

01177

21

31



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SIMULACION NUMERICA DE EXPERIMENTOS EN
CAMARAS DE ESMOG EXPUESTAS A RADIACION
SOLAR NATURAL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRA EN INGENIERIA
AMBIENTAL

P R E S E N T A

ELVIA HORTENSIA / SEGURA BAHENA



DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS GERARDO RUIZ SUAREZ

MEXICO, D. F.,

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen

En el presente estudio se lleva a cabo un acoplamiento entre un modelo de Transferencia de Radiación Solar y uno Cinético Químico para validar mecanismos de reacción en fase gaseosa contra datos experimentales provenientes de cámaras de esmog expuestas a radiación solar natural. Los resultados de esta evaluación indican una mejoría substancial en la habilidad del nuevo modelo acoplado para validar sistemas químicos contra datos experimentales de cámaras, tanto de ambiente controlado como para las expuestas a radiación solar natural.

Agradecimientos

A mis padres y mis hermanos, por compartir juntos cada momento de nuestras vidas.

Al Dr. Guillermo Larios de Anda, por su disponibilidad para fungir como mi tutor académico durante los estudios de maestría.

Al Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez, director del presente trabajo, por su valiosa y acertada asesoría.

A los miembros del comité para la revisión y evaluación de este trabajo, quienes a través de sus comentarios y correcciones contribuyeron al enriquecimiento de este trabajo.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme usar su infraestructura para realizar esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo financiero para llevar a cabo mis estudios de Maestría en Ingeniería que culminan con este trabajo.

ÍNDICE

	pág.
<i>Resumen</i>	<i>i</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>ii</i>
<i>Introducción</i>	<i>iv</i>
<i>Objetivos</i>	<i>vii</i>
Capítulo I. Química atmosférica	1
I.1 Procesos fotolíticos	2
I.2 Reactividad orgánica	4
I.3 Modelo químico	12
Capítulo II. Simulación numérica de la cinética química en cámaras de esmog	15
II.1 Cámaras ambientales	16
II.2 Modelo matemático del sistema químico.....	17
II.2.1 Estructura del programa	20
II.3 Transferencia de radiación solar en la atmósfera	21
Capítulo III. Acoplamiento de modelos matemáticos.....	28
III.1 Modificaciones al programa cinético químico.....	28
III.2 Modificaciones al programa de radiación solar	29
III.3 Prueba del funcionamiento del modelo acoplado	31
Capítulo IV. Aplicaciones	39
IV.1 Validación de un modelo químico.....	39
IV.2 Velocidades de fotólisis	40
IV.3 Temperatura	43
Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones	60
<i>REFERENCIAS</i>	62
<i>APÉNDICE A</i>	69

Introducción

Actualmente en la ciudad de México se emiten a la atmósfera grandes cantidades de compuestos químicos que generan graves problemas de salud en los habitantes, así como un mayor deterioro de materiales orgánicos (como hules y pinturas) e inorgánicos (como fachadas, estructuras y esculturas). Las principales fuentes de dichos compuestos químicos en la ciudad de México son su enorme tránsito vehicular y el parque industrial. Uno de los principales productos de las transformaciones químicas y físicas que sufren tales emisiones es el llamado *esmog fotoquímico*, caracterizado por el deterioro de la visibilidad y su gran capacidad de oxidación de materiales así como por su capacidad para generar serios problemas de salud en la población. Tales problemas son particularmente graves en la ciudad de México debido a que sus condiciones meteorológicas y topográficas dificultan la dispersión del esmog fotoquímico y, por otro lado, existe un aumento en la velocidad de formación de los radicales de la masa de aire causada por la alta irradiación UV debido a la altura, registrándose una disminución en la velocidad de las reacciones de terminación causada por la baja presión atmosférica [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993a].

El constante incremento de los problemas asociados al esmog fotoquímico ha motivado un creciente estudio por parte de la comunidad científica para determinar mejor su composición y transformaciones con el objeto de buscar estrategias de control en las emisiones. Desafortunadamente, la complejidad tanto de la composición como de las transformaciones químicas del esmog ha dificultado su estudio directo. Una forma de simplificar el estudio de las transformaciones químicas en el esmog consiste en analizar la cinética química de algunos de sus componentes en las llamadas cámaras de esmog, las cuales son en términos simples, grandes recipientes que contienen algunos compuestos del esmog bajo condiciones que pueden controlarse en el laboratorio. Un procedimiento para estudiar la cinética química de tales compuestos consiste en proponer mecanismos de reacción cuya simulación numérica se compara con los resultados

experimentales que se obtienen de la cámara de esmog.

En el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (CCA-UNAM) se han realizando estudios sobre la sensibilidad de los hidrocarburos a la foto-oxidación bajo condiciones similares a las de la ciudad de México, además de analizar la reactividad de los mismos, usando como herramienta la simulación numérica. Dentro de los planes de esta institución, se realizarán estudios de la cinética química en una mezcla de hidrocarburos representativa de la química que prevalece en el valle de México, lo que plantea la necesidad de contar con un modelo químico que describa correctamente la cinética de dicha mezcla. En general, se reconoce que los modelos químicos cinéticos deben validarse mediante estudios en cámaras de esmog simulando atmósferas con condiciones similares a aquellas en que se aplicará el mecanismo químico. Desafortunadamente, no siempre existen datos experimentales de una mezcla de hidrocarburos tan compleja como la de la ciudad de México, por lo que se sigue una técnica de validación individual para la cinética de cada hidrocarburo presente en la mezcla usando datos que provengan de cámaras de esmog de ambiente controlado o expuestas a la radiación solar natural. Por otro lado, el programa computacional de simulación de cinética química con el que cuenta el CCA sólo permite validar mecanismos de reacción con datos experimentales de cámaras de ambiente controlado, lo cual restringe la validación de algunos mecanismos para los cuales no se han reportado datos experimentales con cámaras de ambiente controlado. Es entonces importante contar con la posibilidad de validar modelos químicos con resultados provenientes de experimentos en cámaras expuestas a radiación solar natural.

El presente estudio tiene como objetivo la simulación numérica de experimentos en cámaras de esmog expuestas a radiación solar natural, mediante el acoplamiento de un programa de transferencia de radiación solar de dos haces [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993] a un programa de simulación de la cinética química [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993a; Hindmarsh, 1980] y la validación de un modelo químico. Ambos programas están disponibles en el

CCA-UNAM.

La presente tesis está estructurada como sigue:

En el primer capítulo se describen los procesos más importantes involucrados en la formación del esmog fotoquímico y, por otra parte, también se incluye la forma de construir un modelo químico que nos represente la química del sistema de estudio. En el segundo capítulo se muestra la importancia de usar los datos experimentales de cámaras ambientales que simulan la cinética de un sistema químico y, cómo los resultados de estos experimentos se pueden aplicar para validar mecanismos de reacción de un sistema químico a través de la simulación numérica de éstos. También en este capítulo se da una descripción de las bases teóricas en las que se fundamentan los modelos matemáticos tanto del modelo cinético químico como del de transferencia de radiación solar. Las modificaciones que se hicieron en los modelos que se acoplaron, se presentan en el tercer capítulo. En el cuarto capítulo, se describe como se lleva a cabo la validación del mecanismo de reacción del m-xileno y los resultados que se derivan de ésta. Finalmente, se establecen en el quinto capítulo las conclusiones del trabajo.

Objetivo

Acoplar un modelo de transferencia de radiación solar a un modelo cinético químico para simular la cinética química de experimentos en cámaras de esmog expuestas a radiación solar natural.

Objetivos particulares

- ◆ Modificar la interfase del modelo cinético químico para hacerlo amigable al usuario para introducir datos de velocidades fotolíticas y temperaturas horarias.
- ◆ Crear una interfase en el modelo de transferencia de radiación solar que le permita ser acoplado al modelo cinético químico.
- ◆ Construir un programa en ambiente Matlab que permita trabajar en forma interactiva los modelos de transferencia de radiación solar y el cinético químico.
- ◆ Validar con resultados experimentales de cámaras de esmog el mecanismo de reacción del m-xileno aplicando el modelo acoplado.

Capítulo I

Química atmosférica

El smog fotoquímico es un problema grave de contaminación en nuestra sociedad por sus propiedades oxidantes, irritantes y mutagénicas. Se compone principalmente de oxidantes fotoquímicos como el ozono y sus precursores; los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos. Los oxidantes fotoquímicos se forman en la tropósfera inferior por la irradiación solar de mezclas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, y las subsecuentes reacciones con los radicales que se han producido. Entre los oxidantes fotoquímicos destaca el ozono por ser más abundante en las atmósferas urbanas [Quadri y Sánchez, 1992]. Los principios cinético-químicos involucrados en la formación de estos oxidantes son bien conocidos [Logan, 1985; Derwent, 1986] y se han discutido ampliamente en la literatura [ejem. Balko y Peters, 1983; Liu *et al.*, 1984; Leone y Seinfeld, 1985; Hough y Derwent, 1987].

La tropósfera y en particular las atmósferas urbanas contaminadas contienen cientos de especies químicas orgánicas e inorgánicas, algunas de las cuales poseen una estructura química compleja que da origen a mecanismos de reacción complicados. En este capítulo se planteará un mecanismo generalizado de reacción (modelo químico) que considere los procesos fotolíticos y la reactividad orgánica involucrados en la formación de los principales oxidantes fotoquímicos, a saber; el ozono, el nitrato de peroxiacetilo (PAN por sus siglas en inglés), aldehídos, cetonas y óxidos de nitrógeno (simbolizados por NO_x), entre otros.

1.1 Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos ocurren cuando una molécula en la atmósfera absorbe la radiación solar necesaria para su descomposición, ya sea en la región de luz visible o ultravioleta del espectro electromagnético. La fotólisis de moléculas estables es la mayor fuente de radicales en fase gaseosa. Otros procesos generados por la interacción de la radiación solar con la materia, son los procesos fotofísicos, como la fluorescencia, fosforescencia o conversión a calor de la radiación absorbida, así como la isomerización de una molécula o reacción con otra molécula.

Entre las especies que absorben luz, tanto en atmósferas limpias como contaminadas, se encuentran el dióxido de nitrógeno (NO_2), el ozono (O_3) y el formaldehído (CH_2O). El dióxido de nitrógeno es una de las especies fotoquímicamente más activas que se encuentran en atmósferas contaminadas y es un participante importante en la formación del smog fotoquímico [Manahan, 1991]. Por un lado, el NO_2 se emite junto con el NO a partir de fuentes fijas y móviles, pero en cantidades más pequeñas, mientras que por otro lado, se produce al convertirse el NO a NO_2 en el ambiente (esta conversión involucra la cadena oxidativa de compuestos orgánicos iniciada por el radical OH). Se puede decir entonces que el NO_2 es un contaminante primario y secundario [Finlayson y Pitts, 1986]. La radiación solar cercana-ultravioleta (280-410 nm) interactúa con el dióxido de nitrógeno para dar óxido nítrico y átomos de oxígeno libres, a través del mecanismo de fotodisociación siguiente:



Esta fotodisociación juega un papel primordial en la tropósfera, siendo la mayor fuente de oxígeno impar. El átomo de oxígeno conduce a la producción de ozono, a través de la reacción



y conduce también a la producción de otras especies fotooxidantes [Madronich *et al.*, 1983]; estas últimas especies son altamente reactivas y reaccionan con los hidrocarburos para iniciar las reacciones en cadena, dando lugar a nitratos de peroxiacetilo y otros compuestos orgánicos con propiedades irritantes, oxidantes y mutagénicas.

La fotólisis de ozono puede ocurrir en dos diferentes regiones espectrales. En los procesos de mayor energía ($\lambda \leq 320$ nm) ocurre la formación de $O(^1D)$,



El aspecto más importante de la fotoquímica del O_3 en la tropósfera, es la dependencia de la producción de radicales $O(^1D)$ con la longitud de onda, ya que $O(^1D)$ es una fuente de radicales libres hidroxilo, vía la reacción con el agua:

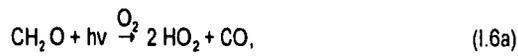


Los radicales hidroxilo son un sumidero importante de los hidrocarburos debido a su acción fuertemente oxidante sobre éstos, contribuyendo a la formación de ozono troposférico [Kwok y Atkinson, 1995; Poppe *et al.*, 1993]. La reacción (1.4) es muy rápida y compite con la reacción,



en la cual el $O(^1D)$ pasa a un estado electrónico de menor energía.

El formaldehído es la especie carbonílica más simple en atmósferas contaminadas y es también un producto clave en la oxidación orgánica de casi todas las especies orgánicas superiores. Es capaz de fotolizarse a $\lambda \leq 370$ nm, siendo una importante fuente de radicales en los sistemas fotoquímicos. El formaldehído, a través de la siguiente reacción fotolítica:



genera una fuente importante de radicales HO_2 los cuales combinados con NO producen radicales hidroxilo (OH) mediante la reacción



Los radicales OH son quienes inician la cadena oxidativa de los hidrocarburos, sea por la vía de abstracción o de adición al grupo orgánico. Otro proceso fotolítico importante para el formaldehído es



el cual genera compuestos estables. Las velocidades de fotólisis de los procesos (1.6a) y (1.6b) son diferentes debido a que sus espectros de absorción son también diferentes.

1.2 Reactividad orgánica

Tanto en atmósferas urbanas como rurales se encuentran presentes cientos de hidrocarburos los cuales en concentraciones bajas no son tóxicos. Su participación en la producción del smog fotoquímico obliga al estudio de su reactividad, permitiendo comprender las transformaciones de NO a NO_2 y, como consecuencia de la fotólisis de este último, las altas concentraciones de ozono.

Las reacciones típicas de los hidrocarburos que explican la formación de NO_2 y la de otros compuestos precursores del ozono son:





donde RHO es cualquier aldehído; HC es cualquier hidrocarburo excepto metano; R, cualquier radical alquilo derivado de un hidrocarburo; RO₂, peróxido del radical alquilo; y RO, alcóxido del radical alquilo. Estas reacciones representan las formas generales de cientos de posibles reacciones.

Con base en su estructura, los hidrocarburos se dividen en dos clases principales: i) alifáticos y ii) aromáticos. Los primeros se subdividen en familias: alcanos (parafinas), alquenos (olefinas), alquinos y sus análogos cíclicos. Los compuestos aromáticos son el benceno y aquellas sustancias que son semejantes al benceno en su comportamiento químico. El principal proceso de eliminación de los hidrocarburos en la atmósfera es a través de su oxidación debida al ataque de radicales OH [Carter y Atkinson, 1985; Atkinson y Lloyd, 1984; Altshuller, 1991].

En los últimos años se ha demostrado que existe una relación muy estrecha entre el esmog fotoquímico y los componentes de los gases emitidos por el escape de vehículos automotores. Los vehículos con motor son sólo una parte de las muchas fuentes de emisiones de contaminantes a la atmósfera, y en las zonas urbanas industrializadas son la principal fuente de emisión que contribuyen a la formación del esmog fotoquímico [Ruiz-Suárez, 1989]. Los tipos de hidrocarburos emitidos a la atmósfera provenientes del escape de vehículos automotores son:

a) *Parafinas*: Se encuentran presentes en atmósferas contaminadas en cantidades substanciales, por lo que juegan un papel importante en la formación del esmog fotoquímico en todas las escalas urbanas y regionales, así como también en áreas rurales, en los océanos y en los límites de la tropósfera libre [Warneck, 1988].

