

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

11
2ej.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

"EVALUACION DEL EFECTO DEL PROPANO EN
AIRE AMBIENTE SOBRE LA ACUMULACION DE
OZONO EN LA ATMOSFERA DE LA CIUDAD
DE MEXICO"

TESIS REALIZADA POR:
FRANCISCO / HERNANDEZ ORTEGA
PARA OPTAR POR EL TITULO DE
MAESTRO EN INGENIERIA
ESPECIALIDAD EN AMBIENTAL

CIUDAD DE MEXICO.

AGOSTO DE 1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2644/11



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.

El presente trabajo de tesis fue revisado y aprobado por el siguiente jurado:

Dra. Rina Aguirre Saldívar <i>División de Estudios de Postgrado-Facultad de Ingeniería, U.N.A.M</i>	Presidente
Dra. María Esther Georgina Ruíz Santoyo <i>Gerencia de Ciencias del Ambiente, Instituto Mexicano del Petróleo</i>	Secretaria
Dra. María Elba Ortiz Romero Vargas <i>Directora de tesis</i> <i>Gerencia de Ciencias del Ambiente, Instituto Mexicano del Petróleo</i>	Vocal
M. en I. Rodolfo Sosa Echeverría <i>Centro de Ciencias de la Atmósfera, U.N.A.M.</i>	Suplente
M. en I. Hugo Padilla Gordon <i>Centro de Ciencias del Ambiente, U.N.A.M.</i>	Suplente

RECONOCIMIENTOS

Por la gran importancia que tuvieron para el inicio, desarrollo y conclusión de este trabajo, se reconoce el apoyo brindado por las siguientes instituciones:

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por la beca otorgada para la realización de esta tesis, apoyo que se dio dentro del proyecto IMADA (7238) y el subprograma II "Para la Formación de Investigadores y Técnicos Especialistas para la Industria Petrolera".

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental en la U.N.A.M.

Una vez más a la Universidad Nacional Autónoma de México, la institución más importante en mi vida, gracias por el apoyo para realizar la maestría en la DEPFI; es mucho ya lo que he recibido de la universidad y siempre tiene algo más que ofrecerme.

AGRADECIMIENTOS

Dada la valiosa participación y apoyo tenido en la elaboración de este trabajo se agradece el aporte que tuvieron las siguientes personas:

A la Dra. Ma. Elba Ortiz Romero Vargas por la paciente y valiosa asesoría que permitieron concretar esta tesis.

A la Dra. Ma. Esther Ruíz Santoyo por darme la oportunidad de llevar a efecto este trabajo; proporcionando además, ideas fundamentales y asesoría en la realización del mismo.

A Heriberto Castillo González, gracias por compartir tus conocimientos; sin duda tu apoyo fue fundamental para concretar este trabajo.

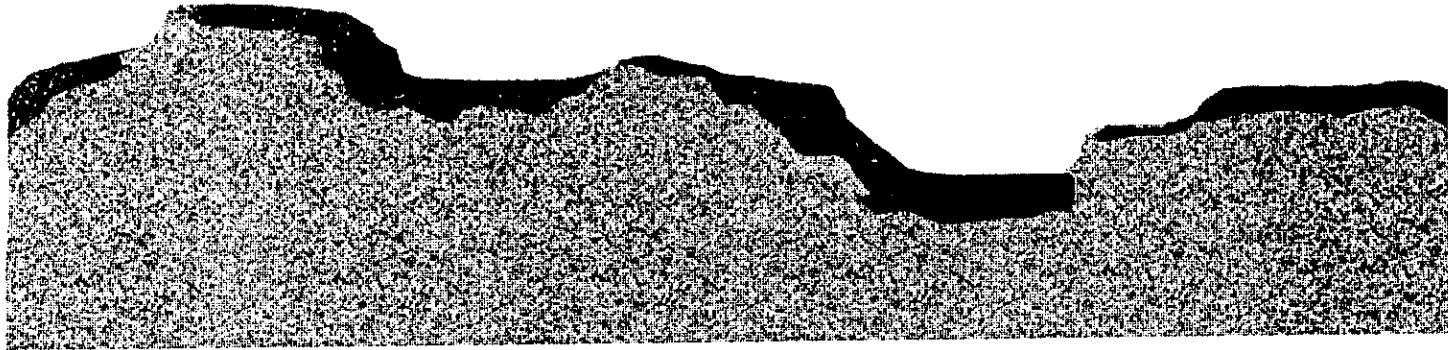
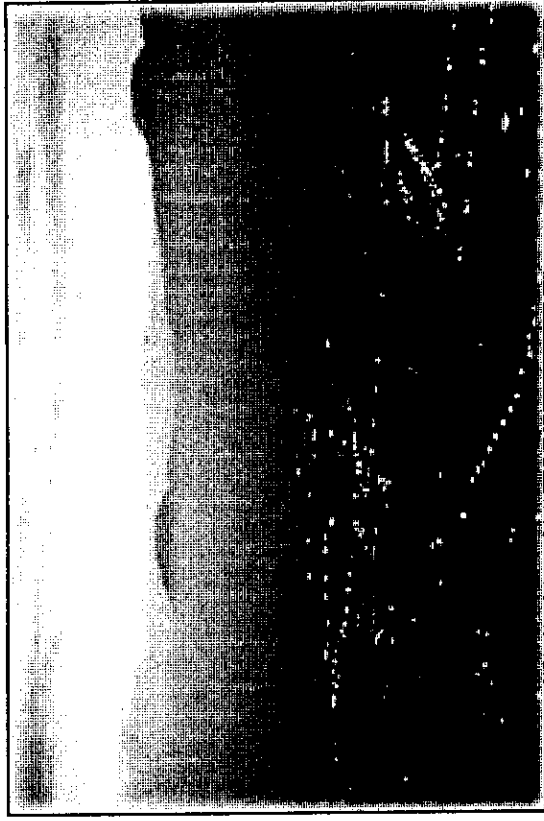
Particularmente quiero agradecer la amistad y apoyo que me brindado el Dr. José Luis Arriaga C., Virginia M., Soledad H.R., Patricia O.R., Gustavo S.I., Magdalena N.N., Isidoro G.C., C. Guillermo L.D., Tania L.V., Arturo R.C. y Alma D.

En general, gracias a todos mis compañeros del IMP, quienes no sólo aportaron parte del material incluido en esta tesis, sino también proporcionaron ideas, críticas, asesorías y un apoyo permanente que me permitió continuar con la realización de este proyecto.

TLALTIPAC TOQUITCHIN TIEZ

La Tierra será como los hombres sean

La esperanza ilumina una vez más el Anahuac, lugar de sincretismo en el que se encuentran pensamientos, ideas e ilusiones. Donde el hombre, al levantar la vista, deberá recordar su origen y conciliar intereses para encontrar otra vez un horizonte azul.



Questo lavoro è dedicato a

Maria t. López V.

*Chi sei tutto per me: la compagna, l'amica, la donna e
la coppia. Grazie per tu pazienza e specialmente per tu carigno: ciascuno
di gli momenti che abbiamo vivito insieme, sono ricordi unici che mai dimendare*

CONTENIDO

<u>Resumen</u>	1
1. <u>Introducción</u>	3
1.1 Objetivo general	5
1.1.1 Objetivos particulares	5
1.2 Descripción de la estructura del estudio	6
2. <u>Antecedentes</u>	9
2.1 Zona de estudio	13
3. <u>Modelos</u>	17
3.1 El concepto de modelo de calidad del aire	18
3.2 Modelos fotoquímicos	21
3.2.1 Modelo de caja	22
3.2.2 Modelo multicaja (malla)	24
3.3 Modelo de trayectoria	26
3.4 Resolución temporal y espacial de los modelos	29
3.5 Información y componentes requeridos para los modelos fotoquímicos	31
3.5.1 Mecanismo químico	31
3.5.2 Meteorología	31
3.5.3 Inventario de emisiones	31
3.5.4 Condiciones de frontera	32
3.5.5 Condiciones iniciales	32
4 <u>Química atmosférica</u>	33
4.1 Fotoquímica	34
4.1.1 Ozono	35
4.1.2 Dióxido de Nitrógeno	36
4.2 Fotólisis y reacción del ozono y dióxido de nitrógeno	36
4.3 Etapas de la oxidación atmosférica de COV	39
4.3.1 Etapa de iniciación	40
4.3.2 Etapa de propagación	40
4.3.3 Etapa de terminación	41
4.4 Química del propano y butano	42
4.4.1 Reacción del propano con el radical OH	42
4.4.2 Reacción del butano con el OH	43
4.5 Ciclos de los NO _x y los OH	44

4.6 Relación del ozono y sus precursores con otros contaminantes atmosféricos	46
4.7 Mecanismo de reacción	48
4.7.1 Agrupamiento de los hidrocarburos	50
4.7.2 Agrupamiento estructural	51
4.7.3 Agrupamiento molecular	51
4.7.4 Constantes de velocidad de reacción	52
4.7.5 Mecanismo de reacción de Lurmann, Carter y Coyner	53
4.7.5.1 Primera condensación del mecanismo	56
4.7.5.2 Segunda condensación y formulación del mecanismo condensado	57
4.7.6 Reacciones del propano y butano implantadas en el mecanismo LCC condensado	58
5. <u>Meteorología</u>	63
5.1 Capa límite planetaria	64
5.2. Altura de capa de mezcla	66
5.3 Estabilidad atmosférica	67
5.4 Viento	68
5.4.1 Campo de vientos	69
6. <u>Emisiones</u>	73
6.1 Emisiones en la ZMCM	75
6.2 Gas licuado de petróleo	76
6.2.1 Suministro de gas LP a la ZMCM	76
6.2.2 Composición y consumo de gas LP en la ZMCM	77
6.2.3 Emisiones de gas LP	78
6.2.3.1 Emisiones en planta y por semirremolques	79
6.2.3.2 Emisiones relacionadas con autotanques	81
6.2.3.3 Emisiones por llenado de recipientes portátiles y emisiones domésticas	82
6.2.3.4 Emisiones industriales, comerciales y agrícolas	85
6.2.3.5 Emisiones asociadas con automotores	86
7. <u>HC, Propano y Butano en la atmósfera</u>	91
7.1 Concentraciones ambientales de hidrocarburos	92
7.2 Razones compuestos orgánicos volátiles/óxidos de nitrógeno	97
7.3 Composición de los COV y concentraciones de propano y butano en la ZMCM	100
7.4 Vida media de COV	102
7.4.1 Vida media del propano y el butano	103
7.5 Importancia fotoquímica de los hidrocarburos	104

8. <u>Planteamiento y método</u>	107
8.1 Planteamiento del problema	108
8.2 Método	110
8.2.1 Modificaciones al mecanismo LCC	110
8.2.1.1 Reacciones del propano y butano	110
8.2.2 Escenarios	111
8.2.3 Caso base	112
8.2.4 Condiciones iniciales	114
8.2.5 Factores de división de hidrocarburos reactivos	114
8.2.6 Emisiones	116
8.2.3.1 Distribución espacial	116
8.2.3.2 Distribución temporal	118
8.2.6.3 Especiación	123
9. <u>Análisis de resultados</u>	125
9.1 Descripción del patrón típico de ozono en la ZMCM	126
9.2 Participación del propano en la acumulación de ozono	133
9.3 Efecto del butano en la acumulación de ozono	138
10. <u>Conclusiones y sugerencias</u>	143
10.1 Conclusiones	144
10.2 Sugerencias	146
<u>Literatura citada</u>	147
<u>Apéndice</u>	155
<u>Anexo 1</u>	163
<u>Anexo 2</u>	171
<u>Anexo 3</u>	205
<u>Anexo 4</u>	217

INDICE DE FIGURAS

1. Zona Metropolitana de la Ciudad de México	11
2. Concentraciones de ozono en la ZMCM	14
3. Presencia de una inversión térmica en la ciudad de México	16
4. Elementos de un modelo matemático típico	20
5. Representación de un modelo de caja	23
6. División vertical y horizontal de la región; así como transporte, transformación y eliminación de las emisiones	25
7. Visualización del modelo de trayectoria y los procesos que se efectúan en la columna de aire (parcela)	28
8. Malla de simulación para la ZMCM con celdas de 5X5 Km	30
9. Procesos de transferencia de energía entre partículas por diferentes rutas	35
10. Ciclos fotoquímicos simplificados en la formación y eliminación del ozono	38
11. Consumo y regeneración de los radicales OH	40
12. Interconexión de los ciclos de oxidación de los OH y NOx	44
13. Ciclo de consumo y regeneración de los NOx	45
14. Trayectorias de reacción que muestran la relación entre precursores comunes de los contaminantes secundarios	47
15. Variación de la altura de la capa de mezcla durante un ciclo diurno-nocturno	66
16. Comparación del gradiente térmico ambiente con respecto al gradiente adiabático seco	68
17. Variaciones a diferentes horas (6:00 y 13:00 h, respectivamente) en la dirección e intensidad en un campo de vientos del 22/Feb./1991 en la ciudad de México	70
18. Propano y butano en perfiles de emisión para fuentes sin uso de gas LP	74
19. Hidrocarburos por fuentes	76
20. Ventas de gas LP por sector	78
21. Ejemplos de tanques de almacenamiento de gas LP	80
22. Ejemplo de tanque de semirremolque para el transporte de gas LP a las plantas almacenadoras	81
23. Vista de una planta para llenado de cilindros de gas LP	84
24. Cilindros con gas LP para servicio doméstico	85
25. Emisiones por almacenamientos y distribución de gas LP	89
26. Distribución de emisiones por rubro	89
27. Emisiones por consumo doméstico	90
28. Distribución típica espacio-temporal de las emisiones de HC en la ZMCM	93
29. Concentraciones ambiente de HC	96
30. Variación temporal de los precursores de ozono	98
31. Evolución de los COV mas abundantes en la ZMCM	101
32. Comparación entre las proporciones de algunos compuestos abundantes en la ZMCM y ciudades de USA	102
33. Tiempos de vida media frente al radical OH	103
34. Reactividad incremental	106
35. Parámetros meteorológicos para el caso base	113
36. Trayectoria de la simulación	113
37. Malla de simulación aplicada en la ZMCM	118
38. Distribución temporal de las emisiones totales provenientes de fuentes fijas	120
39. Patrones vehiculares utilizados para distribuir temporalmente las emisiones de las fuentes móviles	121
40. Distribución de emisiones de HC biogénicos en un día típico de invierno en la ZMCM	122
41. Distribución temporal de emisiones por combustión de gas LP en el sector residencial	122
42. Concentraciones de ozono en la ZMCM	127
43. Variación del ozono con respecto a sus precursores	128
44. Variación de los COV por agrupado	129

45. Participación de los NOx en la formación de compuestos nitrogenados	132
46. Concentraciones de las parafinas con respecto al ozono	134
47. Patrón temporal de tres parafinas medido en la ciudad de México	135
48. Diferencias en las concentraciones de O ₃ entre los casos B y C con respecto al caso A	137
49. Patrón de las concentraciones de alcanos y ozono en la ZMCM	138
50. Diferencias en las concentraciones de O ₃ entre los casos E y F con respecto al D	141
51. Efecto de la variación de la capa de mezcla sobre las concentraciones de los alcanos	142
A 3.1 Consumo progresivo de gasolinas en la ZMCM	208
A 3.2 Consumo de combustóleo en las termoeléctricas del Valle de México	209
A 3.3 Óxidos de nitrógeno por fuente	215
A 3.4 Distribución del parque vehicular	216
A 4.1 Proceso de producción del gas LP	219

INDICE DE TABLAS

1. Importancia de los compuestos inorgánicos en la atmósfera urbana	50
2. Listado de especies químicas en el mecanismo LCC detallado	54
3. Pseudoespecies radical peroxi usadas en el mecanismo para representar procesos globales comunes a las reacciones de los radicales peroxi	55
4. Listado de especies químicas en el mecanismo LCC condensado	58
5. Versión condensada del mecanismo de Lurmann, Carter y Coyner	60
6. Composición del gas LP distribuido en la ZMCM	77
7. Emisiones durante la descarga de semirremolque en plantas de distribución	79
8. Emisiones durante el almacenamiento de gas LP en las plantas de distribución	81
9. Emisiones durante la carga de autotanques en plantas de distribución	82
10. Emisiones durante el suministro a tanques estacionarios	82
11. Emisiones durante el llenado de recipiente portátiles	83
12. Emisiones durante la descarga de gas en estaciones de servicio	86
13. Hidrocarburos relevantes presentes en las emisiones por escape de automotores a gas LP y gasolina	87
14. Emisiones del parque vehicular a gas LP	88
15. Concentraciones de COV en ciudades de U.S.A.	94
16. Composición promedio de COV en aire urbano en ciudades de U.S.A.	95
17. Concentraciones ambientales de carbonilos en la ciudad de México	96
18. Compuestos mas abundantes de acuerdo a sus características químicas	100
19. Condiciones iniciales de acuerdo con los distintos escenarios	115
20. Factores de división de hidrocarburos reactivos por escenarios, aplicados en el modelo CIT	117
21. Categorías consideradas para elaborar el inventario de emisiones con fines de simulación	119
22. Emisiones utilizadas en los escenarios y alimentadas al modelo CIT, incluyendo emisiones de hidrocarburos agregados en clases según el mecanismo LCC	123
23. Principales parámetros incluidos en los casos de estudio	126
A 2.1 Constantes de velocidad de reacción para alcanos y el radical OH	174
A 2.2 Constantes de velocidad de reacción para la reacción NO ₃ y alcanos a 298 °K	174
A 2.3 Constantes de reacción K (298 °K) y parámetros dependientes de la temperatura para la reacción OH-alquinos	183
A 2.4 Constantes de reacción K (298 °K) y parámetros de Arrhenius para la reacción del OH con radicales carbonilos ≤ C ₈	185
A 2.5 Constantes de reacción (298 °K) y parámetros dependientes de la temperatura para OH-alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, hidroperóxidos, carbonilos α, β-insaturados y dicarbonilos 1, 4-insaturados	189
A 2.6 Constantes de reacción K (298 °K) para la reacción aromáticos-OH a presión atmosférica	193
A 2.7 Constantes de reacción K a temperatura de cámara experimental para la reacción OH-alquilnitratos y peroxiacilnitratos	196
A 3.1 Inventario de emisiones 1994 por sector (ton/año)	211
A 3.2 Inventario de emisiones 1990 (ton/año)	213
A 4.1 Centros productores de gas LP	219

RESUMEN

Muestreos y análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) en aire de la zona metropolitana de la ciudad de México (ZMCM) realizados por Arriaga *et al.* (1997), han mostrado que tanto el propano como el butano son dos de las especies más abundantes; lo cual, si bien se relaciona con las emisiones de gas LP (Blake y Rowland, 1995), también tiene que ver con la baja reactividad de ambas especies, situación que se refleja en que éstos compuestos, que tienen vidas medias largas, permanezcan por varios días aún en atmósferas urbanas.

La baja velocidad de reacción del propano (Lurmann *et al.*, 1997) y del butano en condiciones ambiente, aunado a la abundancia en la atmósfera de la ZMCM de estas dos especies, bien puede reflejarse en un aporte importante de estos compuestos a la formación y acumulación de ozono en la zona. En este trabajo, se planteó evaluar cómo contribuyen las concentraciones y emisiones de propano y butano en la acumulación de ozono bajo condiciones de un episodio de contaminación atmosférica en la ZMCM.

La evaluación se hace mediante la aplicación del modelo fotoquímico de trayectoria CIT (Mc Rae *et al.*, 1982) utilizando información del inventario de emisiones de 1994 (PROAIRE, 1996), el inventario de emisiones para gas LP (PEMEX, 1997) e información meteorológica representativa de la ZMCM (Gasca *et al.*, 1997). Se determinó cuál fue la contribución de las concentraciones iniciales y las emisiones de propano y butano a la formación del ozono, en las condiciones de un día de alta contaminación, seleccionado como caso base. Se encontró que el propano y butano, bajo las condiciones del caso base, contribuyen con 7.78% y 15.34% a la concentración máxima de ozono; esto equivale a 0.013ppm y 0.027ppm, respectivamente. Sobre el mismo caso base, se puede atribuir 0.001ppm y 0.013ppm de ozono a las emisiones de propano y butano durante el día; mientras que 0.012ppm y 0.014ppm de ozono corresponden a la contribución por las concentraciones atmosféricas de propano y butano al iniciar el día. Es decir, que para estos dos alcanos, las simulaciones muestran que son las condiciones iniciales del día las que tienen un mayor impacto sobre la acumulación de O₃, y que la contribución total de estos dos compuestos representa un aporte del 23.12% a la concentración máxima de ozono en la ZMCM.

El incremento más importante en la concentración de ozono se observó en el periodo de 9 a 15h. De 9 a 13h se observó un decremento acentuado en las concentraciones de especies más reactivas como etileno, alquenos, formaldehído y tolueno; en el mismo lapso de tiempo se tuvo un cambio en la altura de capa de mezcla que muestra valores de 523m a las 10h y de 2,226m a las 14h.

El patrón temporal de las concentraciones de los alcanos incluyendo propano y butano, es parecido a los compuestos anteriores, con un máximo a las 9h, un descenso en la concentración hasta las 13h, ocasionado principalmente por el incremento en la altura de la capa de mezclado; manteniéndose luego sin cambios hasta las 16h, hora en la cual se presenta un nuevo descenso de las concentraciones de alcanos y luego se mantienen éstas sin variaciones hasta las 20h. Este patrón concuerda con el determinado experimentalmente en mediciones realizadas en la ciudad de México por Gaffney J. (1997). Debe mencionarse que el descenso de las concentraciones en los alcanos de 16 a 18h (periodo en el cual la variación de la altura de capa de mezclado es mínima), se presenta simultáneamente con la máxima concentración de los alquilnitros; por lo cual, los cambios en este periodo (16 a 18h) de ambos tipos de compuestos pudieran estar relacionados.

Finalmente, se observó que la concentración máxima de propano (0.18ppm, a las 9h) a nivel superficie tiene un decremento del 68.62% durante las horas en las que se desarrollan los procesos fotoquímicos (9 a 18h); al término de éstos queda sin reaccionar un 31.38% (0.0565ppm) del propano, mismo que forma parte de los COV que participan en un nuevo ciclo fotoquímico al día siguiente.



INTRODUCCIÓN

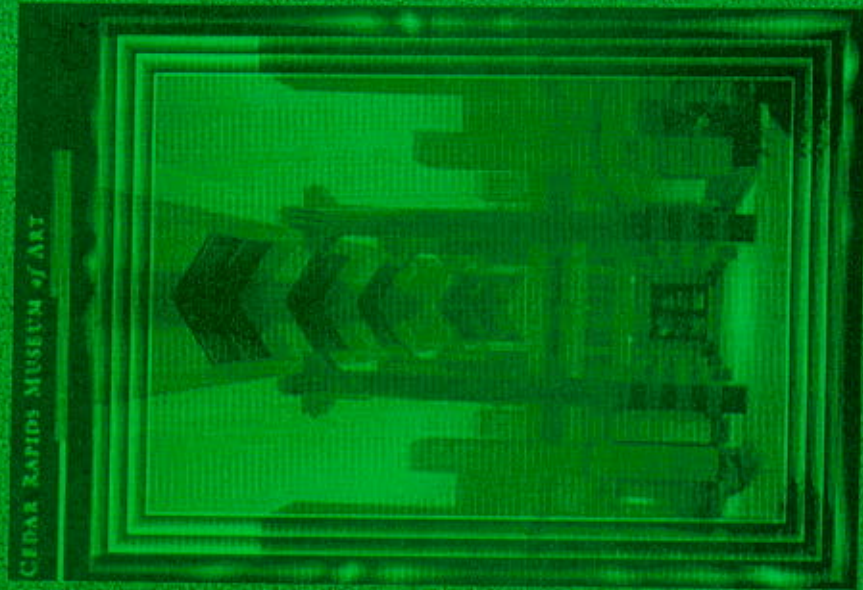
ATRIUM

Cedar Rapids Museum of Art

El hombre que escribe, y mas aún,
el que hace grabar su nombre y
sus actos sobre la piedra, vive con
la esperanza de que sus palabras
serán leídas.

Mika Waltari

Sinuhé, el egipcio



La formación de ozono troposférico a llegado a convertirse en un serio problema de contaminación en varias zonas urbanas. Particularmente, en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) el ozono permanece como el contaminante atmosférico de mayor importancia, pues de 1992 a 1994, en 84% de los días de cada año se excedió la norma (0.11 ppm de ozono/hora= 100 IMECA) y para 1996 aún se rebasó la misma en 90% de los días (PROAIRE, 1996).

El ozono es un fotooxidante no emitido directamente, éste se forma a través de reacciones fotoquímicas de sus precursores los óxidos de nitrógeno (NOx) y los hidrocarburos (particularmente los Compuestos Orgánicos Volátiles ó COV). Con respecto a estos precursores, según el inventario de emisiones 1994, los NOx alcanzan las 451,613 ton/año, mientras que las emisiones de hidrocarburos fueron de 1,025,759 ton/año (PROAIRE, 1996). Es decir, la ZMCM tiene una gran riqueza de ambos precursores; no obstante, los procesos químicos mediante los cuales se produce el ozono están limitados por la disponibilidad de ambos precursores. Bajo condiciones de NOx elevados la formación de ozono está determinada por la cantidad de radicales provenientes de la oxidación de los COV; mientras que con bajos NOx, es la disponibilidad de éstos últimos lo que limita la producción de dicho fotooxidante (Carter, 1991). Así, si la razón COV/NOx es menor a 5, se considera que los procesos que intervienen en la producción de ozono están limitados por COV, mientras que si esta razón es mayor a diez se tiene un régimen limitado por NOx (Roberts *et al.*, 1997).

Por otro lado, los COV constituyen una mezcla de compuestos cuya reactividad es variable, razón por la cual cada especie química tiene una contribución diferente a la formación de ozono (Bowman *et al.*, 1995). Esta contribución por especie ha sido estudiada mediante la elaboración y uso de parámetros como la escala para evaluar el incremento máximo de reactividad o MIR, planteado por Carter (1994). La utilización de esta escala proporciona información que muestra la contribución de cada compuesto al incremento de ozono. Sin embargo, puesto que el potencial de cada especie para formar ozono depende de las características de la mezcla de COV y NOx utilizada para determinar dicho potencial (Bowman y Seinfeld, 1994), esto limita la aplicación del MIR en localidades con características (como la razón COV/NOx) diferentes a aquellas bajo las cuales fue elaborada la escala mencionada.

La contribución de un COV a la formación de ozono depende entre otras cosas de las características de la mezcla NOx-COV, del tipo y cantidad de cada COV presente en esta mezcla y desde luego, de la naturaleza y cantidad de la especie en evaluación (Carter, 1995). En el caso de la ZMCM, las mediciones de COV en aire ambiente realizadas periódicamente por Arriaga *et al.* (1997), han mostrado que los COV están constituidos por más de 200 especies, y que entre los mas abundantes se encuentran el propano y el butano, compuestos cuya velocidad de reacción es considerada baja (Lurmann *et al.*, 1987), lo cual puede reflejarse en que ambos compuestos permanezcan un periodo considerable aún en atmósferas contaminadas. Con respecto al origen de ambos compuestos, sus emisiones en la ZMCM

pueden provenir de rellenos sanitarios, quema de residuos, emisiones de escape y almacenamiento, distribución y consumo de gas licuado de petróleo (gas LP) (Ruiz *et al.*, 1997). Cabe señalar que este combustible está constituido en más del 90% por propano y butano (D.O.F., 1997) y que las emisiones del mismo se estiman en 76,413.54 ton/año (PEMEX, 1997).

La contribución de especies como el propano y butano en la concentración de ozono se investigó mediante la aplicación del modelo fotoquímico de trayectoria a un caso base en el cual se consideran las condiciones de un día en el cual se presentó un episodio típico de contaminación atmosférica en la ZMCM. Con esta aplicación es posible obtener resultados cuantitativos que muestren el comportamiento e impacto, en la calidad del aire de la ZMCM, que tiene cada especie química de interés.

Una evaluación que permita estimar la contribución del propano y butano a la concentración máxima de ozono requiere satisfacer varias etapas, a fin de generar resultados que muestren de manera cuantitativa, la contribución que tienen las especies señaladas sobre la formación de ozono atmosférico. Para ello, en este trabajo se plantearon los siguientes:

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estimar mediante la aplicación del modelo de trayectoria CIT, el aporte del propano y del butano a las concentraciones atmosféricas de ozono en la ZMCM, utilizando escenarios en los cuales se reproducen las características de los COV en el ambiente, emisiones y parámetros meteorológicos representativos de la ZMCM.

1.1.1 Objetivos particulares

1. Analizar la relación COV/NO_x en la ZMCM.
2. Estimar el tiempo de permanencia del propano y butano en la atmósfera.
3. Estimar a través de simulaciones con el modelo de trayectoria el cambio en la concentración máxima de ozono que se obtendría si sólo se incluye propano o butano en las concentraciones atmosféricas al iniciarse el ciclo fotoquímico.
4. Estimar con el modelo de trayectoria la variación en la concentración máxima de ozono por las emisiones de propano y butano en la ZMCM.
5. Evaluar mediante simulaciones con el modelo de trayectoria el incremento en la concentración máxima de ozono que se presenta al incluirse el propano y butano en las concentraciones atmosféricas y las emisiones de la ZMCM.
6. Analizar la evolución temporal de los NO_x y COV, particularmente de alcanos, propano, butano; así como los alquilnitrosos.

1.2 DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL ESTUDIO

En el capítulo de antecedentes se presentan datos y citas mediante los cuales se busca identificar la contribución de otros trabajos al campo de investigación del efecto de los hidrocarburos a la formación de ozono, campo en el cual está inmerso el presente estudio. Esta información permite apreciar que los resultados del trabajo actual complementan otras investigaciones realizadas para estimar el efecto de los hidrocarburos en la formación de ozono.

Dentro del marco teórico para fundamentar la investigación actual, en el capítulo de modelos se da una descripción general sobre modelos aplicados al estudio de la dispersión y formación de contaminantes en la atmósfera; hasta llegar a los modelos fotoquímicos, en particular el modelo fotoquímico de trayectoria. En el presente estudio específicamente se utilizó el modelo de trayectoria CIT para estimar el efecto del propano y butano en la concentración de ozono. En esta misma sección se comentan los principales módulos que comprenden el modelo mencionado. Acerca de esto, se incluyó más información de tales módulos en los capítulos 4, 5 y 6.

En el capítulo 4 se describen fundamentos sobre química atmosférica del ozono, los NO_x y los hidrocarburos, esto con la finalidad de que se tenga una perspectiva de los procesos que dan origen a la formación de compuestos secundarios como el ozono y cómo participan en la formación de éste compuestos como los alcanos, particularmente el propano y butano. Asimismo, esta parte teórica sirve de apoyo para la comprensión de la química que más adelante se representa a través de un mecanismo químico. Respecto a éste último, en el presente caso se utilizó el mecanismo LCC, en el cual se implantó la química explícita del propano y butano, con el fin de poder manejar por separado en el modelo, tanto las emisiones como las condiciones iniciales y de frontera, correspondientes a dichas parafinas.

El capítulo 5 contiene fundamentos de meteorología que permiten apoyar la comprensión de los diversos procesos relacionados con la dispersión de los contaminantes y del tipo y uso de información que se requiere como parte de los datos de entrada para el modelo de trayectoria. A continuación (capítulo 6) se presenta información sobre las emisiones en la ZMCM, haciendo énfasis en las emisiones provenientes de gas LP, ya que éste combustible tiene un alto contenido de propano y butano.

Como parte del capítulo 7 se presenta una descripción de las concentraciones de hidrocarburos en aire ambiente, resaltando en esta reseña las concentraciones de los compuestos más abundantes, en particular del propano y butano con el fin de apreciar la importancia que tienen estos compuestos dadas sus concentraciones en la atmósfera de la ZMCM; asimismo, en este capítulo, con el fin de tener una idea de la reactividad de ambos compuestos, se presentan los resultados del tiempo de vida media obtenidos en el presente estudio. Además, se muestra una revisión de las concentraciones ambiente de los

compuestos orgánicos volátiles y los NO_x, así como los resultados de la relación COV/NO_x obtenidos en este trabajo. Cabe resaltar que conocer esta relación tiene gran importancia, ya que permite identificar el tipo de régimen que domina los procesos fotoquímicos en la ZMCM.

Luego de los capítulos antes señalados, los cuales incluyen los fundamentos sobresalientes en los que se apoya el planteamiento del estudio actual, en el capítulo 8 se realiza de manera concisa el planteamiento del problema, en el cual se identifica la justificación para evaluar el efecto del propano y butano sobre la acumulación de ozono en la ZMCM. Mas adelante, en el método se describe a detalle la información incluida en el modelo de trayectoria CIT, para realizar las simulaciones que permitirán satisfacer los objetivos originalmente planteados. Finalmente, los capítulos 9 y 10 muestran los resultados y conclusiones de este trabajo, donde se presenta la aportación del mismo al estudio de los procesos que dan origen al problema del ozono atmosférico en la ZMCM.



ANTECEDENTES

REFLEXIONES

Frederick Horl

En buena lógica, ¿no debería la mente del orador conocer la substancia del tema sobre el que se dispone a hablar?

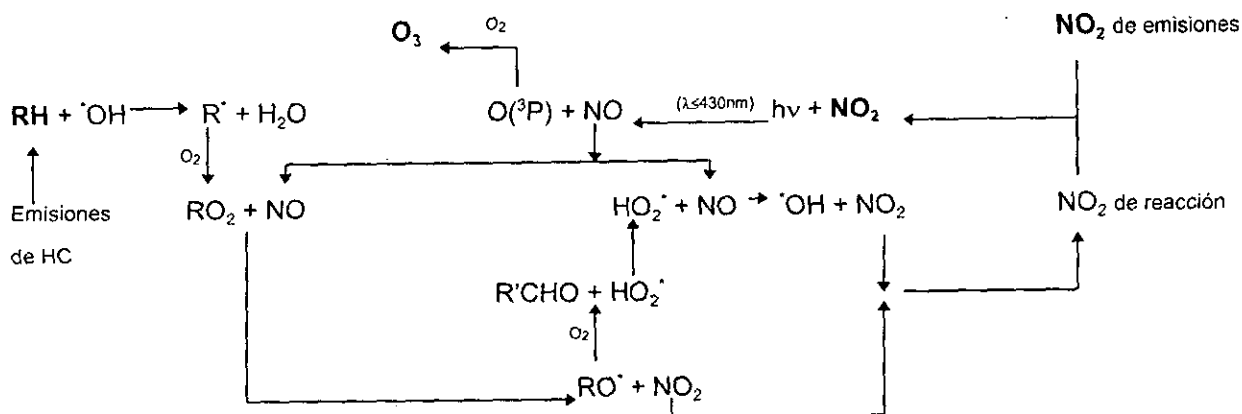
Platón

Fedro



La formación de oxidantes fotoquímicos, como el ozono, involucra una serie de procesos físicos y químicos entre las especies provenientes de las emisiones a la atmósfera. El ozono se forma como resultado de reacciones fotoquímicas y térmicas en las cuales participan los NO_x y los HC, estos últimos compuestos son emitidos desde una gran diversidad de fuentes distribuidas en las áreas urbanas, entre las que sobresalen automotores, termoeléctricas y los procesos industriales (Jin y Demerjian, 1993).

Desde 1944 en la ciudad de Los Angeles California se observaron durante los periodos de alta contaminación atmosférica ciertos efectos en las plantas; Haagen-Smit et al. (1952) propusieron que estos daños se debían a compuestos oxidantes, principalmente ozono formado a partir de la reacción del NO₂ con compuestos orgánicos en presencia de luz; con ello, se estableció la importancia del NO₂ como precursor del ozono. Por otro lado, en 1967 Greiner realizó las primeras mediciones de velocidad de reacción de los alcanos frente al radical hidroxilo, experimentos que centran al OH como un factor de referencia para explicar la formación del esmog fotoquímico; mas tarde, a partir de las investigaciones encabezadas por Heicklen en 1970, se propone a los radicales OH y HO₂ como los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos y del NO; y es a partir de estas aportaciones fundamentales, que se estableció la participación de los HC en la formación de ozono (Jeffries, 1996), la cual puede apreciarse de manera resumida en la siguiente cadena de reacciones o reacciones de propagación de radicales.

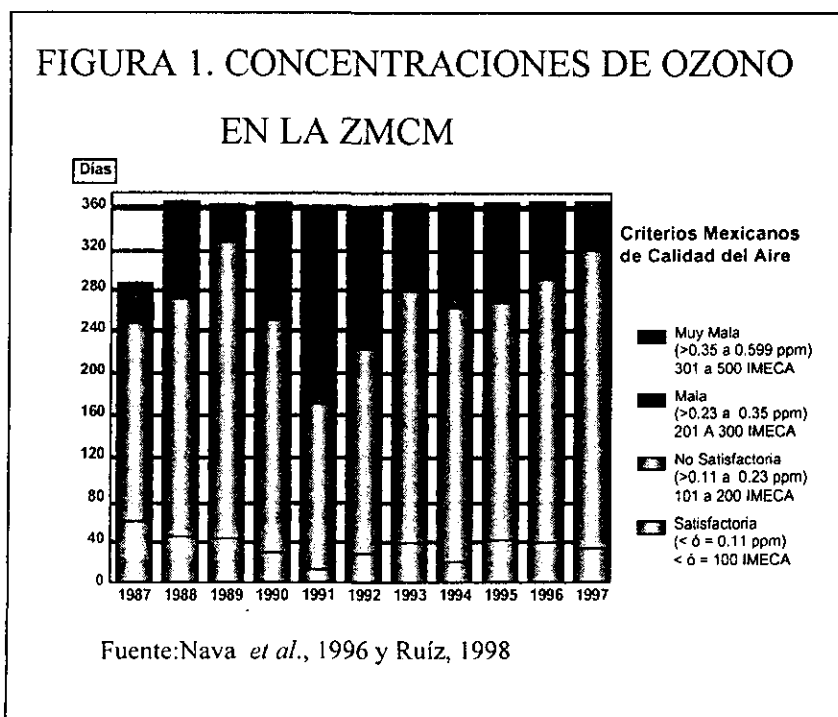


En la ZMCM los parámetros de calidad del aire se empezaron a medir de una manera sistemática desde 1988, aunque se tienen mediciones para el ozono desde 1986. Desde entonces este contaminante constituye el principal problema de contaminación atmosférica en la ZMCM, ya que sus concentraciones superan con frecuencia la norma de calidad del aire (0.11 ppm/hora = 100 IMECA), alcanzando niveles que suelen exceder en más del 100% a la misma. En 1992 se registraron los niveles más críticos de este fotooxidante, pues en ese año se tuvieron 11 días por arriba de los 300 puntos IMECA y se alcanzaron valores de hasta 398 IMECA (PROAIRE, 1996). Si bien en el periodo 1994-1996 la tendencia de las

concentraciones de este contaminante parecen estabilizarse y presentar en lo general un mayor número de días con lecturas debajo de los 200 IMECA, como se aprecia en la figura 1, aún se presentaron un número considerable de horas por arriba de la norma.

Por otra parte, entre 1986 y 1991, los altos niveles de ozono que generalmente se presentaban sólo en la zona suroeste, se extendieron a gran parte de la zona metropolitana. Entre 1992 y 1994, cada año se registraron más de 300 días en los que se excedió la norma en algún punto de las cinco zonas en que se ha dividido la ciudad para reportar la calidad del aire; esto representa más del 80% de los días del año. A partir de 1993, las concentraciones máximas de O₃ han tenido un descenso, lo cual se refleja en que desde 1994 no se han registrado concentraciones de ozono por arriba de los 300 IMECA. Finalmente, en 1996, si bien aún se rebasó la norma en más de 90% de días al año, sólo se tuvieron 24% de días por arriba de los 200 IMECA (PROAIRE, 1996); mientras que en 1997 la lectura más frecuente fue de 101 a 200 IMECA de O₃, a expensas de un descenso en el número de días por abajo de los 100 IMECA, o por arriba de los 200 IMECA.

En cuanto a las emisiones de los precursores de ozono, cabe señalar que si bien las emisiones de NOx disminuyeron de 177,339 ton/año en 1989 a 128,645 ton/año en 1994, las emisiones de HC se incrementaron de 572,101 ton/año en 1989 a 1,025,759 ton/año en 1994, siendo los sectores transporte y servicios dos de los más importantes contribuyentes de estos contaminantes (PICCA, 1990 y PROAIRE, 1996).



En cuanto a las concentraciones ambientales de HC, la agencia de protección al ambiente de los Estados Unidos (EPA) ha propuesto que las concentraciones que se presentan entre 6 y 9 de la mañana pueden ser indicativas del nivel de ozono que se obtendrá durante el día. Dentro de los estudios realizados con el fin de conocer las concentraciones atmosféricas de estos compuestos en la ZMCM, se pueden mencionar los efectuados por el Instituto Mexicano Petróleo (IMP) que en 1992 llevaron a cabo el primer muestreo de aire siguiendo los protocolos de la EPA; como resultado de este trabajo, se determinó una concentración promedio de COV en el área de 3.52ppmC; con las siguientes concentraciones (ppbC) promedio de propano y n-butano: en Xalostoc 632 y 364; Merced 472 y 315; Pedregal 327 y 199; y en Tlalnepantla 364 y 249, respectivamente (Ruíz *et al.*, 1993). Mientras que para Marzo de 1993 se reportaron concentraciones para la ciudad de México de 4.57ppmC, de 4.23ppmC en Noviembre del mismo año y de 3.12ppmC para Noviembre de 1994 (Arriaga *et al.*, 1995); siendo de 3.04ppmC (Marzo) y 2.77 ppmC (Noviembre) en 1995, y de 3.38ppmC en Marzo de 1996 (Arriaga *et al.*, 1996); observándose en los resultados de estos análisis que, en general, tanto el propano como el butano son las especies de COV mas abundantes en el aire ambiente de la ZMCM.

Respecto a las concentraciones de propano en el aire, según Blake y Rowland (1995), en ciudades como Atlanta alcanza concentraciones de 1.6ppb (4.8ppbC), siendo la concentración media en 39 ciudades de U.S.A. 8ppb (24ppbC); mientras que en la ciudad de México, los mismos autores reportan una concentración promedio de 174ppb (522ppbC). Arriaga *et al.* (1995) por su parte, en mediciones de Noviembre de 1993 y 1994 reportaron entre las especies mas abundantes en el aire ambiente al propano, n-butano, tolueno, i-pentano, i-butano, n-pentano, acetileno, etileno, m & p xileno, 2-metil-pentano, n-hexano, etano y propileno; siendo las concentraciones de n-butano de 397ppbC y 234ppbC y de propano de 673ppbC y 389ppbC para 1993 y 1994, respectivamente.

En cuanto a la fuente de estos dos últimos alcanos, se sabe que ambos pueden ser emitidos por procesos industriales, rellenos sanitarios, quemas de residuos, vapores de gasolinas, emisiones de escape, combustión de gas natural y asfaltado; además, tanto el butano como el propano son los constituyentes mayoritarios del gas LP (PROAIRE, 1996 y D.O.F., 1997), mismo que es utilizado como combustible para cocinas y calentadores; y cuyas emisiones durante la comercialización y distribución de gas LP en la ZMCM, según el inventario de emisiones de 1994 (PROAIRE, 1996), constituyen uno de los mayores aportes (242,272 ton/año) a las emisiones de hidrocarburos. No obstante, PEMEX (1997) en el inventario que realizó sobre gas LP, encontró que las emisiones de éste combustible sólo llegan a 76,413.5448 ton/año. Por otro lado, el propano está considerado como un constituyente importante, dentro de los compuestos orgánicos no metano emitidos por escape en vehículos que utilizan gas LP (Chang y Rudy, 1990).

El análisis de la composición de los HC en el aire de la ciudad de México, llevado a cabo por Blake y Rowland en 1993, mostró concentraciones ambientales elevadas de alcanos C3 y C4; situación que llevó a proponer a estos autores que, a pesar de la baja reactividad de estos compuestos, pueden ser causantes de producir hasta un 30% del ozono que se presenta en la ciudad de México. Por su parte, dentro del estudio realizado por PEMEX (1997) sobre el efecto de los componentes del gas LP en la acumulación de O₃ en la ZMCM, experimentos en cámaras de esmog y estimaciones con isopletras HC-NOx de datos experimentales, mostraron que el aporte de los componentes mayoritarios del gas LP a la concentración máxima de ozono puede variar entre 10 y 15%, aunque el intervalo total en el que varía el aporte del propano y butano es del 2 al 35%.

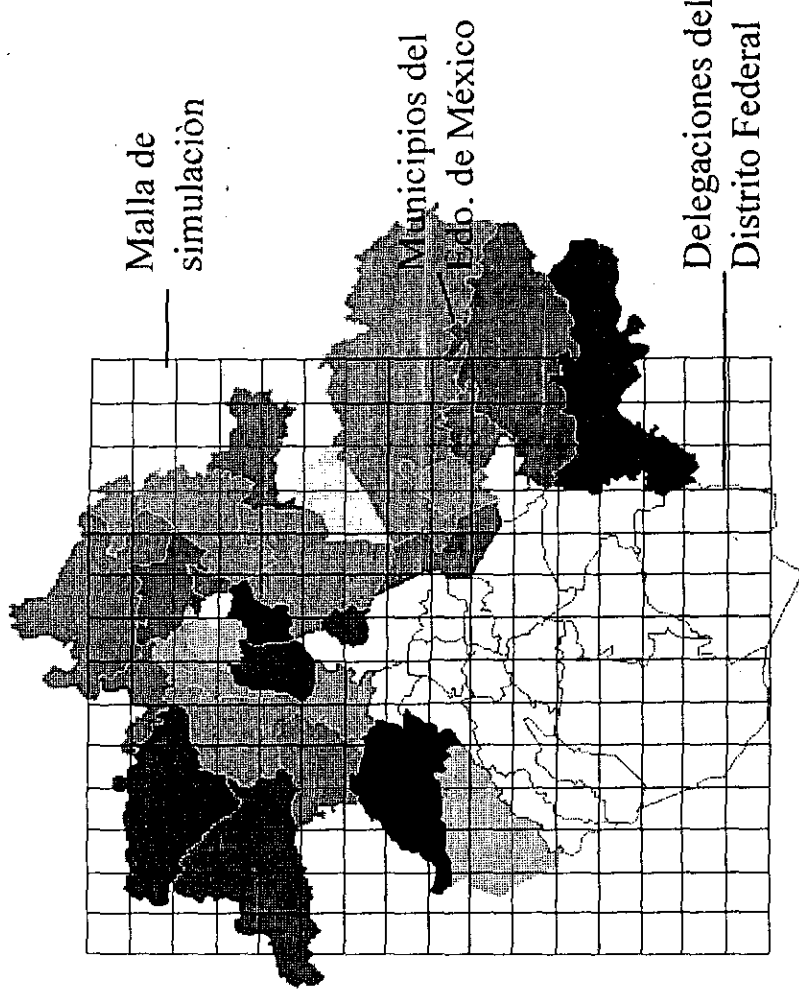
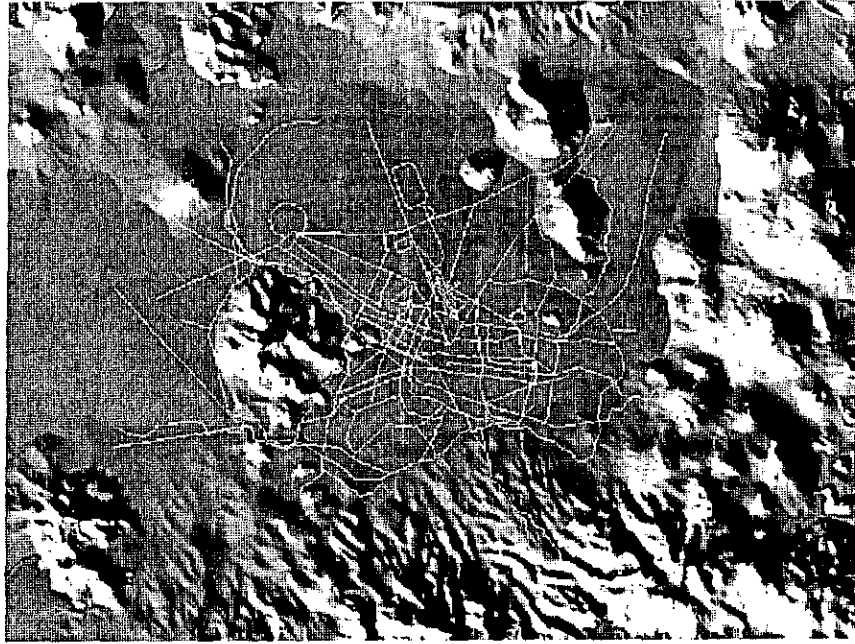
En particular, la contribución del propano y butano a la formación de ozono tiene gran importancia no sólo porque ambos son compuestos abundantes en la atmósfera de la ZMCM, sino también porque en la composición de gas LP comercializada el año anterior (D.O.F., 1997), estos dos alcanos continúan siendo los compuestos con mayor proporción (más del 90%) en dicho combustible; motivo por el cual, surge la necesidad de tener una perspectiva más nitida del impacto que tienen sobre la concentración y acumulación de ozono en nuestra ciudad.

2.1 ZONA DE ESTUDIO

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) está constituida por 28 municipios del Estado de México y 16 delegaciones del Distrito Federal, se localiza en una cuenca elevada (2,240 msnm) rodeada de montañas al sur, este y oeste (Rodríguez *et al.*, 1997); en la figura 2 se presentan la topografía, vías de comunicación importantes, división política y la malla de simulación que se empleó en el presente trabajo. A pesar de su altitud, dado que la ciudad de México se ubica a 19° latitud Norte, presenta un clima templado; con un prolongado periodo de secas de Noviembre a Mayo y lluvias en el periodo Junio a Octubre.

La ZMCM es una de las áreas metropolitanas más grandes del mundo, con una población cercana a los 20 millones de habitantes; que representan más del 20% de la población del país; 55% de esta población está localizada en el D.F. y el resto en el estado de México. La densidad de población en esta urbe varía de 500 a 700 habitantes por Km² y tiene una tasa de crecimiento poblacional del 3% anual. En la área metropolitana se encuentran ubicadas alrededor de 30,000 industrias, 90% de las cuales son microindustrias. Esto significa que más del 30% de las industrias del país están asentadas en esta región.

FIGURA 2. ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

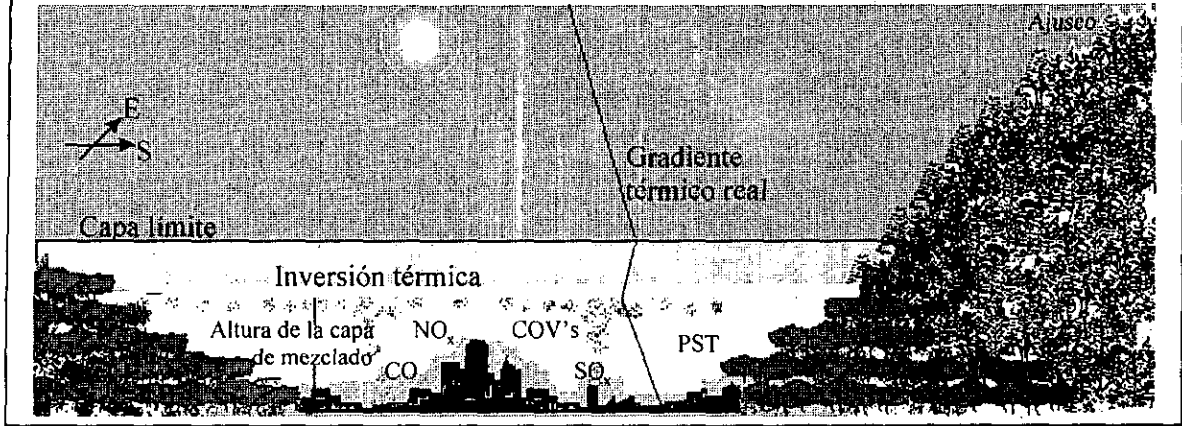


Fuente: Rodríguez *et al.*, 1997

La cuenca en que se ubica la ZMCM posee una serie de características fisiográficas y climáticas que contribuyen de manera determinante a que los problemas de contaminación atmosférica en esta localidad se acentúen. A continuación se describen algunos de los mas importantes:

- Se encuentra a una altitud de 2,240 msnm, por lo que el contenido de oxígeno en el aire es 23% menor que a nivel del mar. Esto hace que los procesos de combustión interna sean menos eficientes y produzcan una mayor cantidad de contaminantes.
- Está rodeado por las montañas de las Sierras del Ajusco, Nevada, de Las Cruces, de Chichinautzin, de Guadalupe y de Sta. Catarina; las cuales constituyen una barrera física natural para el desalojo de contaminantes fuera de la región.
- Se localiza dentro de la región central del país, por lo cual está sujeta a la influencia de sistemas anticiclónicos generados tanto en el Golfo de México como en el Océano Pacífico. Estos sistemas tienen la característica de producir vientos ligeros y una alta estabilidad, lo cual reduce el mezclado vertical.
- Presenta inversiones térmicas que provocan el estancamiento de contaminantes, ya que al tener una capa superior de aire con mayor temperatura y densidad que la capa inferior, se presenta una estratificación que produce estabilidad atmosférica y evita el movimiento ascendente de aire contaminado, con lo cual las concentraciones de contaminantes en el ambiente se elevan bajo estas circunstancias (figura 3).
- Recibe abundante radiación solar debido a su latitud (19°N), lo que hace que su atmósfera sea altamente fotorreactiva, este factor aunado a la presencia de COV y NO_2 se reflejan en una elevada producción de radicales libres, mismos que tienen un papel fundamental en la formación y acumulación de ozono en atmósferas urbanas.

FIGURA 3. PRESENCIA DE UNA INVERSIÓN TÉRMICA EN LA CIUDAD DE MÉXICO



MODELOS

CAPITULO TRES

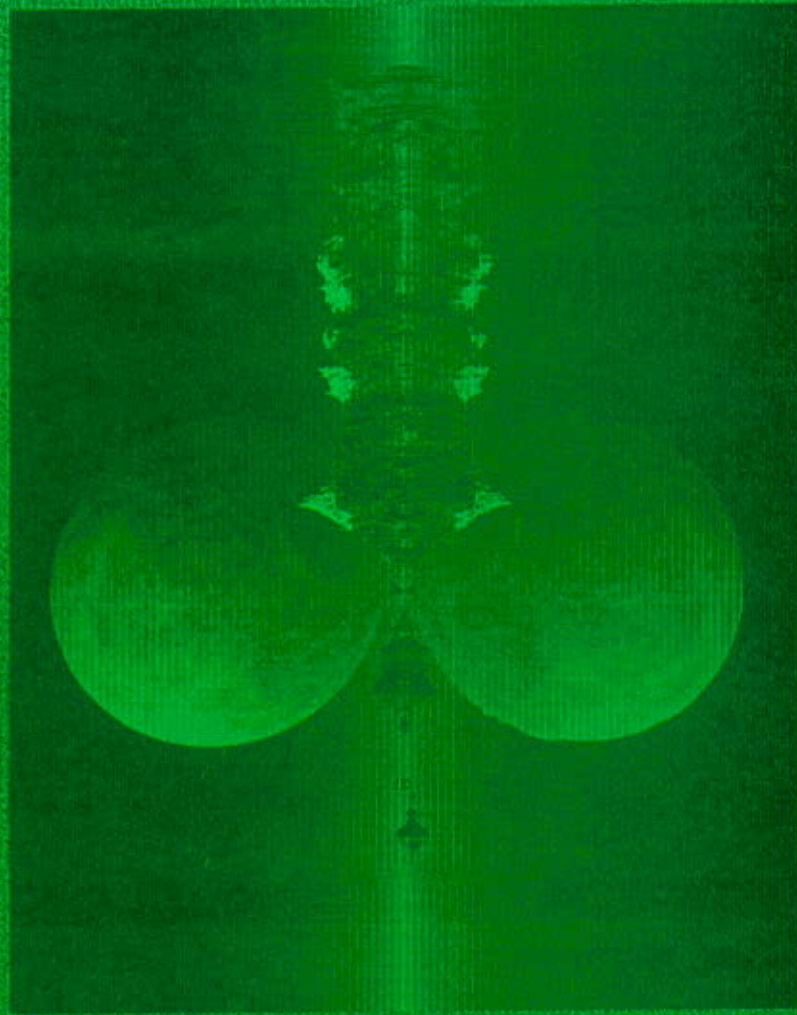


BLESSED STATE

Ken Musgrave

A los ojos del hombre de
imaginación, la naturaleza
es la imaginación misma.

William Blake



A fin de ubicar e identificar el modelo fotoquímico de trayectoria CIT (California / Carnegie Mellon Institute of Technology) utilizado en las simulaciones para estimar el efecto del propano y butano en las concentraciones de ozono, a continuación se da una descripción detallada de los modelos de calidad del aire, desde los conceptos generales hasta los modelos denominados fotoquímicos. En particular se hace énfasis en el modelo fotoquímico de trayectoria (modelo aplicado en este trabajo), los componentes de un modelo fotoquímico y la información requerida para seguir la evolución de las concentraciones de ozono con este tipo de modelos.

3.1 EL CONCEPTO DE MODELO DE CALIDAD DEL AIRE

Un **modelo de calidad del aire** es un medio por el cual pueden relacionarse las emisiones de contaminantes con las concentraciones de contaminantes en el aire. El modelo establece una relación entre los cambios producidos en los niveles de emisión, originados por la implantación de medidas de control en las fuentes y los cambios previstos en la concentración de contaminantes atmosféricos. El modelo debe considerar los tipos de contaminantes emitidos, la meteorología, las transformaciones químicas, así como los procesos de eliminación de contaminantes.

En general los modelos de calidad del aire pueden dividirse en dos categorías: modelos físicos y modelos matemáticos.

Los **modelos físicos** tratan de simular los procesos atmosféricos que afectan a los contaminantes, por medio de una representación a escala del problema planteado por la contaminación atmosférica. Estos modelos pueden hacer uso de elementos como los túneles de viento o bien las cámaras de esmog; éstas últimas han sido ampliamente utilizadas como medio para aislar y estudiar los procesos químicos atmosféricos.

Una **cámara de esmog** consta generalmente de un reactor de laboratorio en el que se introducen diversos contaminantes primarios en concentraciones típicas de la atmósfera; y donde se deja que las reacciones químicas se efectúen bajo condiciones de temperatura, presión y radiación similares a las atmosféricas. Sin embargo, en las cámaras de esmog no se pueden simular ni los tipos de emisiones variables, ni el transporte o la difusión de los contaminantes en la atmósfera. Es decir, un modelo físico no puede relacionar directamente las emisiones con la calidad del aire y considerar simultáneamente una extensa gama de condiciones meteorológicas y de fuentes de emisión existentes en la zona urbana.

Dadas las restricciones de los modelos físicos, es necesario recurrir a los **modelos matemáticos**, los cuales pueden clasificarse en dos grupos: a) modelos estadísticos, basados en el análisis estadístico de datos obtenidos por una red de monitoreo atmosférico; y b) modelos determinísticos, basados en las descripciones matemáticas fundamentales del transporte y de los procesos atmosféricos (figura 4).

Un ejemplo de un modelo estadístico está dado por el pronóstico de las concentraciones de un contaminante en las horas siguientes en una región determinada; como una función estadística de las mediciones actuales y la correlación entre estas mediciones y las tendencias de las concentraciones. Los modelos determinísticos por su parte, son importantes para fines prácticos, ya que estando calibrados apropiadamente, proporcionan una perspectiva clara de la relación determinística fuente-receptor. Es decir un modelo determinístico puede proporcionar información para relacionar las emisiones de las fuentes con el impacto de éstas sobre los receptores, con lo cual apoya el planteamiento e implantación de estrategias de control de emisiones (Zannetti, 1990).

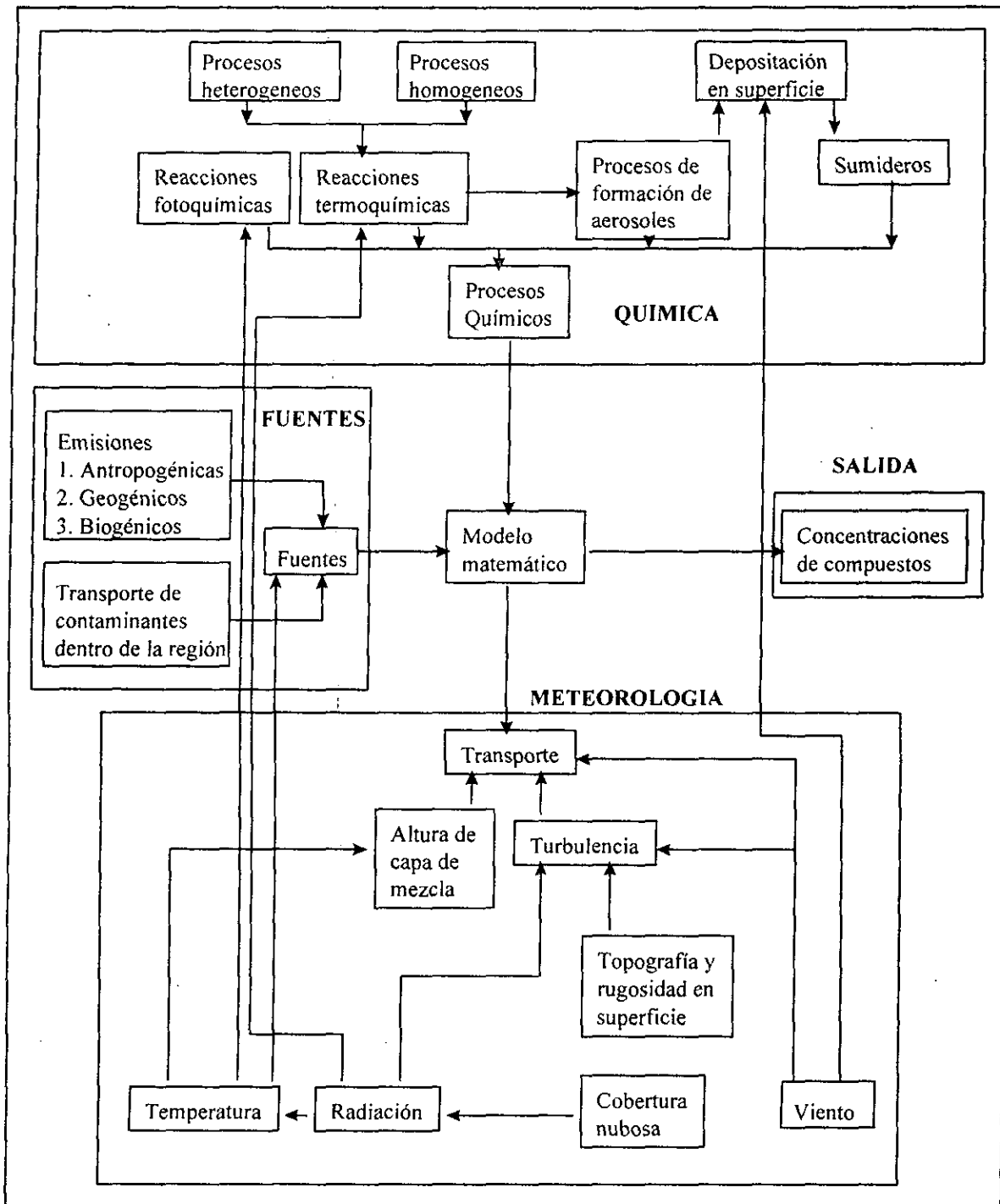
Puede considerarse que los modelos de calidad del aire son herramientas útiles para:

- Establecimiento de normatividad sobre control de emisiones.
- Evaluación de estrategias y técnicas para el control de emisiones.
- Ubicación de futuras fuentes contaminantes, con el fin de minimizar el impacto de las mismas sobre el ambiente.
- Planificar el control de episodios de contaminación con el fin de atenuar la frecuencia y el número de los mismos.

No obstante las bondades que poseen los modelos de calidad del aire, es importante mencionar que si bien por sí solos éstos no son la solución de los problemas de contaminación; sí proporcionan información útil para la implantación y evaluación de estrategias de control y reducción de emisiones.

Además de lo anterior, los modelos pueden aplicarse en diversos aspectos relacionados con la contaminación del aire; entre ellos, para describir procesos o fenómenos que se efectúan en la atmósfera. En particular, los modelos matemáticos tienen la capacidad para simular procesos como el transporte y la difusión atmosféricos, las reacciones térmicas y fotoquímicas; así como la sedimentación de diversas especies o partículas.

FIGURA 4. ELEMENTOS DE UN MODELO MATEMÁTICO TÍPICO



Fuente: McRae, 1981

Los modelos matemáticos que simulan los procesos atmosféricos relacionados con la contaminación del aire, están basados generalmente en las ecuaciones de conservación de masa de cada contaminante. En este caso no pueden prever ni las variaciones por velocidad del viento (para lo cual se requerirían ecuaciones de cantidad de movimiento), ni las variaciones por temperatura (que requeriría ecuaciones de energía); siendo necesario añadir datos de viento y temperatura. Sin embargo, estos modelos sí permiten incluir en una ecuación (o en una serie de éstas si se trata de varios contaminantes) los efectos de todos los procesos dinámicos que influyen en el balance de masa en un volumen (parcela) de aire.

Un modelo basado en las ecuaciones de conservación de masa requiere en su formulación información relativa a los siguientes factores: emisiones, meteorología, química del aire, así como información sobre los procesos de eliminación de contaminantes. La aplicación de modelos permite obtener una descripción del comportamiento de las especies reactivas; aunque también se puede aplicar a especies no reactivas. Asimismo, la formulación del modelo puede hacerse suponiendo un comportamiento estacionario de los contaminantes, o bien un estado variable con el tiempo; siendo igualmente variable la resolución temporal y espacial del modelo. Los modelos pueden basarse en un sistema de coordenadas fijo (euleriano); o bien, formularse de manera que proporcionen la variación de las concentraciones en un volumen de aire que se desplaza siguiendo un régimen de viento promedio o viento dominante (modelo lagrangiano) (Zannetti, 1990)

La difusión de los contaminantes atmosféricos puede ser simulada por técnicas como los modelos eulerianos y los modelos lagrangianos. Los fundamentos de éstos son descritos en el anexo 1, aunque a manera muy general cabe señalar que la diferencia básica entre éstas dos técnicas es que en el caso del primero, el sistema de referencia está fijo con respecto a la Tierra, mientras que en segundo el sistema de referencia sigue el movimiento atmosférico.

3.2 MODELOS FOTOQUÍMICOS

Entre las herramientas más importantes para el control del ozono, y otros contaminantes secundarios, es necesario resaltar el uso de modelos fotoquímicos, utilizados para describir las relaciones entre las emisiones de los contaminantes y las concentraciones de contaminantes fotoquímicos producidos por reacciones químicas en el aire durante el transporte, la dispersión y la acumulación de los contaminantes primarios.

Estos modelos, también denominados modelos de simulación de calidad del aire, son descripciones del transporte atmosférico, difusión y reacciones químicas de los contaminantes. Operan con grupos de datos que caracterizan las emisiones, la topografía y la meteorología de la región, produciendo en sus salidas información que describe la calidad del aire de una región. Prácticamente, un modelo de este tipo consiste de cuatro niveles estructurales funcionales: 1) un grupo de supuestos y aproximaciones que reduce el problema físico para tener una idealización que retiene las características más importantes del problema, es decir, plantea una formulación conceptual del modelo; 2) las relaciones matemáticas básicas y condiciones que describen el sistema físico idealizado; 3) esquemas computacionales usados para resolver las ecuaciones básicas; y 4) el programa computacional o código que desarrolla los cálculos.

Básicamente, los modelos fotoquímicos difieren primariamente en el número de procesos atmosféricos considerados en éstos, el nivel de complejidad en el tratamiento de tales procesos, así como en los métodos numéricos usados para resolver los sistemas de ecuaciones (Senfield, 1988).

Los modelos enfocados sobre el proceso o grupos de procesos interactivos, son clasificados como "modelos componentes" o "módulos". Por su parte, los modelos de calidad del aire pueden clasificarse como de "pronóstico", basados en principios fisicoquímicos fundamentales que gobiernan la contaminación del aire; y de "diagnóstico", que son descripciones estadísticas de datos observados sobre calidad del aire. Una clasificación más formal se da a continuación.

1. Modelos que proporcionan soluciones puntuales directamente. Estas soluciones son explícitas y están enfocadas directamente sobre la calidad del aire bajo consideraciones, que típicamente, son las concentraciones.
2. Modelos que proporcionan soluciones (numéricamente) sólo a través de cálculos sobre una, dos o tres dimensiones. Los modelos fotoquímicos de calidad del aire caen en esta categoría.

3.2.1 Modelo de caja

El modelo de caja individual (tipo Euler) es el más simple de los modelos fotoquímicos y está basado en la conservación de masa dentro de la caja, la cual generalmente representa una gran área, como por ejemplo una ciudad. La ecuación de conservación de masa queda entonces como: $(\partial/\partial t)(c z_i) = Q - c z_i(u/\Delta x)$, que por integración pasa a $c(t) z_i(t) = c(t_0) z_i(t_0) \exp(-t/T_i) + QT_i(1 - \exp(-t/T_i))$. Este modelo es empleado para contaminantes inertes y reactivos; en el último caso, la primera de las dos ecuaciones anteriores debe modificarse para considerar un módulo de química en los balances de masa (Zannetti, 1990).

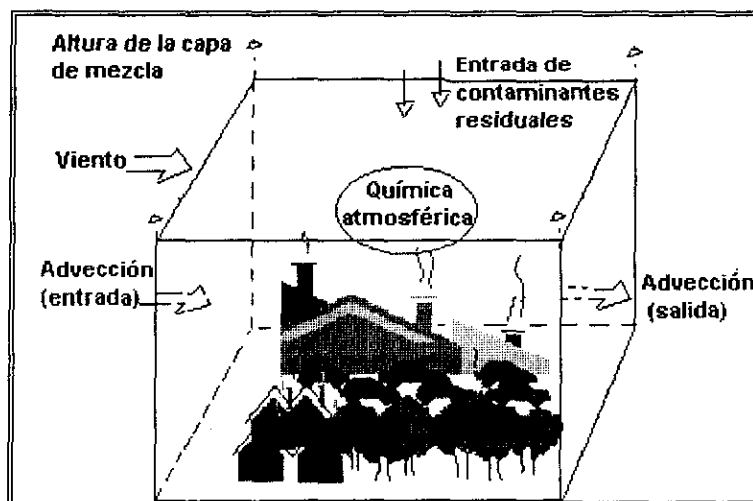
En estos modelos la región a modelar se trabaja como una sola celda, o caja, limitada en la parte baja por el piso; y en la parte alta o techo, por la base de una inversión térmica u otro límite superior de mezclado. Mientras que las fronteras Este-Oeste y Norte-Sur se delimitan de acuerdo con las dimensiones del área a modelar, ya que la caja puede incluir una superficie de varios kilómetros.

Dentro de la caja, las emisiones son vertidas por diversas fuentes y se supone que el mezclado de tales emisiones es instantáneo y uniforme. En este tipo de modelos es fundamental la suposición de que las emisiones son espacialmente homogéneas e instantáneamente mezcladas; bajo esta suposición, las concentraciones de contaminantes se describen mediante un balance que considera la velocidad con la cual son transportados los contaminantes dentro y hacia fuera del volumen de aire; la velocidad con la cual se emiten los contaminantes por las fuentes; la velocidad con la cual el volumen se expande y se contrae (en la vertical); la rapidez con la que entran y salen contaminantes por el techo de la caja; así como la rapidez con la cual los contaminantes reaccionan en la atmósfera o bien se depositan en superficies (figura 5).

Por su formulación, los modelos de caja pueden predecir sólo las variaciones temporales de las concentraciones regionales promedio para cada tipo de contaminante. Estos modelos carecen de resolución espacial y no pueden utilizarse en situaciones donde los modelos meteorológicos o de emisiones varían significativamente a través de la región modelada.

Cabe señalar que los efectos combinados de los patrones de emisiones locales y las condiciones meteorológicas, generalmente llevan a que las concentraciones de los contaminantes, estimadas por los modelos, presenten variaciones espacialmente significativas (Seinfeld, 1988).

FIGURA 5. REPRESENTACIÓN DE UN MODELO DE CAJA.



3.2.2 Modelos multicaja (malla)

El concepto de caja individual se ha extendido a simulaciones con modelos multicajas; en su forma más simple, éstos son descritos por la ecuación:

$$\Delta c_{i,j} = [(F_{i-1/2,j} - F_{i+1/2,j}) + F_{i,j-1/2} - F_{i,j+1/2}] + Q_{i,j} \Delta t / V$$

donde $\Delta c_{i,j}$ es la variación de la concentración promedio $c_{i,j}$ en la caja i,j durante el periodo Δt ; i,j son los índices horizontales de la caja; $Q_{i,j}(t)$ es la velocidad con que son emitidos los contaminantes por las fuentes; y V es el volumen de la caja (por ejemplo $V = \Delta x \Delta y h$, donde h es la altura de la caja), F representa el flujo de contaminantes a través de las paredes laterales de la caja, por ejemplo:

$$F_{i\pm 1/2,j} = c_{i,j} A_{i\pm 1/2,j} u_{i\pm 1/2,j} \quad \text{y} \quad F_{i,j\pm 1/2} = c_{i,j} A_{i,j\pm 1/2} u_{i,j\pm 1/2}$$

donde A es la área de cada lado de la caja, u es la componente del viento perpendicular a A , y el término $\frac{1}{2}$ indica el lado entre una celda y otra (Zannetti, 1990).

