\Delta x} (C_{i,o} - C_i)$ ). En el caso de aplicar un modelo de caja cero para simular la producción de ozono, el término que se busca de la ecuación 11 es  $R_i$ , considerando que la P(O<sub>3</sub>) toma en cuenta la producción neta, es decir la producción y la pérdida química de ozono. De una manera simplificada, un modelo de caja cero resuelve un numeroso sistema de ecuaciones diferenciales del tipo indicado en las ecuaciones 12 y 13. Estas ecuaciones deben ser resueltas para todos los COVs presentes y simulan la abundancia instantánea de radicales OH, HO<sub>2</sub> y RO<sub>2</sub>. Estos datos, más las observaciones de NO, se utilizan para el cálculo de la producción de ozono según la ecuación 9.

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = \sum_i k_i [OH][COV]_i \quad (12)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = \sum_i k_i [NO][RO_2]_i \quad (13)$$

Adicionalmente el modelo debe resolver las ecuaciones de las constantes de velocidad para cada reacción involucrada según el mecanismo químico probado (discutido en la siguiente sección), estas constantes están en función de la meteorología de la zona, por lo que son funciones de tipo  $k = f(P, T)$ . Así, los modelos de caja cero aplican diferentes mecanismos químicos, que buscan explicar mediante un set de ecuaciones cuáles son los procesos químicos que generan ozono en la atmósfera. Estos mecanismos se diferencian principalmente en el número de especies que consideran, el número de reacciones que se aplican entre estas especies y la forma química de agrupar las mismas.

En el Ecuador, el uso de modelos ha tomado importancia en los últimos años. Sin embargo todavía representa una línea de investigación nueva, que necesita desarrollarse a más profundidad. Por ejemplo, se ha utilizado el modelo WRF-Chem (Weather Research and Forecasting model coupled with Chemistry), modelo en 3-D, que además de simular el transporte químico, también simula la meteorología de la zona, proveyendo así de información de la relación de todos estos elementos (Parra y Páez, 2006). Los primeros resultados obtenidos de este modelo, al ser comparados con mediciones de estaciones terrenas, mostraron que el modelo simulaba bien las concentraciones de compuestos como el ozono durante el día, pero en la noche sobreestimaba los valores. Esta tendencia se repetía con otros contaminantes (Parra y Díaz, 2008).

#### **1.2.4 The Framework for 0-D atmospheric modeling (FOAM)**

El modelo The Framework for 0-D atmospheric modeling (FOAM), es un modelo de caja cero codificado en lenguaje MatLab, que permite evaluar constantes de reacción ( $k$ ), constantes de fotólisis ( $J$ ); pues incorpora el modelo TUV (Tropospheric ultraviolet visible model), y ecuaciones de producción y pérdida química de especies. Este modelo requiere como información de entrada: variables meteorológicas del lugar de estudio (presión, temperatura, humedad relativa o contenido de vapor de agua), concentraciones iniciales de los compuestos químicos en función del mecanismo químico seleccionado, y las constantes de fotólisis ( $J$ ) obtenidas con las diferentes opciones que presenta el modelo para el usuario, entre ellas, la aplicación del modelo TUV.

FOAM puede simular la fotoquímica del ozono, y se pueden obtener resultados sobre los procesos químicos dominantes (Wolfe et al., 2016). Este modelo es una herramienta computacional que permite simular sistemas químicos que son relevantes para la composición atmosférica. Al ser un modelo de dimensión cero, la simulación se realiza para un punto específico en el espacio y no toma en cuenta explícitamente procesos de transporte o mezcla (Wolfe, 2016). De esta forma se investigan únicamente los mecanismos de producción y pérdida de especies, que constituye un elemento fundamental en la ecuación general de balance de masa (ecuación 11). Así, al complementar con información sobre la velocidad de deposición, la emisión y la advección, se puede llegar a simular la concentración en el aire ambiente.

El usuario del modelo especifica las condiciones iniciales (concentraciones químicas y condiciones meteorológicas) del sitio de estudio y el modelo simula como cambian las

concentraciones de los diferentes compuestos en función del tiempo, dependiendo del mecanismo químico elegido por el usuario. En este caso, el interés radica en simular la concentración de todos los radicales que participan en la producción de ozono, para luego poder calcular esta  $P(O_3)$  en base a la ecuación 9.

La estructura del modelo está basada en una serie de inputs que el usuario ingresa al modelo, las opciones que este elige y finalmente el output del modelo. Uno de los inputs necesarios para trabajar con este modelo son las condiciones meteorológicas del sitio de estudio. Las variables que se deben ingresar son: presión atmosférica (mbar), temperatura (K), humedad relativa (%) o contenido de vapor de agua ( $\text{molec cm}^{-3}$ ). Además se pueden ingresar variables relacionadas con la radiación solar. La elección de utilizar o no estas variables depende del método por el cual el usuario desee calcular las constantes de fotólisis (J). Estas variables son: ángulo solar zenith, albedo superficial, columna de ozono, altitud, flujo actínico o incluso constantes de fotólisis medidas previamente. También se puede incluir una constante de dilución.

La meteorología se denota en el modelo como una estructura Met. Por otro lado, las concentraciones iniciales de los compuestos químicos que se consideren en el mecanismo químico seleccionado por el usuario, se deben ingresar en una estructura de nombre InitConc. En esta estructura se debe especificar si se quiere mantener constante el valor de una especie o si solo se la inicializa al principio de la simulación. Una vez ingresados los inputs Met e InitConc, se debe incluir que mecanismo químico se desea aplicar y los archivos pertinentes para calcular las constantes de reacción (k) y las constantes de fotólisis (J). Esto se debe especificar en una estructura de nombre ChemFiles.

FOAM dispone de 6 mecanismos químicos que pueden seleccionarse (en paréntesis el nombre en el código del modelo): Carbon Bond 5 (CB05), Carbon Bond 6 (CB6r2), Master Chemical Mechanism (MCM, versiones 3.2 y 3.3.1), Geos-Chem (GEOSChem) y Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM2).

El modelo ofrece tres opciones para calcular las constantes de fotólisis: “MCM”, donde se consideran los valores que provee este mecanismo (calculados como una función del ángulo solar zenith); “Bottomup”, que utiliza un archivo especificado por el usuario que contenga un flujo actínico medido; o “Hybrid”, que calcula las constantes en base al ángulo solar zenith, la columna de ozono y el albedo superficial. El último método se basa en información generada por el modelo TUV en diferentes condiciones de simulación. Otra estructura que se requiere como input se denota como BkgdConc

(background concentrations), donde se pueden especificar concentraciones de fondo para efectos de dilución. Esta estructura puede utilizar un valor default de 0, sin embargo debe ser un input para que el modelo pueda aplicarse.

Finalmente se añade una estructura de nombre ModelOptions, en donde el usuario elige que opciones utilizar en la simulación. Las diferentes opciones y sus nombres respectivos en el código de MatLab se presentan a continuación:

- IntTime: tiempo de integración para cada paso del modelo (s).
- LinkSteps: 0 para utilizar las concentraciones de un paso del modelo para el siguiente paso o 1 para no hacerlo.
- Repeat: número de veces que se quiere repetir la simulación.
- Verbose: 0, 1,2 o 3; dependiendo de qué tanta información se requiera sobre el rendimiento del modelo.
- EndPointsOnly: 0 para que el output contenga las concentraciones de todo el paso del modelo o 1 para que el output solo sea la concentración del último paso.
- SavePath: archivo donde se quiera guardar el output de la simulación.

Además, si se desean simular varios días o un periodo largo de tiempo, el modelo permite elegir la opción de simular en ciclo solar. Para esto se debe incluir una estructura de nombre SolarParam en donde se incluya: latitud y longitud del sitio de estudio, altitud, fecha de comienzo (UTC) y número de días a simular.

Finalmente, se llama al modelo con el siguiente comando:

```
S = F0AM_ModelCore (Met, InitConc, ChemFiles, BkgdConc, ModelOptions, SolarParam);
```

## 2. Métodos

### 2.1 Sitio de muestreo y tratamiento de datos

El estudio se realizó en Cumbayá, Ecuador, ya que en este lugar se encuentra la Estación de Mediciones Atmosféricas de la Universidad San Francisco de Quito (EMA USFQ). Esta estación está ubicada en el techo del edificio de Ciencias e Ingenierías del campus principal de la USFQ. Sus coordenadas son 0°11'47'' S, 78°26'6'' O y se encuentra a 2414 msnm.

La EMA USFQ opera automáticamente y mide en tiempo real las siguientes variables meteorológicas: temperatura, humedad relativa, radiación solar, velocidad y dirección del viento, presión atmosférica y precipitación. La temperatura y la humedad relativa son medidas con un sensor Vaisala HUMICAP, modelo HMP 155 (precisión de +/- 1% para humedad relativa y +/- 0.2 °C para temperatura). La radiación solar se mide con un piranómetro Kipp & Zonen modelo CMP3 (precisión mejor al 10% y rango espectral entre 300 y 3000 nm.). La velocidad y la dirección del viento se miden con un anemómetro ultra sónico marca Young modelo 81000 (precisión de +/- 1% para velocidad y +/- 2° para dirección) y la presión atmosférica se mide con un sensor Vaisala BAROCAP (precisión de +/- 0.3 hPa). En cuanto a compuestos del aire ambiente, la EMA USFQ mide en tiempo real la concentración de O<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub>. El ozono se mide con un equipo Thermo Scientific O<sub>3</sub> analyzer modelo 49i, mientras que el NO y NO<sub>2</sub> se miden con un equipo Teledyne NO<sub>x</sub> analyzer modelo T200. La tasa de adquisición para las variables meteorológicas a excepción de la dirección y velocidad del viento, es de 2 datos por minuto (Cazorla y Tamayo, 2014), mientras que para el O<sub>3</sub>, los NO<sub>x</sub> y las variables relacionadas al viento es de 1 dato por segundo (Cazorla, 2016). Los valores de las concentraciones de los compuestos químicos y las variables meteorológicas se obtuvieron de los archivos de la EMA para septiembre 2014 con una resolución temporal de diez minutos y fueron transformados a datos horarios aplicando la mediana como filtro estadístico. Esto se realizó para evitar la influencia que tienen los valores extremos al aplicar otros filtros estadísticos como la media.

Se eligió al mecanismo químico Carbon Bond 5 (CB05) para realizar las simulaciones en FOAM, ya que es un mecanismo conocido y bien documentado en estudios previos. Este mecanismo considera 51 especies químicas, agrupadas por su número de carbonos, y 156 reacciones, entre las cuales hay reacciones unimoleculares, bimoleculares, termoleculares y de fotólisis (Yarwood y Rao, 2005). Idealmente se debería tener una serie de tiempo con medidas de las concentraciones iniciales de la mayor cantidad de especies de las 51 a considerarse para el tiempo de estudio. Esto con el fin de minimizar el número de especies de las cuales el modelo debe simular la concentración en el aire ambiente, y que solamente simule las reacciones entre ellos; sin embargo se puede aplicar el mecanismo con información básica de precursores de ozono (NO<sub>x</sub> y COVs).

## **2.2 Estimación de concentración de COVs**

Si bien la EMA USFQ, provee de datos correspondientes a  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  y variables meteorológicas; se tuvo que estimar las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles para el área de estudio.

En el Ecuador existe muy poca información disponible sobre concentraciones de COVs en el aire ambiente por lo que se tomó a la ciudad de Bogotá como referencia para la estimación. Bogotá fue elegida ya que es una ciudad con características similares a Quito en términos de población, altura, meteorología y ubicación. Franco et al (2015), realizaron una campaña de medición de algunos COVs en el aire ambiente de Bogotá en el año 2009.

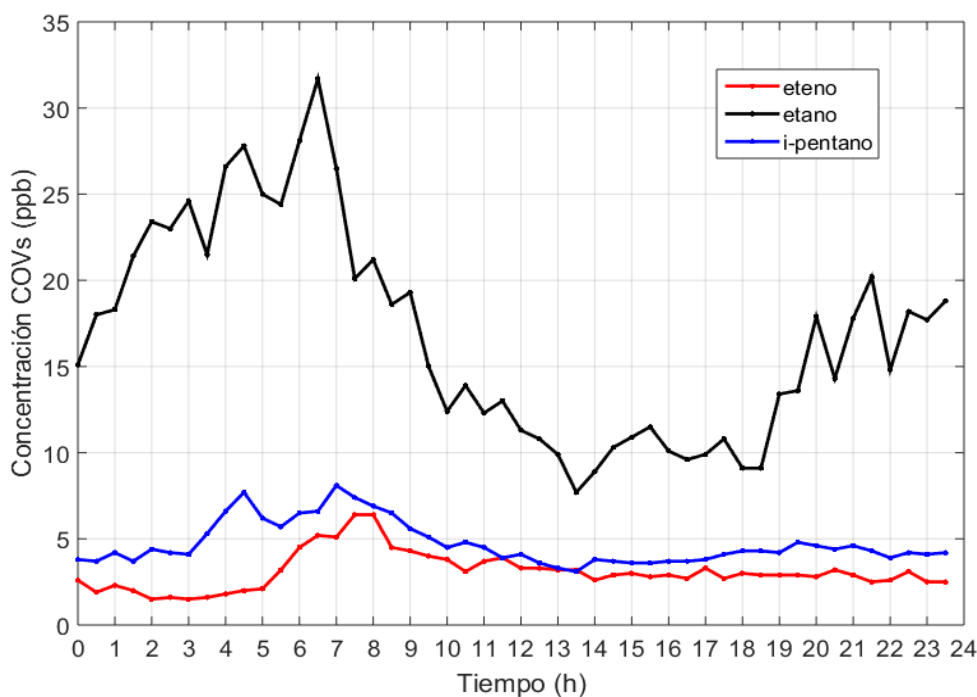


Figura 3. Perfiles diarios promedio de COVs para un sitio de muestreo de la ciudad de Bogotá, año 2009. (Franco, et al., 2015.)

