

Comunicación Técnica

## Formación de ozono en la Ciudad de México durante una porción de primavera e invierno en cámaras de esmog exteriores

Julio Sandoval\* y José Luis Jaimes

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Delegación Gustavo A. Madero, México 07730, D.F. Tel: 5333-6756; Fax: 5877-988; E-mail: jsandov@www.imp.mx

Recibido el 28 de septiembre del 2001; aceptado el 12 de marzo del 2002

**Resumen.** Se realizaron estudios para determinar el potencial de formación de ozono del aire de la Ciudad de México en abril y diciembre de 1995 utilizando la metodología de irradiación de aire cautivo. Se capturó aire ambiente matutino en un sistema experimental constituido por cámaras de teflón expuestas a la irradiación solar. La composición de los hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, la temperatura y la irradiación solar fueron diferentes en los dos meses del año. Sin embargo, la formación de ozono fue similar en abril y en diciembre.

**Palabras clave:** Ozono, cámaras de esmog, reacciones fotoquímicas.

**Abstract.** Some studies were carried out to determine the potential of Mexico City's air on ozone formation in April and December 1995. The Captive-Air Irradiation methodology (CAI) was employed for it. Ambient morning air was captured in an experimental system constituted by teflon chambers exposed to solar irradiance. The hydrocarbon and nitrogen oxide concentrations, temperature and solar irradiance were different in both months of the year. However, the ozone formation was similar in April and December.

**Keywords:** Ozone, smog chambers, photochemical reactions.

### Introducción

Debido a las emisiones de precursores, a las condiciones meteorológicas y a la localización geográfica de la Cuenca de México, el ozono excede la norma de calidad del aire en la mayoría de los días del año, acentuándose específicamente durante invierno y primavera [1]. Esto se debe en parte a la dispersión de los contaminantes por variación de la velocidad de los vientos durante las dos estaciones señaladas. El propósito de este trabajo es utilizar una herramienta experimental que permite determinar la formación de ozono en aire ambiente matutino cautivo en una cámara de esmog, en la cual se lleven a cabo las reacciones fotoquímicas de los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno bajo la influencia de la irradiación solar natural para explicar las contingencias en una porción de las dos estaciones del año; y de esta manera complementar los trabajos que han utilizado modelos computacionales para simular el potencial de formación de ozono debido a la fotoxidación de hidrocarburos y a las condiciones climáticas de la ciudad de México [2, 3]. Lo anterior es con la finalidad de entender con mayor profundidad las causas que dan origen a la formación de ozono bajo las condiciones de la cuenca.

Tomando en cuenta lo anterior y con referencia a los trabajos de cámaras de esmog realizados en la primavera de 1995 en la ciudad de México [4] donde se encontró una ecuación empírica que predice al ozono con buena correlación de la temperatura máxima promedio del día, dio la pauta para llevar a cabo trabajos similares bajo condiciones climatológicas diferentes, como es el caso del invierno del mismo, año que generalmente presenta estabilidad atmosférica debido a la baja velocidad de los vientos, de irradiación solar y de la temperatura máxima promedio diaria [5]. Carter [6] menciona que con

respecto a esta última variable existen estudios limitados de los efectos de la temperatura sobre la formación de ozono, debido a que en los experimentos de cámaras de esmog exteriores no se puede tener un control de temperatura para hacer un estudio sistemático. Sin embargo, trabajando en diferentes estaciones del año se pueden utilizar las condiciones climatológicas naturales de radiación y temperatura para estudiar su efecto sobre la formación de ozono.

