



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

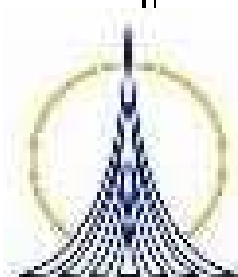
“EVALUACIÓN DE GASOLINAS
FORMULADAS EN CUANTO A SU
UTILIZACIÓN EN LA ZONA
METROPOLITANA DE LA CIUDAD
DE MÉXICO”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
FERMÍN PANTOJA ESPINOZA

ASESOR: ING. JORGE NÚÑEZ ALBA

MÉXICO, D.F.

2005





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.

DEDICATORIA

A mis queridos padres, Fermín y Guadalupe.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme conocerle y amarle entrañablemente desde mi nacimiento.

A MIS PADRES:

A mis queridísimos padres, Fermín y Guadalupe: Don de Dios, Gracias por su ejemplo, ternura, consejo y amor. A ellos que fueron y seguirán siendo el ejemplo luminoso de sencillez y honestidad, mi eterno amor.

A MIS HERMANOS:

J. Verónica, **L**ourdes, **G**uadalupe, **J**acobo, **R**osa Isela, **J**avier Rodrigo, **E**rika, y **G**ustavo de Jesús.

Por el profundo cariño que siempre nos ha unido; por el apoyo moral y tantas ideas aportadas en el camino del estudio y mi formación humana y profesional. Los quiero mucho.

A MI DISTINGUIDO DIRECTOR DE TESIS:

Ingeniero Jorge Núñez Alba.

Mi reconocimiento, admiración y aprecio por su orientación y paciencia en el ordenamiento y selección de tantas fuentes informativas. Agradezco profundamente su tacto y buena disposición mostrados a lo largo de este trabajo.

A MIS EXCELENTES MAESTROS:

Mi profundo respeto por su capacidad de transmitir sus conocimientos y por el intercambio de experiencias que abrieron surco para colocar la semilla de una vocación, hasta hacerla germinar.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO:

Verdadera Alma Mater, por su presencia como una estructura que ha sido mucho más que una institución hasta convertirse en parte vital de mi formación académica en Ingeniería Química.

“EVALUACIÓN DE GASOLINAS FORMULADAS EN CUANTO A SU UTILIZACIÓN EN LA ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO”

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES	
1.1 INTRODUCCIÓN.....	6
1.1.1 El petróleo.....	6
1.1.2 Clasificación de los aceites crudos.....	9
1.2 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN POR REFINACIÓN DEL PETRÓLEO.....	12
1.2.1 Destilación Atmosférica.....	12
1.2.2 Destilación al Vacío.....	12
1.2.3 Desintegración Catalítica Fluida (FCC).....	12
1.2.4 Isomerización.....	14
1.2.5 Reformación de Nafta.....	15
1.2.6 Alquilación.....	17
1.2.7 Hidrotratamiento o Hidrodesulfuración.....	18
1.2.8 Producción de Éteres.....	19
1.2.9 Fondo de Barril.....	19
1.3 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE UNA GASOLINA.....	20
1.3.1 Índice de Anticascabeleo.....	20
1.3.2 Sensibilidad.....	22
1.3.3 Volatilidad de la Gasolina.....	23
1.3.4 Contenido Máximo de Plomo	25
1.3.5 Contenido Máximo de Azufre	25
1.3.6 Propiedades Anticorrosivas.....	25
1.3.7 Tolerancia al Agua.....	25
1.3.8 Estabilidad.....	25
1.4 ADITIVOS AGREGADOS EN LA GASOLINA.....	26
1.5 GASOLINA OXIGENADA.....	27
1.6 GASOLINA REFORMULADA.....	28
1.7 CONCLUSIONES.....	29

CAPÍTULO 2 USO DE LA GASOLINA FORMULADA EN LA CALIDAD DEL AIRE DE LA ZMCM

2.1 INTRODUCCIÓN.....	31
2.2 INDICADORES DE CALIDAD DEL AIRE.....	32
2.2.1 Partículas suspendidas.....	34
2.2.1.1 Partículas Menores a 10 Micrómetros.....	34
2.2.1.2 Partículas Suspendidas Totales.....	37
2.2.2 Ozono.....	38
2.2.3 Óxidos de nitrógeno.....	41
2.2.4 Bióxido de nitrógeno.....	42
2.2.5 Hidrocarburos totales.....	44
2.2.6 Monóxido de carbono.....	46
2.2.7 Bióxido de azufre.....	49
2.2.8 Plomo.....	52
2.2.9 Lluvia ácida.....	52
2.2.10 Benceno.....	52
2.3 INVENTARIO DE EMISIONES POR FUENTES MÓVILES.....	54
2.3.1 Consumo de Combustibles.....	54
2.3.2 Inventario de Emisiones.....	55
2.3.3 Comparación entre el Inventario de Emisiones 1998 y 1996 para el Sector Transporte.....	57
2.3.4 El Transporte.....	57
2.4 CONCLUSIONES.....	60

CAPÍTULO 3 GASOLINA Y USO DE ADITIVO OXIGENANTE MTBE

3.1 INTRODUCCIÓN.....	62
3.2 SISTEMAS CATALÍTICOS DE PURIFICACIÓN DE GASES DE ESCAPE DE LOS VEHÍCULOS.....	63
3.2.1 Inyección electrónica de combustible.....	63
3.2.2 Convertidor catalítico.....	63
3.2.3 Circuito cerrado.....	64
3.2.4 Clasificación Vehicular en Función del Convertidor Catalítico.....	64
3.3 MUESTRA DE LAS UNIDADES VEHICULARES.....	65
3.4 COMBUSTIBLES DE PRUEBA.....	66
3.5 PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS DE EMISIONES.....	67
3.5.1 Procedimiento Federal de Prueba Norteamericano de 1987 (FTP).....	67
3.6 RESULTADOS ANALÍTICOS DE EMISIONES DE ESCAPE.....	69
3.7 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS DE LOS HIDROCARBUROS DE ESCAPE.....	71
3.8 ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL FOTORREACTIVO DE LOS HIDROCARBUROS.....	72
3.9 CONCLUSIONES.....	77

CAPÍTULO 4 EVALUACIÓN DE GASOLINA OXIGENADA CON ETANOL O MTBE

4.1 INTRODUCCIÓN.....	79
4.2 PROTOCOLO DE PRUEBA.....	82
4.3 COMPONENTES DE LA PRUEBA.....	82
4.3.1 Flotilla vehicular.....	82
4.3.2 Gasolinas empleadas.....	83
4.4 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN AIRE-COMBUSTIBLE (A/C).	84
4.4.1 Fórmula química de la gasolina.....	84
4.4.2 Reacción química de la gasolina.....	86
4.5 EFECTO DE LOS OXIGENANTES SOBRE LAS EMISIONES EVAPORATIVAS.....	88
4.5.1 Pérdidas de hidrocarburos por evaporación.....	88
4.6 EFECTOS DE LOS OXIGENANTES EN LAS EMISIONES DE TÓXICOS.....	91
4.7 COMPORTAMIENTO DE LAS EMISIONES DE ESCAPE (MONÓXIDO DE CARBONO, HIDROCARBUROS Y OXIDOS DE NITROGENO).....	92
4.7.1 Contaminantes producidos en procesos de combustión.....	94
4.8 CONCLUSIONES.....	95
CONCLUSIONES GENERALES.....	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

INTRODUCCIÓN

Hoy en día se percibe un sentido generalizado de que el futuro esperado no está funcionando, se ha inventado un lenguaje que habla en nuevos términos, inimaginables para el orden de la sociedad. Somos rehenes de un estilo de vida que nos predestina a la destrucción, la sociedad de consumo a transmutado los valores humanos: no se puede prescindir de los automóviles que arrojan CO₂, desodorantes en aerosol con clorofluorocarbono, de los pesticidas, bolsas no biodegradables en el supermercado, emisiones de gases por la industria, entre otras fuentes de contaminación.

La capa de ozono se desintegra y el calentamiento atmosférico está volviendo intolerable el pensar en el crecimiento industrial como progreso, ahora parece más una agresión a la condición humana. Se le puede concebir como un rompimiento catastrófico, sobre la imagen que tiene el hombre industrial de sí mismo.

El concepto de desarrollo, es uno de esos términos modernos que expresan rebelión contra la necesidad que gobernaba a todas las sociedades hasta el siglo XVIII. La noción de desarrollo promete una fuga del reino de la necesidad, mediante la transformación de los bienes comunes en recursos para utilizarlos en la satisfacción de los deseos ilimitados del individuo posesivo.

Paralelamente a la construcción de esta idea de progreso industrial, entró en boga otro concepto, que implicaba la aprobación de las masas para el desarrollo: participación. Ya que el desarrollo reduce las limitaciones en la necesidad de la gente (para su propio bien), transformando sus deseos vagos y en ocasiones inconscientes en necesidades, las cuales deben ser satisfechas.

Las necesidades redefinen los anhelos como carencias que deben ser satisfechas con recursos. Ya que los anhelos son ilimitados, los recursos se vuelven escasos debido al valor que la carencia les impone. Éste es el fundamento de la insaciable demanda por tener o consumir más.

Las necesidades son urgencias. Son anhelos que se han redefinido como exigencias por comodidades o servicios proporcionados por profesionales ajenos a las habilidades vernáculas de la comunidad. La aparición universal de las necesidades durante los últimos treinta años, ha replanteado la definición que se tenía sobre la condición humana.

Un ejemplo, es lo que significa la ciudad de México, ya que se debe proporcionar alimentos a la población por el crecimiento que registra día con día. Son más las personas que viven en ella y necesitan transporte público o automóviles norteamericanos reciclados, porque no tienen otra opción que la de desplazarse diariamente desde su domicilio para trabajar en la economía de mercado. La ciudad de México se encuentra más allá de la catástrofe. Es una metáfora de todo aquello que ha salido mal en el desarrollo. Esa antigua ciudad, fundada sobre un lago ubicado en el aire prístino de un elevado valle montañoso, no contará con aire limpio¹ ni agua en el año 2050. Pero lo que resulta maravilloso es el por qué la ciudad ha sobrevivido, convirtiéndose en un símbolo de estabilidad y equilibrio entre vecinos más allá de la catástrofe.

Es claro que existen varias paradojas: nula planeación en el uso de recursos naturales; carencia de un criterio rector para el mejor y más racional aprovechamiento; ambición sin límites para ejercer el dominio sobre los ecosistemas; entre otros factores. Han originado una degradación del medio ambiente, que no conoce tiempos, fronteras, posición social y no tiene antecedentes en la historia de la humanidad.

Es importante un cambio en la conciencia de la humanidad, para afrontar las agresiones ambientales que le perjudican. Por ejemplo, se tiene el caso de Estados Unidos que es el principal productor de emisión de gases contaminantes a la atmósfera, es el único país que se niega a firmar dos de los principales acuerdos internacionales: protocolo de Kioto² y el protocolo de Montreal³.

¹ Si no logramos entender que el problema de emisión de contaminantes a la atmósfera puede provocar un desastre total, ya que sus efectos son globales: reducción de la capa de ozono; lluvias ácidas; contaminación de agua y suelos; destrucción de bosque; entre otro. Se debe entender que la contaminación por emisión de gases, tiene consecuencias para la vida en general.

² La discusión del Protocolo de Kioto (1997), para limitar las emisiones de "gases invernadero", debe ser un nuevo llamado a los países que se han negado a adherirse como Estados Unidos, Canadá y Australia. Este es uno de los temas que discutieron en la reunión de Johannesburgo, aunque no se llegó a ningún acuerdo al respecto.

³ El Protocolo de Montreal fue firmado en Canadá en 1987, en el marco del Convenio de Viena. Es un acuerdo internacional que regula el consumo, producción, y comercio mundial de sustancias que disminuyen la capa de ozono, entre los cuales se encuentran los Clorofluocarbonos (CFC), los agentes de extinción de incendios (Halones), los Hidrofluocarbonos (HCFC), el Metilcloroformo (MCF) y el Tetracloruro de Carbono (CCL4). Estas sustancias se utilizan ampliamente en la industria de la refrigeración, aire acondicionado, fabricación de espuma plástica y sistema de extinción de incendios.