Los perfiles descritos en la figura 3 representan solo un sitio de muestreo de los 3 analizados por los autores. Franco, et al., obtuvieron datos durante 33 días (mayo-junio 2009) con una resolución temporal de 30 minutos. En la figura 3 se muestra es el valor promedio medido durante cada hora en ese espacio temporal. Se intentó contactar a los autores para obtener las series de tiempo originales, sin embargo todos los esfuerzos resultaron infructuosos. Por lo tanto, utilizando los perfiles diurnos obtenidos por Franco, et al., (2015) y las mediciones de monóxido de carbono (CO), de los archivos

de la Red de Monitoreo de Calidad del Aire de Bogotá (RMCAB), para el mismo periodo de tiempo (mayo-junio 2009); se obtuvo la correlación existente entre etano y CO y entre etano y CO, en la ciudad de Bogotá (figuras 4 y 5). Para esto primero se transformaron las concentraciones de CO de  $\text{mg m}^{-3}$  a ppb utilizando los datos meteorológicos de Bogotá, igualmente obtenidos de la RMCAB con una resolución temporal horaria. Para obtener los datos de la RMCAB se buscó la información de la estación más cercana al sitio de muestreo reportado en Franco, et al., (2015).

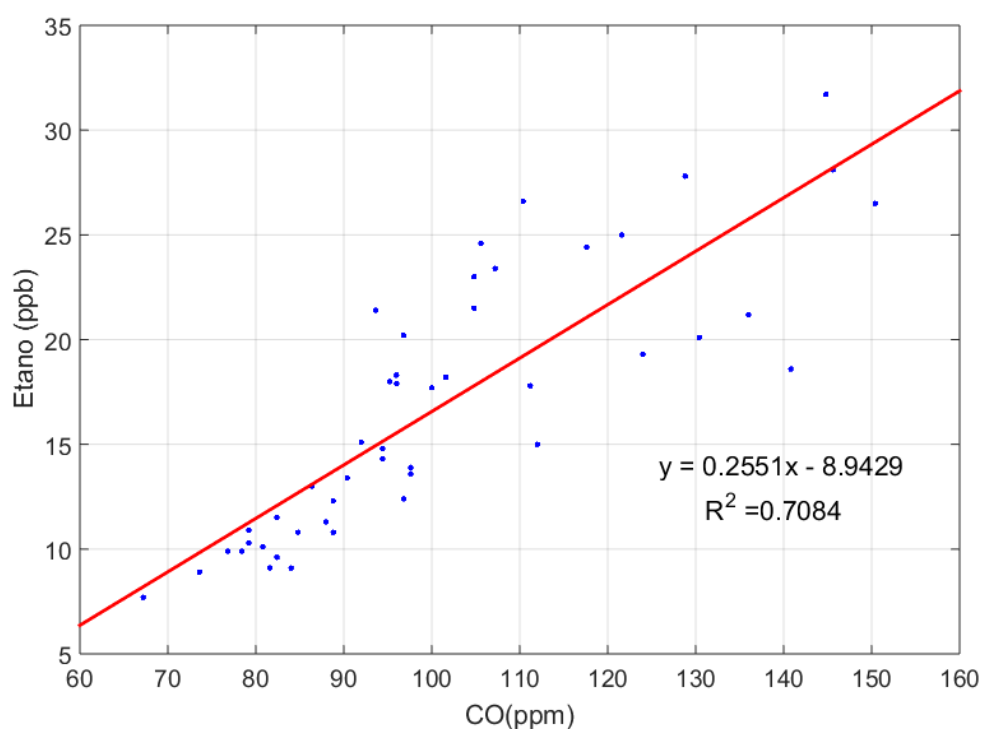


Figura 4. Relación entre la concentración de CO y de etano en la ciudad de Bogotá para días entre semana durante mayo 2009. Fuente: RMCAB y Franco, et al., 2015.

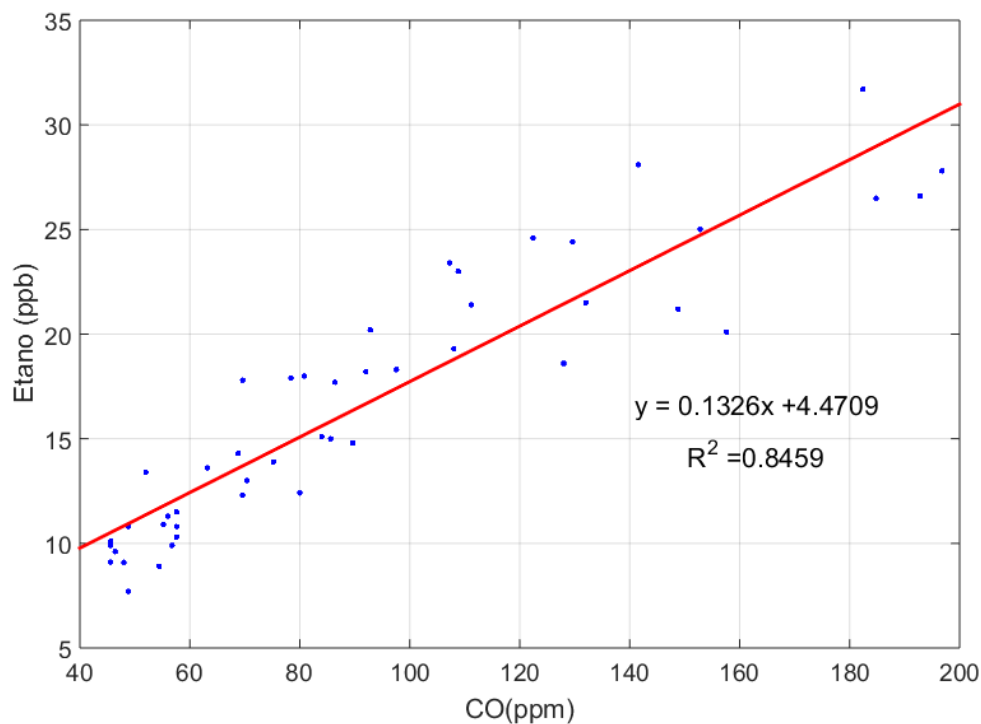


Figura 5. Relación entre la concentración de CO y de etano en la ciudad de Bogotá para fines de semana durante mayo 2009. Fuente: RMCAB y Franco, et al., 2015.

Una vez obtenidas las correlaciones (se muestra la correlación encontrada entre etano y CO ya que fue mejor que la de etano y CO), se estimó la concentración de etano en el aire ambiente de Cumbayá, utilizando los datos horarios de CO correspondientes a septiembre 2014 de la Red Metropolitana de Monitoreo Atmosférico de Quito (REMMAQ). Para esto se obtuvo una serie de tiempo de concentración de CO para la ciudad de Quito (figuras 6 y 7) durante septiembre 2014. Para el efecto, se combinaron los valores de las estaciones de Belisario, Norte y Centro pertenecientes a la REMMAQ para septiembre 2014 y aplicando la mediana como filtro estadístico a las 3 series superpuestas. La información de la REMMAQ en resolución de 10 minutos y se aplicó la mediana para obtener la resolución horaria, posteriormente se aplicó la mediana entre las 3 estaciones para obtener la serie de tiempo representativa. En la figura 6 se puede apreciar cómo se suaviza la dispersión de los datos obtenidos de la REMMAQ, al aplicar los filtros estadísticos.



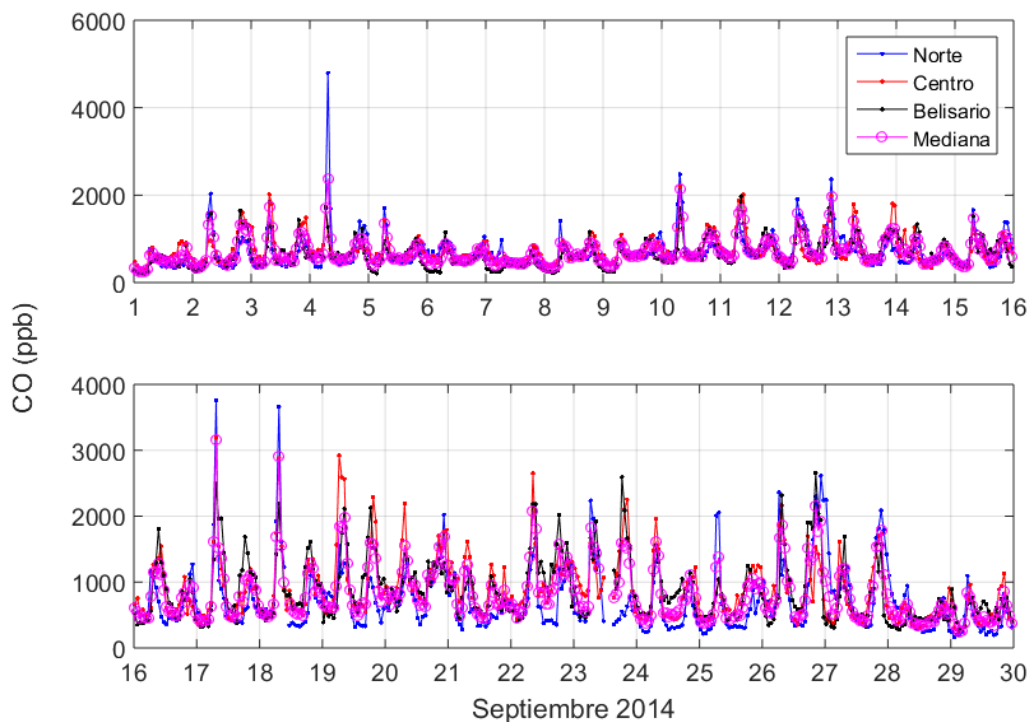


Figura 6. Perfil de la concentración de CO para la ciudad de Quito en septiembre 2014

En la figura 7 se demuestra que el perfil diario de la concentración horaria de CO para la ciudad de Quito, utilizando la información disponible de tres de sus estaciones; es una aproximación muy acertada para tomar en cuenta la información de todos los puntos filtrados. Una vez obtenidos los datos de CO de Quito para septiembre 2014, se aplicaron las correlaciones encontradas en las figuras 4 y 5 para obtener las concentraciones de etano para todo el mes (figura 8), en una resolución temporal horaria (720 puntos).

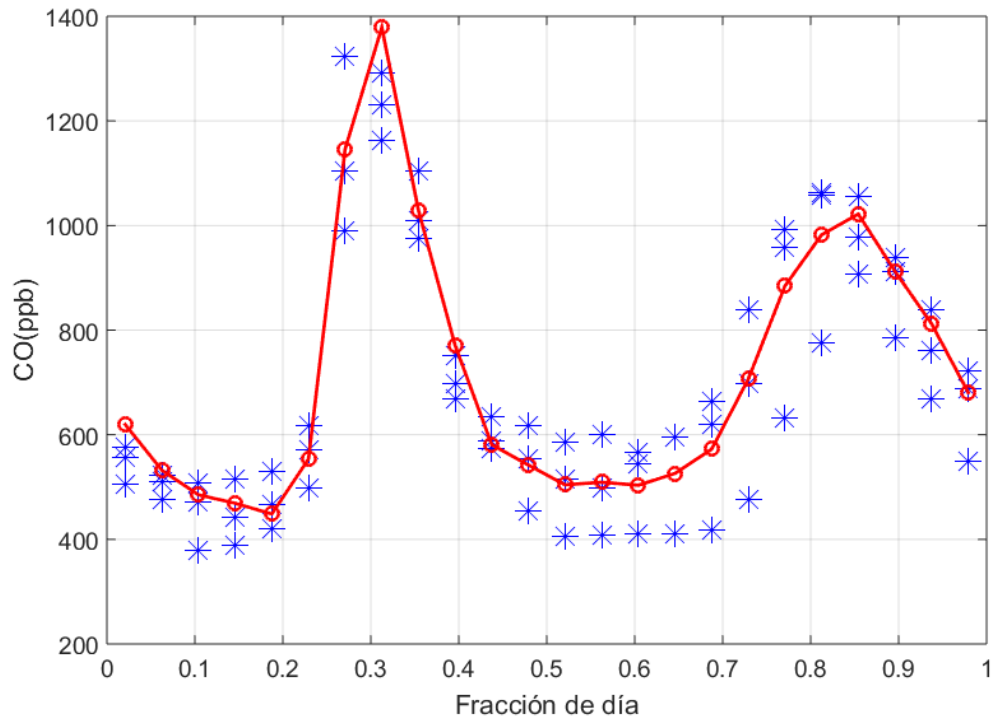


Figura 7. Perfil diurno de la concentración de CO para la ciudad de Quito en septiembre 2014, obtenido de la serie de tiempo de la figura 6.