En estos modelos, las concentraciones para una área geográfica fija, se calculan en diferentes tiempos. El área geográfica puede tener desde un kilómetro cuadrado o más; mientras que las concentraciones de los contaminantes son estimadas a partir de las concentraciones iniciales en el área, las emisiones, el transporte dentro y fuera de la malla, la dilución y las reacciones químicas incluidas en el modelo químico. La aplicación de estos modelos permite estimar las concentraciones de los contaminantes en función del tiempo, para diferentes localidades ubicadas en la cuenca de aire donde se efectúa la simulación. Otra ventaja de estos modelos es la resolución geográfica que poseen; es decir, dado un control de las fuentes emisoras de intensidad parecida, pero localizadas en diferentes sitios, pueden apreciarse mejor los cambios en los efectos que tienen las emisiones (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986).

Los modelos de malla emplean un sistema de referencias cartesianas fijas para la descripción de la dinámica atmosférica (acorde con los modelos eulerianos). La región a modelar se limita, en su parte inferior por el piso y en la parte superior por la base de una inversión térmica o bien por una altura máxima especificada (por ejemplo la altura de capa de mezcla); mientras que a los lados se delimitan fronteras Este-Oeste y Norte-Sur según las dimensiones de la región a modelar. Este espacio se divide en arreglos 2D o tridimensionales de celdas con las cuales se forma la malla. Las dimensiones horizontales de cada celda pueden medir varios kilómetros, mientras que las dimensiones verticales son variables dependiendo principalmente del número de capas verticales y las dimensiones de las mismas. Aunque es común la

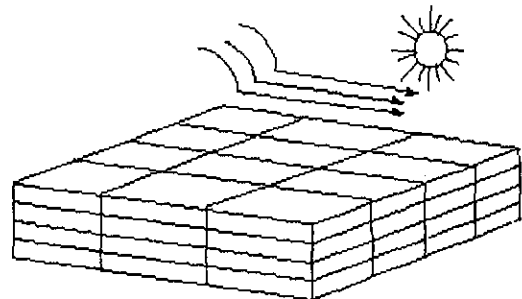
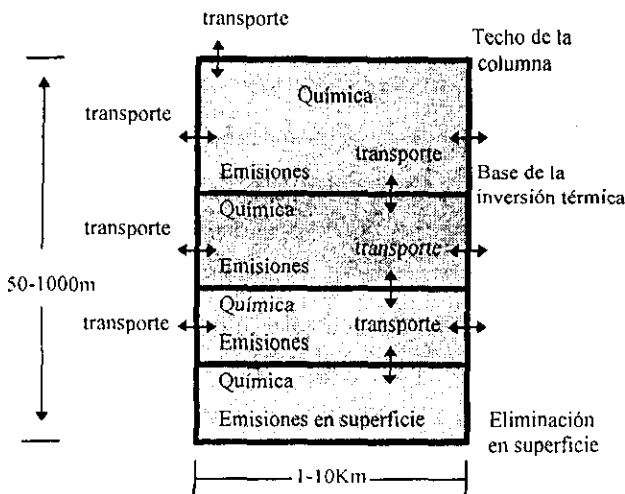
división vertical, algunos modelos de malla utilizan sólo un compartimiento en la vertical, con celdas bien mezcladas que se extienden desde el suelo hasta el techo de la malla; otros modelos prefieren aplicar una subdivisión vertical con lo cual la malla se divide a su vez en varias capas (figura 6).

La base de los modelos de malla es la ecuación de difusión atmosférica, que expresa la conservación de la masa de cada contaminante en un fluido turbulento en el cual se presentan las reacciones químicas. En general, las diferencias entre los modelos de malla estriban en el número de procesos físicos y químicos considerados, el nivel de exactitud en cada uno de éstos; así como el procedimiento numérico usado para resolver la ecuación de difusión atmosférica.

Los **modelos de malla anidada** intentan superar algunos de los problemas asociados con la resolución de procesos a nivel de submalla mediante un procedimiento por medio del cual se incluye una malla fina en otra red más grande. Esta aproximación reduce la submalla y con ello los efectos de dilución, que se presentan inicialmente en una red gruesa cuando la malla fina está centrada sobre las fuentes emisoras o en la área con mayor densidad de emisiones. Una red con resolución gruesa puede proporcionar mejores condiciones de frontera para un modelo de malla fina, sobre todo cuando los datos de entrada son difíciles de estimar por tener pocas mediciones de calidad del aire.

Por su parte, los **modelos de malla híbridos**, son modelos que incorporan un modelo de trayectoria en ellos. Típicamente, los componentes del submodelo de trayectoria tratan el transporte inicial, la dispersión y las transformaciones fisicoquímicas de los contaminantes emitidos en la malla. Una vez que la pluma de una fuente puntual se dispersa, los contaminantes presentes en ésta se vierten en las celdas de la malla y son procesados en el modelo.

FIGURA 6. DIVISIÓN VERTICAL Y HORIZONTAL DE LA REGIÓN, ASÍ COMO TRANSPORTE, TRANSFORMACIÓN Y ELIMINACIÓN DE LAS EMISIONES.



Partición de la región en celdas y capas

Fuente: IMP y Los Alamos National Laboratory, 1994

Una de las ventajas de los modelos de malla es que éstos son un medio para predecir la distribución tridimensional de las concentraciones para una región dada. No obstante, sus limitaciones derivan principalmente de los datos básicos de entrada (adquisición y ordenamiento). Cuando se cuenta con la información necesaria, los modelos de malla representan una aproximación muy recomendable entre los modelos de calidad del aire.

3.3 MODELO DE TRAYECTORIA

Al igual que los modelos de malla, el modelo de trayectoria es un caso particular de la ecuación de difusión atmosférica:

$$\begin{aligned} \partial c_i / \partial t + u(\partial c_i / \partial x) + v(\partial c_i / \partial y) + w(\partial c_i / \partial z) = \partial / \partial x (K_H (\partial c_i / \partial x)) + \partial / \partial y (K_H (\partial c_i / \partial y)) + \partial / \partial z (K_v (\partial c_i / \partial z)) + R_i + S_i \\ i = 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

El modelo de trayectoria pretende describir, en un sistema que se mueve sobre la superficie y siguiendo la dirección de los vientos dominantes, procesos físicos que afectan las concentraciones de contaminantes (acorde con el modelo lagrangiano). Para realizar esta descripción, es necesario introducir las siguientes transformaciones de variables en la ecuación 3.3.1,

$$\begin{aligned} \xi &= \xi(x, y, t) \\ \eta &= \eta(x, y, t) \\ t &= t \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

donde las formas funcionales de ξ , η son determinados de la trayectoria. Con estos cambios la ecuación 3.3.1 pasa a la forma:

$$\begin{aligned} \partial c / \partial t = K_H \{ [(\partial \xi / \partial x)^2 + (\partial \xi / \partial y)^2] \partial^2 c / \partial \xi^2 + 2((\partial \eta / \partial x)(\partial \xi / \partial x) + (\partial \eta / \partial y)(\partial \xi / \partial y)) \partial^2 c / \partial \xi \partial \eta + \\ [(\partial \eta / \partial x)^2 + (\partial \eta / \partial y)^2] (\partial^2 c / \partial \eta^2) + ((\partial^2 \xi / \partial x^2) + (\partial^2 \xi / \partial y^2)) (\partial c / \partial \xi) + ((\partial^2 \eta / \partial x^2) + (\partial^2 \eta / \partial y^2)) (\partial c / \partial \eta) \} - \\ ((\partial \xi / \partial t) + u(\partial \xi / \partial x) + v(\partial \xi / \partial y)) (\partial c / \partial \xi) - ((\partial \eta / \partial t) + u(\partial \eta / \partial x) + v(\partial \eta / \partial y)) (\partial c / \partial \eta) - w(\partial c / \partial z) + (\partial / \partial z) (K_v (\partial c / \partial z)) + R + S \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

En esta modalidad se considera la celda como homogénea, y las concentraciones en ésta dependen de la altura, ρ , y el tiempo de transporte de la parcela de aire, τ . Asimismo, si consideramos que la teoría K es una representación válida del mezclado turbulento vertical, la concentración media de un contaminante en la parcela es regida por:

$$\partial C_{\text{media}}(\rho, \tau) / \partial \tau = (\partial / \partial \rho) [K_v(\rho, \tau) (\partial C_{\text{media}} / \partial \rho)] + R(C_{\text{media}}) + S_{\text{media}}(\rho, \tau) \quad (3.3.4)$$

donde R es la velocidad de reacción de cada especie química, y $S_{\text{media}}(\rho, \tau)$ es la rapidez con que se emiten las especies químicas desde las fuentes elevadas. Con lo cual, la ecuación 3.3.4 queda sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$c_{\text{media}}(\rho, 0) = c_{\text{media}0}(\rho) \quad (3.3.5)$$

$$-Kv(0, \tau) \left(\frac{\partial c_{\text{media}}}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=0} = Q_{\text{media}}(\tau) \quad \rho = 0 \quad (3.3.6)$$

$$-Kv(H, \tau) \left(\frac{\partial c_{\text{media}}}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=H} = 0 \quad \rho = H(\tau) \quad (3.3.7)$$

donde $Q_{\text{media}}(\tau)$ es el flujo a nivel del piso del contaminante i , y $H(\tau)$ es la altura de la columna en el momento τ . El movimiento de la columna es descrito matemáticamente conforme transcurre el tiempo y en función de los parámetros Kv , S_{media} , Q_{media} y H , en la trayectoria especificada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} + u_{\text{media}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + v_{\text{media}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right) &= 0 \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} + u_{\text{media}} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + v_{\text{media}} \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

donde $u_{\text{media}} \equiv (x, y, z_R, t)$ son los componentes del viento a nivel superficie utilizados para describir la dirección de la trayectoria.

Finalmente, es necesario hacer algunas comentarios sobre las ecuaciones anteriores: a) el término de difusión turbulenta, el primer grupo de términos con el factor común (K_H), son eliminados en el modelo de trayectoria. Como se ilustra en los términos del primer corchete cuadrado de la ecuación 3.3.3, la difusión horizontal puede ser despreciable sólo en el caso de que el campo de concentraciones sea uniforme en la región de interés; b) la componente vertical del viento no se considera, sólo si no se presentan flujos convergentes o divergentes, los cuales son generados por factores como el efecto de isla de calor; c) finalmente, como se muestra en la ecuación 3.3.3, los términos que involucran las primeras derivadas en el espacio, $\partial c / \partial \xi$ y $\partial c / \partial \eta$ se eliminan sólo si:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} + u \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + v \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right) &= 0 \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} + u \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + v \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

donde, $u = u(x, y, z, t)$ y $v = v(x, y, z, t)$. Al comparar las ecuaciones 3.3.8 y 3.3.9 se puede ver que el modelo de trayectoria supone que $u = u_{\text{media}}$ y $v = v_{\text{media}}$, lo cual quiere decir que sólo se puede incorporar la constante horizontal del campo de vientos en una altura de referencia z_R ; es decir, que la variabilidad vertical del viento horizontal se suprime en el modelo de trayectoria (Kao y Seinfeld, 1975).

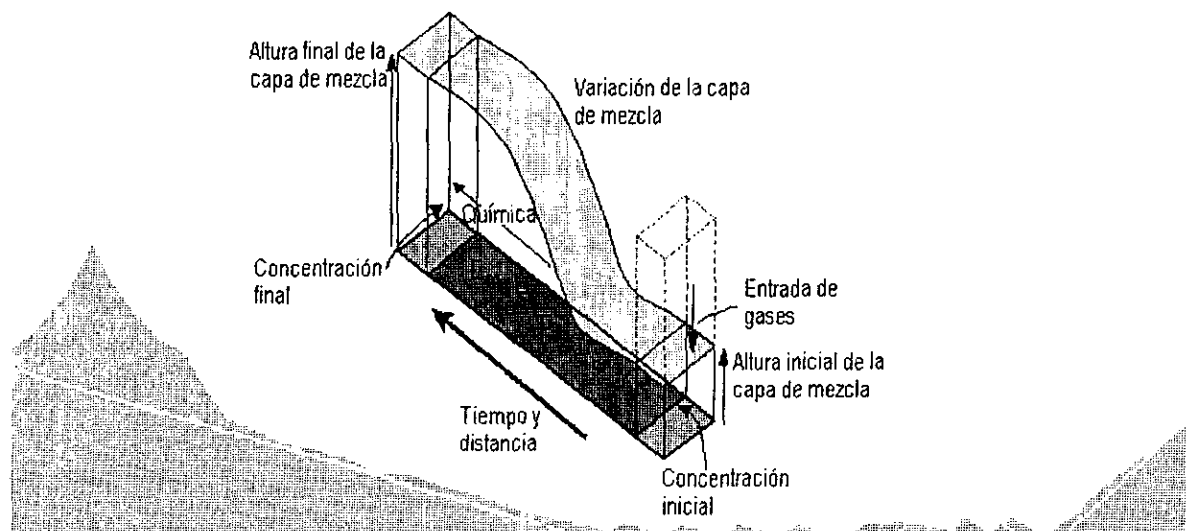
Como se ha mencionado anteriormente, los modelos de trayectoria están basados en la ecuación de difusión atmosférica para describir el transporte de contaminantes. En estos modelos se define una

columna de aire hipotética, limitada en la base por el piso y en su parte superior por la base de una inversión térmica o bien por otro límite establecido. A partir de un punto inicial, la columna se desplaza bajo la influencia de los vientos dominantes; pasando sobre las fuentes de emisión, con lo cual son incorporados los contaminantes primarios a la columna, simulándose las reacciones químicas dentro de ésta última mediante un mecanismo de reacción. A su vez, la columna puede dividirse en varias capas de aire, suponiéndose en este caso que se presenta un mezclado de las celdas inferiores hacia las celdas superiores. En los modelos de trayectoria de una sola capa, comúnmente se supone un mezclado homogéneo e instantáneo (figura 7).

Otra suposición que se hace en estos modelos es que la columna de aire retiene su forma vertical al desplazarse por acción del viento; esta consideración supone una idealización del flujo de vientos, en la cual la velocidad promedio de éstos no cambia a diferentes alturas. Asimismo, algunos modelos de trayectoria suponen que las dimensiones laterales de la columna no varían y tampoco se ven afectadas por la convergencia y divergencia del campo de vientos.

Los modelos de trayectoria que sólo consideran una columna de aire, no toman en cuenta la difusión horizontal de los contaminantes. Esto no tiene repercusiones importantes en los resultados si las fuentes de emisión están idealmente distribuidas de manera uniforme; pero de no ser así, a menos que la columna de aire pase durante su recorrido por grandes fuentes emisoras, el no considerar el efecto de

FIGURA 7. VISUALIZACIÓN DEL MODELO DE TRAYECTORIA Y LOS PROCESOS QUE SE EFECTÚAN EN LA COLUMNA DE AIRE (PARCELA)



difusión atmosférica puede ocasionar que se atenúe o elimine el efecto de estas fuentes fijas. Es decir, en caso de existir un gradiente de concentraciones significativo y perpendicular a la trayectoria, pueden obtenerse resultados pobres al despreciarse la *difusión horizontal*.

Para una parcela que pasa por fuentes fijas de línea y área, despreciar la difusión horizontal puede producir errores en las estimaciones de hasta un 10% (Seinfeld, 1988). Por su parte, *no considerar los vientos verticales puede tener un efecto significativo en las estimaciones, dependiendo de la convergencia y divergencia del campo de vientos. Asimismo, suponer que la parcela de aire es indeformable conduce a sobrestimar las concentraciones y/o a una descripción incorrecta de la ubicación de contaminantes a grandes distancias viento abajo o en campos de viento complejos.*

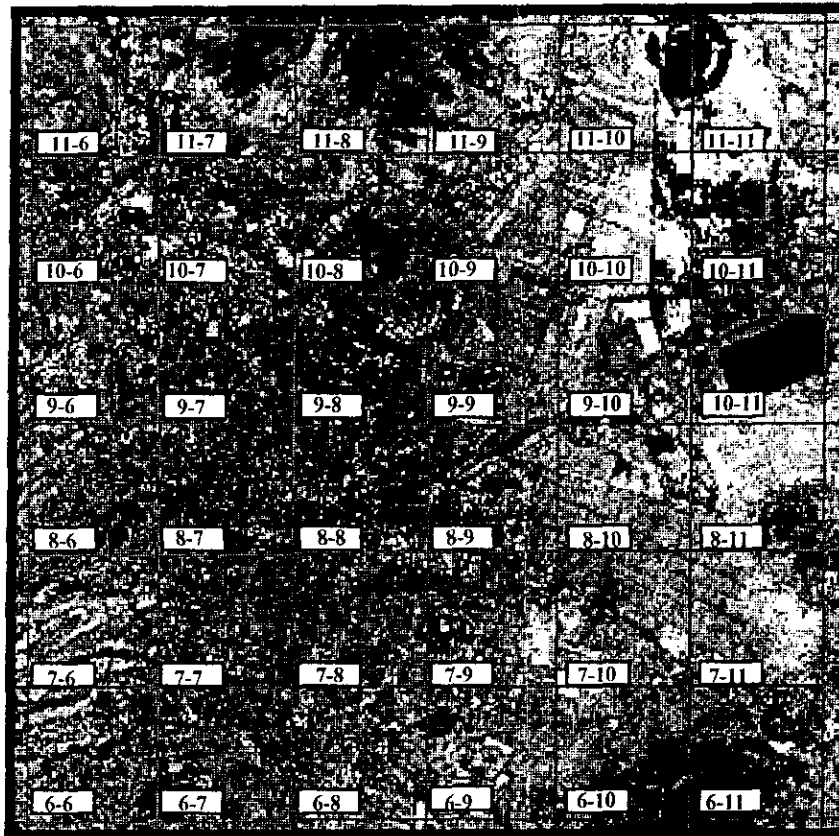
Adicionalmente, la suposición de que la parcela de aire permanece inafectada por la convergencia y divergencia de los campos de vientos, puede tener mínimas consecuencias; pero en casos en los cuales el terreno es ligeramente *rugoso (no llano) los vientos tienen variaciones espaciales significativas; y por lo tanto, esta suposición no es válida, ya que puede presentarse una ligera ruptura de la columna de aire.*

En cuanto a las regiones donde puede implantarse el modelo de trayectoria, éste no puede aplicarse en áreas rugosas o terrenos complejos donde los vientos tienen una componente vertical significativa y una considerable variación en los componentes horizontales con la altura. Además, puesto que el modelo sólo da información de la trayectoria por la que pasa la columna de aire, estos modelos no permiten hacer estimaciones espacio-temporales de las concentraciones para una región entera, limitándose éstas estimaciones a las partes por donde pasa la columna en su recorrido. El potencial real de este modelo es su utilidad en evaluaciones rápidas del efecto de cambios en los parámetros de entrada sobre los niveles de contaminantes.

3.4 RESOLUCIÓN TEMPORAL Y ESPACIAL DE LOS MODELOS

Los modelos basados en una descripción fundamental del transporte atmosférico y los procesos químicos que afectan los contaminantes, pueden tener una resolución temporal que oscila entre algunos minutos y un año. A los modelos cuya solución requiere resolver, con respecto al tiempo, una ecuación diferencial basada en la ecuación de continuidad, se les denomina modelos dinámicos; ya que estos describen la evolución de las concentraciones de contaminantes (con respecto al tiempo) en diferentes puntos de la región. Es decir, estos modelos dinámicos simulan el comportamiento de los contaminantes en función del tiempo.

FIGURA 8. MALLA DE SIMULACIÓN PARA LA ZMCM CON CELDAS DE 5X5 Km



Fuente: Área de modelos-IMP, 1997.

Para simplificar la resolución de la ecuación de continuidad se introducen determinadas hipótesis, como la velocidad de emisión y condiciones meteorológicas constantes, con ello es posible integrar la ecuación sobre un periodo prolongado para obtener un modelo estacionario. Un modelo de este tipo es capaz de prever la distribución espacial de las concentraciones de los contaminantes atmosféricos bajo condiciones meteorológicas y velocidades de emisión invariables con el tiempo.

En cuanto a la **resolución espacial de un modelo de calidad del aire** (es decir la **zona con respecto a la cual se promedian las concentraciones estimadas**) puede variar desde algunos metros hasta varios kilómetros.

La elección de una red espacial o **malla de simulación** sobre la que habrán de resolverse las ecuaciones depende principalmente del grado de detalle del inventario de emisiones disponible y de las variables meteorológicas. Por ejemplo si el inventario de emisiones y las variables meteorológicas disponibles poseen una resolución espacial de 5 Km, la resolución espacial de las concentraciones

estimadas no podrá ser inferior a 5 Km (figura 8). Algunas veces se desea prever las concentraciones de los contaminantes en las inmediaciones de ciertas fuentes de emisión, como una carretera, en este caso la resolución espacial de las concentraciones puede ser tan solo de unos metros.

Cada contaminante tiene diferentes requerimientos, lo cual debe estar de acuerdo con la escala espacial del modelo. Por ejemplo, el CO es esencialmente un problema local que se presenta en los alrededores de carreteras o cruces con gran circulación; por lo tanto, para calcular la eficiencia de las medidas de control de emisiones vehiculares o la influencia de variaciones del tráfico sobre los niveles de CO, es necesario un modelo con una resolución espacial del orden del ancho de una calle. Por su parte, los oxidantes fotoquímicos son un problema regional originado en parte por las elevadas emisiones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en una localidad; con lo cual, la resolución puede ser en este caso de varios kilómetros (Seinfeld, 1978)

3.5 INFORMACIÓN Y COMPONENTES REQUERIDOS PARA LOS MODELOS FOTOQUÍMICOS

3.5.1 Mecanismo químico

El modelo químico es uno de los módulos más importante, en éste se reproduce el **mecanismo y la cinética de las reacciones químicas que se efectúan en la atmósfera**. Mediante este componente es posible estimar las variaciones y concentraciones de las especies reactivas y de otros compuestos definidos en el mecanismo.

3.5.2 Meteorología

La información meteorológica necesaria en la formulación de los modelos consta generalmente de la velocidad y dirección del viento, presión atmosférica, radiación solar, humedad ambiental, así como la temperatura y altura de capa de mezcla; variables que además globalmente deben ser función de la ubicación geográfica y del tiempo.

3.5.3 Inventario de emisiones

El inventario de emisiones tiene como objeto estimar el flujo de contaminantes a la atmósfera en función del tiempo y la distribución de las fuentes en la región modelada. Las emisiones son representadas mediante un inventario de las mismas. **Un inventario de emisiones es una base de datos que idealmente contiene la distribución temporal y espacial de las emisiones provenientes**

de las fuentes antropogénicas y naturales. Para obtener este inventario, previamente se requiere realizar todo un procedimiento que incluye clasificar las fuentes como de área, de línea, puntuales, biogénicas, móviles, etc.; y a continuación, estimar las emisiones mediante el uso de factores de emisión, y emisiones por tipo de fuente/por hora o día (u otro periodo especificado) para cada tipo de contaminante.

Así, las emisiones son calculadas comúnmente en base peso (por ejemplo toneladas/día), a diferencia de las concentraciones ambientales de contaminantes, las cuales suelen estar expresadas en unidades de volumen, como las partes por millón (IMP y Los Alamos National Laboratory, 1994).

El término inventario de emisiones de alta resolución suele ser utilizado para describir el conjunto de datos utilizados con fines de modelación fotoquímica. El resultado de manejar este tipo de inventario es la obtención de un archivo de datos que está organizado según la malla de simulación; con lo cual, se tiene una distribución temporal y espacial de las emisiones, misma que corresponde a la distribución de las fuentes emisoras (Seinfeld, 1988).

Una vez formulado el modelo e incorporada la información sobre emisiones, meteorología, química, etc., el modelo puede utilizarse para estimar las concentraciones de los contaminantes (en el dominio del modelo) para diferentes sitios y tiempos.

3.5.4 Condiciones de frontera

En cuanto a las condiciones de frontera, éstas deben definirse en los límites del área de simulación e incluyen las **condiciones de emisión al tiempo inicial**, en la región a simular. Por tanto, el establecimiento de estas condiciones debe realizarse de tal modo que cuantitativamente sean lo más cercanamente posible (espacio y temporalmente) a las condiciones reales de emisión en el punto donde arranca la simulación; como puede ser el punto (x_i, y_i) y momento (t_0) en el que inicia el desplazamiento de la columna en el caso del modelo de trayectoria.

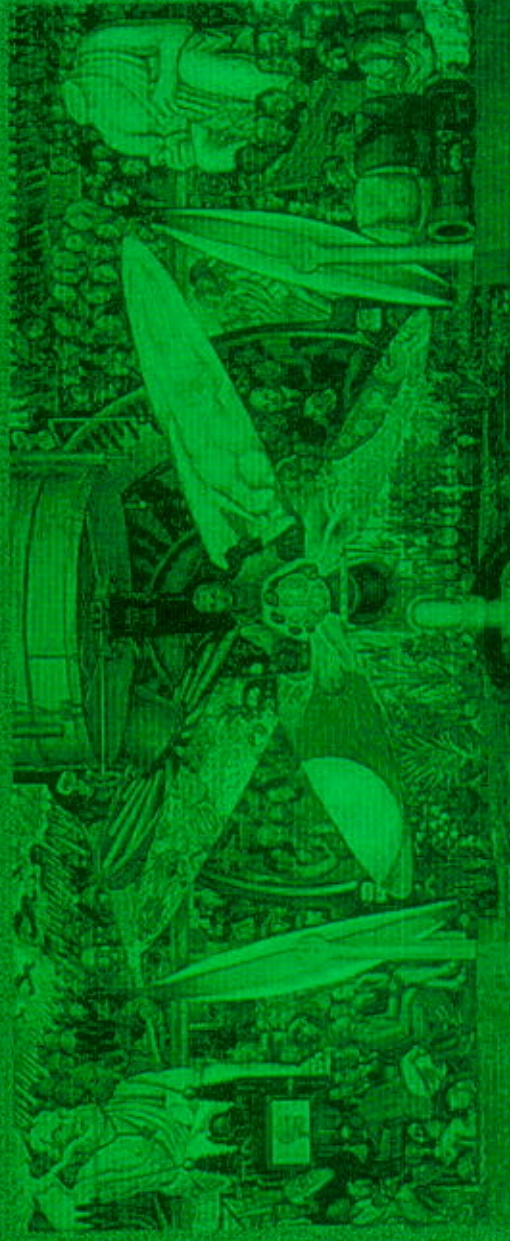
3.5.5 Condiciones iniciales

Respecto a las condiciones iniciales, éstas se refieren a las **concentraciones ambiente** (en el dominio del área modelada) **de las especies a considerar por el modelo** (por ejemplo Ozono) **al inicio de la simulación**. Estas incluyen concentraciones ambiente de SO_2 , NO_x , CO , H_2O , O_3 y también el desglose (fracción carbono o bien factores de división, según lo requiera el modelo) de los hidrocarburos de acuerdo con el mecanismo químico implantado en el modelo.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA

HOMBRE EN UNA ENCRICUJADA

Diego Rivera



La cosa mas bella que podemos experimentar es lo misterioso.
Es la fuente de toda verdad y ciencia.

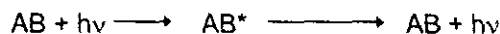
Albert Einstein, Lo que creo



Con el fin de tener una perspectiva sobre los principales procesos que se desarrollan en la atmósfera y que se relacionan con la producción de compuestos secundarios como el ozono, a continuación se presenta una visión panorámica de la química atmosférica con el objetivo de que mediante ésta se tenga una perspectiva de cómo interviene la química del propano y butano en la formación de ozono; y además, que dicha información sobre química sirva de apoyo a la sección donde se muestra el mecanismo de reacción, mismo que reproduce y representa la química atmosférica en el modelo de trayectoria.

4.1 FOTOQUÍMICA

Una gran parte de los procesos químicos en la tropósfera se inician por las reacciones fotolíticas, con lo cual la fotoquímica⁽⁴³⁾ tiene gran importancia en las reacciones que posteriormente involucran a los COV. La atmósfera actúa como un filtro de la radiación de onda corta, ya que muchas de las especies que la constituyen absorben dicha radiación. La radiación solar en el visible y ultravioleta interacciona con los constituyentes atmosféricos, los cuales se fragmentan y producen átomos, iones y radicales; o bien, en algunos casos sólo se excitan, cambiando su reactividad. La fotoquímica troposférica está dominada por especies como ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y formaldehído, los cuales absorben en el ultravioleta. La absorción de radiación por una molécula la conduce a una excitación electrónica como:

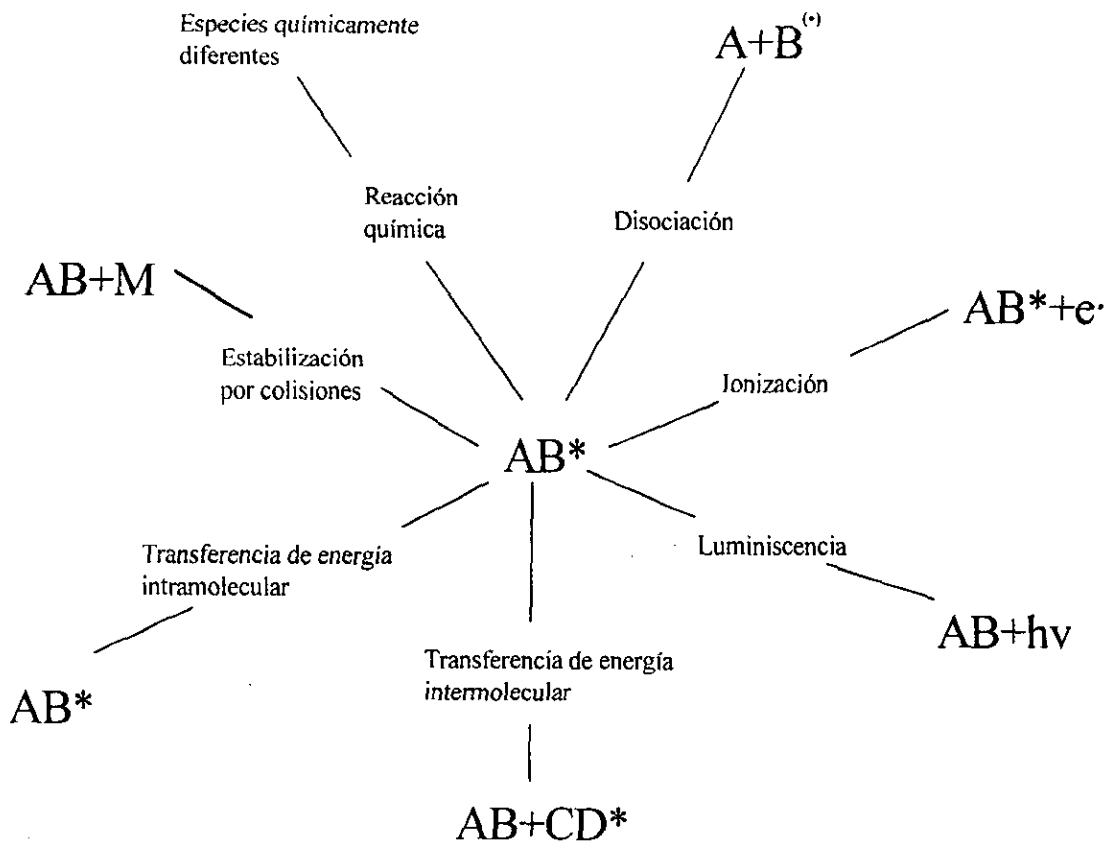


La molécula excitada (AB^*) tiene diferentes estadios: puede emitir energía como radiación (fluorescencia), disiparla por colisiones, utilizar la energía para transformaciones químicas (isomerización, disociación, ionización, etc.), transferir total o parcialmente energía a otras moléculas o participar en reacciones químicas (figura 9).

El proceso de **luminiscencia** o reemisión de radiación se denomina **fluorescencia** cuando tal emisión es inmediata, de lo contrario se le llama **fosforescencia**. Si las especies excitadas provienen de una reacción química, la emisión se llama **quimioluminiscencia**. Por su parte, la transferencia intermolecular de energía genera un nuevo estado electrónico de la molécula mediante una transición sin radiación; esta transferencia intramolecular excita las moléculas, produciendo especies diferentes (químicamente) a las especies originalmente absorbedoras. La estabilización por colisión permite que mediante transferencia de energía, la excitación electrónica se degrade a modos vibracionales, rotacionales y translacionales.

⁽⁴³⁾ El estudio de la fotoquímica está referido a las reacciones químicas cuya etapa de iniciación se relaciona principalmente con la absorción de luz (como fuente de energía para iniciar la reacción); luego de este proceso, las especies en la atmósfera pueden presentar sólo cambios intramoleculares o continuar hacia una cadena de reacciones para formar otras especies.

FIGURA 9. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE PARTÍCULAS POR DIFERENTES RUTAS

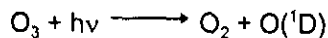


Fuente: Leighton, 1961

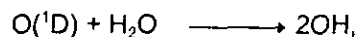
4.1.1 Ozono

El ozono absorbe energía a nivel de estratósfera en las bandas de Hartley (200-300nm), con lo cual atenúa la radiación de onda corta que llega a la tropósfera, funcionando como una importante capa protectora para la biósfera; el ozono también absorbe en las bandas de Huggins (300-360nm) y de Chappuis (440-850nm).

La radiación UV en las bandas de Huggies, así como la radiación visible en las bandas de Chappuis, disocian al ozono para producir Oxígeno molecular y Oxígeno atómico. Pudiendo ambos o alguna de estas especies encontrarse en estado excitado; por ejemplo, a $\lambda \geq 320\text{nm}$ el proceso primario es:



A nivel troposférico lo más sobresaliente en este proceso es la influencia de la luz en determinada λ sobre la producción de $O(^1D)$, ya que ésta última especie es una fuente de radicales OH vía la reacción:



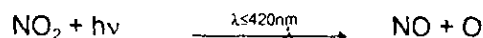
la cual es muy rápida y compite con la desactivación del $O(^1D)$,



En cuanto al oxígeno molecular, la mayor absorción de la luz por el O_2 está en la región de 175 a 200nm (banda de Schumann-Range), aunque también absorbe a 762nm.

4.1.2 Dióxido de nitrógeno

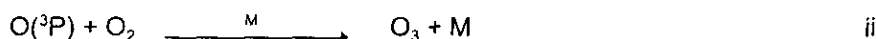
El dióxido de nitrógeno se disocia en óxido de nitrógeno y oxígeno atómico bajo radiación de longitud de onda entre 280 y 420nm:



por arriba de 430nm sólo se forman moléculas excitadas de Dióxido de nitrógeno (NO_2^*). Cabe señalar que el NO_2 es una de las especies fotoquímicamente más activas en las atmósferas contaminadas; y tiene por lo tanto, gran importancia en la formación de esmog fotoquímico (Mahan, 1991, citado en Castro, 1995).

4.2. FOTÓLISIS Y REACCIÓN DEL O_3 Y NO_2

La concentración de ozono se establece en la troposfera a través de la fotólisis del NO_2 , seguida por la reacción con oxígeno molecular

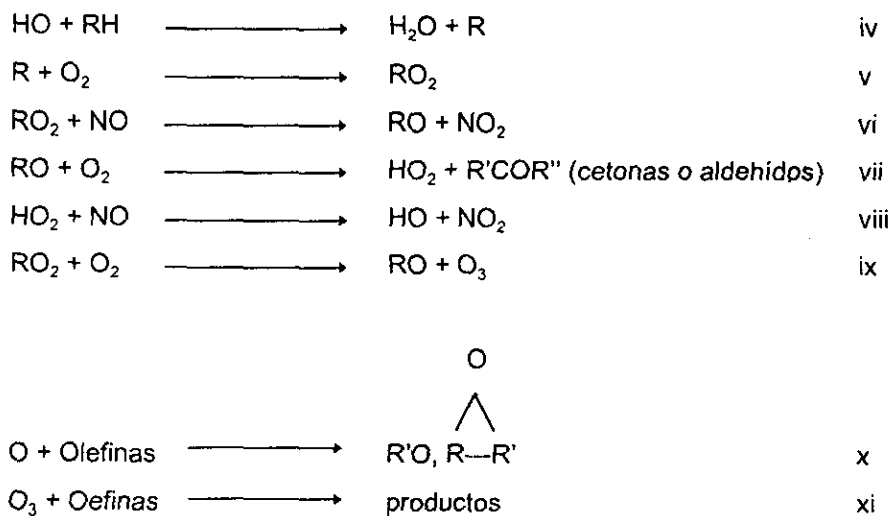


parte del ozono es eliminado por la reformación de NO_2



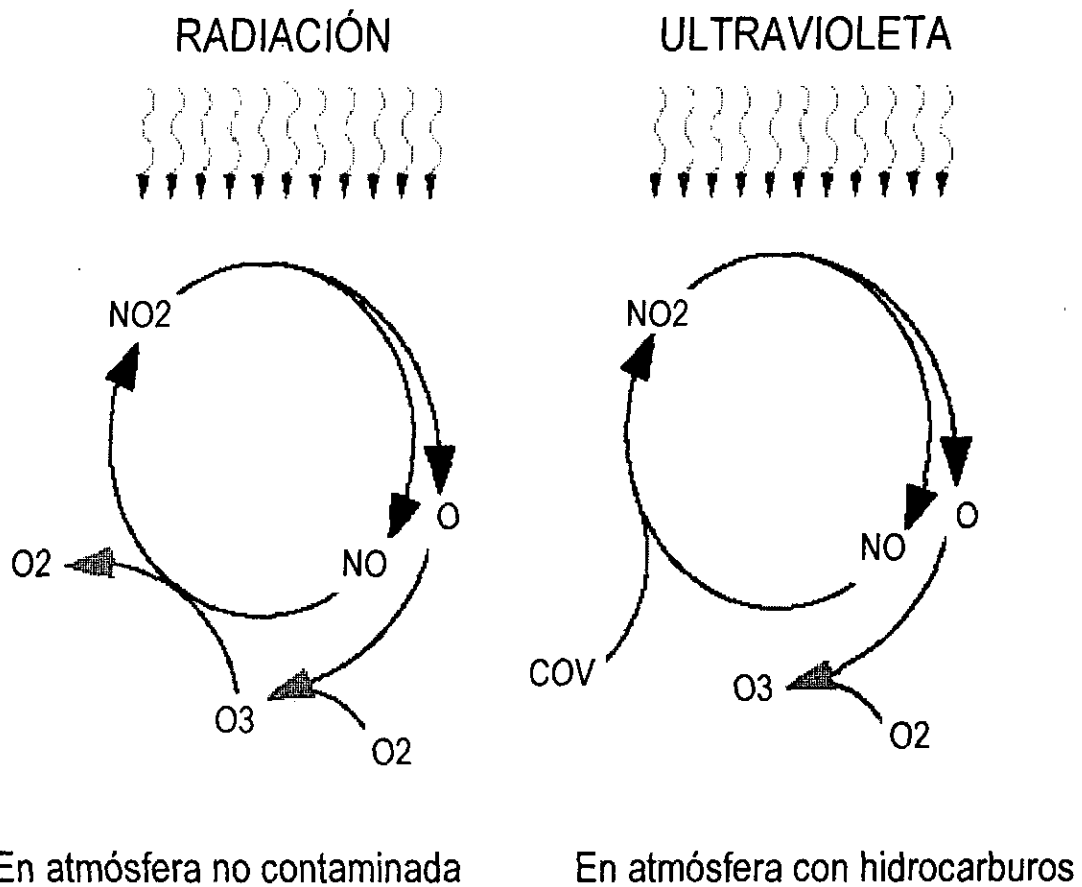
El ozono producido por el mecanismo anterior normalmente es el observado en atmósferas no contaminadas. Sin embargo, en atmósferas con contaminación acentuada, en la etapa de propagación el oxígeno molecular reacciona con hidrocarburos para formar radicales libres, y esto conduce a una prolongada secuencia de reacciones; en gran número de las cuales, se presenta la oxidación del NO a NO₂.

Las reacciones anteriores durante el día producen una concentración de ozono troposférico gobernado por la relación $[\text{O}_3] = [\text{NO}_2] J / [\text{NO}]k$. Donde J es la constante de fotodisociación, la cual indica que esta reacción es proporcional a la intensidad de la luz que llega a la tropósfera, en la longitud de onda que provoca la disociación del NO₂ (290-430nm). Por esta razón, la concentración de ozono aumenta conforme se incrementa la intensidad de la luz durante el día y la razón $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ se eleva conforme el NO es convertido a NO₂. Esta conversión es fomentada a través de reacciones que involucran radicales libres como OH, HO₂, y RO₂,



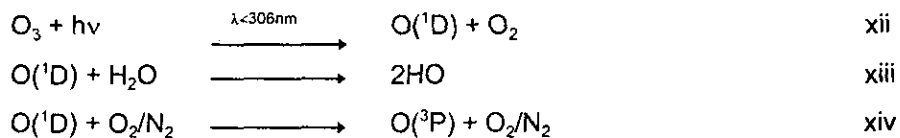
Las reacciones x y xi son el inicio de una serie de reacciones que producen ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas y compuestos nitrogenados. La reacción ix es una de las más importantes en la producción de ozono en atmósferas contaminadas, ya que como se puede ver en la figura 10, con la intervención de radicales provenientes de los hidrocarburos, el ozono ve alterado su ciclo normal y tiende a acumularse, compitiendo la reacción ix con la iii.

FIGURA 10. CICLOS FOTOQUÍMICOS SIMPLIFICADOS EN LA FORMACIÓN Y ELIMINACIÓN DEL OZONO.



Fuente: Instituto Mexicano del Petróleo y Los Alamos National Laboratory, 1994.

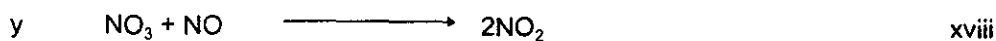
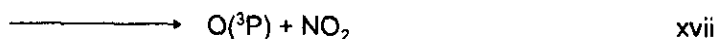
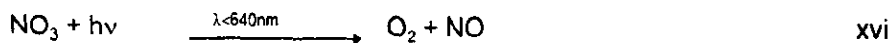
Como se observa en las cadenas de reacción anteriores, el radical OH inicia la secuencia de reacciones, lo cual le da gran importancia en los procesos de oxidación de hidrocarburos (ver Anexo 2). Cabe resaltar que la concentración de OH en la tropósfera es una función de la concentración y naturaleza de los hidrocarburos presentes, la concentración de NO y de NO₂, la humedad y la intensidad de la radiación solar en longitudes de onda menores a 306nm, la cual controla la magnitud de la J (O₃).



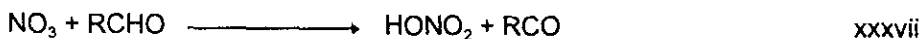
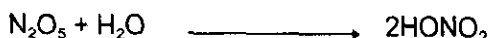
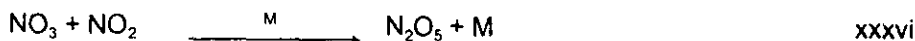
Durante la noche, el NO₂ participa en otro mecanismo de reacción que produce ácido nítrico (Calvert et al., 1985), iniciándose éste con la reacción siguiente:



Mientras que en el día el NO_3 es cuantitativamente poco importante en la producción de ácido nítrico, ya que es eliminado por las reacciones siguientes,

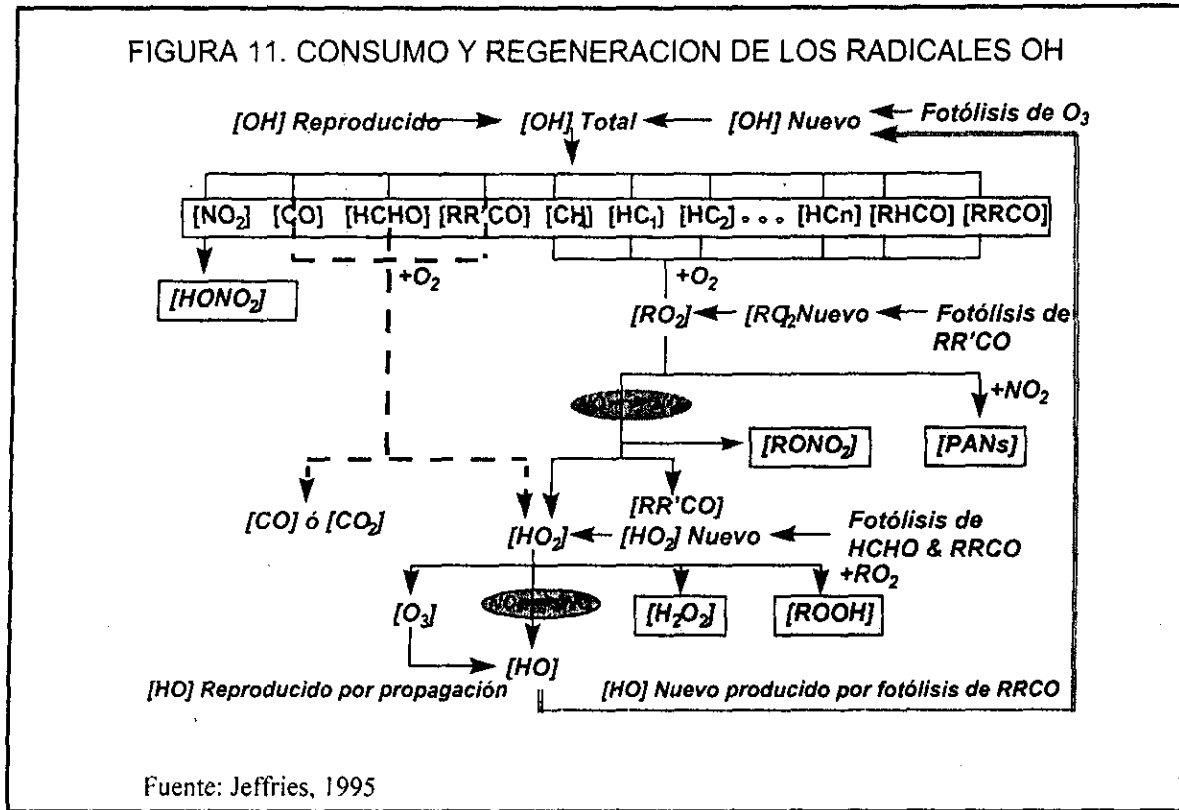


pero durante la noche, no sólo cesa la generación del NO por fotólisis del NO_2 ; también se detiene la eliminación del NO_3 por fotólisis; y además, gran parte del NO que aún perdura en la tarde es oxidado a NO_2 por especies como el ozono; con lo cual, las reacciones xvi-xviii dejan de ser sumideros del nitrato. En la noche, las reacciones del NO_3 cobran importancia; por ejemplo, el nitrato reacciona con NO_2 para formar N_2O_5 y este reacciona con H_2O para producir después ácido nítrico; o bien, puede generar éste último directamente por extracción de un H a partir de compuestos reactivos como los aldehídos.



4.3 ETAPAS DE LA OXIDACIÓN ATMOSFÉRICA DE COV

Como se puede ver en la serie de reacciones y mecanismos arriba descritos, los COV tienen una amplia participación en la química atmosférica; sin embargo, éstos tienen diversas transformaciones de acuerdo a los procesos en que participan. Al respecto podemos distinguir tres etapas generales en las cuales se puede dividir la química atmosférica de las especies que participan en los diversos mecanismos químicos, mismos que dan origen a cantidades importantes de compuestos secundarios. A continuación se describen las etapas señaladas.



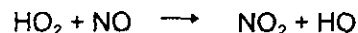
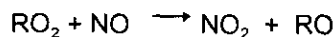
4.3.1 Etapa de iniciación

La iniciación de radicales libres⁴ es un proceso de fotólisis o la reacción de una especie que fue previamente formada. Cuando en el proceso de iniciación se producen radicales, se denominan a éstos "radicales nuevos"; siendo posible que cada radical nuevo a su vez intervenga en la producción equivalente de un radical OH nuevo, es decir hay una producción radical-radical (figura 11).

4.3.2 Etapa de propagación

Los pasos de propagación son aquellos donde los COV se oxidan y la conversión NO a NO₂ se presenta. Para que un paso de reacción sea considerado un paso de propagación en éste debe haber equilibrio entre los radicales consumidos y producidos. Al conectar varios pasos de propagación es posible visualizar por que a esto se le denomina una cadena de oxidación:

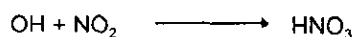
⁴ Un radical libre es una especie con un electrón sin compartir o no enlazado.



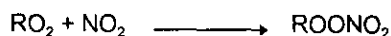
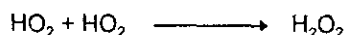
Aquí una molécula de COV es convertida a moléculas de compuestos carbonilos y dos moléculas de NO son convertidas a dos moléculas de NO₂; además, un radical libre OH se produce otra vez al final de la cadena, mismo que puede definirse como un radical OH recreado o viejo; el cual es diferente en su origen al radical OH nuevo, que interviene por primera vez en el proceso de iniciación. En esta cadena el OH inicial puede ser tanto un OH nuevo como un OH viejo.

4.3.3 Etapa de terminación

La terminación detiene la propagación porque los radicales que reaccionan son incorporados en productos estables. Una de las reacciones de terminación más frecuentes es:



La razón de que esta reacción domine la terminación es que la propagación de radicales libres produce NO₂, con lo cual este dióxido de nitrógeno producido en la propagación está disponible durante el periodo en el cual también están presentes cantidades apreciables de radicales libres. Otras reacciones de terminación son:



Donde RONO₂ es un nitrato orgánico y ROONO₂ es un nitrato peroxiorgánico. Es importante resaltar que las reacciones radical-radical se presentan en razones significativas sólo después de que gran parte de los NO_x han sido eliminados, de otro modo los radicales pueden reaccionar con NO en la propagación. Generalmente el proceso de terminación es dominado por la formación de HNO₃ (Jeffries, 1995).

De manera simplificada puede sintetizarse lo arriba descrito con lo siguiente: en la iniciación se producen radicales por acción del radical hidroxilo (extracción de H) o por fotólisis; durante la propagación los radicales nuevos y viejos (radicales recreados durante el ciclo) oxidan los COV para producir radicales peróxido (RO₂· y HO₂·) y estos radicales peróxido oxidan el NO a NO₂; además, en esta etapa también se

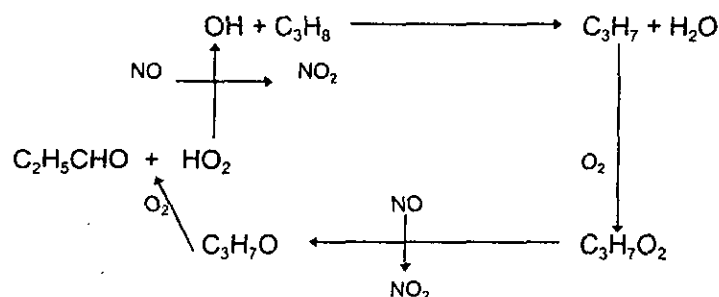
pueden reproducir otros radicales. En la fase de terminación dos radicales reaccionan para formar una especie estable, o bien NO o NO₂ y un radical peróxido, éste último puede finalmente reaccionar para formar un nitrato orgánico. En ambos casos, la terminación detiene el ciclo de radicales.

4.4 QUÍMICA DEL PROPANO Y BUTANO

Los alcanos constituyen la clase de hidrocarburos más abundante en las emisiones antropogénicas (Atkinson, 1990) y dentro de estos compuestos se incluyen tanto el butano como el propano. Bajo condiciones urbanas, estos compuestos reaccionan principalmente con los radicales OH durante el día, siendo de menor importancia su reacción con los radicales NO₃, misma que se da durante la noche (ver sección A 2.1 de Anexo 2). En ambos casos la iniciación se da por la extracción de un átomo de hidrógeno del enlace C-H.

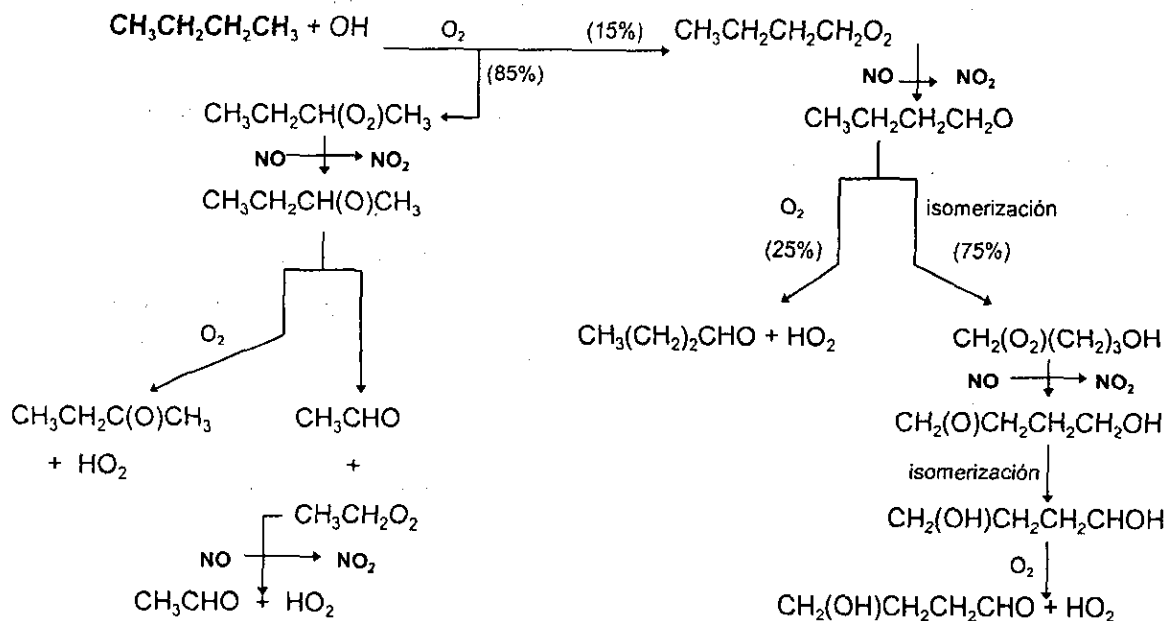
4.4.1 Reacción del propano con el radical OH

La reacción procede por la extracción de un hidrógeno del enlace C-H, con lo cual se producen un radical alquilo, que al reaccionar con oxígeno molecular da lugar a un radical alquilperóxido. Este último radical realiza una primera oxidación de NO a NO₂ generándose además un radical alcoxi, mismo que luego de ser oxidado por O₂ produce propionaldehído y un radical peróxido, el cual puede efectuar una segunda oxidación NO a NO₂, regenerándose un radical hidroxilo, que puede participar en una nueva cadena de oxidación de algún otro hidrocarburo, incluyendo desde luego otra molécula de propano. El propionaldehído por su parte, puede ser fotolizado o reaccionar con un radical OH, en ambos casos se producen radicales peróxido que pueden realizar nuevas oxidaciones NO a NO₂ (ver sección 1.4 del Anexo 2). La formación del NO₂ por acción de compuestos derivados de la oxidación del propano es muy importante, pues como se vio en las reacciones i-iii el NO₂ es un precursor del ozono.



4.4.2 Reacción del butano con el OH

A continuación se muestra la cadena de reacciones que sigue el n-butano para producir radicales libres por su oxidación en la atmósfera. Como se puede observar en esta secuencia de reacciones, el proceso inicia (como en el caso del propano) con una extracción de un hidrógeno y una posterior oxidación por oxígeno molecular, lo cual da origen a los radicales alquilperoxilo que realizan la oxidación de NO a NO₂. Si consideramos la ruta con el porcentaje mayor vemos que se producen al menos un par de oxidaciones del NO y además se generan acetaldehído y/o metil-etil-cetona (MEK); es decir, los radicales producto de la oxidación del butano al menos participan en dos oxidaciones del NO₂; pero además, la fotólisis y reacción del acetaldehído y la MEK también pueden participar en la generación de otros radicales que a su vez intervienen en otras oxidaciones del NO (ver sección A 2.4 del Anexo 2).



Por otra parte, la ruta que considera la extracción del hidrógeno a partir del carbono primario del butano, muestra que por esta cadena de reacción al menos se presentan dos oxidaciones del NO por los radicales provenientes del butano. Con lo anterior se observa que los radicales producidos en estas reacciones potencialmente pueden participar en la oxidación de 4 moléculas de NO; y además, durante este proceso se generan compuestos muy reactivos como el acetaldehído y la metil-etil-cetona, mismos que pueden dar origen a otras cadenas de reacción donde también se producen radicales libres. Lo anterior muestra que el butano tiene un mayor impacto que el propano en la generación de radicales libres y con ello en la formación de ozono.

Con respecto a otra ruta que funcione como sumidero de los radicales producidos en la oxidación de butano y propano, cabe resaltar que la producción de compuestos alquilnitratos podría darse con la participación de los radicales alquilperoxi formados durante la oxidación de dichos alcanos. De acuerdo con Seinfeld (1986), los radicales RO₂ (para un R con tres o más carbonos) producidos en la oxidación de los alcanos pueden generar compuestos alquilnitratos al reaccionar con NO: RO₂ + NO → (ROONO)* → (RONO₂)* → RONO₂ + M; al respecto, Finlayson *et al.* (1986) señala que esta reacción sólo es significativa para compuestos con radicales RO₂ de 4 o más carbonos. El mayor tamaño de la cadena R tiene importancia en esta reacción de adición porque es un factor que influye en la permanencia del intermediario, lo cual aumenta la probabilidad de que éste pueda estabilizarse por colisiones, compitiendo este proceso con la descomposición del compuesto nitrogenado; y determinando en gran medida con ello, la formación de estas especies terminales.

4.5 CICLOS DE LOS NOX Y LOS OH

La interconexión de los ciclos de los OH y los NOx, conducidos principalmente por la presencia de luz solar, permite ver que cada ciclo está conectado con el otro mediante una retroalimentación. En la figura 12 se muestra la relación entre tales ciclos: las cajas grises incluyen principalmente procesos de tipo orgánico y las cajas blancas incluyen básicamente procesos inorgánicos. La interacción de estos ciclos conduce, entre otras cosas, a la producción de ozono. El consumo de COV y NOx se presenta por la intervención del ciclo de radicales libres, en el cual los principales procesos son la iniciación, la propagación y la terminación antes descritas.

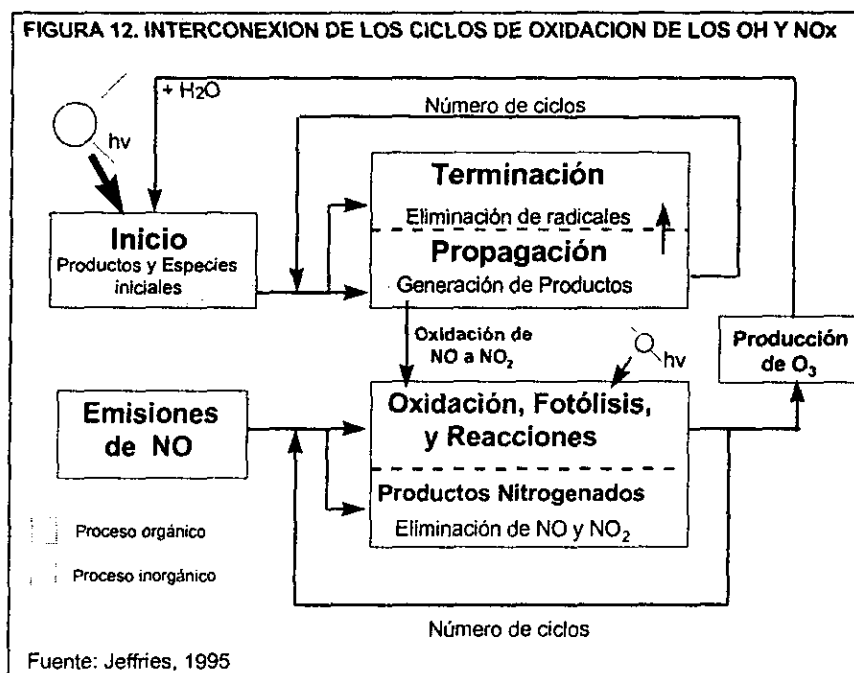
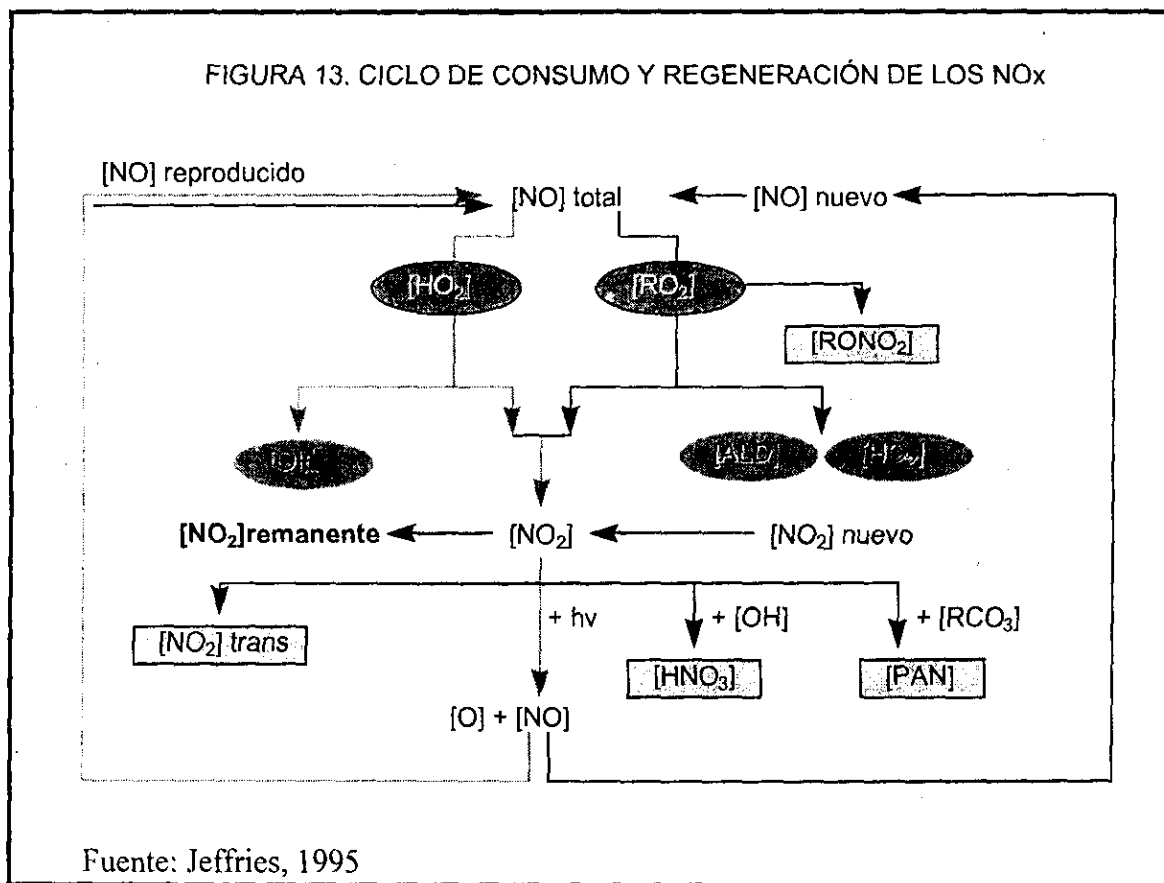


FIGURA 13. CICLO DE CONSUMO Y REGENERACIÓN DE LOS NO_x



Fuente: Jeffries, 1995

Acoplado estrechamente a esta cadena de radicales está otro ciclo en el cual el NO emitido (nuevo) es oxidado a NO₂; siendo a su vez fotolizado el dióxido de nitrógeno en presencia de luz para descomponerse otra vez en NO; mismo que a su vez, puede ser oxidado hasta NO₂. Por otra parte, compitiendo con las reacciones fotolíticas del NO₂, se encuentran las reacciones de radicales que convierten NO₂ en productos inorgánicos y productos orgánicos nitrogenados.

En el ciclo de oxidación de los NO_x (figura 13), tanto el NO nuevo (emitido directamente) como el NO viejo (es decir, no emitido directamente sino producido en el ciclo), son oxidados a NO₂ por los radicales producidos en la propagación del ciclo orgánico. El NO₂ producido nuevamente se fotoliza para continuar el ciclo; o bien, reacciona con radicales para finalizar el ciclo del nitrógeno, con lo cual simultáneamente concluye el ciclo de radicales.

La fotólisis del NO₂ produce un átomo de oxígeno (O³P) que puede intervenir en la formación de O₃. Y en presencia de NO, el ozono reacciona inmediatamente produciendo NO₂ otra vez (figura 10). En estas circunstancias, los radicales peroxi orgánicos reaccionan únicamente con NO viejo producido por fotólisis de NO₂. Por otro lado, los radicales orgánicos compiten con el ozono por NO, con lo cual este

último tiende a acumularse al ser producido continuamente por fotólisis. Una vez que el NO nuevo ha sido oxidado, el NO viejo puede ser incluido en el ciclo varias veces para producir nuevo ozono cada vez que se cumpla un ciclo. En este sentido, una molécula de NO puede producir de tres a cuatro moléculas de ozono; y así, el ozono puede acumularse o bien irse eliminando gradualmente en el ciclo del nitrógeno; con lo cual se tiene una producción neta de ozono por NO₂ fotolizado de menos de 1. No obstante, el O₃ puede reaccionar con otras especies orgánicas (como las olefinas) y ser eliminado.

Finalmente, la reacción de NO₂ con radicales forma productos terminales de nitrógeno como el ácido nítrico y los peroxi nitratos orgánicos; con lo cual, al disminuir los NO₂ fotolizables se atenúa la producción de ozono y los átomos de nitrógeno fijados en estos nitratos estables salen del ciclo. **Cuando todo el nitrógeno ha reaccionado por esta ruta la producción y acumulación del ozono se detiene y se dice que éste está limitado por NO_x.**

A manera de conclusión puede observarse a partir de la descripción antes mencionada, que cada COV puede influir por varios caminos sobre un sistema en reacción: por producción directa de radicales peroxi y alcoxi, por producción de nuevos radicales OH, por propagación de radicales y por eliminación de NO_x. Este último proceso se refiere a la formación de compuestos nitrogenados como los alquilnitratos y el ácido nítrico, productos terminales que sirven como sumideros a los diversos óxidos de nitrógeno.

Con esto se puede visualizar que aún cuando la tasa de fotólisis decae, los mecanismos en los procesos fotoquímicos generan productos que más tarde participan en una química de transición (vespertina) en la cual gradualmente la presencia de compuestos como los nitratos, va teniendo cada vez más importancia conforme se pasa a una química en fase oscura; es decir, en la tarde al decaer la tasa de fotólisis se presenta una transición de una química regida en su etapa de iniciación por el radical OH, a una química dominada por el radical nitrato.

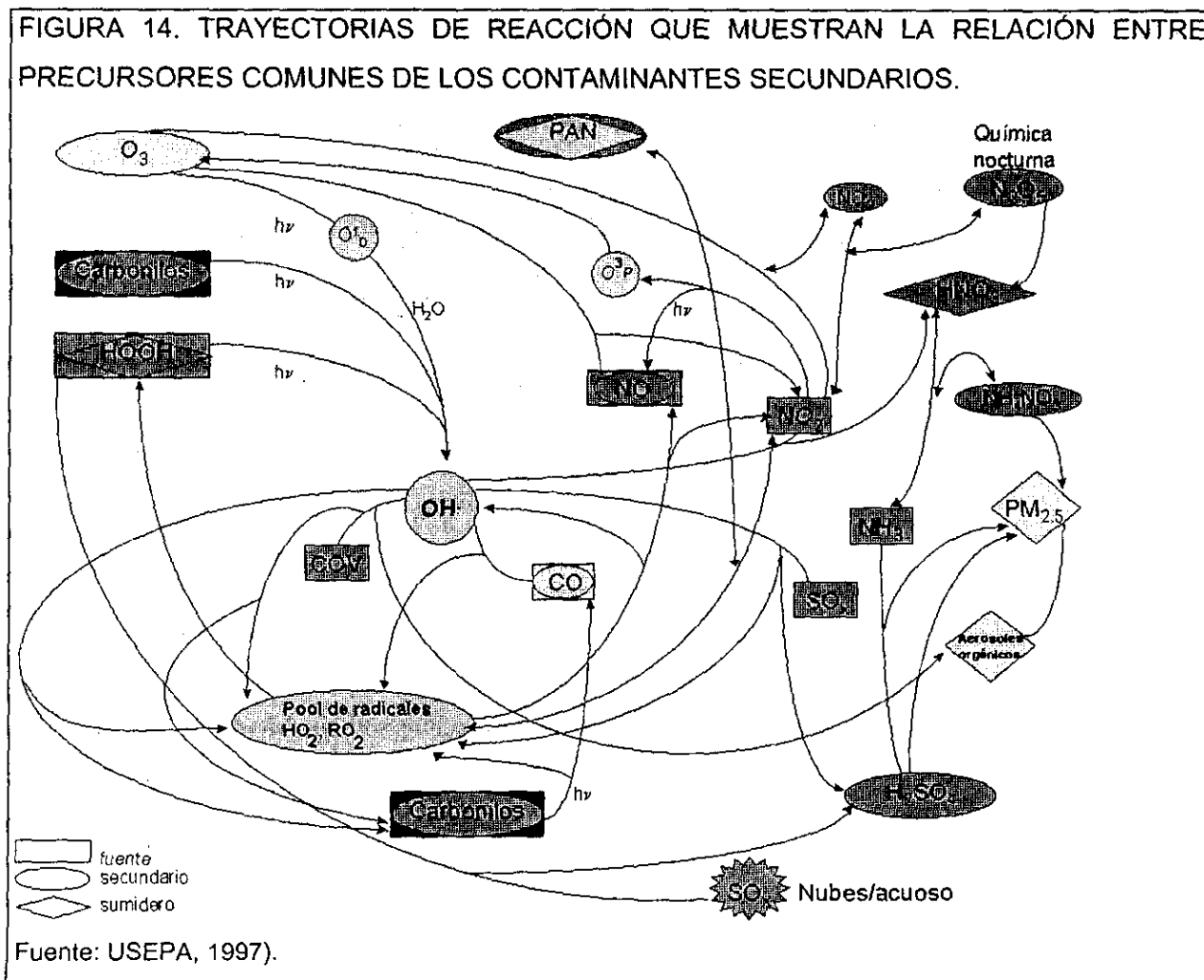
4.6 RELACIÓN DEL OZONO Y SUS PRECURSORES CON OTROS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

En referencia a la influencia de los radicales libres y los precursores de ozono sobre otros contaminantes, puede mencionarse que tanto los NO_x como los COV luego de participar en los procesos de oxidación pueden intervenir en la formación de compuestos terminales como el ácido nítrico (precursor del nitrato particulado) e inclusive, de manera más compleja, dar origen a compuestos alquilnitrato (precursores de aerosoles orgánicos). Por su parte, la formación de ozono y partículas secundarias se ve antecedida por una oxidación de sus precursores, misma que se realiza por acción de los radicales OH y

HO₂; por lo cual, potencialmente los procesos de iniciación, propagación y terminación de radicales que se presentan durante los mecanismos fotoquímicos repercuten tanto en la producción y acumulación de ozono, como en la generación de partículas.

Lo anterior sugiere que existe una interdependencia de radicales; es decir, se puede asumir que en realidad todos los precursores son comunes. Así por ejemplo, el SO₂ bien puede ser considerado un precursor del ozono, pues como se ve en la figura 14 está relacionado con la presencia de radicales OH, mismos que a su vez intervienen en las reacciones de iniciación de los COV. Por su parte, la mayoría de las especies de COV cuyos productos derivan en compuestos o especies de terminación que forman aerosoles orgánicos, pueden considerarse precursores de partículas. Sin embargo, esta fuente o mezcla universal de precursores no necesariamente lleva al desarrollo de una respuesta común. Por ejemplo, el decremento de un precursor que disminuye algún componente de las partículas, puede reflejarse potencialmente en un incremento de ozono o de otro componente de las partículas (figura 14).

FIGURA 14. TRAYECTORIAS DE REACCIÓN QUE MUESTRAN LA RELACIÓN ENTRE PRECURSORES COMUNES DE LOS CONTAMINANTES SECUNDARIOS.



Con lo antes mencionado, se aprecia que existen múltiples no linealidades; así como retroalimentaciones positivas y negativas (análogas al control NO_x-O₃-COV). Es decir, si consideramos una base común de precursores, una o varias fuentes pueden emitir precursores que afecten simultáneamente tanto al ozono como a las partículas, e inclusive la presencia de tales precursores comunes puede tener efectos sobre la calidad del aire ambiente. Efectos que varían de neutros a negativos y/o positivos, según su impacto en la acumulación de ozono y la formación de partículas. Finalmente, esto permite suponer la eventual presencia de coepisodios con elevadas concentraciones de ozono y de partículas (USEPA, 1997).

Como se mencionó en el capítulo anterior uno de los módulos más importantes del modelo fotoquímico es el mecanismo de reacción. Este trata de simular los procesos químicos que se presentan en la atmósfera mediante una representación simplificada donde se incluyen tanto las reacciones (y la cinética de las mismas) que describen la fotoquímica, así como la química orgánica e inorgánica. A continuación se presenta el mecanismo utilizado en el modelo de trayectoria y las reacciones del propano y butano implantadas en el mismo para tener explícita la química de estas dos parafinas.

4.7 MECANISMO DE REACCION

La química de la contaminación del aire es estudiada en dos niveles: estudios de cinética y mecanismos de reacción en laboratorio y experimentos en cámaras de esmog, donde compuestos orgánicos individuales o mezclas de éstos son oxidados en presencia de NO_x. La función de tales experimentos es generar datos para comprender la química atmosférica y en particular la química troposférica. Pero dado que la degradación de HC puede involucrar 100 o más reacciones para cada molécula orgánica, es difícil inferir en las cámaras de esmog la química de las especies orgánicas. Es decir, aun estas cámaras no representan una simulación perfecta de la química atmosférica.