Por otro lado, los estudios realizados en cámaras de esmog interiores indican que, aunque los efectos de los compuestos orgánicos volátiles (COV's) sobre la formación de ozono pueden ser medidos, estos efectos dependen de las condiciones ambientales del lugar adonde los COV's son emitidos, y que no necesariamente resultan ser los mismos que se obtienen en el laboratorio [7]. Uno de los métodos que se usan para cuantificar el impacto de los COV's sobre la formación de ozono en el laboratorio es la "reactividad incremental", la cual es definida como el cambio de ozono causado por la adición de una pequeña cantidad arbitraria del COV de prueba en una mezcla de gas representativa del aire dividida por la cantidad de COV de prueba adicionada. Sin embargo, se ha encontrado que esta medida depende en gran manera de la disponibilidad de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) que tradicionalmente se miden por la relación de  $\text{COV's} / \text{NO}_x$ . En general, los COV's tienen una alta reactividad a bajas relaciones de  $\text{COV's} / \text{NO}_x$  y son significativamente menores cuando las relaciones  $\text{COV's} / \text{NO}_x$  son altas. Dado que para altas condiciones de  $\text{NO}_x$  la cantidad de ozono se determina por los niveles de radicales formados por las reacciones de los COV's, y cuando los  $\text{NO}_x$  son bajos se limita la formación de ozono. No obstante que la reactividad incremental determinada en cámaras de esmog no representa las condiciones ambientales reales, se ha

desarrollado una escala de reactividad incremental denominada máxima reactividad incremental (MRI) para el cálculo de factores ajustados de reactividad (FARs) aplicados a emisiones vehiculares, con la finalidad de determinar su potencial hacia la formación de ozono en áreas urbanas.

El cálculo de los FARs determinados por la MRI no puede ser aplicado con buena predicción en escenarios que presentan altas relaciones de  $\text{COV's} / \text{NO}_x$  como es el caso de la ciudad de México donde se han encontrado relaciones que variaron de 12 a 39 ppbC / ppb [8]; ya que esta escala de reactividad se determinó para escenarios no limitados de  $\text{NO}_x$ , es decir, con relaciones de  $\text{COV's} / \text{NO}_x$  bajos que propician una mayor reactividad de los  $\text{COV's}$  en cámaras de esmog interiores cuyos datos han servido para evaluar los mecanismos que se utilizan en los modelos atmosféricos que predicen reactividad en áreas urbanas [9]. Probablemente la falta de correlación de las evaluaciones de reactividad incremental en cámaras de esmog interiores y las predichas por los modelos atmosféricos para relaciones de  $\text{COV's} / \text{NO}_x$  sea el hecho de no tener datos de laboratorio que tomen en cuenta el efecto de la temperatura, ya que ésta variable puede influir en los mecanismos que auspician la formación de ozono en el aire ambiente de cualquier escenario. Por lo tanto, deben llevarse a cabo estudios experimentales que consideren de una manera sistemática el efecto de la temperatura para que la reactividad incremental usada para determinar los FARs incluya el efecto de esta variable.

En México no se cuenta con sistemas experimentales para obtener de datos en la dirección antes mencionada, pero se puede intentar un acercamiento como el que presenta este trabajo usando cámaras de esmog exteriores para explorar la posibilidad de dar respuesta al efecto de la temperatura sobre la formación de ozono.

## Parte experimental

### Lugar de monitoreo

Los experimentos se realizaron en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) situado sobre la calle de Azcapotzalco-la Villa entre el eje central Lázaro Cárdenas y la avenida Vallejo. Dos vías con alto tráfico vehicular localizadas al norte de la ciudad de México y cerca de la zona industrial Vallejo considerada como una fuente importante de emisión de precursores de ozono.

### Experimentos

Para establecer el programa experimental se analizó el comportamiento del ozono y la temperatura a través de los años para los meses de abril y diciembre a partir de los datos de la red automática de monitoreo de la Ciudad de México. De donde se obtuvo la tabla 1 que muestra la estadística descriptiva mensual de la concentración promedio de ozono (ppm) y la