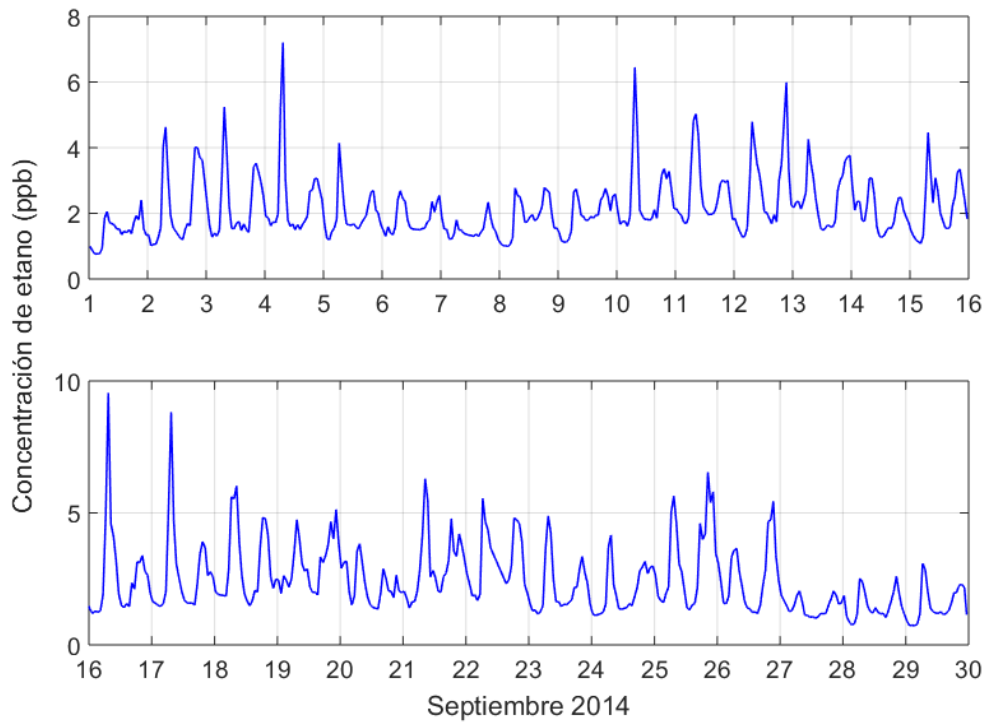


Figura 8. Perfil estimado de la concentración de etano para la ciudad de Quito en septiembre 2014.

Con la estimación de la concentración en el aire ambiente de etano para septiembre 2014, se aplicó el SYNURBAN Converter para estimar la concentración de formaldehído, eteno, parafinas, olefinas y olefinas internas para todo septiembre 2014 (720 puntos por COV). SYNURBAN Converter es una hoja de cálculo de Excel realizada por la US-EPA en donde en base a un COV se pueden estimar otros, considerando la composición típica de estos compuestos en ciudades de Estados Unidos y un mecanismo químico en específico, en este caso el CB05 (Jeffries, et al., 1985). A falta de mejores fuentes, se utilizó este método para estimar los COVs necesarios para realizar la simulación.

### **2.3 Simulación utilizando F0AM y tasa de producción de ozono**

El primer paso para poder utilizar el modelo F0AM consistió en instalarlo en el equipo de la EMA USFQ, aprender a utilizarlo y explorar todas sus opciones. Con este fin, se corrieron todos los ejemplos que vienen con el modelo para entender que datos de input eran necesarios y entender paso por paso cómo funcionaba el código del mismo. Este aprendizaje resultó fundamental para el presente estudios. Para la simulación se utilizaron series de tiempo de una hora y se aplicó un paso de tiempo (time step) horario. Cada serie de tiempo tuvo 720 datos.

Los datos de input que se dieron al modelo se detallan a continuación:

Tabla 2. Descripción de datos de input proporcionados al modelo F0AM.

Parámetro	Denotación en F0AM	Descripción
<b>Variables meteorológicas</b>	Met	Estructura que contiene 8 matrices, cada una de dimensión 720x1
<b>Concentraciones de compuestos medidos o estimados</b>	InitConc	Estructura que contiene 10 matrices, cada una de dimensión 720x1
<b>Mecanismo químico</b>	ChemFiles	Arreglo que especifica que funciones aplicar para utilizar el mecanismo químico CB05
<b>Concentraciones de fondo</b>	BkgdConc	Se utilizó el valor default de 0 para todas las especies
<b>Opciones del modelo</b>	ModelOptions	De acuerdo a las opciones del modelo (ver sección 1.2.4) se eligió que en el output solo se guarde el último resultado de cada paso de tiempo y que cada paso no se enlace con el siguiente. Además se escogió un tiempo de integración horario.
<b>Número de días simulados</b>	SolarParam	Se ingresaron las coordenadas de la EMA-USFQ (lat, long, alt), la fecha de inicio de la simulación (01/09/2014), y el número de días a simular (30 días).

Las matrices de la estructura Met corresponden a: presión (mbar), temperatura (K), humedad relativa (%), constante de dilución (valor default del modelo en  $s^{-1}$ ), altitud de la EMA-USFQ, columna de ozono (DU) y albedo superficial. El valor de la columna de ozono se tomó como constante de 250 DU (Cazorla, 2016) y se eligió un valor típico de albedo superficial de 0.2 (Taha, 1997).

En el caso de la estructura de concentraciones iniciales (InitConc), se ingresaron 10 matrices correspondientes a los valores horarios para todo septiembre 2014 de los compuestos medidos o estimados, estos valores se ingresaron en ppb.

Los compuestos medidos por la EMA-USFQ corresponden a: ozono y  $\text{NO}_x$  (figura 9). Mientras que los compuestos estimados fueron: etano, eteno, formaldehído, olefinas, olefinas internas y parafinas. Además se incluyó al monóxido de carbono obtenido del análisis de las concentraciones medidas por la REMMAQ (sección 2.1).

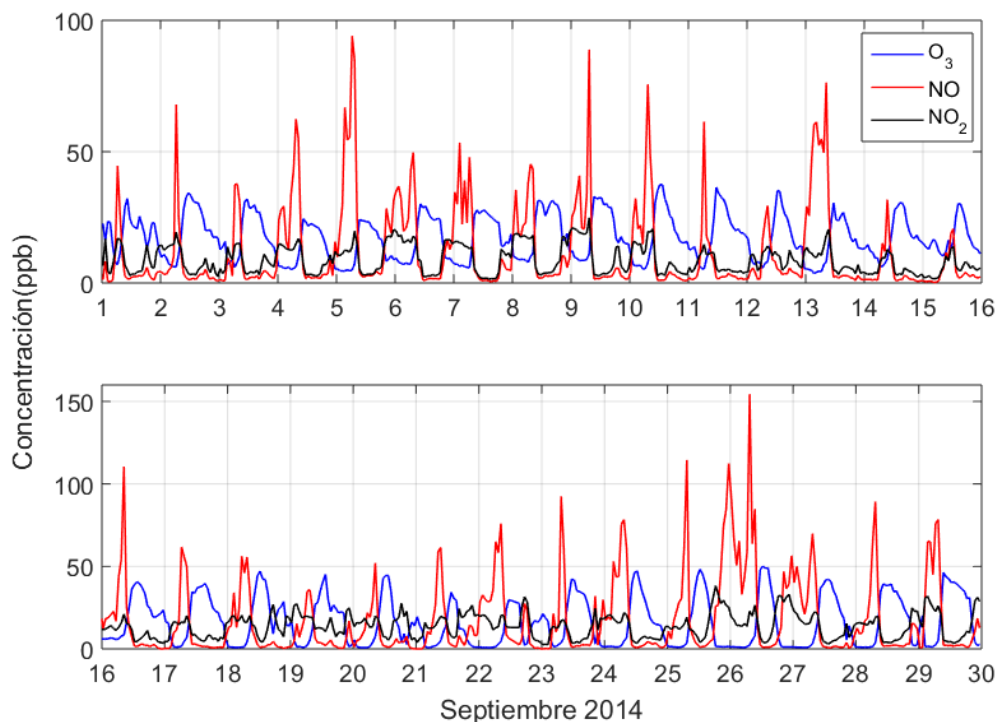


Figura 9. Perfiles reportados por la EMA USFQ de la concentración de ozono y  $\text{NO}_x$  para Cumbayá en septiembre 2014.

En lo que se refiere a las constantes de fotólisis ( $J$ ), puesto que el modelo provee de 3 opciones, se escogió que estas sean calculadas mediante el método híbrido. Este método utiliza datos del modelo TUV correspondientes a las coordenadas especificadas por el usuario.

La concentración de ozono se inicializó solamente para el primer paso para que el modelo simule cómo estas van cambiando con el tiempo en función de las reacciones de los radicales y la fotólisis. Mientras que para el NO,  $\text{NO}_2$  y los COVs estimados, se eligió que el modelo siempre tome el valor medido en cada hora, ingresado como input. El detalle del código de MATLAB aplicado para la simulación está disponible en el Anexo 1. Una vez obtenido el output del modelo, aplicando el mecanismo químico CB05, se calculó la producción de ozono según la ecuación 9. Cabe recalcar que los cálculos se realizaron para las horas de luz solar (entre 6:00 y 18:00), ya que el

comportamiento nocturno es completamente distinto y no se contempla dentro de los objetivos del presente estudio.

El equipo utilizado para correr el modelo fue adquirido gracias a un Collaboration Grant y un Poligrant otorgado por la Universidad San Francisco de Quito a María del Carmen Cazorla (P.I.). Este equipo tiene las siguientes especificaciones técnicas:

- Sistema operativo: Windows 10
- Procesador: Intel Core i7
- Disco duro: 4 TB
- Memoria RAM: 32 GB

#### **2.4 Corrección de constantes de fotólisis**

Para tomar en cuenta la cobertura de nubes en la zona de estudio, se procedió a corregir los valores calculados por el modelo, comparando la constante de fotólisis del NO<sub>2</sub> (JNO<sub>2</sub>) calculada mediante el método descrito por Trebs, et al., 2009. Este método se basa en una relación lineal en el valor de la constante de fotólisis y la radiación solar incidente en diferentes sitios de muestreo alrededor del mundo. Para esto, se utilizaron los valores de radiación solar reportados por la EMA USFQ para el periodo analizado. Resulta crítico resaltar que este método no es aplicable para zonas de altitud mayor a 800 msnm, ya que los autores encontraron que la relación lineal no era aplicable en los sitios de muestreo con elevación mayor a esta; por lo que la estimación de las constantes de fotólisis (J) es una fuerte limitación en un estudio de modelado de fotoquímica como el presente. Sin embargo, ante la imposibilidad de medir las constantes de fotólisis en la zona, se utilizó este método que se incorpora en todos los modelos.

### **3. Resultados y discusión**

#### **3.1 COVs estimados**

La estimación de los COVs utilizados como input en el modelo se realizó de dos formas. El etano se estimó en función de la concentración de CO de Quito (ver sección 2), después de obtener la relación de estos dos compuestos en Bogotá (Franco, et al., 2015). El resto de compuestos se estimaron aplicando el SYNURBAN Converter (Jeffries, et al., 1985) en base a las estimaciones de la concentración de etano y el mecanismo químico CB05 (figura 10).