A continuación se describen las reacciones que constituyen el mecanismo de reacción básico del proceso de eliminación de los compuestos parafínicos en la atmósfera:

La descomposición oxidativa de hidrocarburos saturados se inicia con la abstracción de un átomo de hidrógeno del hidrocarburo por un radical hidroxilo (OH) para dar origen a los radicales alquilo



los cuales se convierten rápidamente en radicales peroxi alquilo por la adición de O₂ :



Las reacciones de los radicales peroxi alquilo dependen de las concentraciones de los NO_x en la atmósfera. En ausencia de los NO_x, las reacciones entre los radicales peroxi alquilo terminan la cadena de oxidación. Bajo condiciones ricas en NO_x, la reacción con el NO₂ produce nitratos de peroxi alquilo, térmicamente inestables, mientras que la reacción con NO produce principalmente radicales alcoxilos y NO₂

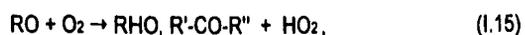


Esta reacción constituye una etapa de propagación en la cadena de radicales, además de que se incrementa la formación de O₃ debida a la fotólisis del NO₂ durante el día.

Una fracción de la reacción 1.14a se va por la vía de formación de nitratos de alquilo estables



Estos nitratos de alquilo actúan como un sumidero de NOx y terminan la cadena de radicales en el proceso de oxidación de RO₂ a RO y HO₂. Las reacciones propias de los radicales alcoxi generados en la reacción I.14a son: la formación de la cetona o aldehído correspondiente



la descomposición



y la isomerización



b) *Olefinas*: La foto-oxidación de éstas bajo condiciones troposféricas contribuye considerablemente en la formación de ozono [Carter y Atkinson, 1985; Atkinson, 1990]. Su proceso de eliminación en la tropósfera puede ser por la reacción con OH, O₃, O(³P) o NO₃. Las olefinas son altamente reactivas al interactuar con los radicales OH. Bajo condiciones troposféricas, la vía por abstracción del átomo de hidrógeno es despreciable, mientras que la adición al doble enlace formando el aducto correspondiente,



es la más importante. Esta adición es exotérmica por lo que el aducto contiene energía en exceso, pudiendo ocurrir los siguientes procesos: estabilizarse internamente, descomponerse nuevamente en los reactantes, estabilizarse por colisión con algún cuerpo o, para el caso de las olefinas superiores, fragmentarse en especies más pequeñas. El

que se siga cualquiera de las vías anteriores depende de las condiciones de presión presentes. Bajo condiciones troposféricas, la reversibilidad hacia los reactantes es despreciable [Finlayson y Pitts, 1986].

El aducto formado en la reacción 1.18 es un radical alquilo, por lo que se espera que, ya estabilizado, reaccione con el O_2 para formar un peróxido de alquilo, el cual bajo la mayoría de las condiciones oxidará NO a NO_2 , y formará un radical alcoxi hidroxilado, que sigue la misma química que para el caso de las parafinas.

De acuerdo a las velocidades de adición del OH y O_3 al doble enlace, se puede decir que la segunda vía no es competitiva, sin embargo, la concentración de ozono en la tropósfera es muchísimo más alta que la de OH , lo cual representa un sumidero importante de las olefinas [Finlayson y Pitts, 1986].

En la primera etapa de reacción de las olefinas con el ozono, se forma el ozónido correspondiente, descomponiéndose en birradicales y aldehídos [Atkinson *et al.*, 1985]. Los birradicales a su vez se descomponen formando radicales y compuestos inorgánicos estables como el H_2O , CO y CO_2 . También pueden reaccionar con NO para formar el aldehído o la cetona correspondiente y NO_2 [Guderian *et al.*, 1985].

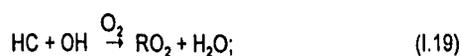
Por otro lado, la reacción de olefinas con $O(^3P)$ es de interés debido a la presencia de dos o más diferentes vías de reacción y a la inestabilidad de los aductos. Cetanovich [1963] propone un mecanismo que considera la adición electrofílica al enlace π del hidrocarburo para formar un birradical excitado, el cual puede, por colisiones con un tercer cuerpo, estabilizarse siguiendo alguna de estas posibles trayectorias: formar el epóxido, rearreglo a un compuesto carbonilo excitado o sufrir fragmentaciones para producir radicales libres. A su vez, el epóxido y el compuesto carbonilo se pueden estabilizar o descomponer a radicales. La trayectoria que se siga es una función del tamaño y estructura de la olefina, y de las condiciones de presión total y temperatura [Finlayson y Pitts, 1986].

Respecto a las reacciones de olefinas con el radical NO_3 , se ha demostrado que sus velocidades de reacción a temperatura ambiente son de dos a cuatro órdenes de magnitud mayores que las registradas para el ozono [Japar *et al.*, 1971]. El radical NO_3 se adiciona al doble enlace y posteriormente ocurre la descomposición intramolecular formándose el epóxido correspondiente, o el radical nitrato de alquilo reacciona con el O_2 para formar el peróxido correspondiente.

c) *Hidrocarburos aromáticos (HC'sA)*: Son constituyentes importantes de las emisiones vehiculares y comprenden una fracción significativa de los compuestos orgánicos observados en atmósferas urbanas. Las especies más comunes encontradas en el aire urbano contaminado son: el benceno, el tolueno, los xilenos y el etilbenceno, que comprenden más del 80% del total de la cantidad de HC'sA [Harkov *et al.*, 1984; Singh *et al.*, 1985]. Estos hidrocarburos son altamente reactivos, con tiempos de vida que varían desde unas pocas horas, como el caso del m-xileno (5 h de luz solar), hasta algunos días como el benceno (93 h de luz solar) [Singh *et al.*, 1985]. El único proceso de eliminación atmosférica de los hidrocarburos aromáticos monocíclicos es por medio de la reacción con el radical OH [Atkinson *et al.*, 1989]. Las reacciones con radicales NO_3 y con O_3 son muy lentas, con constantes de velocidad de 10^{-17} a 10^{-16} y menores a $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, por lo que la eliminación atmosférica de los hidrocarburos aromáticos por estas vías no es importante [Atkinson *et al.*, 1984; Atkinson y Carter, 1984].

Las clases de radicales más importantes involucradas en el mecanismo de reacción de los HC'sA son:

(i) Radicales alquilo (R). Se adicionan rápidamente al O_2 para formar radicales peroxi alquilo (RO_2), por lo que esa reacción puede condensarse dentro del mecanismo de reacción de la siguiente forma:



(ii) Radicales acilo (RC(O)). Se adicionan rápidamente al O₂ para formar radicales peroxiacilo



(iii) Radicales peroxi alquilo (RO₂). Reaccionan con NO para formar, por un lado, NO₂ y radicales alcoxilo (RO) (reacción 1.14a) y, por el otro lado, nitratos de alquilo (reacción 1.14b). Además, reaccionan con NO₂ para dar nitratos de peroxi alquilo a través de la reacción:



(iv) Radicales peroxiacilo (RC(O)OO). Reaccionan con NO y NO₂ para formar nitratos de peroxiacilo, de acuerdo a las siguientes reacciones:



(v) Radicales alcoxilo (RO). Reaccionan con NO y NO₂ para formar el nitrito:



y el nitrato correspondiente:



ambos son productos estables. Además, reaccionan con O₂ (reacción 1.16) y se descomponen (reacción 1.17).

d) *Éteres*: Están siendo utilizados como componentes importantes en las gasolinas reformuladas desarrolladas por las principales compañías petroleras, por lo que es importante conocer su tiempo de vida y productos de descomposición fotoquímica en la atmósfera para ser incluidos en los modelos químicos de la calidad del aire. Se sabe que la remoción por OH de estas especies oxigenadas es uno de los mayores procesos de eliminación [Smith *et al.*, 1991; Tuazon *et al.*, 1991; Wallington *et al.*, 1988].

Un éter importante es el éter metil terbutílico (MTBE, por sus siglas en inglés), ya que se está usando como un aditivo en las gasolinas en varias áreas de los Estados Unidos de América y en México [Andraca y Herrera, 1994], para incrementar el octanaje de las gasolinas, sustituyendo el tetra-etil plomo o compuestos alquil bencénicos. La adición de MTBE reduce las emisiones de CO, NOx e hidrocarburos provenientes de los escapes de vehículos automotores [Tuazon *et al.*, 1991; Wallington *et al.*, 1988]. Sin embargo, adiciones excesivas de este compuesto pueden tener un fuerte impacto en el potencial de formación de ozono fotoquímico, provocando un problema mayor de la calidad del aire en áreas urbanas [Tuazon *et al.*, 1991]. Es necesario comprender la cinética química del MTBE en la tropósfera; éste, se remueve en la atmósfera solamente por la reacción con el OH con una velocidad de $2.99E-12 \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s}^{-1}$, estimándose un tiempo de vida de 3.9 días. Bajo condiciones troposféricas se forman el formato de terbutilo, formaldehído, acetato de metilo, alcohol terbutílico y acetona [Smith *et al.*, 1991].

La reacción del radical OH con el MTBE ocurre vía abstracción del átomo de hidrógeno, ya sea por el lado del grupo metilo o por el grupo terbutílico. Sin embargo, utilizando la técnica de Greiner [1970] para calcular las proporciones en las cuales se sigue una vía o la otra, se obtiene 80% para el ataque sobre el grupo metilo y 20% para el ataque sobre el grupo terbutílico [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993-1994]. La distribución de los productos observados depende de los radicales alcoxilo formados durante estas reacciones. Los productos intermediarios como los peroxi alquiles y los alcoxilos siguen la misma secuencia de reacciones que las de los compuestos parafínicos.

1.3 Modelo químico

Durante los últimos quince años se han orientado grandes esfuerzos para determinar los mecanismos de reacción involucrados en el esmog fotoquímico. Actualmente, existen un gran número de mecanismos químicos que se pueden aplicar a los modelos de simulación de la calidad del aire. A medida que se tiene un mayor conocimiento de la cinética y de los mecanismos de reacción de la formación del esmog fotoquímico, las diferencias entre los diversos mecanismos propuestos tienden a disminuir.

Debido a problemas de tiempo y memoria de computadora, los modelos químicos utilizados en los programas computacionales pueden solamente incluir un número limitado de reacciones químicas para representar las transformaciones de las especies emitidas a la atmósfera, lo cual conlleva a simplificar los mecanismos químicos. El principal problema radica en la representación en forma reducida de los cientos de reacciones y especies químicas que se encuentran en el esmog fotoquímico, sin perder información importante

De acuerdo a la descripción química que presentan los mecanismos de reacción, estos pueden clasificarse en explícitos o condensados

Los mecanismos explícitos incluyen todas las reacciones de los contaminantes primarios y secundarios y sus reacciones intermedias, incluyendo su cinética y sus productos. La desventaja de este tipo de mecanismos es que no es fácil implementarlos en algunos de los modelos de calidad del aire, ya que muchas de las constantes de velocidad, e inclusive productos intermedios y finales, no se conocen. Aunque se tuviera el conocimiento de éstos, el tiempo de cómputo requerido para la integración numérica del sistema se tomaría excesivo. En general, este tipo de mecanismos se usan para estudiar la importancia de algunas vías de reacción bajo condiciones típicas de la tropósfera, validándolos contra datos experimentales. Si la validación ha sido satisfactoria,

I.3 Modelo químico

Durante los últimos quince años se han orientado grandes esfuerzos para determinar los mecanismos de reacción involucrados en el esmog fotoquímico. Actualmente, existen un gran número de mecanismos químicos que se pueden aplicar a los modelos de simulación de la calidad del aire. A medida que se tiene un mayor conocimiento de la cinética y de los mecanismos de reacción de la formación del esmog fotoquímico, las diferencias entre los diversos mecanismos propuestos tienden a disminuir.

Debido a problemas de tiempo y memoria de computadora, los modelos químicos utilizados en los programas computacionales pueden solamente incluir un número limitado de reacciones químicas para representar las transformaciones de las especies emitidas a la atmósfera, lo cual conlleva a simplificar los mecanismos químicos. El principal problema radica en la representación en forma reducida de los cientos de reacciones y especies químicas que se encuentran en el esmog fotoquímico, sin perder información importante.

De acuerdo a la descripción química que presentan los mecanismos de reacción, estos pueden clasificarse en explícitos o condensados.

Los mecanismos explícitos incluyen todas las reacciones de los contaminantes primarios y secundarios y sus reacciones intermedias, incluyendo su cinética y sus productos. La desventaja de este tipo de mecanismos es que no es fácil implementarlos en algunos de los modelos de calidad del aire, ya que muchas de las constantes de velocidad, e inclusive productos intermedios y finales, no se conocen. Aunque se tuviera el conocimiento de éstos, el tiempo de cómputo requerido para la integración numérica del sistema se tornaría excesivo. En general, este tipo de mecanismos se usan para estudiar la importancia de algunas vías de reacción bajo condiciones típicas de la tropósfera, validándolos contra datos experimentales. Si la validación ha sido satisfactoria,

se pueden llevar a cabo estudios de sensibilidad de algunas vías de reacción a fin de condensar el mecanismo y poder incluirlo en algún modelo de calidad de aire.

Por otra parte, los mecanismos condensados son los que se usan en los modelos de calidad de aire por su reducido número de reacciones y especies, pudiéndose trabajar simultáneamente con la meteorología y emisiones. Los mecanismos se pueden condensar siguiendo cualquiera de los siguientes procedimientos [Jin y Demerjian, 1993]:

a) *Estructuras agrupadas*. Las moléculas orgánicas se agrupan de acuerdo al número y tipo de enlaces carbón en cada compuesto, es decir, esta metodología se basa en la similitud de grupos estructurales comunes a diferentes moléculas, permitiendo mecanismos con menos pasos que el mecanismo detallado [Gery *et al.*, 1988].

b) *Moléculas agrupadas*. Una molécula orgánica en particular, o algunas especies orgánicas generalizadas se usan para representar compuestos orgánicos similares [Dodge, 1989]. Se supone un comportamiento promedio de éstos, sin que se registre una desviación substancial del promedio [Atkinson *et al.*, 1982; Gery *et al.*, 1988; McRae *et al.*, 1983].

c) *Especies sustitutas*. Se selecciona una especie química real como representativa de una clase [Atkinson *et al.*, 1982].

Además de la elección de alguno de los procedimientos señalados arriba, se hacen otras simplificaciones al mecanismo considerando la importancia relativa de ciertas reacciones.

A pesar de que los modelos químicos detallados requieren de mayor trabajo computacional, es importante su uso, ya que pueden utilizarse para elucidar ciertos aspectos de los mecanismos químicos. En los mecanismos condensados algunas

reacciones son ignoradas, por ejemplo, no incluyen las reacciones de olefinas con átomos de oxígeno o de reacciones con radicales peroxilo con NO_x [Atkinson *et al.*, 1982; Ruiz-Suárez *et al.*, 1993a].