Uno de los componentes esenciales en los modelos fotoquímicos es el mecanismo químico ó de reacción, el cual describe la serie de reacciones que siguen los precursores (por ejemplo COV y NO_x) en la tropósfera, para producir una gran diversidad de compuestos como los fotooxidantes y los aerosoles. Los mecanismos de reacción son elaborados a partir de información cinética y mecanística sobre química atmosférica (fotoquímica, química atmosférica inorgánica y orgánica), y una vez formulado el mecanismo, las predicciones de éste son comparadas frente a resultados de cámaras de esmog con el fin de ajustar el modelo químico; y finalmente, realizar una validación del mecanismo (McRae, 1981).

Generalmente se entiende que un mecanismo químico validado puede simular la información de una cámara de esmog² con exactitud, por tanto es recomendado como sustituto de ésta. La química inorgánica de todos los mecanismos es muy similar y las discrepancias en las predicciones entre éstos son principalmente resultado de tratamientos diferentes en la química orgánica. Asimismo, mediciones de intermediarios y productos, pruebas para obtener datos en cámara de O₃, NO_x, PAN y los orgánicos iniciales; en conjunto, proporcionan una evaluación global del mecanismo (McRae, 1981).

El desarrollo de un mecanismo de reacción, que describa exactamente la química atmosférica y que al mismo tiempo sea manejable por medio de computadoras, es una labor compleja. La tarea es complicada porque hay que considerar la solución numérica de las expresiones cinéticas, la cantidad de especies y las reacciones; y al mismo tiempo, mantener un balance entre el nivel de detalle químico y la minimización. Esta limitación se agudiza al considerar la química de los COV, ya que en una atmósfera urbana típica puede haber cientos de especies de estos HC. Debido a ello, el número de pasos para describir las reacciones son excesivos, haciéndose necesaria una simplificación que facilite el manejo de las reacciones de los COV. Como alternativa a esta necesidad se han desarrollado varias aproximaciones para caracterizar la química de tales especies.

Los mecanismos de reacción utilizados en los modelos de calidad del aire generalmente contienen entre 32 y 55 especies (Gery *et al.*, 1988). Las reacciones que representan a las especies inorgánicas son únicas; y en general, en los diferentes mecanismos su química se mantiene sin cambios y desarrollada. Por esta razón los mecanismos de reacción actuales utilizan al menos 14 especies para representar explícitamente a los compuestos inorgánicos (tabla 1). En una descripción explícita las especies utilizadas pretenden representar las propiedades de las especies reales; y con ello, conducir al mismo tipo de reacciones que tendrían las especies originales. Por su parte, los compuestos orgánicos se incluyen en el modelo químico mediante una serie de representaciones parcialmente simplificadas y generalizadas.

² Una cámara de esmog realiza la función de un reactor de laboratorio, en el cual se introducen especies químicas, que representan los contaminantes primarios, en concentraciones típicas a las registradas en una atmósfera urbana; dejando que se efectúen las reacciones químicas bajo condiciones de temperatura, presión y radiación similares a las condiciones atmosféricas.

4.7.1 Agrupamientos de los hidrocarburos

No es práctico usar un mecanismo que incluya a detalle la química específica de cada compuesto orgánico en la atmósfera, por ello se requiere utilizar procedimientos de agrupamiento para limitar el número de especies y de reacciones en el mecanismo de reacción.

TABLA 1. IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS INORGÁNICOS EN LA ATMÓSFERA URBANA

Especie	Relevancia
$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$	Tienen un papel importante en la cadena de propagación y en la producción del ozono. Las razones de mezclado en áreas urbanas son de 10 ppb.
NO_3 , N_2O_5	El ion nitrato es un intermediario formado por la reacción de ozono con dióxido de nitrógeno. Este ion puede reaccionar con NO_2 para formar la especie estable N_2O_5 . Las razones de mezclado en áreas urbanas son de <5 a 500 ppt para el NO_3 y <15 ppb para N_2O_5 .
HNO_3	Es un producto final de la oxidación del NO_2 formado por la reacción con $\text{HO}\cdot$. Es eliminado del aire por sedimentación seca y húmeda (rain out); siendo las razones de mezclado en áreas urbanas de 10 ppb.
HOONO_2	Producto inestable de oxidación del NO_2 formado por reacción con $\text{HO}_2\cdot$. Se descompone rápidamente, consumiéndose con una rapidez de reacción altamente dependiente de la temperatura. Su razón de mezclado en áreas urbanas es de 0.03 a 8 ppb.
HONO	Producto inestable de la reacción $\text{HO}\cdot + \text{NO}$. Se elimina del aire por fotólisis para producir $\text{HO}\cdot$ y NO nuevamente. Su razón de mezclado en áreas urbanas es de 0.03 a 8 ppb.
$\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$	Oxígeno atómico en estado basal y átomo de oxígeno en estado excitado. Formado (en tropósfera) por fotólisis de NO_2 u O_3 . El $\text{O}(^3\text{P})$ reacciona con O_2 para producir O_3 . El $\text{O}(^1\text{D})$ puede ser desactivado al colisionar con otras moléculas (M) pasando a $\text{O}(^3\text{P})$ o bien puede reaccionar con H_2O para dar dos $\text{OH}\cdot$. Sus razones de mezclado son de 10^5 a 10^7 átom/cm ³ .
O_3	Formado de $\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$, su fotólisis es una fuente importante de $\text{HO}\cdot$ en la tropósfera. Sus razones de mezclado varían de 20 ppb a 450 ppb.
$\text{OH}\cdot$	El oxidante clave de los compuestos de carbón y nitrógeno en la tropósfera. Sus fuentes son procesos de fotolíticos y sus sumideros se presentan en las reacciones de terminación, principalmente con NO_2 . Las máximas razones de mezclado en áreas urbanas son de aproximadamente 10^{-4} ppb.
$\text{HO}_2\cdot$	El menor de los radicales peroxi, al oxidar el NO forma $\text{HO}\cdot$ o bien reacciona con el mismo para producir H_2O_2 . Es la mayor fuente regeneradora de $\text{HO}\cdot$. La máximo razón de mezclado en áreas urbanas es de alrededor de 10^{-2} ppb.
H_2O_2	El principal producto de terminación en ausencia de NO_x , es removido del aire por sedimentación seca o húmeda (wash-out y rain-out), siendo sus razones de mezclado en áreas urbanas de 1 a 2 ppb.
CO	Participa en la principal cadena de propagación de especies. Es producido por la fotólisis del formaldehído o bien durante la combustión. Sus razones de mezclado en áreas urbanas son de 200 a 800 ppb durante los meses de verano.

Fuente: Jeffries, 1995.

De acuerdo con su importancia fotoquímica, o bien por su cantidad, algunas especies de hidrocarburos pueden aparecer explícitos; mientras que otros son representados mediante una generalización, o bien, por selecciones sucesivas son eliminados de la representación. Los tres esquemas de generalización (o agrupamiento) mas comunes son: el método de cadena de carbón o CB4 (Whitten *et al.*, 1980 y Gery *et al.*, 1989), el método de especies substitutas (Atkinson *et al.*, 1982 y Lurmann *et al.*, 1987) y los métodos de especies agrupadas (Stockwell, 1986, Stockwell *et al.*, 1990 y Carter, 1991-B).

4.7.2 Agrupamiento estructural

Este tipo de agrupamiento toma como base los componentes estructurales de la molécula, por ejemplo dobles enlaces. El **método de cadena de carbón** se basa en una representación completa de todos los carbonos en un sistema de reacción, usando especies que representan tipos de enlaces carbono-carbono. Por ejemplo, en el mecanismo CB4 (Carbon Bond Four) (Whitten *et al.*, 1989), nueve especies son utilizadas para representar todos los compuestos que aparecen en la tabla 16 del capítulo (7) de HC en la atmósfera. Estas especies son: 1) los carbonos con una ligadura (C-C), incluyendo aquellos localizados como cadenas de carbonos laterales en olefinas y aromáticos, son representados como PAR (1 C); 2) el eteno se representa como ETH (2 C); 3) los restantes compuestos con doble ligadura terminal se representan como OLE (2 C) con tantas parafinas (PAR) adicionales como se requiera para cuantificar los restantes compuestos de enlace sencillo; 4) los hidrocarburos con doble ligadura interna y el acetaldehído se representan como ALD (2 C), añadiendo a éstos las PARs necesarias; 5) el tolueno se representa como TOL (7 C); 6) otros monoalquilados se representan como TOL mas las PARs necesarias, según sea el número de enlaces sencillos; 7) los xilenos se representan como XYL (8 C); otros di y trialquilbencenos también son representados como XYL y sus respectivas PARs adicionales; 9) el formaldehído se representa como FORM (1 C); 10) las restantes cadenas de carbonilos son representadas como ALD (2 C) y PARs adicionales; y 11) algunas especies también pueden ser representadas explícitamente como no reactivos o NR (1 C) (por ejemplo etano), utilizándose tantos NR como sea necesario para representar cada carbón no reactivo de la molécula; por ejemplo: el 1, 2-Dimetil, 1, 3-etil-benceno se representa como 2 PAR y 1 XYL, mientras que el 2-Metil-propeno se representa como 1 OLE y 2 PAR. Finalmente, cuando las especies producto de la reacción se agregan a las especies orgánicas primarias, el CB4 utiliza un total de 18 especies para describir la química orgánica global en un modelo.

4.7.3 Agrupamiento molecular

En este agrupamiento se asocian las moléculas de acuerdo con sus grupos funcionales o bien sus familias químicas dando lugar a una clasificación en clases; en ocasiones, el agrupamiento también puede

considerar la representación de una clase mediante una especie (real o ficticia) en particular; con lo cual, la química de esta especie simboliza las reacciones de toda la clase, dando lugar a un agrupamiento molecular por especie substituta.

La **aproximación por especies substitutas** usa la química de una especie explícita para representar la química de todas las especies de la misma clase; por ejemplo, n-butano puede representar a todos los alcanos. En caso de usar n-butano como substituto, una molécula de propano o de hexano son procesadas como si se tratara de una molécula de n-butano y la química de éste último se incluye en el mecanismo.

El mecanismo de Lurmann *et al.* (1987) ejemplifica de manera clara a los mecanismos de aproximación por especie substituta, este mecanismo (descrito mas adelante) fue el utilizado en el presente trabajo debido, entre otras características, a que puede ser implantado en modelos de caja como el OZIPM, en modelos con multiceldas como el UAM (Urban Air Model) o de trayectoria como el CIT (California Institute of Technology).

4.7.4 Constantes de velocidad de reacción

La determinación de las constantes de velocidad para las reacciones de especies individuales es un trabajo de investigación que se realiza en las cámaras de smog, donde se determina la cinética y se definen las reacciones que dominan la química de las diversas especies. Para sistemas quimicos diluidos, un modelo comúnmente empleado para correlacionar los datos experimentales de velocidad de reacción F_j , es el llamado "ley de acción de masas", el cual está basado en una analogía con la teoría de colisiones moleculares (Pratt, 1969). En su tratamiento mas simple, el modelo se expresa como un polinomio para la velocidad F_j :

$$F_j = K_j \prod C_i r_{ji}$$

donde C_i es la concentración de la especie i , r_{ji} representa a la j -ésima reacción para la i -ésima especie, y K_j es la constante de velocidad dependiente de la temperatura para la j -ésima reacción, dada por la expresión de Arrhenius:

$$K_j(T) = A_j \exp [-B_j / RT]$$

donde B_j es la energía de activación para la j -ésima reacción, dividida entre la constante de los gases y la temperatura, A_j es el factor preexponencial dependiente de la temperatura. Ambos coeficientes de la

ecuación de Arrhenius se obtienen por mediciones experimentales de las velocidades de reacción de compuestos individuales, en función de la presión y de la temperatura. Esta última expresión es el modelo más utilizado para el cálculo de la velocidad de reacción de diversas especies incluidas en los mecanismos químicos

Una de las partes más importantes del mecanismo químico es el cálculo de las constantes de velocidad de reacción para las clases ó agrupados, procedimiento que toma en cuenta las velocidades de reacción de las especies que están incluidas en cada clase o agrupado. En un mecanismo con especies agrupadas se emplean constantes de velocidad promedio ponderadas; por ejemplo, para la reacción entre una especie X_m (OH) y una especie de COV (alcanos, alquenos aldehídos, aromáticos, etc.), la constante de velocidad para la reacción de X_m con la especie agrupada, depende en parte de la composición del agrupado o clase. La base para calcular las velocidades promedio por clase son los datos cinéticos (velocidad de reacción de cada especie) y las concentraciones de las especies individuales incluidas en cada clase. Considerando una clase J, la cual está compuesta de P_j especies individuales, la constante de velocidad promedio K_J^m para la clase J está dada por:

$$K_J^m = \frac{\sum_{j=1}^{P_j} k_j^m n_j}{\sum_{j=1}^{P_j} n_j}$$

donde n_j es el número de moles (o concentración en general) de las P_j especies en la clase J y k_j^m es la constante de velocidad de reacción, para la reacción entre la especie j y X_m (Mc Rae, 1981).

4.7.5 Mecanismo de reacción de Lurman, Carter y Coyner

El mecanismo de Lurmann, Carter y Coyner (LCC) está comprendido por 169 reacciones y 65 especies. Para 48 de estas especies se presenta su mecanismo y se resuelve de manera explícita su cinética; tres especies (M, O_2 y agua) se trabajan como constantes; además, adicionalmente se tratan 14 especies como de estado estacionario (tabla 2). Los precursores orgánicos en el mecanismo son propano, alcanos C4-C5, alcanos >C5 eteno, propeno, 1-buteno, trans-2-buteno, isobuteno, benceno, tolueno, m-xileno y mesitileno. Las reacciones de los alcanos C4-C5 están basadas en información de productos y cinética de reacciones de n-butano, n-pentano, isobutano, e isopentano. Las reacciones de alcanos >C5 se basan en las reacciones y cinética de n-hexano, n-heptano, n-octano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 2,3-dimetilpentano e isoctano. Por su parte, los productos oxigenados en el mecanismo

incluyen formaldehído, acetaldehído, glicolaldehído, propionaldehído, benzaldehído, acetona, metil-etil-cetona, glioxal, metilglioxal, y dos especies substitutas para los productos desconocidos generados por oxidación en las rupturas de los anillos aromáticos.

TABLA 2. LISTADO DE ESPECIES QUÍMICAS EN EL MECANISMO LCC DETALLADO

ESPECIES	ABREVIATURA	ESPECIES	ABREVIATURA	
1. Óxido nítrico	NO	<i>Especies de estado estacionario</i>		
2. Dióxido de nitrógeno	NO2			
3. Ozono	O3			
4. Ácido nitroso	HONO		48. Oxígeno singulete	O*SD
5. Ácido nítrico	HNO3		49. Oxígeno atómico	O
6. Ácido pernítrico	HNO4		50. Radical hidroxilo	OH
7. Peróxido de nitrógeno	N2O5		51. RCO3 Acetaldehído	MCO3
8. Trióxido de nitrógeno	NO3		52. RCO3 Propionaldehído	PCO3
9. Radical hidropéroxido	HO2		53. RCO3 Glioxal	GCO3
10. Peróxido de hidrógeno	H2O2		54. RCO3 Glicolaldehído	GAO3
11. Monóxido de carbono	CO		55. RO2 # 1 general	RO2R
12. Formaldehído	HCHO		56. RO2 # 2 general	R2O2
13. Acetaldehído	ALD2		57. RO2 MEK	MKO2
14. Propionaldehído	RCHO		58. RO2 Alquínitrato	RO2N
15. Peróxido acetilnitrato	PAN		59. RO2 Fenol	RO2P
16. Peróxido propionilnitrato	PPN		60. N-RO2 Benzaldehído	BZN2
17. Radicales RO2 totales	RO2		61. RCO3 Benzaldehído	BAO3
18. Radicales RCO3	RCO3	62. Radical fenóxi	BZO	
19. Peróxido orgánico	ROOH	<i>Especies constantes</i>		
20. Acetona	ACET			
21. Metilacetona	MEK		63. Oxígeno molecular	O2
22. Glioxal	GLYX		64. Aire	M
23. PAN Glioxal	GPAN		65. Vapor de agua	H2O
24. Metil Glioxal	MGLY			
25. Glicol aldehído	GCHO			
26. PAN glicolaldehído	PANG			
27. Propano	ALK3			
28. Alcanos C4-C5	ALK4			
29. Alcanos C6 y mayores	ALK7			
30. Alquínitratos	ALKN			
31. Eteno	ETHE			
32. Propeno	PRPE			
33. 1-Buteno	OBUT			
34. Trans-2-buteno	TBUT			
35. Isobuteno	IBUT			
36. Benceno	BENZ			
37. Tolueno	TOLU			
38. m-Xileno	XYLE			
39. 1,2,3-Trimetilbenceno	TMBZ			
40. Dicarbonilos	DIAL			
41. o-Cresol	CRES			
42. Fenoles	PHEN			
43. Nitrofenoles	NPHE			
44. Dicarbonilos	BGLY			
45. Benzaldehído	BCHO			
46. PAN Benzaldehído	PBZN			
47. di-Nitrofenoles	DNPH			

Fuente: Lurmann *et al*, 1987

TABLA 3. PSEUDOESPECIES RADICAL PEROXI USADAS EN EL MECANISMO PARA REPRESENTAR PROCESOS GLOBALES COMUNES A LAS REACCIONES DE LOS RADICALES PEROXI

PSEUDOESPECIE	PRODUCTOS FORMADOS		
	Reacción con NO	Reacción con HO ₂	Reacción con RO ₂ /RCO ₃
RO ₂ R	NO ₂ + HO ₂	-OOH	0.5 HO ₂
R ₂ O ₂	NO ₂	NINGUNO	NINGUNO
RO ₂ N	RONO ₂	-OOH + MEK	0.5 HO ₂ + MEK
RO ₂	NITROFENOL	-OOH + (INERTE)	0.5 HO ₂ + (INERTE)
MKO ₂	NO ₂ + CH ₃ CO ₃	-OOH + HCHO + CO ₂	0.5 HO ₂ + HCHO + CO ₂

Fuente: Lurmann *et al.*, 1987

Con el fin de reducir el número de radicales peroxi, se requiere una condensación en el mecanismo, principalmente en las reacciones del radical peroxi donde intervienen los óxidos de nitrógeno; además, muchos de los radicales peroxi formados en las fotooxidaciones de diversos compuestos orgánicos, no se incluyen explícitamente en el mecanismo. En lugar de ello, en las reacciones donde se forman tales radicales, éstos son substituidos por un grupo de productos estables típicos de las reacciones compuestos orgánicos-NO_x, o bien por una o mas pseudoespecies radicales peroxi. Estas pseudoespecies se utilizan para representar los efectos de las reacciones de radicales peroxi individuales. Los efectos son comunes a grandes grupos de radicales peroxi, como la conversión de NO a NO₂ donde estos radicales reaccionan con el NO. Esto es aplicado no sólo a radicales peroxi individuales, sino también a grupos de radicales formados de las mismas especies, cuyas reacciones globales se juntan y manejan como un agrupado dentro del mecanismo. Las pseudoespecies usadas en el mecanismo, así como los procesos globales y comunes que representan éstas, se señalan en la tabla 3. Por otra parte, en el apéndice se presenta el mecanismo LCC detallado con la cinética y las reacciones para las especies y pseudoespecies antes mencionadas, en éste se pueden observar las expresiones de Arrhenius utilizadas para calcular las velocidades de reacción con el fin de conocer la cinética de cada especie o agrupado.

Como se mencionó anteriormente, con el fin de optimizar el uso del presente mecanismo en los modelos fotoquímicos, es necesario realizar condensaciones en el mismo, las cuales deben efectuarse sin tener un impacto considerable en la eficiencia del modelo químico. A continuación se describen los pasos que Lurmann *et al.* (1986) siguieron en la simplificación del modelo químico a fin de tener una versión con menor número de reacciones pero con un nivel de confianza aceptable para calcular la producción de especies como el ozono.

4.7.5.1 Primera condensación del mecanismo

Durante esta condensación la química inorgánica del mecanismo explícito no varía. Por otra parte, especies como M, O₂ y H₂O, dada su abundancia, prácticamente no tienen cambios en su concentración aun considerando las reacciones en que intervienen. Por este motivo, tales especies son eliminadas y se realiza un ajuste en las constantes de velocidad de las reacciones relacionadas con dichas especies (reacciones 2, 4, 11, 17, 18, 32, 33, 34, 36, 37 y 38); utilizándose para el mecanismo las siguientes concentraciones: M= 2.49 E19, CO₂= 5.22 E18 y H₂O= 5 E17 moléculas/cc. Asimismo, al considerarse M y O₂ como constantes, las reacciones 31-32, 33-34, 35-36 y 37-38 (ver Apéndice) pueden ser representadas por las reacciones 31, 32, 33 y 34 respectivamente, sin perder exactitud.

Como parte de la adaptación y condensación, las expresiones de velocidad de reacción de varias reacciones inorgánicas se ajustan a la expresión de Arrhenius: $K = A \exp(-E/RT)$ en un intervalo de 270 a 330°K, siendo las expresiones afectadas: 2, 4, 9, 10, 19, 22, 27 y 28.

Por otra parte, a pesar de su abundancia, tanto el propano como el benceno son dos compuestos representativos de los hidrocarburos menos reactivos; así que las reacciones de ambos compuestos se eliminan, siendo representada su reactividad por la asignación de sus emisiones primero a la clase C4-C5 y mas tarde a la clase ALKA. Para realizar lo anterior, se consideró tratar al propano y al benceno como 50 y 30% de los alcanos C4-C5, respectivamente. Asimismo, con la eliminación de las reacciones de propano y benceno también se eliminan ALK3, BENZ y BGLY.

Dado que el glicolaldehído (GCHO) es un producto menor de la reacción Eteno + OH, la química de este aldehído se incorpora y representa mediante el acetaldehído. Esta simplificación no repercute en variaciones mayores al 2% en la concentración de ozono estimada; y con lo anterior, se eliminan del mecanismo GCHO, GAO3 y PANG.

Algo similar ocurre con el benzaldehído (considerado poco reactivo), un producto menor de la química de los aromáticos; que al ser eliminado, tampoco repercute de manera significativa en las estimaciones de O₃; y además, su eliminación permite quitar las especies BCHO, BAO3 y PBZN.

Respecto a las cetonas, en particular la metil-etil-cetona en combinación con los MKO2, su química es condensada y representada con la reacción:



Finalmente, los alquenos terminales son representados por el propeno, mientras que los alquenos con doble enlace interno se representan por el trans-2-buteno; estos dos compuestos son representativos de reacciones que por su velocidad de reacción se consideran moderadamente rápidas y muy rápidas, respectivamente.

4.7.5.2 Segunda condensación y formulación del mecanismo condensado

En la condensación definitiva se mantienen las simplificaciones de la primera condensación y además se realizan las siguientes reducciones:

Puesto que bajo condiciones urbanas típicas su tiempo de vida media es mayor a cuatro días, y a pesar de que es un producto de algunas reacciones de los alcanos (producto que no contribuye de manera importante a la reactividad de la mezcla), la acetona se eliminó del mecanismo. También se eliminan las reacciones de los fenoles ya que la cantidad de éstos es mínima en relación con otros productos de los aromáticos.

Con el fin de eliminar las especies GCO3, y el GPAN, tanto el formaldehído como el CO son substituidos por la química del glioxal, aunque cabe señalar que esta substitución se refleja en una ligera sobreestimación de la contribución del glioxal a la reactividad de la mezcla.

Por otro lado, los resultados de simulaciones con el mecanismo sin H₂O₂ y ROOH han mostrado que, si bien las reacciones de estas especies virtualmente no afectan las concentraciones de especies clave (como NO, NO₂, O₃) ni las velocidades de descomposición de los compuestos orgánicos, si repercuten en la producción de una cantidad apreciable de radicales, aunque esta producción se presenta (en la tarde) luego de que los NO_x se han consumido casi totalmente; con lo cual, dichos radicales tienen sólo efectos menores. Así pues, en base a lo anterior tanto el H₂O₂ como el ROOH son retirados del mecanismo.

En cuanto a los aldehídos superiores, el acetaldehído es substituido por propionaldehído (RCHO) sobre una base molar. Asimismo, el radical acilperoxi asociado al acetaldehído (MCO3) es substituido por un radical acilperóxi superior (PCO3), con lo cual también se elimina el correspondiente compuesto análogo del PAN, el PPN. Lo anterior debido a que las reacciones del RCHO, PCO3 y PPN son parecidas a las de ALD2, MCO3 y PAN; esto permite obtener resultados con escasas diferencias en las estimaciones de las especies clave.

TABLA 4. LISTADO DE ESPECIES QUÍMICAS EN EL MECANISMO LCC CONDENSADO

ESPECIES	ABREVIATURA	ESPECIES	ABREVIATURA	
1. Óxido nítrico	NO	<i>Especies de estado estacionario</i>		
2. Dióxido de nitrógeno	NO2			
3. Ozono	O3			
4. Ácido nitroso	HONO		27. Oxígeno singulete	O*SD
5. Ácido nítrico	HNO3		28. Oxígeno atómico	O
6. Ácido pernitrico	HNO4		29. Radical hidroxilo	OH
7. Pentóxido de nitrógeno	N2O5		30. RO2 # 1 general	RO2R
8. Trióxido de nitrógeno	NO3		31. RO2 # 2 general	R2O2
9. Radical hidroperóxi	HO2		32. RO2 Alquilnitrato	RO2N
10. Monóxido de carbono	CO		33. RO2 Fenol	RO2P
11. Formaldehído	HCHO		34. N-RO2 Benzaldehído	BZN2
12. Acetaldehído	ALD2		35. Radical fenóxi	BZO
13. Metiletilcetona	MEK		<i>Especies constantes</i>	
14. Metil Glioxal	MGLY			
15. Peroxiacilnitrato	PAN			
16. Radicales RO2 totales	RO2			
17. Radical CH3CO3	MCO3	36. Vapor de agua		H2O
18. Alquilnitratos	ALKN			
19. Alcanos >C3	ALKA			
20. Eteno	ETHE			
21. Alquenos >C3	ALKE			
22. Tolueno	TOLU			
23. Aromáticos superiores	AROM			
24. Dicarbonilos desconocidos	DIAL			
25. o-Cresol	CRESO			
26. Nitrofenoles	NPHE			

Fuente: Lurmann *et al.*, 1987

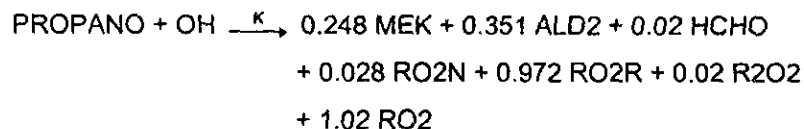
Por último, los alcanos C4-C5 y >C5 se agrupan en la clase (>C3) ALKA; mientras que, tanto los alquenos terminales como los de doble ligadura interna, son representados por una sola clase de alquenos mayores, ALKE. Finalmente, tanto los dialquil como los trialquilbencenos se representan por la clase AROM, dejando sólo a los toluenos y monoalquilbencenos en la clase TOLU. En la tabla 4 se pueden apreciar las especies incluidas en el mecanismo condensado.

En la tabla 5 se muestra el mecanismo LCC condensado, versión que es la utilizada en los diferentes modelos fotoquímicos y que incluye tanto la representación de la parte mecanística como las ecuaciones para obtener la información cinética necesaria para el funcionamiento eficiente del modelo químico LCC.

4.7.6 Reacciones del propano y butano implantadas en el mecanismo LCC condensado

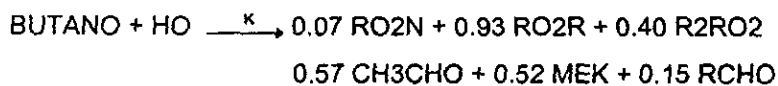
Como se mencionó en el capítulo 1, es necesario tener explícita la química del propano y butano en el mecanismo, con el fin de poder separar las emisiones y la información de condiciones iniciales y de frontera y así poder realizar comparaciones, entre escenarios que representan las condiciones ambiente

donde se tienen presente estos compuestos, con respecto a los casos donde no se incluyen los mismos. Tales escenarios son descritos con mayor detalle en el método, en seguida se muestran las reacciones que se implantaron en el mecanismo LCC condensado, en los escenarios donde se estimó el efecto de propano y butano en la formación de ozono.



siendo $K_{\text{PROPANO}} = (1.5\text{E}+6 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}/\text{TEMP})\text{EXP}(-324/\text{TEMP en } ^\circ\text{K})$

(Fuente: Carter W.P.L., 1991-B)



donde $K_{\text{BUTANO}} = (2.28951\text{E}+4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1})\text{EXP}(-353/\text{TEMP en } ^\circ\text{K})$

(Fuente: Lurmann *et al.*, 1987)

siendo respectivamente: OH, radical oxidrilo; MEK, metil-etil-cetonas; ALD2, aldehidos mayores o iguales al acetaldehído; HCHO, formaldehído; R2O2, RO2, RO2R y R2RO2, radicales peroxi; RO2N, alquilnitratos; CH3CHO, acetaldehído; RCHO, propionaldehído, éstos dos últimos se incluyen en ALD2

TABLA 5. VERSIÓN CONDENSADA DEL MECANISMO DE LURMAN-CARTER-COYNER

Reacción		K a 298°K (ppm-1·min-1)	Expresión de Arrhenius (molécula·cc·seg)
1. NO2	HV	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
2. O		→	4.65E+07
3. O	NO2	→	1.05E+04*EXP(1282/T)
4. O	NO2	→	1.37E+04
5. NO	O3	→	3.29E+03
6. NO2	O3	→	1.11E-13*EXP(894/T)
7. NO	NO3	→	1.80E-12*EXP(-1370)
8. NO	NO	→	2.68 E01
9. NO2	NO3	→	1.20E-13*EXP(-2450)
10. N2O5	NO2	→	4.77 E-02
11. N2O5	2 NO2	→	2.75 E+04
12. NO2	NO2	→	8.00E-12*EXP(252/T)
13. NO3	N2O5	→	1.64E-20*EXP(529/T)
14. NO3	NO2	→	4.62E-13*EXP(273/T)
15. O3	NO	→	1.71 E+03
16. O3	NO2	→	2.08 E+00
17. O*SD	2 HNO3	→	1.48 E-06
18. O*SD	NO	→	5.98 E-01
19. NO	NO	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
20. HONO	NO2	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
21. NO2	HV	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
22. NO2	HV	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
23. HNO3	O	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
24. CO	O	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
25. O3	O*SD	→	3.25 E+05
26. NO	2 OH	→	4.32 E+10
27. NO2	O	→	9.75 E+03
28. HNO4	HONO	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
29. HNO4	NO	→	4.03E-13*EXP(833/T)
30. O3	NO	→	DEPENDIENTE DE LA RADIACION
31. HO2	HONO	→	5.91 E-09
32. HO2	HONO	→	1.68 E+04
33. NO3	HNO3	→	9.58E-13*EXP(737/T)
34. NO3	NO3	→	9.40E-15*EXP(778/T)
35. RO2	HO2	→	3.22 E+02
36. RO2	HO2	→	1.00 E+02
	NO2	→	1.22 E+04
	HNO4	→	2.02 E+03
	NO2	→	4.93 E+00
	NO2	→	5.91 E+03
	OH	→	2.96 E+00
	OH	→	4.46 E+03
	HNO3	→	2.54 E-01
	HNO3	→	4.46 E+03
	NO	→	2.27E-13*EXP(771/T)
	HO2	→	3.26E-34*EXP(2971/T)
	HO2	→	2.27E-13*EXP(771/T)
	HO2	→	3.26E-34*EXP(2971/T)
	HO2	→	4.20E-12*EXP(180/T)
	HO2	→	4.43 E+03

TABLA 5. VERSIÓN CONDENSADA DEL MECANISMO DE LURMAN-CARTER-COYNER

		Reacción		K a 298°K (ppm-1·min-1)		Expresión de Arrhenius (molécula·cc·seg)	
71.	ETHE OH	RO2R	RO2	0.22 ALD2	1.26 E+04	2.15E-12*EXP(411/T)	
72.	ETHE O3	HCHO	0.12 HO2		2.57 E+03	1.20E-14*EXP(-2634/T)	
73.	ETHE O	HCHO	HO2	RO2R	1.08 E+03	1.04E-11*EXP(-792/T)	
74.	ETHE NO3	NO2	2 HCHO	RO2	1.61 E+01	2.00E-12*EXP(-2925/T)	
75.	ALKE OH	0.66 HCHO	1.33 ALD2	RO2	5.73 E+04		
76.	ALKE O3	0.42 HCHO	0.667 ALD2	0.177 RO2	1.10 E+01		
		0.08 OH	0.187 CO				
77.	ALKE O	0.33 CO	0.333 MEK	0.133 ALD2	1.54 E+04		
		0.40 RO2R	0.40 RO2				
78.	ALKE NO3	NO2	0.667 HCHO	R2O2	1.94 E+02		
79.	TOLU OH	0.16 CRES	0.16 HO2	0.4 DIAL	9.14 E+03	2.10E-12*EXP(322/T)	
		0.144 MGLY	0.114 CO				
80.	AROM OH	0.17 CRES	0.17 HO2	0.83 RO2	5.68 E+04		
		0.518 MGLY	0.597 HCHO				
81.	DIAL OH	MCO3			4.43 E+04		
82.	DIAL HV	HO2			DEPENDIENTE DE LA RADIACION		
83.	CRES OH	0.20 MGLY	CO	RO2	5.91 E+04		
84.	CRES NO3	HNO3	0.15 RO2P		3.25 E+04		
85.	RO2P NO	NPHE	BZO		1.14 E+04		
86.	RO2P HO2				4.43 E+03		
87.	RO2P RO2	0.50 HO2	RO2		1.48 E+00		
88.	RO2P MCO3	HCHO	HO2		4.43 E+03		
89.	BZO NO2	NPHE			2.22 E+04		
90.	BZO HO2				4.43 E+03		
91.	BZO				6.00 E+02		
92.	NPHE NO3	HNO3	BZN2		5.62 E+03		
93.	BZN2 NO2				2.22 E+04		
94.	BZN2 HO2	NPHE			4.43 E+03		
95.	BZN2	NPHE			6.00 E+02		
96.	NRHC	NRHC			1.00 E-10		

Fuente: Lurmann et al., 1987

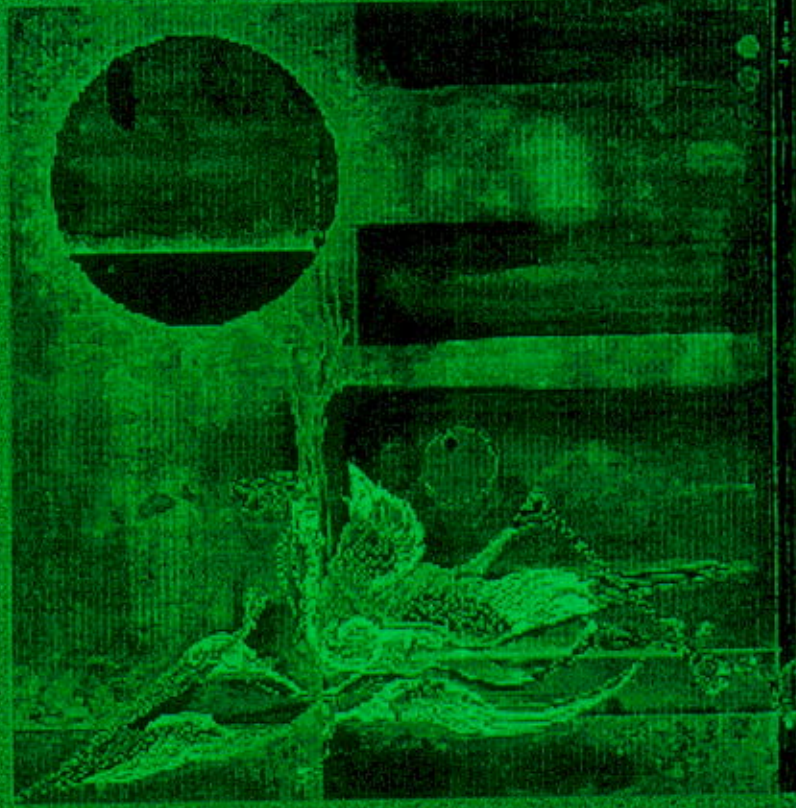
METEOROLOGÍA

ECLIPSE

Lu Hong

Nada tan rico como el inagotable caudal de la naturaleza. Tan sólo nos muestra superficies, pero su profundidad es de un millón de brazas.

Ralph Waldo Emerson



La dispersión en las ciudades es un proceso que involucra fenómenos que ocurren en la atmósfera baja, uno de cuyos efectos es reducir la concentración de los contaminantes en las zonas urbanas. Entre tales fenómenos, destacan por su influencia en la dispersión, el transporte por advección y el transporte turbulento (térmico y mecánico). Considerando lo anterior, y con el fin de resaltar la importancia de los parámetros meteorológicos que deben tomarse en cuenta para realizar simulaciones con los modelos fotoquímicos, a continuación se da una descripción generalizada de procesos meteorológicos relacionados con la dispersión de los contaminantes, mencionándose además, la relevancia del campo de vientos y otros parámetros que son parte de la información utilizada para alimentar el caso base o archivo de entrada utilizado para realizar simulaciones con el modelo de trayectoria CIT.

5.1 CAPA LÍMITE PLANETARIA

Los contaminantes del aire emitidos por diversas fuentes son transportados, dispersos o concentrados de acuerdo a las condiciones meteorológicas y topográficas locales. La región de la atmósfera que gobierna el transporte y dispersión de los contaminantes en las áreas urbanas, se denomina capa límite planetaria. La capa límite se define como la capa de aire que está en contacto con el suelo y responde a fuerzas en escala de tiempo de una hora o menos (Stull, 1988). Tales fuerzas incluyen la fricción, evaporación, transpiración, transferencia de calor, emisiones y la modificación del flujo inducido por la rugosidad del terreno. Esta capa comprende la región vertical entre la superficie del suelo y los niveles superiores de la atmósfera libre en los cuales el efecto de fricción no es tan importante. Con la altura, dicha capa experimenta cambios en la dirección y velocidad del viento, debido a movimientos dinámicos a gran escala (como por ejemplo el efecto de Coriolis). Tanto el grosor de la capa límite como la magnitud de la velocidad del viento con la altura son funciones de la rugosidad del terreno, así como del gradiente de temperatura en la atmósfera baja.

La altura de la capa límite se extiende desde la superficie hasta un kilómetro de altura ó más. Este intervalo de altura se presenta por el efecto de transferencia de calor en la vertical; pues la convección térmica aumenta la intensidad de la turbulencia en la capa límite, y ello favorece el incremento de la altura de la capa límite. El tope o altura máxima de la capa límite se tiene cuando la velocidad vertical o el porcentaje en que se incrementa el grosor de dicha capa es cero. Esta altura también es influenciada por la fuerza de fricción, la cual tiene un máximo cerca de la superficie del suelo y tiende a cero en la parte superior de la capa límite, donde predomina el viento geostrófico. Por lo tanto, la influencia de la fricción (por la rugosidad de la superficie) sobre la dirección y velocidad del viento, varía desde un valor máximo cerca de la superficie del terreno hasta cero en la parte superior de la capa límite (Pérez, 1997).

La forma en que se comporta el viento puede dividirse en tres categorías generales: 1) viento medio; 2) turbulencia y 3) ondas. Cada una de estas categorías puede existir en la capa límite, donde el transporte de humedad, calor, momentum y contaminantes, son regidos en la vertical por la turbulencia y en la horizontal por el viento medio (Stull, 1988). El viento medio es el responsable del transporte de materiales en la horizontal (advección); las ondas por su parte, transportan poco calor, humedad y contaminantes, pero son un agente efectivo en el transporte de momentum y energía. Estas ondas son frecuentes en la noche y pueden generarse localmente por cortante de viento y por el paso del viento medio sobre los obstáculos. En cuanto a la turbulencia, la frecuencia de ésta cerca de la superficie es una de las características que hace a la capa límite diferente al resto de la atmósfera (Wark y Warner, 1990).

Sobre los continentes, la capa límite tiene una estructura bien definida, así como un ciclo diurno. Los tres componentes principales de ésta son: la capa convectiva bien mezclada, la capa residual y la capa límite estable; cuando se presentan nubes en la capa convectiva esta se divide en capa nubosa y una región bajo la nubes. También suele mencionarse la presencia de la capa de superficie en la zona mas baja de la capa límite, donde los flujos turbulentos y las tensiones varían menos del 10% de su valor.

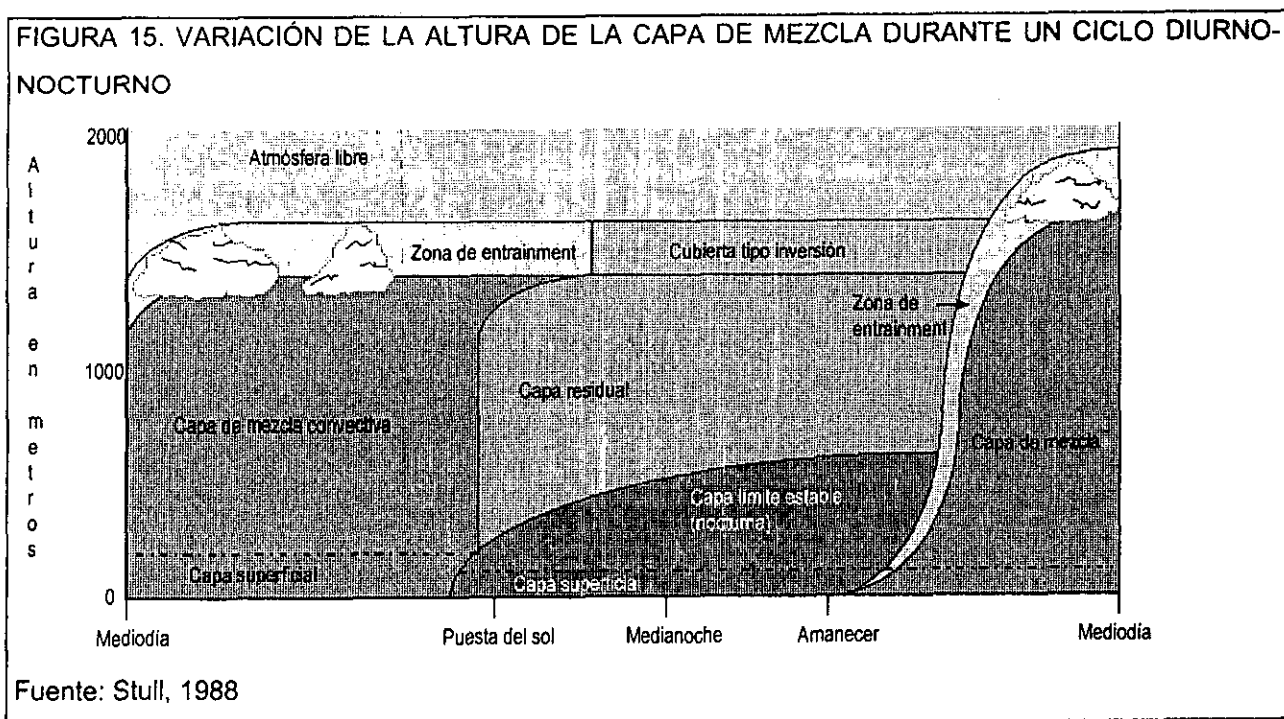
El crecimiento de la capa límite depende del calentamiento de la superficie terrestre por la radiación solar. Después de la salida del sol la capa límite turbulenta empieza a crecer; dicho crecimiento está caracterizado por una intensa mezcla vertical, con térmicas (masas) de aire caliente elevándose desde la superficie. La turbulencia se genera principalmente por estos elementos convectivos, aunque en muchos casos existe cortante de viento que también contribuye a la generación de energía cinética turbulenta. La capa convectiva alcanza su mayor altura poco antes de la puesta del sol, aunque durante parte del día ésta capa bien puede estar limitada por una capa estable o inversión térmica, misma que actúa como "tapa" para los movimientos turbulentos. Poco antes de la puesta del sol las térmicas dejan de generarse y la turbulencia en la capa convectiva comienza a decaer. Esta región de la capa convectiva durante el día se denomina capa residual; respecto a éste último estrato, tiene gran importancia porque por ejemplo, un contaminante que se encuentra distribuido uniformemente en la capa convectiva y permanece durante la noche en la capa residual puede ser incorporado a la capa de mezcla al día siguiente, durante el proceso de crecimiento de la capa convectiva; y con ello, afectar las concentraciones de tal contaminante a nivel superficie.

Durante la noche la capa estable aumenta, modificando la parte mas baja de la capa residual. Esta capa estable se caracteriza por tener turbulencia débil y esporádica; aunque con frecuencia los vientos son muy débiles o nulos. En contraste con la capa convectiva, la capa estable nocturna no tiene un tope claramente definido. Los contaminantes que se emiten en ésta se dispersan muy poco en la vertical, siendo su dispersión mas rápida en la horizontal.

5.2 ALTURA DE CAPA DE MEZCLA

El mezclado convectivo y turbulento ayuda mucho a la dispersión de los contaminantes en la atmósfera baja. La altura de la capa en la cual se presenta dicho mezclado varía diariamente de acuerdo con las condiciones meteorológicas que determinan la turbulencia en esta región de la atmósfera. La especificación de la altura de capa de mezcla es fundamental en las simulaciones con modelos fotoquímicos, pues ésta define el volumen de aire en el cual las emisiones se diluyen, dispersan (transportan) y donde también reaccionan las especies químicas que constituyen las emisiones. Asimismo, a dicha altura se ubica la frontera entre la capa de mezcla y la capa residual (alof). Esta última contiene diversas especies residuales provenientes de emisiones y transformaciones químicas (por ejemplo la formación de contaminantes secundarios) que se emitieron y/o formaron y acumularon los días y las noches anteriores (figura 15).

La zona comprendida entre la capa de mezcla y la capa residual es conocida como zona de intercambio (entrainment en inglés) (Stull, 1988); y a través de ésta, las especies residuales pasan hacia la capa de mezcla. Cabe señalar que el volumen y en general las características de ambas capas se ven influenciadas principalmente por la temperatura y consecuentemente por la turbulencia y estabilidad que prevalezcan.



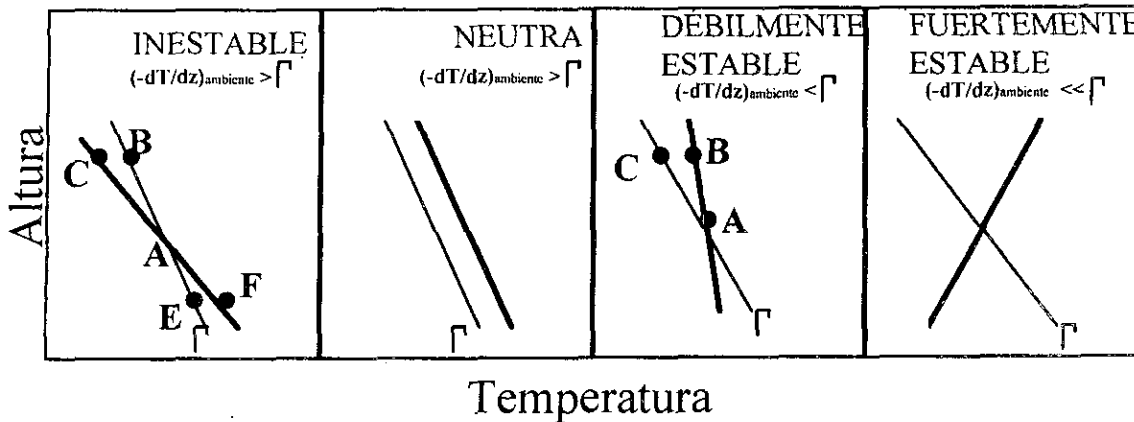
5.3 ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA

Uno de los parámetros que influyen sobre la dispersión de los contaminantes en la atmósfera, es el tipo de estabilidad atmosférica; es decir, su tendencia a resistir el movimiento vertical o suprimir la turbulencia existente. Una atmósfera estable presenta sólo un ligero mezclado vertical. La presencia de mezclado significativo en la atmósfera baja depende de: 1) el gradiente de temperatura y 2) la turbulencia mecánica debido a la acción de la cortante de viento. Para estimar si hay mezclado se requiere conocer el tipo de estabilidad atmosférica, lo cual es determinado por comparación del gradiente de temperatura en el ambiente (gradiente ambiental) con respecto al gradiente adiabático seco.

El gradiente adiabático seco se refiere a disminución de temperatura en la atmósfera con la altura, en cuyo proceso idealmente no hay intercambio de calor entre el aire y sus alrededores; es decir, los cambios de temperatura se deben a la compresión y expansión del aire. El gradiente adiabático seco (Γ_d) es definido como: $(\Gamma_d) = -\Delta T/\Delta z = g/C_p = -9.8^\circ\text{C}/\text{Km}$; donde g = aceleración de la gravedad y C_p = Calor específico a presión constante. El signo negativo indica descenso en la temperatura con un aumento en la altura.

Cuando el gradiente ambiental (gradiente térmico real) es mayor que el gradiente adiabático seco se dice que la atmósfera es superadiabática (punto A, figura 16). Cuando una pequeña masa de aire a la temperatura A es transportada rápidamente hacia arriba, su expansión se aproxima a una expansión adiabática (pues presenta una escasa transferencia de calor comparada con su movimiento vertical); por ello, su estado final es el punto B ubicado sobre la línea adiabática seca. La temperatura en el estado B es mayor que la del aire circundante a esa altura, representado por el estado C, localizado a lo largo de la línea del gradiente de temperatura ambiente. Esta pequeña porción de aire es entonces menos densa que el aire circundante (misma presión pero mayor temperatura) y entonces tiende a continuar su movimiento ascendente. Si una masa de aire similar se transportara hacia abajo, experimentaría una compresión adiabática a una temperatura E, menor que la del aire circundante, el cual estaría a una temperatura F. Debido a su mayor densidad, la masa de aire pasaría por esta región y continuaría su movimiento descendente. Las condiciones antes descritas corresponden a una atmósfera inestable, ya que cualquier perturbación en la vertical tiende a ser aumentada; concluyendo, cualquier atmósfera con un gradiente térmico ambiental superadiabático es inestable (Wark y Warner, 1988).

FIGURA 16. COMPARACIÓN DEL GRADIENTE TÉRMICO AMBIENTE CON RESPECTO AL GRADIENTE ADIABÁTICO SECO.



Cuando el gradiente térmico ambiental es similar al gradiente adiabático seco la atmósfera tiene una estabilidad neutra. Bajo estas condiciones, una masa de aire arrastrada rápidamente hacia arriba o hacia abajo tendrá la misma temperatura ambiente a la nueva altura; por tanto, no hay una tendencia para un movimiento vertical debido a diferencias térmicas y una masa de aire permanecerá en su posición de desplazamiento. Por otro lado, si el gradiente térmico ambiente es menor al gradiente adiabático seco, la atmósfera es subadiabática y por tanto estable; esto es, cualquier masa de aire desplazada verticalmente tendrá la tendencia a regresar a su posición original (Wark y Warner, 1988). Por ejemplo, un volumen de aire desplazado de A a C tendrá una mayor densidad que el aire ambiente en B; y por ello, tendrá la tendencia de caer nuevamente a su posición original (figura 16).

5.4 VIENTO

El viento presenta componentes de velocidad (u, v, w) en tres direcciones con respecto a los ejes x, y, z , de tal forma que ocurren simultáneamente movimientos verticales y horizontales. El viento resultante es el promedio vectorial de todas las direcciones e intensidades del viento para un periodo y lugar específico; por su parte, el viento prevaeciente o dominante se refiere a la dirección o intensidad más frecuente observada en un periodo dado.

El viento es un parámetro muy variable (aún en periodos cortos), con componentes de velocidad en todas direcciones, de tal forma que en la atmósfera, ocurren simultáneamente movimientos verticales y horizontales que dan como resultado la dilución y transporte de los contaminantes siguiendo la dirección promedio de tales movimientos. Éstos últimos, son resultado de la conjunción y variación de factores

como la presión, la temperatura, densidad del aire, condiciones de estabilidad atmosférica, la topografía y rugosidad de la zona, y algunos fenómenos meteorológicos de mayor escala.

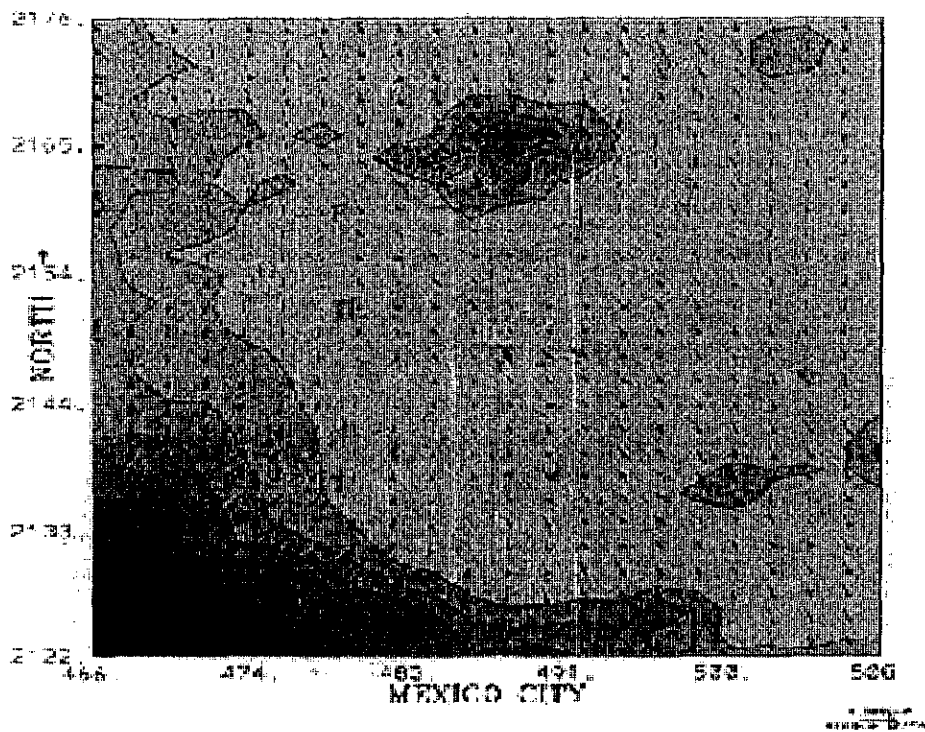
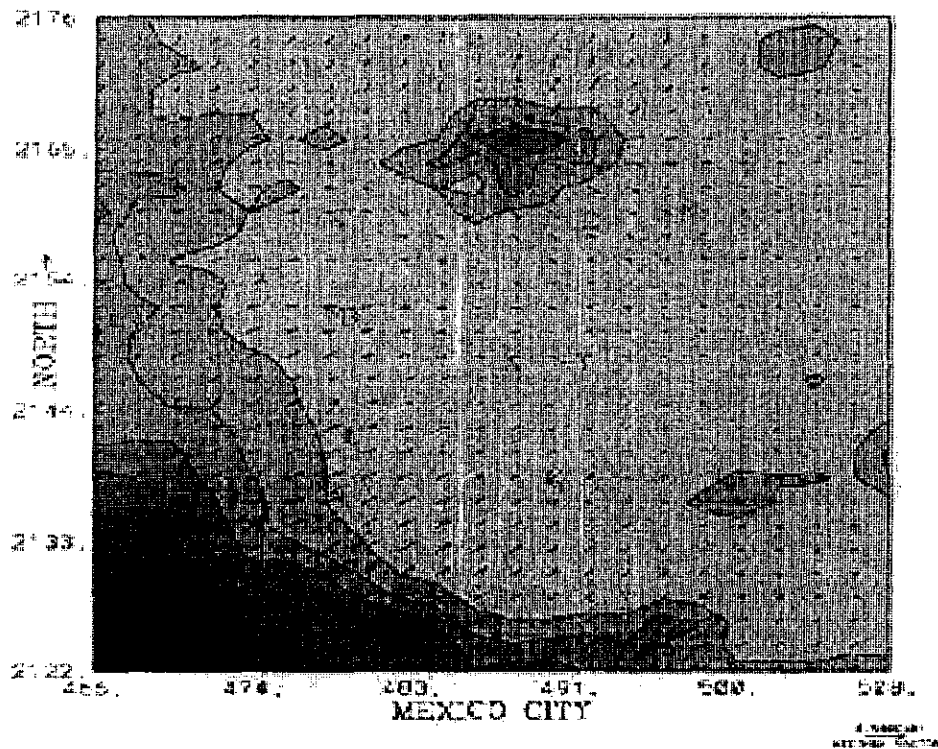
En la cuenca de México, el flujo de vientos denominado valle montaña juega un papel muy importante en la dispersión de los contaminantes. Durante la madrugada, los vientos de montaña se mueven desde los alrededores y convergen hacia el centro de la cuenca. A medida que transcurre la mañana, la radiación solar calienta paulatinamente la superficie, con lo que el aire cercano a ésta tiene un aumento en su temperatura y un consecuente descenso en su densidad, características le permiten transportarse a una altura mayor, iniciando un movimiento de aire que progresivamente revierte la dirección del viento y se presenta como un flujo valle-montaña. Estos cambios en temperatura e intensidad y dirección del viento influyen para que la inestabilidad de la atmósfera se incremente a lo largo de la mañana, aumentando también la turbulencia y la circulación vertical.

Por la tarde se aprecian flujos mas uniformes, en este periodo tanto la radiación como la turbulencia disminuyen, por lo que se establecen movimientos horizontales más homogéneos, prevaleciendo los vientos orientados sobre el plano de la cuenca. Al anochecer, como resultado del descenso de temperatura y la consecuente disminución de la turbulencia térmica, se presentan cambios en la dirección del viento, restableciéndose paulatinamente la predominancia de los vientos provenientes de la montaña, y cerrándose con ello el ciclo de la dirección de los vientos (Pérez, 1997).

5.4.1 Campo de vientos

El conocimiento del campo de vientos es esencial para todos los modelos de calidad del aire, variando los requerimientos desde una estimación de la velocidad y dirección promedios del viento a la altura efectiva, para un modelo de pluma (Gaussiano), hasta la especificación completa de un campo de vientos para un modelo fotoquímico como el CIT. El campo de vientos se considera como una entrada para el propio modelo y esta provisto por observaciones o procesos meteorológicos que varían en su complejidad (figura 17). Los modelos de trayectoria están basados en el supuesto de un campo de vientos horizontal, que puede no ser estable, pero que es invariable con la altura; además de esto, el flujo vertical de aire también suele ser ignorado.

FIGURA 17. VARIACIONES A DIFERENTES HORAS (6:00 Y 13:00 H, RESPECTIVAMENTE) EN LA DIRECCIÓN E INTENSIDAD EN UN CAMPO DE VIENTOS DEL 22/FEB./1991 EN LA CIUDAD DE MÉXICO



Fuente: IMP y Los Alamos National Laboratory, 1994.

Cabe señalar que sólo los modelos de malla pueden trabajar con campos de viento inestables, movimiento vertical y corte vertical (velocidad y dirección) de manera directa.

El viento de gran altura comúnmente tiene una mayor velocidad que el viento superficial, habiendo incluso diferencias en la dirección del mismo que llevan al efecto denominado *corte de viento*. Sólo en el caso de que las emisiones se distribuyan uniformemente en cantidad y tipo sobre la región a modelar y si los vientos son uniformes, puede pensarse en no considerar el efecto de corte de viento, pero bajo condiciones diferentes el no hacerlo es una deficiencia seria. Por otra parte, si el material fluye fuera de la columna por efecto del corte de viento y éste es reemplazado por material que entra en la columna, el efecto neto de esta variación sobre las predicciones del modelo es pequeña. Pero si una fracción significativa de las emisiones es proporcionada por fuentes grandes y puntuales o si los patrones de viento varían espacialmente de manera significativa, despreciar el corte de viento puede deteriorar la confiabilidad de los resultados obtenidos por el modelo de trayectoria.

Los procesos que requieren interpolación de información a partir de datos observados de viento superficial, para modelos complejos, se basan en ecuaciones fundamentales de flujo atmosférico. Una clasificación típica de las aproximaciones en uso es:

a) *Procedimientos de análisis objetivo*

Se obtienen los valores de campo de vientos en los puntos requeridos.

b) *Procedimiento de diagnóstico*

Usan alguna o todas las ecuaciones de flujo atmosférico para obtener el campo de vientos, con la simplificación de que las derivadas con respecto al tiempo son cero. Todos los métodos de diagnóstico suponen que la solución eventual del estado estacionario representa adecuadamente las condiciones meteorológicas para un periodo corto, por ejemplo un hora.

c) *Métodos de pronóstico*

Están basados en la solución numérica de la ecuación de conservación de la turbulencia acoplada para masa, momentum, energía y vapor de agua; junto con las ecuaciones apropiadas de estado de la termodinámica, éstas ecuaciones son denominadas "ecuaciones primitivas". Un ejemplo de modelos meteorológicos de pronóstico es el modelo HOTMAC.

La selección de la técnica depende primero de la representatividad espacio-temporal de los datos disponibles. El método, así como el análisis objetivo, no incluyen física, sólo interpolación y extrapolación de datos disponibles.

Por su parte, la gran ventaja del *análisis objetivo* es que sus requerimientos de cómputo no son caros. Las desventajas se derivan de que algunas observaciones disponibles, con frecuencia no son representativas del flujo de aire en ciertas porciones del dominio; esto se presenta principalmente en regiones donde el terreno es complejo.

En cuanto a los *métodos de diagnóstico* más simples, éstos se basan en la satisfacción de la ecuación de conservación de masa. Estos métodos suponen consistencia de masa sobre el campo de vientos tridimensional, sujeto a restricciones como velocidades verticales que no excedan un límite previamente seleccionado.

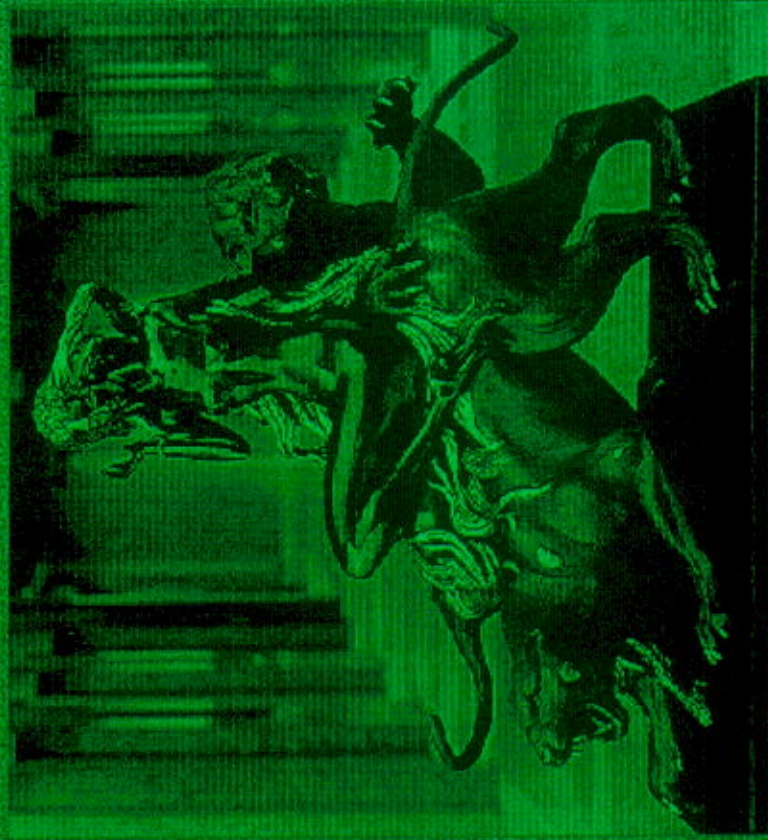
EMISIONES

MOUNTAIN GHOST

Jiang Tiefeng

La mente del hombre es capaz de todo, porque todo está contenido en ella, tanto el pasado como el futuro.

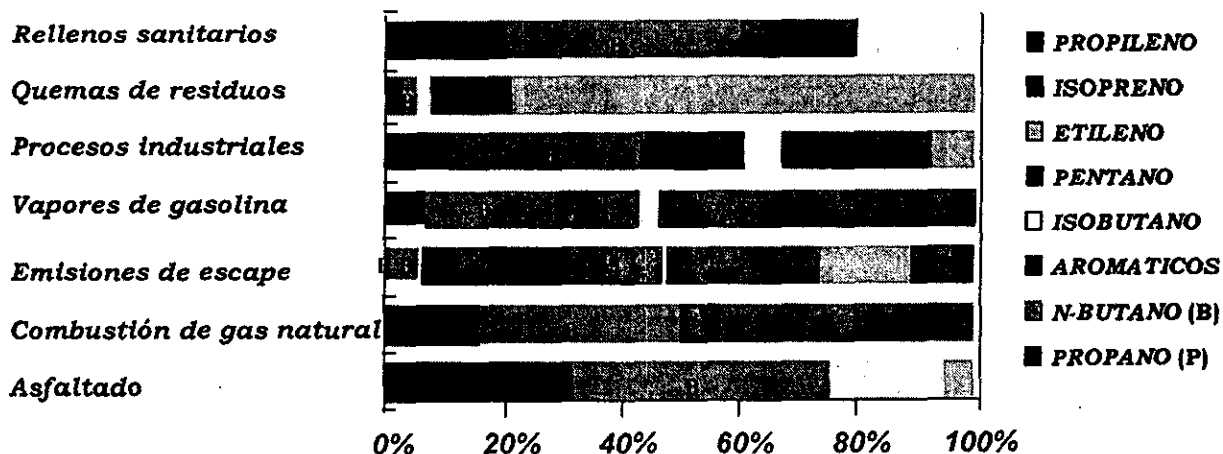
Joseph Conrad
Heart of darkness



En este capítulo se describen las emisiones en la ZMCM, mismas que deben ser consideradas para realizar su distribución temporal y espacial en la malla de simulación, para que el modelo fotoquímico de trayectoria pueda ir incorporando en la columna de simulación las emisiones que se presentan al tiempo y sitio en el cual se ubique ésta última, de acuerdo a la trayectoria definida para la simulación. Con el fin de tener una idea de la importancia de las emisiones en la ZMCM, primero se menciona información sobre emisiones globales y más adelante se desarrolla una relación del inventario de emisiones para gas LP; lo cual junto con la composición del mismo, nos permite visualizar que éstas últimas son una fuente relevante de especies como el propano y el butano. No obstante, cabe señalar que además de las emisiones relacionadas con el gas LP hay otras fuentes que también aportan propano y butano, como se aprecia en la figura 18.

Con respecto a la distribución de las emisiones en la malla de simulación, el procedimiento para ello se describe en el método; asimismo, en dicho capítulo se mencionan cuales son las emisiones consideradas como condiciones de frontera y se describe el cálculo de las condiciones iniciales.

FIGURA 18. PROPANO Y BUTANO EN PERFILES DE EMISIÓN PARA FUENTES SIN USO DE GAS LP



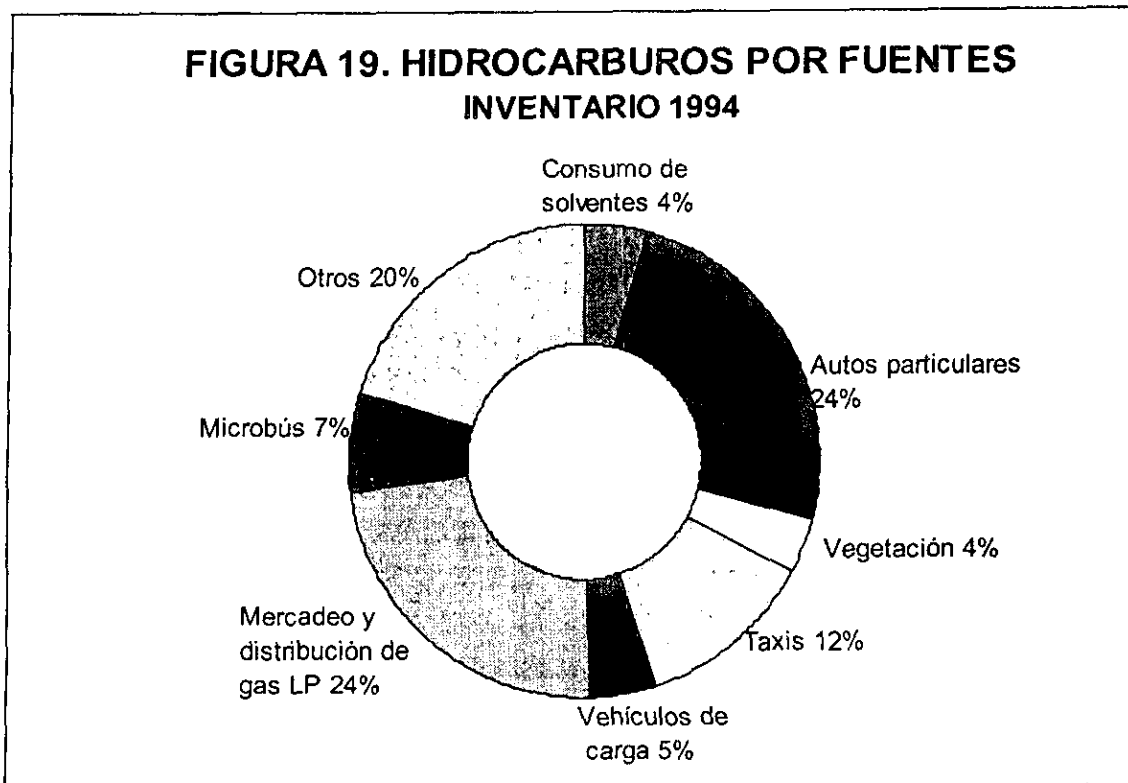
Fuente: Ruíz et al., 1997

6.1 EMISIONES EN LA ZMCM

El uso, la aplicación y el aprovechamiento de la información obtenida a partir del análisis del inventario de emisiones se da a distintos niveles; sirve como una herramienta para la toma de decisiones dentro de los planes y programas de prevención y control de la contaminación atmosférica; permite determinar el grado de cumplimiento de la normatividad establecida y el análisis de la tecnología existente y disponible; así como el aumento o disminución en los volúmenes de emisiones atmosféricas y su análisis para un periodo específico. Además, en casos como el presente estudio, es parte de los requerimientos que se necesita satisfacer para realizar simulaciones utilizando modelos fotoquímicos; simulaciones que permiten obtener estimaciones sobre las concentraciones en la atmósfera de contaminantes como el ozono, bajo determinadas condiciones ambientales, que incluyen las emisiones presentes en una región en particular.

En base al último inventario de emisiones (PROAIRE 1996), el total de emisiones es de 4,009,629 ton/año, de las cuales el 12.9% corresponde a la industria y servicios, y un 75% al sector transporte. La contribución de las fuentes industriales es de 57.3% en SO₂, 1.4% de PST, 0.4% de CO, 3.2% de HC y 25% en NO_x; mientras que los automotores emiten el 71.3% de los NO_x, el 99.5% del CO, el 54.1% de los HC, el 4.2% de las PST y el 27% del SO₂. La contribución vehicular en partículas es menor al 5% del total, éstas tienen un origen principalmente por fuentes naturales, mismas que aportan cerca del 94% del total estimado. Por su parte la contribución por los servicios representa el 39.9% del total de HC emitidos, 4.2% de NO_x, 0.1% del CO, 0.2% de las PST y 15.9 de los SO_x (tabla A 3.1, Anexo 3).

Es importante mencionar que, como resultado de la quema de combustibles (una descripción mas detallada sobre éstos aparece en el Anexo 3), como el gas LP, diesel, gas natural y petróleo diáfano, se estima que los giros menores (baños públicos, hoteles, centros deportivos, hospitales, lavanderías, tintorerías, restaurantes, panificadoras y tortillerías) emiten diariamente 467,786 Kg de contaminantes. Lo anterior se refleja en que la atmósfera de la zona metropolitana registra una concentración relativamente elevada de HC, los cuales tienen en el sector servicio importantes fuentes. Los HC también provienen de las emisiones evaporativas de la gasolina, así como de emisiones de HC no quemados vertidos por los escapes de los automotores; otra fuente importante la constituyen las múltiples fugas de gas LP, mismas que son descritas mas adelante. Cabe destacar que la ZMCM es el mercado de gas LP mas grande del mundo y que el consumo de éste, de 70,000 barriles diarios, se aproxima al de las gasolinas (PROAIRE, 1996).



Fuente: PROAIRE, 1996

En cuanto a los precursores de ozono, como se puede ver en la figura 19, los HC tienen como sus principales fuentes a los autos particulares (24%) y a la venta y distribución de gas LP (24%); mientras que los NO_x provienen principalmente del autotransporte, resaltando el aporte que tradicionalmente han tenido los autos privados (figura 3 y tabla A 3.1 del Anexo 3).

6.2 GAS LICUADO DE PETRÓLEO

6.2.1 Suministro de gas LP a la ZMCM

El gas LP distribuido en la ZMCM proviene de los complejos procesadores de gas ubicados en las zonas sur y sureste del país: Cactus, Nuevo Pemex, Cangrejera y Morelos, y es transportado a través del LPGducto Cactus-Guadalajara (para información sobre la producción del gas LP ver Anexo 4). La oferta para las regiones que surte el LPGducto se complementa con el aporte proveniente de la refinería "General Lázaro Cárdenas del Río", localizada en Minatitlán, (PEMEX, 1997).