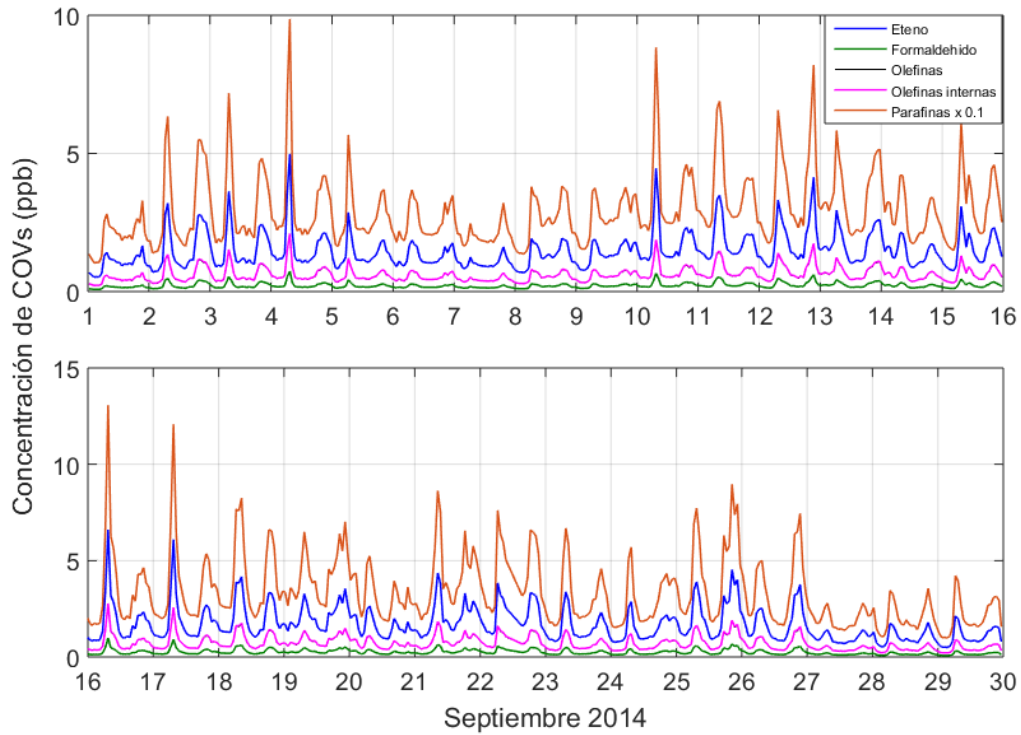


Figura 10. Perfiles estimados de la concentración de COVs para la ciudad de Quito en septiembre 2014.

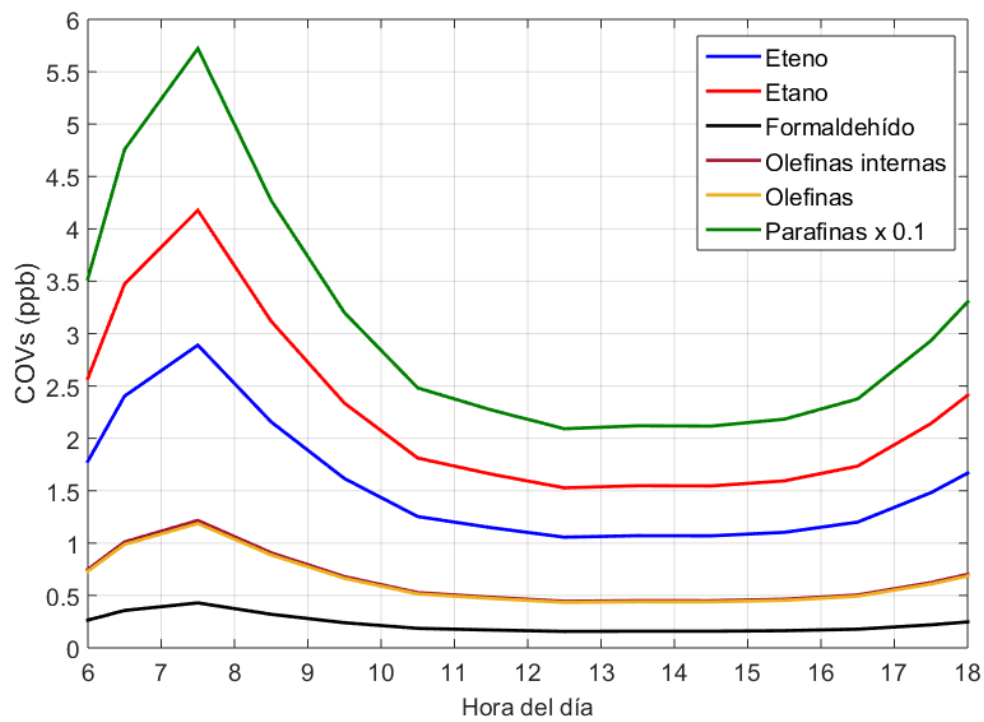


Figura 11. Perfiles diurnos estimados de los COVs para la ciudad de Quito en septiembre 2014.

Los perfiles de la figura 11 muestran un patrón similar. Esto se debe a que el método de estimación se basó en las concentraciones obtenidas de etano, por lo tanto es entendible que todo el resto de COVs tenga una distribución similar durante el día. Se aprecia que las concentraciones son mayores entre las 7:00 y 8:00, periodo correspondiente a altos niveles de tráfico vehicular. A partir de las 18:00 las concentraciones comienzan a elevarse nuevamente, lo que puede corresponder a un segundo periodo de elevado tráfico. El método aplicado para estimar los COVs conlleva a que los resultados de la simulación que dependan de estos compuestos, sean solo una aproximación de prueba para el uso del modelo FOAM. Idealmente se deberían medir la mayor cantidad posible de COVs en el área de estudio para minimizar las aproximaciones y que el grado de realismo de los resultados sea mayor.

### **3.2 Constante de fotólisis $J_{NO_2}$**

La serie de tiempo de la constante de fotólisis del  $NO_2$  fue calculada en base a la radiación solar medida en la EMA USFQ durante septiembre de 2014. Esto se realizó con el objetivo de tomar en cuenta la cobertura de nubes en la zona, caso contrario el modelo simula como si el cielo estuviese siempre despejado. Esto con la limitación de que el método aplicado no se debería utilizar para ciudades ubicadas a más de 800 msnm (Trebs, et al., 2009). Esta es una limitación que adolecen todas las simulaciones de química atmosférica que utilicen plataformas de modelos preestablecidos. Esto indica que es muy importante realizar una campaña de mediciones del flujo actínico de la zona de estudio para calcular las constantes de fotólisis mediante otro método que provee el modelo, o medir directamente la constante de fotólisis del  $NO_2$ .



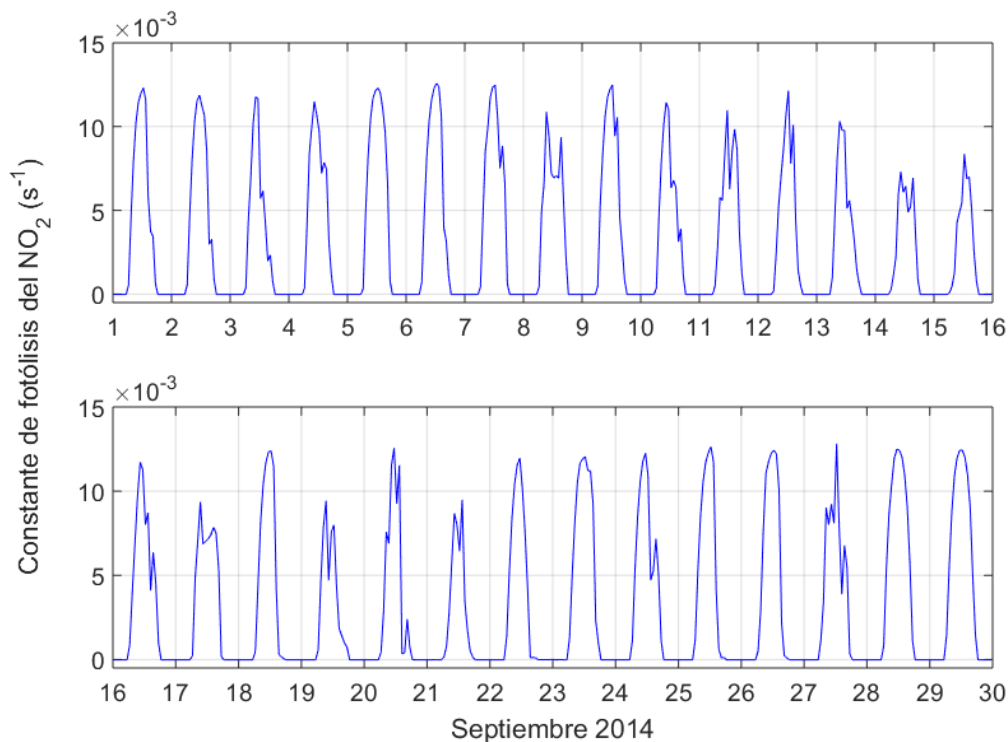


Figura 12. Constantes de fotólisis (J) de NO<sub>2</sub> calculadas para septiembre 2014.

En la figura 12 se nota claramente como la cobertura de nubes afecta los valores de la constante de fotólisis del NO<sub>2</sub>. Realizar esta corrección resulta fundamental por dos aspectos. El primero es que de una manera general, la producción de ozono está dada por la fotólisis del NO<sub>2</sub> (sección 1.2.1), por lo que obtener valores de esta constante lo más aproximados a la realidad es un paso crítico para simular la producción de ozono. El segundo aspecto es que al considerar la cobertura de nubes para la  $J_{\text{NO}_2}$ , y después corregir todo el resto de constantes J en relación a la  $J_{\text{NO}_2}$ , significa que la cobertura de nubes está considerada en toda la simulación.

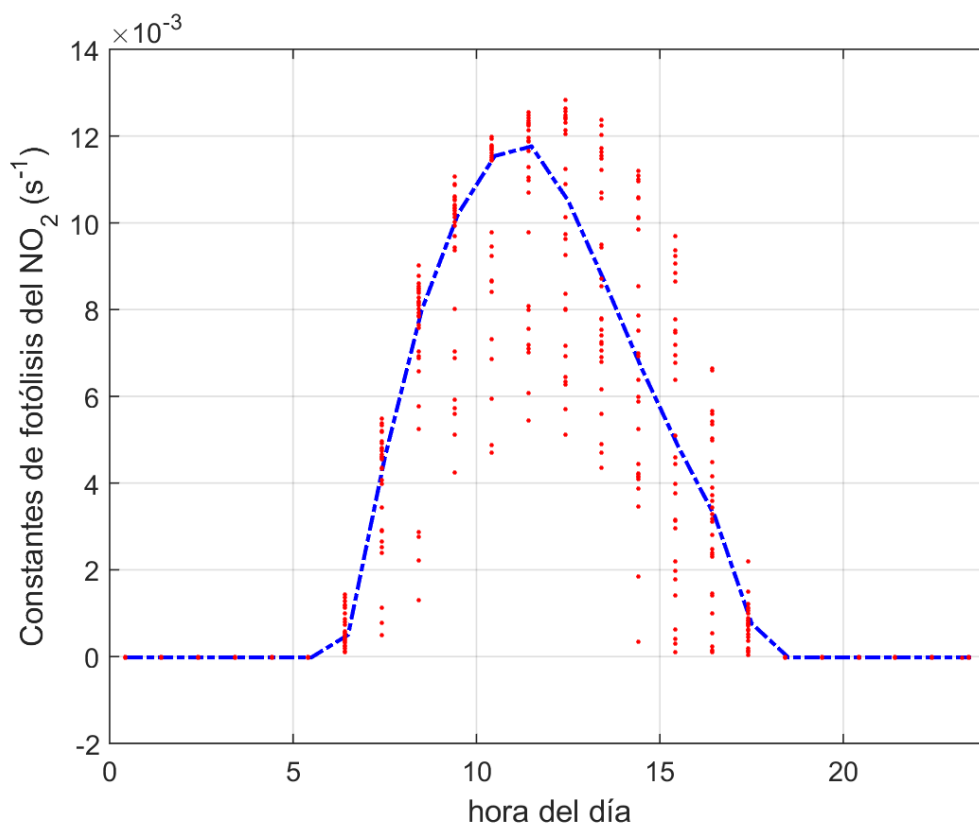


Figura 13. Perfil diario de las constantes de fotólisis (J) de  $\text{NO}_2$  para septiembre 2014

En las figuras 12 y 13 se presentan los valores obtenidos para la constante de fotólisis del  $\text{NO}_2$  ( $J_{\text{NO}_2}$ ), después de haber sido corregidas en relación a la cobertura de nubes de septiembre 2014. Se aprecian valores máximos alrededor del mediodía con un ligero desplazamiento hacia la mañana. Los valores encontrados se encuentran dentro del rango esperado y observado en otros estudios ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) (Cazorla y Brune, 2010).

### 3.3 Producción neta de ozono $\text{P}(\text{O}_3)$ y abundancia de radicales

La producción de ozono se fundamenta en una serie de reacciones fotoquímicas, en las cuales los radicales juegan un papel preponderante. Por ello, se analizó como el modelo simula estos radicales.