Capítulo II

Simulación Numérica de la Cinética Química en Cámaras de Esmog

Uno de los muchos propósitos de los científicos atmosféricos es poder, a partir de las emisiones de contaminantes a la atmósfera, predecir la calidad del aire. La complejidad de los procesos físicos y químicos necesarios para describir la química atmosférica, ha motivado el uso de la simulación numérica de ésta. La simulación numérica del esmog fotoquímico para diferentes escenarios de contaminación es una práctica común en los países desarrollados, siendo útil para predecir los niveles de contaminación atmosférica. Esta simulación permite establecer estrategias para la prevención y control de la contaminación. Los modelos de calidad del aire que cumplen con este propósito consideran cuatro componentes básicos: i) las emisiones de los contaminantes primarios, incluyendo su variación espacio-temporal y naturaleza química; ii) las características meteorológicas y topográficas de la región, tales como la temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento, estabilidad atmosférica, entre otras; iii) el transporte, el cual incluye la difusión y la dispersión de las especies químicas presentes y iv) la química, la cual incluye la cinética química de las reacciones de conversión de contaminantes primarios a secundarios. Estas reacciones se representan por medio de un modelo químico, el cual se valida contra resultados experimentales de cámaras de esmog.

I.1 Cámaras Ambientales

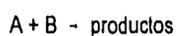
En general, se reconoce que los modelos químicos deben validarse usando los resultados de los estudios en las cámaras de esmog, a través de la simulación numérica de atmósferas con condiciones similares a aquéllas en que se aplicará el modelo químico. Los resultados de estos estudios también se utilizan para la generación de datos cinéticos químicos de reacciones atmosféricas y estudios del efecto de la contaminación atmosférica en sistemas vivos [Finlayson y Pitts, 1986]. En estas cámaras, se inyectan concentraciones conocidas de los contaminantes primarios, que son irradiados en forma natural o artificial. Finalmente, se miden las concentraciones de los contaminantes secundarios (productos) así como también la de los primarios. Se pueden variar parámetros como las concentraciones iniciales, temperatura, presión y humedad relativa para poder establecer la relación entre las emisiones y la calidad del aire dentro de la cámara.

Existen dos tipos de cámaras ambientales: i) las irradiadas artificialmente y ii) las expuestas a radiación solar natural. En las primeras, generalmente se supone que la energía radiante se mantiene constante durante el experimento, considerándose estos experimentos como los mejor controlados ya que no existe interferencia de nubes entre los contaminantes y la fuente de energía radiante. Por su parte, las cámaras expuestas a radiación solar natural se han llegado a utilizar con gran éxito, a pesar de que es difícil controlar la temperatura en éstas. También, es difícil hacer una descripción y medición de la intensidad solar cuando existe una alteración causada por el paso de las nubes. Por ello, es importante que los experimentos se realicen cuando las condiciones meteorológicas sean favorables, es decir, durante días soleados y despejados [Finlayson y Pitts, 1986]. Debido a las diferencias en los resultados de ambos tipos de cámaras, es importante considerar en la simulación numérica las condiciones en que se va a validar el modelo químico.

II.2 Modelo matemático del sistema químico

La simulación numérica de un conjunto de reacciones químicas requiere de la solución de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, una para cada especie química participante, cuya solución se aproxima usando un método numérico dependiente de la complejidad del problema. La velocidad de cambio de todas las concentraciones es una función del tiempo t , de los valores de las constantes de velocidad de reacción k , y de las concentraciones iniciales de los reactantes.

Así, para cada reacción química del tipo:



existe una ecuación diferencial de la forma:

$$-dA/dt = -dB/dt = k [A] [B]$$

a resolver.

La cinética química del sistema de ecuaciones se representa matricialmente como:

$$\dot{Y} = f(t, y(t), p) \quad (II.1)$$

donde

$\dot{Y} = dy/dt$, representa al sistema de ecuaciones diferenciales de cada una de las especies químicas, es decir, las velocidades de cambio de todas las n concentraciones (a un tiempo dado de reacción);

$f(t,y) = [f_1(t,y), f_2(t,y), \dots, f_n(t,y)]$, es la función que nos describe el comportamiento de cada una de las especies con respecto al tiempo y a la concentración de las otras especies;

$p^T = (k_1, k_2, \dots, k_m, y(a))$, es el vector que contiene los valores de las constantes de velocidad cada una de las reacciones y las concentraciones iniciales de los reactivos.
 $y(a) = [y_1(a), y_2(a), \dots, y_n(a)]$.

Se trata de un problema de valor inicial donde el comportamiento de las concentraciones durante un intervalo de tiempo ($a < t < b$) son dadas por la solución del sistema a un t dado de reacción. La solución es $y = [y_1, y_2, \dots, y_n]$.

La solución del sistema de ecuaciones diferenciales se aproxima usando un método numérico. Los métodos de variable discreta resuelven este tipo de problemas usando un conjunto de puntos $t_{i+1} = t_i + h_i$ para $i=1,2,\dots,L$, donde $t_0=a$ y $t_L=b$. Si h_i varía, el método se denomina de paso variable [Williams, 1976].

Frecuentemente las ecuaciones diferenciales que gobiernan el comportamiento de la velocidad química se clasifican como sistemas numéricos duros, debido a que las constantes de velocidad difieren entre sí por varios órdenes de magnitud, además de que las concentraciones de las diferentes especies pueden variar con intervalos muy amplios. En tales casos, se requiere el uso de métodos numéricos implícitos para una solución eficiente. Los algoritmos de solución implícita, generalmente cuentan con matrices jacobianas, por ejemplo, las derivadas parciales de las ecuaciones de velocidad con respecto a las variables dependientes ($\partial f / \partial y$).

Para aproximar la solución de un punto al siguiente se aplican las series de Taylor a cada componente del sistema. Si la serie para cada componente se trunca en el segundo término, tenemos que

$$y_{i+1} = y_i + h[f_i + (h/2) f'_i].$$

En notación matricial:

$$f' = (\partial f / \partial t) + J(t, y) f(t, y),$$

donde $(\partial f / \partial t)$ es el vector que contiene la derivada parcial de cada uno de los componentes con respecto a t , y J es la matriz jacobiana de f y contiene las derivadas parciales $(\partial f / \partial y_i)$ de los elementos i, j -ésimo.

Los métodos clásicos para resolver sistemas duros están sujetos a tamaños de paso muy pequeños. El método de Gear con tamaño de paso automático y control de error puede proporcionar soluciones de alta exactitud, lo cual lo hace muy eficiente [Mehmet *et al.*, 1992; Hull *et al.*, 1972].

El programa que se va a usar en este estudio para simular el sistema químico, es el KINMOD [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993a], y se encuentra disponible en el CCA-UNAM. Éste usa un método multipasos (usan soluciones previas para calcular la siguiente) de orden y paso variable, y se basa en las fórmulas de diferenciación inversa. Se usa el integrador de ecuaciones diferenciales LSODE (por sus siglas en inglés: Livermore Solver for Ordinary Differential Equations) con método de control automático para sistemas duros y no duros, el cual se basa en los paquetes de computadora de Gear y GearB [Hindmarsh, 1980].

El error local estimado en la concentración de la i -ésima especie (y_i), se controla por medio de dos parámetros de entrada, la tolerancia relativa (RTOL) y la absoluta (ATOL), en la forma:

$$\text{control de error} = \text{RTOL} * y_i + \text{ATOL}.$$

La norma cuadrada del error local estimado dividido entre el control de error debe ser menor o igual a la unidad.

II.2.1 Estructura del programa

Todas las simulaciones se ejecutaron en una computadora Digital Alpha 3000/300L usando programas y subrutinas escritos en lenguaje Fortran77. Las subrutinas del paquete KINMOD automáticamente convierten el mecanismo de reacción en un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas expresadas en lenguaje de máquina y también crean la matriz jacobiana del sistema. El sistema de ecuaciones diferenciales se integran usando las subrutinas escritas por Hindmarsh, el cual emplea el algoritmo de Gear de paso y orden variable.

A continuación se describe brevemente el uso del paquete KINMOD.

El paquete KINMOD está diseñado para simular la cinética de un modelo químico proporcionado por el usuario. La simulación se inicia con la creación de un archivo de instrucciones (file.I00, creado con la subrutina MODELFILE) y un archivo con los datos de simulación (file.S00, creado con la subrutina SETCON), el cual incluye el modelo químico.

Con la subrutina SETCON se generan de manera simbólica los archivos del conjunto de ecuaciones diferenciales (difun.txt) y el jacobiano del sistema de ecuaciones (jac.txt), que son específicos para cada mecanismo químico utilizado. Estos dos archivos son renombrados como archivos en Fortran, compilados y ligados a KINMOD.

El programa ejecutable del paquete KINMOD lee el archivo de entrada (file.I00); el cual especifica el nombre del archivo de simulación y de resultados, las concentraciones iniciales, la temperatura promedio, la presión, el tiempo de simulación, el número de puntos en la malla numérica y la constante fotolítica del NO_2 (las constantes de las otras

especies fotolizables se pueden calcular relativas a ésta). Al leer el archivo con los datos de la simulación se llama a las subrutinas difun y jac. En la última etapa el modelo KINMOD llama a la subrutina LSODE para cada punto de integración de la malla numérica.

Finalmente, los datos de salida son cambiados a formato ASCII con la subrutina CAMFOR para poder ser transferidos a una computadora personal para su análisis.

En la validación de un modelo químico a través de la simulación numérica, es muy importante manejar las mismas condiciones usadas durante los experimentos en las cámaras de esmog, así como también establecer qué tipo de resultados se van a utilizar para validar, ya sea que éstos provengan de cámaras de ambiente controlado o de las expuestas a radiación solar natural. El paquete computacional disponible únicamente permita validar modelos químicos con datos de cámaras de esmog de ambiente controlado, aceptando la entrada de un dato de velocidad de fotólisis de NO_2 y una temperatura promedio. Fue necesario modificar el paquete para poder validar también con datos experimentales de cámaras expuestas a radiación solar natural. En la siguiente sección, se plantean las bases teóricas bajo las cuales se sustenta la interacción que existe entre la radiación solar y las especies químicas atmosféricas, para determinar las velocidades de fotólisis.

II.3 Transferencia de radiación solar en la atmósfera

La mayoría de los procesos químicos en la tropósfera son iniciados por procesos fotolíticos. Estos últimos ocurren cuando la radiación solar en el visible y ultravioleta interacciona con las especies químicas atmosféricas, absorbiendo éstas la radiación, lo cual origina los procesos fotofísicos como fluorescencia, fosforescencia, conversión a calor de la radiación absorbida, y los diferentes procesos fotoquímicos como disociación,

isomerización, rearreglo o reacción con otra molécula. La fotólisis de moléculas estables es la mayor fuente de radicales en fase gaseosa.

La siguiente ecuación representa el proceso de fotodisociación en la atmósfera de una especie X:

$$\left(-\frac{d[n]}{dt}\right)_{nv} = J[n], \quad (11.2)$$

donde $[n]$ es la concentración de la especie disociada X, y J es la constante de velocidad de la fotodisociación de la especie. Al integrar esta ecuación y con condiciones iniciales n_0 y $t=0$ se llega a:

$$\ln\left(\frac{[n]}{[n_0]}\right) = -J_{[n]} t, \quad (11.3)$$

Si no ocurren otros procesos de formación o pérdida, la concentración $[n]$ tiene una vida media de $t_{1/2} = \ln 2/J$.

La Ley de Beer-Lambert es ampliamente usada para explicar cuantitativamente los procesos de absorción y dispersión de la radiación debida a la presencia de partículas y gases en la atmósfera y nos permite calcular la luz absorbida por un elemento de volumen de aire si se conoce la concentración de las especies presentes, con sus respectivos coeficientes de absorción. La variación en la intensidad y distribución espectral de la luz solar en la superficie terrestre depende de la naturaleza y concentración de los gases y partículas y de la trayectoria de la luz solar, donde la trayectoria solar es una función del ángulo solar, de la hora, la latitud y la temporada estacional.

De acuerdo con la ley de Beer-Lambert, la reducción en la intensidad de la luz solar que pasa a través de la atmósfera se calcula por medio de:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau m},$$

donde I_0 es la intensidad en el tope de la atmósfera; I , es la intensidad de la luz transmitida a la superficie terrestre; m , es la masa de aire que resulta del cociente de la trayectoria de radiación solar directa con la trayectoria vertical a través de la atmósfera; τ , es el coeficiente de atenuación, el cual representa los procesos de absorción y dispersión de la luz debida a la presencia de partículas y gases en la atmósfera [Fynlayson and Pitts, 1986].

La distribución de la composición química, al igual que la concentración de las partículas, es muy importante en la determinación de la dispersión y absorción en la atmósfera, aunque es difícil hacer estimaciones exactas debido a sus variaciones geográficas, estacionales y diarias.

A continuación se deduce la expresión para el cálculo de la constante de fotólisis J [Montero, 1993].

Supongamos una capa atmosférica de espesor óptico infinitesimal dz de volumen dV en cuya superficie superior, ds , incide una cantidad de luz (Figura 11.1). Existe una dependencia entre esa cantidad de luz $I(\theta, \phi, \lambda)$ con respecto a su longitud de onda λ y dirección de incidencia sobre la superficie s :

$$I(\theta, \phi, \lambda) = \frac{dE}{\cos\theta ds d\Omega dt d\lambda} \quad (11.4)$$

donde dE es la energía radiante en el intervalo $d\lambda$ a través del elemento de superficie ds en el tiempo dt originado desde un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ que está situado a un ángulo θ de la normal a la superficie (Figura II.1).

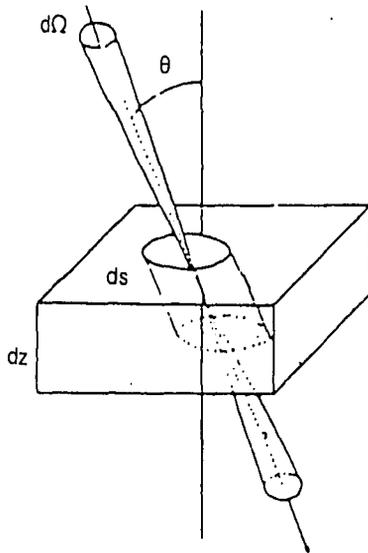


Figura II.1 Geometría de una capa atmosférica infinitesimalmente delgada utilizada para la derivación de J [Madronich, 1987].