A finales de los 80's, la contaminación derivada por el alto consumo de gasolina en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, tuvo un punto de inflexión. A partir de este momento, se cuestiona el uso de gasolina en el parque vehicular. Se intenta conocer cuáles son los procesos químicos en la refinación de hidrocarburos y eventualmente las pequeñas cantidades de productos de sustitución (compuestos oxigenados y aditivos). Se quiere saber si las gasolinas formuladas de acuerdo a su utilización en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, son realmente de alta eficiencia y calidad, que opciones se tienen para su reformulación incluyendo el proceso de toma de decisiones para introducir un nuevo combustible. Asimismo, dictaminar el grado causalidad en los problemas de salud para todos los seres vivos y el medio ambiente. Desde una perspectiva económica, visualizar el proceso de comercialización de la gasolina, los costos de producción, sus impactos económicos en los consumidores finales y los costos ecológicos.

Estos puntos mencionados implicarán la verificación y avance en los conocimientos científicos, para los proyectos de reformulación de las gasolinas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

La información que presento en la presente tesis fue obtenida de diferentes bibliografías y por consultas realizadas a personalidades que trabajan en las diferentes dependencias e instituciones de investigación. Así también con información autorizada, que obtuve al haber estado trabajando profesionalmente en la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; en los Proyectos de Normas Oficiales Mexicanas del Programa Nacional de Normalización del año 2002, 2003 y 2004.

La preocupación por el medio ambiente, ha permitido cuestionar la paradoja del desarrollo. El debate abarca a gran parte de la ciencia: ciencias naturales y ciencias sociales. ¿Cómo se puede lograr el crecimiento económico, con la preservación de los recursos naturales?, ¿Cómo racionalizar el uso de los recursos renovables y no renovables?, ¿Cuáles son los recursos naturales que debemos preservar para las futuras generaciones?, ¿Cómo lograr un equilibrio entre "racionalidad económica" y "conservación del medio ambiente?", entre otras cuestiones.

Por ello, es importante el entender el avance de todas las ramas del conocimiento (ciencias naturales y ciencias sociales), para la situación que me he planteado desarrollar, se debe distinguir las distintas expresiones en función de las ubicaciones entre antropocentrismo⁴ y biocentrismo⁵. El texto que se consignó en la Constitución, aunque establece un derecho al medio ambiente no rebasa el enfoque antrocentrico, lo cual es insuficiente por su enfoque parcial⁶.

⁴ Afirma que el derecho está para servir al hombre.

⁵ Por la amenaza de los equilibrios ecológicos que representan las libertades y prerrogativas así concebidas, se ha venido construyendo un principio radicalmente diferente: biocentrismo. El cuál considera al hombre, no como un ser apartado de la naturaleza, sino formando parte de ella.

⁶ Una breve pero clara exposición sobre estas corrientes, desde la perspectiva de la filosofía moral y la filosofía del derecho, puede encontrarse en: Mosterín, J. y Riechmann, J., "Animales y ciudadanos:

Esto determina en cierta manera, la forma en que entendemos los problemas relacionados con la contaminación ambiental. Intentaré desarrollar esta problemática desde una perspectiva de salud. Ya que los contaminantes atmosféricos tienen un ciclo natural, con patrones temporales que pueden ser de algunas horas o incluso algunos años de duración. Los contaminantes primarios, se emiten por fuentes naturales, como son el suelo y las erupciones volcánicas, o por fuentes antropogénicas: a⁷) en el caso de los procesos de transformación industrial; y, b) los procesos de combustión interna de los vehículos automotores.

Los contaminantes en el aire tienen diferentes grados de toxicidad en los humanos, animales y vegetales; dependiendo de las condiciones de humedad. El contaminante más tóxico es el plomo y de menor toxicidad es el monóxido de carbono. Los efectos de este tipo de contaminación sobre la salud, tienen funciones extremas. La asociación entre un contaminante y una enfermedad o una defunción pueden responder a causas múltiples (duración y niveles de concentración), por ello, es difícil estimar la precisión de las relaciones causa-efecto.

Los contaminantes de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, se miden utilizando procesos estandarizados que permiten su comparación a nivel internacional. Las estaciones fijas de análisis continuo están ubicadas de acuerdo a criterios y normas internacionales, para permitir un muestreo constante de las emisiones de gases para obtener resultados representativos de la calidad promedio del aire en toda la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Indagación sobre el lugar de los animales en la moral y el derecho de las sociedades industrializadas", TALASA, 1995.

⁷ Como ejemplo, se puede mencionar el dióxido de azufre que modifica el pH de la atmósfera, transformando la lluvia en lluvia ácida, con una modificación en los nutrientes del suelo (desertificación).

1 / GENERALIDADES

1 / Generalidades

En este primer capítulo se establece un marco de referencia general acerca de los procesos de transformación fisicoquímica, implicadas en la manufactura de la gasolina a partir del petróleo, y las propiedades y características específicas de que deben disponer las gasolinas para empleo en motores de combustión interna.

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1 El petróleo

Del latín petroleum (Petra-piedra y oleum-aceite), significa aceite de piedra. El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, básicamente una combinación de 76 a 86% de carbono y de 10 a 14% de hidrógeno. A veces contienen otros compuestos mezclados como oxígeno, azufre y nitrógeno. Encontrándose huellas de compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales.

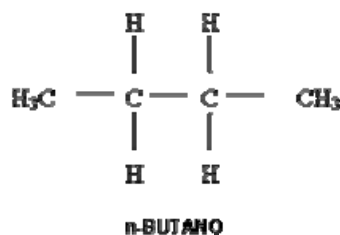
El petróleo corresponde a un grupo de sustancias bituminosas muy abundantes en la naturaleza, que se encuentran en variadas formas y reciben diversas denominaciones como petróleo en bruto, aceite de piedra, nafta, asfalto, o bien se halla mezclado con materiales minerales, como ocurre en las pizarras bituminosas.

El petróleo se encuentra en el subsuelo, impregnado de formaciones de tipo arenoso y calcáreo. Asume los tres estados físicos de la materia, sólido, líquido y gaseoso, según su composición y condiciones existentes de presión y temperatura. El color que presenta es entre el ámbar y el negro e insípido, de densidad menor que la del agua en estado gaseoso.

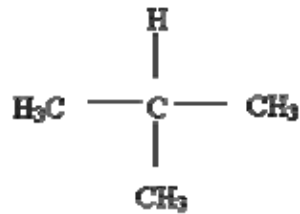
Estructura Molecular de los Crudos

Hidrocarburos saturados, también llamados parafinas

Normales: En este caso se trata de cadenas continuas de carbonos. Ejemplo el butano, alcano de cuatro carbonos lineales.



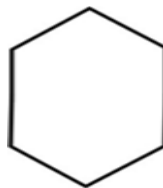
Isoparafinas: Las cadenas de hidrocarburos son ramificadas como se muestra a manera de ejemplo para el isobutano.



ISOBUTANO

El isobutano y el butano, contienen cuatro carbonos - son isómeros. su estructura y propiedades físicas y químicas son diferentes.

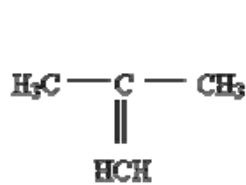
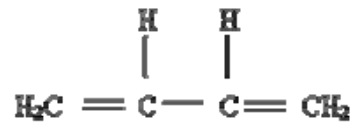
Cíclicos: Los hidrocarburos de este tipo, también llamados naftenos, son ciclos de carbonos como se pueden observar en el caso del ciclohexano.



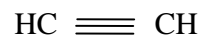
CICLOHEXANO

Hidrocarburos insaturados

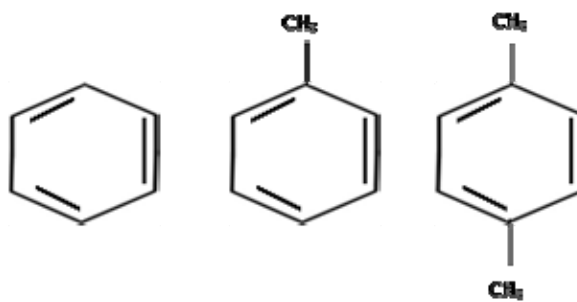
Alquenos: Contienen ligaduras dobles entre carbono y carbono en parte de su cadena. Los hay formados de cadenas continuas o ramificadas. Se les llama también olefinas.

**ISOBUTENO****1-3, BUTADIENO**

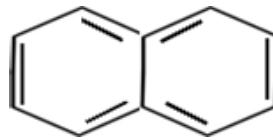
Alquinos: En estos compuestos la ligadura del carbono con el que le sigue es triple.

**ACETILENO**

Arenos: También conocidos como aromáticos; ejemplo.

**BENCENO****TOLUENO****XILENO**

Existen también aromáticos policíclicos en los que uno o varios anillos aromáticos se unen entre sí, el más sencillo lo representa el naftaleno en el cual dos anillos de benceno se fusionan.



NAFTALENO

1.1.2 Clasificación de los aceites crudos

Los aceites crudos contienen inmensas variedades de compuestos, y con base en el mayor o menor contenido de alguna de las familias de productos químicos presentes se les puede agrupar en:

- Parafínicos
- Intermedios
- Nafténicos

Según la predominancia de algunos de estos tipos de compuestos en el crudo. La clasificación más empleada y conocida es la que se basa en su densidad API definida por el *American Petroleum Institute* (ver tabla 1.1).

Tabla 1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS DE ACUERDO A SU DENSIDAD		
<i>CRUDO</i>	<i>Grados API</i>	<i>Densidad, g/ml</i>
Extrapesado	<10.0	>1
Pesado	10-22.3	1-0.92
Mediano	22.3-31.1	0.92-0.87
Ligero	31.1-39	0.87-0.83
Superligero	>39	<0.83

La densidad API es el cociente del peso de un cierto volumen de una sustancia a una cierta temperatura, relacionada al mismo volumen de agua a la misma temperatura determinada y corregida por ciertos parámetros de medición. Cuanto menor es el valor de la densidad API más viscoso es el crudo, su proceso de refinación y transformación de moléculas requiere de procedimientos cada vez más costosos y complejos, de ahí que su precio sea menor que el del crudo ligero que tiene menos azufre y proveerá gran proporción de carburantes con menor inversión en su refinación.

En México se extraen tres variedades de petróleo crudo para exportación, el Pesado o Maya, cuya densidad es 22 API^o y con un contenido de 3.3% de azufre en peso, que en el año 2000 alcanzó un precio promedio de 22.81 dólares; el Ligero o Istmo, de 33.6 API^o y 1.3% de azufre en peso, cuyo precio promedió 27.67 dólares el barril en el mismo año; y el Superligero u Olmeca, con densidad de 39.3 API^o y 0.8% de azufre que se vendió a 28.94 dólares el barril.

Las figuras 1.1 y 1.2, indican los grados API de crudos ligeros y pesados, así como los porcentajes de azufre de los aceites crudos de diferentes países comparados con los mexicanos (Olmeca, Istmo y Maya).

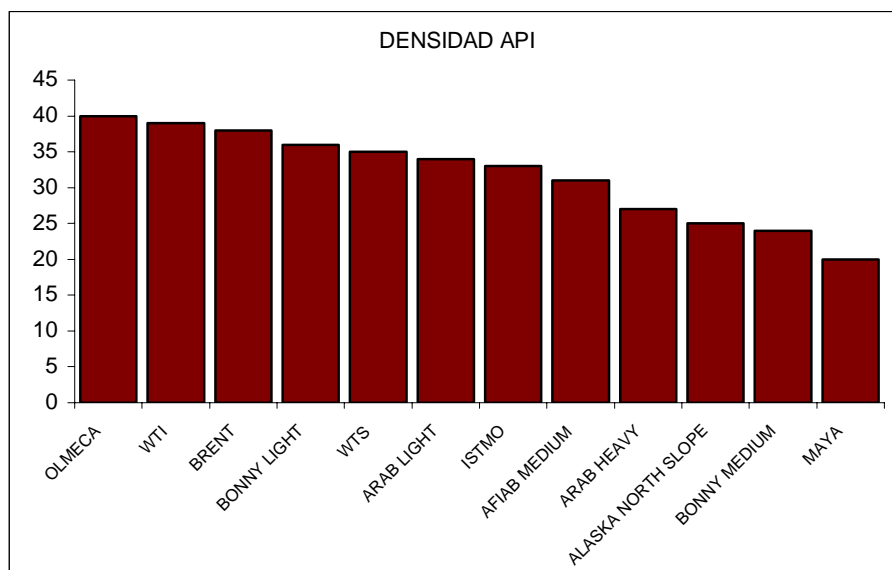


Figura 1.1 Densidad API^o de aceites crudos ligeros y pesados.