La demanda de gas en la ZMCM es satisfecha a través de 45 gaseras, las cuales distribuyen éste en aproximadamente 6 millones de recipientes portátiles y por autotanques a 800 mil tanques estacionarios. El 23 % del gas es proporcionado mediante ductos conectados a seis gaseras ubicadas en

Sn. Juan Ixhuatepec, mientras que el 77% restante es suministrado mediante 800,000 envíos por año en semirremolques (PGPB, 1996).

6.2.2 Composición y consumo de gas LP en la ZMCM

Respecto a la composición del gas LP distribuido en la ZMCM, es oportuno aclarar que ésta ha variado últimamente, ya que para 1997 se realizó una reformulación de éste combustible que lo hace menos reactivo, a continuación se muestran las características de este combustible (tabla 6):

TABLA 6. COMPOSICIÓN DEL GAS LP DISTRIBUIDO EN LA ZMCM

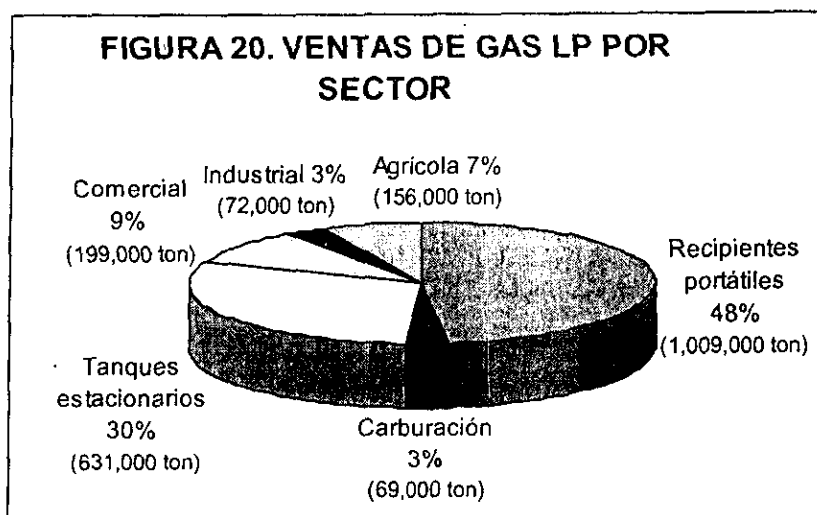
Parámetro	Composición hasta 1996*	Composición 1997**
Metano	0.1 (% volumen)	
Etano	1.5 (% volumen)	2.0 (% volumen) máximo
Propano	57.4 (% volumen)	60.0 (% volumen) mínimo
Butanos	36.1 (% volumen)	40.0 (% volumen) máximo
Pentanos	1.8 (% volumen)	2.0 (% volumen) máximo
Olefinas	3.1 (% volumen)	2.0 (% volumen) máximo
Presión de vapor	151.3 Psia (37.8°C)	151.31 Psia (37.8°C)
Peso Molecular	49.65 Kg/Kg mol	
Densidad fase líquida	539.58 Kg/m ³ (15 ° C)	539.58 Kg/m ³
Densidad fase vapor	2.09 Kg/m ³ (15 ° C)	2.089 Kg/m ³
Volumen específico (fase vapor)	0.48 m ³ /Kg (15 ° C)	
Peso específico		0.504 (15.6 °C)

* PGPB, 1996

** D.O.F., 1997

Como se observa en la tabla anterior la composición del gas LP vigente presenta una disminución de olefinas; esto influye de manera importante en la reactividad de la mezcla, ya que compuestos como el propileno y el 2-c-buteno son alquenos altamente reactivos. Asimismo se observa un contenido mayor de parafinas como el propano y el butano, los cuales presentan una reactividad baja. Con lo anterior se puede apreciar que, con la presente composición del gas LP, se persigue disminuir en las emisiones la presencia de compuestos que tienen un gran impacto sobre los procesos fotoquímicos.

Respecto al consumo de gas LP en la ZMCM, según el reporte de ventas de la Subdirección de Gas Licuado y Petroquímica Básica el volumen total de ventas durante 1994 fue de 2,135,759ton; de éstas 503,307ton se realizaron por ducto y 1,632,452ton fueron por semirremolque (figura 20) (PGPB, 1996). Este volumen de combustible es consumido en aproximadamente 4 millones de instalaciones domésticas, complementando el consumo los sectores comercial, industrial, agrícola y automotriz.



Fuente: PGPB, 1996

6.2.3 Emisiones de gas LP

De acuerdo con el inventario de emisiones de 1994 para la ZMCM (PROAIRE, 1996), dentro del sector servicios (que representa el 39% de las emisiones totales de hidrocarburos), la comercialización y distribución de gas LP tienen aportaciones significativas dentro de las emisiones de HC. Según dicha fuente, estimaciones preliminares indican que las emisiones asociadas al gas LP ascienden a 242.272 mil toneladas anuales, es decir un 23.61 % del total de los hidrocarburos emitidos (tabla A 3.1, Anexo 3). Por otro lado, el inventario de emisiones realizado por PEMEX en 1997 mostró que **las emisiones de gas LP sólo llegan a 76,413.5448 ton/año; es decir que si tomamos como referencia las 1,025,759 ton/año de HC que se reportan en el PROAIRE (1996); de acuerdo con los datos obtenidos por PEMEX (1997), las emisiones de gas LP representan sólo 7.5% de las emisiones de HC en la ZMCM.** A continuación se presenta de manera desglosada la información sobre emisiones de gas LP que se obtuvo con el inventario realizado por PEMEX (1997).

Los procesos identificados como los de mayor aporte a las emisiones de gas LP son los siguientes:

- a) Fugas por desacoplamiento en trasiego de semirremolques a tanque de almacenamiento en planta.
- b) Fugas por desacoplamiento en trasiego de tanque de almacenamiento en planta a autotanque.
- c) Fugas por desacoplamiento en trasiego de autotanque a tanque estacionario.
- d) Fugas en el llenado de cilindros portátiles.
- e) Fugas por medición de niveles en llenado y vaciado de semirremolques.
- f) Fugas por medición de niveles en llenado y vaciado de autotanques.

- g) Fugas en pilotos de estufas.
- h) Fugas por hidrocarburos no quemados en estufas.
- i) Emisiones de escape y fugas en vehículos a gas LP.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

En seguida se presentan de manera desglosada las fuentes y emisiones de gas LP que, de manera preponderante, tienen el mayor aporte a las emisiones de hidrocarburos en la ZMCM. Es importante señalar que la información sobre emisiones que se presenta a continuación, correspondiente al inventario de 1997, fue tomada de PEMEX, 1997 y Schifter *et al.*, 1997. Cabe aclarar que todas las tablas incluidas en este capítulo fueron tomadas de PEMEX, 1997.

6.2.3.1 Emisiones en planta y por semirremolques

El número promedio de descargas en semirremolques que se realizan al día en plantas almacenadoras (figura 21) es igual al número de cargas realizadas en la terminal de recibo y distribución, calculado en 224.28. La descarga de semirremolques en una planta de almacenamiento se realiza mediante un compresor que reduce la presión del tanque de almacenamiento y la aumenta en el semirremolque. Con este sistema el líquido es impulsado del semirremolque al tanque de almacenamiento por diferencia de presión.

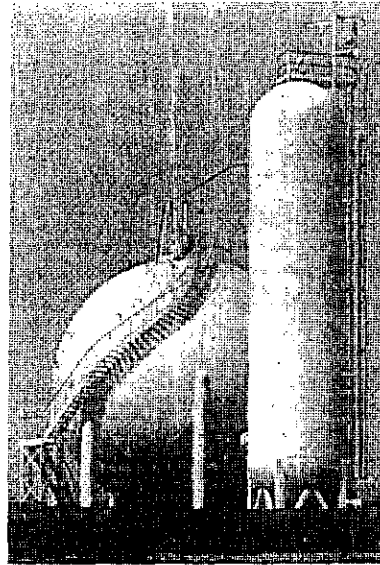
Al llegar el semirremolque (figura 22) a la planta se verifica el contenido de gas en el vehículo, esta verificación en promedio se realiza 4.4 veces por vehículo y toma un tiempo de 1.302min, lo cual arroja una emisión de 290.4 Kg/día. Ya en la planta, la descarga se realiza mediante compresores; esto permite el trasiego completo del líquido y la recuperación de vapores, garantizando la descarga total y evitando que se desaloje durante el desacoplamiento; aún así, este procedimiento arroja al día 5.281Kg de gas al ambiente. Además de lo anterior, las válvulas de descarga requieren de un purgado para verificar que no existan residuos en el embarque, siendo la masa en cada desfogue, de 6.475Kg; con lo cual, se vierten hasta 9.33 l/día (tabla 7).

TABLA 7. EMISIONES DURANTE LA DESCARGA DE SEMIRREMOLQUES EN PLANTAS DE DISTRIBUCIÓN.

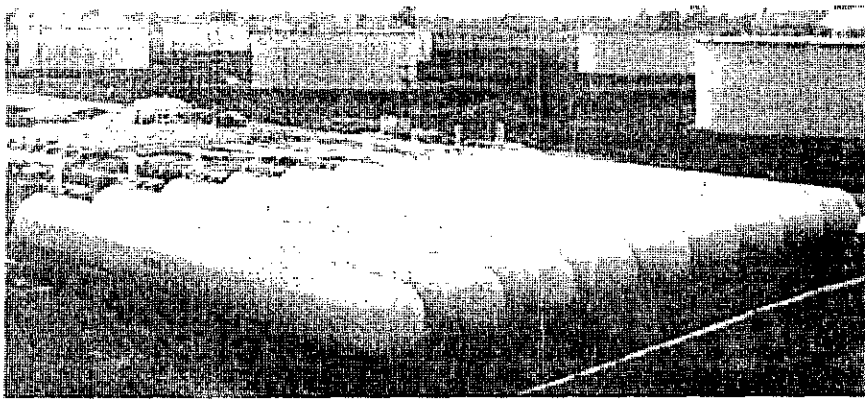
Tipo de emisión	Emisión por descarga (Kg)	Emisión diaria por 224.68 descargas (Kg)	Emisión anual por 82,008.2 descargas (Kg)
Por medición de niveles	1.29	290.40	105,996.00
Por desacoplamiento	0.02	5.28	1,927.56
Por purgado de equipo	2.24	503.56	183,799.40
Totales	3.56	799.24	291,722.96

Fuente: PEMEX, 1997

FIGURA 21. EJEMPLOS DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE GAS LP



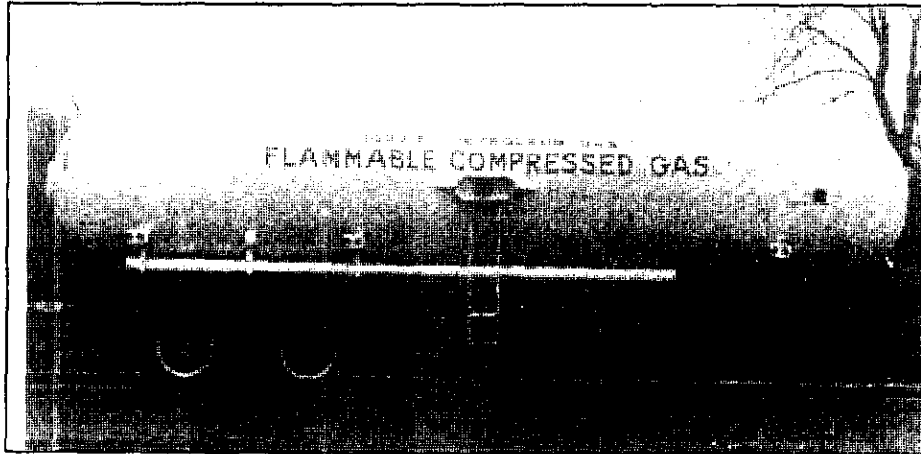
a) Tanque vertical y esfera



b) Tanques cilindricos y tuberia terminal

Fuente: Denny, 1962

FIGURA 22. EJEMPLO DE TANQUE DE SEMIRREMOLQUE PARA EL TRANSPORTE DE GAS LP A LAS PLANTAS ALMACENADORAS



Fuente: Denny *et al.*, 1962

En la planta de distribución los tanques de almacenamiento también requieren mediciones de niveles, este procedimiento libera 123.48 Kg/día. Por otra parte, el purgado de equipo y fugas diversas en la planta pueden aportar 3.67 Kg/día y 498.84 Kg/día, respectivamente (tabla 8).

6.2.3.2 Emisiones relacionadas con autotanques

La carga de gas a autotanques en las plantas de distribución se realiza utilizando una bomba para transferir el líquido del tanque al vehículo. En cuanto al número de cargas, considerando las ventas totales por autotanques (1,031,896,000Kg) y el volumen de carga promedio (6,691.87Kg), se estiman en 154,201 cargas/año. Respecto a las emisiones por medición de niveles en autotanques, este procedimiento arroja un total de 454,084.5 Kg/año; y por su parte, el desacoplamiento de tomas para el trasvase al autotanque libera 32,217.36 Kg/año (tabla 9).

TABLA 8. EMISIONES DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE GAS EN LAS PLANTAS DE DISTRIBUCIÓN.

Tipo de emisión	Emisión diaria por planta (Kg)	Emisión diaria por 42 Plantas (Kg)	Emisión anual por 42 plantas (Kg)
Por medición de niveles *	3.01	123.48	45,070.20
Por purgado de equipo	0.09	3.67	1,339.91
Por fugas	11.88	498.84	182,076.60
Totales	14.98	625.99	228,486.71

* Para este rubro sólo se contabilizaron 41 plantas.

Fuente: PEMEX, 1997

TABLA 9. EMISIONES DURANTE LA CARGA DE AUTOTANQUES EN PLANTAS DE DISTRIBUCIÓN.

Tipo de emisión	Emisión por carga (Kg)	Emisión diaria por 467.17 cargas (Kg)	Emisión anual por 170,518 cargas (Kg)
Por medición de niveles	2.94	1,244.06	454,084.50
Por desacoplamiento	0.23	96.48	32,217.36
Totales	3.17	1,340.54	486,301.86

Fuente: PEMEX, 1997

Una vez cargado el autotanque, éste puede suministrar gas a tanques estacionarios, los cuales tienen una capacidad de 300 a 500 l. El trasiego es realizado por una bomba mediante cuya acción el gas es conducido por mangueras hasta el tanque receptor. Tomando en cuenta el número de cargas de autotanques (154,201 cargas/año) y el número de suministros promedio por autotanque (32.5 suministro/carga) se estiman en alrededor de 5,011,532 los suministros al año.

Las emisiones por mediciones de niveles relacionadas con el suministro de gas a tanques estacionarios aportan: 197,934.92 Kg/año en autotanque y 85,719.4 Kg/año en tanques estacionarios. Mientras tanto, las emisiones por desacoplamiento de válvulas para el vaciado de gas, así como las emisiones por purgado de líneas de llenado de dichos tanques aportan 157,387.1 Kg/año y 19,054.9 Kg/año, respectivamente (tabla 10). Además de lo antes mencionado, los autotanques también pueden presentar fugas, estas ascienden en promedio a 26,145 Kg/año.

6.2.3.3 Emisiones por llenado de recipientes portátiles y emisiones domésticas

El llenado de recipientes portátiles se realiza en el muelle de llenado dentro de las plantas de almacenamiento, esta área cuenta con básculas dosificadoras y cabezales o múltiples de llenado. Para llenar el recipiente, éste se coloca en la plataforma de la báscula dosificadora, se registra la tara y a éste peso se le aumenta el peso del gas que debe inyectarse. Se conecta el recipiente mediante un adaptador poly y se abre la válvula para alimentar el gas. Una vez lleno el tanque, la llenadora automática corta el paso del gas. A continuación se verifica el contenido correcto del cilindro pesando éste en una báscula, si falta se adiciona gas y si se excede se transfiere gas a otro cilindro mediante una punta de poly.

TABLA 10. EMISIONES DURANTE EL SUMINISTRO A TANQUES ESTACIONARIOS.

Tipo de emisión	Emisión por suministro (g)	Emisión diaria por 1,730 suministros (Kg)	Emisión anual por 5,011,532 suministros (Kg)
Por medición de niveles	57.10	784.12	286,204.60
Por desacoplamiento	31.93	431.19	157,387.10
Por purgado de equipo	3.80	52.20	19,054.90
Por fugas	5.21	71.63	26,145.00
Totales	98.04	1,339.14	488,791.60

Fuente: PEMEX, 1997

Los tanques portátiles en los que se realiza el abasto de gas a casas habitación tienen una capacidad de 20Kg (80%), de 30Kg (19%) y de 45Kg (1%), por lo que la capacidad promedio de éstos en la ZMCM es de 22.15Kg; realizándose el llenado de 121,721 recipientes/día. Considerando que se efectúa un desacoplamiento luego de llenar cada cilindro, se tienen 44,428,165 desacoplamientos/año; que multiplicado por la emisión por desacoplamiento (5.08×10^{-3} Kg/desacoplamiento por cilindro) da una emisión anual de 223,337Kg (tabla 11). En cuanto a las fugas en las llenadoras y los recipientes en mal estado (incluyendo emisiones por el manejo asociado a estos cilindros), se calculan en 2,243.8 Kg/año y 328,732.7 Kg/año, respectivamente (figura 23). Cabe agregar que, luego de ser consumido el gas, al retirar el cilindro en los domicilios también hay fugas, las cuales ascienden a 850.2 Kg/año considerando que por cada desacoplamiento se emiten 1.91×10^{-5} Kg al retirar un cilindro (PEMEX, 1997).

En la ZMCM se distribuye el gas utilizando aproximadamente 5,800,000 tanques portátiles; y puesto que cada instalación para cilindros ocupa dos de éstos, se tienen 2,900,000 instalaciones para recipientes portátiles y 837,00 tanques estacionarios; que en conjunto, alimentan de gas a 3,737,310 estufas (figura 24).

De acuerdo con PEMEX (1997), las emisiones por cada instalación que emplea tanques portátiles se estiman en 1.6053 Kg/día; mientras que las emisiones por cada instalación para calentadores son en promedio de 0.5599 g/día; Por su parte, las emisiones por cada instalación para estufas es de 0.000452 Kg/día. Por lo tanto, al multiplicar estas emisiones por el número de unidades de cada instalación se obtienen las siguientes emisiones: 4,656Kg por instalación para tanques portátiles; 2,620 Kg/día por instalación de tanque estacionario; 1,227 Kg/día por instalación de calentador y 2Kg por instalación de estufa, lo cual da un total de 8,505 Kg/día por este rubro.

Las emisiones por consumo doméstico de gas alcanzan un total de 147,730 Kg/día, las cuales se desglosan en: Encendido de estufas 2,625 Kg/día; por pilotos apagados en estufas 74,899 Kg/día; por fugas de hidrocarburos no quemados en estufas 55,547 Kg/día; por encendido de calentadores 1.54 Kg/día; por pilotos apagados en calentadores 1.54 Kg/día y por fugas de hidrocarburos no quemados en calentadores 14,656 Kg/día.

TABLA 11. EMISIONES DURANTE EL LLENADO DE RECIPIENTES PORTÁTILES.

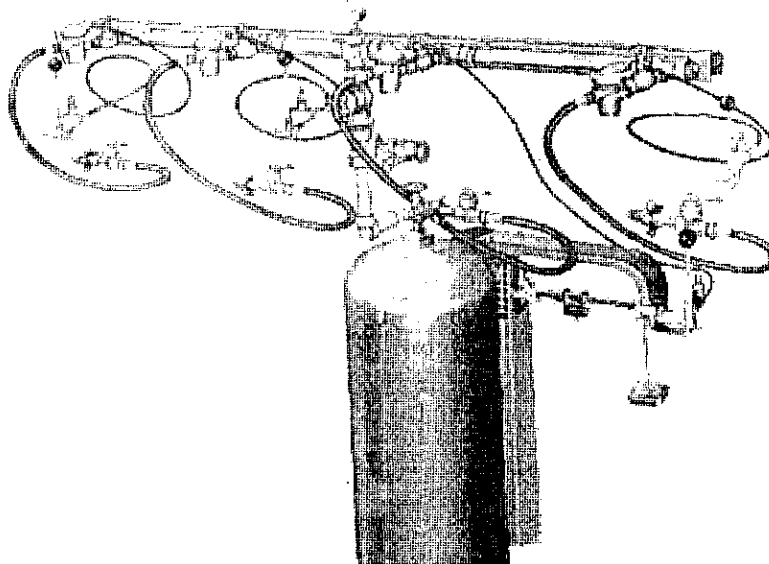
Tipo de emisión	Emisión por llenado de recipiente (g)	Emisión diaria por 105,526 recipientes (Kg)	Emisión anual por 38,517,109 recipientes (Kg)
Por desacoplamiento	5.03	611.88	223,337.00
Por fugas	7.45	906.78	330,976.50
Totales	12.48	1,518.66	554,313.50

Fuente: PEMEX, 1997

FIGURA 23. VISTA DE UNA PLANTA PARA LLENADO DE CILINDROS DE GAS LP



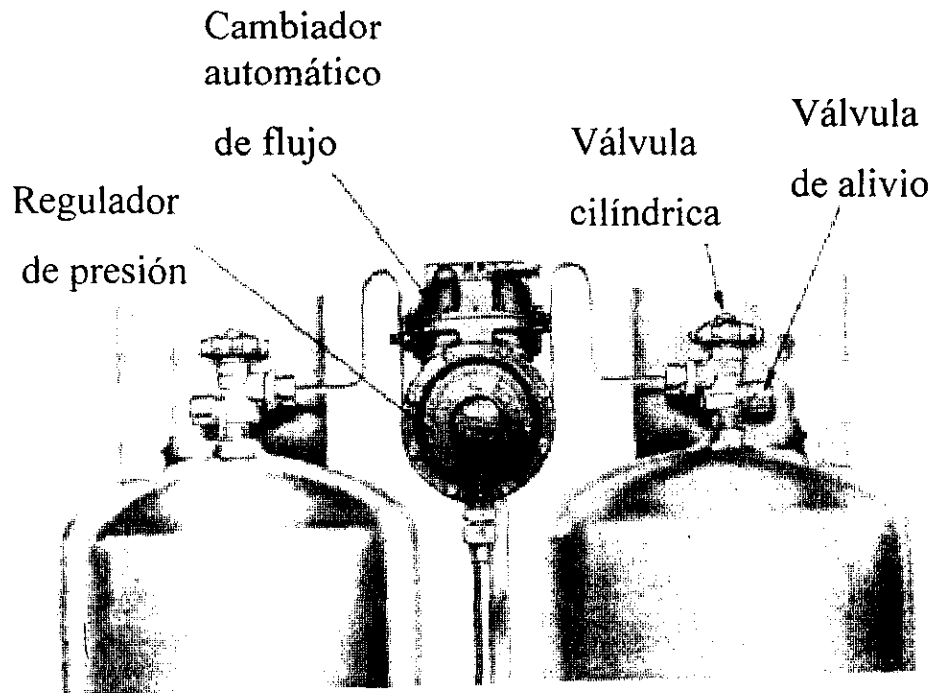
a) Distribución de cilindros en la planta



b) Llenadera múltiple para cilindro

Fuente: Denny, 1962

FIGURA 24. CILINDROS CON GAS LP PARA SERVICIO DOMÉSTICO



Fuente: Denny, 1962

6.2.3.4 Emisiones industriales, comerciales y agrícolas

En cuanto a las emisiones por fugas en instalaciones industriales (fábricas y laboratorios); las cuales, al igual que las instalaciones comerciales, suelen contar con tanque estacionario, emiten hasta 18,908.9 Kg/año. Las instalaciones comerciales (panificadoras, hoteles, cafeterías, restaurantes y tortillerías) tienen emisiones por fugas que alcanzan los 135,183.6 Kg/año.

Para evaluar las emisiones por consumo industrial se considera que los procesos de este tipo tienen una eficiencia del 98.5%; es decir, una fracción de 0.015 de los hidrocarburos son emitidos sin quemar. Puesto que no se determinó experimentalmente, esta eficiencia se basó en la eficiencia determinada para equipos domésticos (98.4038%) y en información sobre eficiencia de procesos similares a los estudiados en este rubro. Por lo tanto, el volumen de hidrocarburos no quemados por consumo

industrial es estimado al multiplicar la fracción de hidrocarburos no quemados (0.015) por la diferencia del consumo industrial (69,725 ton/año) y las emisiones por fugas en instalaciones industriales (18.908 ton/año); es decir, un total de 1,045.59 ton/año (PEMEX, 1997).

En el consumo comercial también se considera que los procesos de combustión tienen una eficiencia del 98.5%; y las emisiones, al igual que en el consumo industrial, se estiman con la fracción de hidrocarburos no quemados (0.015) por la diferencia de las ventas totales de gas para consumo comercial (194,496 ton/año) y el volumen de emisiones por fugas en instalaciones (135.183 ton/año), lo cual arroja un total de 2,915.4122 ton/año emitidas por este rubro.

El consumo agrícola comprende actividades como secado de alfalfa, heno y semillas, así como sistemas de calefacción contra heladas y para el quemado de hierba y maleza. En estos se utilizan quemadores de tipo industrial, que como se ha mencionado, tienen una eficiencia del 98.5%. Dado que en este rubro las emisiones por fugas no son significativas, el volumen de hidrocarburos no quemados por consumo agrícola es igual a la fracción de hidrocarburos no quemados en la combustión (0.015) multiplicado por las ventas de gas para consumo agrícola (152,612 ton/año); es decir, 2,289.18 ton/año.

6.2.3.5 Emisiones asociadas con automotores

A partir de 1990 (PEMEX, 1997) en México se permitió el uso de gas LP como combustible en transportes distribuidores de gas LP, en algunas líneas de microbuses, en transportes particulares de apoyo a la producción y/o comercialización de productos agropecuarios y perecederos. En cuanto al número de cargas de recipientes en automotores efectuados en las estaciones de servicio, éste se estima a partir de las ventas de gas para carburación (52,109,000 Kg/año) más el consumo por el transporte distribuidor de gas (14,732,000 Kg/año) dividido entre la capacidad promedio de los recipientes automotores (115.2 l al 90% de capacidad), lo cual da alrededor de 1,075,290 cargas/año. Asimismo, las emisiones por medición de niveles en los recipientes automotores y por desacoplamiento de válvulas son de 0.49 Kg/carga y 0.03 Kg/desacoplamiento (tabla 12).

TABLA 12. EMISIONES DURANTE LA DESCARGA DE GAS EN ESTACIONES DE SERVICIO.

Tipo de medición	Emisión diaria por carga (Kg)	Emisión diaria por 2,946 cargas (Kg)	Emisión anual por 1,075,303 cargas (Kg)
Por medición de niveles	0.49	1,437.70	524,763.30
Por desacoplamiento	0.03	92.52	33,769.90
Totales	0.51	1,530.22	558,533.20

Fuente: PEMEX, 1997

TABLA 13. HIDROCARBUROS RELEVANTES PRESENTES EN LAS EMISIONES POR ESCAPE DE AUTOMOTORES A GAS LP Y GASOLINA.

Hidrocarburo	Emisión por combustión de gas LP (mg/Km)	Emisión por combustión de Nova (mg/Km)	Emisión por combustión de Magna (mg/Km)
Metano	87	153	100
Etileno	89	159	70
Propileno	31	96	41
Propano	297	22	8
i-Butano	141	9	6
n-Butano	144	32	22

Fuente: PEMEX, 1997

Con respecto al consumo por carburación, las emisiones por este rubro se estiman mediante factores de emisión para vehículos nacionales que utilizan gas LP (que de acuerdo con PEMEX, 1997, para la ZMCM ascienden a 28,046 unidades) como combustible, los cuales para el caso presente son: HCT 0.23 g/Km; NO_x 0.74 g/Km y CO 2.13 g/Km, con un rendimiento de 6.32 Km/l. Para la determinación de estos factores se requirió el uso de un dinamómetro (Marca Clayton, modelo ECE-250 para 17,375 lb de capacidad) y equipo para toma de muestras de gases de escape (o CVS marca Horiba) acoplado a un sistema de análisis para los contaminantes regulados y el CO₂. Como parte del procedimiento, muestras de emisiones de escape fueron llevadas a un volumen estándar y una fracción de éste se almacenó en una bolsa de Tedlar y posteriormente se le realizó análisis químico mediante cromatografía de gases para conocer su especiación; tanto este procedimiento como el aplicado para emisiones evaporativas se sigue de acuerdo con la norma mexicana DGN-AA-II-1980, similar al procedimiento FTP-75 del Code of regulations de USA (PEMEX, 1997).

Respecto a los hidrocarburos mas abundantes en tales emisiones, éstos se presentan en la tabla 13. Como puede observarse en esta tabla, en las emisiones por escape de vehículos a gas LP, el propano y butano son los compuestos mas abundantes, y ambos se relacionan con el gas LP. Además de lo anterior, se estima que el parque vehicular a gas LP emite hasta el 51% y el 27% de propano y butano, respectivamente, en las emisiones vehiculares totales por escape.

Las emisiones evaporativas de vehículos a gas LP provienen del combustible que queda atrapado entre el vaporizador y el mezclador del sistema al detener el vehículo. Estas emisiones, medidas en una caseta SHED, se presentan sobretodo en la hora subsecuente al apagado del vehículo luego de estar circulando éste; por ello, para determinar estas emisiones se coloca el vehículo en etapa de reposo en caliente dentro de la caseta cerrada, siendo monitoreados los HC por un detector de ionización de flama; y luego de una hora, se toma una muestra de las emisiones evaporativas y se le aplica a esta muestra análisis químico para determinar su especiación. Las estimaciones de dichas emisiones se presentan en la tabla 14, en la cual se puede observar que de manera global, los vehículos a gas LP emiten un total de

TABLA 14. EMISIONES DEL PARQUE VEHICULAR A GAS LP.

Tipo de vehículo	Unidades	HC	NOx	Evapora- -tivas	Recorrido promedio	Por escape	Evapora- -tivas	NOx
		(g/Km)			(Km/día)	(ton/año)		
<3000 Kg PBV (VW sedan, Pick-Up NISSAN F-150, Combi Panel)	5,135	0.97	1.79	0.27	85	132.10	36.8	243.8
3000-5000 Kg PBV (Pick-Up, Vanett, Estacas)	9,128	1.80	2.12	0.19	70	364.80	37.9	667.40
>5500 Kg PBV (Sólo transporte de servicio pesado)	7,002	5.40	4.70	0.48	65	766.80	68.2	ND
<5500 Kg PBV	3,912	2.42	2.75	0.23	75	221.5	21.00	251.70
>5500 Kg PBV	1,841	7.10	6.10	0.48	65	265.10	127.90	227.70
Microbuses	1,028	1.12	2.02	0.08	190	68.30	4.90	123.10
Subtotal						1,818.60	186.70	
Fugas							218.1	
Total	28,046						2,223.4	1,936.30

Fuente: PEMEX, 1997

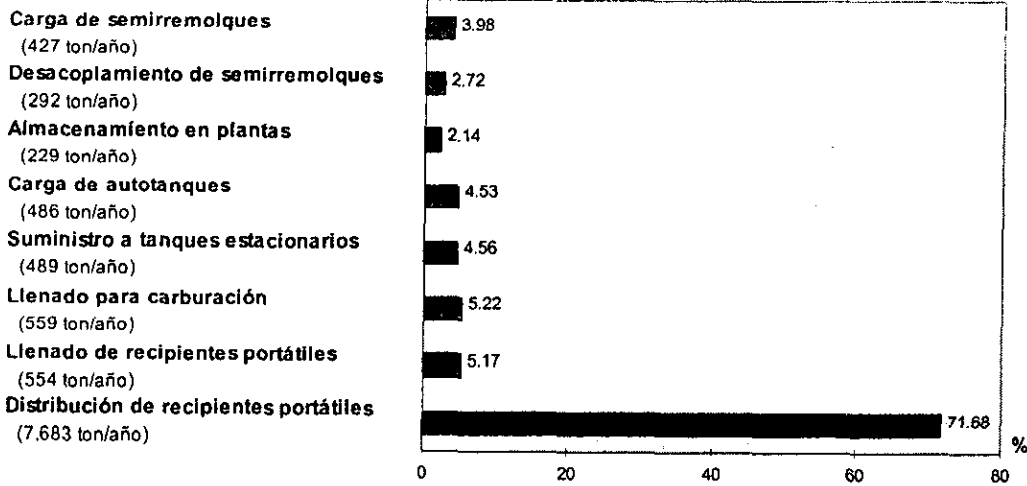
2,223.4 ton/año de HC y 1,936.3 ton/año de NOx. Respecto a los hidrocarburos mas importantes en las emisiones evaporativas, éstos son: propileno 7.5 mg/h; propano 722.5 mg/h; i-butano 466.5 mg/h y n-butano 354.8 mg/h (PEMEX, 1997).

Dentro de las actividades para el abastecimiento de gas LP, es decir almacenamiento y distribución, se puede ver en la figura 25 que dentro del abasto, la distribución tiene el mayor aporte a las emisiones, ya que en conjunto ésta libera 9,285 ton/año de HC, mientras que por almacenamiento sólo se emiten 1,434 ton/año. Además, tanto en la figura 25 como en la figura 26, se puede apreciar que la distribución de recipientes portátiles es uno de los rubros mas importantes, pues incluso por esta actividad se llegan a liberar hasta un 10% de las emisiones totales de HC asociados al gas LP.

Una revisión global de las emisiones por rubro (figura 26) muestra que la contribución de las terminales de recepción y distribución no excede el 1% y que en las plantas de almacenamiento y carga de autotanques las emisiones apenas alcanzan el 0.94% del total. Es decir las emisiones relacionadas con actividades de almacenamiento y carga de transportes para gas LP, son menores al 2% del total. Por su parte, el suministro de gas a tanques estacionarios, tanques para carburación; y llenado y distribución de recipientes portátiles, vierten globalmente hasta 12.5% de los HC.

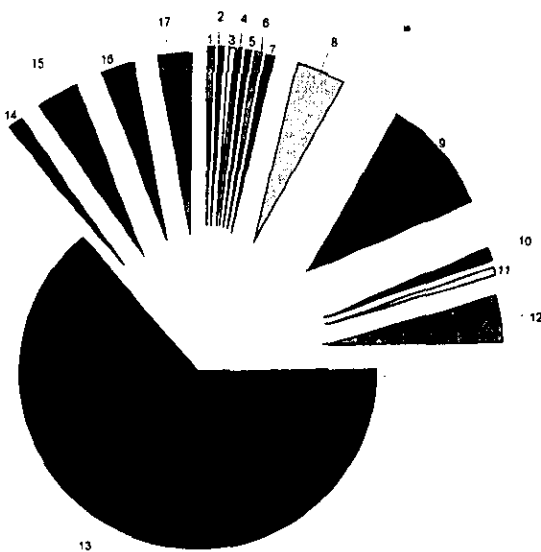
Lo anterior deja a los sitios de consumo como las principales fuentes emisoras, ya que en éstas se liberan aproximadamente el 85% de los HC provenientes del gas LP. Asimismo, dentro del consumo, el doméstico es el que tiene el mayor aporte, pues por este rubro se vierte un 70.57% de las emisiones; además de un 4.06% por fugas en las instalaciones domésticas; es decir, casi tres cuartas partes de las emisiones se presentan por fuentes domésticas (figura 26).

FIGURA 25. EMISIONES POR ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN DE GAS LP



Fuente: PEMEX, 1997

FIGURA 26. DISTRIBUCIÓN DE EMISIONES POR RUBRO



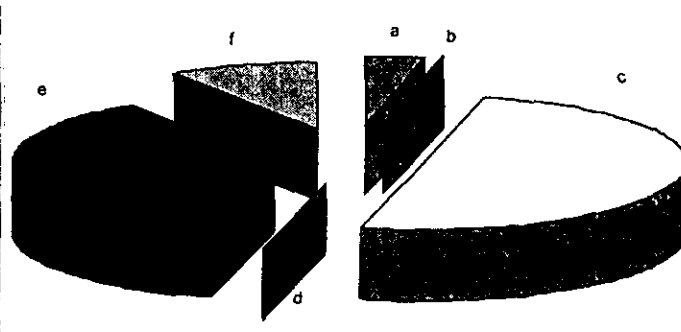
	%	ton/año
1. Terminales de recepción y distribución	0.05	39
2. Carga de semirremolques	0.56	427
3. Desacoplamiento de semirremolques	0.38	292
4. Almacenamiento en plantas	0.30	229
5. Carga de autotanques	0.64	486
6. Suministro a tanques estacionarios	0.64	489
7. Llenado para carburación	0.73	559
8. Llenado de recipientes portátiles	0.73	554
9. Distribución de recipientes portátiles	10.05	7,683
10. Fugas en instalaciones industriales	0.02	19
11. Fugas en instalaciones comerciales	0.18	135
12. Fugas en instalaciones domésticas	4.06	3,104
13. Consumo doméstico	70.57	53,922
14. Consumo industrial	1.37	1,046
15. Consumo comercial	3.82	2,918
16. Consumo agrícola	3.00	2,289
17. Consumo por carburación	2.91	2,223

Fuente: PEMEX, 1997

Un desglose de las emisiones por consumo doméstico (figura 27) permite visualizar que, si bien se liberan cantidades importantes como HC no quemados en calentadores (5,349 ton/año) y por el encendido de estufas (958 ton/año), el aporte más sobresaliente se da por pilotos de estufas (27,338 ton/año) y los HC no quemados liberados en éstas mismas (20,275 ton/año), emisiones que representan 35.77% y 26.63% de los HC totales asociados al gas LP.

FIGURA 27. EMISIONES POR CONSUMO DOMÉSTICO

	%	ton/año
a) Encendido de estufas	1.777	958
b) Encendido de calentadores	0.002	1
c) Pilotos de estufas	50.699	27,338
d) Pilotos de calentadores	0.002	1
e) HC no quemados en estufas	37.601	20,275
f) HC no quemados en calentadores	9.920	5,349



Fuente: PEMEX, 1997

HC, PROPANO Y BUTANO EN LA ATMÓSFERA

LOS GATOS CINEMA

Ruth Kedar

La época mas excitante, satisfactoria y estimulante para vivir, es aquella en la que pasemos de la ignorancia al conocimiento, la época en que comenzamos maravillándonos y terminamos por comprender.

Carl Sagan

El cerebro de Broca



En este capítulo se describen las concentraciones de los HC en la atmósfera de la ZMCM, resaltándose las concentraciones del propano y butano; además, se presentan los tiempos de vida media de ambos compuestos obtenidos en este estudio, y se da información sobre la reactividad de las dos parafinas señaladas. Asimismo, se muestran las concentraciones atmosféricas de NO_x, COV y los resultados calculados en este trabajo de la relación COV/NO_x, los cuales permiten tener una perspectiva del nivel que tienen los precursores de ozono en la ZMCM y el régimen que domina la formación de éste.

7.1 CONCENTRACIONES AMBIENTALES DE HIDROCARBUROS

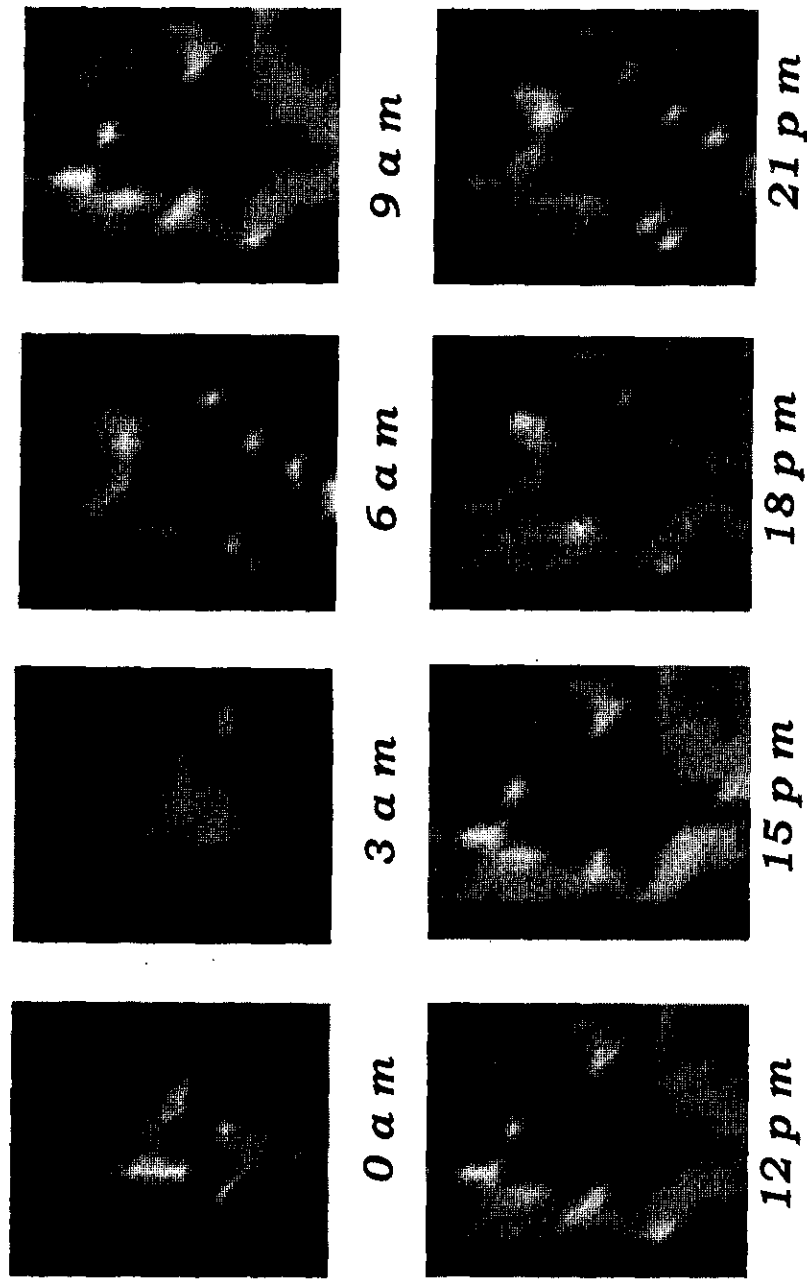
Las concentraciones ambientales de los hidrocarburos son resultados del transporte, difusión, dilución y transformaciones químicas de las emisiones de un sinnúmero de fuentes distribuidas en toda la ZMCM, incluyendo gases de escape de los automotores, almacenamiento, distribución y consumo de gas LP; aplicación de disolventes a nivel doméstico y de servicio, e incluso la vegetación; que como se mostró en la tabla 1 del capítulo 6, tienen emisiones que alcanzan niveles considerables.

En relación con la distribución espacio-temporal de los hidrocarburos en la ZMCM, en la figura 28 se muestra el patrón típico que tienen las emisiones de hidrocarburos en dicha ciudad. En esta figura puede observar que es en el centro y norte de la ciudad donde se presentan las mayores emisiones de este contaminante, situación que esta asociada con la distribución que tienen las fuentes fijas y el tránsito vehicular. Con respecto a la distribución temporal de estas emisiones, puede apreciarse que sólo en las primeras horas del día se tiene un decremento considerable de HC, ya que a partir de las 6 AM, las emisiones se incrementan y son sostenidas gran parte del día.

Además de su función como precursores de ozono y otros fotooxidantes, los HC, y en particular los COV^{*}, tienen importancia porque algunos de ellos (por ejemplo benceno, tolueno y sus derivados) son muy tóxicos. No obstante, en México los COV aun no constituyen por si mismos un parámetro bajo norma para evaluar la calidad del aire, en parte debido a la diversidad de especies que los constituyen y que presentan diferentes propiedades físicas, químicas, de reactividad y de toxicidad. La tabla 15 muestra la variación que presentan los HC en diferentes sitios de muestreo, en ésta se puede apreciar que en las áreas urbanas citadas, la menor concentración fue de 486ppbC (en Nueva York durante 1978), mientras que la máxima concentración alcanzó los 4,682ppbC durante las mediciones 1963-1965 en Los Angeles.

^{*} HC parafínicos (excepto metano), olefínicos, aromáticos, halogenados, oxigenados y sus derivados, que tienen de 2 a 14 carbonos y cuya presión de vapor saturado es mayor a 0.1mm de Hg a 25°C; además, estos compuestos son capaces de intervenir en los procesos fotoquímicos (Martínez, 1996).

FIGURA 28. DISTRIBUCIÓN TÍPICA ESPACIO-TEMPORAL DE LAS EMISIONES DE HC EN LA ZMCM



Fuente: Área de Modelos-IMP, 1996

TABLA 15. CONCENTRACIONES DE COV EN DOS CIUDADES DE U.S.A.

Compuesto	Centro de Los Angeles			Nueva York		
	ppbC					
	1963-1965 6-9 AM	1971 7-9 AM	1973 7-8 AM	1976 6-9 AM	1969 7-9 AM	1978 10:30-11 AM
Acetileno	123	125	178	99	48	20
Eteno	179	61	204	76	53	9
Propeno	70	26	49	36	16	10
Alquenos C4	1,260	53	84	39	58	21
Alquenos	1509	140	337	155	127	40
Butano	300	183	149	119	---	72
Parafinas C4	---	---	---	168	83	166
Isopentano	287	258	193	185	---	103
Alcanos C5	---	---	---	277	135	166
Alcanos	3,050	1,660	2,870	1,162	402	408
Benceno	229	4	126	46	---	58
Tolueno	412	352	156	151	102	111
Aromáticos C8	---	---	---	171	142	163
Alifáticos totales	4,682	1,925	3,385	1,416	577	486

Citada en Seinfeld, 1986.

Análisis realizados por Lonemann (citado en EGCA,1994) durante el periodo 1984-1988, con muestreos de 6 a 9 AM en 66 ciudades de U.S.A., permitieron estimar una concentración promedio para los COV (tabla 16); éstos análisis mostraron la presencia de por lo menos 200 especies de hidrocarburos en el aire urbano ambiente, entre las cuales destacan por sus concentraciones los alcanos, los alquenos y los aromáticos.

La evaluación de concentraciones ambiente de HC en México fue iniciada en 1991, cuando utilizando cartuchos adsorbentes, se tomaron muestras de HC y aldehídos. Este muestreo permitió ver que los COV estaban constituidos por una gran diversidad de compuestos, los cuales variaban para las parafinas desde el propano hasta los alcanos C12; también se incluían HC como los aromáticos, los alcoholes, las cetonas y los poliaromáticos; sin embargo, sólo se cuantificaron las concentraciones para el formaldehído, el acetaldehído y la acroleína (tabla 17).

Para 1992 se realizó una nueva campaña del 6 al 27 de Marzo, con la participación de la USEPA, el IMP, SEDESOL y el DDF; en ésta se utilizaron canisteros (recipientes metálicos) para el muestreo de HC y nuevamente cartuchos adsorbentes para los compuestos carbonilos, aunque en el caso de éstos últimos, sólo se tienen datos para el acetaldehído (tabla 17). Con respecto a los HC, se puede mencionar que, dentro de los sitios monitoreados, se incluyeron dos fuera de la ciudad: La Reforma, Hgo.

TABLA 16. COMPOSICIÓN PROMEDIO DE COV EN AIRE URBANO EN CIUDADES DE U.S.A (ppbC en una ppmC)

Clase	Compuesto	ppbC	Clase	Compuesto	ppbC	
Alcanos lineales	Etano	38.9	Alquenos lineales	Eteno	27.2	
	Propano	45.4		Propeno	9.1	
	n-Butano	72.1		1-Penteno	3.9	
	n-Butano	7.1		1-Octeno	0.9	
	n-Pentano	30.5		1-Noneno	3.0	
	n-Hexano	13.0		2-Metilpropeno	8.6	
	n-Heptano	7.3		2-Metil-1-buteno	4.2	
	n-Octano	5.4		3-Metil-1-buteno	1.4	
	n-Nonano	7.4		2-Metil-1-penteno	3.5	
	n-Decano	18.6		4-Metil-1-penteno	1.1	
	2-Metilpropano	32.4		2,3,3-Trimetil-1-buteno	7.6	
	2-Metilbutano	78.0		2,3,3-Trimetil-1-buteno	2.3	
	2-Metilpentano	20.7		c-2-Buteno	3.5	
	3-Metilpentano	15.0		t-2-Buteno	4.2	
	2-Metilhexano	13.0		c-2-Penteno	8.3	
	3-Metilhexano	8.2		t-2-Penteno	4.2	
	3-Metilheptano	5.3		t-2-Hexeno	1.1	
	2-Metilheptano	4.4		c-2-Hepteno	0.8	
	4-Metiloctano	3.9		t-2-Hepteno	1.1	
	3-metiloctano	3.0		c-2-Octeno	0.5	
	4-Metilnonano	21.2		2-Metil-2-buteno	0.3	
	2,2-Dimetilbutano	2.6		2-Metil-2-penteno	2.1	
	2,3-Dimetilbutano	5.9		t-4-Metil-2-penteno	1.8	
	2,3-Dimetilpentano	7.7		c-4-Metil-2-penteno	0.6	
	2,4-Dimetilpentano	4.1		t-3-Metil-2-penteno	1.2	
	3,3-Dimetilpentano	1.4		Cicloalcanos	Ciclopentano	3.9
	2,5-Dimetilhexano	2.7			Ciclohexano	4.7
	2,4-Dimetilhexano	2.7			Cicloheptano	0.9
	2,5-Dimetilhexano	1.5			Metilciclopentano	10.0
	2,4-Dimetilheptano	2.0			Metilciclohexano	5.3
	2,3-Dimetilheptano	1.5			Etilciclopentano	0.1
	2,5-Dimetilheptano	0.9			Etilciclohexano	1.5
	2,2,4-Trimetilpentano	12.4		Dialquenos	Isopreno	2.4
2,3,4-Trimetilpentano	4.7	1,3-Butadieno	2.1			
2,2,5-Trimetilpentano	3.8	Aromáticos	1,4-Dietilbenceno	4.7		
Aromáticos	Benceno		20.1	1-Metil-4-i-propilbenceno	5.4	
	Tolueno		63.7	1-Metil-4-i-butilbenceno	0.0	
	Etilbenceno		10.0	1,2,4-Trimetilbenceno	23.1	
	i-Amilbenceno		4.5	1,3,5-Trimetilbenceno	6.8	
	n-Propilbenceno		3.3	1,2,3-Trimetil-benceno	5.6	
	sec-Butilbenceno		3.0	1,2-Dimetil-3-etilbenceno	7.3	
	i-Propilbenceno		2.4	1,2-Dimetil-4-etilbenceno	2.1	
	n-Amilbenceno		1.8	1,2,4,5-Tetrametilbenceno	1.5	
	n-Hexilbenceno		0.6	1,2,3,5-Tetrametilbenceno	1.4	
	m & p-Xileno		34.2	1,2,3,4-Tetrametilbenceno	1.2	
	o-Xileno	14.7	p,m & o-Metilestireno	3.2		
	m-Etiltolueno	9.4	2,6-Dimetilrestireno	3.0		
	p-Etiltolueno	7.0	1,3-Dietilbenceno	7.0		
	o-Etiltolueno	6.4	Dialquenos	Isopreno	2.4	
	1,2-Dietilbenceno	2.1		1,3-Butadieno	2.1	
	Aldehidos	Formaldehido	10.0	Cicloalquenos	Ciclohexeno	1.2
		Acetaldehido	10.0		Alquinos	Acetileno
Terpenos	α-Pineno	5.4	Clasificados totales	Alcanos		530.91
	Δ-3-Careno	1.7		Alquenos	115.22	
No clasificados	Alcanos	23.1		Aromáticos	270.67	
	Alquenos	21.6		Aldehidos	19.99	
	Aromáticos	10.6		No clasificados	63.21	
	No identificados	7.9				

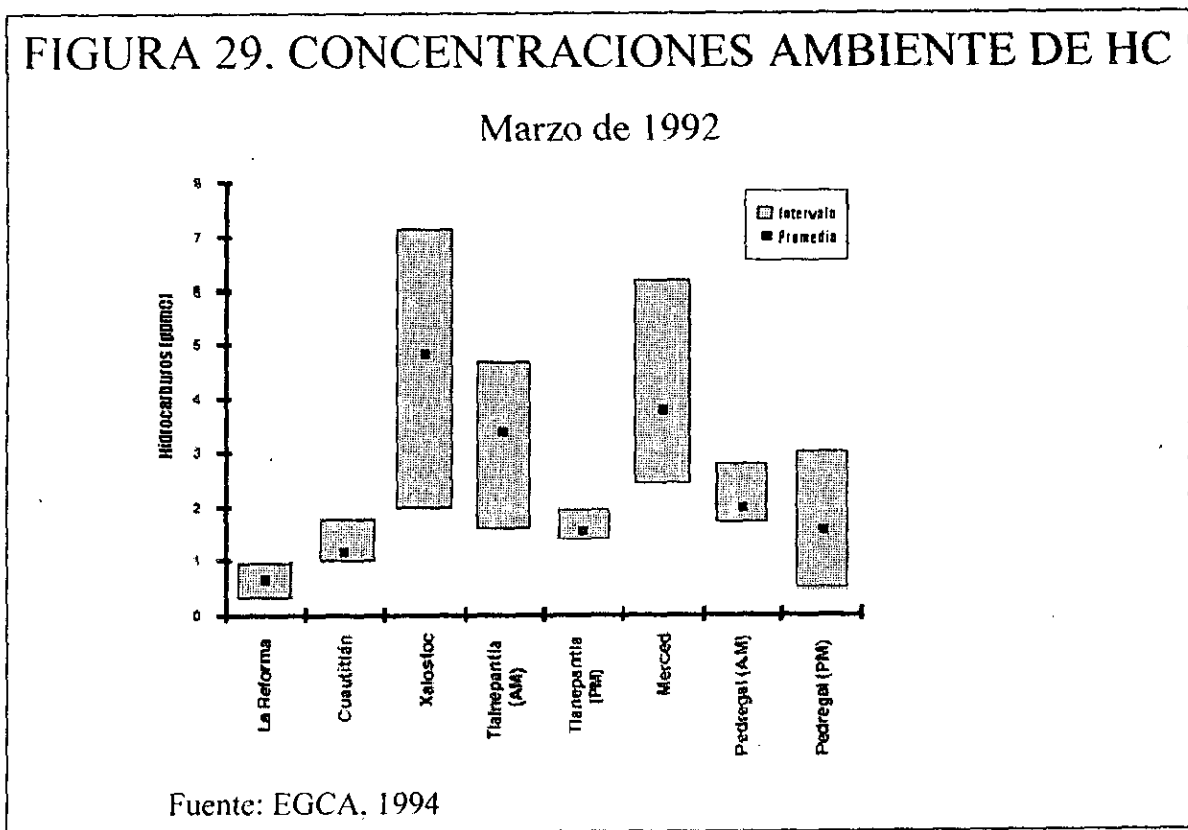
Citado en Jeffries, 1996

TABLA 17. CONCENTRACIONES AMBIENTALES DE CARBONILOS EN LA CIUDAD DE MÉXICO

Fecha	Tiempo del día	Localización	Formaldehído	Acetaldehído	Acroleína
			ppb		
15/Feb/1991	Tarde	Polanco	16.80	1.14	0.05
15/Feb/1991	Mañana	Iztapalapa	28.30	1.69	0.13
15/Feb/1991	Tarde	Iztapalapa	36.70	2.14	0.06
15/Feb/1991	Mañana	Tlalpan	20.40	0.46	0.09
15/Feb/1991	Tarde	Tlalpan	29.40	0.83	0.08
15/Feb/1991	Mañana	IPN	21.20	0.68	0.04
3/Mar/1991	07:27-08:28 AM	Merced	16.00		
	08:29-09:59 AM		16.90		
4/Mar/1991	07:20-08:50 AM	Tlalnepantla	14.90		
	08:55-10:25 AM		32.80		
5/Mar/1991	07:00-08:30 AM	Merced	17.60		
	08:33-10:03 AM		11.70		
6/Mar/1991	07:00-08:30 AM	Merced	13.50		
	08:31-10:01 AM		17.10		

Fuente: EGCA, 1994

y Cuautitlán, Edo. de México. En estos sitios se registró una concentración promedio máxima de 0.646ppmC y 1.148ppmC, respectivamente (EGCA, 1994); Mientras que en los sitios de muestreo en la ciudad se observó que las mayores concentraciones promedio se presentaron en los muestreos de la mañana (figura 29).



Los resultados de la campaña de Marzo, 1992 permitieron ver que la atmósfera de la ZMCM es rica en HC; asimismo se observó que la relación COV/NOx era ≥ 20 ; y además, que existe una gran diversidad de compuestos orgánicos volátiles que incluyen por lo menos 200 especies entre C2 y C13. En dicho muestreo también se apreció que la concentración promedio máxima durante esta campaña fue de 4.805ppmC en Xalostoc, concentración alta si la comparamos por ejemplo con concentraciones de Los Angeles, donde según Fujita (citado en EGCA, 1994) a fines de los 70's e inicios de los 80's, las concentraciones de HC eran de alrededor de 2ppmC; y ligeramente por arriba de 1ppmC en 1990.

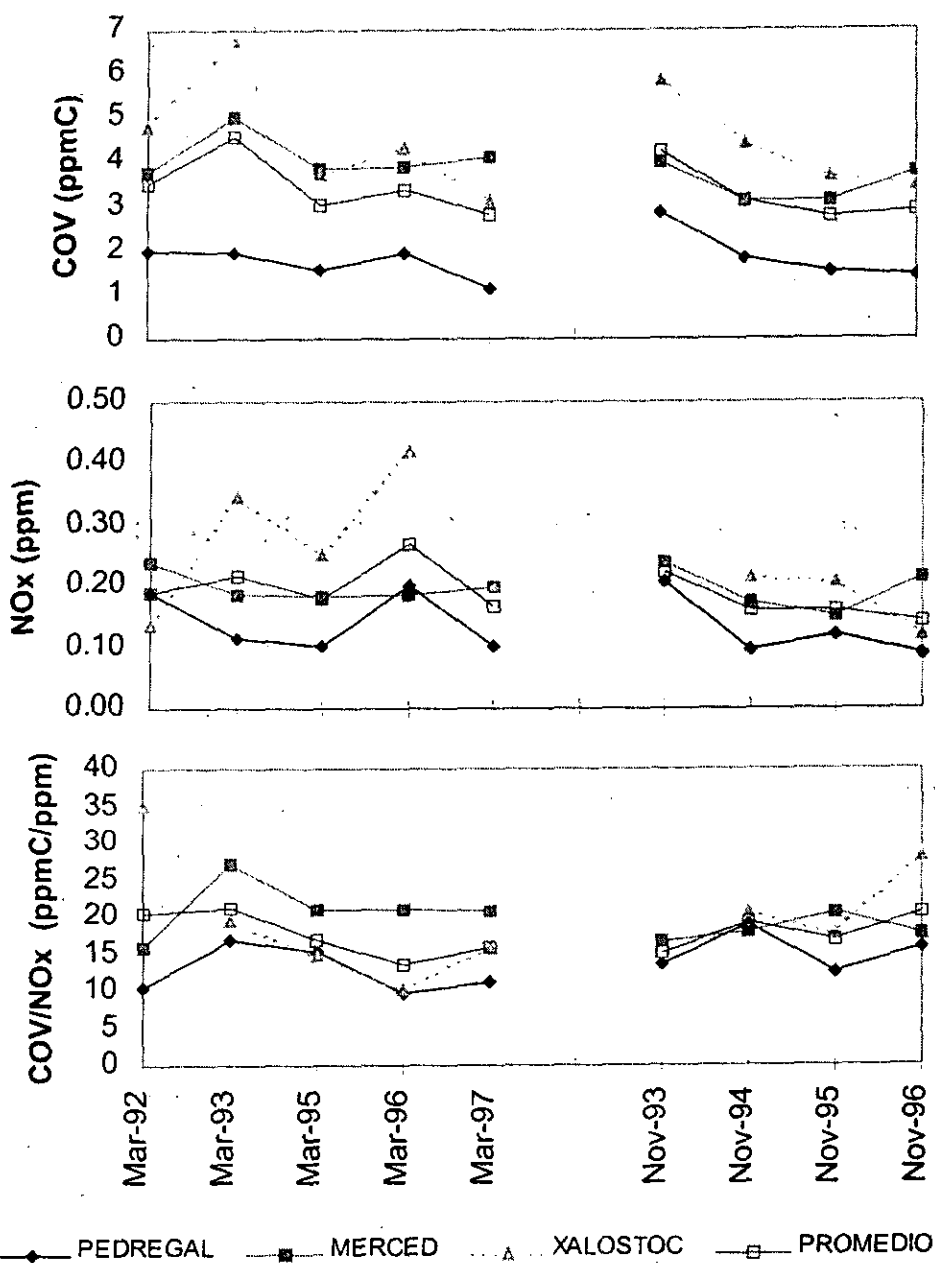
Después de la campaña en 1992, con excepción de Marzo de 1994, a partir de 1993 el IMP ha venido realizando campañas para el muestreo de COV durante periodos de Marzo y Noviembre de cada año. Cabe señalar que el seguimiento de HC ha sido realizado principalmente en tres sitios: Xalostoc (Noreste, zona industrial), Merced (Centro, zona comercial) y Pedregal (Suroeste, zona de servicios y residencial). Los resultados referentes a las campañas de 1992 hasta 1997 se presentan en la figura 30.

7.2 RAZONES COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES/ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Con el fin de conocer el comportamiento histórico que han tenido los precursores de ozono, se analizaron las concentraciones de los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos. Para ello, se consideraron las concentraciones de hidrocarburos determinadas por Arriaga *et al.* (1997) durante las campañas que periódicamente se realizan por parte del IMP. Con lo cual, los datos de NOx utilizados para el cálculo de la razón COV/NOx corresponden a los días y horas en que se efectuaron los muestreos para determinar y cuantificar COV.

Al respecto, cabe mencionar que de manera general, los muestreos de COV se efectuaron de 6 a 9 AM, por lo que los NOx correspondientes son representados por la concentración promedio en este mismo periodo para cada sitio de monitoreo. En cuanto a los datos horario de NOx, éstos fueron proporcionados por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), la cual permanentemente mide estos contaminantes en las diferentes estaciones de monitoreo ubicadas en la ciudad de México. A partir de la información antes mencionada, se realizó el cálculo de COV/NOx para los siguientes periodos: Marzos de 1992, 1993, 1995, 1996 y 1997; y Noviembrés de 1993, 1994, 1995 y 1996 (figura 30).

FIGURA 30. VARIACIÓN TEMPORAL DE LOS PRECURSORES DE OZONO



Fuentes: COV, Laboratorio de Química Atmosférica, IMP
 NOx, RAMA y COV/NOx, el presente estudio

Los resultados obtenidos para las razones COV/NOx en los sitios de monitoreo Pedregal (Sur-Oeste), Merced (Centro) y Xalostoc (Nor-Este) permiten apreciar que la razón mas baja (9.72) se registró en Pedregal durante Marzo de 1996; mientras que el valor máximo (35.04) se presentó en Xalostoc durante Marzo de 1992.

Un promedio aritmético por campaña de las razones COV/NOx (figura 30), considerando valores de HC y NOx de Xalostoc, Merced y Pedregal, muestra que las razones promedio varían en la ZMCM de 13.68 (Marzo de 1996) a 21.22 (Marzo de 1993). Asimismo, durante los años en que se tienen datos para Marzo y Noviembre, se aprecia que en 1993 y 1995 la razón COV/NOx promedio fue mayor en Marzo, mientras que en 1996 esta situación es opuesta. De acuerdo con Roberts *et al.* (1997) el régimen que determina la formación de ozono está limitado por COV si la razón COV/NOx < 5 y es limitado por NOx si esta razón es mayor a 10; de acuerdo con este criterio, **la ZMCM se encuentra en un régimen limitado por NOx.**

Comúnmente Xalostoc es el sitio con concentraciones mas elevadas de COV, los cuales varían desde 3.13ppmC (Marzo de 1997) hasta 6.76ppmC (Marzo de 1993). En cuanto al comportamiento general de los HC, se puede observar que éstos tienden a decrecer hacia 1996. Merced por su parte, presenta concentraciones ambientales de HC entre 3.12ppmC (Noviembre de 1995) y 5.02ppmC (Marzo de 1993). Cabe resaltar que, si bien durante los meses de Marzo los COV muestran una tendencia a la baja, durante los meses de Noviembre esta situación es a la inversa. En cuanto a la estación Pedregal, ésta es el sitio con concentraciones predominantemente menores, las cuales varían de 1.53ppmC (Noviembre de 1995) a 2.84ppmC (Noviembre de 1993); y en general, se mantienen con muy ligeros cambios y una suave tendencia a la baja. Lo anterior permite ver que históricamente las concentraciones ambientales de HC han tenido una distribución espacial que presenta las concentraciones mayores en el Norte y Nor-Este y éstas decrecen hacia el Sur y Sur-Oeste; es decir, un patrón muy similar al de sus emisiones correspondientes (figura 20). No obstante, los últimos muestreos de Noviembre 1996 y Marzo 1997, señalan que el sitio Merced (Centro) tiende a tener las concentraciones de COV mas elevadas, principalmente por el descenso de las mismas en Xalostoc (Nor-Este).

En cuanto a los NOx, nuevamente se observa una distribución de sus concentraciones ambientales que decrece de Xalostoc a Merced y tiene los menores valores en Pedregal, situación que se presenta sólo de Marzo 1993 a Noviembre 1995; ya que posteriormente, de Noviembre 1996 a Marzo 1997, si bien Pedregal sigue siendo el sitio con menos NOx (como en el caso de los HC), en Merced se presentaron las mas elevadas concentraciones de NOx, mismas que han decrecido en Xalostoc.

7.3 COMPOSICIÓN DE LOS COV Y CONCENTRACIONES DE PROPANO Y BUTANO EN LA ZMCM

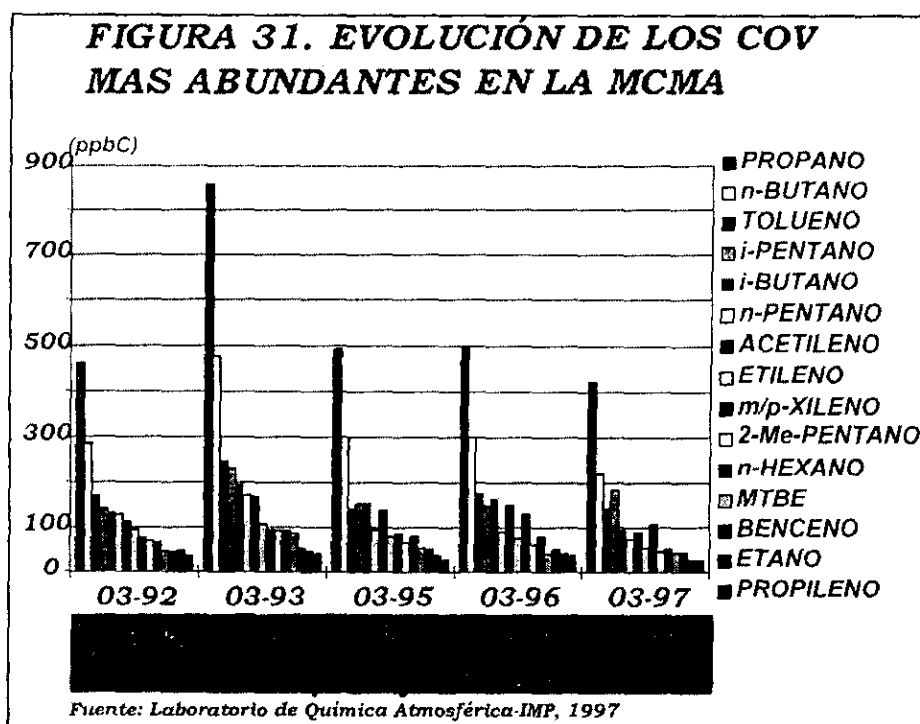
De acuerdo con los resultados obtenidos por Arriaga *et al.* (1997) los alcanos son las especies con mayor abundancia en la atmósfera de la ciudad de México, ya que éstos suelen ocupar entre el 52 y el 60% de los COV (tabla 18); luego de las parafinas se ubican los compuestos aromáticos, los cuales suelen variar entre el 14 y el 19% de los COV totales; mientras que las olefinas ocupan comúnmente entre el 9 y el 12% de éstos; Los oxigenados por su parte, sólo llegan a ocupar entre el 1 y 2% de los COV; no obstante, es importante señalar que éstos tienen gran relevancia dada su participación en la generación de radicales libres.

El análisis de la composición (por detección de infrarrojo) de los COV en el aire de la ciudad de México realizado en 1993 (17 al 22 de Febrero) por Blake y Rowland (1995), quienes tomaron 75 muestras con canisteros en varios sitios de la ciudad de México, mostró más de 200 especies de COV y concentraciones elevadas de alcanos C3 y C4; los cuales, comúnmente se hallan en pequeñas cantidades en las emisiones vehiculares o industriales. Respecto a la fuente de estos alcanos, se sabe que tanto el butano como el propano son constituyentes importantes del gas licuado de petróleo (PROAIRE, 1996), mismo que es utilizado como combustible para cocinas y calentadores en la ZMCM. Además, el propano está considerado como un constituyente cuantitativamente muy importante, dentro de los compuestos orgánicos no metano emitidos por escape en vehículos que utilizan gas LP como combustible (Chang y Rudy, 1990).

TABLA 18. COMPUESTOS MAS ABUNDANTES DE ACUERDO A SUS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.

Compuesto	Mar 92		Mar 93		Nov 93		Nov 94		Mar 95		Nov 95		Mar 96	
	ppbC	%	ppbC	%	ppbC	%	ppbC	%	ppbC	%	ppbC	%	ppbC	%
Alcanos	1997	52	2764	60	2512	59	1740	56	1736	57	1524	55	1875	55
Aromáticos	614	17	754	16	815	19	557	18	437	14	480	17	568	17
Alquenos	409	12	448	9	448	10	322	10	319	10	330	12	394	12
Desconocidos	220	6	318	7	215	5	271	9	316	10	225	8	315	9
Acetileno	113	3	169	4	133	3	112	4	137	5	133	5	150	4
Oxigenados	49	1	91	2	63	1	61	2	54	2	38	1	43	1
Halogenados			25	1	43	1	59	2	40	1	28	1	41	1
COV totales	3520		4570		4230		3123		3035		2761		3385	

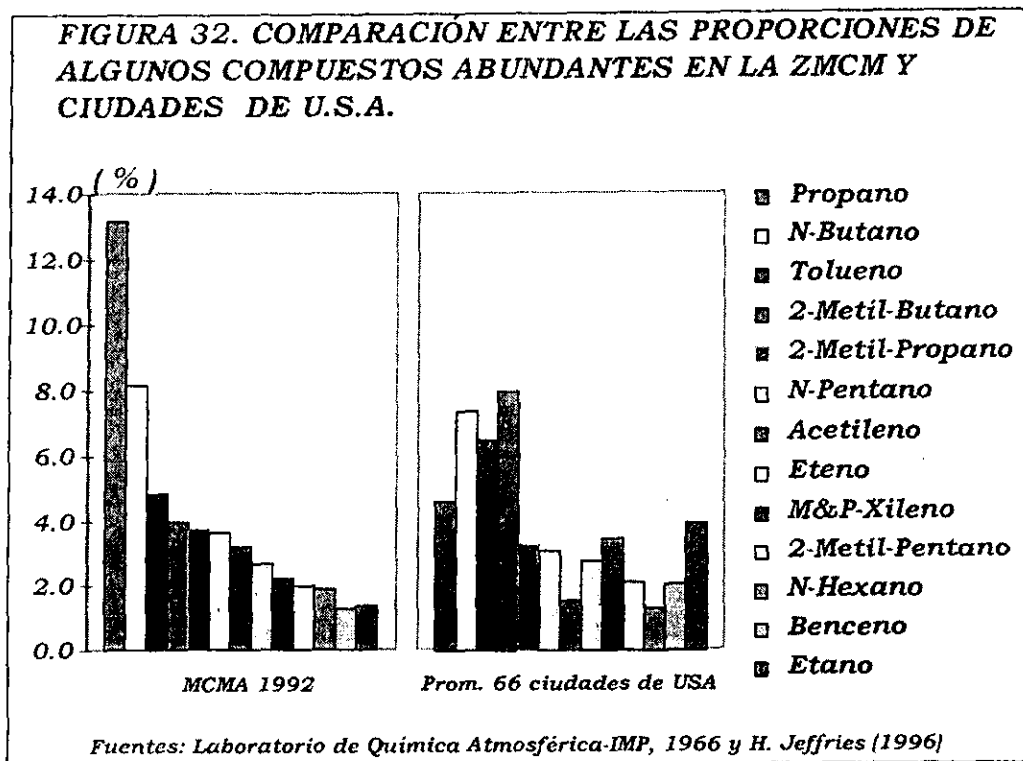
Fuente: Arriaga *et al.*, 1997.



Respecto a las concentraciones de propano en el aire, según Blake y Rowland (1995), en ciudades como Atlanta alcanza concentraciones de 1.6ppb (4.8ppbC), siendo la concentración media en 39 ciudades de U.S.A. 8ppb (2.66ppbC); mientras que en la ciudad de México, los mismos autores reportan una concentración promedio de 174ppb (582ppbC). Arriaga *et al.* (1996-B) por su parte, en mediciones de Noviembre de 1993 y 1994 reportó entre las especies mas abundantes en el aire ambiente al propano, n-butano, tolueno, i-pentano, i-butano, n-pentano, acetileno, etileno, m y p-xileno, 2-metil-pentano, n-hexano, etano y propileno; siendo las concentraciones de n-butano de 397ppbC y 234ppbC y de propano de 673ppbC y 389ppbC para 1993 y 1994, respectivamente.

En la figura 31 se presentan las variaciones de 15 de los compuestos mas abundantes en la ZMCM, en esta figura se aprecia que tanto el propano como los butanos, los componentes cuantitativamente mas importantes del gas LP, también son los hidrocarburos mas abundantes registrados en los diferentes muestreos; inclusive se puede observar que la suma de propano y butano representan entre el 21 y 29% del total de los COV muestreados en las Campañas correspondientes a los Marzos de 1992, 1993, 1995, 1996 y 1997.