Reordenando la ecuación II.4 se obtiene el número de fotones que alcanzan la

superficie de la capa:

$$dE = I(\theta, \phi, \lambda) \cos\theta ds d\Omega dt d\lambda. \quad (11.5)$$

Los fotones penetran a la capa e interactúan con las moléculas y pueden ser absorbidos. Por definición, se considera que un elemento de volumen V tiene N moléculas de X especie absorbidora distribuidos uniformemente, por lo que la densidad n está dada por:

$$n = N/V. \quad (11.6)$$

Puesto que dz tiende a cero, se usa la forma diferencial de la ley de Beer- Lambert para el cálculo del número de fotones absorbidos por las moléculas de la especie X :

$$N' = \sigma(\lambda) n \zeta(\theta) dE \quad (11.7)$$

donde $\sigma(\lambda)$ es la sección transversal de absorción de cada molécula y $\zeta(\theta)$ es la trayectoria del recorrido de la luz ($dz/\cos\theta$). Sustituyendo el valor de dE de la ecuación 11.5 en la 11.7, el valor de la trayectoria, y considerando la eficiencia cuántica (factor de la probabilidad de que ocurra la disociación), se tiene:

$$N' = \phi(\lambda) \sigma(\lambda) n I(\theta, \phi, \lambda) ds dz d\Omega dt d\lambda. \quad (11.8)$$

Para obtener el número de moléculas disociadas por unidad de volumen, se integra la ecuación 11.8 sobre todos los ángulos sólidos, longitudes de onda y sobre toda la superficie de la capa:

$$dN = - (dz \int_s ds) (ndt) \int_{\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) \int_{\Omega} I(\theta, \phi, \lambda) d\Omega d\lambda. \quad (II.9)$$

Aplicando a la ecuación II.9 la definición de densidad y volumen dadas en la ecuación II.6 se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = -n \int_{\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) \int_{\Omega} I(\theta, \phi, \lambda) d\Omega d\lambda. \quad (II.10)$$

Finalmente, aplicando a la ecuación II.10 la ecuación II.2 se obtiene:

$$J = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) \int_{\Omega} I(\theta, \phi, \lambda) d\Omega d\lambda.$$

El ángulo solar relativo a un punto en la superficie terrestre se caracteriza por el ángulo solar cenital, θ , siendo éste el ángulo formado entre la dirección del sol con la normal de la superficie terrestre, lo que significa que a mayor ángulo existe una trayectoria mayor de la luz dentro de la atmósfera y, como consecuencia, existe una reducción en la intensidad de la luz solar.

Para una localidad específica la velocidad de fotólisis está dado por:

$$J = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \sigma(\lambda) I(\lambda) d(\lambda).$$

Los términos del lado derecho pueden ser calculados. El valor de J se obtiene integrando el producto $\phi(\lambda)\sigma(\lambda)I(\lambda)$ en el intervalo de la longitud de onda requerido.

En el CCA-UNAM se cuenta con un programa que simula la transferencia de radiación solar a través de una atmósfera turbia inhomogénea que genera, entre otros resultados, datos de velocidades fotolíticas de especies como el ozono, dióxido de nitrógeno y formaldehído [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993]. El programa calcula las velocidades de fotólisis usando la aproximación Delta-Eddington. El modelo de transferencia de radiación solar ya ha sido validado [Castro *et al.*, 1996].

El programa simula la transferencia de radiación solar usando como datos de entrada los radios efectivos, el albedo de superficie, la carga de aerosoles, la columna de ozono, los ángulos cenitales, los rendimientos cuánticos y las secciones eficaces de las especies de interés, las concentraciones de especies químicas; y genera, entre otros resultados, las velocidades fotolíticas y la irradiancia total. Por otra parte, los ángulos cenitales se calculan en otro programa dependiendo de las coordenadas geográficas del lugar de interés, la hora, el mes y el año para los que se requiere calcular sus ángulos.

Capítulo III

Acoplamiento de los modelos matemáticos

Los programas que simulan, uno la transferencia de radiación solar y el otro la cinética del sistema químico, se acoplaron a través de una interfase creada en ambiente MatLab. La interfase consistió en escribir un programa en el lenguaje propio de MatLab y correr dentro de dicho ambiente ambos programas, usando los datos de salida de uno para alimentarlos en el otro. Este tipo de ambiente reduce el tiempo global de ejecución de los modelos hasta llegar a los resultados finales.

III.1 Modificaciones al programa cinético químico

En principio, se modificó la interfase del modelo cinético químico para hacerlo "amigable" al usuario para introducir velocidades de fotólisis del NO_2 (J_{NO_2}) y datos de temperatura horarios, presentando también la opción de introducir velocidades de fotólisis para otras especies. El programa original trabaja con un solo dato de velocidad de fotólisis del NO_2 , y para las otras especies se calculan relativos a éste. Es decir, se trabaja considerando que las velocidades de fotólisis se mantienen constantes durante todo el periodo de simulación. Esta situación permite validar nuestros modelos químicos contra datos de experimentos en cámaras de smog de ambiente controlado con condiciones de irradiancia solar y temperatura constante.

Al programa original se le anexó una interfase que permite alimentar datos de velocidades de fotólisis y temperaturas horarias. Se puede trabajar con cuatro opciones:

a) la original, con una velocidad promedio de fotólisis del NO_2 y temperatura promedio; las otras velocidades de fotólisis se calculan relativas a ésta; b) con velocidades de fotólisis del NO_2 y datos de temperatura horarios; c) con velocidades promedio de fotólisis para las diferentes especies fotolizables y temperatura promedio; y d) con velocidades de fotólisis para las diferentes especies y temperaturas horarias.

III.2 Modificaciones al programa de radiación solar

El programa de radiación solar está diseñado para calcular las irradiancias, los flujos actínicos, los coeficientes de fotodisociación, entre otros, en una atmósfera presumiblemente estándar, teniendo como componentes el aire, ozono, dióxido de nitrógeno y partículas de aerosol [Montero, 1993].

Los datos de entrada al programa son: el perfil de concentración en altura hasta 50 km para cada componente atmosférico, coeficientes de absorción y dispersión de cada componente, la eficiencia cuántica de cada componente y la irradiancia atmosférica. Estos últimos tres parámetros están dados en función de la longitud de onda. El programa utiliza la aproximación Delta-Eddington para simular la transferencia de radiación.

El programa cuenta con la capacidad de variar el número de capas atmosféricas, teniendo como máximo cincuenta. Otro de los parámetros que se pueden controlar son el diámetro de la partícula de aerosol, el albedo de superficie y, por supuesto, el ángulo cenital solar.

El programa está escrito en lenguaje Fortran77 y fue diseñado para correr a través de una hoja de cálculo científica (DEC-CALC Plus) instalada en un sistema VAX. Ésta permite enlazar las diferentes subrutinas del programa, permitiendo alimentar los datos de entrada requeridos por cada una de las subrutinas directamente en la hoja de cálculo.

El programa contiene en su estructura las siguientes subrutinas:

- 1) PROPRI, la cual llama a todas las subrutinas involucradas.
- 2) ASIUNI, calcula los coeficientes de absorción y dispersión para una distribución de radios dada, y el espesor óptico simple y el albedo de dispersión simple de la distribución de aerosoles.
- 3) RADEFF, calcula el radio efectivo para una distribución de radios dada en forma de Junge.
- 4) TAG, calcula los espesores ópticos y los albedos de dispersión utilizando como datos de entrada las concentraciones de las especies químicas como función de la altura, sección transversal de absorción y dispersión de éstas últimas y del aerosol, y coeficientes de asimetría. El programa genera los espesores ópticos, albedos de dispersión y coeficientes de asimetría pesados.
- 5) FOTONPRI, en ésta se calcula la irradiancia total en la superficie, el flujo actínico total, y las constantes de fotólisis, entre otros. Como parámetros de entrada, se leen datos de espesores ópticos, albedos de dispersión simple y coeficientes de asimetría para cada capa y longitud de onda, secciones transversales de absorción, eficiencia cuántica y flujo de radiación extraterrestre.

Cada una de estas subrutinas están ligadas y corren en la hoja de cálculo por medio de un programa que permite introducir condiciones de grado de contaminación en la atmósfera, ángulos cenitales, unidades Dobson presentes y albedo de superficie que se desea simular. Los ángulos cenitales se calculan en el programa solar. El tiempo de simulación bajo estas condiciones es de aproximadamente de 20 minutos en la hoja de cálculo en VAX.

La modificación que se le hizo a este programa fue, no correrlo en la hoja de cálculo, sino mediante un programa en Fortran77. Para este fin se modificaron algunas de las subrutinas. El tiempo de corrida bajo estas condiciones es de aproximadamente 0.5 minutos en MatLab en un sistema Digital Alpha; el formato de los resultados es el requerido por el programa cinético químico.

Ambos programas modificados se corren a través del programa creado en ambiente MatLab; a este último programa le llamaremos, de aquí en adelante, modelo acoplado. Éste permite las siguientes opciones:

1. Calcular ángulos cenitales.
2. Calcular velocidades de fotólisis.
3. Crear el archivo de instrucciones para ejecutar el programa cinético químico.
4. Dar condiciones iniciales al programa cinético químico.
5. Simulación del sistema cinético químico.
6. Cambiar formato de resultados para bajar a una computadora convencional para su análisis.

III.3 Prueba del funcionamiento del modelo acoplado

Para fines de probar el funcionamiento adecuado del modelo acoplado, se procede a hacer comparaciones entre los resultados del programa cinético químico original y los del modelo acoplado. El programa cinético químico original se modificó para introducir

velocidades de fotólisis del NO₂ y datos de temperatura horarios, presentando también la opción de introducir velocidades de fotólisis para otras especies.

Se verifica el funcionamiento correcto del modelo acoplado, manteniendo constantes las velocidades de fotólisis del NO₂ y las temperaturas horarias, comparando los resultados con los del programa cinético químico original, el cual únicamente trabaja con una constante de velocidad fotolítica y una temperatura promedio.

En esta prueba, se simuló la cinética química del modelo químico del m-xileno. Dicho modelo químico está firmemente apoyado en una serie de estudios actuales sobre contaminación atmosférica y basado en los principios cinéticos de la fotooxidación de hidrocarburos [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993b]. Las condiciones iniciales usadas en las simulaciones están dadas en la Tabla III.1.

Tabla III.1 Condiciones iniciales.

Especie	Concentración (ppm)	Otras condiciones
[NO]	3.03 E-01	J _{NO2} (s ⁻¹) 9.0 E-03
[NO ₂]	4.00 E-02	Temperatura 288 K
[HC]	2.49 E-01	
[HONO]	1.00 E-03	
[CH ₂ O]	1.00 E-02	
[CO]	2.13 E-01	
[H ₂ O] ₀	2.00 E+04	
[M]	1.00 E+06	
[O ₂]	2.10 E+05	

Las simulaciones se llevaron a cabo a una presión de una atmósfera y el tiempo

simulado fue de 36 000 segundos.

En las figuras III.1-III.5 se muestra el traslape de los resultados generados tanto con el modelo acoplado como con el programa cinético químico original para algunas especies. Las pequeñas discrepancias en los resultados de un programa y otro se deben a que se usó una tolerancia de error absoluta diferente. En el caso del modelo acoplado, la tolerancia absoluta se relajó de un valor de $1E-25$ moléc./cm³ a un valor más realista de $1E-06$ moléc./cm³, el cual todavía es un valor bastante estricto. Una tolerancia absoluta de $1E-06$ moléc./cm³ significa que se tiene un error absoluto de una molécula en un volumen de un metro cúbico. En una atmósfera real se encuentran concentraciones de millones de moléculas en ese volumen.

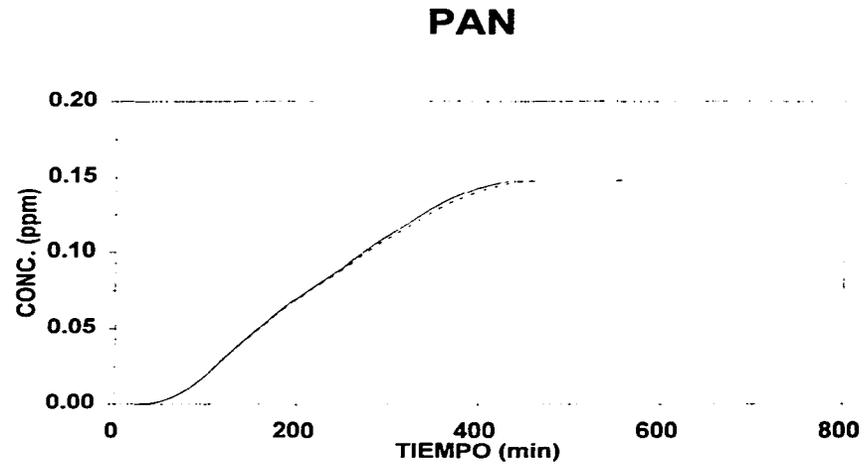


Figura III.1 Comparación de los resultados de las simulaciones con los modelos original y modificado (líneas continua y punteada respectivamente), para el PAN.

OZONO

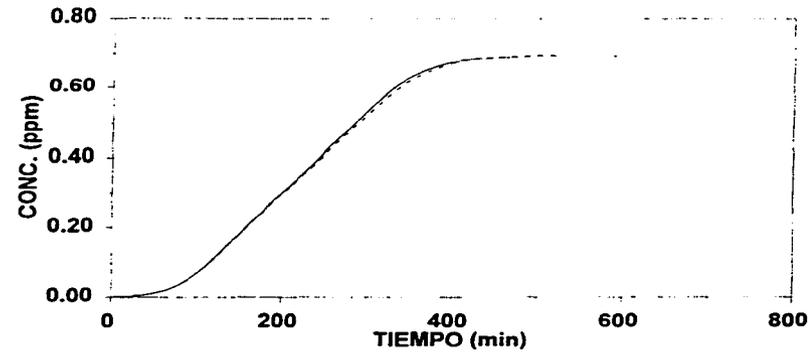


Figura III.2

Comparación de los resultados de las simulaciones con los modelos original y modificado (líneas continua y punteada respectivamente), para el ozono.

DIÓXIDO DE NITRÓGENO

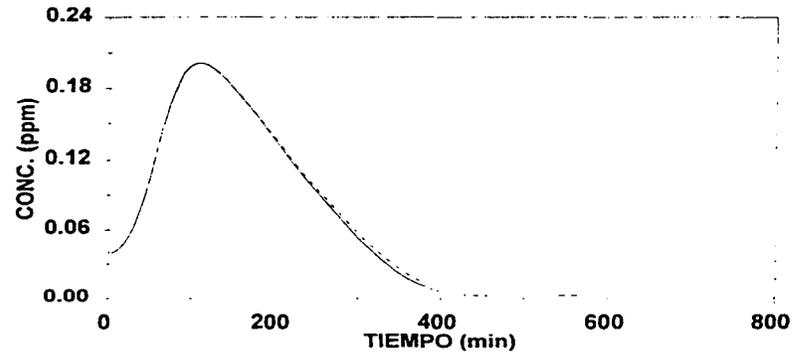


Figura III.3 Comparación de los resultados de las simulaciones con los modelos original y modificado (líneas continua y punteada respectivamente), para el dióxido de nitrógeno.

ÓXIDO DE NITRÓGENO

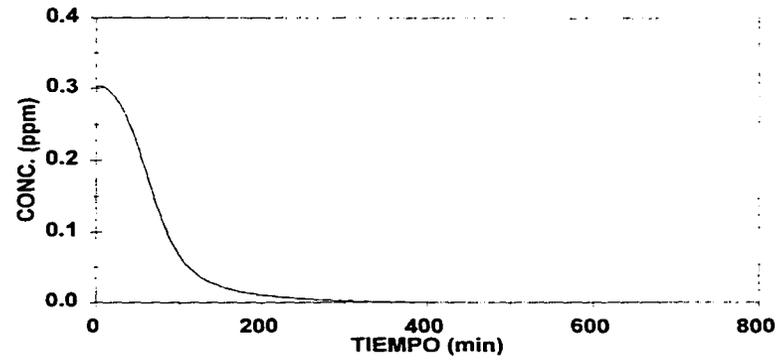


Figura III.4

Comparación de los resultados de las simulaciones con los modelos original y modificado (líneas continua y punteada respectivamente), para el óxido de nitrógeno.

m-XILENO

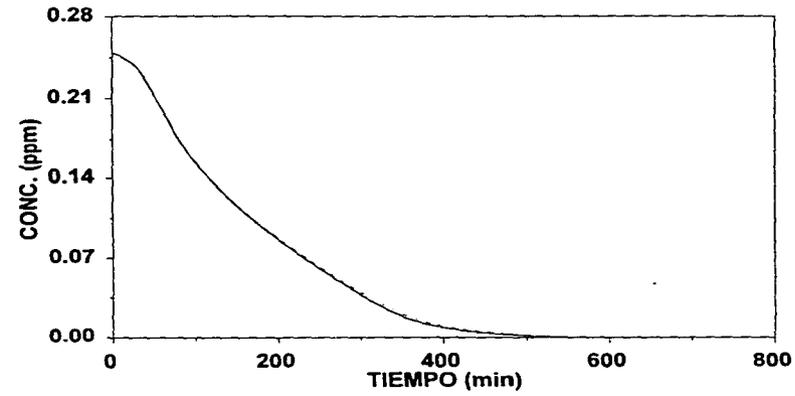


Figura III.5

Comparación de los resultados de las simulaciones con los modelos original y modificado (líneas continua y punteada respectivamente), para el m-xileno.