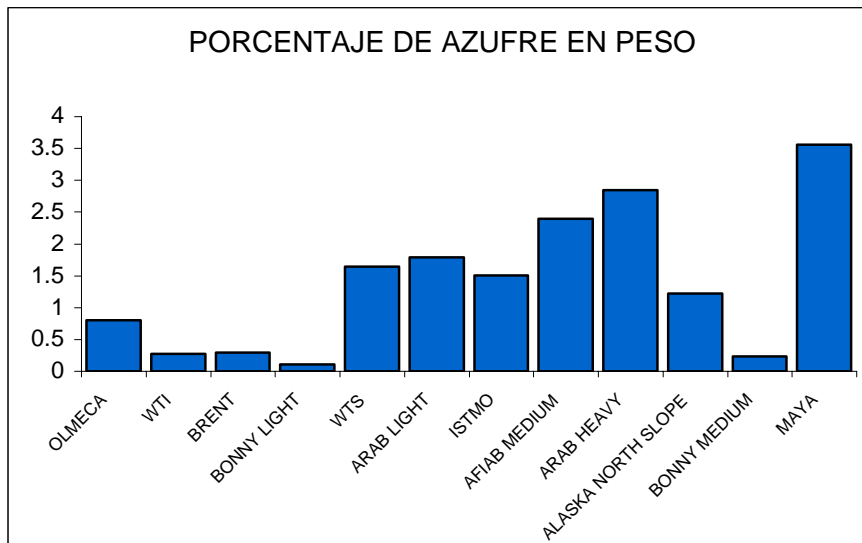


Figura 1.2 Porcentaje de azufre en peso, de aceites crudos ligeros y pesados.

Distingamos las temperaturas más comunes a que se fraccionan las diferentes corrientes de crudo destinadas a ser transformadas químicamente para obtener entre otros productos la gasolina.

Corte	Temperatura de ebullición °C
Gasolina ligera de torre atmosférica	85
Gasolina pesada o nafta	104
Querosina	271
Gasóleo atmosférico	321-430
Gasóleo de vacío	510-565

1.2 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN POR REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

Conjunto de procesos físicos y químicos de conversión a que se somete el petróleo crudo, para obtener de él como producto diversos hidrocarburos, con propiedades físicas y químicas bien definidas.

1.2.1 Destilación Atmosférica

Es el primer proceso de refinación al que se somete el petróleo, para la separación de sus componentes por vaporización parcial del mismo.

La mezcla de petróleo se calienta en equipos especiales y pasa a una columna de destilación que opera a presión atmosférica en la que, aprovechando la diferente volatilidad de los componentes de la mezcla de petróleo, se logra una separación en diversas fracciones que incluyen gas de refinería, gas licuado de petróleo, nafta, querosina, gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.

1.2.2 Destilación al Vacío

Es el proceso de destilación que se realiza en una torre de fraccionamiento, que opera a presión inferior a la atmosférica.

La torre es alimentada por el crudo reducido de la destilación atmosférica, logrando la vaporización adicional de un producto que se denomina gasóleo de vacío, que se utiliza como materia prima en otros procesos que forman parte de las refinerías para lograr la conversión de este producto pesado en otros ligeros de mayor valor.

1.2.3 Desintegración Catalítica Fluida (FCC)

Este es un proceso de conversión de hidrocarburos pesados presentes en los gasóleos de vacío, que permite producir gasolina, y en consecuencia aumentar el rendimiento de este combustible en las refinerías, disminuyendo la producción de residuales.

En este proceso se rompen los hidrocarburos de cadena larga que componen el gasóleo pesado, generándose gasolina que contiene 30% de aromáticos y de 20 a 30% de olefinas, además de compuestos más ligeros. De todos los procesos de conversión que existen la desintegración representa 57% de la capacidad total a nivel mundial.

El proceso FCC se basa en la descomposición o rompimiento de moléculas de alto peso molecular; esta reacción se promueve por un catalizador sólido con base en zeolitas en presentación pulverizada, que se incorpora a los hidrocarburos de carga en un reactor de tipo tubular con flujo ascendente. A la salida del reactor, el catalizador se separa de los productos de reacción a través de ciclones, y el coque que se genera y

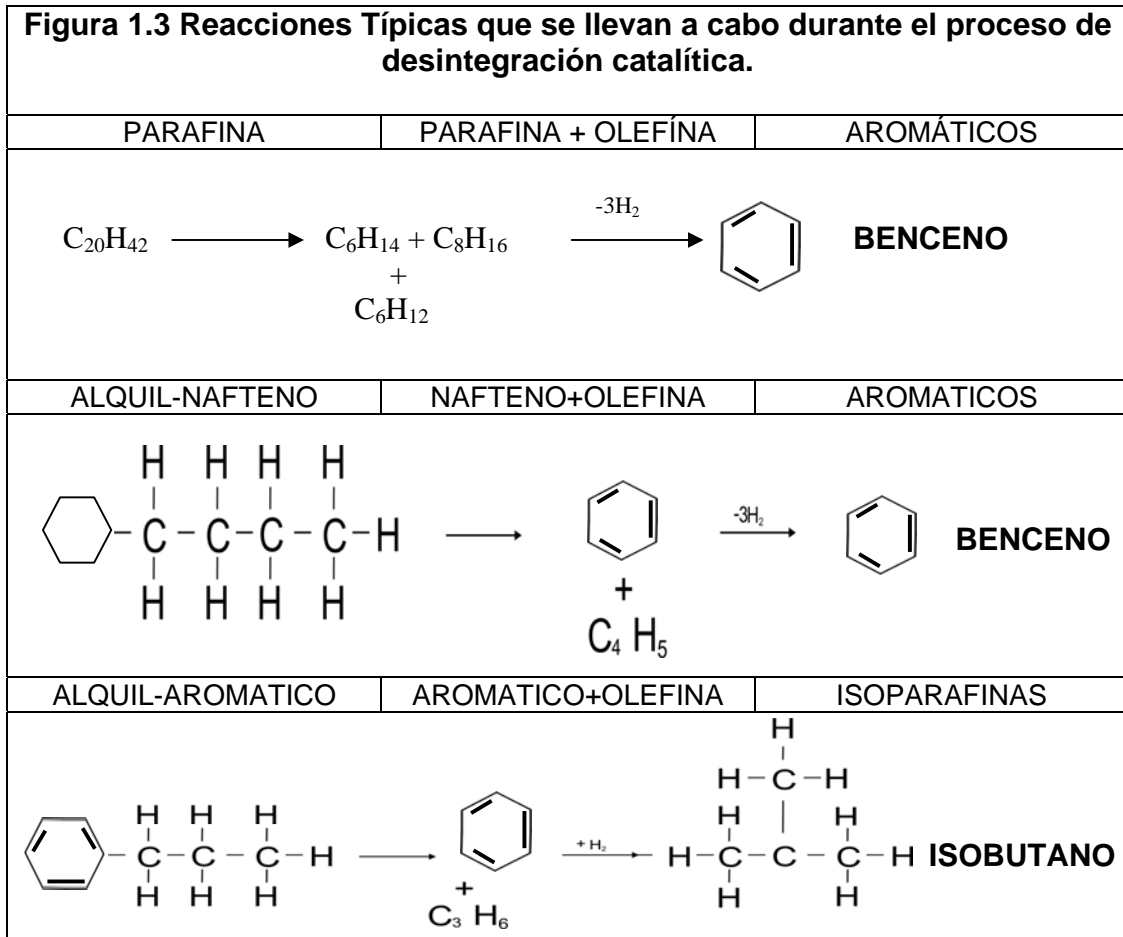
adhiera al mismo por las altas temperaturas de reacción, se quema en un equipo especial antes de recircularse al reactor; la energía liberada en el quemado sirve para dar parte del calentamiento de la corriente de carga.

En el proceso se producen, además de gasolina, productos más ligeros como gas seco (metano y etano) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono, de carácter olefínico, que se utilizan como materia prima en la producción de éteres y gasolina alquilada en procesos subsecuentes de la refinería. También se genera un producto pesado rico en aromáticos, conocido como aceite cíclico ligero, que se procesa en las hidrotratadoras de la fracción diesel, y otro denominado aceite decantado que se incorpora al combustóleo.

En la tabla 1.2 se esquematizan las propiedades y destino de los productos de la desintegración catalítica.

Tabla 1.2 Propiedades de los productos y destino, en la desintegración catalítica.		
PRODUCTO	PROPIEDADES	DESTINO
Coque		Consumido en proceso
C ₂ y ligeros		Gas combustible
Propileno	Olefínico	Carga de alquilación, petroquímicos
Propano		Venta de propano, gas combustible
Butileno	Olefínico	Carga de alquilación
Isobutano		Carga de alquilación
Butano normal	93.0 ROM, 92.0 MON, 51.6 RVP	Mezclado de gasolinas
C ₅ + Gasolinas	92-99 RON, 78-85 MON	Mezclado de gasolinas
Aceite cíclico ligero	Gravedad API menor a la de la alimentación (12 ^o -25 ^o API) bajo índice de cetano	Combustible destilado
Aceite cíclico pesado	Gravedad API muy baja (-5 ^o a 10 ^o API)	Combustóleo residual Reciclado Carga de coquización

Algunas reacciones típicas que se llevan a cabo durante el proceso de desintegración catalítica se indican en la siguiente figura 1.3.



1.2.4 Isomerización

En el proceso de isomerización se convierten las moléculas de cadena lineal en hidrocarburos isómeros de cadenas ramificadas. El proceso es una fuente alterna para incrementar el octanaje de la gasolina y generalmente su materia prima es la gasolina natural que se separa del crudo por destilación.

Los isómeros son moléculas que tienen el mismo tipo y cantidad de átomos, pero con diferente estructura en su conformación. En el caso particular de las parafinas, que son hidrocarburos constituidos por cadenas de átomos de carbono asociados a hidrógeno, se tiene para una misma fórmula general ($C_nH_{(2n+2)}$) una gran variedad de estructuras; cuando la cadena de átomos de carbono es lineal, el compuesto se denomina parafina normal, y si la cadena es ramificada, el compuesto es una isoparafina.

En el grupo de parafinas que forman parte de las gasolinas, las isoparafinas tienen número de octano superior a las parafinas normales, de tal manera que para mejorar la calidad del producto se utiliza un proceso en el que las parafinas normales se convierten en isoparafinas a través de reacciones de isomerización.

La práctica es separar por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizador de platino soportado en g-alúmina.