**Tabla 1.** Promedios mensuales de concentraciones de ozono y temperatura máxima.

Año	Ozono [ppm]		Temperatura °C	
	Abril	Diciembre	Abril	Diciembre
1988	0.170	0.208	19.0	13.0
1989	0.152	0.169	16.0	12.5
1990	0.204	0.226	16.2	13.2
1991	0.213	0.217	19.8	13.3
1992	0.181	0.226	17.7	15.7
1993	0.173	0.231	18.3	14.5
1994	0.166	0.208	17.6	15.0

temperatura máximas diarias [10] en las estaciones Tlane-pantla, Xalostoc, Merced, Pedregal y Cerro de la Estrella. De la cual se observa un marcado contraste en las mediciones de temperatura durante abril y diciembre. En general las temperaturas de abril son mayores en comparación con diciembre. De modo que esta variable sirvió de base para el diseño de experimentos el cual consistió en determinar el número de días mínimos a experimentar durante abril y diciembre. Los días del mes de referencia tomado fue de 31 días y para un intervalo de confianza del 95 % se encontró que mínimo 12 días eran suficientes para el estudio.

Las pruebas se enfocaron principalmente en la determinación de la influencia de los precursores de ozono bajo condiciones naturales de irradiancia solar. Para esto se utilizaron tres cámaras de teflón llenadas con aire ambiente matutino recolectado cada mañana entre las 7.00 y las 8.00 a.m. De las tres cámaras una de ellas se usó como cámara de control y en las restantes se siguió la evolución de la formación de ozono.

### Sistema experimental

La Fig. A muestra en forma esquemática el sistema experimental. Las cámaras 1 y 3 indican el conjunto de experimentos a realizar en un día dado, la cámara 2 del centro sirvió como cámara de control. Este sistema trabajó durante 14 días en abril y 21 días en diciembre haciendo un total de 70 pruebas con aire ambiente de la ciudad de México. Todas ellas fueron réplicas, con la finalidad de disponer de información confiable y para asegurar que los problemas presentados durante la experimentación no evitaran la interpretación de los resultados.

### Operación de las cámaras y mediciones

Las cámaras de aproximadamente 500 litros fueron construidas con películas de teflón FEP tipo A de 0.5 mm y selladas en la orilla mediante calor y presión; y se colocaron a un metro de altura sobre una plataforma de madera. La cámara de control sirvió para la toma de muestra de HC al inicio y para medir la temperatura de la cámara por aspersión; las dos cámaras adyacentes sirvieron para determinar el máximo de ozono alcanzado durante el día.

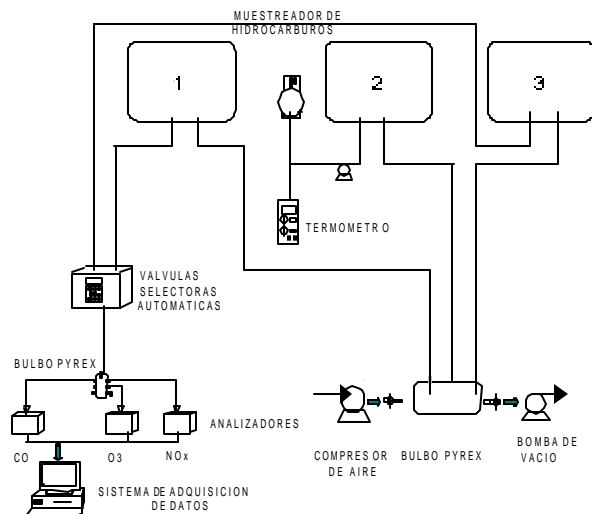


Fig. A. Sistema experimental.

Al finalizar el experimento se evacuaban las 3 cámaras y se llenaban con aire libre de hidrocarburos para dejarlas en limpieza durante la noche. Al día siguiente se hacía una revisión para desechar las cámaras que presentaron fugas y las que no presentaron problemas se evacuaban. Posteriormente las tres cámaras eran llenadas con 30 litros de aire limpio y reevacuadas nuevamente (procedimiento establecido previo al trabajo experimental para verificar limpieza de las cámaras). Después de esta operación las cámaras eran llenadas con aire ambiente de la mañana y enseguida se tomaba una muestra en la cámara de control para determinar la composición inicial de hidrocarburos. Estas muestras fueron analizadas por cromatografía de gases para conocer la concentración inicial de hidrocarburos de cada mañana.