Capítulo IV

Aplicaciones

En general, se reconoce que los modelos químicos deben validarse con datos experimentales provenientes de cámaras ambientales simulando atmósferas con condiciones similares a aquéllas en que se aplicará el modelo. A continuación se muestran los resultados obtenidos de la validación del *m*-xileno usando el modelo acoplado.

IV.1 Validación de un modelo químico

Como un ejemplo del uso que se le puede dar al modelo acoplado, se revalidó el mecanismo del *m*-xileno.

Anteriormente el mecanismo del *m*-xileno fué validado con datos experimentales de cámaras de ambiente controlado de la Universidad de Riverside, California [Carter *et al.*, 1986; Pitts *et al.*, 1979]. El mecanismo del hidrocarburo está firmemente apoyado en una serie de estudios actuales sobre contaminación atmosférica y basado en los principios cinéticos de la fotooxidación de hidrocarburos [Ruiz-Suárez *et al.*, 1993b].

El mecanismo químico propuesto (ver apéndice A) se revalidó realizando pruebas con condiciones específicas de los experimentos llevados a cabo en cámaras de esmog expuestas a radiación solar natural en la Universidad de

Carolina del Norte (UNC) [Gery *et al.*, 1988]. Se utilizaron los datos del experimento UNC-JUN2784R. Las condiciones iniciales están dadas en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1 Condiciones iniciales.

Especie	Concentración (ppm)	Reacciones de pared	min ⁻¹
[NO]	3.03 E-01	[HONO] _{GENERACION}	2.5E-05 ppm
[NO ₂]	4.00 E-02	[CH ₂ O] _{GENERACION}	5.81E-04 exp(-5000/T)
[HC]	2.49 E-01	[O ₂] _{PERDIDA}	1.80 E-04
[HONO]	1.00 E-03		
[CH ₂ O]	1.00 E-02		
[CO]	2.13 E-01	Otras condiciones	
[H ₂ O] ₀	2.00 E+04	J _{NO2} (s ⁻¹)	ver texto
[M]	1.00 E+06	Temp. inicial	293.8 K
[O ₂]	2.10 E+05	Temp. final	311.8 K
[CH ₂ O] _{PARED}	4.00 E-02	soleado	

Las simulaciones se llevaron a cabo a una presión de una atmósfera y el tiempo simulado fue de 36 000 segundos.

IV.2 Velocidades de fotólisis

En la Tabla IV.2 se muestran los datos de velocidades de fotólisis proporcionados por la UNC. Para establecer los valores de J_{NO2} correspondientes a las horas de simulación que corresponden a las horas identificadas en las gráficas reportadas del experimento para algunas especies, se ajustaron los datos a una función polinomial de cuarto orden para obtener las velocidades fotolíticas correspondientes a los ángulos de interés; el paquete que se usó para el ajuste es el Grapher versión 1.76.

Tabla IV.2 Angulos cenitales.

Angulo cenital (grados)	J_{hor} (min^{-1})
0	0.503
10	0.499
20	0.487
30	0.464
40	0.430
50	0.379
60	0.306
70	0.202
78	0.099
86	0.019

De acuerdo al análisis de las gráficas, el experimento inicia a las 0555 ll (tiempo local). Se desea establecer velocidades de fotólisis horarias, por lo que éstos se determinan en el periodo de las 0555 a las 1555 ll (para fines prácticos simulamos de las 0600 a las 1600 ll). Para ello se calculan los ángulos cenitales correspondientes.

Los datos de velocidades de fotólisis proporcionados por la UNC son los que se registran en el exterior de la cámara de esmog (J_{ex}), por lo que es necesario determinar las velocidades de fotólisis dentro de la cámara (J_{in}). Entonces, se usa la función de corrección que proporciona la UNC [Gery *et al.*, 1988], dada por:

$$J_{in} = J_{ex} * f_d * f_T * f_c * f_a,$$

donde f_d es el factor de corrección diaria para intensidad de luz por distancia solar entre la tierra y el sol; f_T es el factor de corrección diaria por turbidez atmosférica en Carolina del Norte; f_c es el factor de corrección para el efecto de la estructura

de la cámara sobre el campo de radiación y f_a es la fracción de luz transmitida a través del material de teflón de la cámara.

El factor f_d resulta en principio por la variación en la intensidad solar debido a cambios en la distancia al sol.

La corrección por turbidez atmosférica local se basa en el trabajo de Peterson [et al., 1981]. Los valores de turbidez diaria son determinados a través de interpolación lineal entre promedios mensuales de los valores reportados en el trabajo de Gery [et al., 1988].

El factor f_c se calcula para tomar en cuenta los efectos estructurales de la cámara, que incluye la reflexión por el material de teflón, reflexión interna por el piso de aluminio y atenuación por el armazón de la cámara. Este factor de corrección parece ser mínimo en las horas inmediatas a la salida del sol, cuando hay una representación altamente crítica de la fotoquímica. Como se puede observar más adelante, el factor de corrección depende del ángulo cenital. Para ángulos mayores a 72 grados, $f_c=1.00$; para ángulos entre 44-72 grados, $f_c=0.85+ 0.40 \cdot \cos \theta$; y para ángulos menores a 44 grados, $f_c=1.20$. Lo que significa que debido a los efectos estructurales de la cámara existe un atrapamiento de la radiación solar durante las horas cercanas a medio día.

Finalmente, f_a describe la atenuación de la luz para algunas especies como consecuencia del paso de ésta a través del material de teflón.

En la Fig.IV.1 se muestran los perfiles de velocidades de fotólisis tanto en el interior de la cámara como en su exterior. Observando ambos perfiles, se puede decir que las velocidades fotolíticas son mayores dentro de la cámara, excepto durante las primeras horas del día. El fenómeno se debe a que dentro de la cámara existe un atrapamiento de radiación solar debido a la reflexión interna; sin embargo,

durante las primeras horas del día no existe una transmisión alta de radiación solar debido a la atenuación causada por su ángulo de incidencia en el armazón de la cámara.

IV.3 Temperatura

Desafortunadamente, la UNC no reporta datos de temperatura durante el experimento; sólo se indica la temperatura al inicio y final de éste, por lo que se registraron problemas en la validación, ya que reacciones que dependen fuertemente de la temperatura, como la de generación en pared de formaldehído, no fueron fáciles de controlar.

Se trazaron 3 perfiles de temperatura: el primer perfil se traza suponiendo un comportamiento lineal de la temperatura; el segundo perfil se traza suponiendo un comportamiento normal de la temperatura causado por el efecto del calentamiento de la atmósfera terrestre; y en el tercer perfil se supone que al inicio del día se sigue un comportamiento similar al de los perfiles de velocidades fotolíticas reportadas en el experimento, lo que significa que se tiene un incremento de temperatura nulo debido a que la temperatura en el exterior de la cámara es superior a la del interior, debido al efecto de la geometría y pared de la cámara. Por otro lado, el fuerte incremento de la temperatura al medio día indica que se está provocando un efecto tipo invernadero dentro de la cámara debido a los mismos factores. En la Fig. IV.2 se muestran los perfiles de temperatura.

En las Figs. IV.3-IV.6 se muestran los perfiles de concentración del NO, NO₂, O₃, m-xileno, PAN y CH₂O usando el primer perfil; en las Figs. IV.7-IV.10 usando el segundo; y en las Figs. IV.11-IV.14 usando el tercero.

Obsérvese cómo puede influir la temperatura en la reacción de pared del

formaldehído.

Nótese también cómo el comportamiento de las concentraciones del PAN son extremadamente sensibles a la temperatura.

Para fines de comparación en la Fig. IV.15 se muestran los resultados obtenidos por Gery *et al.* [1988] usando las mismas condiciones. Al igual que en nuestros resultados de perfiles de concentración del formaldehído, se registra un mal ajuste a los datos experimentales.

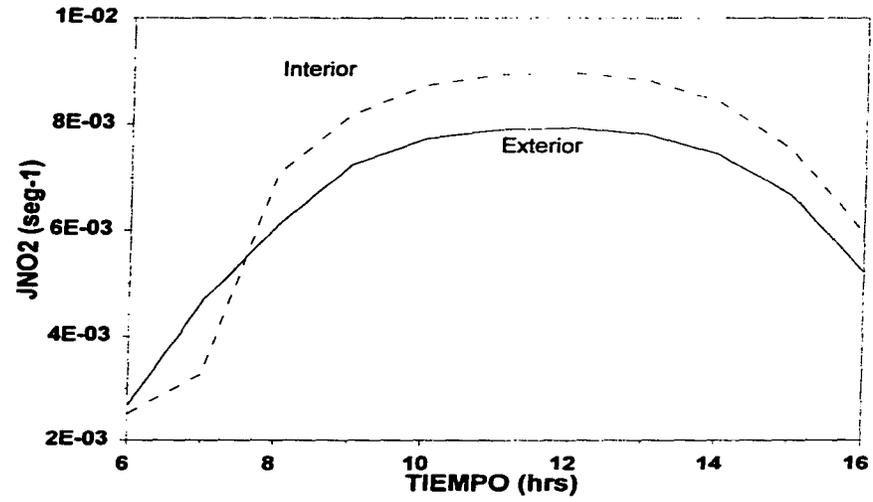


Figura IV.1 Comportamiento de las velocidades de fotólisis del dióxido de nitrógeno en el interior y exterior de la cámara ambiental.

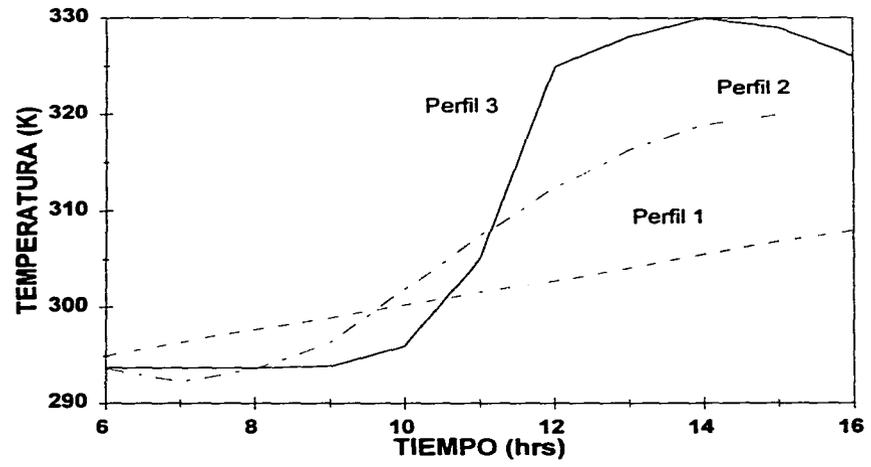


Figura IV.2 Perfiles de temperatura simulados del comportamiento en la cámara de esmog.

NO, NO2 y O3

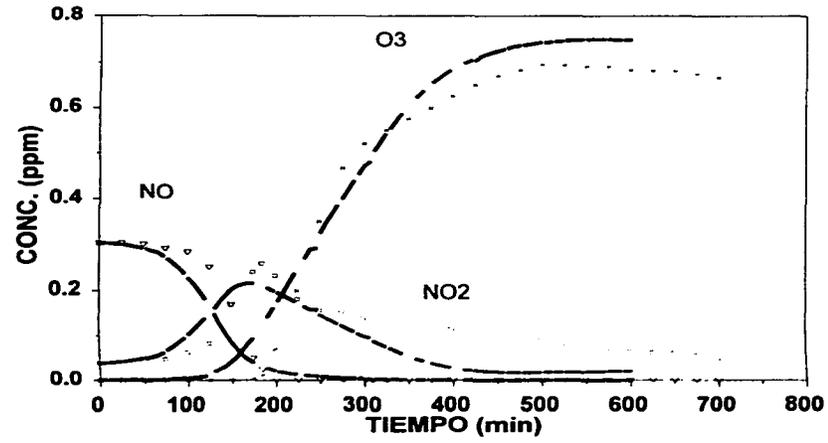


Figura IV.3

Resultados de la simulación utilizando el perfil 1 de temperatura para el óxido de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno y el ozono. Los símbolos son los datos experimentales de la UNC.

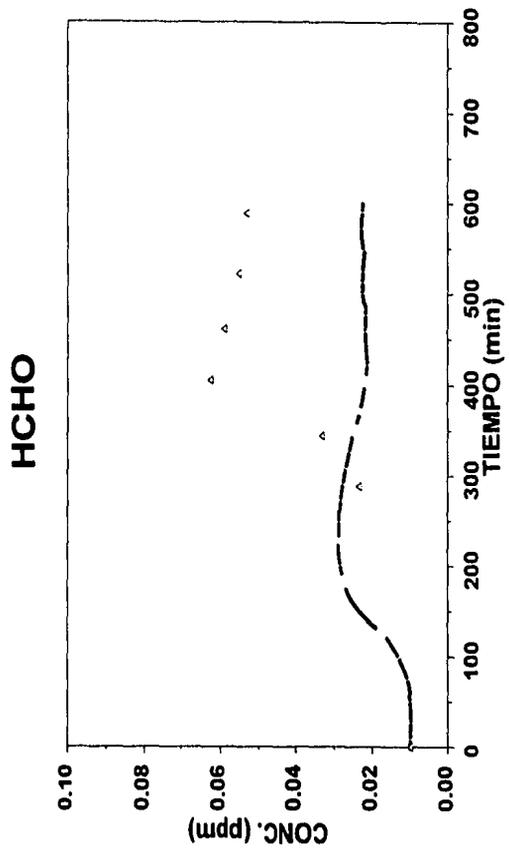


Figura IV.4 Resultados de la simulación utilizando el perfil 1 de temperatura para el formaldehído. Los símbolos son los datos experimentales de la UNC.