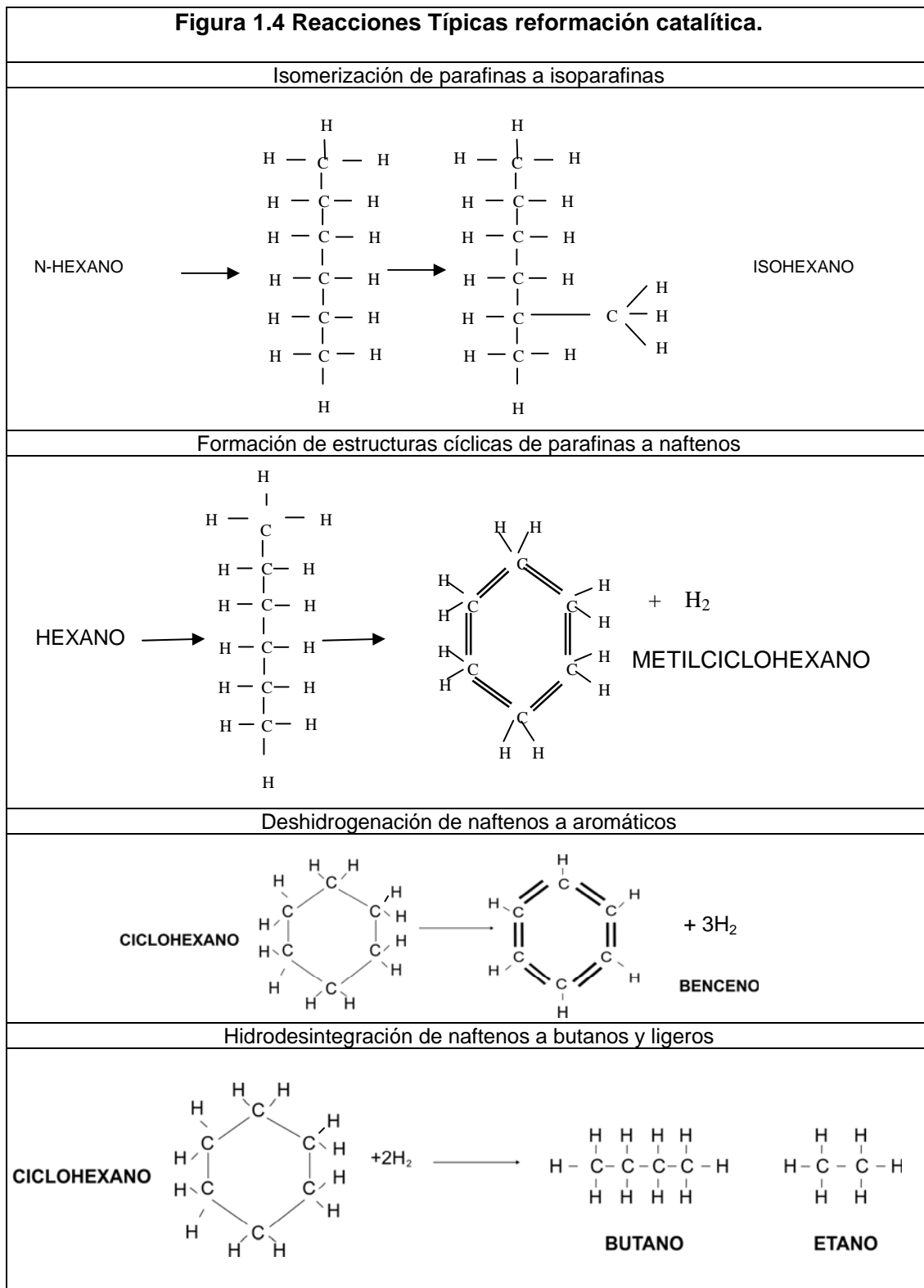
1.2.5 Reformación de Nafta

La reformación es un proceso que aumenta el octanaje de una corriente y su destino es formar parte de la gasolina. Los cortes de nafta que se obtienen por destilación directa de cualquier tipo de petróleo presentan un número de octano muy bajo (45 a 55), y serían inaplicables para la gasolina que requieren los automóviles modernos (octanajes de 80 a 100).

Es necesario entonces modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas, y para ello se utiliza el proceso de reformación en el que a condiciones de presión moderada y alta temperatura, se promueven reacciones catalíticas conducentes a la generación de compuestos de mayor octano, como los hidrocarburos saturados, en aromáticos, entre otras cosas, el producto final puede tener 60% de ellos, además de generar también isoparafinas.

Simultáneamente en las reacciones se produce hidrógeno, que se utiliza en la misma refinería en los procesos de hidrotratamiento. Las reacciones son promovidas por catalizadores basados en g-alúmina como soporte de metales activos (platino-renio o platino-estaño).

En la figura 1.4 damos algunas reacciones típicas que se suceden en el proceso.



1.2.6 Alquilación

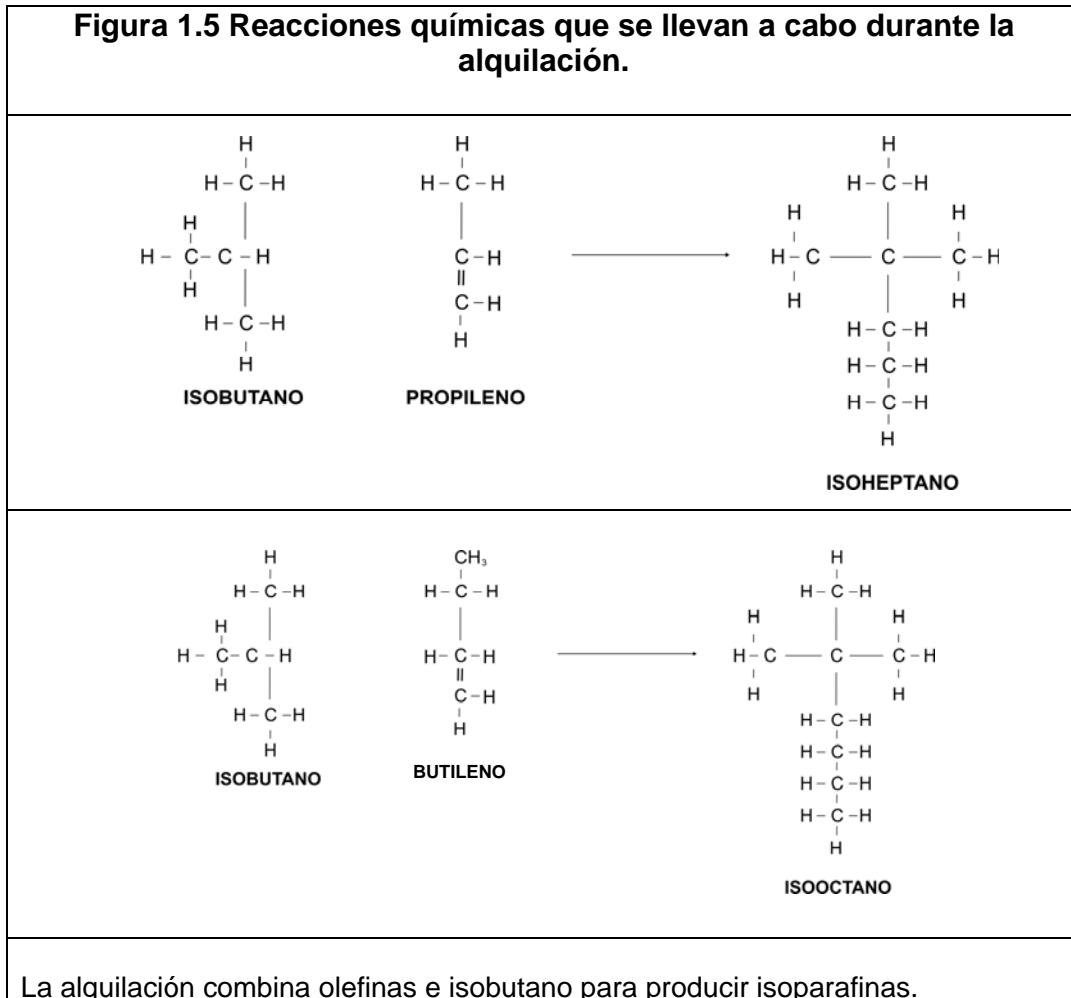
En el proceso de alquilación se hacen reaccionar olefinas con isoparafinas para hacer crecer la cadena de hidrocarburos y ramificarla. Generalmente el producto que se obtiene está dentro del rango de las gasolinas y contribuye en forma importante al volumen de ésta.

La síntesis química por medio de la cual se unen olefinas ligeras (propileno y/o butenos producidos en el proceso FCC antes descrito) con isobutano (proveniente de la fracción de gas LP recuperada en la destilación atmosférica del petróleo y complementada con corrientes equivalentes del procesamiento del gas natural). Al resultado de la síntesis se le denomina alquilado o gasolina alquilada, producto constituido por componentes isoparafínicos cuyos puntos de ebullición se ubican dentro del intervalo de la gasolina.

En sus inicios el proceso descrito tuvo como objetivo obtener un combustible aplicable a aviones de turbohélice, y aumentar el rendimiento de gasolina a partir de las diversas corrientes ligeras producidas en la refinería, pero actualmente su objetivo es producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica) la hacen hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada.

La alquilación es un proceso catalítico que utiliza un catalizador de naturaleza ácida fuerte, como es el ácido sulfúrico.

En la figura 1.5 se muestran algunas reacciones químicas que se llevan a cabo durante la alquilación.



1.2.7 Hidrotratamiento o Hidrodesulfuración

Para los combustibles de hoy día se reducen los compuestos de azufre, para evitar daños ambientales por lluvia ácida. Al proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío se le denomina hidrotratamiento o hidrodesulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial.

En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos.

El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por g-alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto.

1.2.8 Producción de Éteres

Con el propósito de reducir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados de los vehículos con motor a gasolina, se agregan a este combustible componentes que contienen oxígeno en su molécula, como es el caso de los éteres.

Estos componentes se dosifican en la gasolina para obtener un contenido de oxígeno de 1 a 2% en peso y, en virtud de su alto número de octano, contribuyen al buen desempeño de este combustible en los motores.

Los componentes oxigenados utilizados en la formulación de gasolinas en México son el MTBE (metil tert-butil éter) y en menor grado el TAME (tert-amil metil éter). Estos éteres se obtienen en las refinerías a partir de alcohol metílico, producido en los complejos petroquímicos, y de las olefinas ligeras producidas en los procesos de desintegración catalítica FCC, con el beneficio adicional de reducir el contenido de estas olefinas ligeras (importantes contribuyentes a la formación de ozono en la atmósfera) en la gasolina.

1.2.9 Fondo de Barril

La cada vez mayor disponibilidad relativa de crudo pesado, con altos contenidos de azufre, metales y bajos rendimientos de destilados, hace necesario el contar con unidades de proceso que permitan modificar estos rendimientos en conformidad con las demandas, produciendo combustibles con calidad ecológica.

Esto apunta hacia la introducción de procesos de conversión que aumenten la producción de destilados y disminuyan los residuales pesados. A este tipo de procesos se les ha llamado en su conjunto procesos de fondo de barril, y constituyen ya una sección específica de la mayor parte de las refinerías. En México, esta tendencia se justifica por la necesidad de procesar cada vez mayores proporciones de crudo tipo Maya.

Entre las opciones de procesamiento, se tienen las orientadas a la producción de combustóleo de bajo contenido de azufre, utilizando el proceso de hidrotratamiento de residuos, aunque se empiezan a generalizar los esquemas de alta conversión, basados en hidrodeseintegración profunda o en coquización, para aumentar el rendimiento de destilados a expensas de la desaparición del combustóleo.

Los procesos de hidrotratamiento se basan en la reacción catalítica del hidrógeno con los compuestos de azufre a condiciones severas de presión y temperatura, y con catalizadores de características muy especiales.

Los procesos de hidrodesintegración se diferencian fundamentalmente en el tipo de catalizador, que se diseña para orientar las reacciones a la descomposición de las moléculas para generar productos ligeros; la presencia del hidrógeno permite que estos productos resulten de carácter no olefínico y bajos en azufre.

Por otro lado, los procesos de coquización consisten en la desintegración térmica no catalítica de los residuales; la ausencia de hidrógeno hace que los productos del proceso sean ricos en olefinas y azufre, requiriendo entonces procesamiento ulterior en las unidades de hidrotratamiento de destilados. Simultáneamente se produce coque de petróleo, compuesto constituido principalmente de carbón. Otro proceso basado en la descomposición térmica, bastante antiguo pero aún presente en muchas refinerías, es el de reducción de viscosidad, orientado a la autogeneración de diluentes del combustible para reducir el uso de destilados valiosos que también se usan para este propósito.

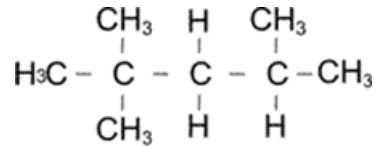
1.3 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE UNA GASOLINA

1.3.1 Índice de Anticascabeleo

La gasolina se clasifica en primera instancia de acuerdo con el índice de anticascabeleo, que es una medida del octano. El cascabeleo (golpeteo) se origina por la dirección opuesta de dos frentes de llama: el debido a la explosión anticipada del combustible por encontrarse a elevada temperatura y el que produce la bujía. Como resultado de la dirección opuesta de ambos frentes se producen las vibraciones.