Comparando los porcentajes que representan las concentraciones de los compuestos mas abundantes en la ciudad de México en 1992, con respecto a las concentraciones promedio obtenidas por Lonneman en el periodo 1984 a 1988 en 66 ciudades de los U.S.A., se aprecia que la proporción



del propano en las concentraciones ambientales fue mayor en la ciudad de México hasta en un 150%, mientras que el fracción del butano sólo es mayor en aproximadamente un 10% (figura 32).

7.4 VIDA MEDIA DE COV

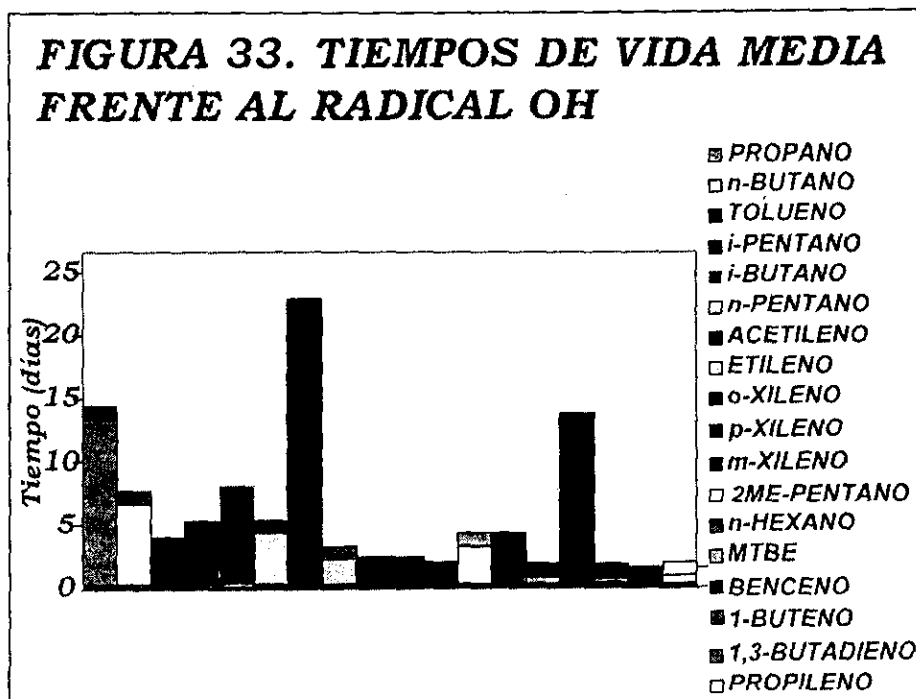
La velocidad con la cual reacciona un compuesto orgánico en la atmósfera, particularmente con el radical OH, determina en parte que tan rápido este compuesto orgánico convierte NO a NO₂ y por tanto, que tan rápido esto repercute en la formación de ozono; ya que el número de moléculas de NO oxidadas por molécula de compuesto orgánico, determina cuanto ozono se forma por la reacción de una cantidad de hidrocarburo. Es por este proceso que, autores como Seinfeld (1986) y Middleton *et al.* (1990), consideran la velocidad de reacción de los hidrocarburos con el radical hidroxilo como un criterio para evaluar la reactividad de un compuesto orgánico¹⁴; sin embargo, una evaluación de reactividad basada en esta reacción no considera importantes aspectos mecanísticos de las reacciones de los HC.

¹⁴ La reactividad química puede definirse como la rapidez con que reacciona un compuesto o bien como la contribución efectiva de un COV a la producción total de ozono (Jeffries, 1996).

La reactividad basada en la reacción frente al OH considera principalmente dos supuestos: 1) que para muchos COV la reacción con el OH domina su química, y 2) que la contribución de cada especie a la producción de O₃ es directamente proporcional a la masa de la especie que reaccionó. Sin embargo, de acuerdo con esta escala de reactividad, el factor más importante para determinar si un compuesto influye en la producción de O₃ es la velocidad de reacción frente al OH. Esto es válido para compuestos como el CO cuya química es relativamente simple; pero para muchos COV la contribución a la reactividad es determinada principalmente por el impacto del compuesto en las etapas de iniciación de radicales, así como en la eliminación de NO_x; como resultado de ello, la escala basada en la reacción frente al OH (también conocida como de Darnall) no cuantifica de manera exacta la contribución de las especies a la formación de ozono y tiene limitaciones para establecer un intervalo de reactividad para los COV (Tonnesen y Jeffries, 1995).

7.4.1 Vida media del propano y el butano

No obstante su abundancia en la ZMCM, el propano presenta una reactividad (frente al OH) considerada como relativamente baja (Lurmann *et al.*, 1987) ya que su K_{OH} es de sólo $1.69 \text{ E}+03 \text{ ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$, mientras que la K_{OH} del butano es de $3.17 \text{ E}+03 \text{ ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$. Con la finalidad de observar mejor lo anterior, se calcularon tiempos de vida media a partir de una concentración de radicales OH· promedio de $5 \times 10^6 \text{ radicales}\cdot\text{cm}^{-3}$ para atmósferas contaminadas (Finlayson *et al.*, 1986) y utilizando además las constantes de reacción de cada HC con respecto al OH·.



En los resultados presentados en la figura 33 se aprecia que los constituyentes cuantitativamente más sobresalientes del gas LP (PROAIRE, 1996) tienen los siguientes **tiempos de vida media**: etano 58.97 días, n-butano 6.40 días, isobutano 6.77 días y **propano 13.17 días**. En estos datos se observa que el propano y el butano tienen una velocidad de reacción que les permite permanecer varios días aún en una atmósfera contaminada. Lo cual, aunado a las abundantes emisiones de HC y condiciones de dispersión desfavorables, puede reflejarse en la presencia de elevadas concentraciones atmosféricas de ambos hidrocarburos.

7.5 IMPORTANCIA FOTOQUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS

La medida más directa de la reactividad de un COV en función del ozono producido, es el cambio en las concentraciones de éste, ocasionados por variar las emisiones del COV en un episodio de contaminación atmosférica. La medición de reactividad en este sentido, toma en cuenta no sólo los efectos relacionados con aspectos del mecanismo de reacción, también considera los efectos del ambiente en el cual se dio la emisión, que puedan influir en la cantidad de ozono que genera dicha emisión. Si bien esto no puede ser medido experimentalmente, sí puede ser estimado por computadora, mediante la aplicación de modelos fotoquímicos; siempre que el modelo tenga una representación adecuada de las condiciones del episodio, de la cinética y del mecanismo de reacción de los COV que afectan la formación de ozono. Evidentemente, los resultados sólo son válidos bajo las condiciones del episodio de contaminación considerado y el modelo químico implantado; de esta forma, el modelo proporciona un medio realista y flexible para evaluar los factores que afectan la reactividad de los COV y el desarrollo de escalas de reactividad.

En general, el efecto de cambiar las emisiones de un COV sobre la formación de ozono en un episodio de contaminación, puede depender de la magnitud del cambio en la emisión y de si el COV es añadido, sustraído o reemplaza una porción de las emisiones del caso base. Para propósitos de evaluar reactividad, la cantidad de COV agregado, sustraído o substituido, puede ser arbitraria. Para evitar la dependencia de este parámetro, se ha propuesto el uso del máximo incremento en reactividad (Maximum Incremental Reactivity en inglés y que en este trabajo se menciona sólo como reactividad incremental o bien MIR) como un medio para cuantificar el impacto de los COV sobre el ozono. Esta reactividad se define como el cambio en la concentración de ozono ocasionado por adicionar una pequeña cantidad de COV a las emisiones, dividido entre la cantidad de COV añadido. También la reactividad incremental puede definirse como la derivada del O_3 con respecto a las emisiones de los COV (Carter y Atkinson 1987). Asimismo, conceptualmente se define como "sensibilidad local" del ozono a el COV; es decir bajo este concepto, la reactividad incremental no es precisamente la masa de O_3 producida por una especie,

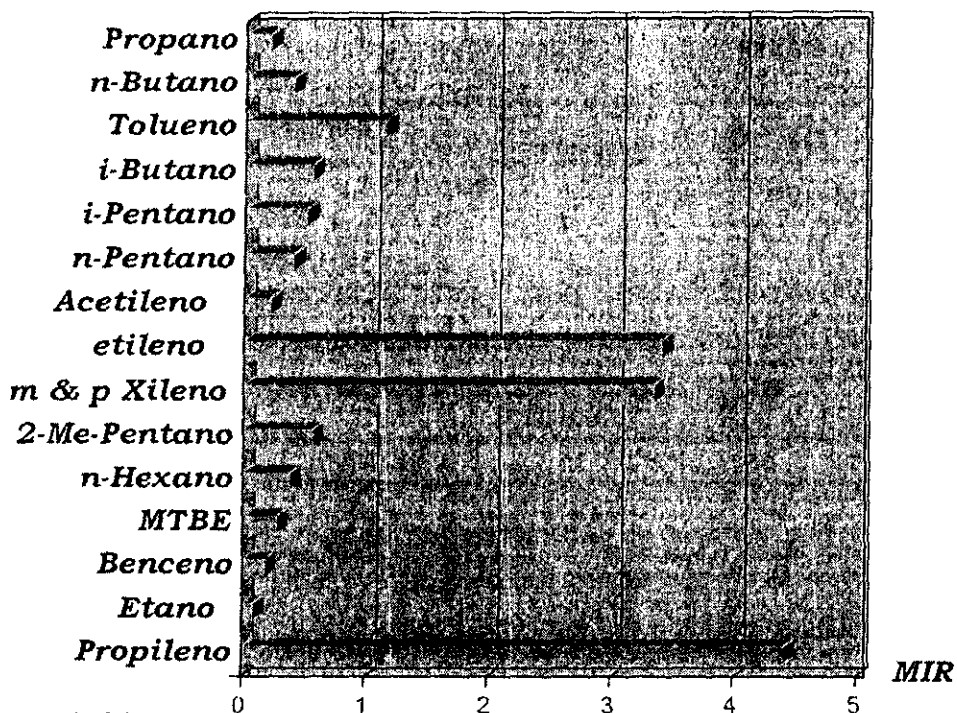
ésta se refiere a la sensibilidad de la reactividad por un pequeño cambio en la concentración de una especie (Tonnesen y Jeffries, 1995).

Por otra parte, la reactividad incremental tiene la ventaja de que la reactividad de la mezcla puede obtenerse por suma lineal de las reactividades incrementales de sus componentes. Esto viene porque las reactividades incrementales son derivadas de una función continua (pero no lineal). Lo cual es una ventaja en la evaluación de reactividad de mezclas complejas de HC, tales como la emisión de escape por vehículos (Carter, 1991).

Las reactividades incrementales miden los efectos de agregar pequeñas cantidades de COV a las emisiones, no necesariamente predicen los efectos de grandes cambios en las mismas; como podría ocurrir por ejemplo, cuando se presenta un cambio de combustible. Los efectos de grandes cambios en las emisiones requieren ser examinados caso por caso; no obstante, autores como Chang y Rudy (1990) han encontrado que las reactividades incrementales dan una buena aproximación para evaluar los efectos sobre el ozono por la *substitución de combustibles alternativos* en escenarios donde se cambie hasta un 30% de las emisiones de los COV totales. En base a ello se puede pensar que la reactividad incremental puede usarse para estimar los efectos de cambios cualitativos y cuantitativos importantes en emisiones, para visualizar el impacto de tales cambios o bien con el propósito de una evaluación inicial de determinada estrategia para la *atenuación de la contaminación*.

Respecto a la reactividad de los HC relacionados con las emisiones del gas LP, como pudo verse en la figura 33, los componentes mayoritarios del gas LP permanecen varios días en la atmósfera, si consideramos sólo su reacción con el radical OH. Por otra parte, si tomamos en cuenta otros criterios para conocer su reactividad, como por ejemplo la reactividad incremental, que incluye en su evaluación una estimación del mecanismo completo (etapas de iniciación, propagación y terminación) de cada hidrocarburo y su efecto en la acumulación de ozono al añadir una pequeña cantidad del compuesto orgánico, vemos que según la escala planteada por Carter (1994), los componentes mas importantes del gas LP presentan un valor MIR relativamente pequeño mientras que otros compuestos poco abundantes como el etileno, los xilenos y el propileno tienen un valor MIR que les permite tener un impacto considerable en la acumulación de ozono (figura 34); no obstante, dadas las altas concentraciones ambientales y emisiones del propano y butano estos pueden tener un *impacto importante* en la acumulación de ozono.

FIGURA 34. REACTIVIDAD INCREMENTAL



W. P. L. Carter (1994)

PLANTEAMIENTO Y MÉTODO

CORONELAZO

David Alfaro Siqueiros

El impulso
permanente del ser
humano es buscar el
orden y la armonía
ocultos en lo
heterogéneo y
cambiante del mundo
visible.

Niels Bohr



CAPÍTULO OCHO



8.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se describió en el capítulo de emisiones, la ZMCM es una de las localidades a nivel mundial con mayor consumo de gas LP, mismo que asciende a 70,000 barriles por día; asimismo, se mencionó que de acuerdo con el inventario 1994 (PROAIRE, 1996) las emisiones asociadas con el gas LP se aproximan a un 24% (242,272 ton/año) de los HC emitidos en la ZMCM. En el mismo capítulo 6, se presentaron los resultados del inventario detallado sobre emisiones de gas LP realizado por PEMEX (1997) de acuerdo con el cual tales emisiones en la ZMCM ascienden a 74,413.54 ton/año, de las cuales 62,397.34 ton/año se dan por consumo, siendo en este aspecto el consumo doméstico el de mayor aporte con 53,921.45 ton/año.

Puede observarse en lo anterior que las emisiones vertidas durante las diversas actividades relacionadas con el consumo, distribución, almacenamiento, etc., del gas LP, tienen un impacto importante en las concentraciones ambiente de los componentes de éste combustible. Además, si tomamos en cuenta que el gas LP está constituido principalmente por propano y butano (aproximadamente en 60 y 40%, respectivamente, D.O.F., 1997), podemos considerar que las emisiones del gas licuado son una fuente importante de propano y butano al ambiente en la ZMCM.

Si además de lo arriba descrito, tomamos en cuenta (como se mencionó en el capítulo 7) que estos dos alcanos tienen una velocidad de reacción que les permite permanecer varios días en el ambiente, aún en atmósferas urbanas; entonces se puede decir que, tanto las emisiones como la velocidad de reacción de estas dos parafinas, son dos de los factores principales que influyen en que, tanto el propano como el butano, sean dos de los COV más abundantes en la atmósfera de la ZMCM.

Con lo anterior queda planteado que el propano como el butano tienen gran importancia por sus concentraciones ambientales, mismas que se relacionan con las emisiones de gas LP. Ahora bien, de acuerdo con lo planteado por Blake y Rowland (1995), hasta un 30% de la acumulación de ozono en la ciudad de México puede ser atribuida a las concentraciones ambientales de propano, butano e isobutano.

La afirmación de Blake y Rowland se apoya en los resultados obtenidos por estos investigadores en Febrero de 1993, cuando en muestreos (6:00 AM) realizados en la ciudad de México, registraron concentraciones de propano y butano de 220.5 y 96.5ppbC, respectivamente; además, para establecer que el impacto de estos dos alcanos es considerable, también se apoyaron en la aplicación de la escala MIR.

No obstante las bases que fundamentan lo propuesto por Blake y Rowland, es importante resaltar sobre las mismas que, en el caso de la escala MIR planteada por Carter (1995), ésta fue establecida para condiciones ambiente diferentes a las que presenta la ZMCM. Al respecto es oportuno mencionar que el establecimiento de la reactividad incremental se ve afectado por las concentraciones de NO_x, el tipo y la cantidad de COV presentes, las condiciones meteorológicas, etc., con lo cual su aplicación en escenarios donde se tengan condiciones muy diferentes puede reflejarse en la obtención de resultados que disten de ser realistas; siendo necesario para aplicar la escala MIR, calcular ésta para condiciones de NO_x, CO, cantidad y composición de HC en la atmósfera, meteorología, emisiones, etc., que sean representativas de la ZMCM.

Respecto a los resultados obtenidos como parte del trabajo realizado por PEMEX (1997) para estimar el aporte de los componentes (propano y butano) del gas LP, sus resultados experimentales señalan que estos componentes tienen un aporte a la concentración de ozono que varía entre el 2 y el 35%, ubicándose la variación más frecuente entre el 10 y el 15%. Al respecto cabe señalar que estos resultados fueron obtenidos a partir de experimentos en cámaras de smog y con el uso de isopletras, donde para estimar el aporte, se restó en la cantidad de HC totales, los HC correspondientes al gas LP; con lo cual, en dicha evaluación se trataron los componentes del gas LP como si tuvieran reactividad similar, no obteniendo el aporte que tiene cada componente a la formación de ozono, sino solamente el aporte global. Además, en estos experimentos se tiene la desventaja de que no se incluyen emisiones ni parámetros meteorológicos, lo cual si es posible realizar en el modelo de trayectoria.

Una vez analizado lo anterior y con el fin de tener una mejor perspectiva sobre el impacto del propano y butano en la acumulación de ozono atmosférico en la ZMCM, en el presente trabajo se planteó la aplicación del modelo fotoquímico de trayectoria a un caso base con las características de un episodio de contaminación atmosférica en la ZMCM, para estimar de manera cuantitativa el aporte individual de los alcanos señalados en la acumulación de ozono, considerando emisiones que incluyan ambas parafinas y las concentraciones ambientales de las mismas en la ZMCM.

8.2 MÉTODO

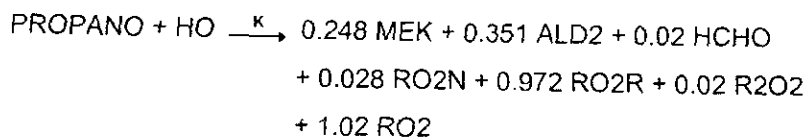
8.2.1 Modificaciones al mecanismo LCC

Una de las técnicas más eficientes para realizar estimaciones que permitan apreciar si las emisiones y las concentraciones ambiente actuales de propano y butano en la ZMCM, efectivamente influyen en un incremento de la acumulación de ozono, son los modelos de calidad del aire. En particular, el modelo lagrangiano de trayectoria CIT (California Institute of Technology) considera una columna de aire sujeta a desplazamientos horizontales (por acción de los vientos dominantes) a través de la región de interés. A su vez la columna está dividida horizontalmente (estratificada) en capas o celdas con un grosor y alturas fijas (ver mas adelante tabla 19); asumiéndose que las emisiones tienen un mezclado vertical desde la celda inferior (a nivel superficie) hacia arriba (Mc Rae *et al.*, 1982).

El modelo de trayectoria requiere de un mecanismo químico, el cual consiste de un conjunto de reacciones que describen los procesos químicos en la atmósfera; utilizándose en el caso presente el mecanismo LCC (Lurmann-Carter-Coyner). Este mecanismo, considerado como uno de los mas eficientes, trata explícitamente la química del eteno y el formaldehído y, para el resto de los compuestos orgánicos, utiliza un agrupamiento con un enfoque molecular de especies o clases substitutas, de acuerdo con su carácter químico. Por lo tanto, una especie prototipo representa la química de cada clase. Por ejemplo, en la clase TOLU se incluyen los compuestos monoalquilbencenicos, mientras que la clase AROM contiene a los polialquilbencenicos; siendo agrupados los alcanos en la clase denominada ALKA.

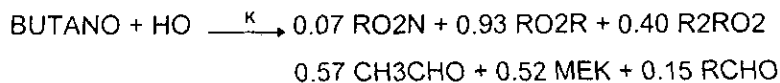
Entre las modificaciones mas importantes que se requirió realizar al modelo de trayectoria CIT; con el fin de evaluar los niveles de ozono considerando emisiones de propano y butano por separado, fue la incorporación de las reacciones de ambos compuestos en el mecanismo químico LCC. El mecanismo original fue modificado, agrupando sólo los alcanos diferentes al propano o el butano (según el caso) en la clase ALKA, tratándose la química del propano y butano por separado. Esta separación permitió manejar escenarios que incluyeran o no propano o butano en las emisiones, condiciones iniciales y condiciones de frontera.

8.2.1.1 *Reacciones del propano y butano*



siendo $K_{\text{PROPANO}} = (1.5\text{E}+6 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}/\text{TEMP})\text{EXP}(-324/\text{TEMP en } ^\circ\text{K})$

(Carter, 1991-B)



donde $K_{\text{BUTANO}} = (2.28951\text{E}+4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}) \text{EXP}(-353 / \text{TEMP en } ^\circ\text{K})$
(Lurmann *et al.*, 1987)

siendo respectivamente: OH, radical oxidrilo; MEK, metiletilcetonas; ALD2, aldehídos mayores o iguales al acetaldehído; HCHO, formaldehído; R2O2, RO2, RO2R y R2RO2, radicales peroxi; RO2N, alquilnitratos; CH3CHO, acetaldehído; RCHO, propionaldehído, éstos dos últimos se incluyen en ALD2 de acuerdo con los criterios del mecanismo LCC. Estas reacciones sólo se utilizaron en los escenarios donde se consideró que estaban presentes el propano o el butano (según el caso de simulación) en las emisiones y/o condiciones iniciales.

8.2.2 Escenarios

Para analizar la acumulación de ozono con y sin propano o butano utilizando el modelo de trayectoria, se prepararon los siguientes escenarios hipotéticos de la ZMCM, mismos que fueron incluidos en el caso base (descrito en la sección 8.2.3); cabe resaltar que los escenarios A y D se tomaron como casos de referencia:

- A) En este escenario se supuso que en la atmósfera de la ZMCM no hay propano, excluyendo éste de los factores de división de hidrocarburos reactivos (FDHR), las condiciones iniciales y de las emisiones estimadas y clasificadas de acuerdo con las clases o agrupados que utiliza el mecanismo LCC. El agrupado ALKA en el mecanismo incluyó todos los alcanos con excepción del propano.
- B) Para este escenario se incluyó al propano (PROP) como un agrupado por separado dentro del mecanismo LCC; y a los restantes alcanos, se les agrupó en la clase ALKA. Se incluyeron condiciones iniciales con el propano; se estimaron, clasificaron y agruparon las emisiones de HC sin incluir al propano; y se calcularon los FDHR considerando la separación del propano de la clase ALKA. Asimismo en este caso se incluyó en el mecanismo químico la reacción del propano frente al radical OH.
- C) En el tercer escenario se conservaron la reacción para el propano en el mecanismo químico, incluyéndose el propano en las condiciones iniciales y los FDHR. Además se estimaron emisiones para los HC, manejándose el propano como una clase separada de ALKA.

- D) Para evaluar el efecto del butano en la acumulación de ozono, en el primer escenario no se incluyeron emisiones de este alcano, sólo de los restantes HC; tampoco se consideró al butano en las condiciones iniciales ni en el cálculo de los FDHR; mientras que las parafinas restantes se agregaron en la clase ALKA.
- E) En este escenario se incluyó al butano por separado en las condiciones iniciales y los FDHR; asimismo, se implantó en el mecanismo la reacción correspondiente al butano frente al OH y se estimaron, clasificaron, agruparon e incluyeron emisiones excluyendo al butano.
- F) Aquí se conservaron los FDHR, las condiciones iniciales y la reacción del butano utilizados en el caso E; y además, se estimaron emisiones considerando al butano como una clase.

8.2.3 Caso base

El caso base representa un día cuyas condiciones son conocidas y reproducidas con certidumbre mediante simulaciones con modelos como el de trayectoria. Tanto los datos de entrada para el modelo, así como los empleados para la validación de resultados, se obtienen a partir de trabajos experimentales y de campo. En el presente estudio se utilizó parcialmente el caso base elaborado para la ZMCM dentro del Estudio Global de la Calidad del Aire (IMP y Los Álamos National Laboratory, 1994), en el cual se utilizó información para el día 22 de Febrero de 1991.

El día arriba señalado se seleccionó apoyándose en que las condiciones de contaminación para éste representan las de un episodio donde se tuvieron condiciones muy adversas para la dispersión de contaminantes atmosféricos, y en el cual se presentaron concentraciones elevadas de ozono, registrándose la máxima concentración en el suroeste de la ciudad; además, para la fecha mencionada se tiene información extensa que documenta las condiciones consideradas en los datos de entrada para el modelo fotoquímico. Cabe señalar que dicha información fue obtenida a partir de la campaña encabezada por el IMP y Los Álamos National Laboratory en Febrero de 1991; la cual incluyó diversos experimentos, entre los cuales destacan el uso de tethersondas y radiosondas para determinar parámetros meteorológicos como temperatura, dirección e intensidad del viento, presión atmosférica y humedad relativa (figura 35); asimismo, en el caso de la tethersonda, ésta fue equipada para obtener mediciones de ozono en la vertical.

Además de lo antes descrito, en la campaña de 1991 mencionada también se utilizó un avión para obtener perfiles verticales de los parámetros meteorológicos; además, los muestreos realizados durante los vuelos también permitieron determinar las concentraciones de contaminantes (CO, NO₂, NO, SO₂, O₃, etc.) en la vertical, siendo utilizadas tales concentraciones para definir las condiciones a la frontera.

FIGURA 35. PARÁMETROS METEOROLÓGICOS PARA EL CASO BASE

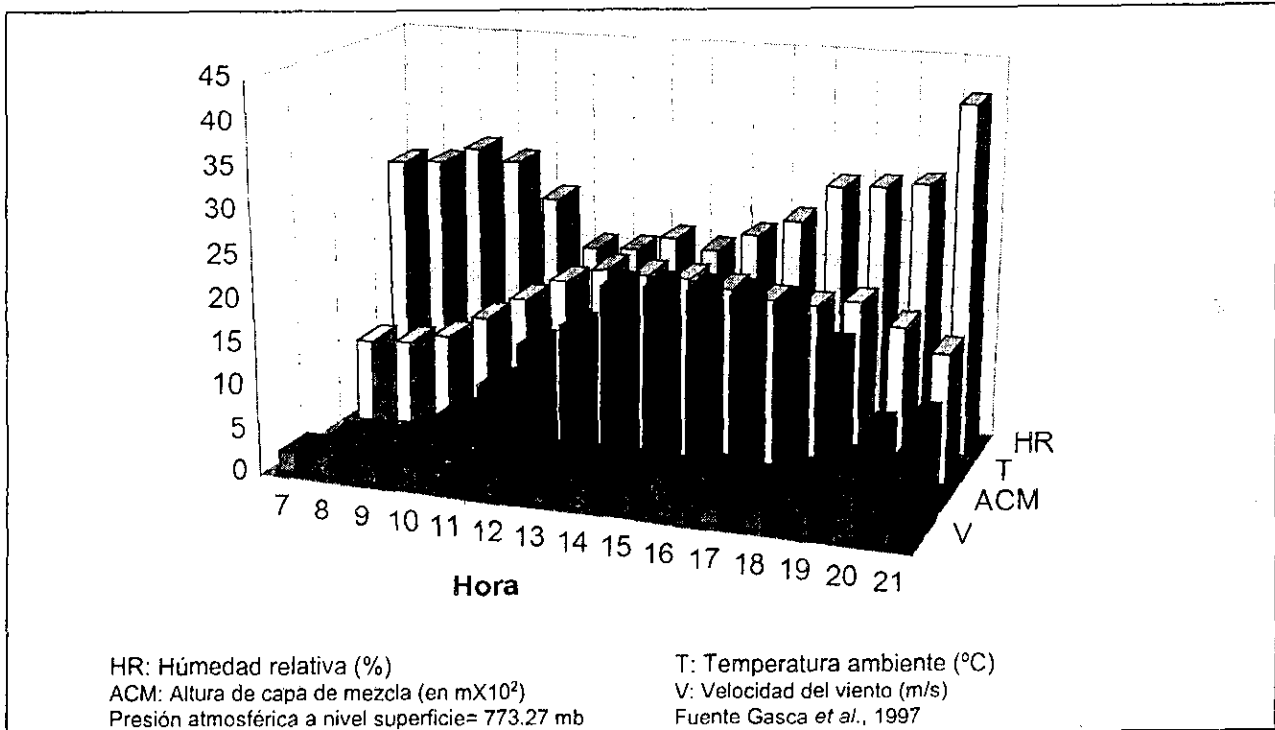
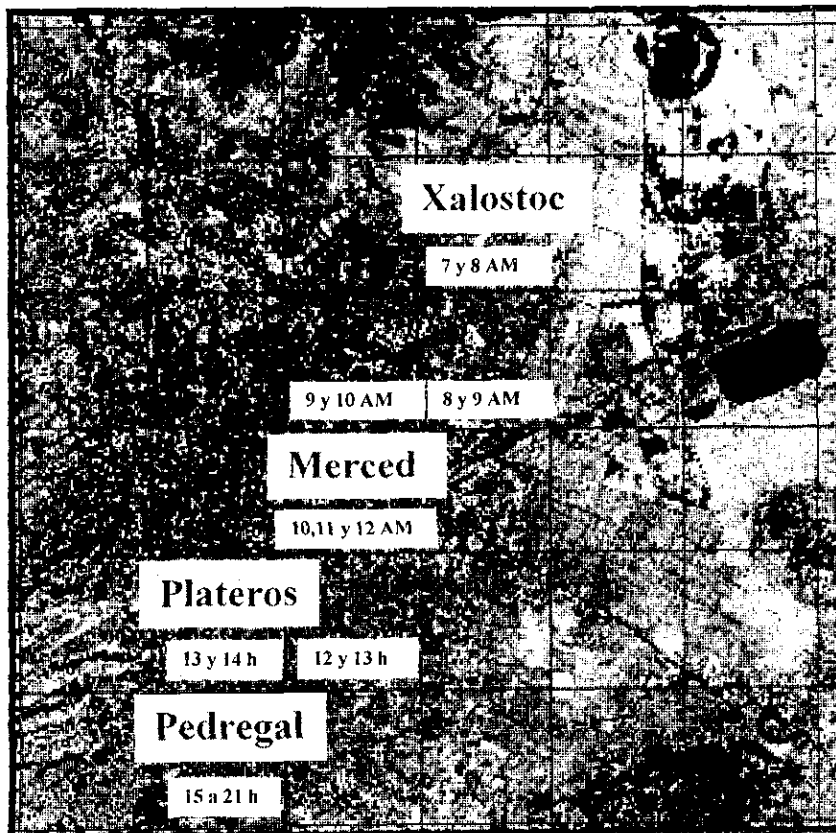


FIGURA 36. TRAYECTORIA DE LA SIMULACIÓN



Respecto a la trayectoria de la columna en la simulación (figura 36), ésta se definió de acuerdo con la dirección de los vientos dominantes en la ZMCM (de noreste hacia el suroeste) durante la época correspondiente a la simulación.

8.2.3.1 Condiciones iniciales

Otro componente importante del caso base son las condiciones iniciales, ya que éstas representan las concentraciones de hidrocarburos ambientales que incluyen las concentraciones de especies como CO, NO, NO₂ y COV, producto de las emisiones de días anteriores que no se dispersaron fuera de la región de estudio, de compuestos que aún no reaccionan, y de productos secundarios formados por la química atmosférica diurna y nocturna, todo ello al momento y sitio donde arranca la simulación.

En el muestreo de compuestos orgánicos volátiles, correspondiente a Marzo de 1995, en las estaciones Merced, Pedregal y Xalostoc, se observó que el propano y butano tuvieron las siguientes concentraciones (en ppmC) promedio: Propano 530.0, 255.64, 689.62 respectivamente; y butano 332.96, 154.23 y 417.28; es decir, un promedio aritmético de las tres estaciones mostró que el propano y butano en la ciudad de México tienen una concentración de 491.76 y 301.49ppmC, respectivamente. De igual modo un promedio aritmético de COV totales, considerando las concentraciones de Merced, Pedregal y Xalostoc, nos da una concentración global para la ciudad de México de 3.0266ppmC. Por lo tanto, los casos donde no se incluye al propano o al butano tienen una concentración a nivel superficie de COV de 2.5349 y 2.7251ppmC, respectivamente; mientras que en los casos donde sí están incluidos estos alcanos se mantuvo una concentración en el mismo nivel de 3.0266 ppmC. A continuación se muestran en la tabla 19 las concentraciones que se tomaron como condiciones iniciales en el modelo CIT de acuerdo con el escenario simulado. Cabe agregar que la razón COV/NO_x= 14.8 utilizada en las simulaciones corresponde a las condiciones que se presentaron en la estación Xalostoc durante el muestreo de COV en Marzo de 1995.

8.2.3.2 Factores de división de hidrocarburos reactivos

Estos factores representan la distribución de los hidrocarburos reactivos de acuerdo con las clases que utiliza el mecanismo LCC; los factores fueron calculados a partir de la composición promedio de hidrocarburos en la estación Xalostoc, muestreados (del 13 al 17 de Marzo de 1995) y analizados por Arriaga *et al.* (1995). Lo anterior se apoya en que la columna de aire del modelo arranca la simulación en dicho sitio, pasa por la estación merced y concluye su desplazamiento en la zona donde se ubica la

TABLA 19. CONDICIONES INICIALES DE ACUERDO CON LOS DISTINTOS ESCENARIOS.

		Altura en metros de las celdas o capas en la columna del modelo CIT									
		0-45	46-120	121-225	226-375	376-525	526-675	676-825	826-975	976-1200	1200-1500
Escenarios B, C, E y F											
CO	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04
NO2	0.05	0.05	0.05	0.025	0.025	0.025	0.025	0.01	0.01	0.01	0.01
NO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
COV*	3.0266	3.0266	3.0266	3.0266	0.0504	0.0504	0.0504	0.0504	0.0504	0.0504	0.0504
Escenario A											
CO	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04
NO2	0.05	0.05	0.05	0.025	0.025	0.025	0.025	0.01	0.01	0.01	0.01
NO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
COV	2.5349	2.5349	2.5349	2.5349	0.0422	0.0422	0.0422	0.0422	0.0422	0.0422	0.0422
Escenario D											
CO	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04
NO2	0.05	0.05	0.05	0.025	0.025	0.025	0.025	0.01	0.01	0.01	0.01
NO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
COV	2.7251	2.7251	2.7251	2.7251	0.0454	0.0454	0.0454	0.0454	0.0454	0.0454	0.0454

* Sólo los COV están en ppmC, las otras especies químicas están en ppm.

estación Pedregal, siguiendo la trayectoria de los vientos dominantes a lo largo de la ciudad de México (del Noreste hacia el Sur y Suroeste).

El cálculo de tales factores se realizó considerando el agrupamiento por clases del mecanismo LCC y las expresiones: $\bullet V_j = F_j / C_j$, donde V_j es el factor de división de los COV (en volumen) para la clase j , F_j es la fracción carbono de la clase j , C_j es el número de carbonos promedio de la clase j , estimado por:

$$\bullet C_j = \left[\sum_{i=1}^{P_j} c_i(\text{ppbC}) \right] / \left[\sum_{i=1}^{P_j} c_i(\text{ppbV}) \right],$$

siendo $c_i(\text{ppbC})$ las ppbC de la clase j en la mezcla de hidrocarburos (en este caso los COV ambiente en la estación Xalostoc) y $c_i(\text{ppbV})$ son las ppbV de la clase j en la misma mezcla.

En la tabla 20 se muestran los datos correspondientes a los factores de división de hidrocarburos reactivos, mismos que fueron incluidos en el modelo CIT de acuerdo con los escenarios correspondientes.

8.2.3 Emisiones

8.2.3.1 Distribución espacial

La información utilizada para realizar la distribución de emisiones en la ZMCM es la reportada en el inventario de emisiones (IE) estimado para 1994 (PROAIRE, 1996) y el IE para emisiones de gas LP estimado por PEMEX (1997). La distribución espacial de un inventario de emisiones es la representación y localización de los sitios en los cuales se generan las emisiones de contaminantes. Para realizar esto se requirió distribuir espacialmente cada uno de los rubros del IE dentro de una malla de simulación con la ZMCM incluida (figura 37).

El área de cobertura debe tener bien definidos los límites delegacionales y municipales (con superficies medidas en Km^2). La malla de simulación utilizada en el presente caso está dividida en 14 X 16 celdas, con una área de 25 Km^2 (5 X 5 Km) cada celda. Esta malla se ubicó con origen en las coordenadas 2110 Km N y 450 Km E (en el sistema de unidades UTM).

* Mc Rae, 1981

TABLA 20. FACTORES DE DIVISIÓN DE HIDROCARBUROS REACTIVOS POR ESCENARIO, APLICADOS EN EL MODELO CIT.

Agrupados según el mecanismo LCC												
	ALKA	PROP	ALKE	ALKI	AROM	ETHE	HALO	TOLU	HCHO	ALD2	MEK	
	alcanos	propano	olefinas	alquinos	monociclicobencenos	eteno	halógenados	poliacilquibencenos	formaldehido	aldehidos	metillicetonas	
Para escenario A												
ppbC	1.781.81	0.00	432.76	153.62	391.08	126.47	55.14	239.77	83.00	100.00	106.00	
Fracción carbono	0.5135	0.00	0.1247	0.0442	0.1127	0.0364	0.0158	0.0691	0.0239	0.0288	0.0305	
Número prom de C	4.8589	0.00	4.7105	2.0000	8.9546	2.0000	2.7698	7.4847	1.0000	2.1276	2.0000	
FDHR	0.1056	0.00	0.0264	0.0221	0.0125	0.0182	0.0057	0.0092	0.0239	0.0135	0.0152	
ppbC totales	3,469.6856											
Para escenarios B y C												
ppbC	1.781.81	689.62	432.76	153.62	391.08	126.47	55.14	239.77	83.00	100.00	106.00	
Fracción carbono	0.4283	0.1658	0.1040	0.0369	0.0940	0.0304	0.0132	0.0576	0.0199	0.0240	0.0254	
Número prom de C	4.8589	3.0000	4.7105	0.0442	0.1127	0.0364	0.0158	0.0691	0.0239	0.0288	0.0305	
FDHR	0.0881	0.0552	0.0220	0.0184	0.0105	0.0152	0.0047	0.0077	0.0199	0.0112	0.0127	
ppbC totales	4,159.3120											
Para escenario D												
ppbC	2.054.15	0.00	432.76	153.62	391.08	126.47	55.14	239.77	83.00	100.00	106.00	
Fracción carbono	0.5489	0.0000	0.1156	0.0410	0.1045	0.0337	0.0147	0.0640	0.0221	0.0267	0.0283	
Número prom de C	4.1728	0.0000	4.7105	2.0000	8.9546	2.0000	2.7698	7.4847	1.0000	2.1276	2.0000	
FDHR	0.1315	0.0000	0.0245	0.0205	0.0116	0.0168	0.0053	0.0085	0.0221	0.0125	0.0141	
ppbC totales	3,742.0270											
Para escenarios E y F												
ppbC	2.054.15	417.28	432.76	153.62	391.08	126.47	55.14	239.77	83.00	100.00	106.00	
Fracción carbono	0.4938	0.1003	0.1040	0.0369	0.0940	0.0304	0.0132	0.0576	0.0199	0.0240	0.0254	
Número prom de C	4.1728	4.0000	4.7105	2.0000	8.9546	2.0000	2.7698	7.4847	1.0000	2.1276	2.0000	
FDHR	0.1183	0.0250	0.0220	0.0184	0.0105	0.0152	0.0047	0.0077	0.0199	0.0112	0.0127	
ppbC totales	4,159.3120											

FIGURA 37. MALLA DE SIMULACIÓN APLICADA EN LA ZMCM

Xalostoc (Noreste)

Punto inicial de la trayectoria

- *Área industrial*
- *Alta densidad poblacional*

Merced (Centro)

- *Zona comercial*
- *Tráfico vehicular denso*

Pedregal (Suroeste)

Punto final de la trayectoria

- *Residencial y con tráfico vehicular*
- *Viento abajo de industrias y áreas de servicio*

Fuente: Rodríguez *et al.*, 1997



Como se reporta en Ortiz *et al.* (1997), las fuentes de emisión fueron ubicadas en coordenadas UTM y geográficas, todo ello dirigido a localizar las fuentes fijas en la malla de simulación. Posteriormente, se conjuntaron las emisiones de las fuentes (por ejemplo las industrias) localizadas en cada celda; generando diferentes archivos con la información de las emisiones de cada contaminante por celda. Este procedimiento se realizó para cada una de las categorías contempladas en el IE, mismas que se presentan en la tabla 21.

8.2.3.2 Distribución temporal

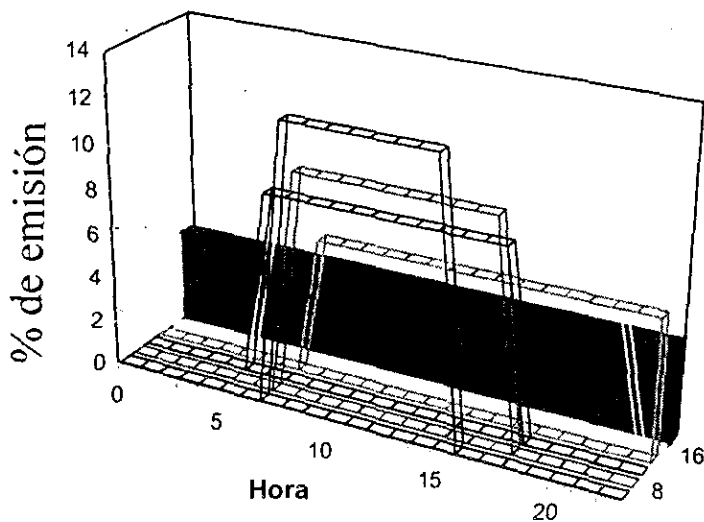
El *patrón temporal de las emisiones de fuentes fijas* se obtuvo de la base de datos DATAGEN, proporcionada por el INE, repartiendo el número de horas laboradas en cada sector homogéneamente (figura 38). Por ejemplo, en el sector eléctrico se laboran 24 horas consecutivas por lo cual se supuso que el total de emisiones se distribuye en forma constante en este periodo. Otro ejemplo se presenta cuando las empresas trabajan 12 horas al día, como en el caso de las emisiones por proceso químico, donde se consideró que la hora de comienzo es a las 8:00 AM y la hora final de labores fue a las 8:00 PM. En los

procesos de impresión, donde se laboran 16 horas, se tomó como hora de inicio las 6:00 AM y el término de la jornada a las 10:00 PM. Por su parte, en los rubros donde se trabajan 18 horas consecutivas se consideró el inicio de labores a las 6 de la mañana concluyendo éstas a las 12:00 PM.

TABLA 21. CATEGORIAS CONSIDERADAS PARA ELABORAR EL INVENTARIO DE EMISIONES CON FINES DE SIMULACIÓN.

<i>Fuentes fijas</i>	<i>Fuentes móviles</i>
Almacenamiento y distribución de gasolina Nova	Escape con gasolina Nova
Almacenamiento y distribución de gasolina Magna	Escape con gasolina Magna
Operaciones de lavado en seco	Evaporativas con gasolina Nova
Lavado y desengrase	Evaporativas con gasolina Magna
Artes Gráficas	Escape diesel
Consumo de solventes	Escape gas LP
Superficies arquitectónicas	Fugas en fuentes móviles diversas
Panaderías	Aeropuerto
Pintura automotriz	Locomotoras a diesel
Pintura de tránsito	
Esterilización e incineración en hospitales	
Uso de asfalto	
Plantas de tratamiento de aguas residuales	
Combustión residencial/institucional gas LP	
Combustión comercial/institucional GN	
Combustión comercial/institucional querosina	
Combustión de gas LP	
Combustión comercial/institucional gasóleo	
Combustión comercial/institucional diesel	
Fugas de gas LP diversos	
Consumo doméstico	
Puntuales por combustión de gasóleo	
Puntuales por combustión de diesel	
Puntuales por combustión de gas LP	
Puntuales por combustión de gas natural	
Puntuales por combustión de combustóleo ligero	
Puntuales por combustión de combustóleo pesado	
Puntuales por proceso químico	
Puntuales por procesos minerales	
Puntuales por procesos minerales no metálicos	
Puntuales por vegetales y animales	
Puntuales por proceso con madera y derivados	
Puntuales por proceso de consumo de vestido	
Puntuales por procesos varios	
Puntuales por procesos de impresión	
Puntuales por procesos metálicos	
Puntuales por procesos de vida media	
Puntuales por procesos de vida larga	
Otros procesos	
Basureros a cielo abierto	
Rellenos sanitarios	
Incendios forestales	
Biogénicas	
Quemas agrícolas	
Quema de basura	

FIGURA 38. DISTRIBUCIÓN TEMPORAL DE LAS EMISIONES TOTALES PROVENIENTES DE FUENTES FIJAS

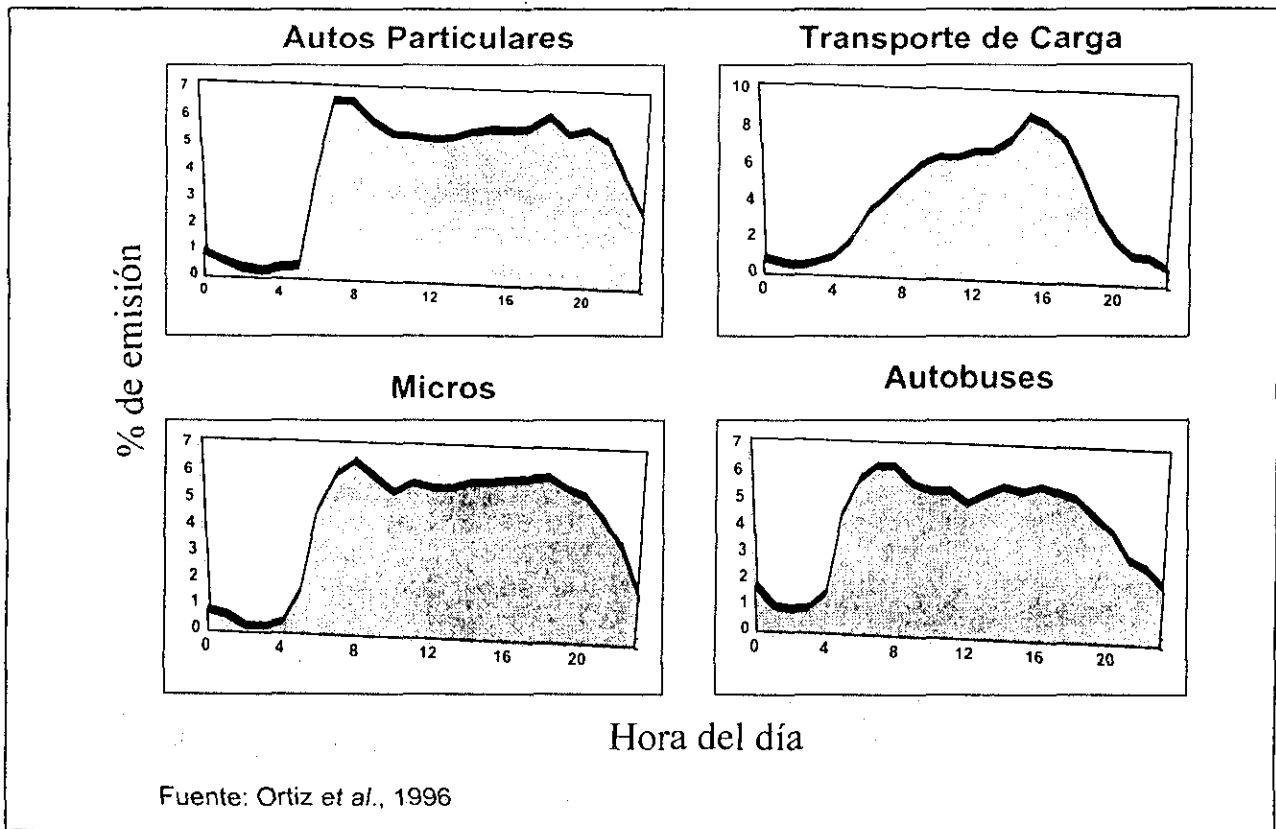


Fuente: Ortiz *et al.*, 1996

El DDF, a través del estudio realizado por el TUV (Ortiz *et al.*, 1996), realizó investigaciones intensas sobre los modos de manejo en función de la hora del día y tipo de vehículos; los resultados de esta investigación permitieron obtener información para establecer **patrones de tráfico diurnos** relativos (figura 39), mismos que fueron utilizados para distribuir temporalmente las emisiones de las fuentes móviles. Estos patrones representan la variación que tienen las emisiones contaminantes a lo largo del día, por tipo de vehículo.

En la figura 39 se pueden apreciar importantes diferencias en los patrones de tráfico; por ejemplo, los automóviles particulares muestran un pico de tráfico a las 8:00 AM y otro a las 6:00 PM, lo que concuerda con la hora típica de entrada y salida de las escuelas y centros de trabajo. En contraste, los servicios públicos como los autobuses de transporte colectivo, micros y otros transportes similares, presentan patrones de tráfico relativamente constantes entre las 8:00 AM y las 8:00 PM. Respecto a los vehículos ligeros y medianos, sus tendencias diarias son similares, ambos con un pico de tráfico por la tarde.

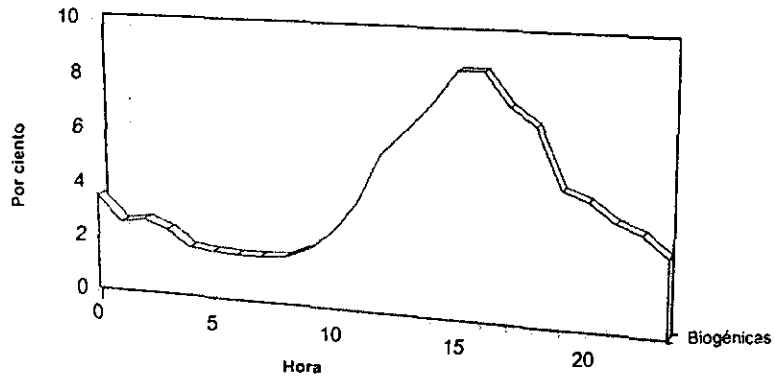
FIGURA 39. PATRONES VEHICULARES UTILIZADOS PARA DISTRIBUIR TEMPORALMENTE LAS EMISIONES DE LAS FUENTES MÓVILES



Respecto a la distribución de emisiones para fuentes biogénicas, ésta se tomó del estudio realizado en el Centro de Ciencias de la atmósfera de la UNAM en 1992 (Ortiz *et al.*, 1996). De acuerdo con este patrón, la mayor parte de las emisiones biogénicas se liberan en horas en las cuales típicamente también se presenta la máxima concentración de ozono en la ZMCM (figura 40).

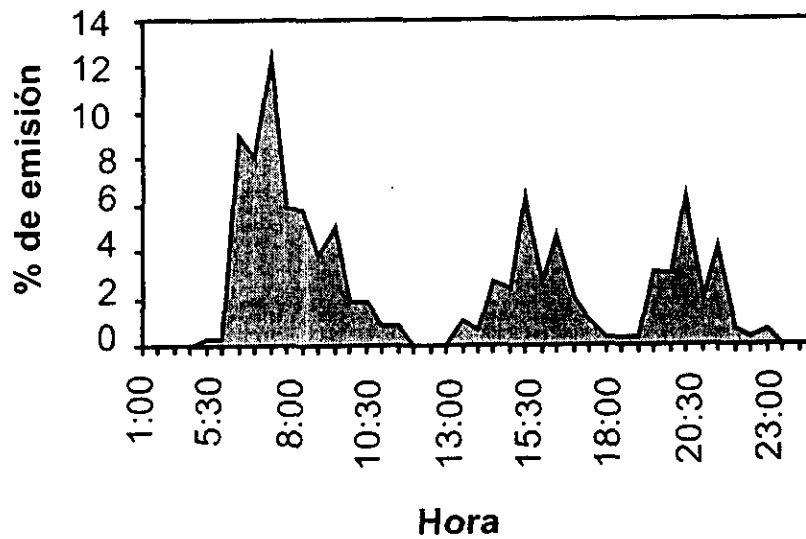
La distribución temporal de las emisiones domiciliarias se efectuó de acuerdo con lo descrito en el trabajo publicado por PEMEX (1997), para establecer la variación temporal de las emisiones de combustión de gas licuado en el sector residencial. En dicho trabajo se aplicó una encuesta a 50 personas, obteniéndose información del horario más frecuente en el uso de estufas y calentadores de agua. En base a estos estudios se determinó que el 62% del gas licuado se destina a la cocina y el resto a los calentadores (figura 41). No obstante, la variación temporal establecida no se considera representativa de la población total de la ZMCM, puesto que la estimación sólo se realizó para 5 días de la semana; además, debe resaltarse que esta variación depende también de la época del año.

FIGURA 40. DISTRIBUCIÓN DE EMISIONES DE HC BIOGÉNICOS EN UN DÍA TÍPICO DE INVIERNO EN LA ZMCM



Fuente: Ortiz *et al.*, 1996

FIGURA 41. DISTRIBUCIÓN TEMPORAL DE EMISIONES POR COMBUSTIÓN DE GAS LP EN EL SECTOR RESIDENCIAL



Fuente: Osnaya, 1996

8.2.3.3 Especiación

Una vez que se tienen las emisiones espacial y temporalmente distribuidas en la malla de simulación, se mantiene esta distribución para las emisiones de CO, NO₂ y NO. En cuanto a las emisiones de hidrocarburos, éstas son desdobladas en especies químicas, de acuerdo con el respectivo perfil de emisiones (nacional) que le corresponde a cada fuente. Una vez efectuado este procedimiento, a continuación se realiza el agrupamiento de las especies de acuerdo con las clases del mecanismo LCC; con lo cual, se obtienen las emisiones de hidrocarburos totales por agrupado, espacial y temporalmente distribuidas en la malla. En la tabla 22 se presentan las emisiones por clase de acuerdo con el escenario en que se aplicaron, estas emisiones corresponden (espacialmente) a la celda donde se encuentra la columna de acuerdo con la hora del día (figura 35); que como se mencionó antes, en el estudio presente fue el 22 de Febrero de 1991 durante el periodo de 7:00 AM a 11:00 PM; correspondiendo las emisiones de las 7:00 AM, a las condiciones de frontera.

TABLA 22. EMISIONES UTILIZADAS EN LOS ESCENARIOS Y ALIMENTADAS AL MODELO CIT, INCLUYENDO EMISIONES DE HC AGREGADAS EN CLASES SEGÚN EL MECANISMO LCC.

Escenarios donde se consideraron estas emisiones														
A, B, C, D, E y F											A, B y C	B	D, E y F	E
Hora	CO*	NO*	NO ₂ *	ETHE	ALKE	TOLU	AROM	HCHO	ALD2	MEK	ALKA	PROP	ALKA	BUTA
1	0.074	0.012	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.001	0.011	0.000
2	0.043	0.011	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.001	0.011	0.000
3	0.031	0.011	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.001	0.011	0.000
4	0.036	0.012	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.001	0.011	0.000
5	0.091	0.013	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.012	0.002	0.018	0.002
6	0.303	0.016	0.001	0.001	0.024	0.001	0.001	0.014	0.000	0.000	0.050	0.024	0.146	0.023
7**	0.492	0.018	0.001	0.001	0.026	0.001	0.001	0.015	0.000	0.000	0.053	0.026	0.156	0.025
8	0.629	0.019	0.001	0.001	0.015	0.036	0.003	0.009	0.000	0.004	0.053	0.015	0.112	0.015
9	5.908	0.178	0.009	0.023	0.058	0.092	0.021	0.023	0.008	0.010	0.190	0.035	0.317	0.043
10	9.050	0.419	0.022	0.073	0.101	0.109	0.052	0.034	0.026	0.009	0.341	0.038	0.453	0.064
11	19.070	0.418	0.022	0.073	0.096	0.109	0.052	0.031	0.026	0.009	0.336	0.033	0.423	0.59
12	23.460	0.520	0.027	0.090	0.116	0.106	0.063	0.035	0.031	0.007	0.379	0.036	0.472	0.068
13	13.230	0.285	0.15	0.051	0.074	0.085	0.036	0.022	0.018	0.007	0.245	0.025	0.312	0.043
14	10.240	0.224	0.012	0.039	0.069	0.050	0.027	0.019	0.014	0.004	0.170	0.021	0.235	0.034
15	10.710	0.233	0.012	0.040	0.079	0.051	0.028	0.022	0.014	0.004	0.184	0.027	0.269	0.040
16	10.660	0.229	0.012	0.040	0.075	0.050	0.028	0.020	0.014	0.004	0.179	0.024	0.252	0.037
17	10.570	0.231	0.012	0.040	0.066	0.050	0.028	0.016	0.014	0.004	0.169	0.017	0.215	0.030
18	10.660	0.231	0.012	0.041	0.064	0.016	0.027	0.016	0.014	0.000	0.145	0.017	0.192	0.029
19	9.302	0.206	0.011	0.036	0.060	0.014	0.023	0.018	0.013	0.000	0.133	0.022	0.205	0.031
20	9.129	0.200	0.011	0.035	0.061	0.014	0.022	0.020	0.012	0.000	0.132	0.025	0.217	0.033
21	8.151	0.176	0.009	0.031	0.051	0.012	0.020	0.016	0.011	0.000	0.113	0.020	0.179	0.026
22	6.299	0.141	0.007	0.024	0.038	0.009	0.015	0.010	0.009	0.000	0.085	0.012	0.123	0.017
23	4.146	0.097	0.005	0.016	0.025	0.006	0.010	0.006	0.006	0.000	0.056	0.007	0.078	0.011
24	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

* Con excepción de estas especies, las demás fueron consideradas clases del mecanismo LCC.

** Las emisiones a esta hora correspondieron a las condiciones de frontera.

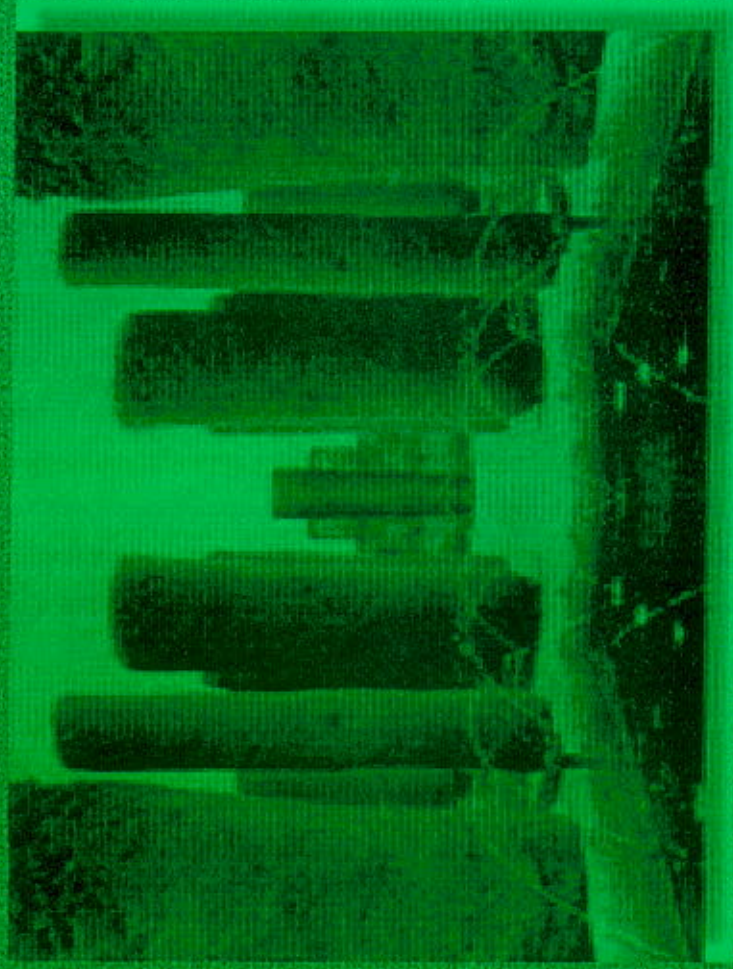
ANÁLISIS DE RESULTADOS

TOPIARY

Maria Müller

Soñemos, quizá entonces
hallaremos la verdad... pero
abstengámonos de publicar
nuestros sueños antes de
haberlos puestos a prueba
con la mente despierta.

Friedrich August Kekulé



De acuerdo con lo mencionado en la sección 8.1, el planteamiento de este trabajo fue realizar simulaciones para evaluar la contribución de las emisiones y concentraciones ambiente de propano y butano a la acumulación de ozono. A continuación se muestra un análisis de los resultados obtenidos con la utilización del modelo fotoquímico CIT de trayectoria, mediante el cual fue posible realizar dichas estimaciones.

9.1 DESCRIPCIÓN DEL PATRÓN TÍPICO DE OZONO EN LA ZMCM

Como se describió en el método, fue necesario preparar escenarios en los cuales se simuló un episodio de contaminación por ozono en condiciones en las cuales no se tenía presencia de propano o butano (tabla 23); estos resultados se presentan mas adelante. Antes, con el fin de tener una referencia del patrón típico de este contaminante, en esta sección se describe el desarrollo de las concentraciones ambientales de ozono y los factores que influyen en las variaciones de tales concentraciones, todo ello basándose en los resultados obtenidos de las simulaciones con los casos bases y escenarios que reproducen las condiciones de un episodio de contaminación en la ZMCM.

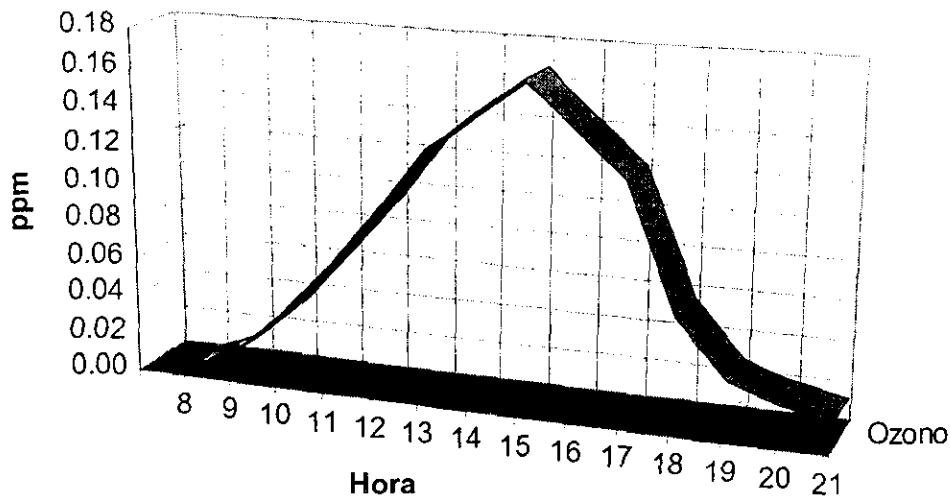
En el caso base se incluyeron datos de radiación solar para el periodo 6:51 (amanecer) a 18:22h (anochecer) del día 22 de Febrero de 1991, en el cual la mayor radiación solar se presentó de las 12 a las 13h; no obstante se puede ver en la figura 42 que el máximo de ozono se presenta a las 15h, es decir dos horas después del periodo en el cual se dan las condiciones de radiación mas favorables para la fotólisis de especies como el NO₂, los aldehídos, y el oxígeno molecular, todos importantes en la química del ozono.

TABLA 23. PRINCIPALES PARÁMETROS INCLUIDOS EN LOS CASOS DE ESTUDIO

CASO	Reacción del propano	Propano para Condiciones Iniciales	Emisiones de propano	Reacción del butano	Butano para Condiciones Iniciales	Emisiones de butano
A*	No incluida	No incluido	No incluidas			
B	Incluida	Incluido	No incluidas			
C	Incluida	Incluido	Incluidas			
D*				No incluida	No incluido	No incluidas
E				Incluida	Incluido	No incluidas
F				Incluida	Incluido	Incluidas

*Casos utilizados como de referencia

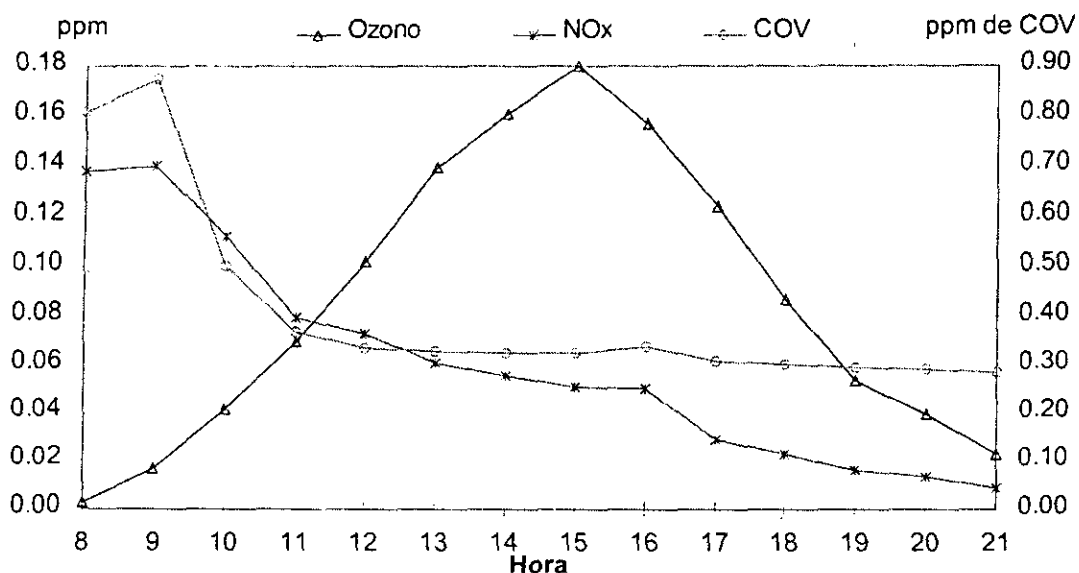
FIGURA 42. CONCENTRACIONES DE OZONO EN LA ZMCM



Por otra parte, al ver los datos de temperatura (figura 35, capítulo 8) tenemos que es en el periodo de 12 a 15 h cuando se tienen las máximas temperaturas ambiente, lo cual tiene gran importancia si recordamos que la química de los COV depende en gran medida de la temperatura. Este incremento de la temperatura ambiente se ve traducido en un incremento de la velocidad de reacción de los COV; que aunado a la presencia de especies como los OH y O_2 , se manifiesta en la abundante generación de radicales libres como los RO_2 , cuya presencia se incrementa y ello fomenta la oxidación del NO por éstos radicales, proceso que evita el consumo y favorece la acumulación de ozono, rompiendo el ciclo que se presentaría en una atmósfera no contaminada, donde la oxidación del NO por ozono, evita que éste último se acumule (figura 10, capítulo 4).

Con respecto a los precursores del ozono, es decir los COV y los NOx; como se mostró en la tabla 22 del capítulo 8, los últimos tienen sus mayores emisiones en el periodo de 9 a 13h, posteriormente estas emisiones son estables hasta las 18h y luego decaen. Mientras que los COV tienen un rápido incremento de sus emisiones de las 6h hacia el mediodía, teniéndose (para el día simulado) el pico de éstas a las doce horas, con un decremento suave en las horas de la tarde.

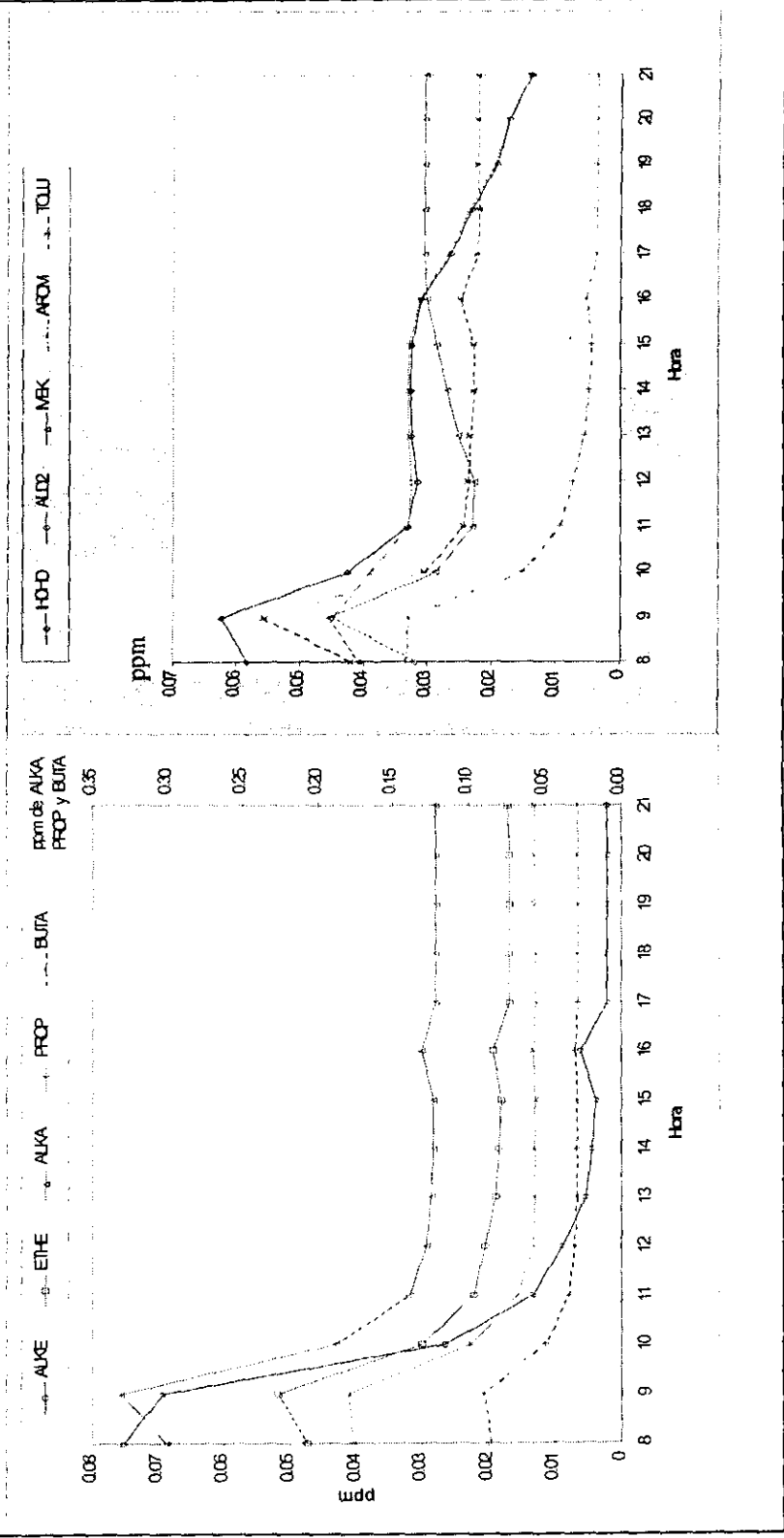
FIGURA 43. VARIACIÓN DEL OZONO CON RESPECTO A SUS PRECURSORES



Si comparamos la descripción anterior con las concentraciones ambiente de los precursores, obtenidas con el modelo CIT, vemos en la figura 43 que el incremento más importante de la concentración de ozono se da en horas en las cuales se vierten las emisiones de sus precursores. Por otro lado, en la misma figura se observan las concentraciones ambiente de los COV y NOx; la variación de éstos muestra como el incremento de O₃ está asociado a su consumo; y que ello se presenta principalmente en el periodo de 9 a 13h, lapso en el cual se consumen las especies de COV más reactivas, como los ALKE, TOLU, AROM y los carbonilos (HCHO, ALD2 y MEK), todos ellos con tiempo de vida media muy cortos (figura 33 del capítulo 7); lo cual se refleja en que estas especies, luego de tener sus mayores concentraciones ambiente alrededor de las 8 y 9h, van decreciendo hacia las 14h (figura 44).

Además de lo anterior, podemos agregar que en el periodo en el cual se vierte la mayor proporción de las emisiones (9 a 12h), se tiene una velocidad del viento predominantemente menor a 4 m/s (a nivel superficie) y una altura de la capa de mezclado, que hasta las 11h aún no llega a los 1000m.

FIGURA 50. VARIACIÓN DE LOS COV POR AGRUPADO



Respecto a las concentraciones de ozono por la tarde, en las figuras 42 y 43 se puede ver que éstas disminuyen progresivamente luego de las 15h; es decir en las horas siguientes al periodo con mayores emisiones de precursores, así como luego de que las especies más reactivas han ido reaccionando y tienen menores concentraciones.

La disminución por la tarde de precursores como los COV, es un reflejo no sólo de su consumo por la química atmosférica, debe mencionarse también que, para el día simulado, luego de las 13h la altura de la capa de mezcla tiende a sobrepasar los 2000m; es decir, hay una dilución importante en las concentraciones de las especies con respecto a las condiciones de la mañana. Asimismo, la velocidad del viento aumenta ligeramente (varía entre 4.2 m/s en la tarde y 8.7 m/s en la noche) lo cual favorece la advección y dispersión de los contaminantes.

A diferencia de la química en el periodo de mayor radiación, en la cual se observa una gran acumulación de ozono, en las horas posteriores a las 3 de la tarde (periodo vespertino), este fotooxidante va decreciendo hacia la noche. En este periodo el ozono no sólo ve disminuidas sus concentraciones por efecto de las condiciones meteorológicas, el decremento en sus concentraciones ambiente es reflejo de que la tasa de acumulación es menor que la velocidad con que se está consumiendo por varias rutas. Estas rutas incluyen la participación del ozono en la química de las olefinas, donde una fracción del mismo es consumido; también sus reacciones con NO y con NO₂ que producen NO₂ y NO₃, respectivamente; asimismo, las reacciones con OH y HO₂ dan lugar a HO₂ y OH, respectivamente; además, las reacciones fotolíticas de este fotooxidante producen O³P (a $\lambda > 440\text{nm}$) y O¹D (a $\lambda \leq 320\text{nm}$).