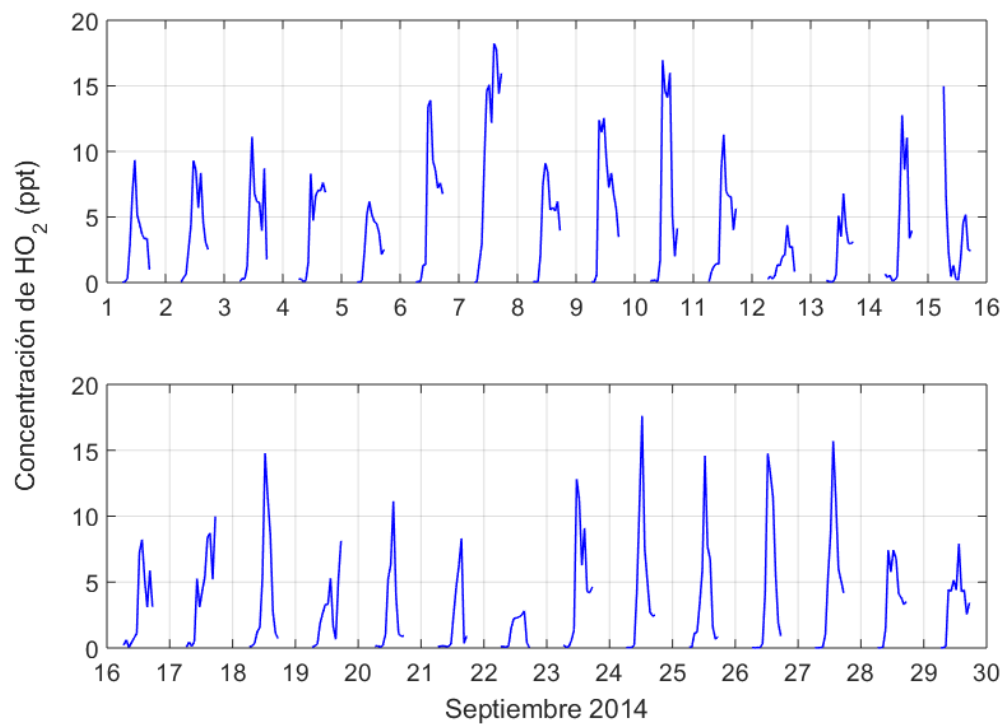


Figura 14. Perfiles simulados de la concentración de HO<sub>2</sub> para septiembre 2014

En la figura 14 se puede ver la abundancia de radicales HO<sub>2</sub> es mayor al medio día donde generalmente se tiene la mayor cantidad de luz solar.

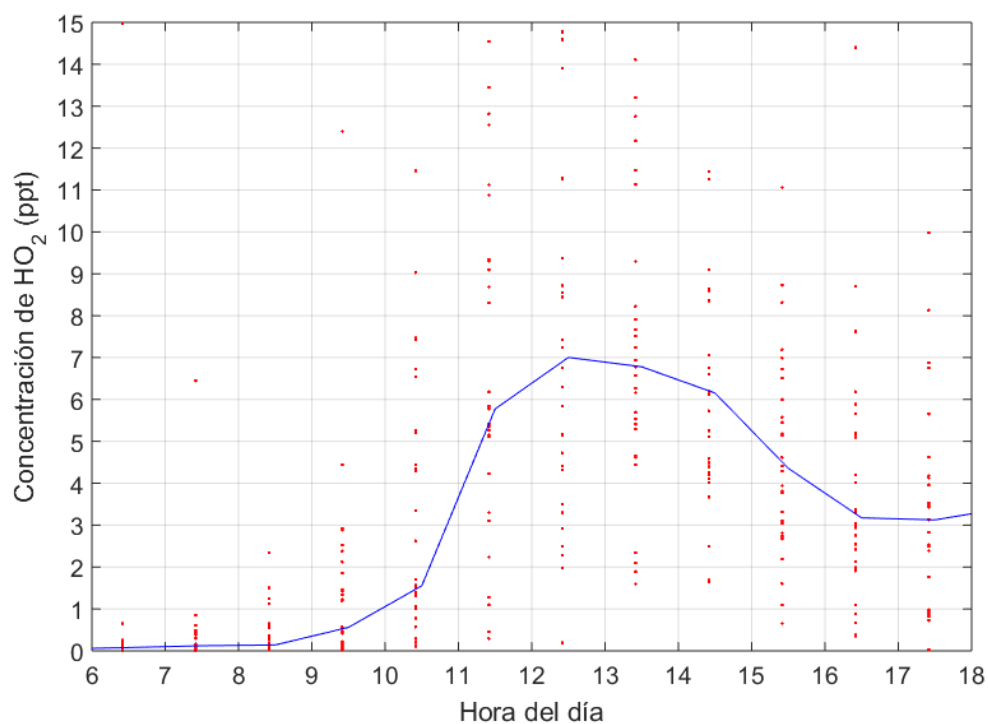


Figura 15. Perfil diurno simulado de la concentración de HO<sub>2</sub> para septiembre 2014. Se presenta la concentración simulada entre 6:00 y 18:00.

En la figura 15 se ve que el pico de concentraciones de radicales  $\text{HO}_2$  se da entre las 12:00 y 13:00. El valor típico de este radical encontrado es de aproximadamente 7 ppt con un rango de fluctuación entre 2 y 15 ppt, menor a valores reportados en ciudades con mayor contaminación (Ren, et al., 2013). Esto podría indicar que la concentración de COVs es baja en el aire ambiente de la zona de estudio, ya que estos generan radicales  $\text{RO}_2$  que a su vez generan radicales  $\text{HO}_2$  (ver tabla 1), sin embargo demuestras que el modelo simula la concentración de este radical dentro de los rangos esperados.

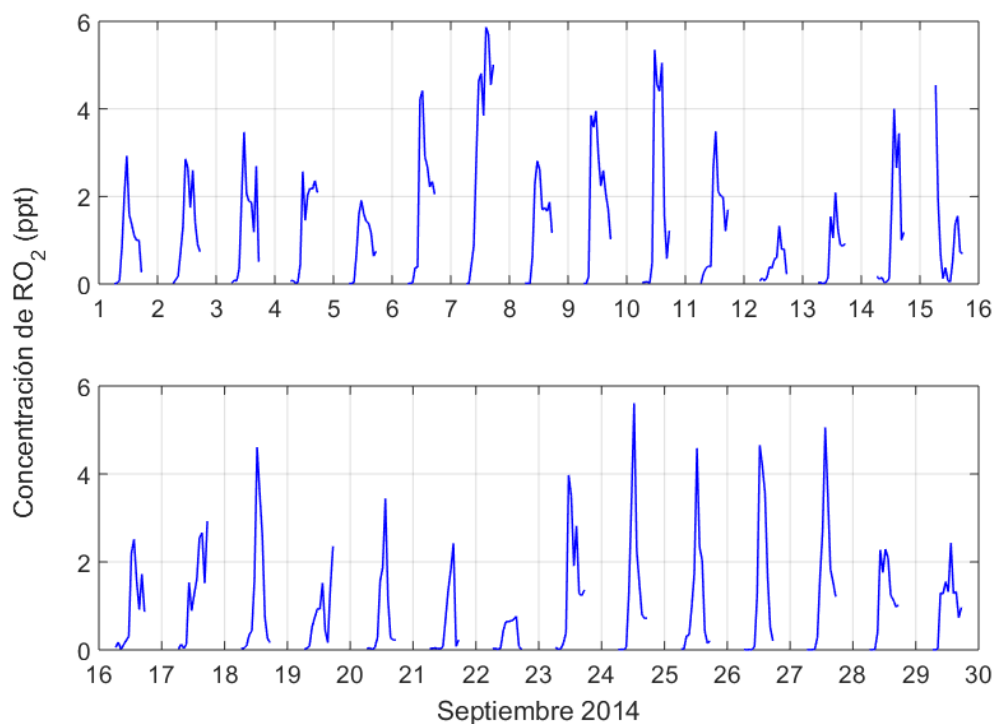


Figura 16. Perfiles simulados de la concentración de  $\text{RO}_2$  para septiembre 2014

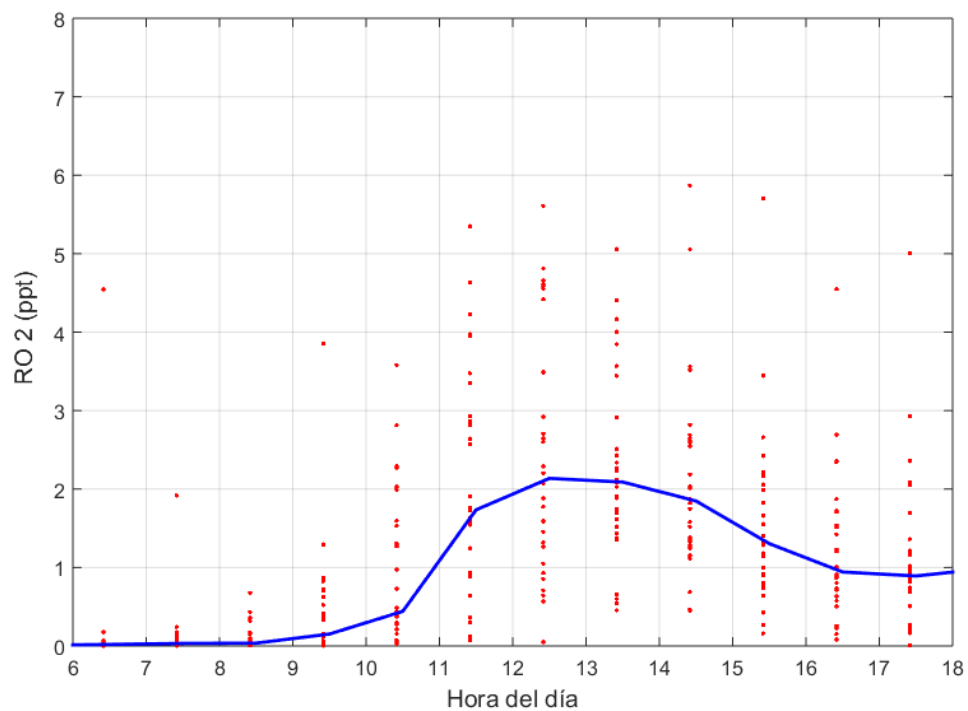


Figura 17. Perfil diurno simulado de la concentración de  $\text{RO}_2$  para septiembre 2014. Se presenta la concentración simulada entre 6:00 y 18:00.

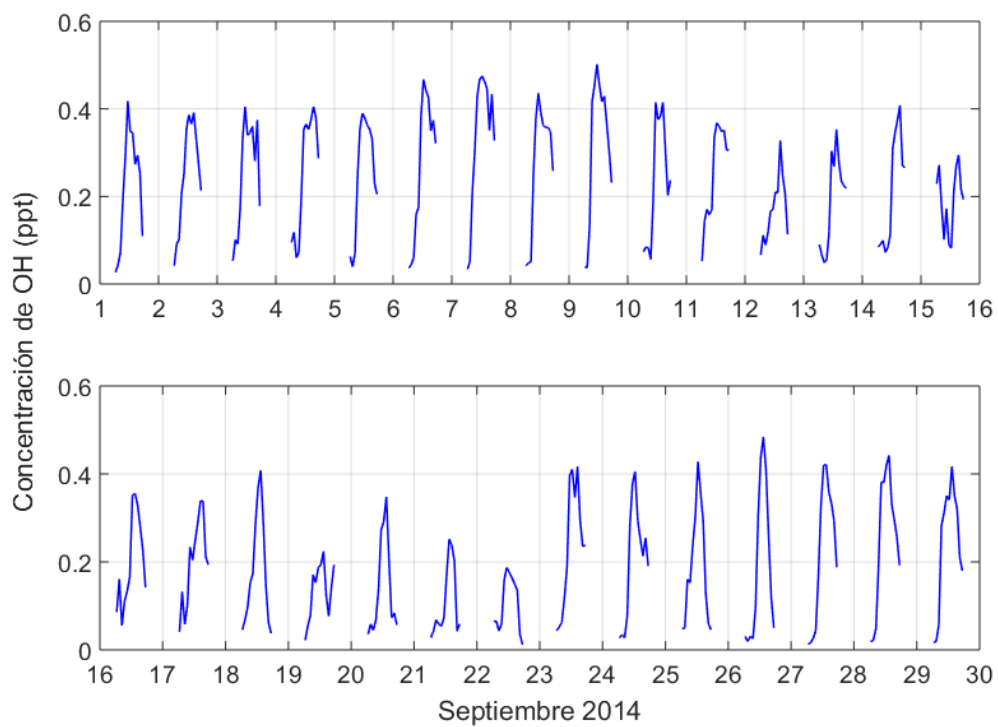


Figura 18. Perfiles simulados de la concentración de OH para septiembre 2014

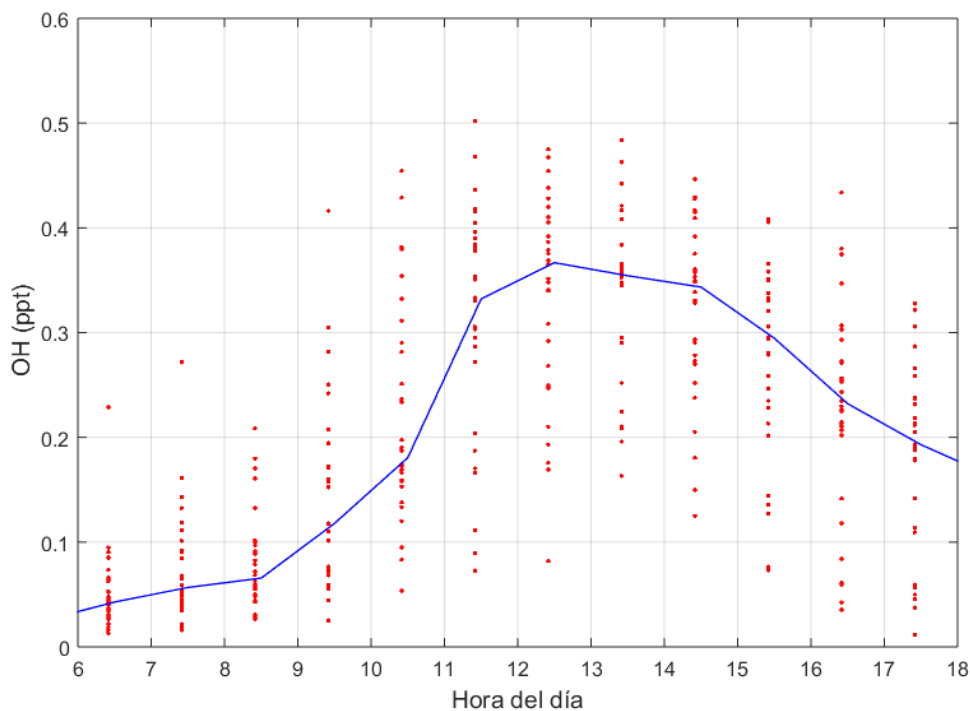


Figura 19. Perfil diario simulado de la concentración de OH para septiembre 2014. Se presenta la concentración simulada entre 6:00 y 18:00.