La medición de la habilidad de un combustible para resistir la autoignición bajo un incremento de presión es el octano. La eficiencia de un automóvil encendido por una chispa se relaciona con la relación de compresión. Cualquier "detonación" causada por el carburante destruirá los elementos mecánicos del motor. Desde 1912 los automóviles cuya ignición del combustible se inicia mediante la chispa de una bujía siempre se han visto limitados por los "cascabeleos" indeseables, es este sonido una descripción justa cuando el automóvil emplea gasolina de bajo octano. Thomas Midgley descubrió que las detonaciones se debían al aumento brusco de la presión una vez que se llevaba a cabo la ignición. En 1926 Graham Edgar sugirió que dos hidrocarburos que podían producirse en cantidad suficiente y de alta pureza fueran utilizados para desarrollar una escala, que en aquel tiempo iba de 0 a 100. Los primeros resultados se publicaron en 1929 y la industria sigue usando este método y los mismos patrones para las comparaciones. Dos parafinas de propiedades físicas similares fueron escogidas, una es el heptano normal, es decir el hidrocarburo lineal de siete átomos de carbono con sus correspondientes hidrógenos que, además, provoca muchas detonaciones. El cien

de la escala es el llamado isooctano que químicamente hablando tiene el nombre de 2,4,4, trimetil-pentano, es decir, un hidrocarburo de ocho carbonos ramificado y cuya fórmula ilustramos a continuación y que resultaba ser una sustancia de muy baja resistencia al cascabeleo:



ISOOCTANO

El número de octano de un carburante RON *Research Octane Number* (número de octano de investigación), y MON *Motor Octane Number* (número de octano de motor), es el porcentaje en volumen de isooctano que está mezclado con el heptano lineal y que muestra las mismas propiedades antidetonantes que un carburante de prueba medidas en la máquina bajo las condiciones controladas.

En los años treinta se observó que no era posible correlacionar los resultados que se obtenían en el laboratorio con los del automóvil en la carretera o los que resultaban del manejo en la ciudad en donde las condiciones varían mucho. En general el RON, *grosso modo*, correlaciona la habilidad antidetonante del motor conducido a baja velocidad en un coche de poco peso debido a la carga que transporta. Si el RON es muy bajo, se darán cascabeleos y detonaciones al apagar el motor. Mientras que el MON relaciona la capacidad antidetonante del auto cuando está sujeto a las altas velocidades y en condiciones severas de manejo, como al subir por caminos inclinados o adelantar a un coche en donde se requiere rápidamente de potencia. Entre los años treinta y sesenta predominó el método RON por ser el más cercano al octano necesario para el tipo de vehículos y carreteras disponibles. Una de las propiedades de una gasolina actual se especifica por el "índice de anticascabeleo" que se extrae de la siguiente fórmula:

$$\text{Índice anticascabeleo} = 1/2 (\text{RON} + \text{MON})$$

El RON es de ocho a diez números mayor que el MON, así la gasolina de 87 octanos tiene un MON de 82 y un RON de 92. Cada automóvil está construido para trabajar a un cierto número de octano, número que se ve afectado por factores de diseño y condiciones propias del uso, veamos:

ALGUNOS FACTORES DE DISEÑO / OPERACIÓN	FACTORES EXTERNOS
Relación de compresión	Presión barométrica/ Altitud
Tiempo de ignición	Temperatura
Relación aire / carburante	Humedad
Temperatura de combustión	Depósitos en la cámara de combustión
Diseño de la cámara de combustión	
Recirculación de gases de escape	

1.3.2 Sensibilidad

El valor resultante de restar el RON del MON se llama sensibilidad. Para dos carburantes del mismo RON, una gasolina con mayor sensibilidad tendrá un MON menor. Lo que representa este valor es la capacidad que tiene la gasolina para soportar cambios en la severidad de las condiciones de operación de la máquina en términos de su capacidad antidetonante.

En la tabla 1.3 se compara el número de octano de los hidrocarburos que tienen igual número de átomos de carbono pero cuya estructura es diferente. Podrá observarse que el número de octano se incrementa conforme la cadena se deshidrogena, se ramifica, se cierra o se oxigena.

Tabla 1.3 Número de los principales componentes de la gasolina

Núm. Átomos de carbono	Familia	Sustancia	Número de octano	
			Motor	Investigación
4	parafina lineal	n-butano	90.1	93.6
5	parafina lineal	n-pentano	61.9	61.9
	parafina ramificada	2-metil butano	90.3	92.3
	nafteno	ciclopentano	85	100
	olefina	penteno-2	80	98
	éter	n-pentano		>100
6	parafina lineal	n-hexano	26	24.8
	parafina ramificada	2-metil pentano	73	73.4
		2,2-dimetil butano	93.4	91.8
		2,3-dimetil butano	94.3	101.7
	naftenos	metilciclopentano	80	91.3
		ciclohexano	78	83
	olefinas	hexano-2	78	89
	aromático	benceno		>100
	éteres	etil terbutílico		>100
		metil teramílico		>100
7	parafina lineal	n-heptano	0	0
	parafina ramificada	2,3-dimetilpentano	89	88.5
	naftenos	metilciclohexano	73	74.8
		hepteno-1		54
		hepteno-2		70
		2-metil hexeno-2	84	
	aromático	tolueno		>100

1.3.3 Volatilidad de la Gasolina

La capacidad de vaporización de la gasolina se llama volatilidad. Este parámetro es muy importante ya que pueden darse dos tipos de fenómenos dependiendo si la volatilidad es baja o muy alta. Si la gasolina no es lo suficientemente volátil, el encendido del motor se dificulta, la temperatura de operación del motor es baja lo que trae como consecuencia que la distribución del carburante en el cilindro no sea homogénea y se incrementen los depósitos nocivos por todos lados. Si por el contrario es muy volátil se vaporiza muy rápidamente y ebulle en las bombas que la transportan al carburador, y dentro de él las temperaturas son elevadas. Tanto vapor formado trae como consecuencia que se pierda poder, el coche se "ahogue" y de plano se pare.

En los países donde las condiciones atmosféricas difieren mucho en el curso del año, la gasolina se formula de manera que en el invierno la velocidad de vaporización sea rápida y lenta en el verano. Existen tres parámetros para establecer los límites de volatilidad: relación vapor-líquido, presión de vapor y destilación.

La relación vapor-líquido es una prueba que determina la temperatura requerida para crear una relación vapor-líquido. Los carburantes más volátiles requieren de menor temperatura para llegar a este cociente, mientras que los carburantes de componentes más pesados requieren, obviamente, mayor temperatura.

La prueba de presión de vapor se puede llevar a cabo con varios equipos de laboratorio, uno de los métodos más comunes es el *método Reid*. El equipo en el que se mide este parámetro, que dependerá de la temperatura a la cual se encuentra la gasolina, comprende un recipiente en el que se coloca la muestra, una cámara de aire de más o menos cuatro veces el volumen del recipiente, un baño a temperatura constante y un medidor de presión o manómetro. Se llena la cámara con la muestra y se conecta a la cámara de aire. El conjunto se agita periódicamente y el manómetro es colocado en la parte superior de la cámara de aire dando la lectura de una presión que se estabiliza cuando el equilibrio se alcanza. El valor que se obtiene es el de la presión del vapor Reid de la gasolina que se expone en gramos por centímetro cuadrado o libras por pulgada cuadrada.

La prueba de presión de vapor es muy importante ya que de manera indirecta indica el contenido de productos muy volátiles que condicionan la seguridad en el transporte, pérdidas en almacenamiento y volatilidad de la gasolina.

El proceso de alquilación en el cual reaccionan las olefinas con isoparafinas, con lo cual se hace crecer y ramificar la cadena de hidrocarburos para aumentar el octanaje, también es un proceso que reduce la presión de vapor. Contrario al octano, la presión de vapor Reid no es una función lineal. Debe usarse un índice de mezclado para corregir la no linealidad: la presión de vapor de mezclado (PVM) equivale a la presión de vapor elevada a la potencia 1.25, dato que proviene de la experimentación. Hay que tomar en consideración que el control final de la presión de vapor se logra principalmente al reducir la concentración de butanos y pentanos que se deja en la gasolina.

1.3.4 Contenido Máximo de Plomo

Este contenido máximo permisible es variable en cada país, el promedio que generalmente se ha empleado para la gasolina con plomo es de 0.03 kg/m³. En los países donde ya no se añade plomo a la gasolina, se observan en la práctica valores mucho menores a 0.0026 kg/cm³.

1.3.5 Contenido Máximo de Azufre

El contenido excesivo de azufre puede incrementar las emisiones nocivas así como los depósitos en la máquina; también puede generar compuestos ácidos que reducen la eficiencia del aceite lubricante y sus aditivos, con lo cual se disminuye la vida del motor.

El azufre afecta gravemente los dispositivos catalíticos que se incorporan a los vehículos para disminuir las emisiones de gases parcialmente oxidados. Los compuestos de azufre se emiten como óxidos de azufre, también sumamente nocivos al medio ambiente. Cuando se deja de introducir azufre, el convertidor catalítico recupera su eficiencia.

1.3.6 Propiedades Anticorrosivas

Si la gasolina se pone en contacto con una pequeña tira de cobre, no debe ennegrecerla. Así se demuestra la inexistencia de sustancias corrosivas, sobre todo las que se derivan de los compuestos de azufre. Recuérdese que el azufre al ser quemado genera gases que atacan la máquina y el medio ambiente.

1.3.7 Tolerancia al Agua

El valor está dado por la máxima temperatura que causa una separación de fases de la gasolina oxigenada. Los límites varían de acuerdo a la localidad y la época del año. En Alaska cambia de -41°C en diciembre y enero a 9°C en julio, mientras que en Hawai todo el año alcanza 10 grados.

1.3.8 Estabilidad

Debe tenerse en cuenta que la gasolina puede ser almacenada por mucho tiempo. En consecuencia no debe formar gomas que se precipiten. Hemos dicho que los hidrocarburos no saturados tienden a producir gomas y con más rapidez en presencia de cobre metálico, que actúa como catalizador de la reacción. Por eso a la gasolina se le añaden antioxidantes y pasivadores de metales que los desactivan.

1.4 ADITIVOS AGREGADOS EN LA GASOLINA

Aunado a que es necesario formular gasolina de diferentes clases dependiendo del automóvil, otros ingredientes son necesarios para el funcionamiento del carburante de base y, genéricamente, se les llama aditivos. Los primeros fueron los aditivos antidetonantes, que permitieron a la industria automovilística producir máquinas con mayor compresión y ganar en eficiencia.

A la gasolina se le añade un paquete de aditivos que incluye:

- *Anti-oxidantes*: las sustancias que inhiben las reacciones de oxidación de los hidrocarburos antes de que se quemen con el oxígeno en la cámara de combustión. En particular hablamos de los hidrocarburos no saturados.
- *Estabilizadores de la gasolina*: sustancias que impiden la formación de gomas y mejoran la estabilidad de la gasolina. Hay que recordar que la gasolina cuenta entre sus componentes a las olefinas, sustancias muy reactivas que gustan de hacerlo con sus congéneres a la temperatura ambiente formando polímeros, es decir grandes cadenas que tienen un aspecto como de goma y que como se comprenderá son nocivas para el motor.
- *Inhibidores de la corrosión*: sustancias que impiden que la gasolina ataque los tanques de depósito de la gasolina.
- *Colorantes*: se añaden en concentraciones muy pequeñas, del orden de 10 partes por millón de gasolina. Se da a la gasolina coloraciones diferentes a fin de diferenciarla y evitar que se nos dé gato por liebre.
- *Anticongelantes*: en los países de temperaturas frías, estos compuestos impiden la formación de hielo.
- *Aditivos para impedir la formación de depósitos en válvulas o bujías*: los depósitos a los que nos referimos los forman gomas o productos de la degradación de la gasolina que se depositan en los sistemas de admisión de combustible y cámara de combustión de los automotores. Estos depósitos interfieren con el proceso normal de combustión y el buen funcionamiento del motor; se comprenderá que la combustión deficiente genera contaminantes. Los aditivos detergentes dispersantes permiten mantener limpios los sistemas de admisión. Los depósitos se generan por la presencia de olefinas y de alcoholes y los fabricantes de gasolina ya los incluyen en forma rutinaria.

- *Aditivos que ayudan a impedir la obstrucción de las válvulas en los autos de mucho uso:* el taponamiento de las válvulas es uno de los problemas mayores en los autos con mucho kilometraje recorrido. Generalmente se debe a que el auto se somete a altas velocidades y a carga excesiva, lo que hace que la válvula no asiente generando puntos calientes muy elevados y que la máquina sufra daños severos. El mecanismo se tiene identificado: el primero es la formación de óxido de hierro procedente de la cámara de combustión que se adhiere a la cara de la válvula, partículas que actúan como un filoso cuchillo que arranca pedazos del asiento de la válvula. Pueden o no ser adicionados en la fórmula de la gasolina al ser vendida por lo que en las gasolineras suele haber aditivos de este tipo generalmente a base de compuestos de potasio y sodio.