Desde luego, entre los factores que más influyen en la disminución del ozono, es que la fotólisis del O₂ y el NO₂ se ve rápidamente atenuada conforme la radiación solar va decreciendo, lo cual evita que se continúe formando; y dado que el ozono se consume por las rutas antes mencionadas, la acumulación y consecuentemente las concentraciones ambiente del mismo decrecen durante la tarde; y finalmente, hacia la noche sólo se tienen concentraciones residuales de O₃.

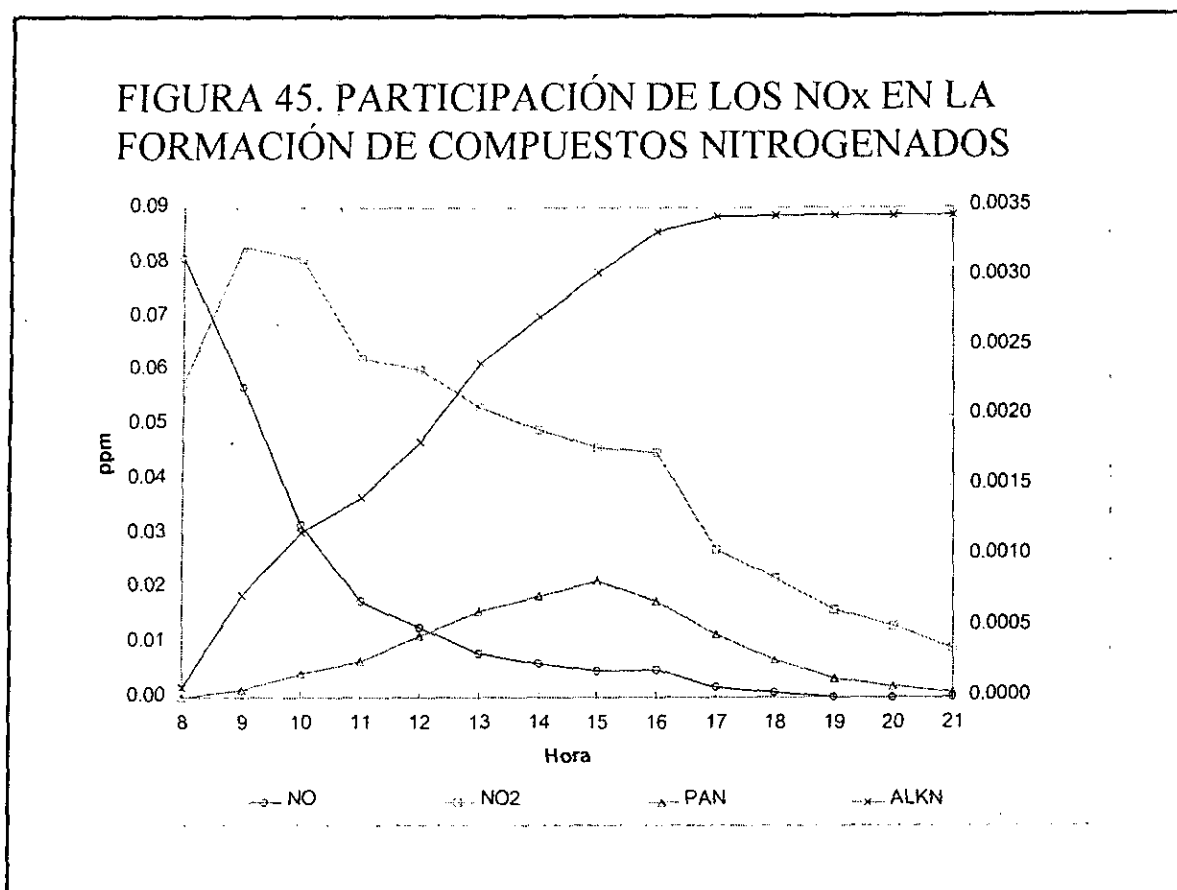
Aquí cabe hacer un comentario sobre una de las reacciones que funcionan como sumidero de ozono. La fotólisis del ozono a $\lambda \leq 320\text{nm}$ produce O¹D; y éste oxígeno electrónicamente excitado, puede reaccionar con H₂O y dar como productos dos radicales OH, siendo considerado este proceso como una fuente importante de radicales OH tanto en atmósferas urbanas como naturales (Finlayson *et al.*, 1986).

En la producción de radicales OH intervienen especies como HONO, HCHO y O₃, los cuales tienen influencia en la producción de radicales OH por diferentes trayectorias: De acuerdo con lo propuesto por Finlayson *et al.* (1986), la fotólisis del HONO (a $\lambda < 400\text{nm}$) sería responsable de la

producción de OH en las primeras horas del día (6 a 9h); el HCHO por su parte, al fotolizarse (a $\lambda < 400\text{nm}$) genera especies (H y HCO) que después de ser oxidadas (por O_2) producen radicales HO_2 , mismos que en presencia de NO originan el radical OH y NO_2 ; proceso que para la ZMCM (de acuerdo con el decremento del HCHO observado en los resultados de la simulación, figura 44), se presenta entre 9 y 12h; mientras que el proceso que comprende la fotólisis del O_3 , producción del O^1D por ésta, y la reacción de éste oxígeno singulete con H_2O para dar 2 OH, bien puede ser la fuente mas importante de estos radicales en la ZMCM en las horas durante las cuales se tienen concentraciones ambientales de ozono muy elevadas (12 a 17h, figura 43).

Esta abundante disponibilidad de radicales OH explica parcialmente porque las concentraciones de COV decrecen rápidamente durante el periodo 9 a 13h, pero también permiten tener mas claro, que dada la disponibilidad de radicales OH, se tenga una producción importante de radicales alquilo durante la tarde, cuya presencia se refleja en el periodo vespertino con la formación de compuestos tipo alquilnitrito (figura 45).

Respecto a los compuestos nitrogenados, uno de los mas importantes es el peroxiacetilnitrito (PAN), cuya formación se da a partir del radical acetil; éste último radical, producido en la oxidación del acetaldehído por acción del OH o el NO_3 . En el caso de la ZMCM, como ya se comentó, se tiene una gran producción de radicales OH, por lo cual la oxidación del acetaldehído sería por acción del radical oxidrilo. Como se observa en la figura 44, la concentración de ALD2, constituido en el estudio presente principalmente por acetaldehído, tiene su decremento mas importante en horas durante las cuales aumenta la concentración de PAN y disminuye la presencia de NO_2 (figura 45), observándose el pico del fotooxidante a las 15h. Esto sugiere que la presencia de PAN se relaciona no sólo con la producción de radicales acetilo, también está determinada, en la ZMCM, por la elevada producción de NO_2 en horas en las cuales se tiene una importante generación de radicales libres. Lo cual influye para que la concentración máxima de PAN se presente luego que parte de los COV han reaccionado ya, pero a una hora en la que el NO_2 aún tiene una concentración (0.0457ppm a las 15h) importante, que representa un 79.47% con respecto a la máxima concentración de NO_2 (0.083ppm a las 9h) durante el día simulado. Cabe agregar, que si comparamos las concentraciones máximas de O_3 y PAN, se observa que ambos fotooxidantes tienen su máxima concentración a las 15h, aunque la concentración de PAN (0.0212ppm) es hasta 8.5 veces más pequeña que la de ozono (0.18ppm); esto confirma que el fotooxidante mas sobresaliente en la atmósfera de la ZMCM sigue siendo el O_3 , pero deja entrever que compuestos como el PAN también son importantes dadas sus concentraciones ambientales.



Durante la tarde es muy posible que los NO_x, principalmente el NO₂ producido por oxidación del NO o bien proveniente de las emisiones de NO₂ durante las horas posteriores al periodo de mayor radiación (12 a 13h), participen preferentemente en la formación de compuestos terminales como los alquilnitratos (ALKN); por lo cual, se observa un descenso importante de las concentraciones de NO_x (a partir de las 16h) posterior a su participación en el ciclo del ozono (figura 45).

En resumen, la figura 43 muestra una variación típica de las concentraciones de ozono bajo condiciones de emisiones, dispersión, radiación, temperatura, etc., de la ZMCM; en la cual, la acumulación de este fotooxidante se presenta principalmente en el periodo de 9 a 15h, con el consumo de las especies químicas más reactivas (ALKE, AROM, TOLU y carbonilos) de 9 a 14h, periodo este último en el que también se da la mayor generación de radicales libres. Después de las 14h, las concentraciones de los COV siguen decreciendo, aunque tienen variaciones cada vez menores. Esto ocasionado en parte por la abundancia de radicales OH, lo cual permite que se presenten reacciones de iniciación, que continúan con la generación de radicales libres aún después de que se han consumido las especies de COV más reactivas; por lo cual, los radicales formados en este periodo y posteriormente, pueden ser producidos a partir de compuestos menos reactivos, como es el caso de las parafinas. Con respecto a los NO_x, éstos

tienen un descenso muy pronunciado entre las 9 y 13h; es decir, durante el periodo en el que se da la mayor tasa de fotólisis y en el cual también se tiene una gran acumulación de ozono.

No obstante que se presenta un descenso importante en sus concentraciones durante la mañana, los NO_x tienen un nuevo decremento (aunque menor al del periodo 9 a 13h) a partir de las 16h; al parecer, relacionado principalmente con su participación en la química de compuestos terminales como los alquilnitratos (figura 45).

9.2 PARTICIPACIÓN DEL PROPANO EN LA ACUMULACIÓN DE OZONO

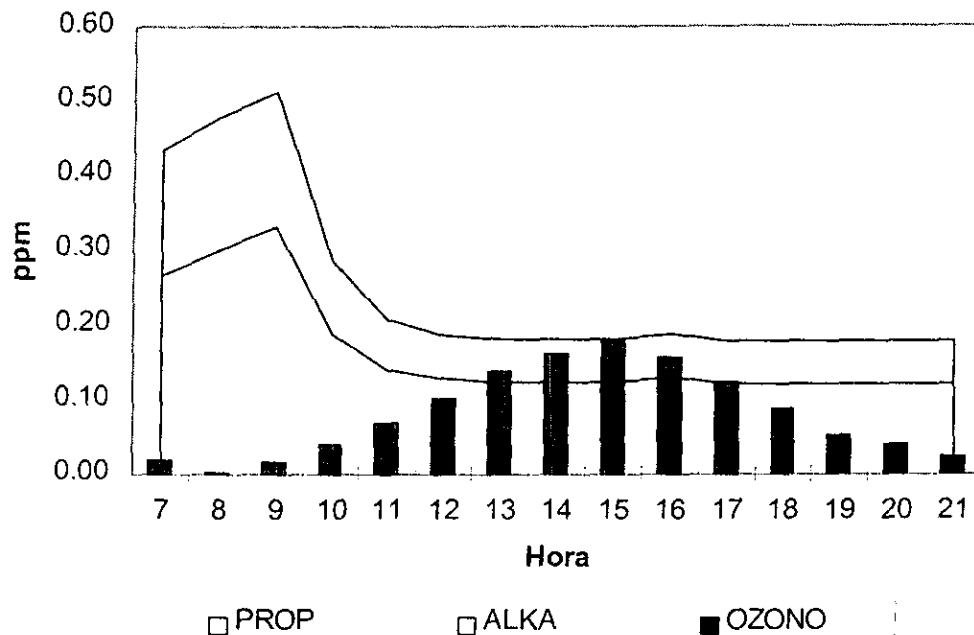
Como se mencionó en el inicio de este capítulo, para evaluar el efecto del propano en la acumulación de ozono fue necesario preparar varios escenarios (tabla 23); primero un caso de referencia (caso A), exento de toda emisión y concentración ambiental de C₃H₈; otro caso donde sólo se tuvo propano en las condiciones iniciales, sin emisiones de éste (caso B); y finalmente un escenario donde se incluyeron emisiones y condiciones iniciales con propano (caso C).

En la figura 46 se presentan las variaciones que tienen las parafinas y el ozono durante el periodo de simulación. En esta figura se aprecia que el patrón típico de las parafinas en un episodio de contaminación con condiciones como las que se presentan en la ZMCM, es con las mayores concentraciones ambiente durante el periodo de 7 a 9h; no obstante que las emisiones (cuantitativamente más importantes) de estas especies se presentan de 10 a 12h.

Luego de las 9h las concentraciones de las parafinas tienen un decremento muy acentuado hasta aproximadamente las 12h, para posteriormente mantener pocas variaciones (a excepción de un descenso a las 16h) durante la tarde. El propano por su parte tiene el pico de sus emisiones alrededor de las 10h, aunque como vemos en la figura 46, las concentraciones ambiente de éste siguen un comportamiento similar al de las restantes parafinas.

De acuerdo con las variaciones en la concentración del propano, éstas tienen su principal descenso durante el periodo de 9 a 13h, lapso en el cual se observa el máximo decremento del alcano mencionado. Cabe resaltar que en este periodo también se da una variación de la capa de mezclado de 109 hasta 1,711m; por lo que en gran medida, el descenso en la concentración de propano se debe a esta dilución. Durante la tarde, luego de las 14h, las condiciones meteorológicas favorecen la dispersión y

FIGURA 46. CONCENTRACIONES DE LAS PARAFINAS CON RESPECTO AL OZONO

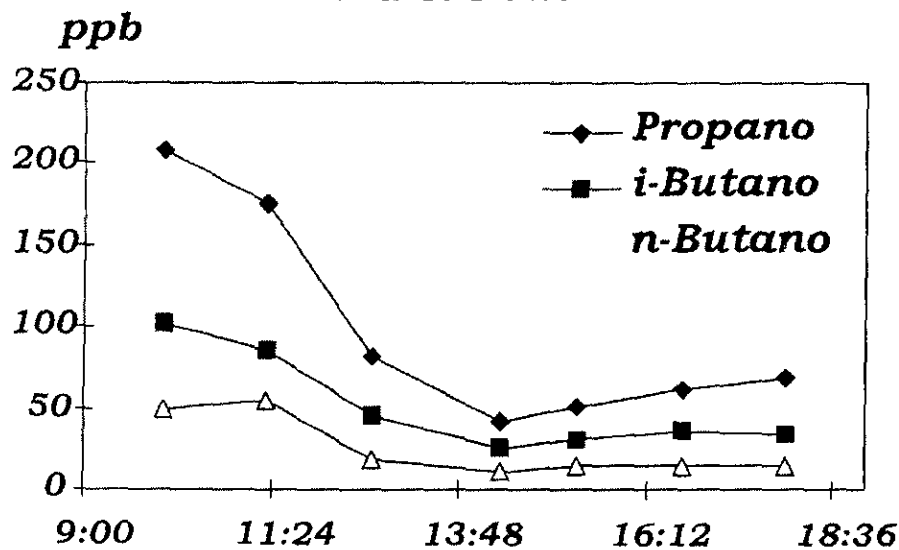


dilución de los contaminantes; lo cual, aunado a las bajas (en comparación con la mañana) emisiones vespertinas, influye para que las concentraciones ambiente de las parafinas se mantengan en niveles bajos. Particularmente, en el caso del propano, luego de no tener variaciones en sus concentraciones en el periodo de 12 a 15h, a partir de las 16h tiene un nuevo decremento, para finalmente permanecer sin cambios luego de las 18h. Aquí es importantes resaltar que tanto el patrón temporal de las parafinas y el propano, así como el de butano (que se describe en la sección siguiente), coinciden con el observado por Gaffney (1997) al realizar mediciones de parafinas en aire ambiente de la ciudad de México (figura 47)

La participación del propano en la química atmosférica se inicia con la extracción de un H por acción del radical OH, mediante la cual éste alcano entra en el proceso de oxidación para generar posteriormente radicales RO₂; mismos que como se mencionó antes, tienen gran influencia en la acumulación de ozono. El radical peroxi proveniente del propano puede oxidar el NO a NO₂; produciendo con ello un radical alcoxi (RO); que en presencia de O₂, pasa a la forma C₂H₅CHO, dando origen adicionalmente a un radical HO₂. Éste último produce una nueva oxidación de NO a NO₂; con lo cual, por cada molécula de propano se pueden dar hasta dos oxidaciones de NO a NO₂; y además se regenera un

FIGURA 47. PATRÓN TEMPORAL DE TRES PARAFINAS MEDIDO EN LA CIUDAD DE MÉXICO

MARZO DE 1997



Gaffney, 1997

radical OH, mismo que otra vez es capaz de iniciar una nueva cadena de propagación a partir de otra molécula de propano u otra especie de COV. Cabe agregar, que el propionaldehído, formado en las reacciones relacionadas con la oxidación del propano, puede ser fotolizado y comenzar el proceso que mas tarde se refleja en la formación de nuevos radicales RO_2 . Las variaciones en ALD2 debido a la producción de propionaldehído proveniente de la oxidación del propano pueden ser un indicador que, al relacionarlo con los cambios en la concentración del propano, permitiría apreciar que tan rápido se da la oxidación de éste último. No obstante, en condiciones ambiente, el propionaldehído se fotoliza (a $\lambda < 370\text{nm}$) rápidamente o incluso es consumido al reaccionar con OH, por lo cual sus concentraciones no muestran un incremento apreciable en las horas durante las cuales el propano baja ostensiblemente.

Aún en la tarde, el propano puede continuar participando en la generación de radicales alquilo, mientras estén presentes los radicales OH; aunque éstos alquilo, luego de ser oxidados a radicales alquilperoxi, pueden presentar una reacción de adición con el NO disponible y generar compuestos terminales como los alquilnitratos; esta reacción es la que pudiera predominar al momento en el cual se presenta un segundo descenso del propano en el periodo 16 a 18h (figura 46), periodo en el cual también

se observa la máxima concentración de alquilnitrosos (figura 45). Con lo cual parte del propano también es eliminado por la tarde, aunque como muestra la figura 46, el mayor decremento en la concentración del propano se da en las horas del día (9 a 13h) en las cuales hay disponibilidad de OH y NO, especies éstas que fomentan la oxidación de los COV y la posterior formación del NO₂.

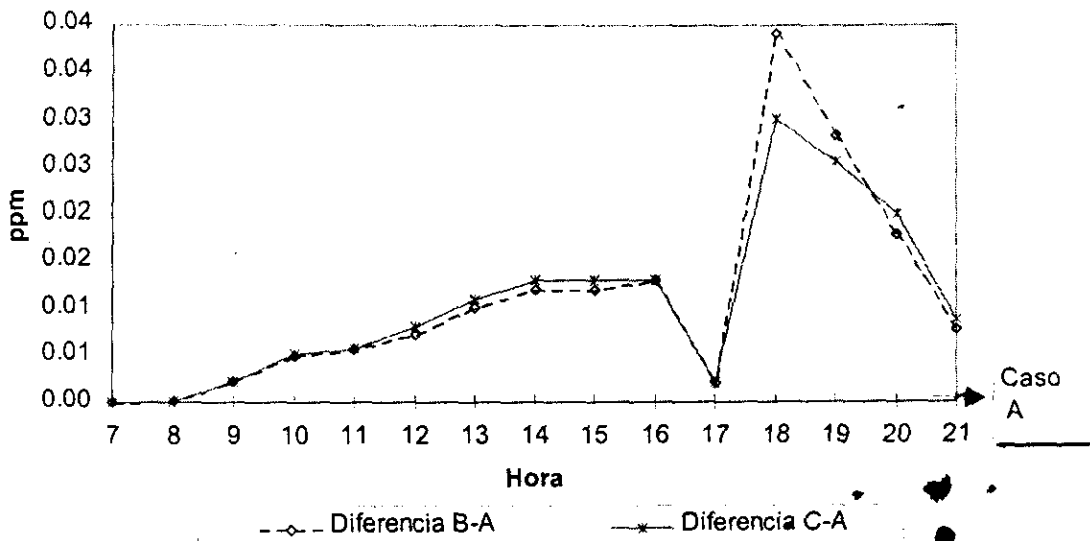
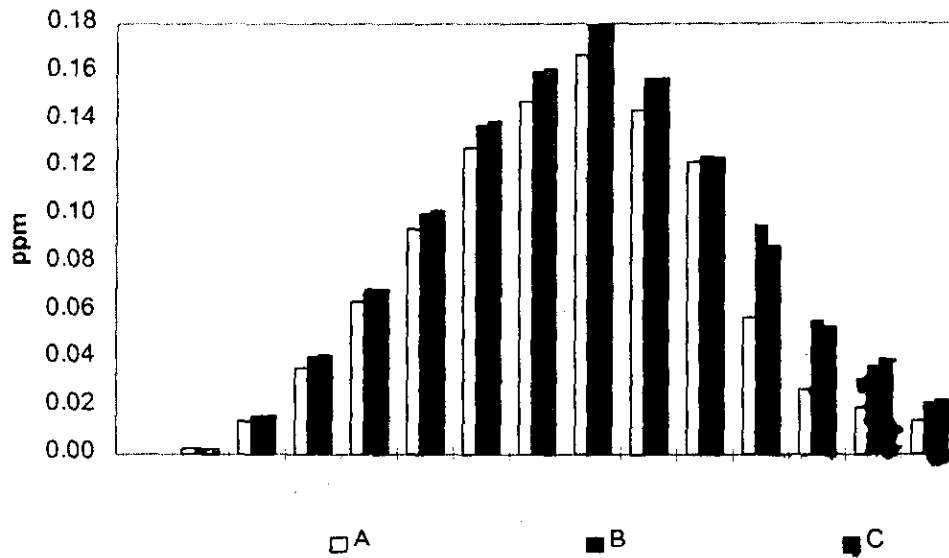
Por otro lado, cuantitativamente los decrementos mas importantes de propano se observaron de 9 a 11h (con una variación de 0.18 a 0.683ppm, respectivamente), lapso de tiempo donde se apreció un decremento del 38% con respecto a la máxima concentración de propano (0.18ppm), observada a las 9h. Posteriormente la variación es muy pequeña, hasta llegar a la concentración mínima de 0.0565ppm a las 18h. Ésta última concentración (que corresponde a un 31.38% con respecto a la concentración máxima registrada a las 9h) representa parte del propano que se agregaría a los COV del siguiente día como parte de las condiciones iniciales bajo las cuales comienza un nuevo ciclo fotoquímico. Es decir que, en condiciones ambientales bajo las cuales se desarrolla un episodio de contaminación en la ZMCM, en el que se presentan reacción, transporte y dilución de los COV; de la máxima concentración de propano, sólo se elimina 68.62% del propano total durante el periodo en el cual se presentan los procesos fotoquímicos.

En la figura 48 se muestran las diferencias entre los tres escenarios utilizados para evaluar la acumulación de ozono. En esta figura se puede ver que globalmente el caso de referencia presenta menores concentraciones de ozono que los casos donde sólo se mantuvo la presencia de propano en las condiciones iniciales (caso B) o bien en el escenario donde se conservaron éstas últimas y además se agregaron las emisiones (caso C). Al respecto, se puede mencionar que tanto en el caso B como en el C, se presentaron mayores concentraciones máximas de ozono que en el caso A.

Un análisis comparativo del caso B con respecto al caso A, permite observar que las condiciones iniciales con propano incluido, producen un incremento en la máxima concentración de ozono (a las 15h) de 0.012ppm, es decir un incremento del 7.18%. Variando las concentraciones de 0.167ppm en el caso A hasta 0.179ppm en el caso B. Inclusive, en la gráfica inferior de la figura 47, se puede ver que las diferencias en las concentraciones de ambos casos se presentan tanto en horas en las cuales se da la mayor acumulación de ozono, como en la tarde cuando la actividad fotolítica disminuye ostensiblemente.

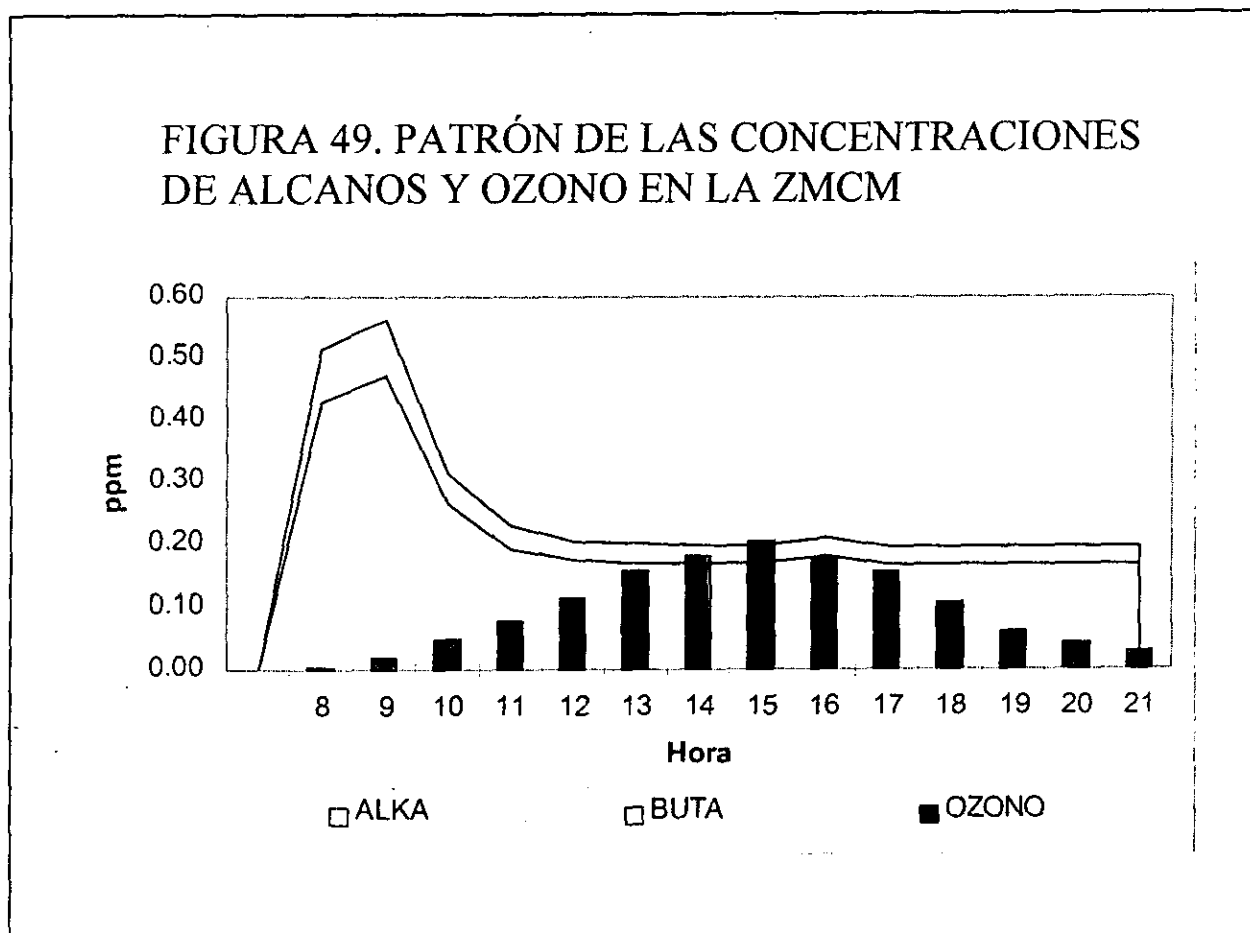
El caso C por su parte, al igual que el B, también muestra concentraciones de ozono mayores que el caso A. La comparación de los escenarios C frente al A, muestra que en el caso donde se incluyó propano en las condiciones iniciales y en las emisiones de la ZMCM, se tuvo una concentración máxima de ozono de 0.18ppm; es decir un 7.78% mas ozono que en el caso (A) con cero propano.

FIGURA 48. DIFERENCIAS EN LAS CONCENTRACIONES DE O₃ ENTRE LOS CASOS B Y C CON RESPECTO AL CASO A



9.3 EFECTO DEL BUTANO EN LA ACUMULACIÓN DE OZONO

Como se puede ver en la figura 49, las concentraciones de butano tienen un patrón similar al de otras parafinas, incluyendo el propano, de hecho el patrón de emisiones es también parecido en estos dos alcanos, ya que ambos tienen sus emisiones más importantes en el periodo 10 a 12h; y como se observa en la figura mencionada, para el butano las concentraciones decrecen rápidamente entre las 9 y las 13h. Es decir, en este lapso de tiempo, además de presentarse una dilución considerable por el incremento de la capa de mezcla (de 109 a 1,711m), también se presenta reacción del butano. Posteriormente a las 13h, la variación en la concentración ambiente es muy pequeña; apreciándose sólo un ligero ascenso alrededor de las 16h, y un decaimiento posterior de las concentraciones de butano hasta las 17h, al mismo nivel de las 14h.



De manera similar al propano, en el caso del butano la extracción de un H por el radical OH inicia las reacciones para producir los radicales alquilo, los que a continuación tienen una adición de O_2 ; con lo que se forma un radical alquilperoxi, que inicialmente puede realizar una primera oxidación de NO a NO_2 , dejando como subproducto un radical alcoxi (RO), mismo que al reaccionar rápidamente con O_2 da origen a la etil-metil-cetona y un HO_2 (que interviene en una oxidación del NO); o bien, por otra ruta formar acetaldehído y etilperoxi. Con lo que éste último radical puede realizar otra oxidación del NO; oxidación que produce otra molécula de acetaldehído y un radical HO_2 , mismo que interviene en una nueva oxidación del NO. Aquí es importante resaltar que la fotólisis del acetaldehído es uno de los procesos que posteriormente inician la producción de HO_2 , mientras que la fotólisis de la cetona mencionada, genera productos (RO) mismos que intervienen en las reacciones que dan origen a radicales RO_2 .

Al analizar el comportamiento del butano durante las horas de mayor actividad fotolítica se observa que, al igual que otros COV, este alcano tiene un decremento pronunciado en las horas durante las cuales se presenta la mayor tasa de consumo del NO (figura 45); con lo cual, es de esperarse que también los radicales alquilperoxi generados durante la química del butano participan en la oxidación de NO. Además, como se mencionó antes, la oxidación del butano puede formar etil-metil-cetona (MEK para el mecanismo LCC); sin embargo, tanto ésta como el acetaldehído, producidos por la química del butano, no se reflejan de manera ostensible en las concentraciones de MEK y ALD2 (figura 44); lo cual puede deberse a la rápida fotólisis de estas dos especies. No obstante, si se aprecia un incremento de la MEK a partir de las 13 h, es decir luego del periodo de máxima radiación para el día de simulación, lo que indica que debe tener varias fuentes que continúan generando este producto durante la tarde y el decremento de la radiación solar permite que se acumulen e incrementen sus concentraciones en el ambiente.

De manera sintetizada podemos mencionar que la presencia de butano se refleja en un aporte importante de radicales peroxi, ya que su oxidación genera de manera casi directa un radical $CH_3CH_2CH(O_2)CH_3$, dos HO_2 y un $CH_3CH_2O_2$; además, tiene como subproductos dos especies de carbonilos cuya fotólisis repercute en la formación de otros radicales peroxi. Es decir, la oxidación del butano en la atmósfera se relaciona directamente con tres oxidaciones del NO a NO_2 y con la generación de especies muy reactivas que también influyen en la producción de radicales libres, lo cual pondera la influencia de este alcano en la acumulación de ozono.

Por otra parte, al igual que con el propano, se compararon las concentraciones de ozono obtenidas para un caso de referencia donde no se tenía presencia de butano (D), otro caso donde sólo se incluyó el butano en las condiciones iniciales (E) y un tercer caso (F) donde se incorporó el butano tanto en las condiciones iniciales como en las emisiones (tabla 23).

En la figura 50 se aprecia que los escenarios correspondientes a los casos E y F tuvieron concentraciones mayores que el caso de referencia (D) y que esto se acentúa en las horas de la tarde (ver gráfica inferior de la figura 50); inclusive se observa que estas concentraciones de O_3 se elevan aún más cuando se incluyen las emisiones típicas de butano en la ZMCM.

En cuanto al aporte al máximo de ozono, se puede ver que para el caso de referencia se tuvo una concentración máxima de 0.176ppm, mientras que en el caso con butano sólo en las condiciones iniciales, se obtuvieron 0.190ppm. Es decir, la concentración máxima de ozono se incrementa en un 7.9% al estar presente el butano cuando se inicia el ciclo fotolítico.

Por otra parte, al comparar el caso (F) que incluye butano en las condiciones iniciales y las emisiones, vemos que la concentración máxima de ozono obtenida para el caso F fue de 0.203ppm, con lo que al compararla con las 0.176ppm del caso de referencia (D), se observa un incremento de 15.34%; es decir, las emisiones de butano casi igualan la contribución sobre la acumulación de ozono que se obtiene por la presencia del butano en las condiciones iniciales y se puede decir que el butano tiene una contribución a la concentración máxima de ozono que prácticamente duplica la observada por el propano.

El análisis de los resultados nos muestra que el butano y el propano tienen un impacto considerable en la acumulación de ozono, a pesar de que sus tiempos de vida media teóricos indican que tienen una baja reactividad (de 6.4 y 13.17 días, respectivamente, para una atmósfera urbana). Los resultados obtenidos en las simulaciones con condiciones adversas para la dispersión de contaminantes en la ZMCM, muestran que los alcanos en general (incluyendo propano y butano) tienen el mayor decremento en sus concentraciones durante el periodo de 9 a 13h, ello ocasionado principalmente por el incremento en la altura de la capa de mezcla, pues como se observa en la figura 51, si comparamos el decremento de los alcanos con variación de la capa de mezclado y sin esta variación, en el primer caso se aprecia un decremento acentuado de los alcanos en el periodo de 9 a 13h, mientras que si la altura de capa de mezclado permanece fija en 109m, sólo se tiene un ligero descenso en las concentraciones de los alcanos debido entre otros factores a reacción química.

Se observó también que la presencia de ambos alcanos en las condiciones iniciales tiene un mayor impacto que su aporte por medio de las emisiones. Por otra parte, considerando la química de estos dos alcanos, podemos mencionar que los radicales libres generados por el propano y el butano intervienen en la oxidación de dos y cuatro moléculas de NO a NO_2 , respectivamente; además, el butano tiene un mayor impacto debido a que, como subproductos de sus oxidación, también se producen acetaldehído y metil-etil-cetona, las cuales son especies muy reactivas y cuya química se relaciona con la generación de radicales libres.

FIGURA 50. DIFERENCIAS EN LAS CONCENTRACIONES DE O₃ ENTRE LOS CASOS E Y F CON RESPECTO AL D

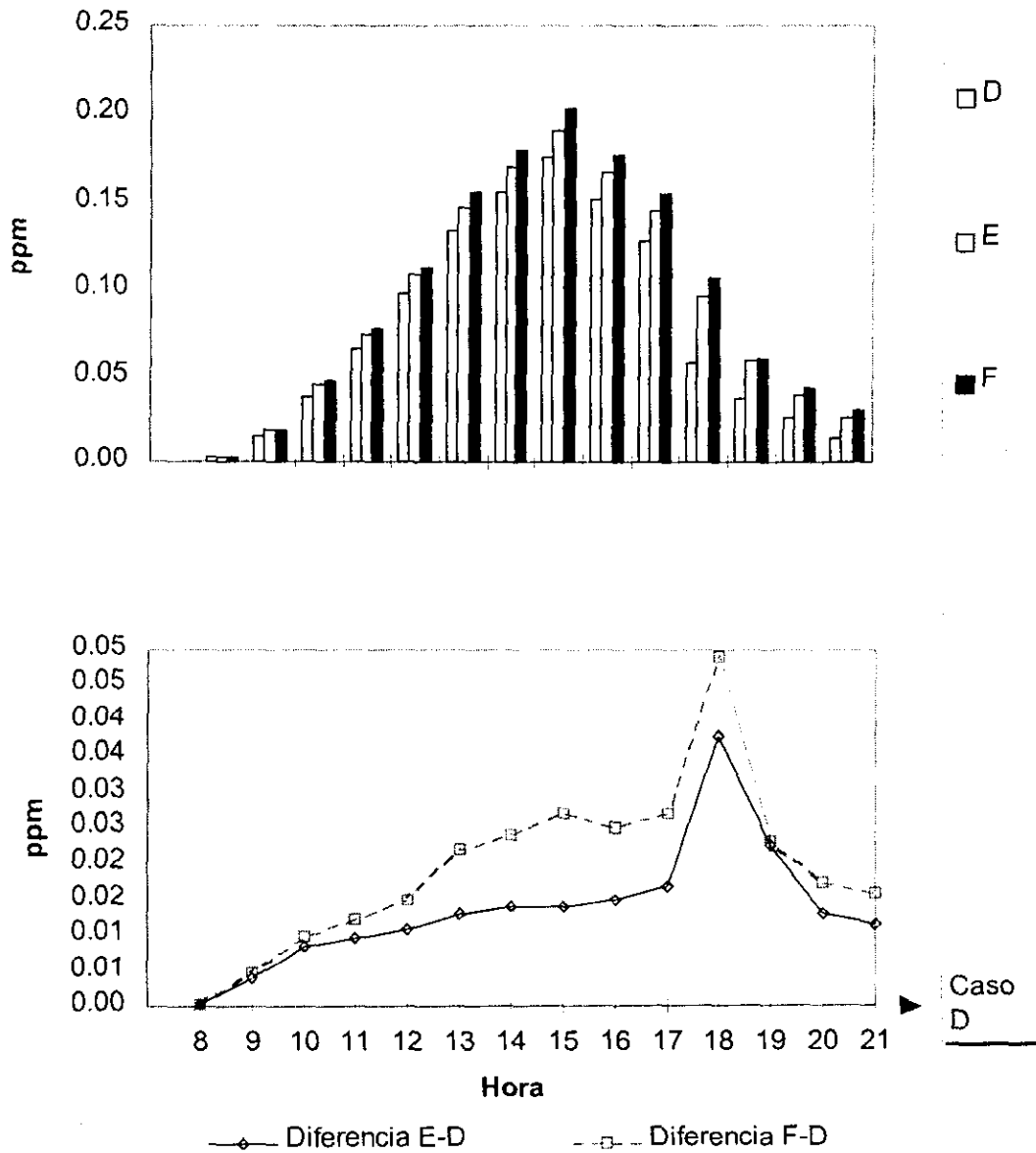
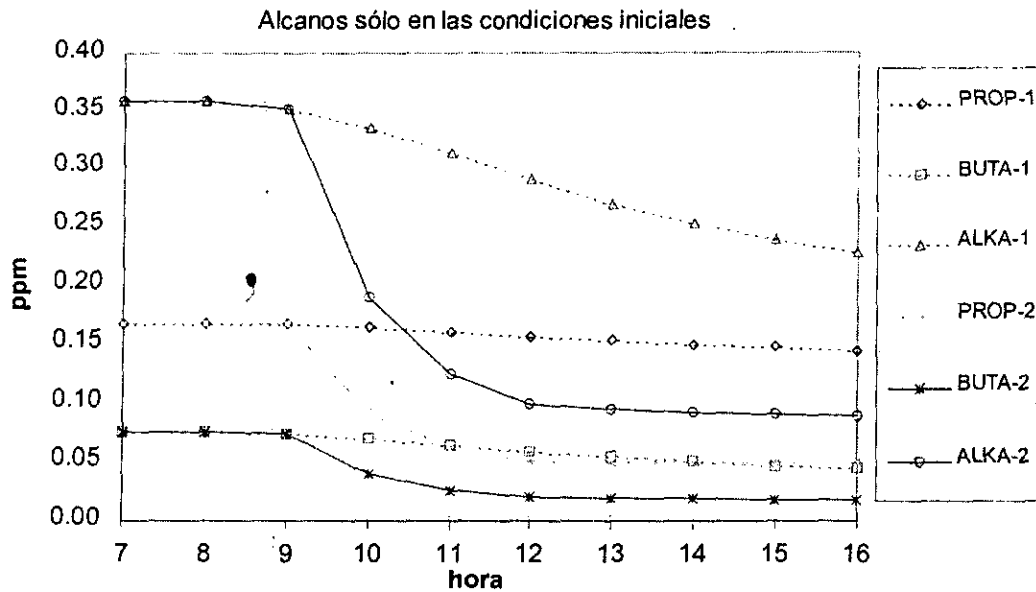


FIGURA 51. EFECTO DE LA VARIACIÓN EN LA CAPA DE MEZCLA SOBRE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ALCANOS



ALKA, PROP Y BUTA -1: Con altura de capa de mezclado fija en 109m a partir de las 9 AM y sin considerar emisiones de alcanos

ALKA, PROP Y BUTA -2: Con altura de capa de mezclado variable (similar a la utilizada en los casos bases) y sin considerar emisiones de alcanos

Finalmente, cabe agregar que parte de estos dos alcanos pudieran estar relacionados durante las tardes (cuando la disponibilidad de NO es menor pero aún se tiene NO₂) con trayectorias de reacción que dan origen a los alquilnitros, aunque este sumidero sólo consumiría una pequeña parte de las parafinas y estaría asociado con el ligero descenso que se observa en las concentraciones de ALKA y PROP luego de las 16h (figura 44).

CONCLUSIONES

DANZA

Danza de México

La voz del intelecto es callada, pero no cesa hasta conquistar una audiencia y, en última instancia, después de interminables repudios, consigue su objetivo. Es este uno de los pocos aspectos en los que cabe un cierto optimismo sobre el futuro de la humanidad.

Sigmund Freud

El futuro de una ilusión



10.1 CONCLUSIONES

- La razón COV/NO_x en la ZMCM en promedio varía entre 13.68 (Marzo de 1996) y 21.22 (Marzo de 1993), registrándose el mínimo (9.72) en Pedregal durante Marzo de 1996 y el máximo (35.04) en Xalostoc durante Marzo de 1992, mostrando una tendencia a disminuir en el periodo 1992-1996. Considerando estos resultados, y de acuerdo con lo propuesto por Roberts *et al.* (1997); quienes establecen un límite de COV/NO_x= 10 para regímenes limitados por NO_x, en la atmósfera de la ZMCM los procesos que determinan la dinámica por la cual se producen y acumulan los fotooxidantes, están limitados por NO_x.
- Los tiempos de vida media teóricos del propano y butano (13.17 y 6.4 días) muestran que ambos tienen una velocidad de reacción que hace posible su permanencia por varios días aún en una atmósfera contaminada; que aunado a las abundantes emisiones de los mismos, permite la acumulación de compuestos como los alcanos. Proceso que se refleja en las elevadas concentraciones atmosféricas de propano y butano registradas en la ZMCM.
- Los resultados de las simulaciones mostraron que el propano es responsable de un incremento del 7.78% en la concentración máxima de ozono a nivel superficie; es decir, si se eliminara todo el propano en la atmósfera la concentración máxima de ozono se abatiría en 0.013ppm. Apreciándose que las emisiones diarias aportan sólo 0.001ppm de este incremento; con lo cual, en el caso del propano, son las condiciones al inicio del día (que incluye las especies residuales de días anteriores) las que tienen el mayor aporte (0.012ppm) a la acumulación de ozono.
- En cuanto al butano, éste tiene una mayor participación en la formación de ozono que el propano, pues su impacto en la concentración máxima a nivel superficie del fotooxidante mencionado alcanza un 15.34%, es decir 0.027ppm. En este caso las condiciones iniciales aportan casi la mitad del aumento total; ya que al considerar éstas, el pico de ozono se incrementa 7.9% (0.014ppm), mientras que las emisiones del día aportan el restante 7.44% (0.013ppm), es decir también en este caso las condiciones iniciales determinan en mayor medida el impacto del butano sobre la acumulación de ozono.
- El porcentaje que aportan el propano y butano a la acumulación de ozono en la ZMCM (con una razón COV/NO_x= 14.8) alcanza un 23.12% del total; porcentaje que es menor al 30% propuesto por Blake y Rowland (1995) para el impacto global del propano, butano e isobutano. Esto permite concluir que, con fines de obtener una estimación preliminar, la evaluación del impacto de un COV utilizando la escala MIR (que utiliza razones COV/NO_x ≤ 8) y su concentración ambiente, da una idea aproximada de cual es el aporte de la especie (de COV) de interés.

- Los NO_x tienen sus mayores emisiones de 9 a 13h, mientras que en el caso de los COV, éstos se incrementan de las 6h hasta las 12h, para ambos precursores, durante la tarde las emisiones decrecen poco con respecto a lo observado antes de las 13h.
- El incremento más importante en la concentración de ozono se observó en un periodo (9 a 15h) durante el cual también se apreció el decremento más acentuado (9 a 13h) en las concentraciones de especies como etileno, alquenos, formaldehído y tolueno; cambios de concentraciones que se presentaron, en el mismo lapso de tiempo durante el cual se tuvo un cambio en la altura de capa de mezcla de 523m (10h) a 2,226m (14h).
- Las concentraciones de las parafinas, incluyendo propano y butano, tienen su máximo a las 9h. Posteriormente descienden hacia las 13h, manteniéndose sin cambios hasta las 16h, cuando presentan un nuevo descenso y luego se mantienen sin variaciones, patrón que concuerda con el determinado experimentalmente por Gaffney J. en 1997 con mediciones realizadas en la ciudad de México.
- El descenso en la concentración de las parafinas durante el día está determinado principalmente por el cambio en la altura de la capa de mezcla; y en menor medida, por reacción química. Mientras que el descenso de sus concentraciones de 16 a 18h, (periodo en el cual la variación de la altura de capa de mezclado es mínima) se presenta simultáneamente con la máxima concentración de los alquínitratos; por lo cual, los cambios (en el periodo 16 a 18h) de ambos compuestos pudieran estar relacionados.
- La concentración ambiental máxima de propano (0.18ppm, a las 9h) tiene un decremento del 68.62% durante las horas en las que se desarrollan los procesos fotoquímicos; por lo cual, al término de éstos, queda sin reaccionar un 31.38% (0.0565ppm) del propano, mismo que forma parte de los COV que participan en un nuevo ciclo fotolítico al día siguiente.
- La contribución del propano y butano a la acumulación de ozono muestra que, aun tomando en cuenta sus elevadas concentraciones ambientales, tiene una reactividad menor que otros compuestos como el mismo butano.

10.2 SUGERENCIAS

Como se mencionó en la introducción, el presente trabajo pretende aportar información que apoye y complemente otros trabajos realizados sobre el impacto de los hidrocarburos en la formación de ozono. Los resultados obtenidos con este estudio dejan ver que futuros trabajos deben orientarse a estimar y determinar el impacto de hidrocarburos cuya reactividad sea mayor al propano y butano. Particularmente se sugiere el estudio de compuestos como los aldehídos, olefinas, aromáticos y cetonas, ya que estos tienen una participación importante en la generación de radicales libres.

Dentro de los compuestos reactivos arriba mencionados, es importante que se realice un análisis histórico que determine cuales de estos compuestos han ido incrementando sus emisiones y concentraciones en la atmósfera; para que una vez identificados, se evalúe el impacto de cada uno sobre la formación de contaminantes secundarios como el ozono.

Se recomienda la elaboración de una escala de reactividad incremental en la cual se consideren las condiciones ambientales que prevalecen en la ZMCM, ya que como se apreció en el capítulo 7, las concentraciones de COV en la atmósfera son frecuentemente mayores a las observadas en ciudades de U.S.A.

En el análisis de resultados se señaló la importancia del PAN, apreciándose como parte de este análisis, que dicho fotooxidante tiene un patrón temporal similar al ozono y que su concentración máxima es 8.5 veces menor al ozono, por lo cual se sugiere realizar un estudio más detallado sobre el PAN, ya que si bien su concentración es menor a la del O₃, este compuesto incrementa la presencia de fotooxidantes en la atmósfera de la ZMCM.

Acerca de las concentraciones de propano y butano en la atmósfera, cabe sugerir que deben implantarse medidas (sobre todo en el consumo doméstico) que progresivamente lleven a disminuir (en el corto y mediano plazo) las emisiones provenientes de gas LP. Con lo que, al disminuir estas emisiones, consecuentemente se esperaría un decremento de las concentraciones ambientales de propano y butano; lo cual de manera indirecta, debe reflejarse en una atenuación de las concentraciones ambientales de ozono en la ZMCM.

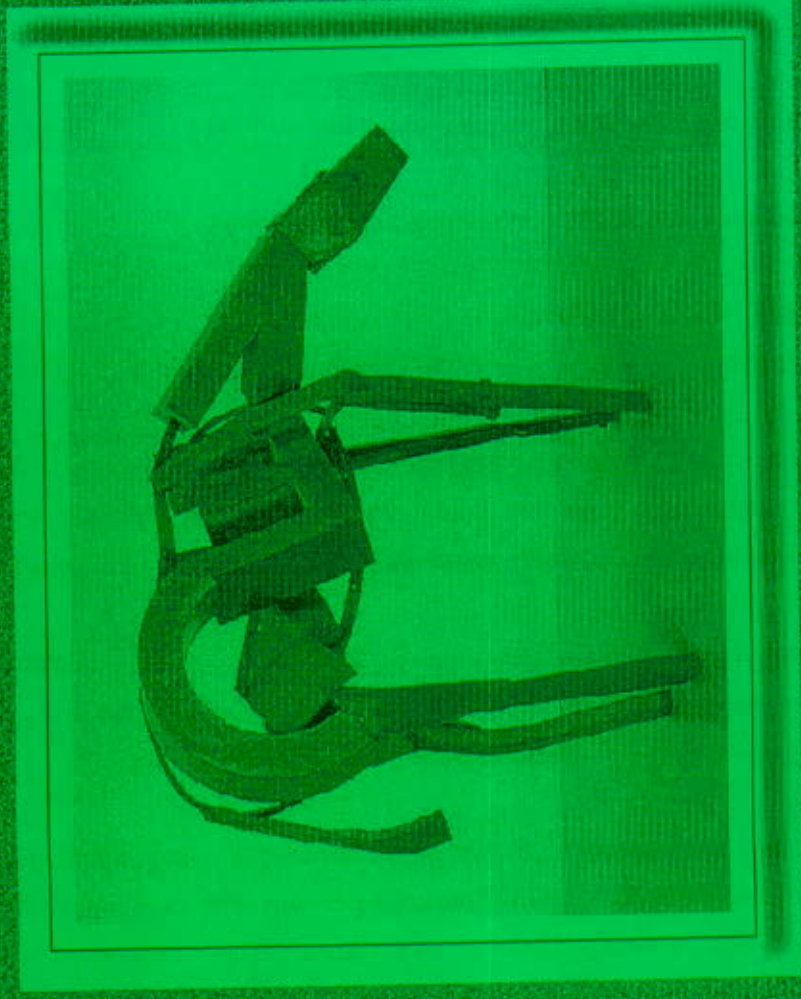
LITTERATURA CITADA

Ferdinand

Deborah Butterfield

Como nadie es capaz de saberlo todo, no hay mas remedio que elegir y aceptar con humildad lo mucho que ignoramos.

Fernando Savater
Ética para Amador



1. **ADF-SPA-IMP**. Estudios que realiza el IMP sobre reformulación de gasolinas. Presentación para la asamblea de representantes del Distrito Federal. Octubre 24 de 1996. <http://ixchel.imp.mx/frames/asamblea/diapos6.html>
2. **Área de modelos-IMP**. Comunicación personal, 1996.
3. **Área de modelos-IMP**. Comunicación personal, 1997.
4. **Arriaga C.J.L., Martínez V.G. y Escalona S.S.** Caracterización de especies atmosféricas e intermediarios fotoquímicos. Informe técnico, Instituto Mexicano del Petróleo, Pp 4-5 y 7-9, 1995.
5. **Arriaga C.J.L.** Medición de hidrocarburos en la atmósfera de la ZMCM. Campaña Marzo de 1996. Presentado como parte de los avances del "Proyecto de Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico" ante representantes de PEMEX el 10 de Diciembre de 1996 en el IMP.
6. **Arriaga J.L., Martínez G., Escalona S., Martínez H. y Seila R.** Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la ZMCM. En: Contaminación atmosférica, editado por García-Colín L. y Varela R. El Colegio Nacional. Pp 23-38, 1996-B.
7. **Arriaga J.L., Escalona S., Cervantes A., Ordúñez R. y López T.** Seguimiento de COV en aire urbano de la ZMCM 1992-1996. En: Contaminación Atmosférica, Volumen II, editado por García-Colín L. y Varela R. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. Pp 67-96, 1997.
8. **Atkinson R., Lloyd C.A. y Wings L.** An update chemical mechanism for hydrocarbons/NO_x/SO₂ photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. Atmospheric Environment Vol. 16 (6): 1341-1355, 1982.
9. **Atkinson R.** Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. Atmospheric Environmental Vol 24A (1): 1-41, 1990.
10. **Blake R.D. y Rowland F.S.** Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. Science Vol 269, p 953-956, 1995.
11. **Bowman F. y Seinfeld J.** Ozone productivity of atmospheric organics. Journal of Geophysical Research, Vol. 99 (D3): 5309-5324, 1994.

12. **Bowman F.**, Pilinis Ch. y Seinfeld J. Ozone and aerosol productivity of reactive organics. *Atmospheric Environmental*, Vol. 29 (5): 579-589, **1995**.
13. **Bravo H.** La contaminación del aire en México. Editorial Universo XXI. Pp 33-38, **1987**, México.
14. **Calvert J.**, Lazrus A., Kok G., Heikes B., Walega J., Lind J. y Cantrell Ch. Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. Reprint de *Nature* Vol. 317 (6032): 27-35, **1985**.
15. **Camacho E.C. y Estrada M.G.** Evaluación de estrategias de control de emisiones de óxido de nitrógeno en la Zona Metropolitana de la ciudad de México. Tesis de licenciatura, UAM-Azcapotzalco, **1998**.
16. **Carter W.P.L. y Atkinson R.** An experimental study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science Technology*, Vol 21 (7), pp 670-679, **1987**
17. **Carter W.P.L.** Development of ozone reactivity scales for volatile organic compound. USEPA, p 1-8, **1991**.
18. **Carter W.P.L. y Lurmann F.** Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. *Atmospheric Environment* Vol. 25 (12): 2771-2806, **1991-B**.
19. **Carter W.P.L.** Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air and Waste*, Vol 44 (July): 881-899, **1994**.
20. **Carter W. P. L.** Environmental chamber studies of atmospheric reactivities of volatile organic compounds. Effects of varying ROG surrogate and NO_x. CARB Contract A032-096. Pp 1-3, **1995**.
21. **Castro T.** Determinación experimental de la fotólisis del dióxido de nitrógeno a la altura de la ciudad de México y su relación con medidas de radiación ultra violeta en superficie. Tesis doctoral, Facultad de Química-U.N.A.M. Pp 8-14, **1995**.
22. **Chang T.Y. y Rudy S.Y.** Ozone forming potential of organic emissions from alternative fueled vehicles. *Atmospheric Environment* Vol. 24A (9): 2421-2430, **1990**.
23. **Denny L., Luxon L. y Hall B.** Handbook Butane-Propane gases. Chilton Company. Pp 13-20, 92-95, 162, 172 y 174, **1962**, Los Angeles, USA.

24. **DGPCC**: Dirección general de prevención y control de la contaminación. Inventario de emisiones de fuentes de área-precusores de ozono y monóxido de carbono para la zona metropolitana de la ciudad de México. Secretaría del Medio Ambiente. P 1, 1995.
25. **D.O.F.**:Diario Oficial de la Federación, 29 de enero de 1997. P 19-22. SEMARNAP. NOM-EM-118-ECOL-1997, México.
26. **EGCA**, Los Alamos National Laboratory e Instituto Mexicano del Petróleo. Mexico City Air Quality Research Initiative, Volumen 4, Characterization and Measurement. Editado por IMP y LANL. Pp. 67-75, 1994.
27. **Finlayson B.J.** y **Pitts J.N.** Atmospheric Chemistry. John Wiley. and Sons. Pp 26-27 y 610-621, 1986, U.S.A.
28. **Gaffney J.** Comunicación personal, 1997.
29. **Gasca J.**, **Ortiz E.**, **García I.**, **Vega E.**, **Castillo H.** y **Ápam D.** Efectos de los componentes del gas licuado en la acumulación de ozono en la atmósfera de la ZMCM, Tarea 6: Simulación de las condiciones. Proyecto EOD-7461, IMP. Pp 23-24, 1997.
30. **Gery M.**, **Whitten G.** y **Killus.** Development and testing of the CBM_IV for urban and regional modeling. USEPA, Research Triangle Park, N.C. 27711. Pp 1-10, 1988.
31. **Gery M.W.**, **Whitten G.Z.**, **Hogo H.**, **Killus J.P** y **Dodge M.** A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. Journal of Geophysical Research Vol. 94 (D10): 12925-12956, 1989.
32. **Haagen-Smit A.**, **Darley E.**, **Zaitlin M.**, **Hull H.** Y **Noble W.** Investigation on injury to plants from air pollution in the Los Angeles area. Plant Physiology, Vol. 27: 18-24, 1952.
33. **Instituto Mexicano del Petróleo y Los Alamos National Laboratory.** Mexico city air quality research initiative, Volume 2, Problem definition, background and summary of prior research. Pp 23, USA, 1994.
34. **Instituto Mexicano del Petróleo y Los Alamos National Laboratory.** Mexico City Air Quality Research Initiative, Volume 3, Modeling and Simulation. Pp 73-94, 1994.

-
35. **Jeffries H.** ENVR 133: Chemistry within the atmospheric compartment. http://airsite.unc.edu/atmchemunc/harveys_libs/presentations.html , 1995.
36. **Jeffries H.** Atmospheric Photochemistry: The formation of tropospheric ozone from VOC's and NOx. http://airsite.unc.edu/atchemunc/harvey_lib/presentations.html , 1996.
37. **Jin S. y Demerjian K.** A photochemical box model for urban air quality study. *Atmospheric Environmental*, Vol. 27B (4): 371-387, 1993.
38. **Kao L. M. y Seinfeld J.** On the validity of grid and trajectory models of urban air pollution. *Atmospheric Environment*, Vol. 9: 555-574, 1975.
39. **Laboratorio de Química atmosférica-IMP.** Comunicación personal, 1996.
40. **Laboratorio de Química atmosférica-IMP.** Comunicación personal, 1997.
41. **Leighton P.** Photochemistry of air pollution. Academic Press. Pp v y 42, 1961, New York, USA.
42. **Lurmann F.W., Carter W.P.L. y Coyner L.A.** A surrogate species chemical reaction mechanism for urban-scale air quality simulation models, Volume 1, Adaptation of mechanism. EPA, Research Triangle Park, N.C., Pp 2-2 a 2-42 y 3-14, 1987, U.S.A.
43. **Martínez H.** Implementación de un método para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera. Tesis de licenciatura, ESIQIE, IPN. Pp 16, 1996, México.
44. **McRae G.** Mathematical modeling of photochemical air pollution. Tesis doctoral, California Institute of Technology. Pp 9 , 303-314, 1981.
45. **Mc Rae G., Goodin W. y Seinfeld J.** Development of a second generation mathematical model for urban air pollution. 1 Model formulation. *Atmospheric Environment* Vol. 16(4):679-696, 1982.
46. **Middleton P., Stockwell W.R. y Carter W.P.L.** Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment* Vol. 24A(5): 1107-1133, 1990.

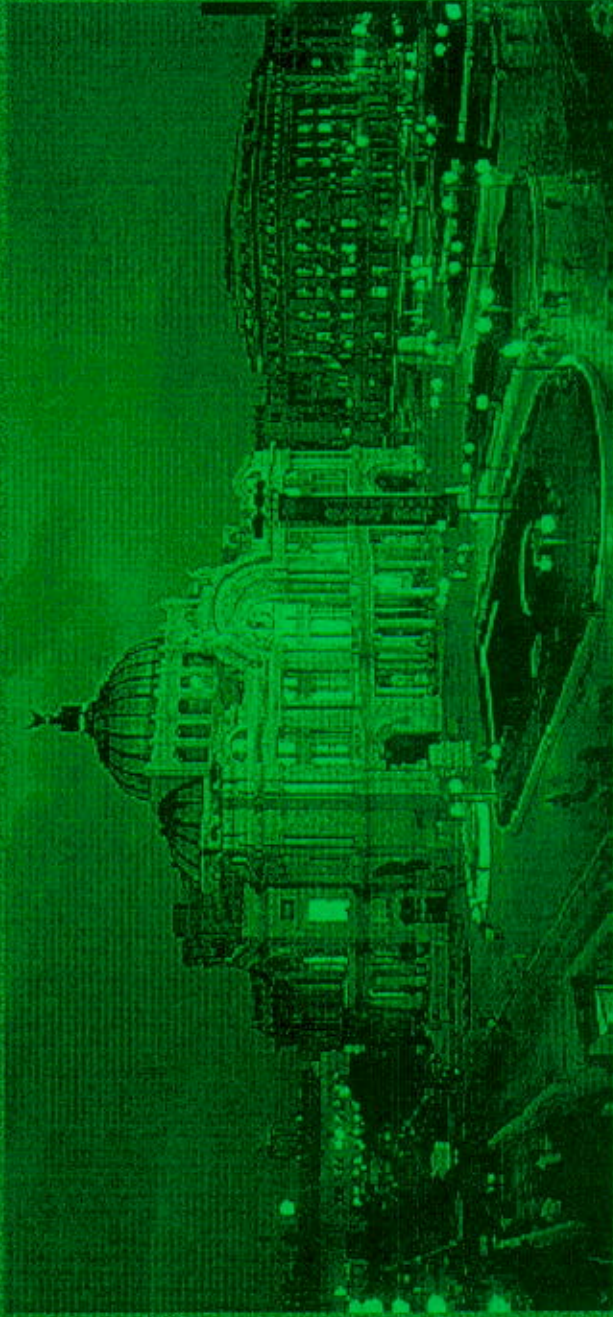
47. **Nava M.**, Reyes E., Sánchez G. y Hernández A. Seguimiento y retrospectivas del ozono en la atmósfera de la ZMCM. Proyecto EOD 7461, Informe final de la primera fase experimental. GCA-96028, IMP, 1996.
48. **Ortiz E.**, Ramírez J., Rodríguez A., Padilla A., Hernández S., Hernández F., Osnaya P., Soto E., Ferrer M. y López C. Inventario de emisiones con fines de modelación. GCA 96030, IMP. Pp. 11-22, 1996, México.
49. **Ortiz E.**, Rodríguez A., Avila C., Camacho C. y Estrada G. Control cartográfico de fuentes de emisión de contaminantes en la atmósfera de la ZMCM para el inventario de emisiones del proyecto IMADA. Proyecto EOD 7238, GCA 097086, IMP. 1997.
50. **Osnaya R. P.** Emisiones de partículas por fuentes fijas en la ZMCM. Tesis de licenciatura, FES Cuautitlán-UNAM. 1996, México.
51. **Páramo V.H.** Inventario de emisiones. Memorias del "Primer coloquio binacional México-Japón sobre gestión ambiental: contaminación atmosférica", 25-26 de Enero. Editado por la SEMARNAP. P 46-56, México 1996.
52. **PGPB:** Pemex Gas y Petroquímica Básica. Contribución del gas licuado de petróleo a la contaminación ambiental de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Presentación dirigida a la Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México, Septiembre de 1996.
53. **PEMEX:** Pemex Gas y Petroquímica Básica. Efecto de los componentes del gas licuado de petróleo en la acumulación de ozono en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Pp 1-6, 14-17, 1997.
54. **PEMEX REFINACIÓN-IMP.** Seminario: La calidad de los combustibles que se usan en la Zona Metropolitana del Valle de México. IMP, 1993, Ciudad de México.
55. **Pérez V. H.** Evaluación de datos meteorológicos y de calidad del aire obtenidos con un avión instrumentado, en la zona metropolitana del valle de México. Tesis de maestría con especialidad en Ingeniería Ambiental, ESIA-IPN. Pp. 5-18, 1997.
56. **PICCA,** Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecología. Programa integral Contra la Contaminación Atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Pp. 22-29 y 31-33, 1990.

57. **Pratt, G. L.**, *Gas Kinetics*, John Wiley and Sons, **1969**.
58. **PROAIRE**: Departamento del Distrito Federal, Gobierno del Edo. de México, SEMARNAP y Secretaría de Salud. Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México, 1995-2000. Pp 46-51 y 71-106, **1996**.
59. **Roberts P.**, McDonald C., Main H., Dye T., Coe D. y Haste T. Analysis of meteorological and air quality data for the 1996 Paso del Norte ozono study. EPA Contract No 68-De-0030, USEPA Region 6, Dallas. Pp 6-10 a 6-9, **1997**, USA.
60. **Rodríguez A.**, Soto E., Ortiz E., y González J. Sistemas de información geográfica aplicados a la información cartográfica del proyecto IMADA. GCA-097085, IMP, **1997**.
61. **Ruiz S.M.E.**, Gerner K., Seila R. y Barbiaux S.M.Y. HC-Speciation in Mexico City initial results. 86th Air and Waste Management Association , Annual Meeting and Exhibition. Denver, **1993**, Colorado.
62. **Ruiz S. E.**, Ortiz R.E. y Hernández O.F. Atmospheric Chemistry and the GLP components. Conferencia presentada en el "Quinto congreso de química de América del Norte" del 11 al 15 de Noviembre de **1997** en Cancún, México.
63. **Ruiz S. E.** Comunicación personal, **1998**.
64. **Schifter I.**, Molina M., Martínez A., Álvarez G., Ontiveros L. y Rebolledo B. Estimación de emisiones de gas licuado de petróleo a la atmósfera de la ciudad de México. En: Contaminación atmosférica, Volumen II. Editado por García-Colín L. y Varela R. UAM-Iztapalapa. Pp 133-146, **1996**.
65. **Seinfeld J.** Contaminación atmosférica. Fundamentos físicos y químicos. Instituto de administración local. Pp 35-41, **1978**, Madrid.
66. **Seinfeld J. H.** Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley & Sons. Pp 40, 128-154 y 521-560, **1986**, U.S.A.
67. **Seinfeld J.** Ozone air quality models. A critical review. JAPCA, Vol 38 (5): 616-645, **1988**.
68. **Seinfeld J.** Urban air pollution: State of the science. Science Vol 243 (4892): 745-752, **1989**.

69. **Stockwell W.** A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmospheric Environment* Vol. 20 (8): 1615-1632, **1986**.
70. **Stockwell W.**, Middleton P. y Chang J.S. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research* Vol. 95 (D10): 16343-16367, **1990**.
71. **Stull R.** Mean boundary layer characteristics. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers. Pp 1-16, **1988**, USA.
72. **Tonnesen S. y Jeffries H.** Analysis of uncertainty in the use of incremental reactivity for hydrocarbon reactivity, adjustment factors. Department of Environmental Sciences and Engineering, University of North Carolina. Pp 1-10, **1995**.
73. **USEPA.** Processes: How is the state created, sustained and maintained?. En: Conceptual model for ozone, particulate matter an regional haze, chapter 3. Pp 3-19 a 3-20, USA, **1997**.
74. **Wark K. y Warner C.** Contaminación del aire, origen y control. Editorial LIMUSA. Pp 109-126. **1988**.
75. **Whitten G.Z.**, Hogo H. y Killus J.P. The Carbon Bond Mechanism: A condensed kinetics mechanism for photochemical smog. *Environmental Science Technology* Vol. 14 (6): 690-700, **1980**.
76. **WRI-ITAM-SEMARNAP.** Economical instruments for environmental management in Mexico: The cases of an environmental taxes on gasolines. Pp 1-7, **1996**.
77. **Zannetti P.** Air pollution modeling. Theories, computational methods and available software. Editado por Van Nostrand Reinhold. Pp 27-32, 107-134 y 185-190, **1990**, U. S. A.

APÉNDICE

PALACIO DE BELLAS ARTES



Sin especulación no hay una buena observación original.