El monitoreo de los  $\text{NO}_x$  y el  $\text{O}_3$  se realizó tomando 8 litros aproximadamente de muestra en forma secuencial de las cámaras 1 y 3 cada hora, desde el inicio hasta el final del experimento. Esto se hizo utilizando un analizador modelo 42 para  $\text{NO}_x$  equipado con filtro de nylon para remover ácido nítrico y un modelo 49 para el  $\text{O}_3$  de la marca Thermo Environmental Inc. Los COV's se determinaron en el laboratorio de química de la atmósfera del IMP por cromatografía de gases basándose en la norma T0-14 expedida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. La temperatura se midió cada hora utilizando un termopar de aspiración conectado a la cámara de control. El flujo ultravioleta se midió con un radiómetro Eppley de luz u.v colocado junto al sistema experimental.

## Resultados y discusión

Con la finalidad de comparar los máximos de ozono encontrados durante los días de ambos meses se ordenaron de menor a mayor valor. Los cuales en general resultaron como consecuencia de la magnitud de las concentraciones iniciales de los

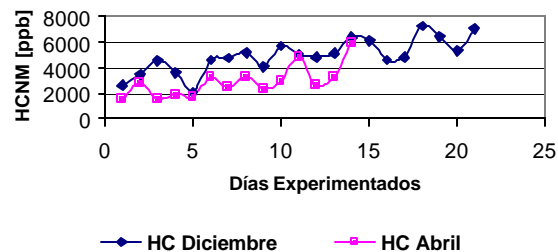


Fig. 1. Concentración inicial de HCNM. Abril y diciembre 1995.

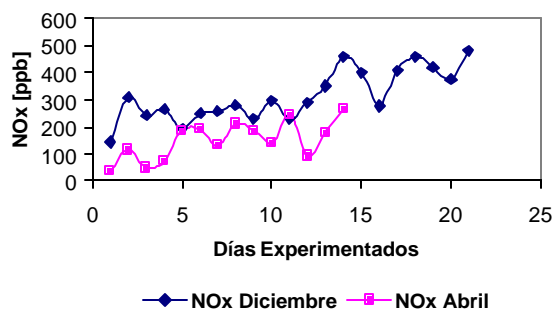
COV'S y  $\text{NO}_x$  en el aire ambiente matutino y de la irradiación solar que incidió durante las pruebas en cada mes del año.

Las Figs. 1 y 2 muestran las diferentes concentraciones iniciales de los hidrocarburos no metánicos (HCNM) y  $\text{NO}_x$  que resultaron durante los dos experimentos. Estas diferencias se deben a las condiciones meteorológicas que prevalecen en ambos meses del año. Ya que abril se caracteriza por una alta dispersión de los contaminantes como consecuencia de una mayor velocidad de los vientos que imperan en ese mes y sucede lo contrario en diciembre. De manera que tanto las concentraciones de los HCNM y de  $\text{NO}_x$  son mayores en diciembre con respecto al mes de abril.

Por otro lado la relación de HCNM /  $\text{NO}_x$  en promedio fue mayor en abril y menor en diciembre. Sin embargo, en ambos casos se producen cantidades similares de ozono. Cabe señalar que en los días en que hubo relaciones similares en ambos meses también hubo similitud en la formación del máximo de ozono tal como lo muestran las Figs. 3 y 6. Es importante enfatizar que los experimentos con replicas presentaron una variación de 4.2 % con respecto al máximo de ozono de cámara a cámara, una incertidumbre del muestreo de 14.6 y una incertidumbre del análisis de 12.

En cuanto a la radiación solar la diferencia se marcó con mayor amplitud. En abril se presentó en promedio una radiación alrededor de 40 watts /  $\text{m}^2$ , mientras que en diciembre cae hasta aproximadamente 15 watts /  $\text{m}^2$ , según la Fig. 5. Este comportamiento también se presentó con la temperatura, véase Fig. 6.

De los resultados se puede inferir que la producción de ozono resultante en ambas meses del año es similar aún cuando las condiciones meteorológicas sean diferentes. Esto se debe en principio a las magnitudes de concentraciones ini-

Fig. 2. Concentración Inicial de  $\text{NO}_x$ . Abril y diciembre 1995.