1.5 GASOLINA OXIGENADA

El empleo de combustibles oxigenados se inició en otros países por razones diversas. Brasil decidió en 1976 emplear una mezcla de 22% de etanol anhidro con gasolina para reducir su dependencia a las importaciones de petróleo, que llegó a cotizarse arriba de 30 dólares el barril. Posteriormente, los brasileños reforzaron el programa, al ofrecer como combustible vehicular etanol de 93% (el resto es agua), para lo cual tuvieron que diseñar vehículos especiales de altísima relación de compresión, que aprovecharan el elevado octano del combustible. Es obvio que en Brasil, que el uso de combustibles oxigenados respondió a la necesidad de satisfacer sus necesidades energéticas con recursos propios.

En EUA y en algunos países europeos y asiáticos se construyen vehículos de competencia de gran potencia, con motores de alta relación de compresión, que requieren combustibles de muy alto octano. Se suele usar metanol, etanol o gasolina oxigenada para satisfacer el octano requerido.

Al restringir a principios de la década de los ochenta el uso de plomo como aditivo antidetonante en la gasolina, las refinerías estadounidenses se vieron obligadas a usar sustancias oxigenantes con el propósito de resarcir el octano perdido. Posteriormente y en virtud de las enmiendas efectuadas en 1990 a la Ley de Aire Limpio (Clean Air Act), se impulsó el uso de compuestos oxigenantes con objeto de disminuir los niveles de monóxido de carbono en 41 ciudades que rebasaban las normas de calidad de aire durante el invierno, y los niveles de ozono en 9 ciudades durante el verano. El Metil terbutil éter MTBE por sus siglas en castellano- es el compuesto oxigenante de mayor uso en los Estados Unidos.

Con el propósito de favorecer la actividad agrícola, el gobierno estadounidense redujo el impuesto de la gasolina adicionada con etanol, lo que en realidad constituye un subsidio federal de 0.54 centavos de dólar al galón de etanol. Algunos estados conceden un subsidio adicional. En 1979, la Agencia Estadounidense de Protección Ambiental aprobó su uso en las gasolinas sin plomo. Recientemente algunas de las legislaturas estatales estadounidenses han permitido el uso de gasolinas de baja presión de vapor en lugar de gasolinas oxigenadas o reformuladas, cuando se trate de disminuir la emisión de hidrocarburos. La Suprema Corte de EUA rechazó el intento gubernamental de hacer obligatorio el uso de etanol en una proporción mínima de 30 por ciento.

En el valle de México se recurrió al uso generalizado de MTBE en el invierno de 1989-1990, con la idea de disminuir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos y consecuentemente los niveles de ozono. A partir de esa época se le agrega a la gasolina que se consume en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Se manifestó posteriormente que la adición de MTBE a la gasolina ha contribuido a reducir el nivel de partículas menores de 10 micras. Hubo razones diferentes en Brasil, EUA, Europa, Asia y México para usar combustibles oxigenados.

1.6 GASOLINA REFORMULADA

El término de gasolina reformulada fue generado, desarrollado y promovido por la industria petrolera y se refiere a las gasolinas con características similares a las convencionales, pero en las que las corrientes o componentes que contribuyen en mayor proporción a la generación de contaminantes al aire son sometidas a procesos adicionales o refinadas, con la finalidad de prevenir su rápida evaporación, mejorar el proceso de combustión y reducir su presencia en las emisiones. En los EUA todas las gasolinas reformuladas deben de contener un mínimo de 2% en peso de oxígeno, mediante la incorporación de etéres o alcoholes, un máximo de 1 por ciento de benceno y no deben contener metales pesados como el plomo o manganeso. Su contenido promedio de azufre y olefinas no debe ser mayor que la cifra promedio de contenido en las gasolinas que se vendieron en ese país en 1990 (338ppm y 10.8% en volumen, respectivamente). Asimismo, a partir del año 2000, las gasolinas reformuladas deben lograr una reducción de 27 por ciento en la emisión de compuestos volátiles orgánicos, 22 por ciento en tóxicos y 7 por ciento en óxidos de nitrógeno.

1.7 CONCLUSIONES

Las propiedades de la gasolina, como el número de octano, la presión de vapor y la composición, son propiedades que tienen gran relevancia en el desempeño del motor, y en magnitud y naturaleza en formación de emisiones contaminantes evaporativas y de escape.

El diseño de gasolina reformulada tiene el objetivo de que su proceso de combustión sea más eficiente (limpio), es decir que se emitan menos contaminantes a la atmósfera. En su producción son considerados los costos, la salud, el impacto ambiental y el uso eficiente de la energía. Estos combustibles corresponden a los planteamientos del Acta de Aire Limpio (Clear Air Act).

**2 / USO DE LA
GASOLINA FORMULADA
EN LA CALIDAD DEL
AIRE DE LA ZMCM**

2 / USO DE LA GASOLINA FORMULADA EN LA CALIDAD DEL AIRE DE LA ZMCM

En este segundo capítulo se presenta el estudio de los indicadores ambientales que se tienen registrados. Para conocer el impacto ambiental que tienen las emisiones generadas por el transporte que utiliza como combustible gasolina formulada para la ZMCM.

2.1 INTRODUCCIÓN

La atmósfera es un medio dinámico sujeto a multitud de variables y con sus propios mecanismos de autodepuración, tales como: dilución, difusión, absorción, sedimentación, precipitación, etc.

La contaminación atmosférica puede ser de origen natural, por las emisiones que se producen a partir de océanos, vegetación, vulcanismo, incendios forestales, erosión del suelo, etc., o antropogénica, fundamentalmente debida a los procesos industriales, combustión de recursos fósiles, desertización, incendios forestales intencionados, prácticas agrícolas, etc.

Los contaminantes atmosféricos son todo tipo de sustancias (sólidas, líquidas o gaseosas) que pueden alterar el medio ambiente atmosférico, y que pueden encontrarse en la atmósfera tal y como son emitidas, contaminantes primarios, o transformarse por combinación con los componentes de la atmósfera, o entre sí, mediante reacciones fisicoquímicas y/o fotoquímicas, en otras sustancias denominadas contaminantes secundarios.

Calidad del Aire

La calidad del aire depende tanto de factores climáticos como de la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera. En el país actualmente se cuenta con un registro de los contaminantes atmosféricos en más de 20 ciudades. Los registros más antiguos y continuos corresponden a las Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México (ZMCM), Guadalajara (ZMG), Monterrey (ZMM) y Toluca (ZMVT). La ZMCM tiene los mayores problemas de contaminación del aire: de 1988 a la fecha ha registrado valores del Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (Imeca) superiores a 100 (límite de la calidad del aire satisfactorio) durante más del 80% de los días. Sin embargo, esta zona ha mostrado una mejora consistente desde 1994. Por ejemplo, en 1991 se contaron 162 días con muy mala calidad del aire (Imeca superiores a 200), mientras que en 2001 el número de días se redujo a 15; de hecho, desde 2000 sólo se ha registrado un día con valores mayores a los 300 Imeca. Los promedios de los valores máximos de este índice muestran también una baja sostenida de 1994 a la fecha.

Durante las últimas décadas ha encontrado una variedad de efectos de los diferentes contaminantes, incluyendo impactos en los sistemas respiratorios, neurológico y cardiaco, así como la promoción de diferentes tipos de cáncer. Algunos subgrupos (ejemplo. Ancianos, asmáticos, niños, personas con enfermedades del corazón) parecen estar en un riesgo mucho mayor por su exposición a la contaminación del aire¹.

2.2 INDICADORES DE CALIDAD DEL AIRE

En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México se cuenta con una amplia infraestructura para la medición, registro, procesamiento y difusión de los niveles de contaminación atmosféricos y de los principales factores meteorológicos que influyen sobre los niveles de la contaminación del aire. Esta infraestructura integra un sistema de monitoreo que tiene los siguientes objetivos principales: a) vigilara el comportamiento de los contaminantes atmosféricos cada hora del día, los 365 días del año, como base para la activación del Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA); b) evaluar las tendencias de la calidad del aire y el impacto de las estrategias de control aplicadas; y c) informar a la población sobre los niveles de contaminación del aire.

La Red Automática de Monitoreo Atmosférico es la herramienta más completa y confiable para medir el estado de los contaminantes en el aire de la ZMCM, y como tal se constituye en el principal instrumento de vigilancia para evaluar la efectividad del Programa para Mejorar la Calidad del Aire en la Ciudad de México PROAIRE 2002-2010, con respecto a las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) ver tabla 2.1.

¹ La Organización Mundial de la Salud (OMS), en su reporte de salud mundial, (Lacant 2002) estimó que con los niveles actuales de concentración en la atmósfera, la contaminación ocasiona 35 mil muertes prematuras cada año en América Latina.

Tabla 2.1 valores normados para los contaminantes

INDICADOR	VALORES LÍMITE			
	Exposición aguda		Exposición crónica	Normas de monitoreo
	Concentración / tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	Para proteger la salud de la población susceptible	
Ozono (O ₃)	0.11 ppm (1 hora)	1 vez en 3 años	----	NOM-036-ECOL-1993
Partículas, fracción respirable (PM ₁₀)	150 µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año	50 µg/m ³ *	NOM-035-ECOL-1993
Partículas suspendidas totales (PST)	260 µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año	75 µg/m ³ *	
Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM _{2.5})	65 µg/m ³ (24 horas)	1 vez al año	15 µg/m ³ (1 año)	Proyecto de norma en proceso de aprobación
Bióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm (1 hora)	1 vez al año	----	NOM-037-ECOL-1993
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm (8 horas)	1 vez al año	----	NOM-034-ECOL-1993
Bióxido de azufre (SO ₂)	0.13 ppm (24 horas)	1 vez al año	0.03 ppm *	NOM-038-ECOL-1993
Plomo (Pb)	----	----	1.5 µg/m ³ **	NOM-035-ECOL-1993
* Promedio aritmético anual. ** Promedio aritmético en tres meses. Fuente: NOM-020-SSA1-1993; NOM-021-SSA1-1993; NOM-022-SSA1-1993; NOM-023-SSA1-1993; NOM-024-SSA1-1993; NOM-025-SSA1-1993; NOM-026-SSA1-1993.				

2.2.1 Partículas suspendidas

Se denominan como partículas suspendidas a las partículas sólidas o líquidas dispersas en la atmósfera como cenizas, hollín, partículas metálicas, cemento, etc. Estas provienen de la combustión industrial y doméstica cuando se quema carbón, combustóleo o diesel. El problema fundamental en el control de las partículas es la diversidad de su composición química.

Las partículas generadas se dividen en primarias y secundarias. Las primarias son las que se producen como resultado de procesos químicos y físicos, peculiares de la fuente de emisión. Las secundarias son producto de reacciones químicas que ocurren en la atmósfera.

Una partícula inhalada puede depositarse en los pulmones y no ser eliminada, provocando enfermedades graves como la silicosis y la asbestosis.

2.2.1.1 Partículas Menores a 10 Micrómetros

Las concentraciones de PM_{10} en la atmósfera de la ZMCM están con mucha frecuencia fuera de los límites establecidos por la norma de protección a la salud, Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993. No debe rebasar el límite permisible de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en 24 horas y el límite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en una media aritmética anual, para protección a la salud de la población susceptible.

Por una parte, los niveles de este contaminante excede el límite permisible para periodos de 24 horas ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), lo cual puede tener como consecuencia efectos de tipo agudo. Por otro lado, la concentración promedio anual de PM_{10} supera los $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo cual aumenta el riesgo de efectos de tipo crónico. En la tabla 2.2 se muestra la distribución de los promedios diarios de PM_{10} en la ZMCM.