Charles Darwin



Versión detallada del mecanismo de Lurman-Carter-Coyner

Reacción		K a 298°K		Expresión de Arrhenius	
				(ppm·1·min ⁻¹)(molécula·cc·seg)	
1. NO2	HV	NO	O	DEPENDIENTE DE RADIACION	
2. O	O2	O3	M	2.23E-05	3.00E-28/(T**2.3)
3. O	NO2	NO	O2	1.37E+04	
4. O	NO2	NO3	M	3.32E-03	8.10E-27/(T**2.0)
5. NO	O3	NO2	O2	2.68E+01	1.80E-12*EXP(-1370/T)
6. NO2	O3	NO3	O2	4.77E-02	1.20E-13*EXP(-2450/T)
7. NO	NO3	2NO2	O2	2.75E+04	8.00E-12*EXP(252/T)
8. NO	NO	2NO2		7.09E-10	3.30E-39*EXP(529/T)
9. NO2	NO3	N2O5	O2	1.73E+03	
10. N2O5	NO3	NO2	NO3	2.08E+00	1.06E+27*EXP(-11354/T)*(300/T)*R9
11. N2O5	H2O	2HNO3		1.48E-06	
12. NO2	NO3	NO	O2	5.98E-01	2.60E-14*EXP(-1229/T)
13. NO3	HV	NO	O2	DEPENDIENTE DE RADIACION	
14. NO3	HV	NO2	O	DEPENDIENTE DE RADIACION	
15. O3	HV	O	O2	DEPENDIENTE DE RADIACION	
16. O3	HV	O*SD	O2	DEPENDIENTE DE RADIACION	
17. O*SD	H2O	2OH		3.25E+05	
18. O*SD	M	O	M	4.29E+04	
19. NO	OH	HONO		9.94E+03	
20. HONO	HV	NO	OH	DEPENDIENTE DE RADIACION	
21. NO2	H2O	HONO	-NO2	5.91E-09	
22. NO2	OH	HNO3		1.71E+04	
23. HNO3	OH	NO3		1.89E+02	9.40E-15*EXP(778/T)
24. CO	OH	HO2		3.22E+02	
25. O3	OH	HO2	O2	1.00E+02	1.60E-12*EXP(-942/T)
26. NO	HO2	NO2	OH	1.22E+04	3.70E-12*EXP(240/T)
27. NO2	HO2	HNO4		2.05E+03	
28. HNO4	OH	NO2	HO2	5.05E+00	4.29E+26*EXP(-10876/T)*R27
29. HNO4	OH	NO2	H2O	5.91E+03	
30. O3	HO2	OH	2O2	2.96E+00	1.40E-14*EXP(-579/T)
31. HO2	HO2	H2O2	O2	2.59E+03	2.20E-13*EXP(619/T)
32. HO2	HO2	H2O2	O2	1.87E-03	1.90E-33*EXP(982/T)
33. HO2	HO2	H2O2	O2	1.44E-01	3.10E-34*EXP(2818/T)
34. HO2	HO2	H2O2	O2	1.04E-01	6.60E-35*EXP(3180/T)
35. NO3	HO2	HNO3	O2	2.59E+03	2.20E-13*EXP(619/T)

Version detallada del mecanismo de Lurman-Carter-Coyner

		K a 298°K		Expresión de Arrhenius	
		Reacción		(ppm-1·min-1)(molécula-cc·seg)	
36. NO3	HO2	↑	HNO3	O2	1.87E-03 1.90E-33*EXP(982/T)
37. NO3	HO2	↑	HNO3	O2	1.44E-01 3.10E-34*EXP(2818/T)
38. NO3	HO2	↑	HNO3	O2	1.04E-01 6.60E-35*EXP(3180/T)
39. H2O2	HV	↑	2 OH		DEPENDIENTE DE RADIACION
40. H2O2	OH	↑	HO2	H2O	2.45E+03 3.10E-12*EXP(-187/T)
41. RO2	NO	↑	NO		1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
42. RCO3	NO	↑	NO		1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
43. RCO3	NO2	↑	NO2		7.57E+03 2.80E-12*EXP(180/T)
44. RO2	HO2	↑	HO2		4.43E+03
45. RCO3	HO2	↑	HO2		4.43E+03
46. ROOH	HV	↑	HO2		DEPENDIENTE DE RADIACION
47. RO2	RO2	↑	OH		1.48E+00
48. RO2	RCO3	↑			4.43E+03
49. RCO3	RCO3	↑			3.69E+03
50. HCHO	HV	↑	2 HO2		DEPENDIENTE DE RADIACION
51. HCHO	HV	↑	CO		DEPENDIENTE DE RADIACION
52. HCHO	OH	↑	HO2		DEPENDIENTE DE RADIACION
53. HCHO	HO2	↑	RO2R		1.33E+04
54. HCHO	NO3	↑	HNO3	H2O	1.48E+01
55. ALD2	OH	↑	MCO3		8.82E-01 6.00E-13*EXP(-2060/T)
56. ALD2	HV	↑	CO		2.36E+04 6.90E-12*EXP(250/T)
57. ALD2	NO3	↑	CO		DEPENDIENTE DE RADIACION
58. MCO3	NO	↑	HO2		3.69E+00 3.00E-13*EXP(-1427/T)
59. MCO3	NO2	↑	NO2	RO2	1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
60. MCO3	HO2	↑	PAN	HCHO	7.57E+03 2.80E-12*EXP(180/T)
61. MCO3	RO2	↑	ROOH		4.43E+03
62. MCO3	RCO3	↑	0.5 HO2		4.43E+03
63. PAN		↑	HO2		3.69E+03
64. RCHO	OH	↑	MCO3	RO2	2.21E-02 2.00E+16*EXP(-13542/T)
65. RCHO	HV	↑	RCO3		2.93E+04 8.50E-12*EXP(252/T)
66. RCHO	NO3	↑	RO2R		DEPENDIENTE DE RADIACION
67. PCO3	NO	↑	HNO3	CO	3.63E+00 3.00E-13*EXP(-1432/T)
68. PCO3	NO2	↑	RO2R	RO2	1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
69. PCO3	HO2	↑	PPN	ALD2	7.57E+03 2.80E-12*EXP(180/T)
70. PCO3	RO2	↑	ROOH		4.43E+03
71. PCO3	RCO3	↑	0.5 HO2		4.43E+03
		↑	HO2		3.69E+03

Versión detallada del mecanismo de Lurman-Carter-Coyner

		Reacción		K a 298°K		Expresión de Arrhenius (ppm-1-min-1)(molécula-cc-seg)	
72.	PPN	→	PCO3	NO2	RCO3	0.5 HCHO	2.21E-02 2.00E+16*EXP(-13542/T)
73.	ACET HV	→	MCO3	RO2R	RCO3	ALD2	DEPENDIENTE DE RADIACION
74.	ACET OH	→	RO2R	RO2	MGLY	0.5 ALD2	3.39E+02 1.00E-11*EXP(-1125/T)
75.	MEK HV	→	MCO3	RO2R	RCO3		DEPENDIENTE DE RADIACION
76.	MEK OH	→	MKO2	0.5 R2O2	1.5 RO2		1.46E+03 1.20E-11*EXP(-745/T)
77.	MKO2 NO	→	NO2	0.5 MCO3	0.5 PCO3		1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
78.	MKO2 NO2	→	ROOH	0.5 HCHO	0.5 ALD2		4.43E+03
79.	MKO2 RO2	→	0.5 HO2	0.5 HCHO	0.5 ALD2		1.48E+00
80.	MKO2 RCO3	→	0.5 HO2	0.5 HCHO	0.5 ALD2		4.43E+03
81.	GLYX HV	→	0.13 HCHO	1.87 CO	0.37 GCO3		DEPENDIENTE DE RADIACION
82.	GLYX OH	→	0.63 HO2	1.26 CO	1.26 CO		1.70E+04
83.	GLYX NO3	→	HNO3	0.63 HO2	0.37 RCO3		8.88E-01 6.00E-13*EXP(-2058/T)
84.	GCO3 NO2	→	GPN	NO2	0.37 GCO3		7.57E+03 2.80E-12*EXP(180/T)
85.	GCO3 NO	→	NO2	HO2	1.26 CO		1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
86.	GPN	→	GCO3	NO2	CO		2.21E-02 2.00E+16*EXP(-13542/T)
87.	GCO3 HO2	→	ROOH	CO	RCO3		4.43E+03
88.	GCO3 RO2	→	0.5 HO2	CO	RO2		4.43E+03
89.	GCO3 RCO3	→	HO2	CO	RCO3		3.69E+03
90.	MLYX HV	→	MCO3	HO2	CO		DEPENDIENTE DE RADIACION
91.	MLYX OH	→	MCO3	CO	RCO3		2.51E+04
92.	MLYX NO3	→	HNO3	MCO3	RCO3		3.69E+00 3.00E-13*EXP(-1427/T)
93.	GCHO HV	→	HCHO	2 HO2	CO		DEPENDIENTE DE RADIACION
94.	GCHO OH	→	GAO3	RCO3	CO		3.40E+04
95.	GCHO NO3	→	HNO3	GAO3	RCO3		3.69E+00 3.00E-13*EXP(-1427/T)
96.	GAO3 NO2	→	PANG	NO2	HCHO		7.57E+03 2.80E-12*EXP(180/T)
97.	GAO3 NO	→	NO2	NO2	RCO3		1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
98.	PANG	→	GAO3	HCHO	RO2		2.21E-02 2.00E+16*EXP(-13542/T)
99.	GAO3 HO2	→	ROOH	HCHO	RO2		4.43E+03
100.	GAO3 RO2	→	0.5 HO2	HCHO	RCO3		4.43E+03
101.	GAO3 RCO3	→	HO2	HCHO	RCO3		3.69E+03
102.	ALK3 OH	→	RO2R	RO2	0.31 RCHO		1.75E+03 1.27E-17*EXP(14/T)**2
103.	ALK4 OH	→	B01*HCHO	B02*ALD2	B03*RCHO		4.76E+03 1.05E-11*EXP(-353/T)
		→	B06*RO2N	B07*RO2R	B08*R2O2		
		→	B10*HCHO	B11*ALD2	B12*RCHO		
		→	B15*RO2N	B16*RO2R	B17*R2O2		
104.	ALK7 OH	→					9.11E+03 1.62E-11*EXP(-288/T)

Versión detallada del mecanismo de Lurman-Carter-Coyner

		Reacción		K a 298°K		Expresión de Arrhenius	
				(ppm-1 min-1) (molécula-cc-seg)			
105. ALKN OH	→	NO2	1.05 RCHO	0.48 ALD2	0.16 HCHO	3.00E+03	2.19E-11*EXP(-709/T)
	→	1.39 R2O2					
106. RO2N NO	→	ALKN				1.14E+04	4.20E-12*EXP(180/T)
107. RO2N HO2	→	ROOH				4.43E+03	
108. RO2N RO2	→	RO2	MEK			1.48E+00	
109. RO2N RCO3	→	RCO3	MEK			4.43E+03	
110. R2O2 NO	→	NO2				1.14E+04	4.20E-12*EXP(180/T)
111. R2O2 HO2	→	ROOH				4.43E+03	
112. R2O2 RO2	→	RO2				1.43E+00	
113. R2O2 RCO3	→	RCO3				4.43E+03	
114. R2O2 NO	→	NO2				1.14E+04	4.20E-12*EXP(180/T)
115. R2O2 HO2	→	ROOH				4.43E+03	
116. R2O2 RO2	→	RO2				1.48E+00	
117. R2O2 RCO3	→	RCO3				4.43E+03	
118. ETHE OH	→	RO2R				1.26E+04	2.15E-12*EXP(411/T)
119. ETHE O3	→	RCHO	1.56 HCHO	0.22 GCHO		2.57E+03	1.20E-14*EXP(-2634/T)
120. ETHE O	→	RO2R	0.42 CO			1.08E+03	1.04E-11*EXP(-792/T)
121. ETHE NO3	→	R2O2	CO	RO2	HCHO	1.62E-01	2.00E-12*EXP(-2923/T)
122. PRPE OH	→	HCHO	NO2	2 HCHO		3.89E+04	4.85E-12*EXP(604/T)
123. PRPE O3	→	0.65 HCHO	RO2R	ALD2		1.67E-02	1.32E-14*EXP(-2105/T)
	→	0.135 RO2R	0.165 HO2	0.285 CO	0.06 OH		
124. PRPE O	→	0.6 ACET				5.88E+03	1.18E-11*EXP(-324/T)
	→	0.4 CO	0.2 ALD2	0.2 HO2	0.6 RO2		
125. PRPE NO3	→	R2O2	HCHO	ALD2	NO2	1.12E+01	5.00E-12*EXP(-1835/T)
126. OBUT OH	→	RO2R	HCHO	RCHO		4.64E+04	6.53E-12*EXP(463/T)
127. OBUT O3	→	0.5 HCHO	0.165 HO2	0.15 ALD2	0.6 OH	1.63E-02	3.46E-15*EXP(-1713/T)
	→	0.135 RO2R					
128. OBUT O	→	0.44 MEK	0.34 HO2	0.17 HCHO	0.17 CO	6.19E+03	1.25E-11*EXP(-326/T)
	→	0.17 ALD2					
129. OBUT NO3	→	RO2R	HCHO	RCHO	NO2	1.43E+01	5.00E-12*EXP(-1862/T)
130. TBUT OH	→	RO2R	2 ALD2			9.42E+04	1.01E-11*EXP(549/T)
131. TBUT O3	→	ALD2	0.12 OH	0.21 HO2	0.3 HCHO	2.56E-01	9.08E-15*EXP(-1137/T)
	→	0.15 CO					
132. TBUT O	→	MEK				3.45E+04	2.26E-11*EXP(10/T)
133. TBUT NO3	→	R2O2	NO2	2 ALD2		5.61E+02	1.00E-11*EXP(-975/T)
134. TBUT OH	→	RO2R	HCHO	ACET		7.60E+04	9.51E-12*EXP(503/T)

Versión detallada del mecanismo de Lurman-Carter-Coyner

	Reacción	K a 298°K (ppm·1·min·1) (molécula·cc·seg)	Expresión de Arrhenius (molécula·cc·seg)
135. TBUT O3	→ 0.5 ACET → 0.10 RO2R	0.4 MEK 0.10 MGLY	1.78E-02 3.55E-15*EXP(-1694/T)
136. TBUT O	→ 0.5 MEK	0.4 HO2	2.25E+04 1.76E-11*EXP(-43/T)
137. TBUT NO3	→ R2O2	ACET	3.98E+02 1.00E-11*EXP(-1077/T)
138. BENZ OH	→ 0.27 PHEN → 0.65 BGLY	0.73 RO2R	1.90E+03 7.57E-12*EXP(-529/T)
139. BGLY OH	→ GCO3	RCO3	4.43E+04
140. BGLY HV	→ GCO3	HO2	DEPENDIENTE DE RADIACION
141. TOLU OH	→ 0.16 CRES → 0.4 DIAL	0.08 BCHO 0.84 RO2R	9.14E+03 2.10E-12*EXP(322/T)
142. DIAL OH	→ PCO3	RCO3	4.43E+04
143. DIAL HV	→ HO2	CO	DEPENDIENTE DE RADIACION
144. XYLE OH	→ 0.17 CRES → 0.83 RO2R	0.04 BCHO 0.65 DIAL	3.62E+04 1.66E-11*EXP(116/T)
145. TMBZ OH	→ 0.17 CRES → 0.83 RO2R	0.02 BCHO	9.16E+04
146. CRES OH	→ 0.2 MGLY	0.85 RO2R	5.91E+04
147. CRES NO3	→ HNO3	BZO	3.25E+04
148. RO2P NO	→ NPHE		1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
149. RO2P HO2	→ ROOH		4.43E+03
150. RO2P RO2	→ RO2		1.48E+00
151. RO2P RCO3	→ RCO3		4.43E+03
152. PHEN OH	→ 0.2 GLYX	0.85 RO2R	4.14E+04
153. PHEN NO3	→ HNO3		5.62E+03
154. BZO NO2	→ NPHEN		2.22E+04
155. BZO HO2	→ PHEN		4.43E+03
156. BZO	→ PHEN		6.00E-02
157. NPHE NO3	→ HNO3	BZN2	5.62E+03
158. BZN2 NO2	→ DNPH		2.22E+04
159. BZN2 HO2	→ NPHE		4.43E+03
160. BZN2	→ NPHE		6.00E-02
161. BCHO OH	→ BA03		1.77E+04
162. BCHO HV	→		DEPENDIENTE DE RADIACION
163. BCHO NO3	→ BAO3	RCO3	2.89E+00 3.00E-13*EXP(-1500/T)
164. BAO3 NO	→ BZO	RO2R	1.14E+04 4.20E-12*EXP(180/T)
165. BAO3 NO2	→ PBZN	NO2	7.57E+03 2.80E-12*EXP(180/T)

Tabla 20. Versión detallada del mecanismo de Lurman-Carter-Coyner

Reacción		K a 298°K	Expresión de Arrhenius (ppm ⁻¹ ·min ⁻¹)(molécula·cc·seg)
166. PBZN	→ BAO3		9.74E-03
167. BAO3 HO2	→ ROOH		4.43E+03
168. BAO3 RO2	→ 0.5 HO2		4.43E+03
169. BAO3 RCO3	→ HO2		3.69E+03
		NO2	1.60E+15*EXP(-13033/T)
		PHEN	
		PHEN	
		PHEN	
		RCO3	
		RO2	
		RCO3	

Fuente: Lurmann et al., 1987

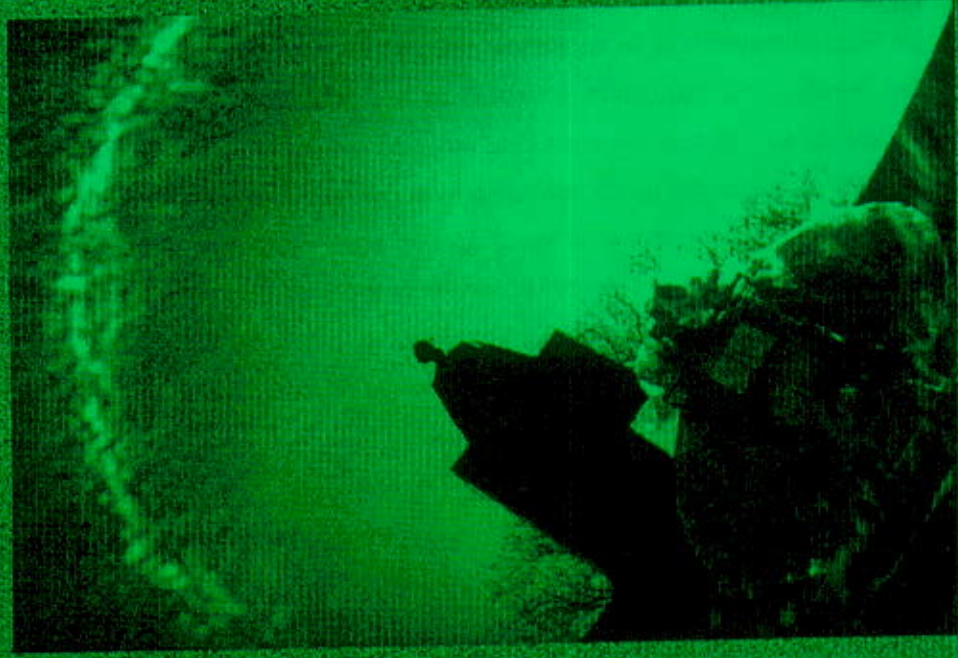
ANEXO UNO

PHOTOGRAPH

Charles Wilson

La peligrosidad es cosa del futuro; los mas notables avances de la civilización son procesos que casi aniquilan a las sociedades, en cuyo seno se producen.

*Alfred North Whitehead
Adventures in Ideas*



MODELOS PARA DIFUSIÓN TURBULENTA

Es común que a la descripción del comportamiento que presentan los gases y partículas en un flujo turbulento se le denomine **difusión turbulenta** o bien difusión atmosférica, aunque bien podría ser denominada dispersión atmosférica. Las dos aproximaciones básicas que describen la difusión turbulenta son: la aproximación Euleriana, en la cual el comportamiento de las especies es descrito en relación a un sistema de coordenadas fijas; por ejemplo, esta aproximación es utilizada en la descripción de transferencia de calor y de masa. La otra aproximación es la Lagrangiana, en la cual, los cambios en las concentraciones son descritos con respecto a un fluido, cada una de éstas aproximaciones es una descripción válida de la difusión turbulenta y, la aplicación de cada una de éstas, depende de las características de la situación a la cual deba ser aplicada (Seinfeld, 1978).

A 1.1 Aproximación de Euler

Si se consideran N especies en un fluido, la concentración de cada una debe, en cada instante, satisfacer un balance de material en un volumen elemental. Por lo tanto, para conocer la cantidad de material en un periodo dado, es necesario realizar un balance del material que se agrega por convección, por difusión molecular, material que se produce por reacción química a partir de precursores, y de las emisiones del mismo material que son incorporadas en el volumen elemental.

Expresado matemáticamente, la concentración de cada especie, c_i , debe satisfacer la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\partial/\partial x_j)u_j c_i = D_i(\partial^2 c_i/\partial x_j \partial x_j) + R_i(c_1, \dots, c_N, T) + S_i(x, t) \quad i=1, 2, \dots, N \quad (A 1.1)$$

donde u_j es la j -ésima componente de la velocidad del fluido, D_i es la difusividad molecular de la especie i en el fluido, R_i es la velocidad con la que se produce la especie i por reacción química y S_i es la velocidad con la que es incorporada (se emite) la especie i en el punto $x = (x_1, x_2, x_3)$ en el instante t .

Además de ser necesario que c_i satisfaga la ecuación A 1.1, las velocidades del fluido u_j y la temperatura T deben a su vez satisfacer la ecuación de Navier-Stokes y la ecuación de energía $(\partial u_i/\partial t + u_j(\partial u_i/\partial x_j)) = - (1/\rho_o)(\partial p/\partial x_i) + (\mu/\rho_o)(\partial^2 u_i/\partial x_j \partial x_j) + (gT/T_o)\delta_{i3} + \rho_o C_p((\partial T/\partial t) + u_j(\partial T/\partial x_j)) = k(\partial^2 T/\partial x_j \partial x_j) + Q$, respectivamente; acopladas entre sí a través de las variables u_j , c_i y T con la ecuación de continuidad y la ley de los gases ideales. En general, hace falta resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones acopladas de masa, momentum y de conservación de energía, para explicar los cambios en u_j , T y c_i , y

los efectos que tienen los cambios de cada uno sobre las otras variables. Sin embargo, dado que las especies contaminantes tienen concentraciones del orden de partes por millón, puede suponerse que la presencia de éstos no afecta la meteorología de manera apreciable; por lo tanto, la ecuación de continuidad puede resolverse independientemente de las ecuaciones de cantidad de momentum y de energía. Como consecuencia de esto, las velocidades del fluido u_j y la temperatura T pueden considerarse como independientes de c_i (Seinfeld, 1986).

Debido a que las corrientes de interés son turbulentas, las velocidades del fluido u_j son funciones aleatorias dependientes del tiempo y del espacio. Cabe agregar aquí, que las velocidades del viento u_j se representan como la suma de los componentes determinístico y estocástico, $\bar{u}_j + u'_j$. A fin de ilustrar la importancia que tiene la definición de las componentes determinística y estocástica, puede suponerse una ráfaga (puff) de contaminante cuya distribución de la concentración $c(x, t_0)$ en el instante t_0 es conocida. Suponiendo que no hay reacción química ni otras fuentes de contaminantes, y que la difusión molecular es despreciable, la distribución de la concentración en un instante posterior a t_0 es descrita por la ecuación de advección: $\partial c / \partial t + \partial / \partial x_j (u_j c) = 0$. Resolviendo esta última ecuación con $u_j = \bar{u}_j$ y comparando su solución con datos observados, se puede ver que el material en realidad se dispersa más de lo previsto; de hecho, esta dispersión se denomina difusión turbulenta y se genera a partir de la influencia de la componente aleatoria u'_j (Seinfeld, 1978).

Por otro lado, si al resolver esta ecuación se utiliza el campo de velocidades de viento u_j (y despreciando la difusión molecular), idealmente se debe observar que la solución coincide con las observaciones. Es decir, que esta difusión es un artificio que suple en parte la falta de información sobre el verdadero campo de velocidades; como consecuencia, una de las más importantes tareas de la teoría de difusión turbulenta es definir las componentes determinística y estocástica del campo de velocidades.

Substituyendo u_j por $\bar{u}_j + u'_j$ en la ecuación de continuidad, se obtiene,

$$\partial c_i / \partial t + \partial / \partial x_j [(\bar{u}_j + u'_j) c_i] = D_i (\partial^2 c_i / \partial x_j \partial x_j) + R_i(c_1, \dots, c_N) + S_i(x, t) \quad (\text{A } 1.2)$$

Dado que u'_j son variables aleatorias, las c_i resultantes de la solución de la ecuación A 1.2 también son variables aleatorias; esto significa que debido a que las velocidades del viento son funciones aleatorias en el espacio y en el tiempo, las concentraciones de los contaminantes atmosféricos transportados, también serán variables aleatorias en el mismo dominio. Por ello la determinación de c_i (puesto que es función del espacio y el tiempo) no es posible. Como alternativa se puede obtener la probabilidad de que, en algún punto y tiempo, la concentración de una especie i se encuentre entre dos

valores. No obstante, la especificación de la función densidad de probabilidad para un proceso como la difusión atmosférica no es posible. En lugar de ello, se puede adoptar una aproximación más factible, como lo es la concentración media $\langle c \rangle$. Complementariamente, es conveniente expresar c_i como $\langle c_i \rangle + c'_i$, donde por definición $\langle c'_i \rangle = 0$.

Promediando la ecuación A 1.2 para un grupo infinito de condiciones del campo turbulento, la ecuación que gobierna $\langle c_i \rangle$ es,

$$\partial \langle c_i \rangle / \partial t + (\partial / \partial x_j) (\bar{u}_j \langle c_i \rangle) + \partial / \partial x_j \langle u'_j c'_i \rangle = D_i (\partial^2 \langle c_i \rangle / \partial x_j \partial x_j) + \langle R_i \langle c_i \rangle + c'_{N_1}, \dots, c'_{N_N} \rangle + S_i(x, t) \quad (A 1.3)$$

considerando el caso de una especie inerte con $R=0$, se puede observar que la ecuación A 1.3 tiene las variables dependientes $\langle c \rangle$ y $\langle u'_j c'_i \rangle$, $j=1, 2, 3$ con lo cual se tienen más variables dependientes que ecuaciones, presentándose el problema de determinación o cierre, característico de la turbulencia. Por otra parte, si se obtiene una ecuación para $\langle u'_j c'_i \rangle$ por substracción de la ecuación A 1.3 a partir de la ecuación A 1.2, multiplicando la ecuación resultante por u'_j y promediando, se obtiene:

$$(\partial / \partial t) \langle u'_j c'_i \rangle + \partial / \partial x_k (\bar{u}_k \langle u'_j c'_i \rangle) + \langle u'_j u'_k \rangle (\partial \langle c \rangle / \partial x_k) = \partial / \partial x_k (D (\partial / \partial x_k) \langle u'_j c'_i \rangle - \langle u'_j u'_k c'_i \rangle) \quad (A 1.4)$$

$j=1, 2, 3$

No obstante haber obtenido las ecuaciones, al realizar esto también se generan nuevas variables dependientes $\langle u'_j u'_k c'_i \rangle$, con $j, k=1, 2, 3$; y si se continua generando ecuaciones para estas variables, también se producen más variables dependientes. Este problema de determinación o cierre se complica si se presenta una reacción química no lineal; si la concentración de una especie varía según el comportamiento de una reacción de segundo orden, el término $\langle R \rangle$ en la ecuación A 1.3 pasa a ser $-k(\langle c \rangle^2 + \langle c'^2 \rangle)$, donde $\langle c'^2 \rangle$ es una nueva variable dependiente. Y otra vez, si se deriva una ecuación para $\langle c'^2 \rangle$ se encontrarían las variables dependientes nuevas $\langle u'_j c'^2 \rangle$, $\langle c'^3 \rangle$, y $\langle \partial c' / \partial x_j \partial c' / \partial x_j \rangle$. Este problema de cierre es la razón fundamental de que el estudio de la difusión turbulenta por el método de Euler, no permita encontrar una solución exacta aún para la concentración promedio $\langle c_i \rangle$.

La forma más común para relacionar el flujo turbulento $\langle u'_j c'_i \rangle$ con $\langle c_i \rangle$ se basa en el modelo de longitud de mezcla; en particular esto requiere establecer lo siguiente,

$$\langle u'_j c'_i \rangle = -K_{jk} (\partial \langle c_i \rangle / \partial x_k) \quad (A 1.5)$$

$j=1, 2, 3$

donde K_{jk} es la difusividad turbulenta; esta ecuación también es denominada teoría K (o bien teoría de longitud de mezcla) y es esencial en la definición de K_{jk} , parámetros que a su vez son función de la

localización y el tiempo. Ahora bien, la importancia de estos parámetros es que, por medio de la ecuación A 1.5, pueden substituirse los términos desconocidos $\langle u'_j c'_i \rangle$, $j = 1, 2, 3$ con los seis términos K_{jk} , $j, k = 1, 2, 3$ ($K_{jk} = K_{kj}$). Si los ejes coordinados coinciden con los ejes principales del tensor de difusividad turbulenta $\{K_{jk}\}$, entonces sólo los tres elementos K_{11} , K_{22} , y K_{33} diagonales son igual a cero y la ecuación A 1.5 se convierte a,

$$\langle u'_j c'_i \rangle = -K_{ij} (\partial \langle c_i \rangle / \partial x_j) \quad (\text{A 1.6})$$

En el caso de utilizar la ecuación A 1.3 deben tenerse en cuenta dos suposiciones mas:

1. La difusión molecular comparada con la difusión turbulenta, es despreciable.

$$D_i (\partial^2 \langle c_i \rangle / \partial x_j \partial x_j) \ll \langle \partial \langle c_i \rangle / \partial x_j \rangle \langle u'_j c'_i \rangle$$

2. La atmósfera es incompresible

$$(\partial \bar{u} / \partial x_j) = 0$$

considerando estas dos últimas ecuaciones y la ecuación A 1.6, la ecuación A 1.3 toma la siguiente forma:

$$(\partial \langle c_i \rangle / \partial t) + \bar{u}_j (\partial \langle c_i \rangle / \partial x_j) = (K_{ij} (\partial \langle c_i \rangle / \partial x_j)) + S_i(x, t) \quad (\text{A 1.7})$$

Esta ecuación es denominada como ecuación semiempírica de la difusión atmosférica, o bien, sólo **ecuación de difusión atmosférica**.

Por otra parte, en el caso en el que se presenta reacción química, y retomando la ecuación A 1.3; se tiene que, dado que R_i es una función no lineal de c_i , como se vio con anterioridad, produce en $\langle R \rangle$ la aparición de términos adicionales del tipo $\langle c'_i c'_j \rangle$. La aproximación mas simple con respecto a $\langle R_i \rangle$ que puede realizarse, es reemplazar $\langle R_i(c_1, \dots, c_N) \rangle$ por $R_i(\langle c_1 \rangle, \dots, \langle c_N \rangle)$, despreciando el efecto de las fluctuaciones de la concentración sobre la velocidad de reacción. Si se considera esta aproximación, así como la ecuación A 1.7, se obtiene para cada especie i ,

$$\partial \langle c_i \rangle / \partial t + \bar{u}_j (\partial \langle c_i \rangle / \partial x_j) = \partial \langle \partial x_j (K_{ij} (\partial \langle c_i \rangle / \partial x_j)) \rangle + R_i(\langle c_1 \rangle, \dots, \langle c_N \rangle) + S_i(x, t) \quad (\text{A 1.8})$$

ecuación que describe la difusión atmosférica considerando la reacción de las n especies.

A 2.2 Aproximación de Lagrange

La aproximación lagrangiana para difusión turbulenta se relaciona con el desarrollo de las partículas en un fluido. Inicialmente se puede considerar una partícula que se localiza en la posición x' al tiempo t' en un flujo turbulento. El movimiento subsecuente de la partícula se describe por la trayectoria,

$X[x', t'; t]$, es decir su situación en un instante posterior a t . Si suponemos que $\psi(x_1, x_2, x_3, t)dx_1, dx_2, dx_3 = \psi(x, t)dx$ es la probabilidad de que la partícula al tiempo t se encuentre en un volumen elemental comprendido entre x_1 y $x_1 + dx_1, x_2$ y $x_2 + dx_2, x_3$ y $x_3 + dx_3$; es decir, que $x_1 \leq X_1 < x_1 + dx_1$. Así, $\psi(x, t)$ es la función densidad de probabilidad para la localización de la partícula al tiempo t . Por definición, una función densidad de probabilidad es,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) dx = 1 \tag{A 2.1}$$

La probabilidad de encontrar la partícula en el punto x al tiempo t puede expresarse como el producto de otras dos probabilidades:

1. La probabilidad de que la partícula ubicada en x' al tiempo t' , continúe su movimiento para situarse en x al instante t . Describiendo esta probabilidad como $Q(x, t | x', t')$ y denominando ésta como probabilidad de transición de la partícula.
2. La probabilidad de que la partícula se encuentre en la posición x' en el instante t' , (x', t') , integrada con respecto a todos los posibles puntos de inicio x' ; tenemos entonces,

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Q(x, t | x', t') \psi(x', t') dx' \tag{A 2.2}$$

La función densidad $\psi(x, t)$ se define con respecto a una sola partícula; no obstante, si se tiene inicialmente un número de partículas m y la posición de la i -ésima partícula está dada por la función densidad de probabilidad $\psi_i(x, t)$, la concentración promedio del conjunto de partículas en el punto x es

descrito por:
$$\langle c(x, t) \rangle = \sum_{i=1}^m \psi_i(x, t) \tag{A 2.3}$$

Si se incluye la función densidad de probabilidad $\psi_i(x, t)$ en la ecuación A 2.3 en términos de la distribución inicial de la partícula y la distribución espacio-temporal de las fuentes de partículas $S(x, t)$ (cuyas unidades son el número de partículas por unidad de volumen y por unidad de tiempo), y se sustituye la expresión resultante en A 2.2, se obtiene la siguiente expresión para la concentración media,

$$\langle c(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Q(x, t | x_0, t_0) \langle c(x_0, t_0) \rangle dx_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t Q(x, t | x', t') S(x', t') dt' dx' \tag{A 2.4}$$

El primer término del lado derecho de la ecuación A 2.4 representa aquellas partículas presentes al tiempo t_0 ; y el segundo término del mismo lado se refiere a las partículas emitidas por las fuentes, en el

periodo t' a t . La ecuación A 2.4 es la relación lagrangiana fundamental que describe la concentración media de una especie en un flujo turbulento en el que existen fuentes de emisión. La determinación de $\langle c(x, t) \rangle$, dados $\langle c(x_0, t_0) \rangle$ y $S(x', t)$, depende de la evaluación de la probabilidad de transición $Q(x, t | x', t')$. En el caso de que se conozca Q para x, x', t y t' , también se puede calcular la concentración media $\langle c(x, t) \rangle$ al aplicar la ecuación A 2.4. Sin embargo, para aplicar esta ecuación deben considerarse dos factores importantes: ésta sólo puede utilizarse en el caso de que la partícula no presente reacción química; y, sólo si se conocen las propiedades de la turbulencia como para definir Q , lo cual es generalmente una gran limitante y comúnmente sólo se aplica en circunstancias muy simples (Seinfeld, 1986).

ANEXOS

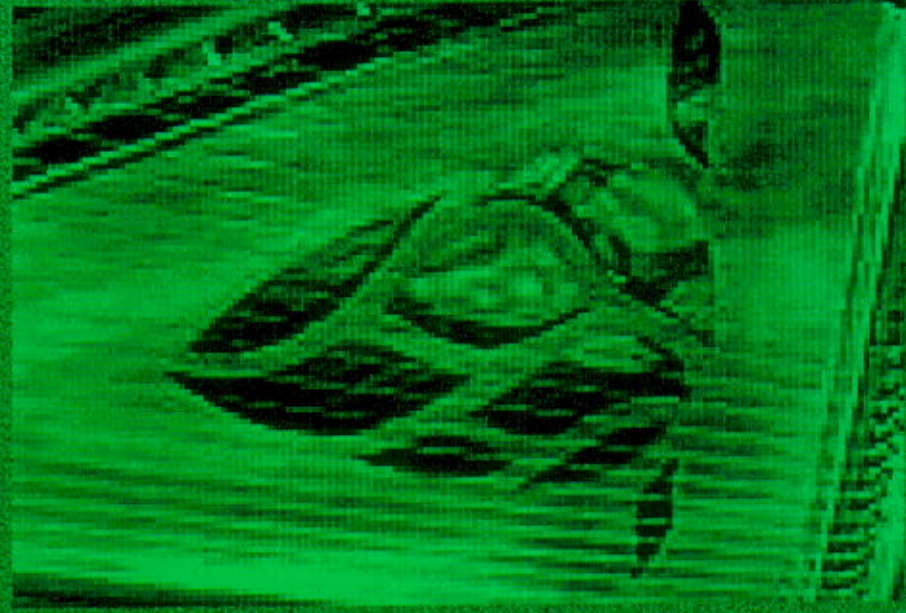
INSTRUMENT

Eliphant Ltd

Aún cuando parece obvio que el incremento del saber y la inteligencia sean el único modo de salir de las dificultades que nos acechan y la única vía de acceso a un futuro alagueno para la humanidad, en la práctica no siempre se adopta esta postura. A menudo los gobernantes olvidan la diferencia entre beneficios a corto y a largo plazo.

Carl Sagan

Los dragones del Edén



QUÍMICA ATMOSFÉRICA DE LOS COV

Una de las características que distinguen la química de la atmósfera urbana de la química en la tropósfera natural, son las elevadas concentraciones de hidrocarburos antropogénicos, así como una gran variedad de éstos.

La atmósfera urbana comprende una mezcla altamente compleja de gases y aerosoles, la cual bien podría ser considerada como un reactor químico gigante, en el que los contaminantes (como los COV y los óxidos de nitrógeno) reaccionan bajo la influencia de la radiación solar y la temperatura, para producir una gran variedad de especies que incluyen ozono y aerosoles.

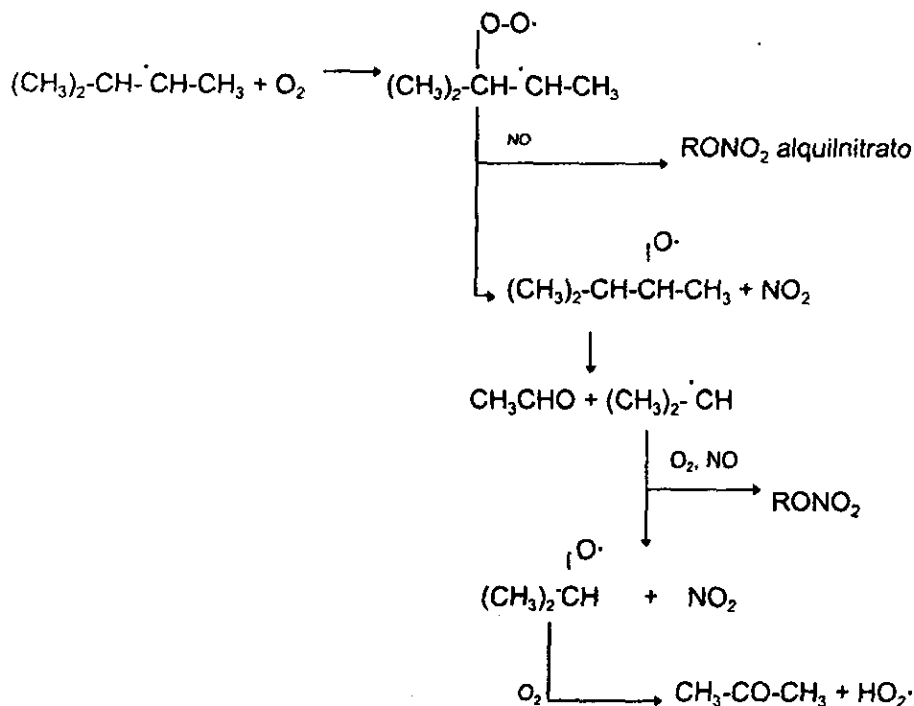
Grandes cantidades de compuestos son emitidos a la atmósfera como resultado de los procesos antropogénicos y naturales; y éstas emisiones conducen al desarrollo de complejos procesos con transformaciones químicas y físicas producidas por las reacciones térmicas y fotoquímicas; procesos que posteriormente dan origen a la generación del smog fotoquímico e inclusive a la formación de lluvia ácida.

A 2.1 Alcanos

Los alcanos constituyen la clase de hidrocarburos mas abundante en las emisiones antropogénicas (Atkinson, 1990). Bajo condiciones urbanas, estos compuestos reaccionan con los radicales OH durante el día y con radicales NO₃ en la noche, aunque éste último proceso es de poca importancia en el consumo total de los alcanos (< 10%). Ambas reacciones proceden por extracción de un átomo de hidrógeno del enlace C-H.

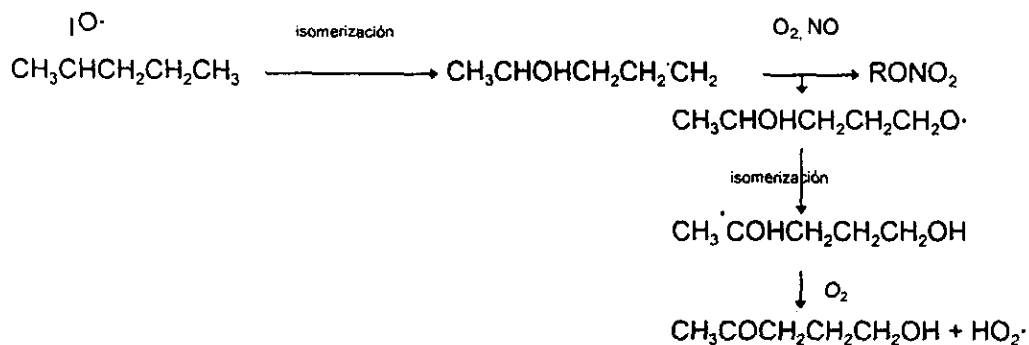
Reacción con el radical OH

La reacción procede por la extracción de un hidrógeno del enlace C-H, con lo cual se producen radicales alquilo y peroxilo. A su vez, estos radicales alquilo también pueden reaccionar; por ejemplo, para el radical (CH₃)₂-CH- $\dot{\text{C}}\text{H}$ -CH₃ en presencia de NO se tiene:



en ausencia de NO, los radicales alquil peroxi pueden reaccionar con HO₂ y RO₂.

Para alcanos de cadena larga (>C₃), la isomerización del radical alcoxi puede presentarse también por descomposición y reacción con O₂. Por ejemplo, para el radical 2-pentoxi,



En cuanto a las constantes para la reacción del radical OH con los alcanos en la tabla A 2.1 se presentan datos para algunos de los alcanos mas representativos.

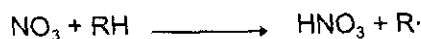
TABLA A 2.1. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA ALCANOS Y EL RADICAL OH.

Alcano	$K \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
n-Butano	2.0
n-Pentano	2.4
n-Hexano	3.2
n-Heptano	4.1
n-Octano	5.5
n-Nonano	7.2
Isobutano	2.9
2,3-Dimetilbutano	12.0
Ciclohexano	4.0

Fuente: Finlayson *et al.*, 1986*Reacciones con el radical nitrato*

En la reacción del NO_3 con los alcanos a temperatura de cámara experimental se tienen las constantes de reacción que aparecen en la tabla A 2.2. Bajo condiciones atmosféricas, las reacciones nocturnas de los alcanos con el nitrato son de hasta dos ordenes de magnitud menos importantes que las reacciones con el radical OH.

De forma parecida a la reacción con OH, las reacciones con NO_3 proceden vía la extracción de un hidrógeno del enlace C-H.



seguida por reacciones de radicales alquilos.

Aunque la distribución de isómeros de radicales alquilo formados a partir de los alcanos mas complejos no es plenamente conocida, se considera que la reactividad de los enlaces C-H primarios, secundarios y terciarios en los alcanos puede ser priorizada (por su reactividad) como $C_{\text{terc}} \gg C_{\text{sec}} \gg C_{\text{prim}}$

TABLA A 2.2. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA NO_3 Y ALCANOS A 298 ± 0 K

Alcanos	$10^{-17} \times K (\text{cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
n-butano	6.5
n-pentano	8.0
n-hexano	10.5
n-heptano	13.6
n-octano	18.1
n-nonano	23.9
2-metilpropano	9.7
2,3-dimetilbutano	40.6
ciclohexano	13.4

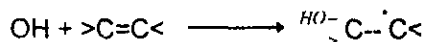
Fuente: Atkinson, 1990

A 2.2 Alquenos

El proceso de consumo para los alquenos es básicamente con los radicales OH·, O(³P), NO₃ y O₃, aunque los dialquenos conjugados también reaccionan con NO₂, pudiendo esta reacción ser de importancia sólo en ambientes de cámaras experimentales con concentraciones de NO₂ mucho mayores a las ambientales.

A 2.2.1 Reacción con OH

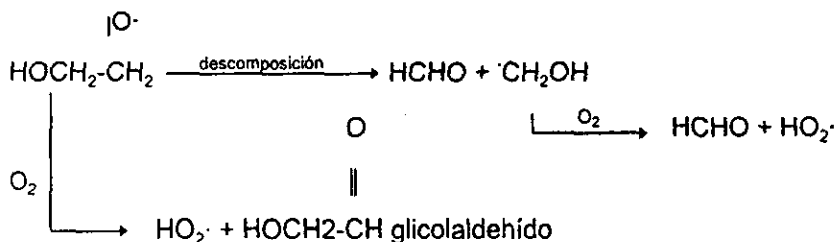
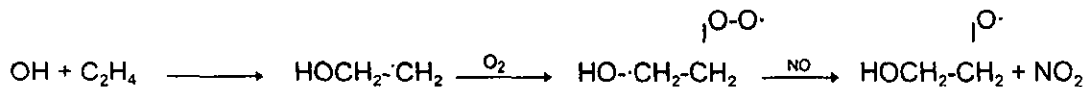
Las reacciones de este radical con alquenos son muy rápidas. Como es de esperarse para un radical libre deficiente en electrones, **el OH se adiciona al doble enlace para formar un aductor radical**:



Para alquenos asimétricos como el propeno, **la adición del OH puede presentarse al final de la doble ligadura**, produciendo diferentes aductores radicales,



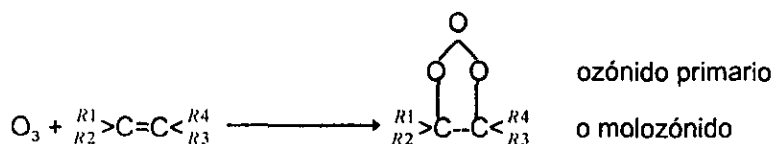
Bajo condiciones atmosféricas, **es de esperarse que el aductor OH-olefina presente la adición de O₂ para formar posteriormente un radical alquil peroxi**, que en las mismas condiciones **puede oxidar NO a NO₂ y formar un radical alcoxi-hidroxi**. Por ejemplo, para el eteno:



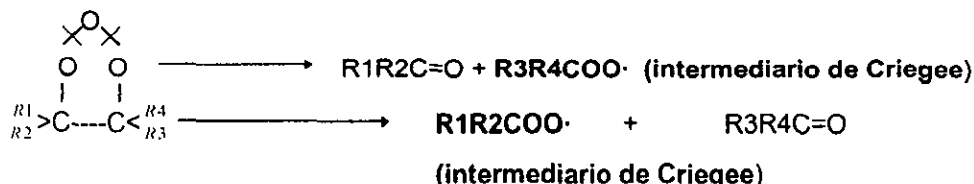
A 2.2.2 Reacción con ozono

Las constantes de reacción de las olefinas con ozono son de menor magnitud que con el radical OH. No obstante, las concentraciones de ozono en la troposfera natural y contaminada pueden llegar a ser mayores que las del radical OH, así que la reacción de los alquenos con ozono pueden llegar a ser de gran importancia.

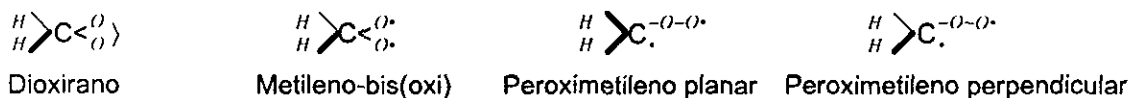
La reacción inicialmente se da por adición electrofílica del ozono al doble enlace para formar un ozónido o un molozónido,



Subsecuentemente la ruptura del enlace peróxido O-O y el enlace C-C conducen a un compuesto carbonilo y un intermediario de Criegee:



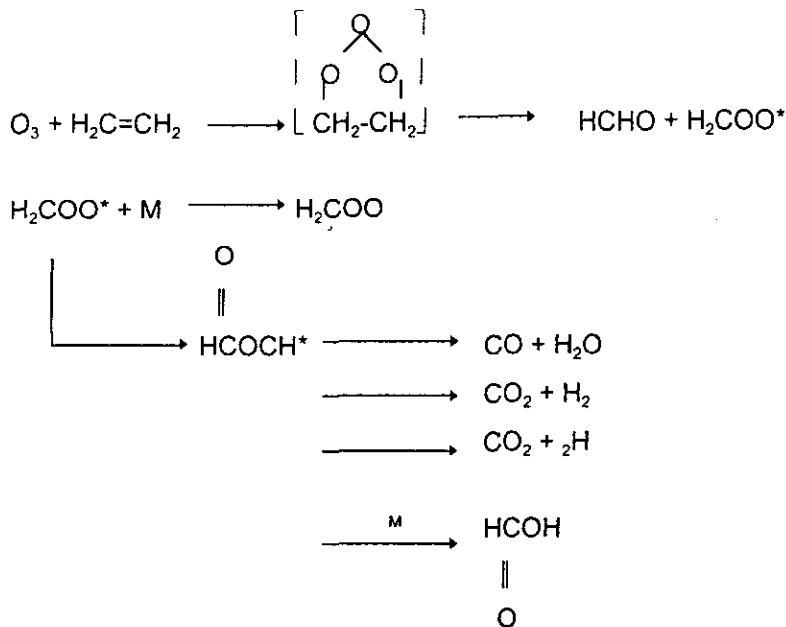
Este intermediario puede presentar cuatro posibles estructuras; por ejemplo, para el caso del eteno se tiene:



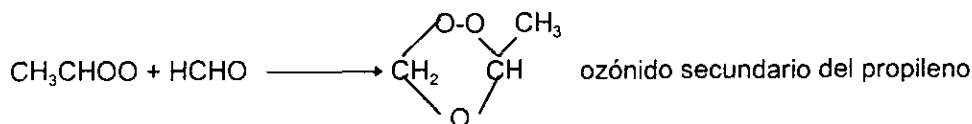
ESTABILIDAD ←—————→ CALOR DE FORMACION

Los intermediarios de Criegee son producidos por ruptura del ozonido, puesto que contienen un exceso de energía por la exotermicidad de la reacción, pudiendo descomponerse subsecuentemente generar nuevos radicales libres. Generalmente, la descomposición es señalada como la ruta mas probable para esto último, considerando que previamente se da una isomerización

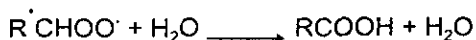
inicial la cual produce una molécula excitada de ácido carboxílico. Así, el intermediario de Criegee de la reacción eteno-O₃ sigue la siguiente trayectoria:



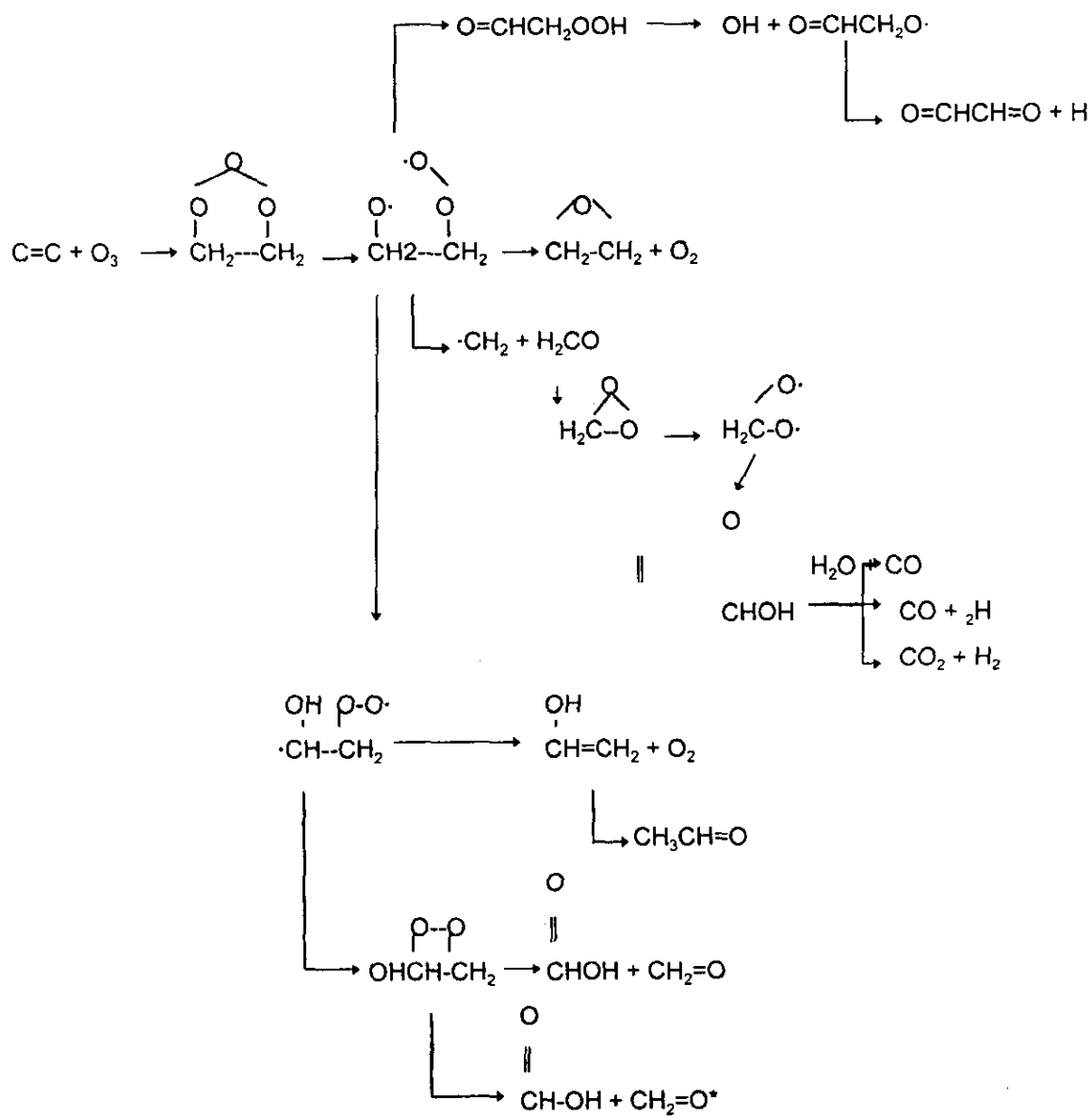
donde H₂COO* es el intermediario de Criegee que contiene un exceso de energía interna y H₂COO es la forma estabilizada a través de colisiones. **Una vez estabilizado el H₂COO puede reaccionar con diferentes especies en la atmósfera. Por ejemplo, en presencia de un aldehído puede formar ozónidos secundarios:**



Además de reacciones con aldehídos, el intermediario de Criegee estabilizado puede reaccionar con NO, NO₂, SO₂, H₂O y CO. Al parecer la reacción de birradicales estabilizados con vapor de agua podría ser el proceso de consumo dominante bajo condiciones atmosféricas, conduciendo a la formación de ácidos carboxílicos (Atkinson, 1990).

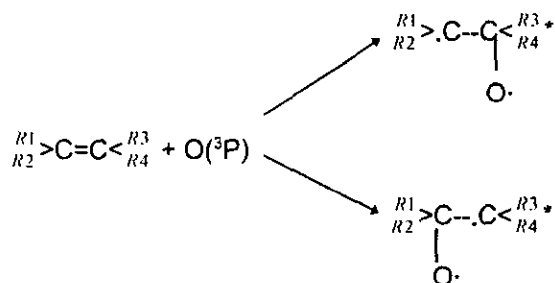


Un esquema que puede representar la reacción global de ozono-eteno es el siguiente:

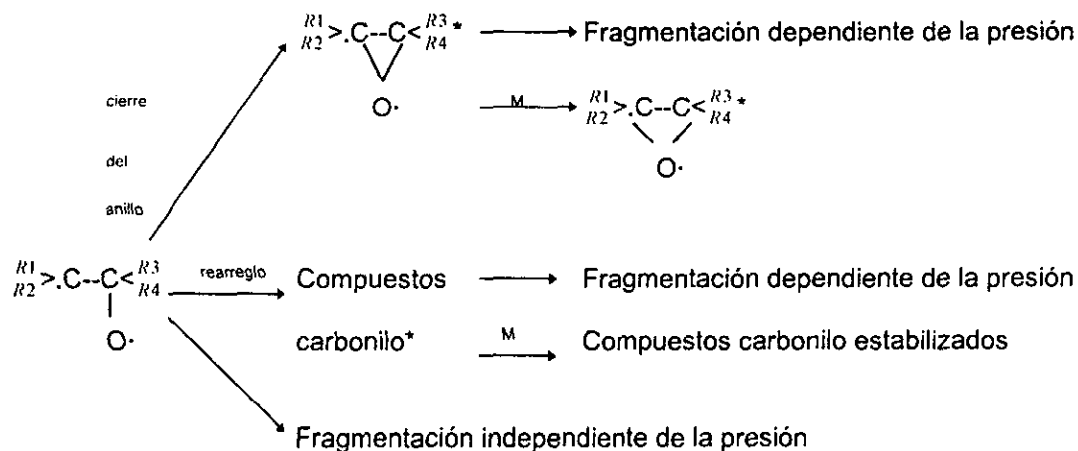


A 2.2.3 O(³P) + alquenos

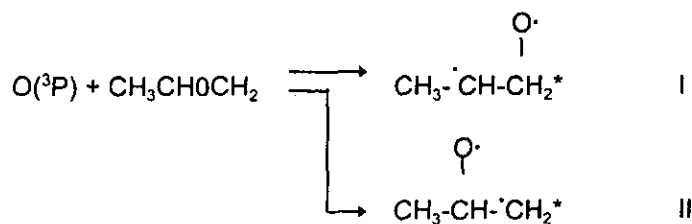
El mecanismo propuesto consiste de una adición electrofílica inicial del O(³P) al enlace π para formar un birradical triplete. El birradical formado contiene energía en exceso dado que la adición es globalmente exotérmica.



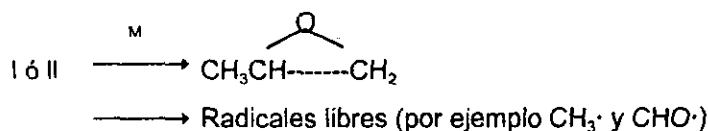
El birradical excitado sigue tres posibles rutas: 1) cierre del anillo para formar un epóxido excitado; 2) rearrreglo estructural para formar un compuesto carbonilo excitado; ó 3) descomposición en radicales libres, también conocida como ruta de fragmentación independiente de la presión. La importancia relativa de las rutas es una función del tamaño y estructura del alqueno, la presión total y la temperatura.



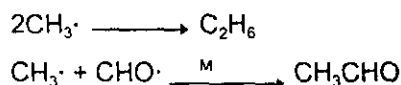
También el O(³P) puede agregarse en el extremo final de la doble ligadura:



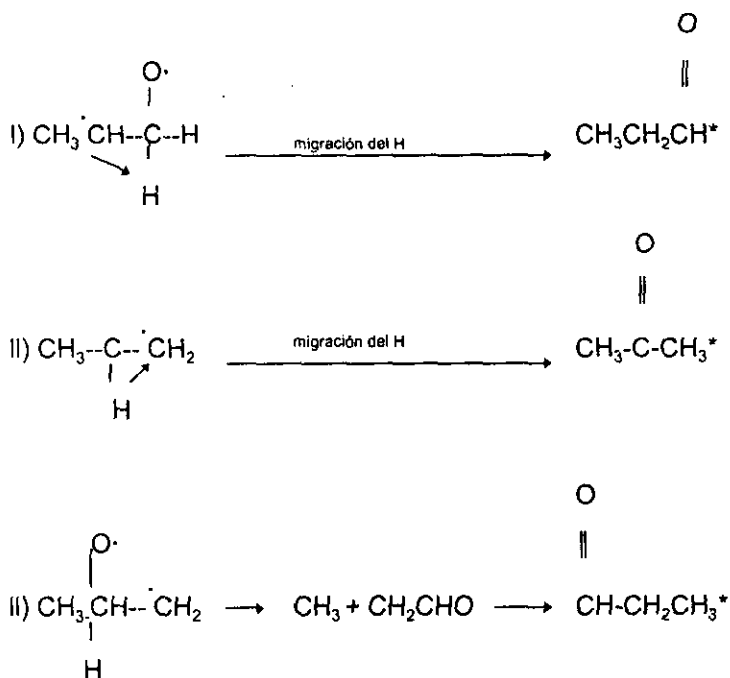
tanto I como II pueden (por cierre del anillo) formar epóxido excitado; el cual a su vez, es estabilizado por colisiones con un tercer cuerpo, formando epóxidos o fragmentándose para producir radicales libres:



estos radicales libres posteriormente pueden formar productos estables como:



Una fracción del mecanismo global incluye un rearrreglo interno de birradicales hasta compuestos carbonilo excitados, mediante migración de un átomo de H o grupo alquilo, desde el C atacado por el átomo de oxígeno. Así, para I y II, tales rearrreglos se pueden escribir como:

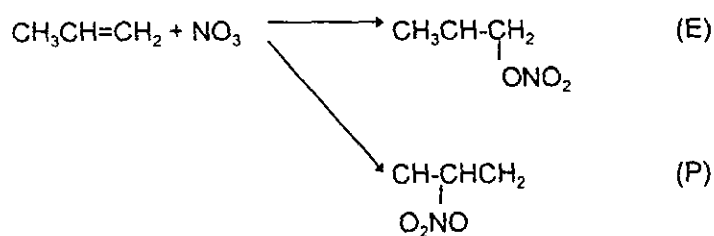


La estabilización de carbonilos excitados conduce a la formación de propionaldehído y acetona, cuya producción puede aumentar con una mayor concentración de gases estabilizados. Los carbonilos excitados que no son estabilizados pueden presentar una fragmentación dependiente de la presión, formándose otra vez radicales libres como $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ y $\text{HCO}\cdot$ (de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHO}^*$) y $\text{CH}_3\cdot$, que a su vez forman productos estables.

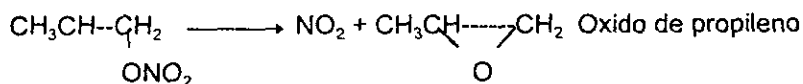
Finalmente, una fracción de la reacción global de los birradicales consiste en la fragmentación de radicales libres de manera independiente a la presión total; con lo cual, aunque los epóxidos excitados y los compuestos carbonilos sean desactivados por colisiones para dar compuestos estables, una pequeña producción de radicales libres persiste (Finlayson *et al.*, 1986).

A 2.2.4 Reacción Nitrato-alquenos

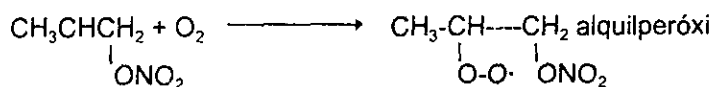
Cómo es característico de la adición de radicales libres a la doble ligadura, la formación de un radical secundario estable (E) predomina sobre la formación de un radical primario (P).



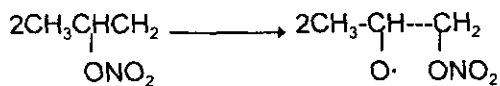
Subsecuentemente, se presenta una descomposición intramolecular:



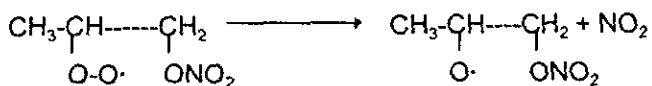
También el radical (E) alquílico puede presentar la adición de O₂:



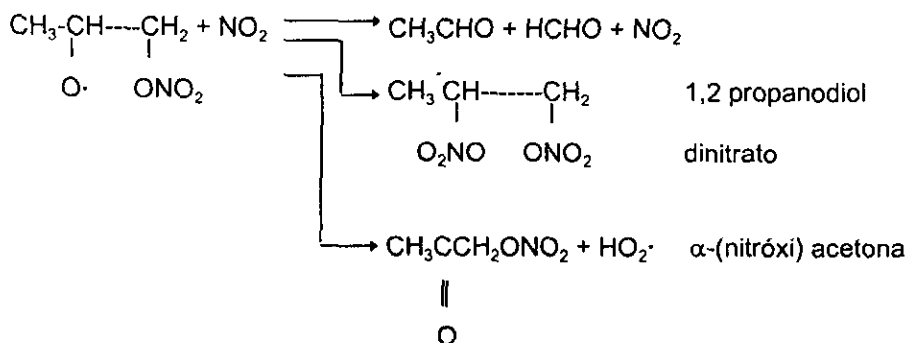
A su vez, el radical alquilperoxi puede generar radicales alcoxi:



En aire ambiente, el radical alcoxi puede producirse a partir del alquilperoxi y también a partir de la reacción con NO,



Una vez producido el radical alcoxi, éste puede seguir varias rutas de reacción:



A 2.3 ALQUINOS

A 2.3.1 Reacción alquinos-OH

Comparada con la reacción de los alquenos, la reacción del radical OH con los alquinos es lenta, principalmente por las características del triple enlace (tabla A 2.3); siendo el acetileno, el principal alquino estudiado al respecto.

En la reacción OH-C₂H₂, se presenta una adición del OH para formar el aductor OH-alquino como primer paso; en seguida, la energía en exceso de este aductor puede removerse por colisiones o bien el aductor también puede descomponerse en sus reactivos originales.

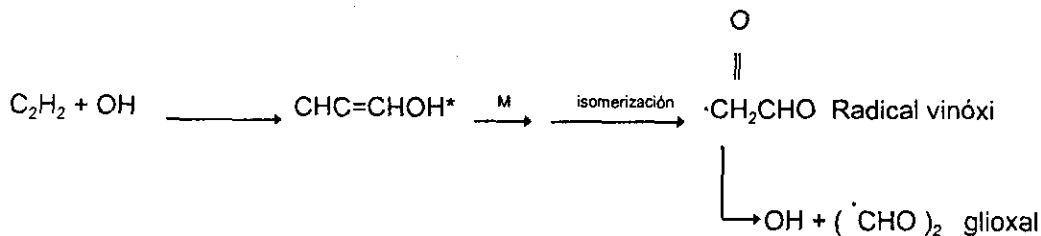


TABLA A 2.3. CONSTANTES DE REACCIÓN K (298 °K) Y PARÁMETROS DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA PARA LA REACCIÓN OH-ALQUINOS

Alquino	10 ¹² X K cc·molec ⁻¹ ·s ⁻¹	10 ¹² X A* cc·molec ⁻¹ ·s ⁻¹	B* K
Acetileno	0.9	9.4	700
Propino	5.9		
1-butino	8.0	8.0	0
2-butino	27.0	10	-300

* K=Ae-B/T1

Fuente: Atkinson, 1990

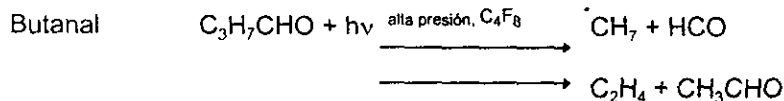
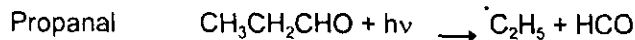
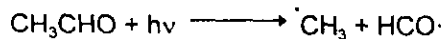
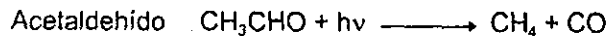
Asimismo, en alquinos de cadena mas larga que el acetileno, como el propino y 1-butino, la reacción con adición del OH al triple enlace es predominante. De manera sintetizada, la reacción del OH-acetileno procede de la siguiente manera:

TABLA A 2.4. CONSTANTES DE REACCIÓN K (298 °K) Y PARÁMETROS DE ARRHENIUS PARA LA REACCIÓN DEL OH CON RADICALES CARBONILOS ≤C8.

Carbonilo	$10^{12} \times K$ cc·molec ⁻¹ ·s ⁻¹	C cc·mole ⁻¹ ·s ⁻¹	n	D(K)
HCHO	9.77	1.25×10^{-17}	2	-648
CH ₃ CHO	15.8	5.55×10^{-12}	0	-311
CH ₃ CH ₂ CHO	19.6			
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	23.5	5.26×10^{-12}	0	-446
(CH ₃) ₂ CHCHO	26.3	6.61×10^{-12}	0	-411
CH ₃ (CH ₂)CHO	28.5	6.34×10^{-12}	0	-448
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	27.4			
(CH ₃) ₃ CCHO	26.5	6.82×10^{-12}	0	-405
HOCH ₂ CHO	9.9			
CH ₃ COCH ₃	0.226	2.13×10^{-18}	2	-53
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	1.15	3.24×10^{-18}	2	-414
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	4.9			
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	2.0			
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	9.1			
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	6.9			
CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	14.1			
(CHO) ₂	11.4			
CH ₃ COCHO	17.2			
CH ₃ COCOCH ₃	0.238	1.40×10^{-18}	2	-194

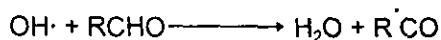
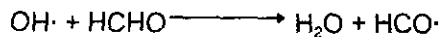
$$K = C T^n e^{-D/T}$$

Fuente: Atkinson, 1990

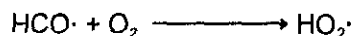


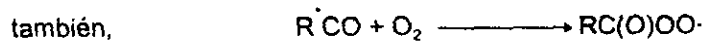
A 2.4.1 Reacción con OH

Estas reacciones proceden vía la extracción de un H, aunque en aldehídos puede presentarse una adición del radical OH al sistema >C=O. Así, el mecanismo por extracción sería:

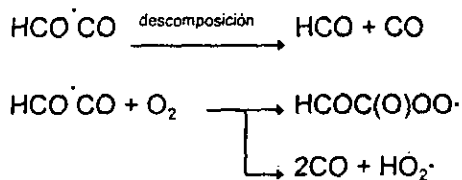


siendo de menor importancia la segunda reacción. Posteriormente, la reacción continua como:

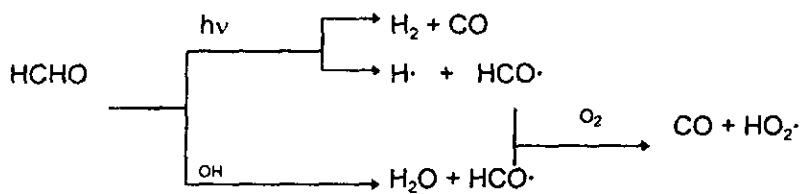




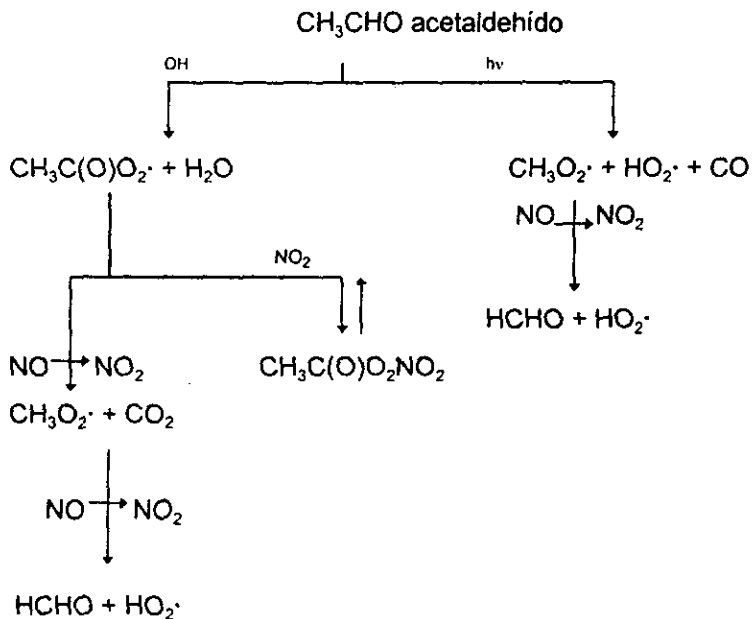
En el caso del glicoxal, el radical $HCO\dot{C}O$ puede descomponerse o reaccionar con O_2 :

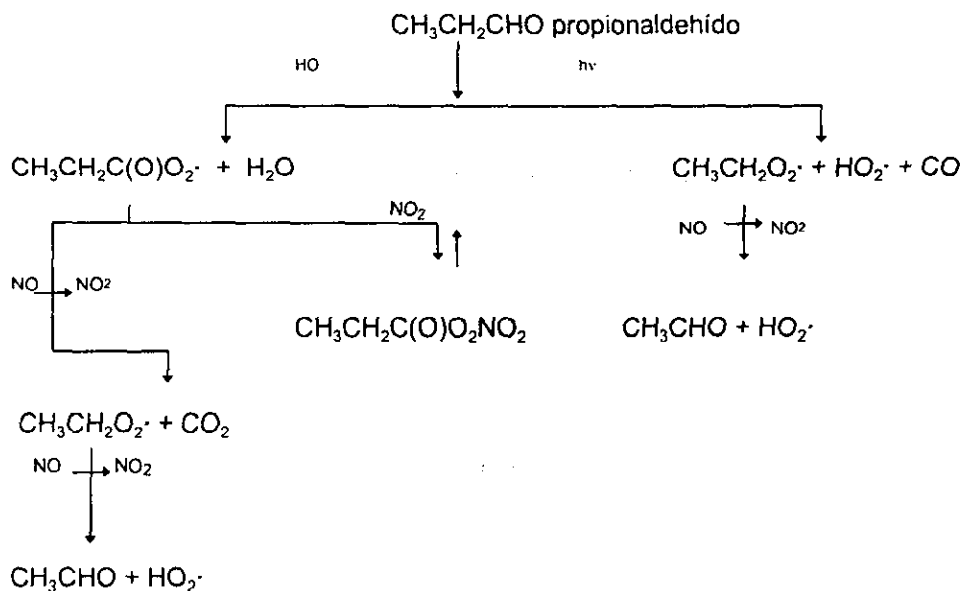


Globalmente, la química del formaldehído se puede representar:

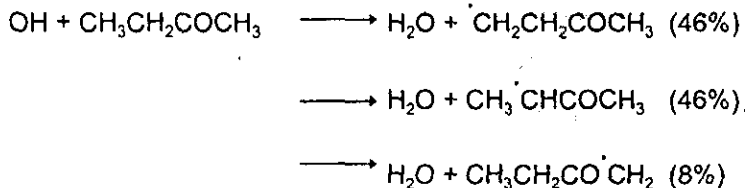


Según Seinfeld (1986) el mecanismo para la fotooxidación del acetaldehído y el propionaldehído es:





Respecto a la **química de las cetonas**, ésta puede ejemplificarse con la 2-butanona.



A 2.4.2 Reacción con NO₃

La reacción de este radical puede ser de importancia en la química nocturna, pero en la química diurna se presentan velocidades de reacción pequeñas; por lo cual, **la reacción aldehído-nitrato no se considera predominante en el consumo de los aldehídos.**

$$K_{(298 \text{ °K})} (\text{NO}_3 + \text{HCHO}) = 6.0 \times 10^{-16} \text{ cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_{(264-374 \text{ °K})} (\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}) = 1.4 \times 10^{-12} e^{-1860/T} \text{ cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_{(290 \text{ °K})} (\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}) = 2.7 \times 10^{-15} \text{ cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Atkinson, 1989, citado en Atkinson, 1990})$$

En cuanto a **la reacción de los radicales con NO₃**, ésta se efectúa con extracción de H:



A 2.4.3 Reacción con $\text{HO}_2\cdot$

Esta reacción puede ser lo suficientemente rápida como para competir con la reacción correspondiente del OH. La reacción inicia con la adición de $\text{HO}_2\cdot$ al doble enlace, formando un enlace alcoxi, que rápidamente se isomeriza a radical peroxi:



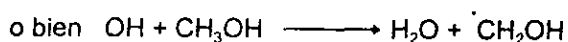
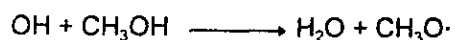
el cual a su vez puede descomponerse:



A 2.5 Compuestos orgánicos oxigenados

A 2.5.1 Alcoholes

Los alcoholes de interés en atmósferas urbanas son el metanol, etanol y en menor extensión especies C3 y C4. Al respecto, se puede mencionar que el proceso de reacción mas importante de los alcoholes es la reacción con el radical OH (Seinfeld, 1989). Esta reacción procede vía la extracción de un H del enlace C-H por el OH; por ejemplo, para el metanol se tiene:



Por su parte el etanol reacciona de la siguiente manera:



En cuanto a las velocidades de reacción de los alcoholes con el radical OH, la tabla A 2.5 muestra las constantes de diversos tipos de compuestos oxigenados con respecto a este radical.

TABLA A 2.5. CONSTANTES DE REACCIÓN (298 °K) Y PARÁMETROS DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA PARA LA REACCIÓN OH-ALCOHOLES, ÉTERES, ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, HIDROPERÓXIDOS, CARBONILOS α,β-INSATURADOS Y DICARBONILOS 1, 4-INSATURADOS.