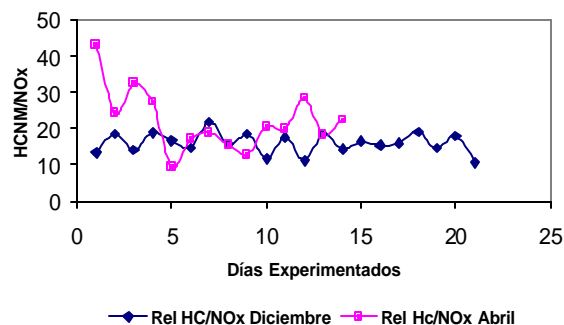
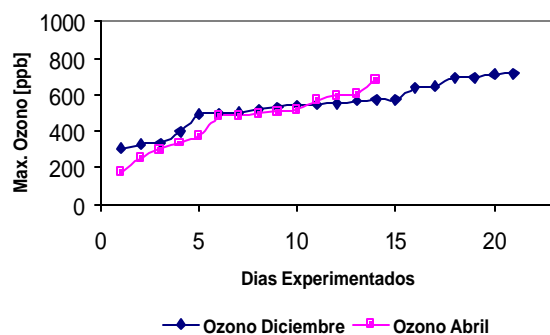
Fig. 3. Relación HCNM /  $\text{NO}_x$  de abril y diciembre 1995.

Fig. 4. Formación de ozono en abril y diciembre 1995.

ciales de HCNM y  $\text{NO}_x$ , de radiación y temperatura que caracterizan en especial a cada mes del año, lo cual explica la persistencia de las altas concentraciones de ozono independientemente del mes.

En resumen, aunque en diciembre la irradiación y la temperatura son bajas las altas concentraciones de ozono se dan por la mayor concentración inicial de HCNM y  $\text{NO}_x$ , que en consecuencia dieron relaciones de HCNM /  $\text{NO}_x$  aproximadamente de 15; condición bajo la cual se tiene una mayor beneficio hacia las reacciones que auspician la formación de radicales a partir de los contaminantes primarios y en consecuencia la formación de ozono. Sin embargo, en abril las relaciones de HCNM /  $\text{NO}_x$  fueron mas altas, lo cual llevaría a suponer que la formación de ozono debería de ser más baja como consecuencia de tener una atmósfera saturada de hidrocarburos y altamente limitada de  $\text{NO}_x$ , pero la evidencia experimental dice lo contrario. Probablemente la alta formación de ozono se explique por la presencia de una mayor radiación solar en este mes del año.

Otro punto importante a resaltar es el hecho que se presenta en la Fig. 4, donde prácticamente se juntan los máximos de ozono de los dos meses comparados, y que también resultan coincidir con sus relaciones respectivas de HCNM /  $\text{NO}_x$  según Fig. 3. De manera que la diferencia sobre la formación de ozono es la irradiación solar que incide sobre la temperatura.

Para sustentar los resultados se realizó un análisis de regresión múltiple a los datos de abril y diciembre considerando al ozono como variable dependiente, y a la temperatura máxima del día, los HCNM y  $\text{NO}_x$  iniciales, la relación

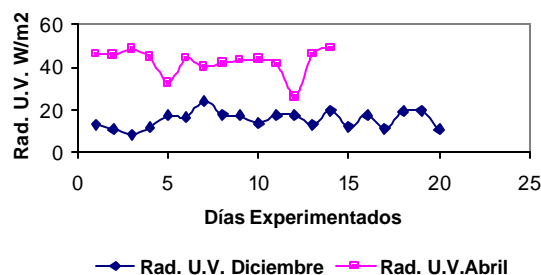
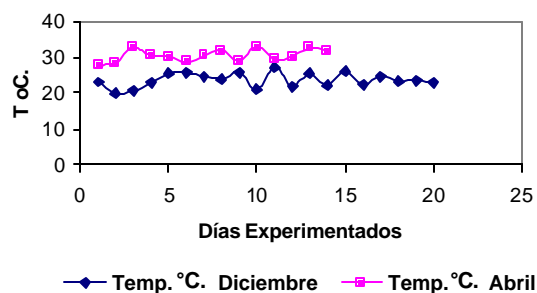


Fig. 5. Radiación U.V. Abril y diciembre 1995.