Las figuras 16, 17, 18 y 19 presentan los resultados simulados con FOAM para el resto de radicales de interés en la producción de ozono. El modelo simula concentraciones dentro de los rangos y ordenes de magnitud esperados para estos radicales al comparar con estudios realizados previamente en otras ciudades que presentan mayor contaminación (Ren, et al., 2013). Una posible explicación para los niveles de radicales simulados es que al haber una gran cantidad de  $\text{NO}_x$  en el aire ambiente, el radical OH reacciona con estos primero, antes de reaccionar con COVs para formar radicales  $\text{HO}_2$  y  $\text{RO}_2$ . Los valores de OH dependen de la cantidad de luz solar, ya que son producto de la fotólisis del ozono que se encuentra en estado fotoestacionario principalmente. Esta es una hipótesis que debe explorarse obteniendo mediciones de COVs, con el propósito de realizar una simulación que sea más realista.

Con las concentraciones de radicales obtenidas del output del modelo y el NO reportado por la EMA USFQ, se procedió a calcular la producción de ozono para septiembre 2014 de acuerdo a la ecuación 9. En la figura 20 se aprecia un comportamiento relativamente estable durante el mes, sin embargo existen algunos días con picos inusuales, que pueden estar dados por eventos no comunes como incendios cercanos a la zona de estudio

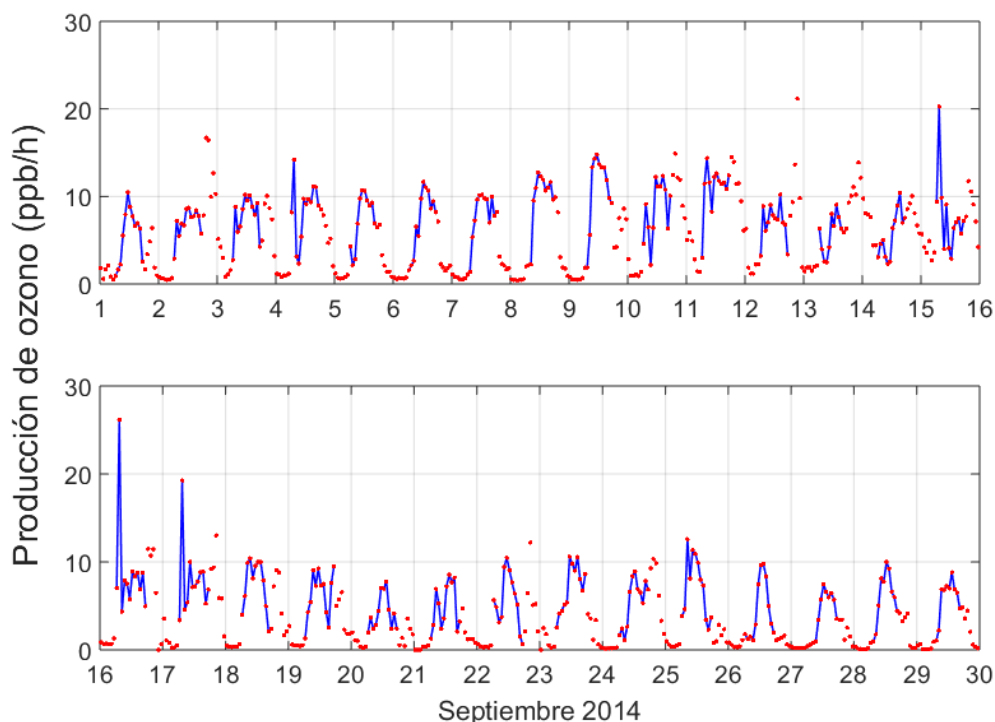


Figura 20. Perfiles simulados de la tasa de producción de ozono para septiembre 2014. Los puntos rojos representan la tasa de producción simulada para todo el día. La línea azul representa la tasa de producción simulada entre 6:00 y 18:00.

La tasa de producción de ozono, definida como la cantidad física que determina la rapidez con la que se forma el ozono en el ambiente, presenta 1 picos diario alrededor del mediodía. Es muy importante recalcar en este punto que la falta de mediciones de COVs en la ciudad de Quito, representa un reto significativo a la hora de realizar este tipo de estudios. A pesar de esto, al analizar el comportamiento durante las horas de luz solar, se simula el mayor pico de producción de ozono cerca del medio día como la teoría indica (mayores niveles de radiación solar incidente en la superficie).

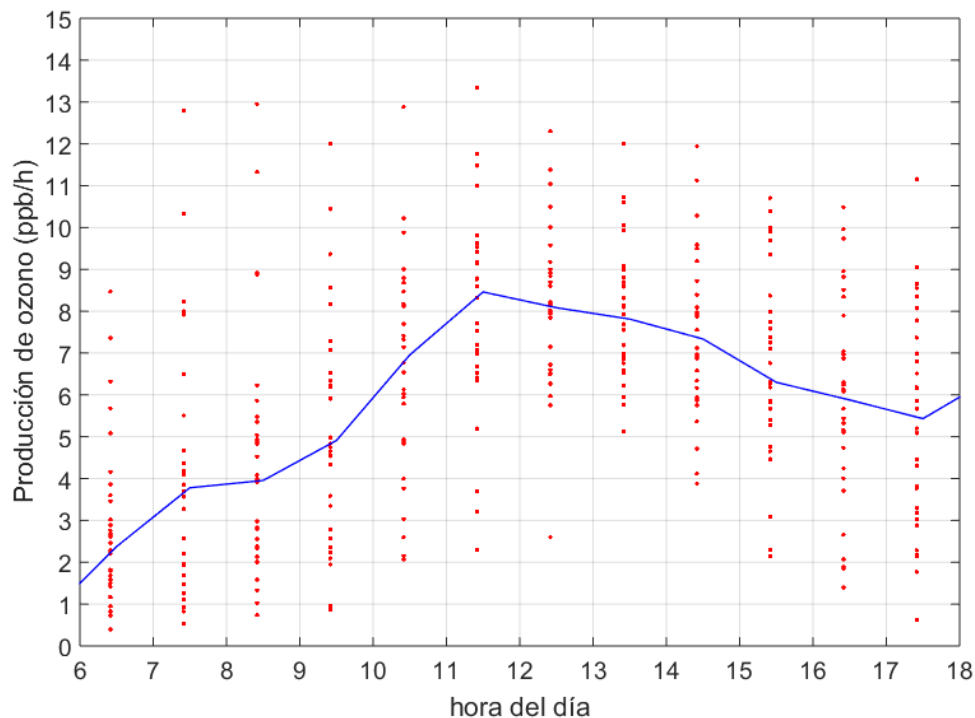


Figura 21. Perfil diario simulado de la tasa de producción de ozono para septiembre 2014. Se presenta la tasa de producción simulada entre 6:00 y 18:00.

En la figura 21 se resalta que la tasa de producción de ozono es generalmente máxima entre las 11 am y 12 pm, y tiene un valor promedio de 9.5 ppb/h a lo largo del mes y con una variación entre 1 y 25 ppb/h aproximadamente. Si bien no existen estudios similares realizados en el área, al comparar con datos obtenidos en otras ciudades del mundo, se encuentra sentido a este valor ya que es menor a ciudades contaminadas como Houston, USA; donde se encontraron valores que varían entre 5 y 100 ppb/h (Ren, et al., 2013), (Cazorla, et al., 2012) o Nashville, USA en donde se reportan valores entre 5 y 40 ppb/h (Thornton, et al., 2002). Es similar a State College, USA, una zona rural del estado de Pensilvania con tasa de producción de ozono baja (Cazorla y Brune, 2010). Al considerar que Cumbayá es una zona con menor población y menor tráfico que las dos ciudades mencionadas anteriormente, se espera un valor menor de producción de ozono.

### 3.4 Régimen de producción de ozono

Entender en que régimen de producción de ozono se encuentra la zona de estudio resulta de suma importancia para explicar las concentraciones de ozono reportadas y medidas



por la EMA USFQ y entender que es lo que está pasando químicamente detrás de esos valores medidos. En la figura 22, al superponer la tasa de producción de ozono calculada con la concentración de NO, se aprecia que cuando existen niveles elevados de NO la  $P(O_3)$  se reduce.

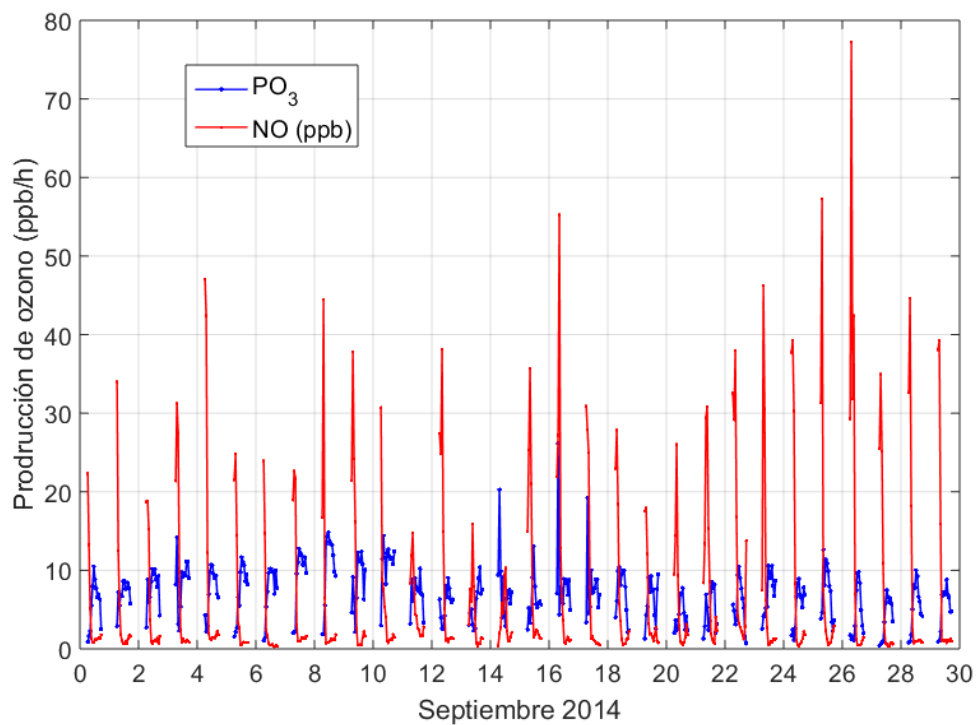


Figura 22. Perfiles simulados de la tasa de producción de ozono y de la concentración de NO para septiembre 2014. Se presentan valores entre 6:00 y 18:00