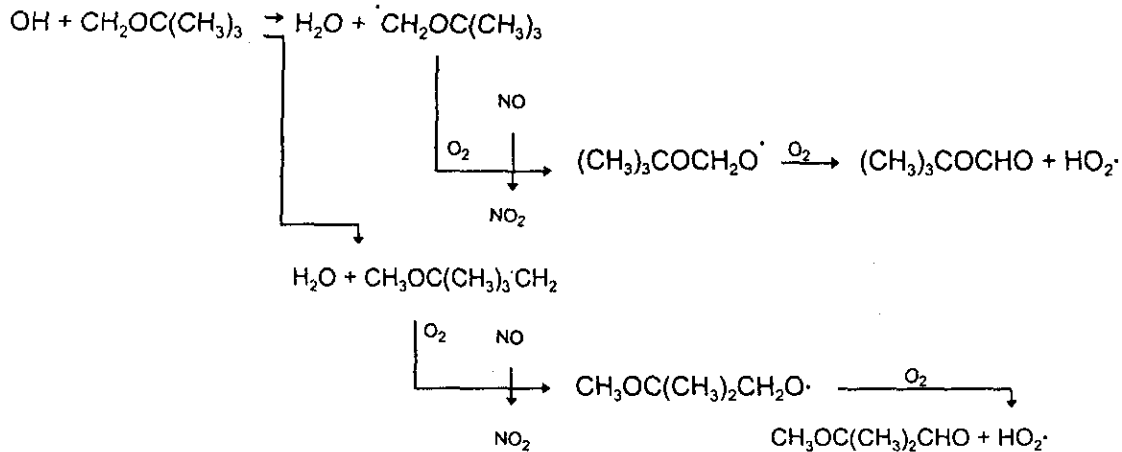
Compuesto orgánico	$10^{12} \times K$ $\text{cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C $\text{cc} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	n	D(K)
Metanol	0.932	6.39×10^{-18}	2	-148
Etanol	3.27	6.18×10^{-18}	2	-532
1-propanol	5.34			
1-propanol	5.21	7.32×10^{-18}	2	-620
1-butanol	8.3			
2-metil-2-propanol	1.12	4.29×10^{-18}	2	-322
Dimetileter	2.98	1.04×10^{-11}	0	372
Dietileter	13.3	8.80×10^{-18}	2	-844
Metil-t-butileter	2.83	6.81×10^{-18}	2	-460
Acido formico	0.45	4.5×10^{-13}	0	0
Acido acético	0.74	1.3×10^{-12}	0	170
Metilhidroperóxido	5.54	2.93×10^{-12}	0	-190
t-butílhidroperóxido	3.0			
Acoleina	19.9			
Metacroleina	33.5	1.86×10^{-11}	0	-175
Crotonaldehido	36.0			
Metil vinil cetona	18.8	4.13×10^{-12}	0	-452
c-3-hexeno-2,5-diona	63			
t-3-hexeno-2,5-diona	53			

Fuente: Atkinson, 1990

$K = CT^{nE-D/T}$

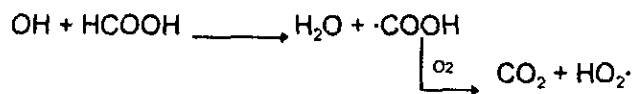
A 2.5.2 Éteres

Para la reacción con OH, los éteres de mayor interés son el dimetil-éter, dietil-éter y el metil-terbutil-éter. Ejemplificando con este último, el esquema de reacción es:



A 2.5.3 Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos, como el fórmico y el acético, reaccionan con el radical OH mediante la formación de un complejo de adición (Seinfeld, 1989). Para el HCOOH, la reacción se realiza de la siguiente manera:

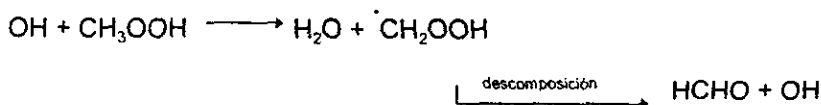
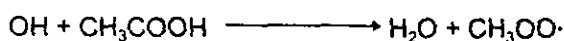


A 2.5.4 Hidroxiperóxidos

Se conoce relativamente poco sobre la química atmosférica de estos compuestos, y principalmente, se cuenta con información para el metilhidroperóxido (CH_3OOH) y el terbutil hidroperóxido ($\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{OOH}$). Uno de los procesos que pueden consumir estos compuestos es la fotólisis:



Mientras que la reacción con el radical OH se efectúa de la siguiente manera:

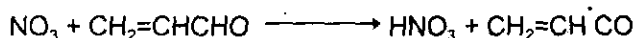


con lo cual se tiene una regeneración directa del radical hidroxilo.

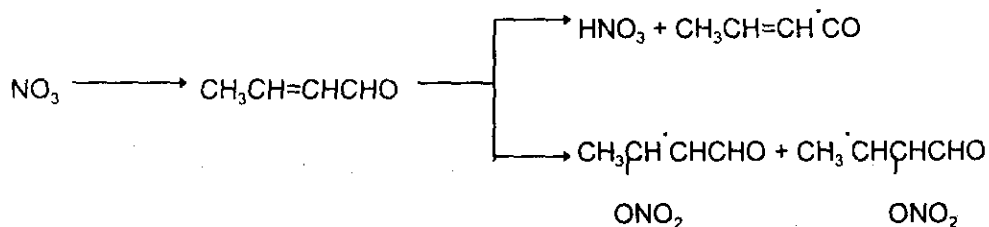
A 2.5.5 Carbonilos α , β -insaturados

Los compuestos de mayor interés son acroleína, metacroleína y metil-vinil-cetona; siendo formada la primera por reacción de degradación a partir del 1, 3-butadieno, mientras que los dos últimos compuestos se forman a partir del 2-metil-1, 3-butadieno (isopreno).

Entre los principales procesos para la eliminación de los carbonilos insaturados, se pueden mencionar las reacciones con ozono y los radicales OH y NO_3 . Tanto la reacción con el hidroxilo como la del nitrato con la acroleína son análogas, ya que ambas se efectúan principalmente por la extracción del un H del grupo -CHO.



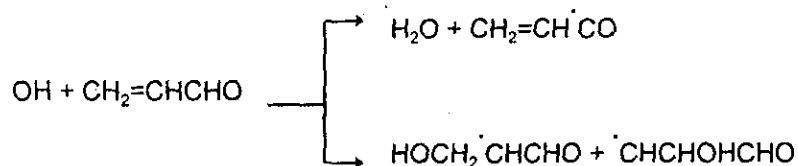
Por su parte, la reacción del crotonaldehído puede efectuarse por extracción de un H del grupo -CHO y la adición del radical NO_3 al enlace $>\text{C}=\text{C}<$.



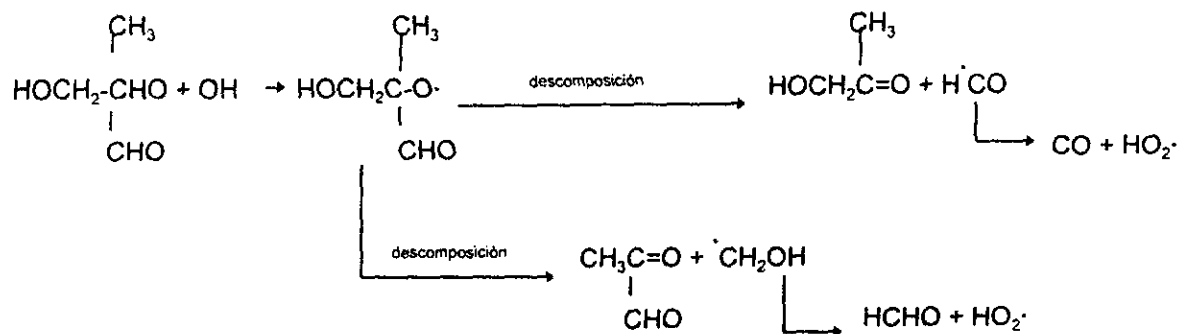
aunque estas últimas reacciones no son predominantes en la química de los carbonilos α,β -insaturados.

Al igual que con el NO_3 , la **reacción Ozono-carbonilos α,β -insaturados**, es de poco impacto en el consumo de éstos. No obstante, se puede señalar que esta reacción se da por una adición inicial del O_3 al enlace $>\text{C}=\text{C}<$.

El proceso de reacción mas importante de los carbonilos α, β -insaturados es con el radical OH. Esta reacción se presenta por extracción del H en ambos lados del grupo -CHO y una adición del radical OH al enlace $>\text{C}=\text{C}<$:



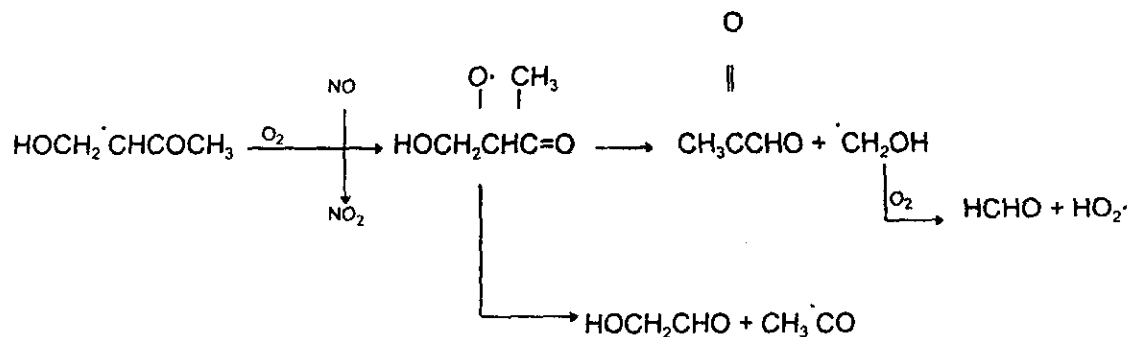
Si bien para la acroleína la principal ruta de reacción es la extracción de un H del grupo -CHO, para el crotonaldehído y la metacroleína pueden presentarse tanto la extracción como la adición. En el caso de la acroleína, además de la extracción de un H por el OH en el grupo -CHO, se puede presentar la adición del OH a la acroleína y posteriormente una descomposición:



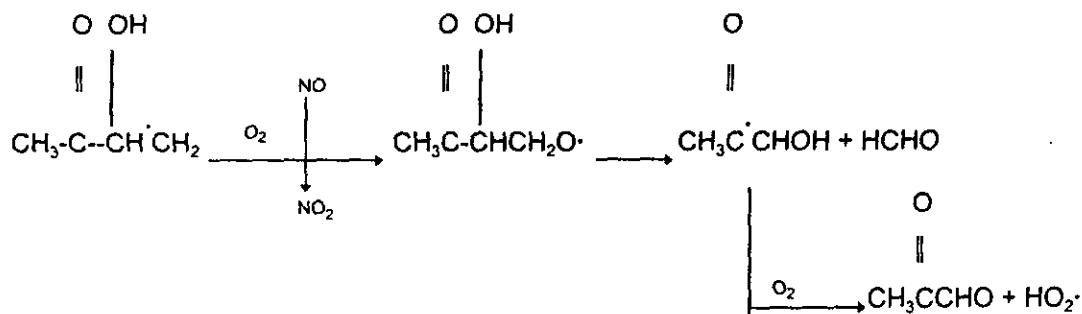
Aunque lenta, la reacción de la metil-vinil-cetona con extracción de H por el OH es interesante. Esta incluye la adición del OH al enlace >C=C<.



que en presencia de NO y O₂ continua como:



La adición del OH en la acroleína también puede darse en el C terminal, produciéndose entonces la siguiente secuencia:



A 2.6 Aromáticos

Los aromáticos representan una fracción significativa de los compuestos orgánicos emitidos por escape y en aire ambiente (Mayrsohn *et al.*, 1977 y Altshuller *et al.*, citados en Finlayson *et al.*, 1986), sobresaliendo entre estos compuestos el tolueno. Con excepción del benceno, los aromáticos son moderadamente reactivos, por lo cual son de interés en la química atmosférica, siendo el tolueno la especie aromática mas estudiada.

El principal proceso para el consumo de aromáticos monocíclicos, naftalenos y mono y dialquilnaftalenos, es la reacción con el radical OH, cuyas velocidades de reacción se pueden observar en la tabla A 2.6.

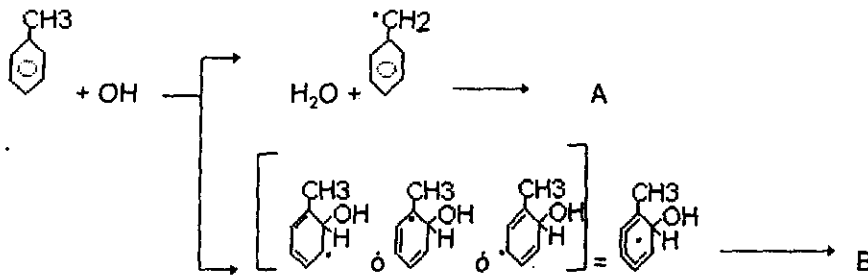
TABLA A 2.6. CONSTANTES DE REACCIÓN K (298 °K) PARA LA REACCIÓN AROMÁTICOS-OH A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Aromático	$10^{12} \times K$ cc·molec ⁻¹ ·s ⁻¹
Benceno	1.23
Tolueno	5.96
Etilbenceno	7.1
n-propilbenceno	6.0
Isopropilbenceno	6.5
t-butilbenceno	4.6
o-xileno	13.7
m-xileno	23.6
p-xileno	14.3
o-etiltolueno	12.3
m-etiltolueno	19.2
p-etiltolueno	12.1
1,2,3-trimetilbenceno	32.7
1,2,4-trimetilbenceno	32.5
1,3,5-trimetilbenceno	57.5
Tetralin	34.3
Naftaleno	21.6
1-metilnaftaleno	53.0
2-metilnaftaleno	52.0
2,3-dimetilnaftaleno	77.0
Benzaldehido	12.9
Fenol	26.3
o-cresol	42.0
m-cresol	64.0
p-cresol	47.0

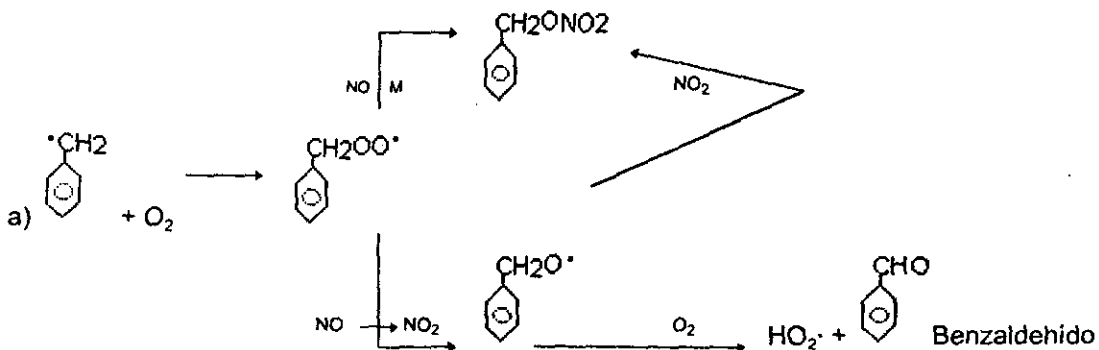
Fuente: Atkinson, 1990

A 2.6.1 Alquil aromáticos

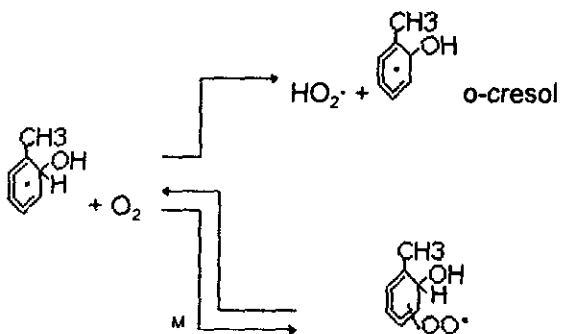
El radical OH reacciona por dos rutas, extracción (90%) del H del enlace C-H en los grupos alquilsubstituidos (o bien del enlace C-H del benceno) y por adición (10%) del OH al anillo aromático. Considerando la ruta mas importante:



el producto A continúa reaccionando de la siguiente forma:

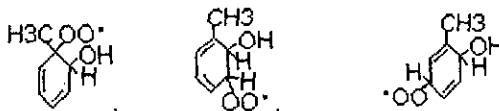


El aductor OH-tolueno (B) puede reaccionar en condiciones atmosféricas con O₂ o NO₂; con O₂ presenta dos rutas: extracción de H para formar cresol, o bien, adición reversible para formar radical peróxi.



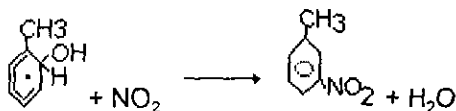
siendo el cresol y el benzaldehído, los productos mas frecuentes en la fotooxidación del tolueno.

Según la posición (1, 3 ó 5) de la adición del O₂ en el anillo aromático, se forman los respectivos radicales peróxi:



los cuales por escisión pueden generar metil-glicol, entre otros productos.

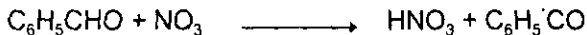
Finalmente, la reacción del aductor OH-tolueno con NO₂ conduce a la formación de m-nitrotolueno.



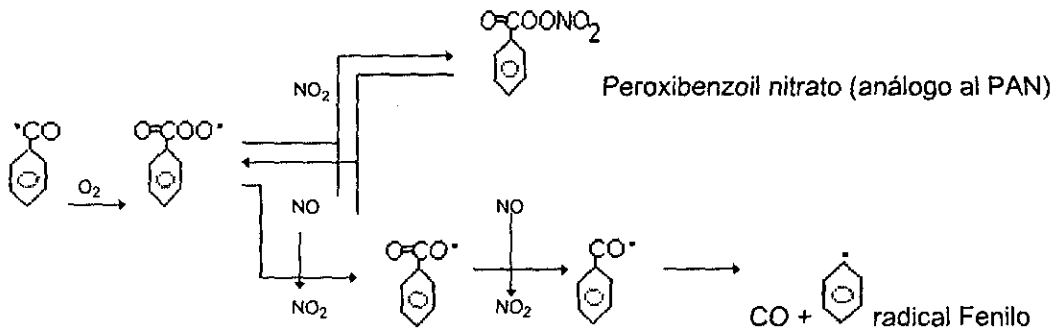
Cuantitativamente, la reacción Tolueno-OH se presenta por dos trayectorias de reacción: 10% por extracción de H, que en presencia de NO produce benzaldehído y benzilnitrato; mientras que por la otra trayectoria genera aproximadamente 25% de cresoles; además, el glioxal y metilglioxal pueden ocupar 25%, no estando bien identificados los productos que componen el restante 40%.

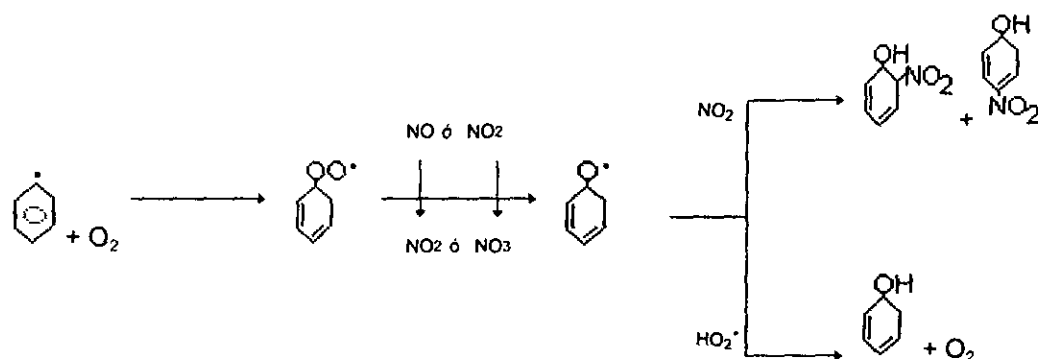
A 2.6.2 Aldehídos aromáticos

El mas conocido de estos compuestos es el benzaldehído, siendo sus reacciones mas sobresalientes las fotolíticas y las reacciones con OH, NO₃ y O₃; aunque en el caso de éste último, se trata de un proceso poco significativo para la eliminación del benzaldehído. Con NO₃ la reacción se desarrolla via la extracción de H presente en el grupo aldehídico:



posteriormente:





A 2.7 Compuestos nitrogenados

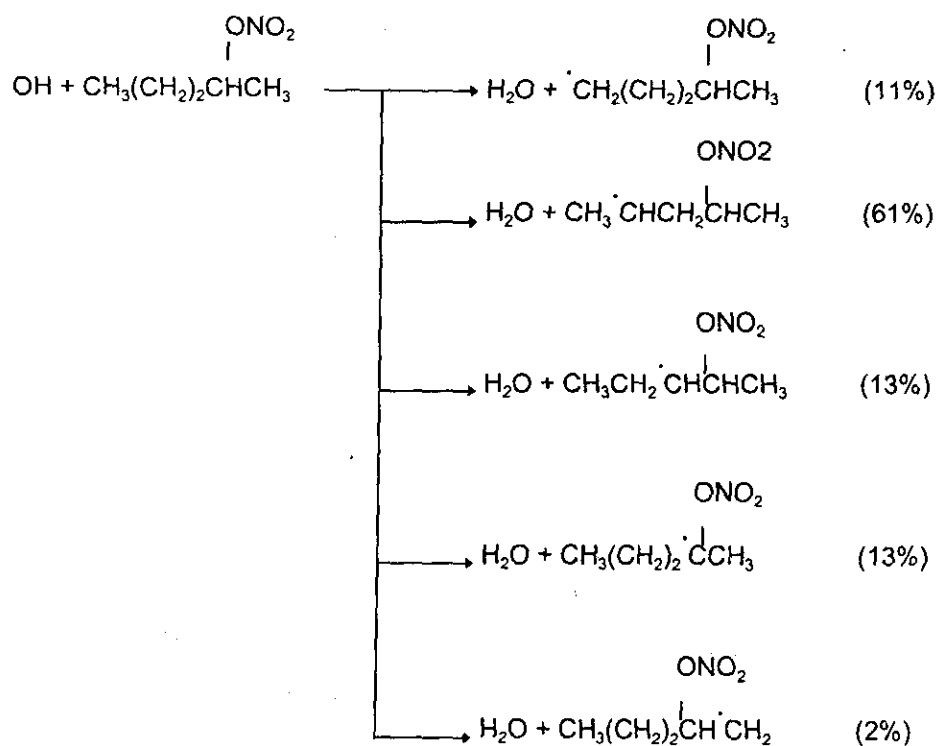
Estos compuestos incluyen **alquilnitratos** formados por reacciones que involucran a los alcanos, siendo los productos de éstas reacciones los alquilnitratos, peroxiacil y peroxialquilnitratos. De los alquilnitratos, los compuestos de mayor presencia son el 2-propil-nitrato, 2-butilnitrato, 2 y 3-pentil-nitrato y 2 y 3-hexil-nitrato. Siendo los principales procesos para la eliminación de los alquilnitratos, la reacción con el radical OH y la fotólisis. Con respecto a la reacción con el radical hidroxilo, la tabla A 2.7 muestra las constantes de reacción de varios alquilnitratos.

TABLA A 2.7. CONSTANTES DE REACCIÓN (K) A TEMPERATURA DE CÁMARA EXPERIMENTAL PARA LA REACCIÓN OH-ALQUIL NITRATOS Y PEROXIACILNITRATOS.

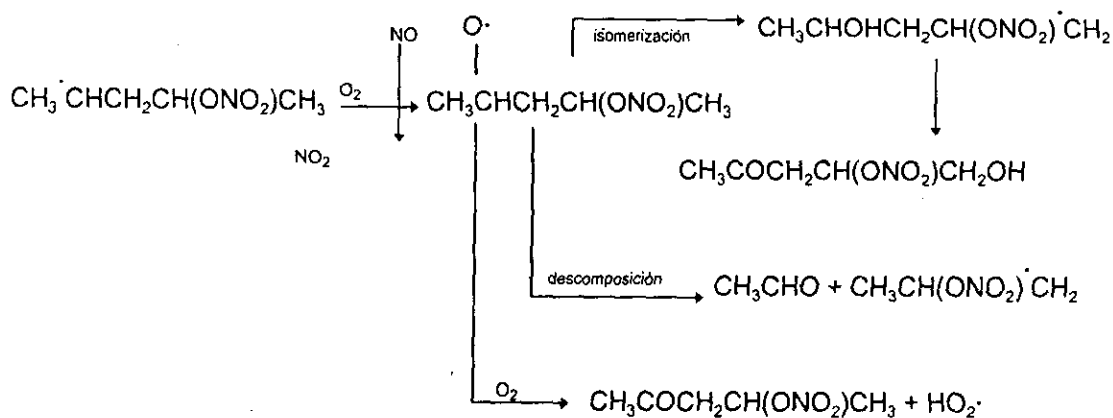
Compuesto nitrogenado	$10^{12} \times K$ $cc \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$
Metilnitrato	0.034
Etilnitrato	0.490
1-propilnitrato	0.620
2-propilnitrato	0.410
1-butilnitrato	1.780
2-butilnitrato	0.920
2-pentilnitrato	1.850
3-pentilnitrato	1.120
2-metil-3-butilnitrato	1.720
2,2-dimetil-1-propilnitrato	0.850
2-hexilnitrato	3.170
3-hexilnitrato	2.700
Ciclohexilnitrato	3.300
2-metil-2-pentilnitrato	1.720
3-metil-2-pentilnitrato	3.020
3-heptilnitrato	3.690
3-octilnitrato	3.880
Peroxiacetilnitrato	0.110

Fuente: Atkinson, 1990

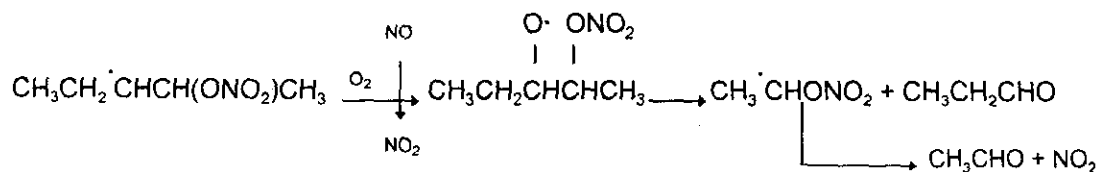
La reacción con OH se inicia con extracción de un H del enlace H-C:



Considerando el producto mas abundante:



puesto que domina la isomerización,

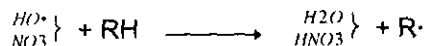


A 2.8 Reacciones de radicales alquil, alquilperoxi y alcoxi

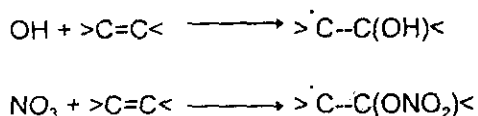
Estos radicales son especies intermediarias de una gran diversidad de compuestos orgánicos, por lo que sus reacciones bajo condiciones atmosféricas pueden tratarse como una sola clase.

A 2.8.1 Radicales alquil (R·)

Los radicales alquil y alquilsustituídos se forman de las reacciones iniciales de varios compuestos orgánicos con OH y NO; por ejemplo, los alcanos al reaccionar con OH y NO₃ por extracción de H,

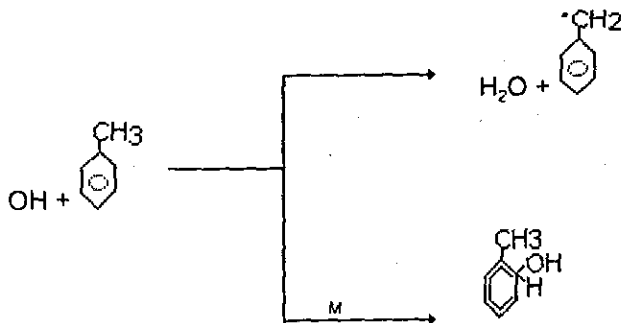


y la reacción de alquenos con OH y NO₃ por adición al doble enlace procede por:



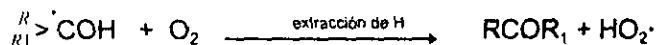
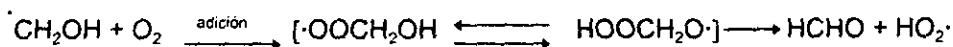
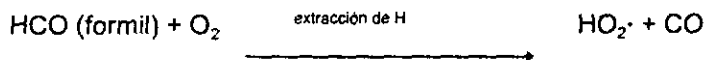
produciendo radicales alquil o alquil-β-sustituídos.

Para los aromáticos, la reacción con OH incluye la formación inicial de bencil y el radical hidroxiclohexanediil; por ejemplo, para el caso del tolueno:



Además, en los radicales alquil, hidroxialquil (diferentes al α-hidroxi), bencil, bencil metilsubstituido y alil; también puede darse la reacción con O₂ mediante adición, formando un radical peroxi: C₂H₅ + O₂ → C₂H₅O₂ → CH₂=CH₂ + HO₂·

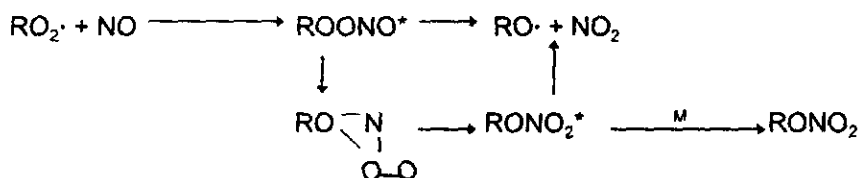
La reacción de los alquilo con O₂ es importante, ya que bajo condiciones atmosféricas, puede ser el único proceso para la eliminación de radicales tipo alquilo. Ejemplos de la reacción con O₂ son:



radicales α-hidróxi

A 2.8.2 Radicales alquilperóxi (RO₂·)

Estos radicales se forman por la adición de O₂ al radical alquilo. Bajo condiciones troposféricas, los radicales RO₂· reaccionan con NO.

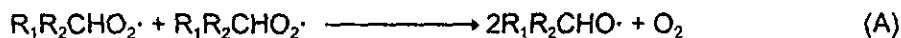


Con $K_{(\text{RO}_2 + \text{NO})} = 4.2 \times 10^{-12} e^{180/T} \text{ cc}\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$K_{(\text{RO}_2 + \text{HO}_2)} = 3.4 \times 10^{-13} e^{800/T} \text{ cc}\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Atkinson, 1990)

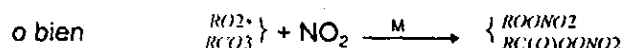
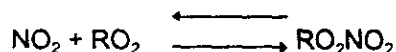
Estas trayectorias de reacción dependen de las proporciones NO con respecto a HO₂· y/o RO₂·; dominando la reacción el NO, principalmente cuando éste está presente en cantidades iguales o mayores a $7 \times 10^8 \text{ cc}\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Logan, 1983; citado en Atkinson, 1990).

Además de las anteriores, los RO₂· también pueden reaccionar con otros RO₂·; reacción que procede vía:



ésta última reacción no es accesible para radicales $RO_2\cdot$ terciarios.

Un proceso no tan importante como los anteriores, es la reacción con NO_2 , aunque los nitratos formados por ésta, se descomponen térmicamente en sus respectivos reactivos. Sin embargo, este proceso actúa primariamente como almacén de NO_2 en temperaturas bajas.



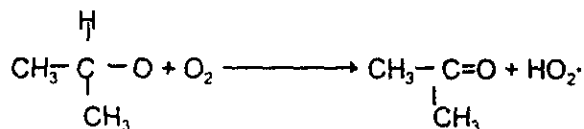
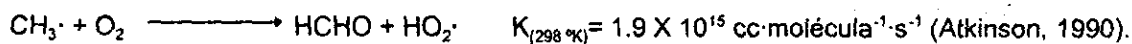
Puede resumirse entonces que en sitios (urbanos) donde el NO abunda, los radicales alquil ($R\cdot$) reaccionan con O_2 para formar radicales alquilperóxi ($RO_2\cdot$); éstos a su vez oxidan NO a NO_2 , produciendo al mismo tiempo radicales alcoxi ($RO\cdot$), o bien, presentan adición de NO para formar nitratos estables. Únicamente en atmósferas no contaminadas o donde las concentraciones de NO sean bajas, la reacción de los radicales alquilperóxi con OH es importante.

A 2.8.3 Radicales alcoxi ($RO\cdot$)

Los radicales alcoxi tienen una química más diversa que sus precursores, $R\cdot$ y $RO_2\cdot$. Esta incluye i) reacción con O_2 (principal proceso); ii) isomerización unimolecular; iii) descomposición unimolecular; iv) reacción con NO; y v) reacción con NO_2 .

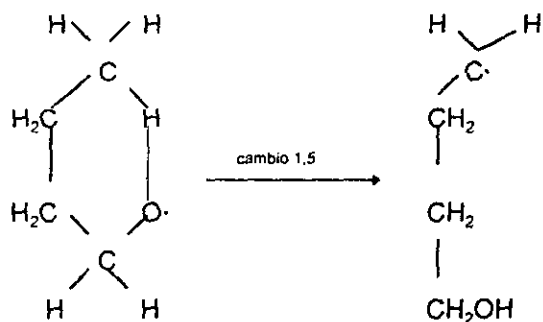
i) Reacción con O_2

Esta reacción se da sólo si un H extraíble está disponible cerca del C, por ejemplo:

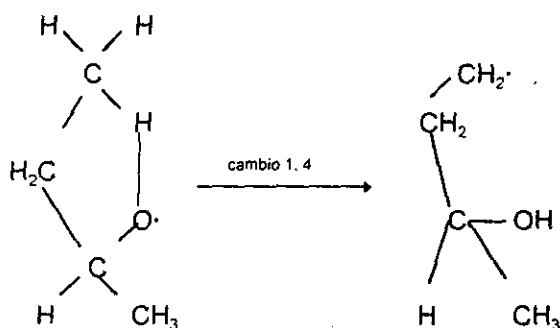


ii) Isomerización

Una segunda ruta disponible para los radicales alcoxi de cadena larga es la isomerización. Este proceso intramolecular puede efectuarse cuando es posible un cambio, 1 a 4 u 1 a 5, de H; existiendo 5 o 6 estados de transición posibles.



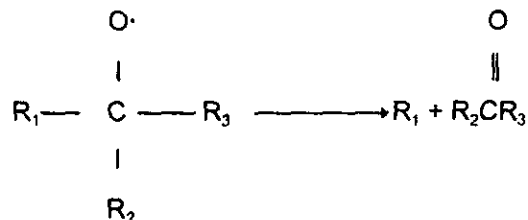
Los productos de esta isomerización son radicales α y β sustituidos, los cuales pueden reaccionar con O_2 para formar radicales RO_2 . Por su parte, la isomerización 1, 4 del H puede ejemplificarse con el radical 2-butóxi.



se estima que el cambio 1, 4 es mas lento que el cambio 1, 5 hasta en un orden de magnitud.

iii) Descomposición

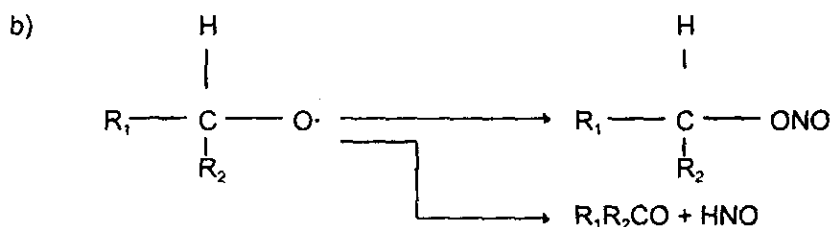
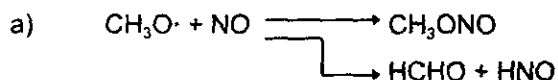
Los radicales alcoxi de cadena larga pueden presentar descomposición, formando compuestos carbonilos y radicales libres.



donde R_1 = grupo alquilo y R_2 = H ó alquilo

iv) Reacción con NO

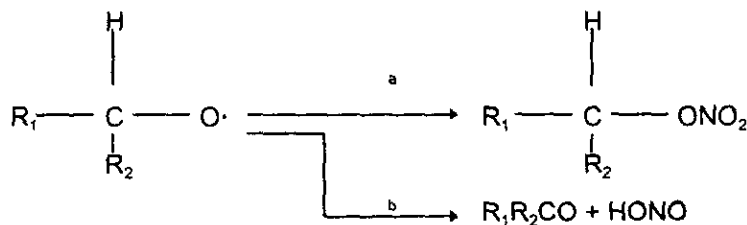
Un cuarto canal disponible para los RO· en atmósferas urbanas es la adición de NO para formar alquil nitratos (a), o bien, la extracción de H por NO para producir compuestos carbonilos (b).



Como puede verse en la reacción $\text{RONO} + h\nu$, los productos de la reacción $\text{RO}\cdot + \text{NO}$ pueden servir primariamente como un almacén temporal nocturno de estos radicales; puesto que la fotólisis regenera $\text{RO}\cdot + \text{NO}$, contribuyendo con ello al fenómeno del esmog viejo, que es la contribución de los contaminantes del día anterior que se agregan a la contaminación fotoquímica del día siguiente.

v) Reacción con NO₂

La reacción de los RO· con NO₂ se efectúa análogamente a la reacción con NO; es decir, mediante adición por medio de la cual se forman alquilnitratos (a); o bien, por extracción para producir compuestos carbonilos y ácido nitroso (b).



ANEXO TRES

EL MUNDO AZTECA

Diego Rivera



Al hombre se le puede disculpar que experimente cierto orgullo por haber escalado, aunque no con su propio esfuerzo, la cúspide de la jerarquía orgánica. El hecho de que haya ascendido a dicho puesto le permite concebir esperanzas de alcanzar objetivos aun más encumbrados, pero lo que ahora importa no son las esperanzas ni los temores, sino solamente la verdad en la medida en que nuestra razón nos permita desvelarla

Charles Darwin
El origen del hombre



COMBUSTIBLES Y EMISIONES EN LA ZMCM

En atmósferas urbanas, los contaminantes que ocasionan el mayor deterioro de la calidad del aire provienen en gran parte de la quema de combustibles fósiles. Por ello, una de las mas importantes variables que ayudan a explicar la contaminación atmosférica, es el consumo energético en términos de los combustibles fósiles quemados. Ya que los procesos de combustión en los vehículos, industrias y establecimientos de servicios contribuyen con alrededor del 90% del volumen de las emisiones (PICCA, 1990). Esto se puede ver mas claro cuando se analiza el origen de los principales contaminantes primarios relacionados con la combustión:

- Los **óxidos de azufre** son producto de la combustión de diesel, gasolina y combustóleo, utilizados en la industria y el transporte. El diesel, la gasolina y el combustóleo contienen cantidades variables de azufre que van de 0.5 a 3.5% en peso (Páramo, 1996).
- Los **óxidos de nitrógeno** se producen en procesos de combustión, es decir son emitidos tanto por la industria como por cualquier tipo de automotores. El nitrógeno puede provenir del combustible y del aire utilizado en la combustión.
- El **CO** se produce básicamente por los motores de combustión interna, ya que los quemadores de combustión continua los emiten en cantidades menores.
- Los **HC** son emitidos por los escapes de los automotores, la evaporación de combustibles en el tanque del vehículo y las líneas de alimentación de combustible, liberación de vapores en tanques de almacenamiento y evaporación de solventes industriales, entre otros.
- Las **partículas** tienen fuentes variadas, una de estas fuentes es la combustión incompleta de energéticos, la cual puede dar origen a partículas preferentemente de 0.1 a 2.5 μ m; mientras que las partículas con diámetros aerodinámicos de aproximadamente 10 μ m ó mayores son originadas principalmente por tolvaneras y otros procesos naturales (Bravo, 1987).

Cabe agregar a lo anterior, que la calidad del aire en la ZMCM no puede ser explicada exclusivamente mediante una relación simple entre la cantidad de contaminantes emitidos y los niveles de contaminación en la atmósfera; se trata de un fenómeno demasiado complejo que depende principalmente de las siguientes variables:

a) Asociadas a la actividad social, económica y urbana.

- Volumen de combustibles consumidos.
- Calidad y tipo de combustibles empleados.
- Tipo, estado y operación de los equipos de combustión y de los procesos industriales prevalentes.
- Existencia y operación de tecnologías de control de combustión y de emisiones, tanto en vehículos como en plantas industriales y de servicio.
- Estado de la cubierta vegetal, la textura y la composición de los suelos en zonas suburbanas y no urbanas que rodean la ciudad.

b) Asociadas con las características naturales

- Ubicación y condiciones meteorológicas de la cuenca de México y su entorno.
- La interacción entre los diferentes contaminantes y los componentes comunes de la atmósfera urbana que modifican la química de ésta última.

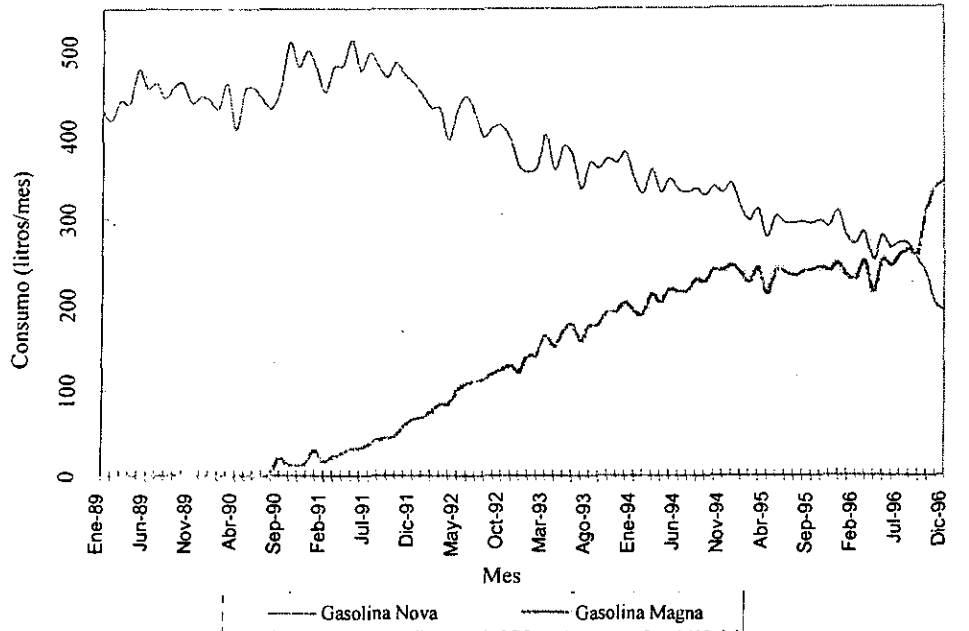
Como puede verse la contaminación del aire es producida a través de procesos que involucran las variables fundamentales del comportamiento social y económico; como por ejemplo, la forma e intensidad en que se consume la energía, la cual a su vez depende de la manera en que se realizan los movimientos (transporte), la producción industrial y los servicios que requiere la ciudad.

A 3.1 Consumo y calidad de combustibles

A 3.1.1 Gasolinas

Entre 1985 y 1989, el mercado nacional de este combustible se incrementó a una tasa media anual de 5.6, pasando de 321 a 400 miles de barriles diarios (MBD). Las gasolinas distribuidas en la ZMCM se consumen preponderantemente por vehículos automotores; en 1990, se distribuyeron dos tipos de éstas, la denominada Nova plus, de 81 octanos y con un contenido promedio de 0.5 a 1ml de tetraetilo de plomo por galón, y la Extra, de 92 octanos y con bajo contenido de plomo. En ambas, se añadió al 5% metil-terbutil-éter (MTBE), compuesto oxigenado que mejora la combustión. Este aporte de oxígeno es

FIGURA A 3.1. CONSUMO PROGRESIVO DE GASOLINAS EN LA ZMCM



Fuente: Camacho y Estrada, 1998

importante puesto que a la altitud de la ciudad de México, se tiene 23% menos de O_2 que a nivel del mar (PICCA, 1990). Actualmente la gasolina Magna sin tiene de 1 a 2% (peso) de oxigenados 30, 15 y 2% (volumen) de aromáticos, olefinas y benceno y hasta 1000ppm de azufre (ADF-SPA-IMP, 1997). Con respecto al consumo de gasolinas en los últimos años, en la figura A 3.1 se puede observar como se ha ido substituyendo progresivamente el uso de gasolina Nova por Magna-sin.

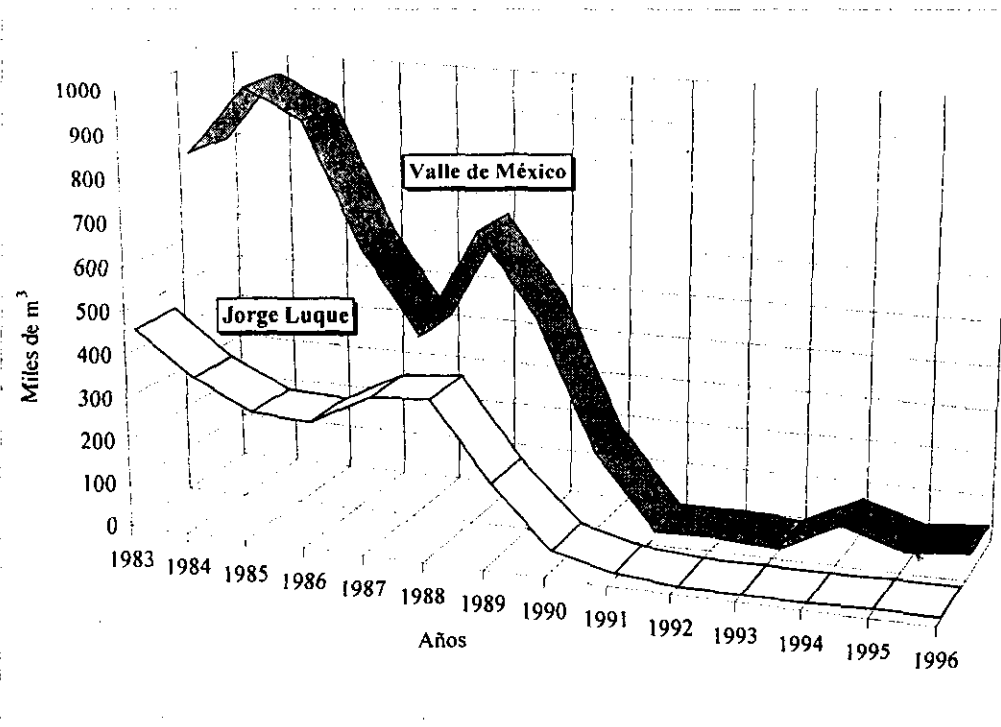
A 3.1.2 Diesel

El diesel es consumido principalmente por autobuses urbanos, camiones de carga y de pasajeros. También algunas industrias y establecimientos de servicio emplean este combustible, pero en menor cantidad que el combustóleo. A partir de Mayo de 1986, PEMEX comenzó a distribuir en la ZMCM 23 mil BPD de diesel especial para consumo automotriz, con un contenido promedio de 1% de azufre (PICCA, 1990); el diesel sin que se comercializa hoy en día contiene únicamente 0.05% (base peso) de azufre (PEMEX, 1993).

A 3.1.3 Combustóleo

El combustóleo es empleado principalmente en la industria, las termoeléctricas y los establecimientos de servicio. Por ser un combustible de baja calidad y con un contenido de 4.2% de azufre, las emisiones contaminantes producidas al ser quemado éste son sumamente agresivas al medio ambiente. Para reducir los óxidos de azufre, PEMEX produjo un combustóleo ligero, para su distribución en la ZMCM a partir de Noviembre de 1986, con un máximo de 3% de azufre en peso; este combustible tenía en 1990 un consumo de 12 mil BPD, lo cual representaba el 42% del consumo total de combustibles en la ciudad (PICCA, 1990). Respecto al uso de este combustible, se puede ver en la figura A 3.2 que a partir de 1989 se dio un descenso importante en el consumo de éste, inclusive a partir de 1992 ya es mínima su utilización en las termoeléctricas.

FIGURA A 3.2. CONSUMO DE COMBUSTÓLEO EN LAS TERMOELÉCTRICAS DEL VALLE DE MÉXICO



Fuente: Camacho y Estrada, 1998

A 3.2 Procesos urbanos

A 3.2.1 *Industria*

El inventario actual de establecimientos industriales en la ZMCM incluye 4,623 empresas (PROAIRE, 1996), las cuales contribuyen significativamente a la emisión de contaminantes por su tamaño, procesos de transformación y combustión. Entre las mas importantes destacan las siguientes ramas: química, fundición de hierro y acero, textil, de minerales no metálicos, hulera, papelera, alimenticia, vidriera, de plásticos, metal mecánica, asfalto, grasas y aceites y cementera.

Las industrias química y metalúrgica son particularmente agresivas al medio ambiente, y lo son mas cuando sus procesos están tecnológicamente atrasados y no poseen equipos de control de emisiones. Estos dos factores, además del poco control de los procesos de combustión, el empleo de combustibles con un alto contenido de azufre y el uso de solventes, originan importantes emisiones al ambiente.

La industria emite globalmente 105,723.85 ton/año de contaminantes, de los cuales 6,357.72 ton/año y 26,051 ton/año son de NO_x e HC, respectivamente; aunque el SO₂ (33,098.77ton/año) y las PST (31.519.92 ton/año) son los contaminantes, emitidos por la industria, cuantitativamente mas importantes. Con esto la industria ocupa un segundo plano dentro de los sectores mas contaminantes (tabla A 3.1).

En cuanto a la cobertura de equipos de control de emisiones en la industria, su uso es muy limitado y deficiente. En la mayoría de los casos las industrias lo hacen para capturar polvos fugitivos, tanto por necesidad del proceso como para evitar pérdidas. El nivel de operación y mantenimiento de los equipos de control es bajo, dando como resultado que, a pesar de tener instalados dichos equipos, éstos no operan eficientemente de acuerdo a su diseño.

A 3.2.1.1 *Generación de energía eléctrica*

Las centrales termoeléctricas Jorge Luque y Valle de México producían en 1989 en conjunto mas del 9% del total de los contaminantes emitidos por las industrias y establecimientos comerciales y de servicios, y si bien sus emisiones de SO₂ han disminuido con la substitución de combustóleo por gas natural, las emisiones de NO_x provenientes de estas fuentes siguen siendo importantes; por ejemplo, la generación de energía aporta 97.32, 19.32 y 162.72 ton/año de SO₂, HC y NO_x, respectivamente (tabla A 3.2).

TABLA A 3.1. INVENTARIO DE EMISIONES 1994 POR SECTOR (ton/año).

	PST	SO ₂	CO	NO _x	HC	TOTALES
Transporte						
Autos particulares	10,321.00	6,061.50	1,044,008	31,913	253,865.70	1,169,232.5
Pick up	1,049	353.80	73,419.40	2,675.30	19,373.64	96,871.14
Microbuses	397.00	827.40	224,077.60	9,395.70	66,472.89	301,170.59
Combis	42.00	650.40	134,954.00	4,918.00	35,108.70	175,673.1
Taxis	612.63	3,072.70	529,530.00	15,982	126,574.80	675,772.13
Autobuses (Ruta-100)	1,900.00	366.00	5,655.00	6,751.30	2,337.20	17,009.5
Foráneos y suburbanos	120.00	102.20	57,332.70	2,485.60	2,055.10	62,095.6
De carga	360.00	37.00	271,321.10	5,867.60	46,099.68	323,685.38
De carga (mas de 2 ejes)	1,902.00	266.00	4,735.80	7,204.00	2,079.50	16,187.3
Autobuses municipales	2,075.00	400.00	1,777.70	2,591.40	781.60	7,625.7
Locomotoras	38.52	26.28	50.52	414.00	16.84	546.16
Locomotoras de patio	24.91	36.50	52.12	293.96	29.59	437.08
Aeropuerto	0.00	0.00	1,583.23	1,294.89	523.43	3,401.55
Subtotal	18,842.06	12,199.78	2,348,497.17	91,786.75	555,318.67	3,026,644.43
Industria						
Generación de energía eléctrica	162.72	19.32	1,291.08	17,854.92	97.32	19,425.36
Refinación de petróleo/petroquímica	6.84	84.96	4.68	28.44	157.56	282.48
Industria química	973.68	3442.92	2,600.64	2,476.68	7,198.37	16,692.29
Minerales metálicos	549.84	621.84	1,458.36	553.44	461.04	3,644.52
Minerales no metálicos	1,675.32	11,710.56	323.28	4,933.56	3,167.64	21,810.36
Productos vegetales y animales	111.36	841.80	40.08	260.16	238.68	1492.08
Madera y derivados	384.36	3,912.24	463.32	1,821.96	1,442.40	8,024.28
Productos de consumo alimenticio	799.32	2,110.56	405.96	1,069.44	397.08	4,782.36
Industria del vestido	459.96	2,404.80	733.92	1,091.16	605.04	5,294.88
Productos de consumo (varios)	66.60	108.72	74.16	678.36	303.84	1231.68
Productos de impresión	775.92	19.44	15.00	13.68	5,015.04	5,839.08
Productos metálicos	196.92	559.08	653.40	467.88	1,547.64	3,424.92
Productos de consumo de vida media	98.88	37.80	100.68	69.96	599.40	906.72
Productos de consumo de vida larga	93.36	172.20	523.80	196.20	2,958.60	3,944.16
Artes gráficas	0.00	0.00	0.00	0.00	8,787.80	8,787.8
Otros	2.64	5.16	7.68	4.08	121.32	140.88
Subtotal	6,357.72	26,051.4	8,696.04	31,519.92	33,098.77	105,723.85

Continúa tabla A 3.1

Servicios	PST	SO ₂	CO	NOx	HC	TOTAL
Almacenamiento y distribución de gasolina	0	0	0	0	20127	20127
Lavado en seco (tintorerías)	0	0	0	0	12213	12213
Lavado y desengrase	0	0	0	0	29044	29044
Consumo de solventes	0	0	0	0	42005	42005
Superficies arquitectónicas	0	0	0	0	1,597.84	1,597.84
Panaderías	0	0	0	0	2291	2291
Pintura automotriz	0	0	0	0	5976	5976
Pintura de tránsito	0	0	0	0	3381	3381
Esterilización en hospitales	0	0	0	0	20	20
Incineración en hospitales	0	0	0.54	0.51	0.02	1.07
Uso de asfalto	0	0	0	0	19095	19095
Plantas de tratamiento de aguas residuales	0	0	0	0	56	56
Combustión residencial	372	1483	730	3808	289	6682
Combustión comercial/institucional	697	5713	200	1457	61	8128
Combustión en hospitales	8	20	18	74	3	123
Mercadeo y distribución de gas LP	0	0	0	0	242,272	242,272
Subtotal	1,077	7,216	948.54	5,339.51	407,219.02	42,179,9.07
Vegetación	0	0	0	0	38,909	38,909
Suelos	425,337	0	0	0	0	425,337
Totales	451,613	45,468	2,358,141	128,645	1,025,759	4,009,627

Fuente: PROAIRE, 1996

TABLA A 3.2. INVENTARIO DE EMISIONES 1990 (ton/año).

Sector	Fuente	SO ₂	NOx	HC	CO	PST	TOTAL
Energía	PEMEX	14,781	3,233	31,730	52,645	1,154	
	Termoeléctricas	58,247	6,613	113	560	3,545	
	Subtotal	73,028	9,846	31,843	53,205	4,699	172,621
Industria y servicios	Industria	65,782	28,883	39,981	15,816	10,242	
	E. mercantiles	22,060	3,988	121	466	2,469	
	Subtotal	87,792	32,871	40,102	16,282	12,711	189,758
Transporte	Autos privados	3,557	41,976	141,049	1,328,133	4,398	
	Taxis	806	9,518	31,986	301,162	997	
	Combis y minibuses	856	10,059	42,748	404,471	1,062	
	R-100	5,224	8,058	2,439	6,260	240	
	Autobuses Edo. de Méx.	13,062	18,262	5,298	12,612	601	
	Carga a gasolina	955	16,994	67,864	779,585	1,186	
	Carga a diesel	20,063	26,126	7,293	16,515	923	
	Otros (trenes, aviones, etc.)	251	2,698	1,693	5,040	142	
Subtotal	44,774	133,691	300,380	2,853,778	9,549	3,342,172	
Degradación ecológica	Por áreas erosionadas	0	0	0	0	419,439	
	Incendios y otros procesos	131	931	199,776	27,362	4,201	
	Subtotal	131	931	199,776	27,362	423,640	651,840
TOTALES		205,725	177,339	572,101	2,950,627	450,599	4,356,391

Fuente: PICCA, 1990

A 3.2.2 Servicios

En la ZMCM las fuentes que generan contaminantes incluyen los denominados giros menores o de servicios; éstos se clasifican en: baños públicos, hoteles, centros deportivos, hospitales, lavanderías, tintorerías, restaurantes, panificadoras y tortillerías. Según la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, en la ZMCM existen 13,269 establecimientos de servicios; de los cuales, 79% se encuentran en el DF y los restantes en el Edo. de México (PROAIRE, 1996). Respecto al tipo de combustible consumido por estos establecimientos, de acuerdo con el inventario de 1989, los baños públicos, panificadoras, hoteles, deportivos y hospitales utilizaban combustóleo preferentemente; mientras que algunos hoteles consumían diesel y las tintorerías usaban principalmente petróleo diáfano; mientras que los expendios de alimentos consumían gas LP (PICCA, 1990).

De acuerdo con el inventario 1989, la producción, almacenamiento y distribución de combustibles generaba alrededor del 14% de la contaminación proveniente de fuentes fijas. Casi la tercera parte de estas emisiones estaban constituidas por HC y alrededor de la sexta parte por óxidos de azufre. Particularmente, las principales fuentes de HC crudos provenían de centros de proceso, distribución, transporte y almacenamiento de combustibles.

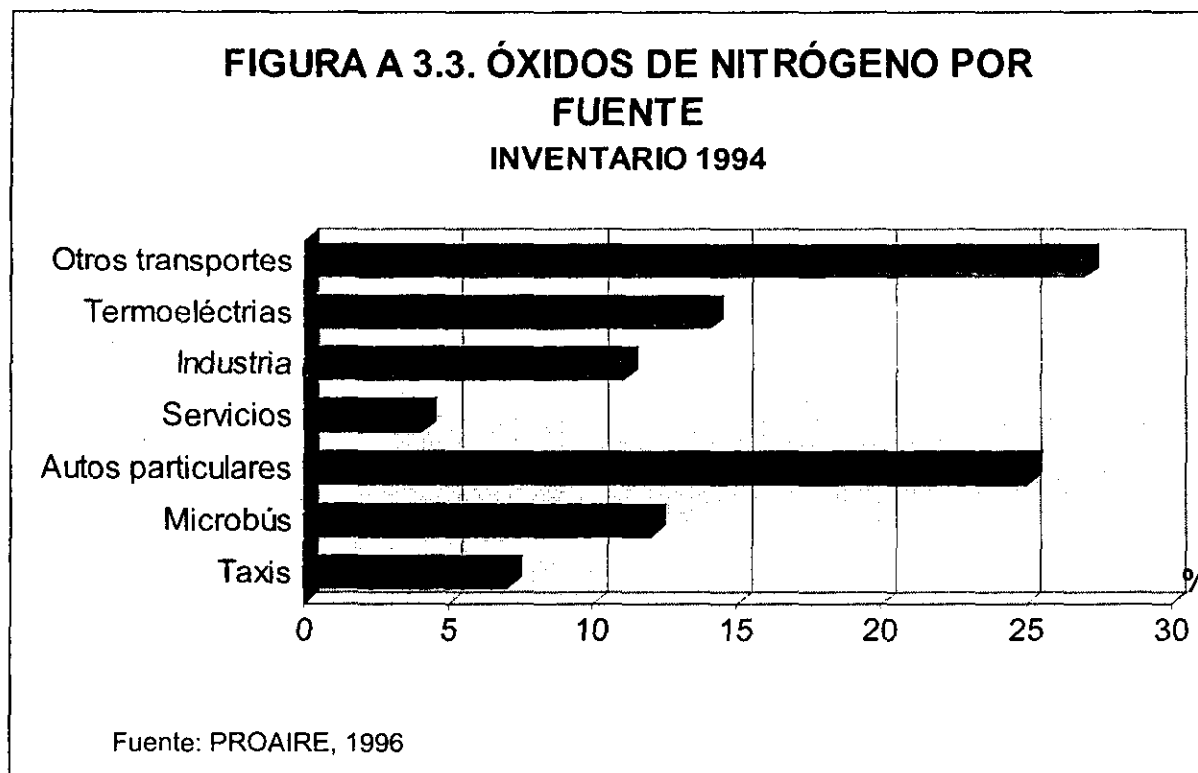
A 3.2.3 Transporte

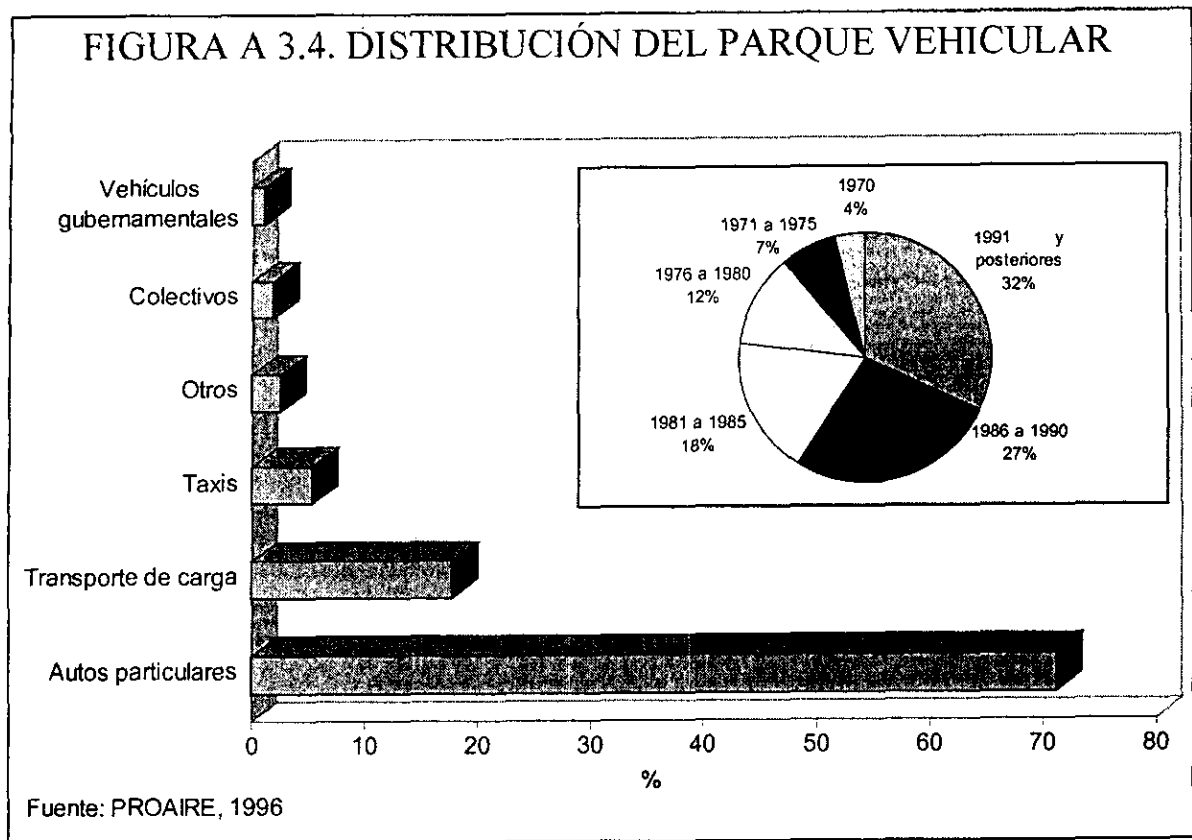
La extensión del área urbana y las intensas actividades que comprenden la vida económica y social de la ciudad obligan a que las personas tengan que desplazarse grandes distancias para cumplir con sus actividades cotidianas. Este factor repercute en que el consumo de combustibles por parte de los vehículos automotores constituya la principal fuente de emisiones contaminantes de la ZMCM. Otro factor importante lo es el parque vehicular de la esta ciudad, el cual ha crecido de manera persistente durante los últimos años a tasas cercanas al 10% anual. Se estima que actualmente circulan entre 2.5 y 3.1 millones de automotores (DGPCC, 1995 y PROAIRE, 1996).

Según el inventario de emisiones 1989, las emisiones vehiculares representaban el 76% del total de los contaminantes emitidos; y específicamente, los autos particulares emitían mas de la mitad de los contaminantes de origen vehicular. Por otra parte, los taxis, combis y minibuses vertían en conjunto el 24% de las emisiones vehiculares, siendo el transporte colectivo el de mayor aporte en emisiones por viaje realizado. Por su parte, los camiones de carga liberaban mas del 26% de los contaminantes de origen vehicular; particularmente, los camiones de carga a diesel en la ciudad representaban alrededor del 2% de la contaminación proveniente de automotores (tabla A 3.2).

El aumento de la cantidad de vehículos y el uso intensivo del parque vehicular se refleja directamente en las emisiones, ya que esto provoca un mayor consumo de combustibles y con ello, se tiene en consecuencia mayor contaminación. El inventario de emisiones de 1994 indica que el sector transporte emite anualmente 3,026,645 ton/año de contaminantes; 2,348 ton/año de CO; 555,319 ton/año de HC y 91,787 ton/año de NOx (tabla A 3.1); con esto el sector transporte se ubica como la principal fuente de NOx (figura A 3.3).

Actualmente se comienza a apreciar en el parque vehicular un predominio de autos posteriores a 1991 (32%), los cuales cuentan con convertidor catalítico; asimismo, los vehículos anteriores a 1985 representan ya menos de la mitad (41%) del total en la ZMCM, observándose que el 59% del parque vehicular no tiene mas de 12 años. No obstante, los autos particulares continúan ocupando un porcentaje (más del 70%) muy elevado (figura A 3.4), siendo la fuente contaminante mas importante en su sector, sobre todo en lo referente a HC y NOx (tabla A 3.1).





Estimaciones recientes señalan que actualmente se realizan alrededor de 36 millones de viajes-persona-día en la zona metropolitana, correspondiendo al automóvil particular satisfacer sólo el 28% de los mismos (WRI-ITAM-SEMARNAP, 1996); también se ha observado que la velocidad promedio vehicular de la ciudad de México es de 36 Km/h (PROAIRE, 1996). Esta velocidad sumamente baja, se ve reducida aún mas cuando hay marchas y plantones.

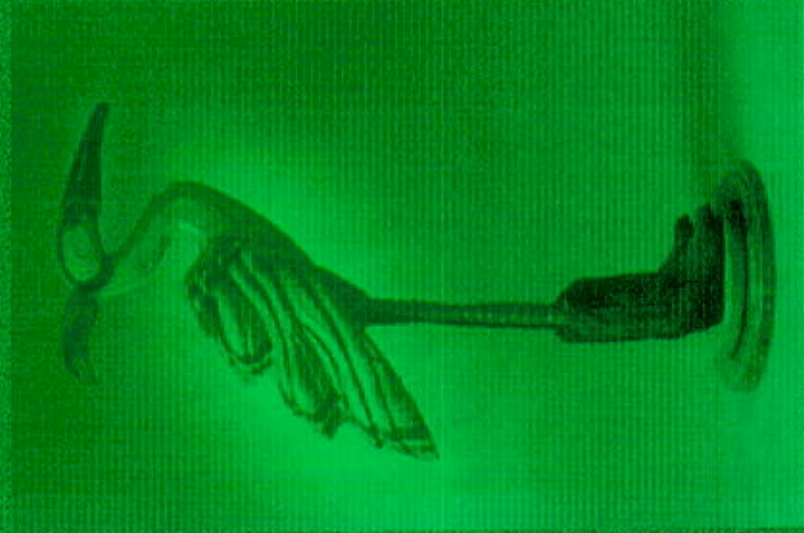
A 3.2.4 Suelo y vegetación

El desmonte, el decremento de cuerpos de agua y las practicas agropecuarias no conservativas (del ambiente) han propiciado que los suelos deshidratados y desprovistos de una cubierta vegetal permanente, estén sujetos a la erosión eólica, generando partículas suspendidas principalmente en la época de estiaje. Además de la erosión del suelo, otra fuente importante de las partículas suspendidas es la suspensión de polvos provenientes de áreas con y sin pavimento; particularmente de zonas lacustres del exlago de Texcoco, al Noreste de la ciudad de México. Así pues, la influencia de las fuentes naturales sobre la contaminación del aire alcanzó las 419,439 ton/año en 1989 (tabla A 3.2), cantidad que se incrementó a 425,337 ton/año en 1994 (tabla A 3.1). Por su parte, la vegetación tiene como principal aporte la liberación de HC, misma que llegó a 38,909 ton/año en 1994 (tabla A 3.1).

ANEXO CUATRO

ATENCIÓN

Anónimo



En el arte de vivir, el hombre es al mismo tiempo el artista y el objeto de su arte, es el escultor y el mármol, el médico y el paciente.

Enrich Fromm

Ética y Psicoanálisis



PRODUCCIÓN DEL GAS LICUADO DE PETRÓLEO

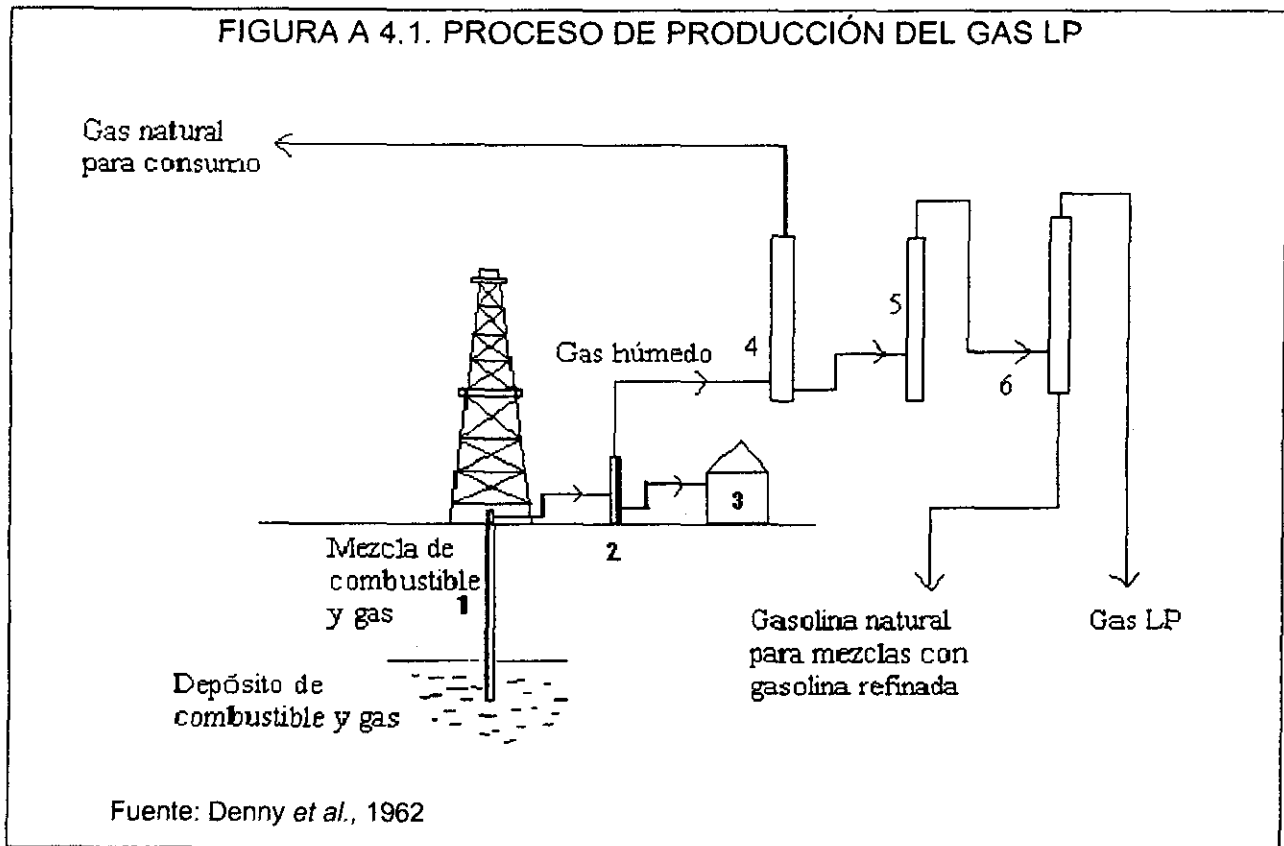
A 4.1 Características de gas LP

El gas licuado de petróleo (gas LP) es un combustible de origen fósil constituido por mezclas de propano y butanos; aunque dependiendo de su formulación puede contener etano, pentano, hidrocarburos mas pesados y una pequeña cantidad de olefinas (principalmente propeno y butenos). El término gas LP ha sido generalmente aplicado a combinaciones propano, butano e isobutano; donde, dependiendo del origen (es decir las características que tenga el crudo extraído de un pozo en particular) varían las proporciones en las cuales se encuentre cada uno de estos alcanos (Denny *et al.*, 1962). Se denomina gas licuado porque aunque se produce en estado de vapor, para su almacenamiento y distribución, se licúa mediante compresión y enfriamiento. Puesto que este combustible es incoloro e inodoro, para poder detectarlo cuando se fuga se le añade el compuesto etil-mercaptano, el cual tiene un olor penetrante (PEMEX, 1997).

A 4.2 Producción

El gas LP puede producirse a partir de gas asociado, es decir gas que acompaña al petróleo al ser extraído, o como subproducto de procesos de refinación. Cuando proviene de gas asociado generalmente no contiene olefinas; sin embargo, cuando se obtiene de procesos de refinación como el cracking catalítico o térmico puede contener altas concentraciones de olefinas de 3 y 4 carbonos (PEMEX, 1997).

En términos generales, el proceso para la producción de este combustible consiste en lo siguiente (Denny *et al.*, 1962): 1) la extracción del crudo y gas húmedo; 2) pasar esta mezcla por una trampa de gas para separar el crudo y; 3) llevar a éste último a un tanque de almacenamiento; 4 y 5) el gas húmedo es entubado y conducido a una planta para absorción de gasolina. Este gas húmedo contiene gasolina natural, gas natural y gas licuado de petróleo. 6) En la planta mencionada, por un proceso de absorción, son separados la gasolina natural y los gases de gas licuado y el gas natural, el cual es enviado a la ciudad para su consumo. El combustible absorbido, saturado con hidrocarburos, es llevado a una torre de destilación, allí se separada la mezcla de gasolina natural y gas licuado, aunque todavía se tiene lo que se conoce como gasolina cruda. 7) En seguida, la gasolina cruda pasa a una torre estabilizadora donde es separada ya como gasolina natural y queda en la base de la torre; mientras que por la parte alta de ésta se separa el gas LP; es decir una mezcla de propano, butano e isobutano (figura A 4.1).



A continuación se muestra (tabla A 4.1) la producción de gas en los diferentes centros donde se genera este combustible. Cabe señalar que la empresa subsidiaria PEMEX Refinación suministra volúmenes adicionales de gas como resultado del refinamiento del crudo.

TABLA A 4.1. CENTROS PRODUCTORES DE GAS LP

Pemex Gas y Petroquímica Básica		Pemex Refinación	
Sitio	MBD	Sitio	MBD
Cactus	35.0	Ciudad Madero	3.9
Nuevo Pemex	50.0	Minatitlán	15.0
Cangrejera	49.0	Cadereyta	5.8
Morelos	37.0	Salamanca	9.2
Matapionche	3.3	Salina Cruz	13.2
Poza Rica	3.8	Tula	14.1
Reynosa	1.5		
Total	179.6 (74.5%)	Total	61.2 (25.5%)

Fuente: PGPB, 1996