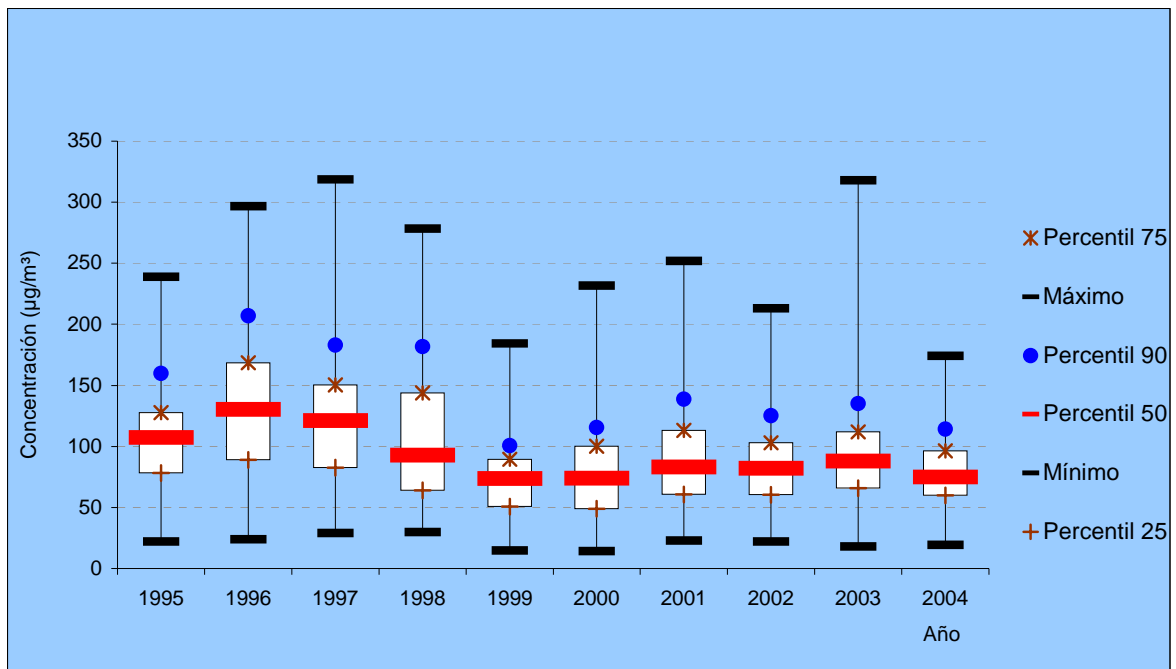
Tabla 2.2 Distribución de las concentraciones promedio diarias de Partículas menores a 10 micrómetros (PM₁₀), 1995 - Julio 2004

intervalo / año	Jul									
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
(0, 50] µg/m ³	24	23	15	50	89	95	55	46	35	29
(50, 100] µg/m ³	136	94	115	150	238	179	182	219	195	139
(100, 150] µg/m ³	155	111	143	83	37	82	107	93	114	41
(150, 200] µg/m ³	38	91	73	65	1	7	19	6	18	4
(200, 250] µg/m ³	12	35	14	12	0	3	1	1	1	0
(250, 270] µg/m ³	0	8	2	3	0	0	1	0	0	0
(270, 300] µg/m ³	0	4	2	2	0	0	0	0	0	0
(300, 350] µg/m ³	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0
> 350 µg/m ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Días arriba del valor límite	50	138	92	82	1	10	21	7	20	4
% Días > NOM	14	38	25	22	0.3	3	6	2	5	2

(-significa todos los valores que sean mayores a.
] –significa todos los valores hasta tomar este valor.
 Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993 (PM₁₀). No debe rebasar el límite permisible de 150 µg/m³ (24 horas).

El comportamiento que han tenido las PM₁₀ en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, entre 1996 a 1998 excedió el límite establecido para periodos de 24 horas hasta en el 38% de los días del año. En contraste, durante 1999 las concentraciones de PM₁₀ se mantuvieron en niveles relativamente bajos y únicamente excedieron el límite prescrito el 0.3% de los días del año. En el año 2001 y 2003, las concentraciones de PM₁₀ excedieron el límite permisible de 6 y 5% de los días del año respectivamente, (ver figura 2.1).

Figura 2.1 Comportamiento de las concentraciones máximas diarias de partículas menores a 10 micrómetros (PM_{10}) en la ZMCM, 1995-julio 2004



Fuente: Secretaría del Medio Ambiente, Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.

Las concentraciones de PM_{10} exceden la norma anual ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en la mayor parte de la ZMCM, de la que sobresale la zona noreste correspondiente al área industrial de Tlalnepantla, con más del 50% de las mediciones registradas por la estación Xalostoc, esta zona es donde se presenta un mayor riesgo para la salud con respecto a este contaminante, con la excepción del suroeste, representado por la estación Pedregal de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), (ver figura 2.2).

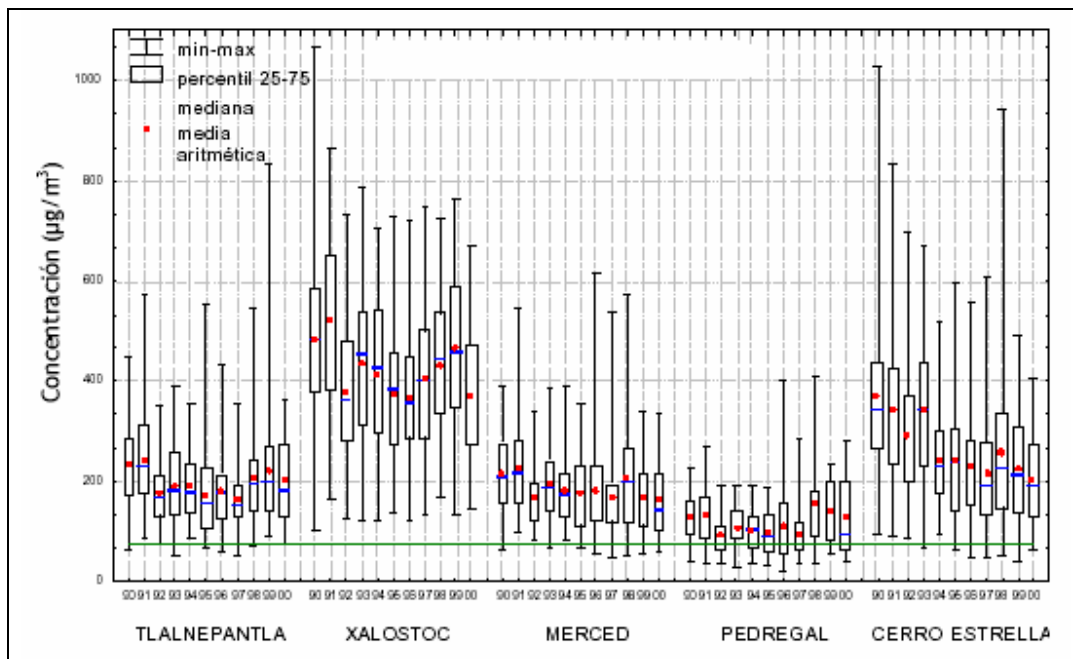


Figura 2.2. Tendencia histórica de PM_{10} en la ZMCM (1990-2000).

Fuente: INE, 2002

Las concentraciones más altas se registran entre las 10 y las 12 horas del día, y entre las 7 y las 9 de la noche, lo cual indica que su presencia en el aire guarda una estrecha relación con el ritmo de actividad en la ZMCM. Entre otras implicaciones, este comportamiento podría seguir que las emisiones del transporte, la actividad industrial y la resuspensión de polvos por la circulación de vehículos se encuentren entre los principales causas de la presencia de PM_{10} en la atmósfera de la ZMCM.

2.2.1.2 Partículas Suspendidas Totales

Las partículas suspendidas totales (PST) exceden el límite anual establecido por la norma de calidad del aire para la protección a la salud ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medida aritmética anual) en toda la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. De acuerdo a los resultados que se ilustran en la figura 2.3, los niveles de PST más altos se presentan en las zonas noreste y sureste de la ZMCM (representadas por las estaciones Xalostoc y Cerro de la Estrella, respectivamente). En estas estaciones, es frecuente que los muestreos de 24 horas rebasen la norma de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En el caso de Xalostoc, en algunos años de la década pasada fue común que se registraran concentraciones superiores a $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en muestreos de 24 horas.

Norma Oficial Mexicana NOM-024-SSA1-1993. No debe rebasarse el límite máximo permisible de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en 24 horas, en un promedio de un año y $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en una media aritmética anual, para protección a la salud de la población susceptible.

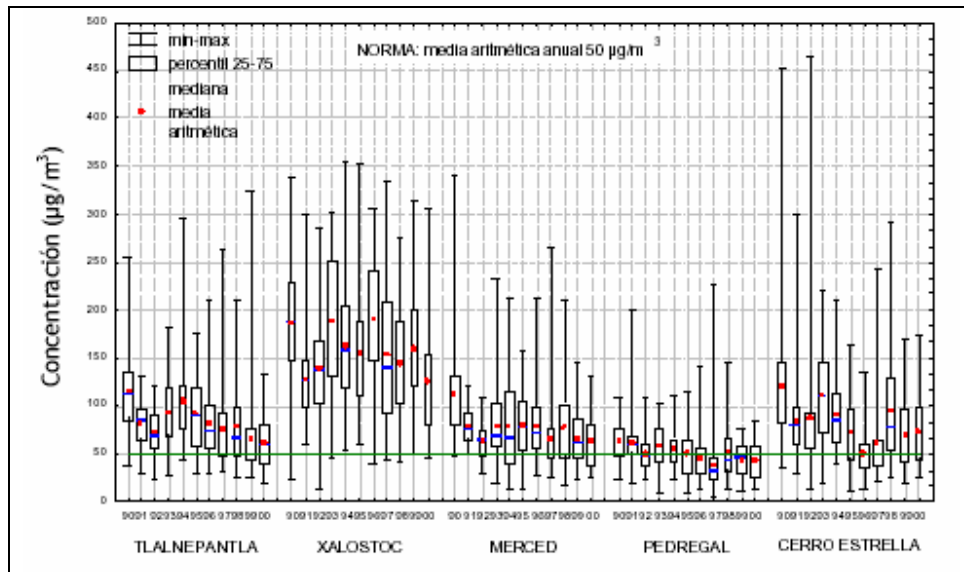


Figura 2.3. Tendencia histórica de las PST en la ZMCM (1990-2000).

Fuente: INE, 2002

2.2.2 OZONO

El ozono es un contaminante de tipo secundario, lo cual significa que se forma en la atmósfera mediante procesos químicos en los que intervienen Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), Óxidos de Nitrógeno (NO_x) y radiación solar. Por lo tanto, en principio, las concentraciones de ozono pueden ser reducidas si se controlan las emisiones de COV, NO_x , o ambos. En general, las medidas para reducir COV son menos costosas que aquéllas dirigidas a abatir las emisiones de NO_x .

La mayor parte de las estrategias que en el pasado se han aplicado en la ZMCM para reducir ozono han estado encaminadas principalmente en reducir los COV. No obstante, también se han aplicado algunas medidas para controlar los NO_x , como en el caso del requerimiento del uso de convertidores catalíticos de tres vías en los vehículos automotores.

Diversas mediciones en la ZMCM han mostrado que en la atmósfera de esta zona existe una cantidad mucho mayor de COV que de NO_x , ya que la relación VOC/NO_x que se utiliza como indicador se encuentra en un intervalo que va de 19:1 a 34:1 ppbc/ppb. Esta relación es mucho mayor que la observada en la mayoría de las ciudades de los Estados Unidos. De acuerdo con algunas investigaciones, esta alta relación COV/NO_x significa que las concentraciones de ozono en la ZMCM son más sensibles a las variaciones en las concentraciones de NO_x que a las de COV.

La evaluación del estado de la calidad del aire en la ZMCM, señala disminuciones significativas de ozono cuando se evalúa a nivel local, en tanto que el análisis con información de todas las estaciones de monitoreo, no indica cambios importantes del estado de calidad del aire de la ZMCM.

El ozono rebasa el límites establecido por la norma de protección a la salud (0.11 ppm, 1 hora, una vez al año); desde 1995, la concentración máxima diaria de toda la ZMCM rebasa el valor de esta norma en cerca del 87% de los días del año; la excepción a esta situación fue en 1999, que se considera como el año más limpio de la década pasada, (ver tabla 2.3).

Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993 (O₃): 0.11ppm, promedio de una hora. Frecuencia Máxima aceptable: No debe rebasarse más de una vez al año.