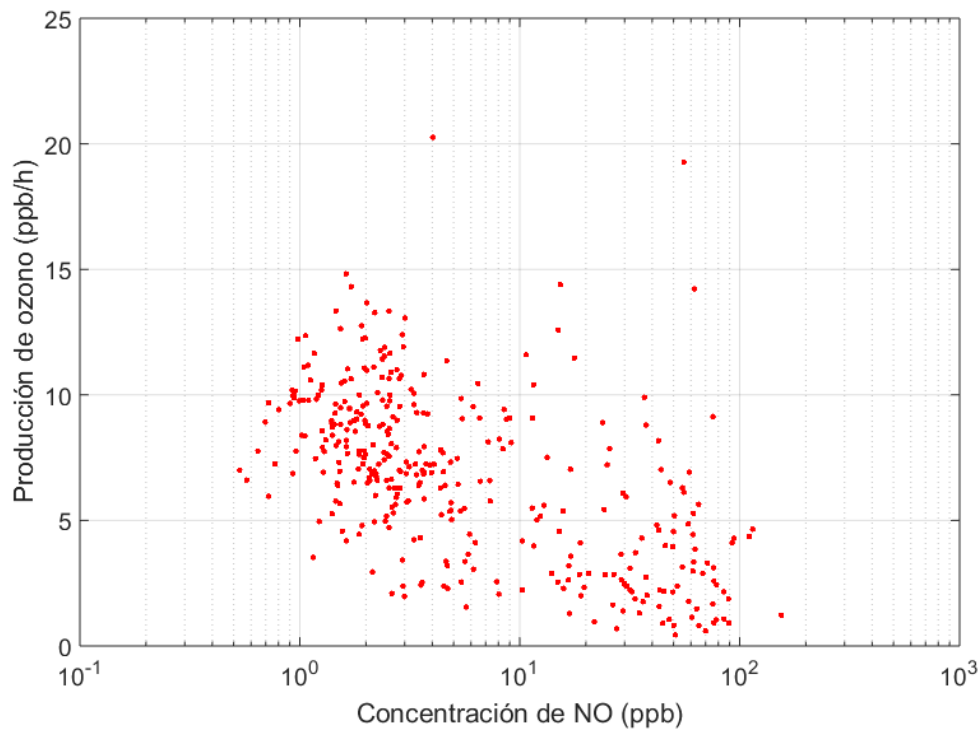


Figura 23. Comparación de la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en escala logarítmica para septiembre 2014. Se presentan valores entre 6:00 y 18:00

Esto se soporta con la evidencia que se puede sacar de la figura 23, en donde se puede ver que la tasa de producción de ozono durante septiembre 2014 es generalmente más alta cuando se presentan los niveles más bajos de NO en el aire ambiente. Estos primeros resultados se corroboran con el estudio basado en mediciones de Cazorla, 2016, y dan un indicio de que la zona de estudio se encuentra bajo un régimen saturado por  $\text{NO}_x$ , lo que provoca que los radicales se agoten en reacciones de terminación con  $\text{NO}_x$  y la producción de ozono disminuya por falta de radicales.

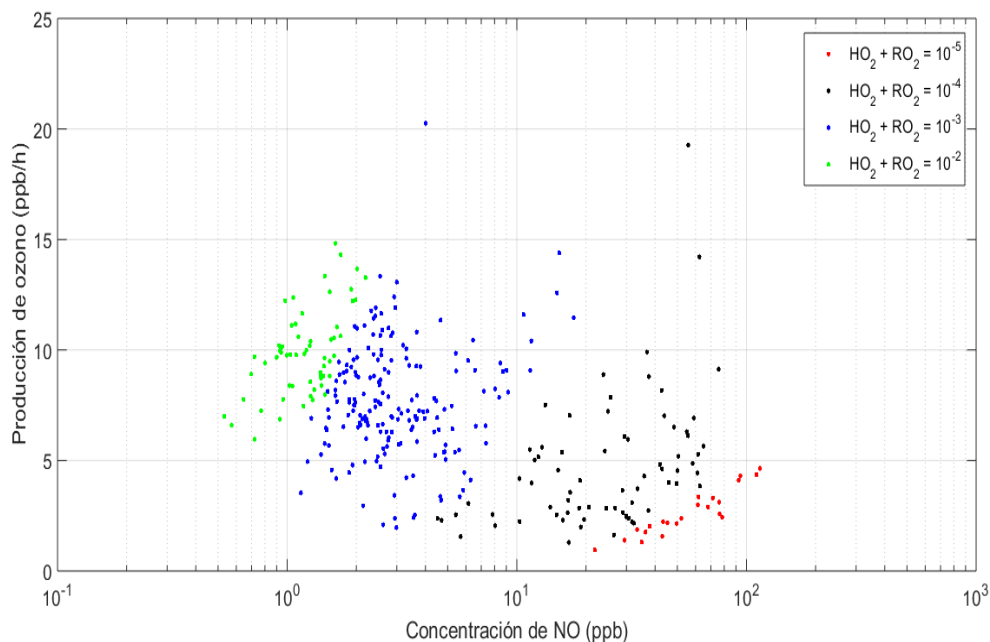


Figura 24. Comparación de la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en escala logarítmica en relación a la suma de los radicales hidropoxilo para septiembre 2014. Se presentan valores entre 6:00 y 18:00

En la figura 24 se compara la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en el aire ambiente, pero se diferencia a los valores dependiendo de la cantidad de radicales hidropoxilo que existen. Para efectos de simplificación, se tomó como referencia la suma de radicales  $\text{HO}_2$  y  $\text{RO}_2$  y el orden de magnitud resultante de esta suma. En esta figura se aprecian dos aspectos de suma importancia. El primero es que a mayor concentración de radicales existe una mayor producción de ozono, ocurriendo esto cuando la concentración de NO es baja (entre 1 y 10 ppb). Y el segundo aspecto es que a medida que la concentración de NO aumenta, la tasa de producción de ozono disminuye al igual que la concentración de radicales. Esto indica que los radicales se agotan, posiblemente reaccionando con  $\text{NO}_x$  y ya no están disponibles para la producción de ozono (Thornton, et al., 2002). Este fenómeno es un claro ejemplo de un régimen saturado por  $\text{NO}_x$ . Esta prueba debe repetirse con mediciones de COVs locales y de constantes de fotólisis (J), para corroborar estos primeros resultados de este estudio exploratorio.

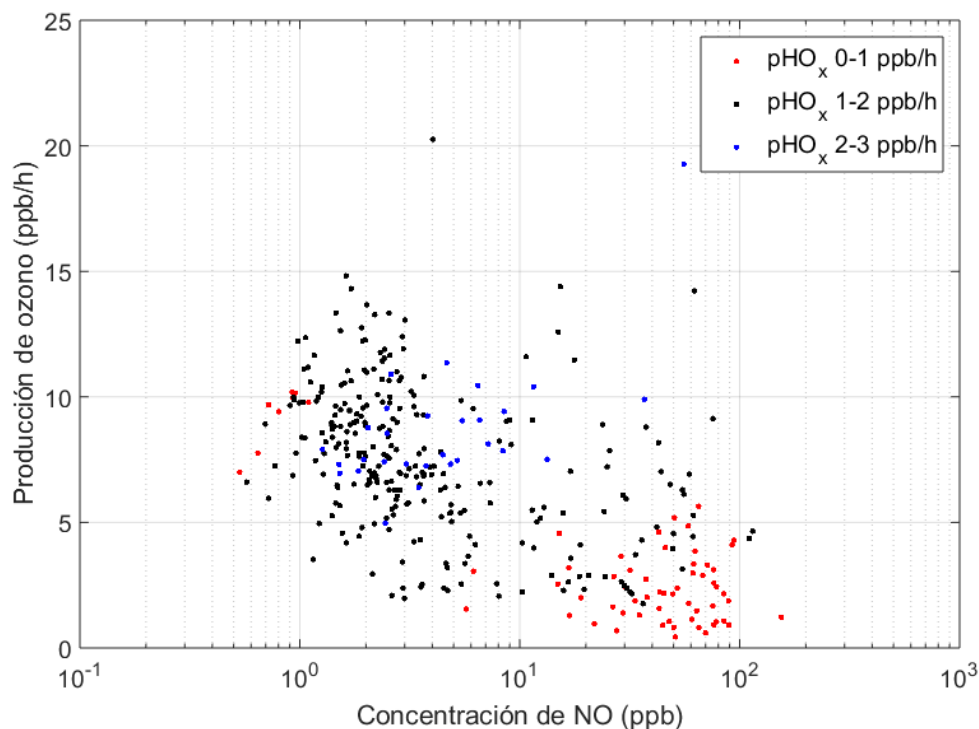


Figura 25. Comparación de la tasa de producción de ozono con la concentración de NO en escala logarítmica en relación a la tasa de producción de radicales hidroxilo para septiembre 2014. Se presentan valores entre 6:00 y 18:00

El último indicio que arroja los resultados de esta simulación sobre el régimen saturado por  $\text{NO}_x$ , bajo el cual se encuentra la zona de estudio, se presenta en la figura 22. Los valores más altos de producción de radicales peroxilo  $\text{P}(\text{HO}_x)$  se dan cuando las concentración de NO es baja, y por ende la tasa de producción de ozono es alta. Mientras que cuando la concentración de NO es alta, las dos tasas de producción [ $\text{P}(\text{O}_3)$  y  $\text{P}(\text{HO}_x)$ ] son bajas. Esto se debe a que la disponibilidad de radicales disminuye para la producción de ozono, debido a que estos reaccionan con  $\text{NO}_x$ , y los radicales cierran su ciclo catalítico con una reacción  $\text{HO}_x - \text{NO}_x$  y no con una  $\text{HO}_x - \text{HO}_x$ , que es la que lograría que se regeneren, ya que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  generado por este tipo de reacciones actúa como un reservorio de  $\text{HO}_x$  (Seinfeld y Pandis, 2006)

### 3.5 Posibles destinos de los radicales

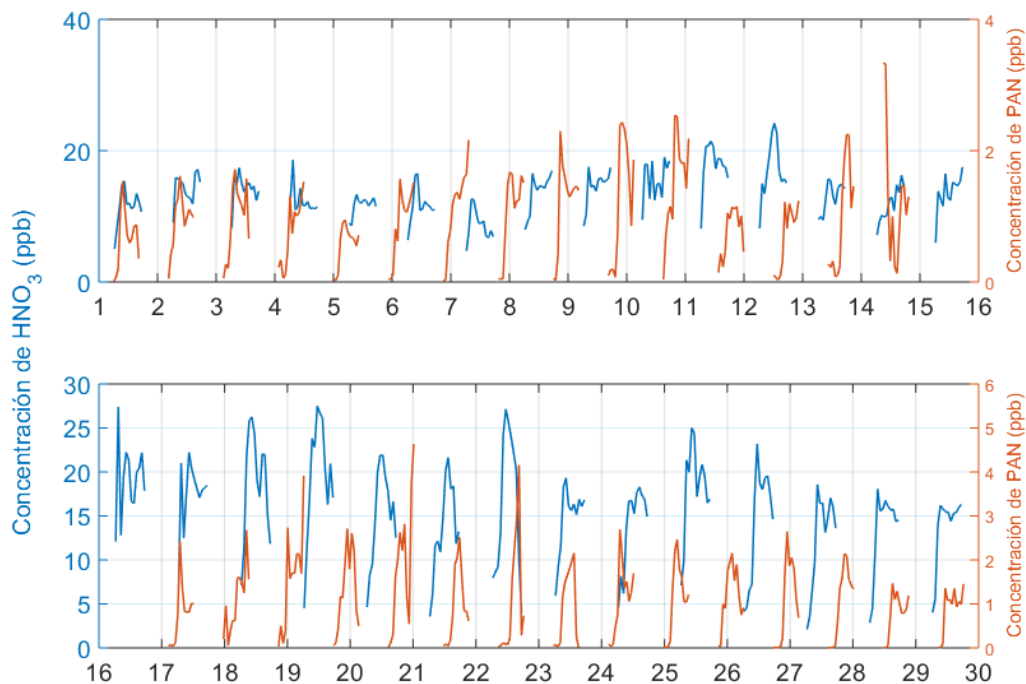


Figura 26. Perfiles simulados de la concentración de ácido nítrico y PAN para septiembre 2014. Se presentan valores entre 6:00 y 18:00.