Fig. 6. Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). Abril y diciembre 1995.

HCNM /  $\text{NO}_x$  y la irradiación ultravioleta como variables independientes. La variable que presentó mayor correlación hacia la formación de ozono en abril fue la temperatura con coeficiente de correlación parcial de 0.6 y confiabilidad de 99.5 %, mientras que para diciembre fue la concentración de  $\text{NO}_x$  con coeficiente de correlación parcial de 0.75 y confiabilidad de 99.97 %. Los resultados también se sometieron a la prueba de medios con "t" de student, estableciendo la hipótesis de investigación que propone que los dos experimentos difieren significativamente entre sí en cuanto a la influencia de temperatura y  $\text{NO}_x$  a formar ozono en abril y diciembre. Para un nivel de confianza de 0.05 y 33 grados de libertad  $t = 1.697$  y en el caso de la temperatura se obtuvo un valor de  $t = 10.3$  y para la concentración de  $\text{NO}_x$   $t = 5.725$  confirmando las conclusiones del trabajo.

## Conclusiones

Debido a la influencia de las condiciones meteorológicas que incrementan la frecuencia y duración de inversiones térmicas por presencia de sistemas anticiclónicos de altura localizados en los estados del centro del país, en diciembre las concentraciones iniciales de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno resultaron ser mayores con respecto al mes de abril. Sin embargo, hubo coincidencia en la alta formación de ozono dentro de las cámaras. Los resultados permiten inferir que la alta formación de ozono en abril se debe a la alta irradiación que en consecuencia provoca una elevación de la temperatura, condiciones

muy características de este mes. Mientras que en diciembre las altas concentraciones óxidos de nitrógeno pueden ser las responsables de las altas concentraciones de ozono en la ciudad de México. Aún cuando, el propano y el butano que son poco reactivos predominan en la composición global del aire.

Aunque estos resultados son globales permiten explicar la persistencia de las altas concentraciones de ozono durante abril y diciembre en la ciudad de México y crean la necesidad de llevar a cabo experimentos controlados con la finalidad de estudiar los efectos de la radiación y la temperatura para mezclas representativas de aire de la ciudad de México. Pero en un sistema experimental que utilice bolsas de mayor tamaño para disminuir los efectos de pared y con control de temperatura.

## Referencias

1. Martínez, G. Tesis Profesional. Ingeniería Química Petrolera. IPN. ESIQIE. **1996**, 77-79.
2. Ruiz-Suarez, J.C. *Atmósfera* **1989**, 2, 47-63.
3. Ruiz-Suarez, L.G.; Mar-Morales, B.E.; Segura, E.H. *Proyecto CO-088*. D.D.F.-UNAM. **1995**. Informe Final.
4. Sandoval, J.; Marroquín, O.; Jaimes, J.L.; Zúñiga, V.A., González, E.; Guzmán, F. *Atmósfera* **2001**, 14, 17-27.
5. Información anual de la calidad del aire en la Ciudad de México. *Secretaría del Medio Ambiente. Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación*. **1996**, 8-9.
6. Carter, W. P.L. *Proceedings Sixth US / Germany Workshop on Ozone/Fine Particle Science*. **2000**, 378-396. EPA / 600 / R-00 / 076.
7. Carter, W. P.L., J. *Air & Waste Manage. Assoc.* **1994**, 44, 881-899.
8. Sandoval, J.; Jaimes, J.L.; Zúñiga, V.A., Marroquín, O.; Ortiz, R.; González, E.; Guzmán, F. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2000**, 44, 299-304.
9. Carter, W.P.L. *Atmos. Environ.* **1991**, 25A, 2771-2806.
10. JICA., SEMARNAP., CENICA. *Almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en ciudades mexicanas*. **2000**.