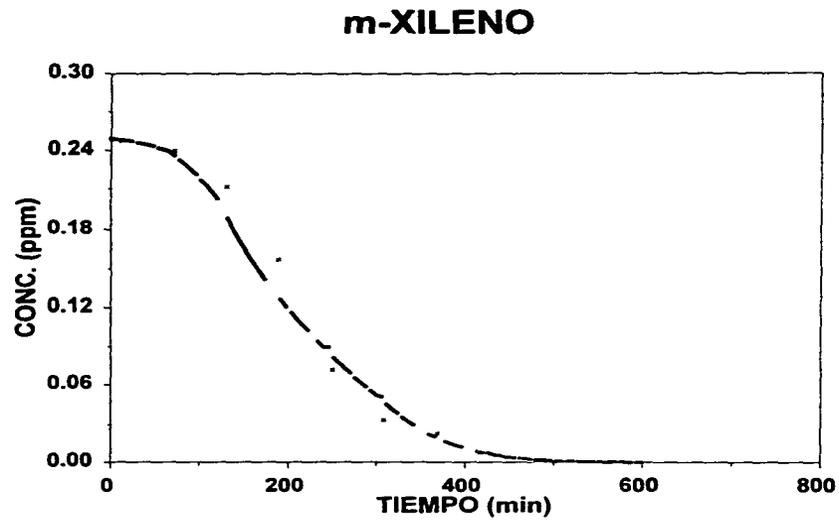


Figura IV.5

Resultados de la simulación utilizando el perfil 1 de temperatura para el m-xileno. Los símbolos son los datos experimentales de la UNC.

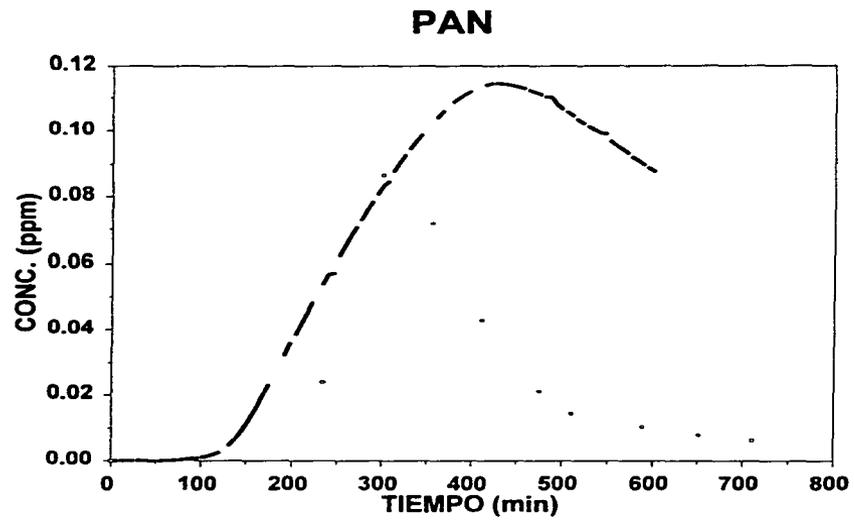


Figura IV.6 Resultados de la simulación utilizando el perfil 1 de temperatura para el nitrato de peroxi acetilo. Los símbolos son los datos experimentales de la UNC.

NO, NO2 y O3

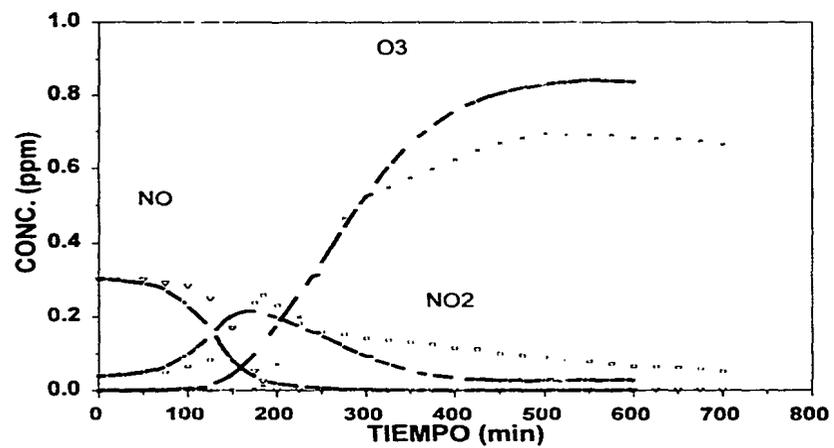


Figura IV.7 Como la Fig. IV.3, pero para el perfil 2 de temperatura.

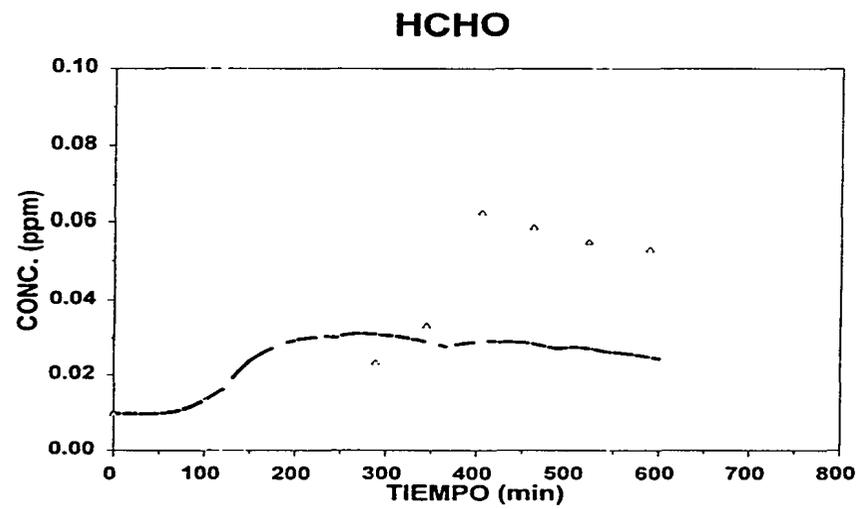


Figura IV.8 Como la Fig. IV.4, pero para el perfil 2 de temperatura.

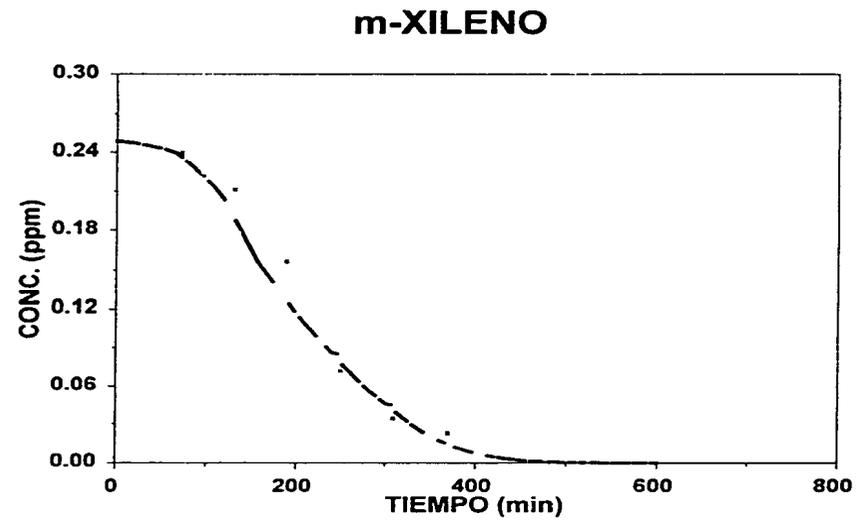
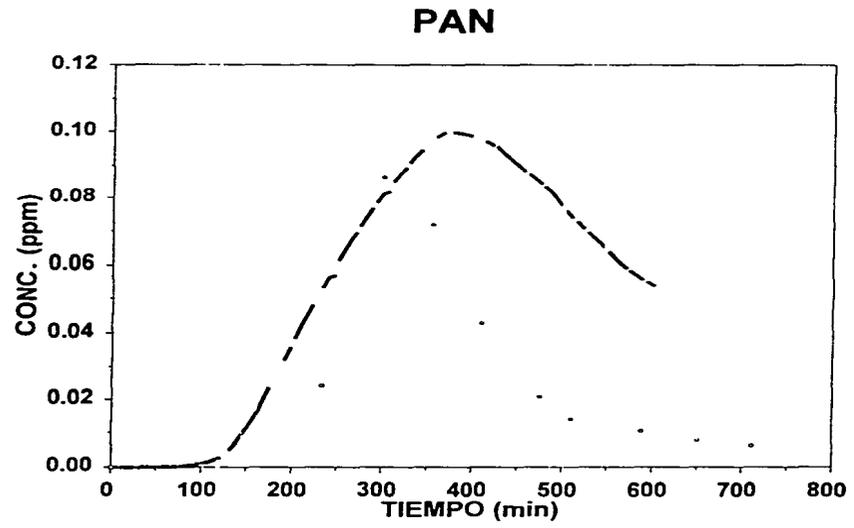


Figura IV.9 Como la Fig. IV.5, pero para el perfil 2 de temperatura.



54

Figura IV.10 Como la Fig. IV.6, pero para el perfil 2 de temperatura.

NO, NO₂ y O₃

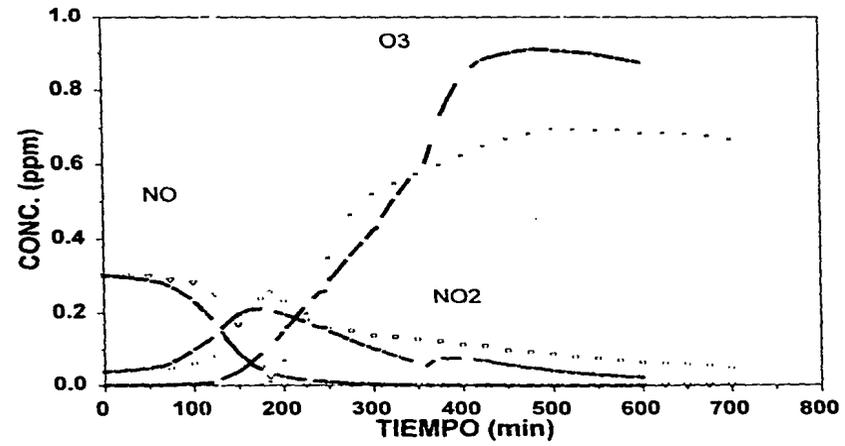


Figura IV.11 Como la Fig. IV.3, pero para el perfil 3 de temperatura.

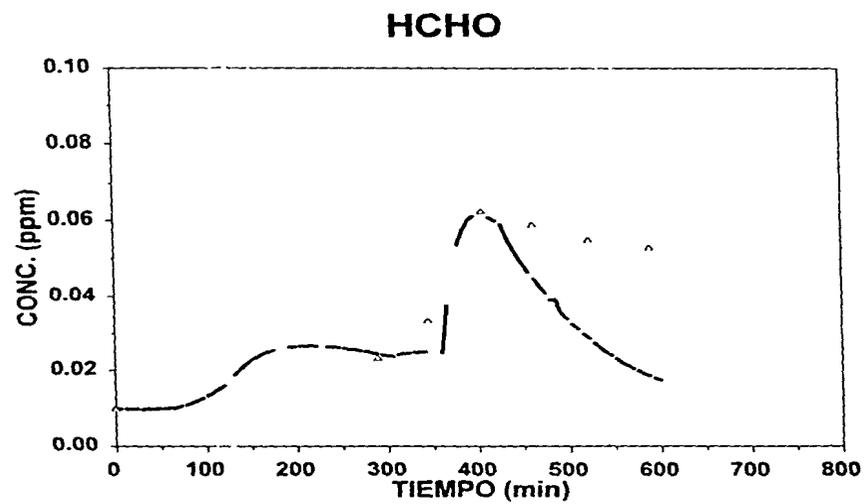


Figura IV.12 Como la Fig. IV.4, pero para el perfil 3 de temperatura.

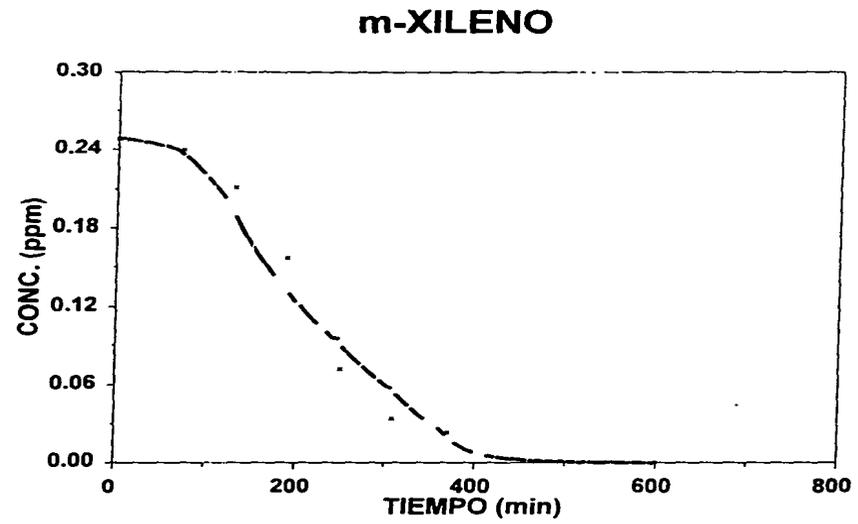


Figura IV.13 Como la Fig. IV.5, pero para el perfil 3 de temperatura.

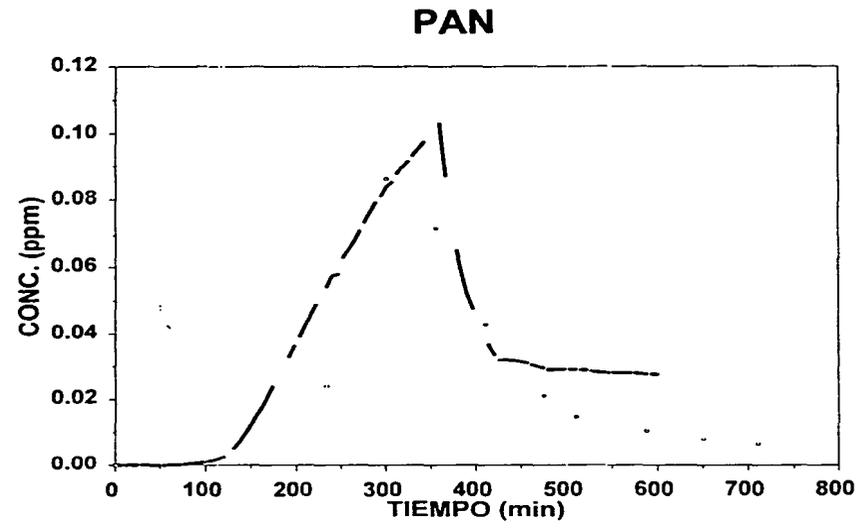


Figura IV.14 Como la Fig. IV.6, pero para el perfil 3 de temperatura.