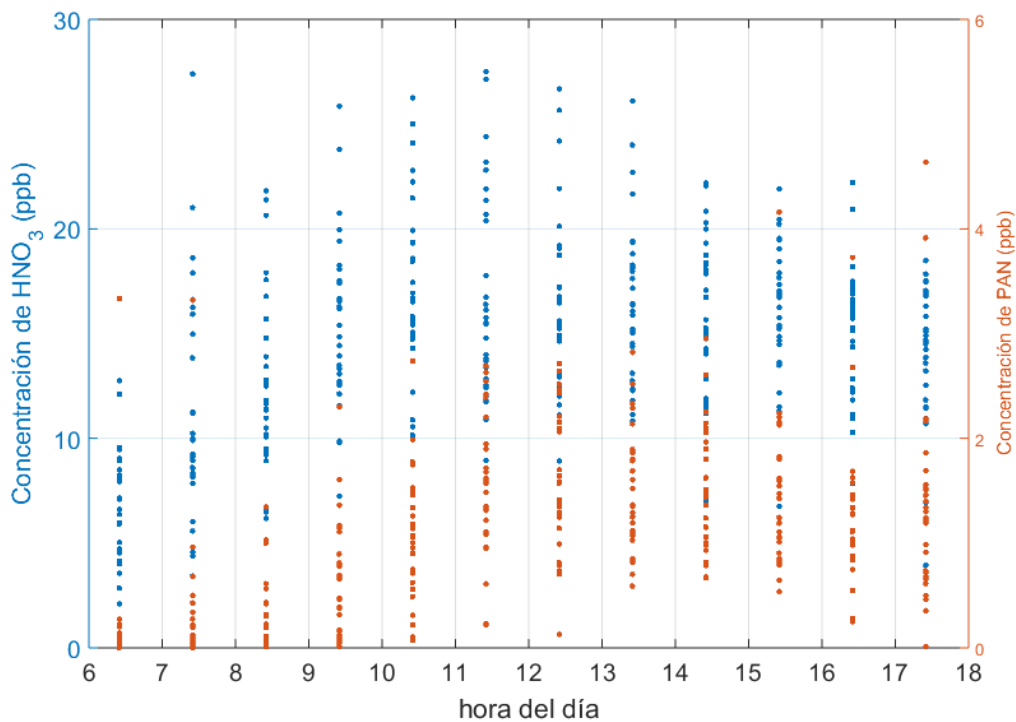


Figura 27. Perfiles diurnos simulados de la concentración de ácido nítrico y PAN para septiembre 2014. Se presentan valores entre 6:00 y 18:00

El smog fotoquímico, está compuesto no solo por ozono, sino también por otras fracciones como  $\text{HNO}_3$ , PAN, RONO y aerosoles de nitrato. Por lo tanto, cuando no se forma ozono, los radicales disponibles en el aire ambiente deben estar formando otro compuesto. Al analizar las concentraciones simuladas de  $\text{HNO}_3$  y PAN, se aprecia que efectivamente existe evidencia de que los radicales cierran su ciclo catalítico con una reacción  $\text{HO}_x - \text{NO}_x$  y no con una  $\text{HO}_x - \text{HO}_x$ . Por esto se producen estos 2 compuestos. Es importante mencionar que los valores simulados de  $\text{HNO}_3$  son muy elevados ya que condiciones normales se estima que el ácido nítrico se encuentra en una concentración de alrededor de 0.1 ppb en el aire ambiente (Seinfeld y Pandis, 2006). Estos indicios encontrados se deben investigar a profundidad, ya que el destino de los radicales puede estar formando otras fracciones de smog fotoquímico igual de peligrosas que el ozono.

#### 4. Conclusiones

El modelo aplicado en la zona de estudio generó valores de producción de ozono esperados (aproximadamente 8.5 ppb/h) con un pico máximo alrededor medio día. Los valores simulados de los radicales que participan en las reacciones fotoquímicas de la producción de ozono, están dentro de los rangos esperados y son comparables con valores medidos en otros estudios en diferentes ciudades. El presente estudio provee algunos indicios, que deben explorarse a mayor profundidad, de que el aire ambiente de Cumbayá se encuentra bajo un régimen saturado por  $\text{NO}_x$ , y esto se corrobora con información de estudios previos en donde se ha visto que en la zona el ozono no se concentra en la capa límite mientras que las partículas y los  $\text{NO}_x$  si lo hacen (Cazorla, 2016). Además se presume que los  $\text{HO}_x$  están reaccionando con  $\text{NO}_x$  y produciendo niveles altos de compuestos de nitrógeno en la zona. Cabe recalcar que este fue un estudio exploratorio para evaluar la aplicabilidad de un modelo de caja cero en la zona y por lo tanto se recomienda realizar más simulaciones del modelo FOAM, variando los parámetros de input, variando el mecanismo químico, probando diferentes métodos de estimación de COVs, ya que esto representa el mayor reto y constituye un factor de suma importancia a la hora de simular producción de ozono; y aprovechar los resultados del modelo para calcular tasas de producción de otras fracciones del smog fotoquímico como el  $\text{HNO}_3$ . Se recomienda también realizar simulaciones con un time step más fino para evaluar la respuesta del modelo. Por otro lado, al comprender a profundidad la

química de formación del ozono en la zona de estudio, se podrían explicar los eventos de ozono alto reportados por la EMA USFQ y prever las consecuencias posibles que tenga cualquier política de control de emisiones en los niveles de ozono. Este estudio arroja evidencia de que el modelo FOAM es aplicable para estudios de este tipo en la zona, ya que a pesar de todas las estimaciones que se realizaron debido a la falta de datos, los resultados obtenidos tienen un sentido y una explicación teórica que concuerdan con otros estudios. El modelo FOAM se encuentra actualmente completamente operativo en la EMA USFQ, por lo que es importante mencionar la necesidad imperativa que se tiene de medir la abundancia de COVs en la zona o en la ciudad de Quito, para poder aprovechar de mejor manera este modelo. Sin embargo, este primer estudio demuestra el potencial que tiene el utilizar un modelo de caja cero con fines investigativos en el área de estudio.

## 5. Referencias

- Cazorla, M. Brune, W. (2010). Measurements from ozone production sensor. *Atmospheric Measurement Techniques*. 3. 545-555. doi: 10.5194/amt-3-545-2010
- Cazorla, M. Brune, W. Ren, X. Lefer, B. (2012). Direct measurement of ozone production rates in Houston in 2009 and comparison with two estimation methods. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 12. 1203-1212. doi: 10.5194/acp-12-1203-2012
- Cazorla, M. Tamayo, E. (2014). Estación de mediciones atmosféricas en la Universidad San Francisco de Quito (EMA): instrumentación de meteorología física de la estación terrena y evaluación de mediciones iniciales. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 6, C21-C30. doi: 10.18272/aci.v6i2.184
- Cazorla, M. (2016). Ozone structure over the equatorial Andes from balloon-borne observations and zonal connection with two tropical sea level sites. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 74. 377-398. doi: 10.1007/s10874-016-9348-2
- Ford, A. (1999). *Modeling the Environment: An Introduction to System Dynamics modeling of Environmental Systems*. Island Press: Washington, DC.
- Jeffries, H. Sexton, K. Holleman, M. (1985). *Outdoor smog chamber experiments: reactivity of methanol exhaust*. U.S. Environmental Protection Agency: Ann Arbor.
- Parra, R. Páez, C. (2006). Estrategia para el desarrollo de un modelo de predicción de la calidad del aire de Quito y resultados preliminares de la fase de diagnóstico, *Acta Nova*. 3. Disponible en [https://www.researchgate.net/publication/279910970\\_Estrategia\\_para\\_el\\_desarrollo\\_de\\_un\\_modelo\\_de\\_prediccion\\_de\\_la\\_calidad\\_del\\_aire\\_de\\_Quito\\_y\\_resultados\\_preliminares\\_de\\_la\\_fase\\_de\\_diagnostico](https://www.researchgate.net/publication/279910970_Estrategia_para_el_desarrollo_de_un_modelo_de_prediccion_de_la_calidad_del_aire_de_Quito_y_resultados_preliminares_de_la_fase_de_diagnostico)



- Parra, R. Díaz, V. (2008). Preliminary comparison of ozone concentrations provided by the emission inventory/WRF-Chem model and the air quality monitoring network from the Distrito Metropolitano de Quito (Ecuador). Disponible en [https://www.researchgate.net/publication/239552456\\_Preliminary\\_comparison\\_of\\_ozone\\_concentrations\\_provided\\_by\\_the\\_emission\\_inventoryWRF-Chem\\_model\\_and\\_the\\_air\\_quality\\_monitoring\\_network\\_from\\_the\\_Distrito\\_Metropolitano\\_de\\_Quito\\_Ecuador](https://www.researchgate.net/publication/239552456_Preliminary_comparison_of_ozone_concentrations_provided_by_the_emission_inventoryWRF-Chem_model_and_the_air_quality_monitoring_network_from_the_Distrito_Metropolitano_de_Quito_Ecuador)
- Ren, X. van Dui, D. Cazorla, M. et al. (2013). Atmospheric oxidation chemistry and ozone production: Results from SHARP 2009 in Houston, Texas. *Journal of Geophysical Research*. 118. 1-11. doi: 10.1002/jgrd.50342
- Sarwar, G. Luecken, D. Yarwood, G. Whitten, G. Carter, W. (2008). Impact of an Updated Carbon Bond Mechanism on Predictions from the CMAQ Modeling System: Preliminary Assessment. *Journal of applied meteorology and climatology*. 47. doi: <http://dx.doi.org/10.1175/2007JAMC1393.1>
- Sarwar, G. Godowith, J. Henderson, B. Fahey, K. Pouliot, G. Hutzell, W. Mathur, R. Kang, D. Goliff, W. Stockwell, W. (2013). A comparison of atmospheric composition using the Carbon Bond and Regional Atmospheric Chemistry Mechanisms. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 13, 9695–9712. doi: 10.5194/acp-13-9695-2013
- Secretaria de Ambiente. (2015). *Informe de la Calidad del Aire de Quito 2014*. Alcaldía Metropolitana: Quito.
- Seinfeld, J. Pandis, S. (2006). *Atmospheric Chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Jhon Wiley & Sons Inc.: Nueva York.
- Taha, H. (1997). Urban climates and heat islands: albedo, evapotranspiration and anthropogenic heat. *Energy and Buildings*. 25, 99-103.

- Thornton, J. Wooldrige, P. Cohen, R. (2002). Ozone production rates as a function of NO<sub>x</sub> abundances and HO<sub>x</sub> production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research*. 107. doi: 10.1029/2001JD000932
- Trebs, I. Bhon, B. Ammann, C. et al. (2009). Relationship between the NO<sub>2</sub> photolysis frequency and the solar global irradiance, *Atmospheric Measurement Techniques*. 2, 725–739.
- Wolfe, G. Marvin, M. Roberts, S. Travis, K. Liao, J. (2016). The Framework for 0-D Atmospheric Modeling (FOAM) v3.1. *Geoscientific Model Development*. 9, 3309–3319, doi: 10.5194/gmd-9-3309-2016.
- Wolfe, G. (2016). *Overview of the Framework for 0-D Atmospheric Modeling (FOAM)*. NASA Goddard Space Flight Center: Washington D.C.
- Yarwood, G. Rao, S. (2005). *Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05*. Yocke and Company: Nueva York.

## Anexo 1. Código en MATLAB aplicado para la simulación en F0AM

```

chem =
struct('O3',O3_noNaN,'NO',NO_noNegative,'NO2',NO2_noNaN,'CO',CO,'ETH',
ETH,'PAR',PAR,'OLE',OLE...
    , 'FORM',FORM,'ETHA',ETHA,'IOLE',IOLE,'NR',NR);

%SolarParam para correr en modo de Solar cycle (varios dias)

SolarParam.lat(1:720)          = -0.196388; %degrees, range -90:90
SolarParam.lon(1:720)          = -78.435; %degrees, range -180:180
SolarParam.alt(1:720)           = 2391; %meters
SolarParam.startTime           = [2014 8 31 19 0 0]; %year month day hour min
sec
SolarParam.nDays                = 30; %integer

Met = {...
    % names          values
    'P'              P                ;...    %Pressure, mbar
    'T'              T+273.15          ;...    %Temperature, K
    'RH'             RH                ;...    %Relative
humidity, %
    'kdil'           1/86400           ;...    %Dilution
constant, /sec
    'jcorr'          1                  ;...    %correction factor
for j-values
    'ALT'            SolarParam.alt     ;...    %altitude, m
    'O3col'          310                ;...    %O3 column, DU
    'albedo'         0.2                ;...    %surface
reflectance
    };

InitConc = {...
    %names           conc (ppb)         HoldMe
    'ETH'            chem.ETH            1;...
    'ETHA'           chem.ETHA           1;...
    'CO'             chem.CO             1;...
    'O3'             chem.O3             0;...

    'NO'             chem.NO             1;...
    'NO2'            chem.NO2            0;...
    'PAR'            chem.PAR            1;...

    'OLE'            chem.OLE            1;...
    'FORM'           chem.FORM           1;...
    'IOLE'           chem.IOLE          1;...
    };

ChemFiles = {...
    'CB05_K(Met)';...
    'CB05_J(Met,2)';...
    'CB05_AllRxns'};

BkgdConc = {...
    % names          values (ppbv)
    'DEFAULT'        0;...    %0 for all zeros, 1 to use InitConc
    };

```

```
ModelOptions.Verbose          = 1; %flag for verbose command window
output
ModelOptions.EndPointsOnly    = 1; %flag for concentration and rate
outputs
ModelOptions.LinkSteps        = 0; %flag for using end-points of one run
to initialize next run
ModelOptions.Repeat           = 1; %number of times to loop through all
constraints
ModelOptions.SavePath         = ["Escoger archivo donde guardar"];
%partial or full path or empty
ModelOptions.TimeStamp        = doy; %time stamp to overwrite S.Time
model output
ModelOptions.IntTime          = 3600;

S =
FOAM_ModelCore (Met, InitConc, ChemFiles, BkgdConc, ModelOptions, SolarParam
);
```