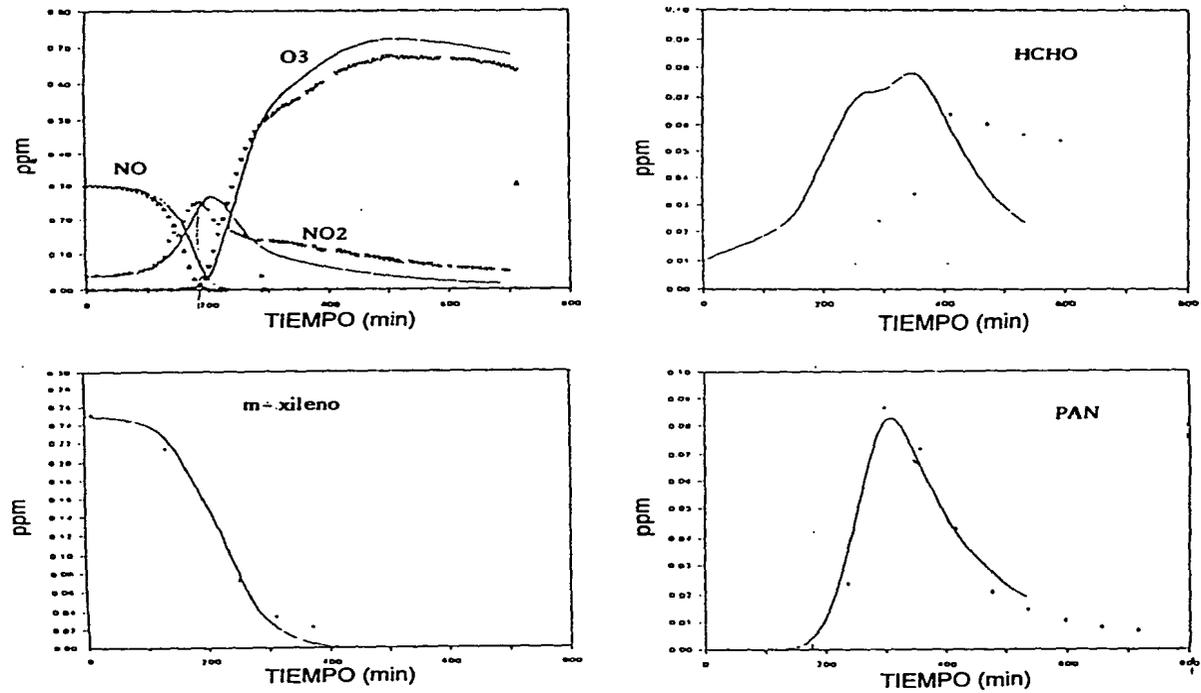


Figura IV.15 Resultados obtenidos por Gery [1986].
Los símbolos son los datos experimentales de la UNC.

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

Con base en los resultados obtenidos, se concluye que el acoplamiento entre el modelo de transferencia de radiación solar y el modelo cinético químico, funciona satisfactoriamente y, el modelo acoplado podrá ser usado para validar modelos químicos con datos experimentales de cámaras de esmog expuestas a radiación solar natural y de ambiente controlado.

Por otro lado, la modificación de la interfase del modelo de transferencia de radiación solar permite una reducción substancial del tiempo de simulación en el modelo acoplado.

Respecto a la revalidación del mecanismo del *m*-xileno, se concluye que es satisfactoria a pesar de no tener el perfil de temperatura correcto. Esto se debe a que la reacción de pared para el formaldehído es extremadamente sensible a cambios en la temperatura.

Entre los puntos a seguir en el desarrollo de este trabajo se sugieren los siguientes:

Se propone contactar con la Universidad de Carolina del Norte para solicitar, si es posible, los perfiles de temperatura de sus experimentos para hacer mejores validaciones de los mecanismos de reacción.

Se plantea la necesidad de refinar los intervalos de temperatura para suavizar el efecto del cambio de ésta.

El isopreno se considera como representativo de las emisiones biogénicas en el valle de México, por lo que es importante integrarlo al mecanismo de reacción de la química que prevalece en ésta. Se propone usar el modelo acoplado para validarlo, ya

que únicamente se dispone de resultados experimentales de cámaras de esmog expuestas a radiación solar natural. El mecanismo validado se podrá integrar a un mecanismo de reacción representativo de la química que caracteriza a la contaminación del valle de México [Ruiz-Suárez *et al.*, 1995].

Finalmente, se sugiere calcular dentro del modelo acoplado, las constantes de reacción para cada una de aquellas reacciones fotoquímicas involucradas en el mecanismo integrado para las que se puedan obtener los parámetros de rendimiento cuántico y secciones eficaces de absorción, con el objeto de tener una mejor representación de los procesos fotoquímicos y, en consecuencia, una mejor validación de los mecanismos de reacción.

REFERENCIAS:

- Altshuller, A. P. (1991). Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere. *J. Atmos. Chem.*, **12**, 19-61.
- Andraca, G. L. y Herrera, A. (1994). Análisis de Hidrocarburos en Vapores de Gasolinas Mexicanas por Cromatografía de Gases. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- Atkinson, R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. A Review. *Atmos. Environ.*, **24A**, 1-41.
- Atkinson, R. and Carter, W. P. L. (1984). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, **84**, 437-470.
- Atkinson, R., and Lloyd, A. C. (1984). Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 315-444.
- Atkinson, R., Lloyd, A. C., and Wings, L. (1982). An updated chemical mechanism for hydrocarbon/ NO_2/SO_2 photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmos. Environ.*, **16**, 1341-1355.
- Atkinson, R., Plum, C. N., Carter, W. P. L., Winer, A. M. and Pitts, J. N. (1984). Rate constants for the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of organics in air at 298 K. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1210-1225.
- Atkinson, R., Tuazon, E. C. and Carter, W. P. L. (1985). Extent of H-atom abstraction from the reaction of OH radical with 1-butene under atmospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.*,

17, 725-734.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F. Jr., Kerr, J. A., and Troe, J. (1989). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 881.

Balko, J. A. and Peters, L. K. (1983). A modelling study of SOx-NOx-hydrocarbon plumes and their transport to the background troposphere. *Atmos. Environ.*, **17**, 1965-1978.

Carter, W.P.L. and Atkinson, R. (1985). Atmospheric chemistry of alkanes. *J. Atmos. Chem.*, **3**, 377-405.

Carter, W.P.L., Lurmann, F.W., Atkinson, R. and Lloyd, A. C. (1986). Development and Testing of a Surrogate Species Chemical Reaction Mechanism. EPA-600/3-86/031, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Castro, T., Ruiz-Suárez, L. G., Molina, M., Ruiz-Suárez, J. C. and Montero, M. (1996). Sensitivity analysis of UV radiation transfer model and experimental photolysis rates of NO₂ in the atmosphere of Mexico City. *Atmos. Environ.*, in press.

Cvetanovic, R. J. (1963). Addition of atoms to olefins in the gas phase. *Adv. Photochem.*, **1**, 115-129.

Derwent, R. G. (1986). Atmospheric ozone and its precursors. ETSU Report R-38. H. M. Stationary Office, London.

Dodge, M. (1989). A comparison of three photochemical oxidant mechanisms. *J. Geophys. Res.*, **94D**, 5121 - 5136

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Jr. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John and Wiley & Sons. New York.

Gery, M. W., Whitten, G. Z. and Killus, J. P. (1988). Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling. EPA-68-82-4136, USA Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Greiner, N.R. (1970). Hydroxyl radical kinetics by kinetic spectroscopy. VI. Reactions with alkanes in the range 300-500 K. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1070-1076.

Guderian, R. (1985). *Air pollution by photochemical oxidants*. Berlin, Springer.

Harkov, R., Kebbekus, B., Bozzelli, J.W., Lioy, P.J. and Daisey, J. (1984). Comparison of selected volatile organic compounds during the summer and winter at urban sites in New Jersey. *Sci. Total Environ.*, **38**, 259-274.

Hindmarsh, A. C. (1980). LSODE: Livermore Solver for Ordinary Differential Equations. Provided with CHEMKIN: A general-purpose problem-independent, transportable Fortran chemical kinetics code package. DE-ACO4-76DPOO789. Sandia National Lab., Albuquerque, NM.

Hought, A. M. and Derwent, R. G. (1987). Computer modeling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, **21**, 2015 - 2033.

Hull, T.E., Enright, W. H., Fellen, B. M. and Sedgwick, A. E. (1972). Comparing numerical methods for ordinary differential equations. *SIAM J. Numer. Anal.*, **9**, 603-637.

Japar, S. M. and Niki, H. (1975). Gas phase reactions of the nitrate radical with olefins.

J. Phys. Chem., **79**, 1629-1641.

Jin, S. and Demerjian, K. (1993). A photochemical box model for urban air quality study. *Atmos. Environ.* **27B**, 371-387.

Kwok, E. S. C. and Atkinson, R. (1995). Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update. *Atmos. Environ.* **29**, 1685-1605.

Leone, J. A. and Seinfeld, J. H. (1985). Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, **19**, 437 - 464.

Liu, M. K., Morris, R. E. and Killus, J. P. (1984). Development of a regional oxidant model and application to the North Eastern United States. *Atmos. Environ.*, **18**, 1145-1161.

Logan, J. A. (1985). Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, **90**, 10463-10482.

Madronich, S., Hastie, D. R., Ridley, B. A. and Schiff, H. I. (1983). Measurement of the photodissociation coefficient of NO₂ in the atmosphere: Method and surface measurements. *J. Atmos. Chem.*, **1**, 3-25.

Madronich, S. (1987). Photodissociation in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **92**, 9740-9752.

Manahan, S. E. (1991). *Environmental Chemistry*. Fourth edition, Lewis Publishers.

McRae, G. L., Leone, J. A., and Seinfeld, J. H. (1983). Evaluation of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. USA Environmental Protection Agency. EPA-

600/38-30-86 Research Triangle Park NC.

Mehmet, T. O., Kumar, N. and Russell A. G. (1992). A comparison of fast chemical kinetic solvers for air quality modeling. *Atmos. Envir.*, **26A**, 1783-1789.

Montero, M. (1993). Determinación Teórica de Coeficientes de Correlación entre Irradiancia en Superficie y, Razones Fitolíticas del NO₂. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Peterson, J. T., Flowers, E. C., Berri G. J., Reynolds, C. L. and Rudsillev J. H. (1981). Atmospheric turbidity over Centrol North Carolina. *J. Appl. Meteorol.*, **20**, 229-241.

Pitts, J. N., Darnall, K., Carter, W. P. L., Winer, A. M. and Atkinson, R. (1979). Mechanisms of photochemical reactions in urban air. EPA-600/3-79-110, USA Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

Poppe, D., Wallasch, M. and Zimmermann, J. (1993). The dependence of the concentration of OH on its precursors under moderately polluted conditions: A model study. *J. Atmos. Chem.*, **16**, 61-78.

Quadri, G. y Sánchez L. R. (1992). La Ciudad de México y la Contaminación Atmosférica. Ed. LIMUSA, México D.F.

Ruiz-Suárez, J. C., Ruiz-Suárez, L. G., Gay, C., Castro, T., Montero, M., Eidels-Dubovoi, S. and Muhlia, A. (1993). Photolytic rates for NO₂, O₃ and HCHO in the atmosphere of Mexico City. *Atmos. Environ.*, **27A**, 427-430.

Ruiz-Suárez, L. G. (1989). Photo-oxidation of hydrocarbons in Mexico City. Effects of altitude. Part 1. *Atmósfera*, **2**, 47-63.

Ruiz-Suárez, L. G., Castro, T., Mar Morales, B. E., Ruiz Santoyo, M. E. y Cruz, X. (1992). Informe Final del proyecto: La Fotooxidación de Hidrocarburos. Convenio UNAM-IMP.

Ruiz-Suárez, L. G., Castro, T., Mar, B., Ruiz-Santoyo, M. E. and Cruz, X. (1993a). Do we need an *ad hoc* chemical mechanism for Mexico city's photochemical smog?. *Atmos. Environ.*, **27A**, 405-425.

Ruiz-Suárez, L. G., Mar Morales, B. E y Montero Martínez, J. M. (1993b). Informes 1y 2. Parte 1. Proyecto: La Fotooxidación de Hidrocarburos en la Ciudad de México. Efecto de Condiciones Climáticas en el Potencial de Formación de Ozono y Aerosoles. Proyecto CO-088. D.D.F.-UNAM.

Ruiz-Suárez, L.G., Mar Morales, B.E. y Segura Bahena, E.H. (1993-1994). Informes 1y 2. Parte 2. Proyecto: La Fotooxidación de Hidrocarburos en la Ciudad de México. Efecto de Condiciones Climáticas en el Potencial de Formación de Ozono y Aerosoles. Proyecto CO-088. D.D.F.-UNAM.

Ruiz-Suárez, L.G., Mar Morales, B.E. y Segura Bahena, E. H. (1995). Informe final del proyecto: La Fotooxidación de Hidrocarburos en la Ciudad de México. Efecto de Condiciones Climáticas en el Potencial de Formación de Ozono y Aerosoles. Proyecto CO-088. D.D.F.-UNAM.

Singh, H. B., Salas, L. J., Cantrell, B. K. and Redmond, R. M. (1985). Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Atmos. Environ.*, **19**, 1911-1919.

Smith, D. F., Kleindienst, Hudgens E. E. and McIver. (1991). The photooxidation of methyl tertiary butyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 907-924.

Tuazon, E. C., Carter, P. L., Aschmann, S. M. and Atkinson, R. (1991). Products of the

gas-phase reaction of methyl *tert*-butyl ether with the OH radical in the presence of NO_x.
Int. J. Chem. Kinet., **23**, 1003-1015.

Wallington, T. J., Dagaut, P., Liu, R. and Kurylo, M. J. (1988). Gas-phase reactions of hydroxyl radicals with the fuel additives methyl *tert*-butyl alcohol over the temperature range 240-440 K. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 842-844.

Warneck, P. (1988). Chemistry of the Natural Atmosphere. *Int. Geophys. Series*, **41**, Academic Press. San Diego, CA.

Williams, J. Ch. (1976). Modern Numerical Methods for Ordinary and Differential Equations. Ed. by Hall G. and Watt J. M., Oxford University Press.

APÉNDICE A

MECANISMO DE REACCIÓN DEL m-XILENO

REACCIONES FOTOLÍTICAS						CONSTANTE		
						DIRECTA	INVERSA	
1	NO2	=	NO	+ O		8.776E-03	2.250E-12	
2	CH2O	=	HCO	+ HO2	+ C3HCO	3.071E-05	0.000E+00	
3	CH2O	=	H2	+ CO		2.984E-05	0.000E+00	
4	METNI	=	CH3O	+ NO		1.931E-03	0.000E+00	
5	HNO2	=	OH	+ NO		1.492E-03	5.501E-12	
6	O3	=	O	+ O2		2.159E-05	0.000E+00	
7	O3	=	O(1D)	+ O2	+ C7O	2.453E-05	0.000E+00	
8	NO3	=	NO2	+ O		1.370E-01	0.000E+00	
9	NO3	=	NO	+ O2		1.667E-02	0.000E+00	
10	C2H4O	=	CH3O2	+ HCO	+ C2HCO	7.372E-06	0.000E+00	
11	H2O2	=	OH	+ OH	+ CPER1	2.601E-05	0.000E+00	
REACCIONES INORGÁNICAS								
12	NO	+ NO3	= NO2	+ NO2	+ C6NO	2.000E-11	0.000E+00	
13	NO	+ O3	= NO2	+ O2	+ C7NO	1.810E-14	0.000E+00	
14	NO2	+ NO3	= N2O5			1.765E-12	6.416E-02	
15	O	+ NO2	= NO3	+ C3O		1.548E-12	0.000E+00	
16	OH	+ NO2	= HNO3			1.156E-11	0.000E+00	
17	HO2	+ NO2	= HNO4			1.266E-12	4.585E-02	
18	HO2	+ HO2	= H2O2	+ O2	+ C1HX2	2.345E-12	0.000E+00	
19	OH	+ HO2	= H2O	+ O2		1.100E-10	0.000E+00	
20	OH	+ HNO3	= H2O	+ NO3		1.280E-13	0.000E+00	
21	O	+ NO2	= O2	+ NO	+ C5O	9.301E-12	0.000E+00	
22	OH	+ H2O2	= H2O	+ HO2	+ C2HX2	1.695E-12	0.000E+00	
23	OH	+ O3	= HO2	+ O2	+ C4HX2	6.630E-14	0.000E+00	
24	HO2	+ O3	= OH	+ O2	+ C5HX2	1.870E-15	0.000E+00	
25	O	+ O2	= O3	+ C4O		1.403E-14	0.000E+00	
26	OH	+ CO	= CO2	+ HO2	+ C1H	2.012E-13	0.000E+00	
27	HO2	+ NO	= OH	+ NO2	+ C1NO	8.270E-12	0.000E+00	
28	O(1D)	+ H2O	= OH	+ OH	+ CO1D	4.000E-11	0.000E+00	
29	NO2	+ O3	= NO3	+ O2	+ C1NO2	3.226E-17	0.000E+00	
30	O(1D)	+ M	= O	+ M		2.906E-11	0.000E+00	
31	HO2	+ HO2	+ M	= H2O2	+ M	+ X26	7.422E-32	0.000E+00
REACCIONES ORGÁNICAS								
32	CH2O	+ OH	= H2O	+ HCO	+ C1HCO	1.099E-11	0.000E+00	
33	HCO	+ O2	= HO2	+ CO	+ C3HX2	5.599E-13	0.000E+00	
34	HO2	+ CH2O	= CH3O3			7.501E-14	2.400E+12	
35	CH3O3	+ NO	= H3CO2	+ NO2	+ C2NO	7.001E-12	0.000E+00	
36	H3CO2	+ O2	= HO2	+ CH2O2		3.500E-14	0.000E+00	
37	H3CO2	+ NO	= PROD1			4.000E-11	0.000E+00	
38	CH3O	+ NO2	= METNA			1.382E-11	0.000E+00	
39	CH3O	+ O2	= CH2O	+ HO2	+ C3FOR	1.356E-15	0.000E+00	
40	C2H4O	+ OH	= C2H3O	+ H2O	+ C1ACY	1.650E-11	0.000E+00	
41	C2H3O	+ O2	= ACEYL	+ C3ACY		1.000E-12	0.000E+00	

42	ACEYL	+	NO2	=	PAN			
43	ACEYL	+	NO	=	MECO2	+	NO2	+ C9NO
44				=	CH3O2	+	CO2	+ X25
45	CH3O2	+	NO	=	CH3O	+	NO2	+ C3NO
46	CH3O2	+	NO2	=	PMETA			
47	CH2O	+	O	=	HCO	+	OH	+ C8O
48	C2H4O	+	O	=	OH	+	C2H3O	+ C9O
49	CH2I	+	OH	=	HCO	+	H2O	+ C5HCO
50	CH2I	+	O	=	HCO	+	OH	+ C6HCO
51				=	HCO	+	HO2	+ C4HCO
52				=	H2	+	CO	
53	ACEYL	+	ACEYL	=	MECO2	+	MECO2	+ X23
54	ACEYL	+	HO2	=	PACET	+	O2	
55	ACEYL	+	CH3O2	=	MECO2	+	CH3O	+ X24

REACCIONES PROPIAS DEL m-XILENO

56	MXILE	+	OH	=	RHMCH			
57	RHMCH	+	O2	+	M	=	RHMCP	
58				=	DMPHE	+	HO2	
59				=	RHMCP	=	RDDHC	
60				=	RDDHC	=	RDOCO	
61	RDOCO	+	O2	=	DBQUI	+	HO2	
62	RHMCP	+	NO	=	HDCHN			
63	RHMCP	+	NO	=	RHDCO	+	NO2	+ C26NO
64	RHMCP	+	O2	=	RDHCP			
65	RDHCP	+	NO	=	DDHCN			
66	RDHCP	+	NO	=	DDHCO	+	NO2	+ C27NO
67				=	DB2AL	+	RHOPR	
68	RHOPR	+	O2	=	MGLY	+	HO2	
69	DB2AL	+	OH	=	RHMPB			
70	RHMPB	+	NO	=	RHMNB			
71	RHMPB	+	NO	=	RHMOB	+	NO2	+ C28NO
72				=	GLIOX	+	ROHPR	
73	ROHPR	+	O2	=	MGLY	+	HO2	
74	DB2AL	+	OH	=	RMOBP	+	H2O	
75	RMOBP	+	NO	=	RMOBO	+	NO2	+ C29NO
76	RMOBO	+	O2	=	MANHM	+	HO2	
77	MANHN	+	OH	=	HPMAM			
78	HPMAM	+	NO	=	HOMAM	+	NO2	+ C30NO
79	HOMAM	+	O2	=	MDOAM	+	HO2	
80				=	CO	+	CO2	+ MGLY
81				=	CO	+	CO	+ H2
82				=	CH2O	+	H2	+ CO
83	GLIOX	+	OH	=	H2O	+	HC2O2	
84	GLIOX	+	OH	=	CO	+	HO2	+ H2O
85	HC2O2	+	HO2	=	CO	+	CO	
86	MGLY	+	OH	=	ACEYL	+	CO	+ H2O
87				=	ACEYL	+	HO2	+ CO
88				=	C2H3O	+	HCO	

CLAVES Y NOMBRES QUÍMICOS DEL MECANISMO DE REACCIÓN DEL m-XILENO

CLAVE (Clave Chem. Abs.)	FORMULA QUÍMICA	NOMBRE QUÍMICO
FOTOLÍTICAS, INORGÁNICAS Y ORGÁNICAS		
NO (1012-43-9)	NO	MONÓXIDO DE NITRÓGENO
NO2 (1012-44-0)	NO2	DIÓXIDO DE NITRÓGENO
O2 (7782-44-7)	O2	OXÍGENO
METNI (75-52-5)	CH3ONO	NITROMETANO
CH3O (2143-68-2)	CH3O·	RADICAL METOXILO
METNA CH2O (50-00-0)	CH3ONO2 HCHO	NITRATO DE METILO FORMALDEHÍDO (Metanal)
HO2 (3170-83-0)	HO2	RADICAL HIDROPEROXILO
C3FOR HCO (2597-44-5)	H·CO	CONTADOR RADICAL FORMILO
C3HCO H2 (12385-13-6)	H2	CONTADOR HIDRÓGENO
CO (630-08-0)	CO	MONÓXIDO DE CARBONO
OH (3352-57-5)	OH	RADICAL HIDROXILO
H2O (7732-18-5)	H2O	AGUA
C1HCO		CONTADOR
C3HX2		CONTADOR
CH3O3	HOCH2OO	RADICAL HIDROXIMETILPEROXILO
H3CO2	HOCH2O	RADICAL HIDROXIMETOXILO
C2NO		CONTADOR
CH2O2 (64-18-6)	HCOOH	Ac. FÓRMICO (Ac. Metanoico)
PROD1		PRODUCTOS

CLAVES Y NOMBRES QUÍMICOS DEL MECANISMO DE REACCIÓN DEL *m*-XILENO

CLAVE (Clave Chem. Abs.)	FORMULA QUÍMICA	NOMBRE QUÍMICO
FOTOLÍTICAS, INORGÁNICAS Y ORGÁNICAS		
NO (1012-43-9)	NO	MONÓXIDO DE NITRÓGENO
NO2 (1012-44-0)	NO2	DIÓXIDO DE NITRÓGENO
O2 (7782-44-7)	O2	OXÍGENO
METNI (75-52-5)	CH3ONO	NITROMETANO
CH3O (2143-68-2)	CH3O·	RADICAL METOXILO
METNA	CH3ONO2	NITRATO DE METILO
CH2O (50-00-0)	HCHO	FORMALDEHÍDO (Metanal)
HO2 (3170-83-0)	HO2	RADICAL HIDROPEROXILO
C3FOR		CONTADOR
HCO (2597-44-6)	H·CO	RADICAL FORMILO
C3HCO		CONTADOR
H2 (12385-13-6)	H2	HIDRÓGENO
CO (630-08-0)	CO	MONÓXIDO DE CARBONO
OH (3352-57-6)	·OH	RADICAL HIDROXILO
H2O (7732-18-5)	H2O	AGUA
C1HCO		CONTADOR
C3HX2		CONTADOR
CH3O3	HOCH2OO·	RADICAL HIDROXIMETILPEROXILO
H3CO2	HOCH2O·	RADICAL HIDROXIMETOXILO
C2NO		CONTADOR
CH2O2 (64-18-6)	HCOOH	Ac. FÓRMICO (Ac. Metanoico)
PROD1		PRODUCTOS

C2H4O (75-07-0)	CH3CHO	ACETALDEHÍDO (Etenal)
CH3O2	CH3OO	RADICAL METILPEROXILO
C2HCO		CONTADOR
O	O	RADICAL OXILO
HNO2 (7782-77-6)	HNO2	Ac. NITROSO
O3 (10028-15-6)	O3	OZONO
O(1D)	O(1D)	OXÍGENO SINGULETE
C7O		CONTADOR DE OXÍGENO
NO3 (12033-49-7)	NO3	TRIÓXIDO DE NITRÓGENO
H2O2 (7722-84-1)	H2O2	PERÓXIDO DE HIDRÓGENO
CPER1		CONTADOR
C6NO		CONTADOR DE NO2
C7NO		CONTADOR
N2O5 10102-03-1	N2O5	PENTAÓXIDO DE DINITRÓGENO
C3O		CONTADOR DE OXÍGENO
HNO3 (7697-37-2)	HNO3	Ac. NÍTRICO
HNO4 (26404-66-0)	HNO4	Ac. PEROXINÍTRICO
C1HX2		CONTADOR DE OXÍGENO
C5O		CONTADOR DE OXÍGENO
C2HX2		CONTADOR DE AGUA
C4HX2		CONTADOR
C5HX2		CONTADOR DE OXÍGENO
C4O		CONTADOR
CO2 (124-38-9)	CO2	DIÓXIDO DE CARBONO
C1H		CONTADOR
C1NO		CONTADOR DE NO2
CO1D		CONTADOR
C1NO2		CONTADOR
M	M	TERCERA PARTÍCULA
X26		CONTADOR DE OXÍGENO
C2H3O	CH3-C(O)	RADICAL OXOETILO
C1ACY		CONTADOR
ACEYL	CH3C(O)OO	RADICAL ACETILPEROXILO
C3ACY		CONTADOR

PAN	CH3C(O)OONO2	OXOETILPEROXINITRATO
MECO2	CH3C(O)O-	RADICAL ACETOXILO
C9NO		CONTADOR DE NO2
X25		CONTADOR
C3NO		CONTADOR DE NO2
PMETA	CH3O2NO2	METILPEROXINITRATO
C8O		CONTADOR
C9O		CONTADOR
CH2I	HCHO	FORMALDEHÍDO INICIAL (Metanal Inicial)
(50-00-0)		
C5HCO		CONTADOR
C6HCO		CONTADOR
C4HCO		CONTADOR
X23		CONTADOR
PACET	CH3C(O)OOH	Ac. HIDROPEROXIACÉTICO
X24		CONTADOR
m-XILENO		
MXILE	C6H4(CH3)2	m-XILENO
(108-38-3)		
RHMCH	C6H3(CH3)2(OH)	RADICAL 6-HIDROXI-3,5-DIMETIL-2,4-CICLO HEXADIENILO
RHMCP	C6H4(CH3)2(OH)(OO-)	RADICAL 6-HIDROXI-3,5-DIMETIL-1-PEROXI- 2,4-CICLOHEXADIENILO
DMPHE	C6H3(CH3)2(OH)	2,4-DIMETILFENOL
(105-67-9)		
RDDHC	C6H5(CH3)2(OH)(OO)	5-HIDROXI-2,6-DIMETIL-7,8-DIOXOBICICLO [2.2.2]OCT-2-ENO
RDOCO	C6H3(CH3)2(O)(O-)	RADICAL 2,6-DIMETIL-1-OXIL-4-OXO- 2,5-CICLOHEXADIENILO
DBQUI	C6H2(CH3)2(O)(O)	2,6-DIMETIL-1,4-DIOXO-2,5-CICLOHEXADIENO
HDCHN	C6H4(CH3)2(OH)(ONO2)	NITRATO DE 6-HIDROXI-3,5-DIMETIL-2,4-CICLOHEXADIENILO
RHDCO	C6H4(CH3)2(OH)(O-)	RADICAL 6-HIDROXI-3,5-DIMETIL-1-OXIL- 2,4-CICLOHEXADIENILO
RDHCP	C6H4(CH3)2(OH)(OO)(OO)	RADICAL 5-HIDROXI-2,6-DIMETIL-7,8-DIOXO 6-PEROXIBICICLO[2.2.2]OCT-2-ENO
DDHCN	C6H4(CH3)2(OH)(OO)(ONO2)	5-HIDROXI-2,6-DIMETIL-6-NITROOXI- 7,8-DIOXOBICICLO[2.2.2]OCT-2-ENO
DDHCO	C6H4(CH3)2(OH)(OO)(O-)	RADICAL 5-HIDROXI-2,6-DIMETIL-6-OXIL- 7,8-DIOXOBICICLO[2.2.2]OCT-2-ENO
DB2AL	CH(O)CH=C(CH3)CHO	2-METIL-2-BUTENODIAL
RHOPR	·CH(OH)C(O)CH3	RADICAL 1-HIDROXI-2-OXOPROPILO

MGLY	CH3COCHO	2-OXOPROPANAL
(78-98-8)		
RHMPB	CH(O)CH(OH)C(CH3)(OO)CHO	RADICAL 1-FORMIL-2-HIDROXI-1-METIL-3-OXO-PEROXIPROPILO
RHMBN	CH(O)CH(OH)C(ONO2)(CH3)CH	NITRATO DE 1-FORMIL-2-HIDROXI-1-METIL-3-OXOPROPILO
RHMOB	CH(O)CH(OH)C(CH3)(O)CHO	RADICAL 1-FORMIL-2-HIDROXI-1-METIL-3-OXOPROPILO
ROHPR	CH(O)C(OH)CH3	RADICAL FORMILHIDROXIETILO
RMOBP	CH(O)CH=C(CH3)C(O)(OO)	RADICAL 2-METIL-1,4-DIOXOPEROXI-2-BUTENILO
RMOBO	CH(O)CH=C(CH3)C(O)(O)	RADICAL 2-METIL-1,4-DIOXO-2-BUTENOXILO
MANHM	C(O)CH=C(CH3)C(O)(O)	3-METIL-2,5-DIOXOXIOL
HPMAM	C(O)CH(OH)C(OO)(CH3)C(O)(O)	RADICAL 4-HIDROXI-3-METIL-2,5-DIOXO-3-PEROXIOXIOILO
HOMAM	C(O)CH(OH)C(O)(CH3)C(O)(O)	RADICAL 4-HIDROXI-3-METIL-2,5-DIOXO-3-OXIOXIOILO
MDOAM	C(O)CH(O)C(O)(CH3)C(O)(O)	BIRRADICAL 3-METIL-2,5-DIOXO-3,4-DIOXOXIOILO
C26NO		CONTADOR
C27NO		CONTADOR
C28NO		CONTADOR
C29NO		CONTADOR
C30NO		CONTADOR
GLIOX	(HCO)2	GLIOXAL (Etanodial)
(107-22-2)		
HC2O2		CONTADOR