En la actualidad la disminución de la intensidad de los niveles de ozono se generaliza a toda la ZMCM. La última ocasión en que se instrumentó el PCAA por niveles altos de ozono fue el 15 de octubre de 1999; sin embargo, aún se presentan concentraciones superiores a 0.233 ppm que motivan la instrumentación de la fase de Precontigencia del PCAA; en el 2000 esto ocurrió en 10 días. Para cumplir con las normas de salud se requiere una reducción de alrededor del 50% de las concentraciones actuales.

“Nuestra evaluación sugiere que el beneficio de una reducción del 10% en las concentraciones de partículas inhalables (en la Ciudad de México) está en el orden de 2 mil millones de dólares anuales y que el beneficio de una disminución del 10% de ozono es de 200 millones de dólares anuales² “.

² Mario Molina et al., “Air Quality in the México Megacity: An Integrated Assesment”. México 2002.

Tabla 2.3 Distribución de las concentraciones máximas diarias de Ozono (O₃) en la ZMCM, 1986 - Julio 2004

intervalo / año	Jul																		
	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
(0.0, 0.055] ppm	7	8	6	4	6	0	7	4	0	7	8	11	12	25	6	18	18	18	14
(0.055, 0.110] ppm	50	50	34	40	24	10	28	39	25	39	41	43	48	54	52	74	66	94	79
(0.110, 0.141] ppm	35	61	29	48	26	17	31	35	18	22	33	51	52	45	56	76	82	97	59
(0.141, 0.171] ppm	39	43	45	97	62	34	38	59	65	40	67	77	62	68	102	86	104	107	37
(0.171, 0.202] ppm	20	44	73	85	65	46	67	76	81	75	87	86	77	84	90	77	59	41	22
(0.202, 0.208] ppm	5	9	18	11	19	14	16	16	14	16	16	19	18	15	13	8	5	0	0
(0.208, 0.233] ppm	13	32	50	41	54	59	64	61	74	81	57	40	46	47	37	20	23	7	2
(0.233, 0.257] ppm	13	14	46	14	38	52	35	28	45	44	30	19	31	19	7	4	7	1	0
(0.257, 0.282] ppm	10	10	21	10	31	41	29	29	30	27	19	15	14	5	3	2	0	0	0
(0.282, 0.294] ppm	3	4	8	0	7	16	5	3	9	8	5	2	2	1	0	0	1	0	0
(0.294, 0.355] ppm	10	9	13	6	18	49	23	12	4	6	3	2	3	2	0	0	0	0	0
> 0.355 ppm	11	0	5	1	5	7	9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Días arriba del valor límite	159	226	308	313	325	335	317	320	340	319	317	311	305	286	308	273	281	253	120
% Días > NOM	44	62	84	86	89	92	87	88	93	87	87	85	84	78	84	75	77	69	57
(-significa todos los valores que sean mayores a.] –significa todos los valores hasta tomar este valor. Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-1993 (O ₃). No debe rebasar el límite máximo 0.11ppm (1 hora).																			

2.2.3 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Las fuentes móviles son la principal fuente de generación de dicho contaminante; dentro de este sector los vehículos a diesel y los vehículos particulares a gasolina son las principales fuentes generadoras. De acuerdo con el inventario de emisiones 1998, los vehículos a diesel en su conjunto generaron casi 62 mil toneladas al año y los vehículos particulares cerca de 47 mil 500 toneladas. Otras fuentes importantes son los camiones de carga a gasolina y los taxis.

En las fuentes fijas se han identificado giros que generan 36% de este contaminante requiriéndose mayor atención como la generación de energía eléctrica, la combustión habitacional y la combustión comercial. En la siguiente figura 2.4 se muestran las principales fuentes generadoras de NO_x.

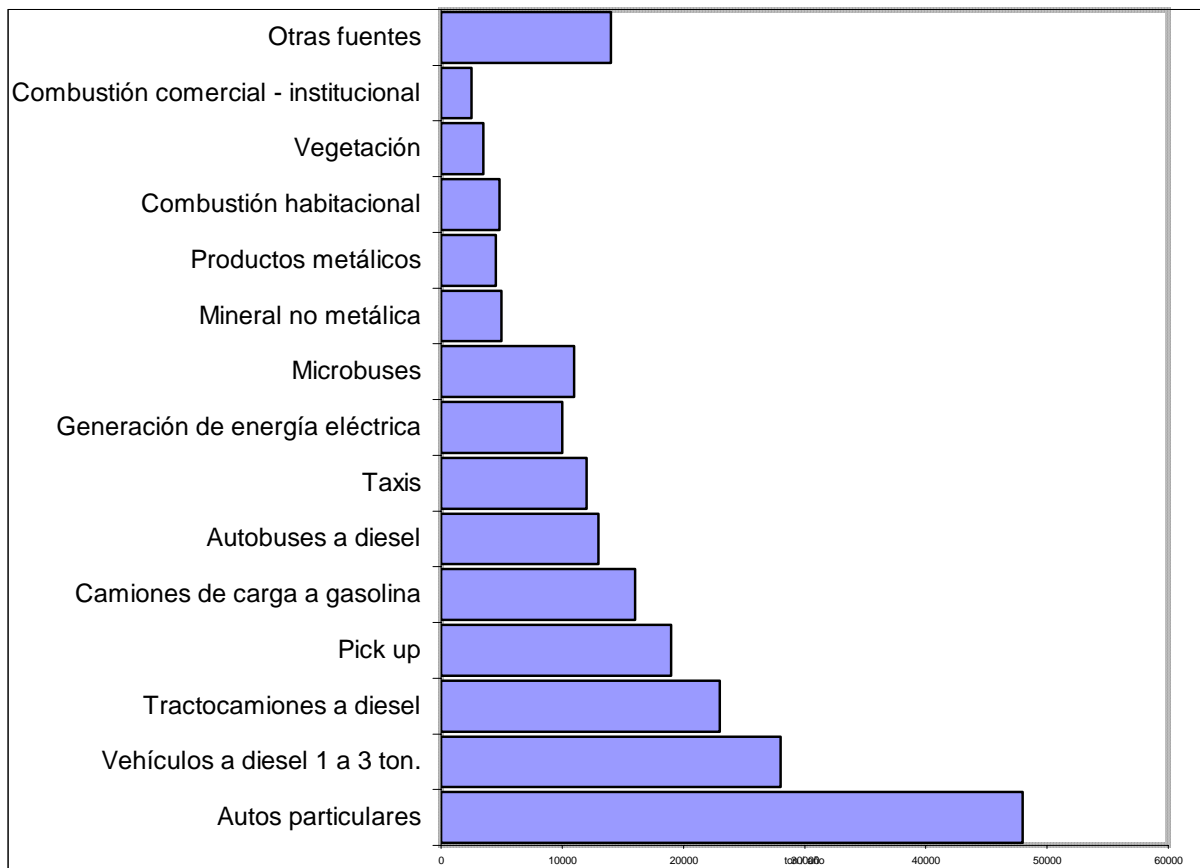


Figura 2.4. Contribución de NO_x por fuentes.

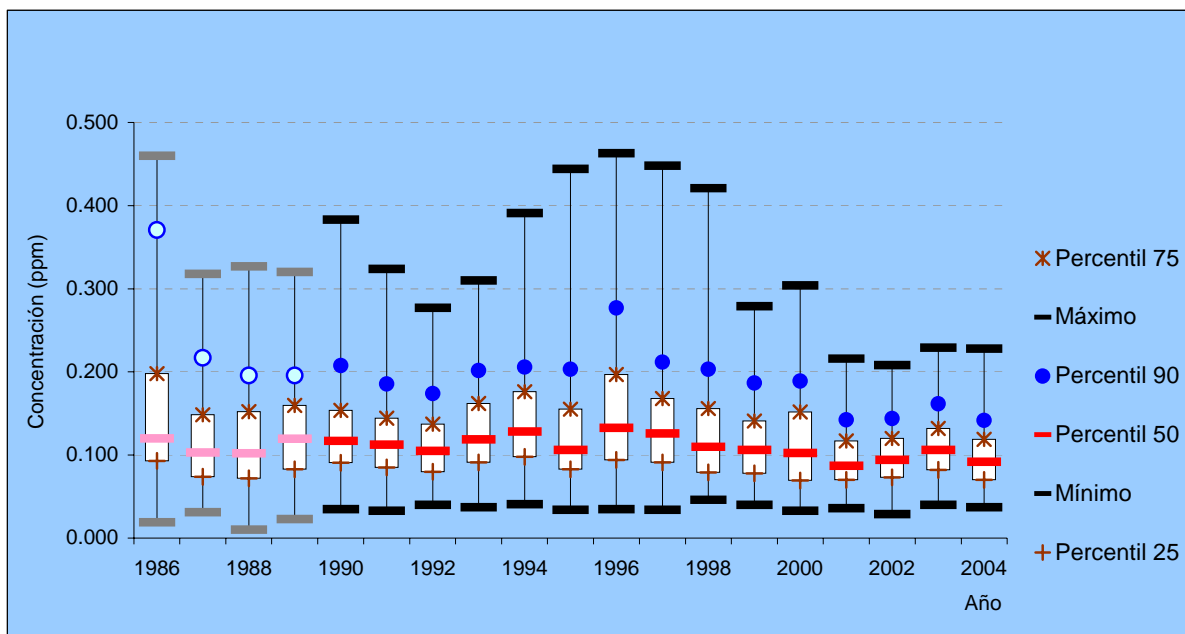
2.2.4 BIÓXIDO DE NITRÓGENO

Las concentraciones de bióxido de nitrógeno tuvieron un comportamiento relativamente estable a lo largo de la década de los 90; si bien la norma de protección a la salud (0.21 ppm, promedio de una hora) se excedió en alrededor de un 8% de días del año, las concentraciones máximas han tendido a disminuir (entre el 26 y 33%), excepto en la zona noreste donde se localiza una alta concentración de industrias y grandes flujos vehiculares.

Este comportamiento sugiere que los programas enfocados al control de los óxidos de nitrógeno, como precursores de NO_2 , han sido eficientes en alguna medida. La figura 2.5 muestra el comportamiento de las concentraciones máximas diarias de NO_2 y en la tabla 2.4 se ve la distribución de los máximos diarios de NO_2 en la ZMCM.

Norma Oficial Mexicana NOM-023-SSA1-1993 (NO_2): 0.21 PPM, promedio de una hora.
Frecuencia máxima aceptable: No debe ser rebasado más de una vez al año.

Figura 2.5 Comportamiento de las concentraciones máximas diarias de dióxido de nitrógeno (NO_2) en la ZMCM, 1986 - julio 2004



Fuente: Secretaría del Medio Ambiente, Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.

Tabla 2.4 Distribución de las concentraciones máximas diarias de Dióxido de Nitrógeno (NO₂) en la ZMCM, 1986 - Julio 2004

	Jul																		
intervalo / año	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
(0.0, 0.053] ppm	11	21	45	22	9	14	12	8	5	13	12	13	8	27	39	32	24	14	18
(0.053, 0.105] ppm	71	128	137	128	123	132	166	133	112	168	106	121	160	155	152	212	192	168	121
(0.105, 0.158] ppm	60	79	89	110	133	137	122	126	125	97	105	118	110	115	91	105	134	143	63
(0.158, 0.210] ppm	26	23	49	70	52	45	45	67	95	55	59	75	57	49	61	15	15	34	10
(0.210, 0.322] ppm	18	33	26	24	27	15	8	29	26	29	65	36	29	19	23	1	0	6	1
(0.322, 0.434] ppm	27	0	1	0	4	1	0	0	2	2	17	1	1	0	0	0	0	0	0
> 0.434 ppm	6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0
Días arriba del valor límite	51	33	27	24	31	16	8	29	28	32	84	38	30	19	23	1	0	6	1
% Días > NOM	14	9	7	7	8	4	2	8	8	9	23	10	8	5	6	0.2	0	2	0.4
(-significa todos los valores que sean mayores a.] –significa todos los valores hasta tomar este valor. Norma Oficial Mexicana NOM-023-SSA1-1993 (NO ₂). No debe rebasar el límite máximo 0.21 ppm (hora).																			

2.2.5 HIDROCARBUROS TOTALES

Los resultados obtenidos en investigaciones del Instituto Mexicano del Petróleo en mediciones realizadas en marzo de 1992 a 1997, indican que los alcanos son las especies con mayor abundancia en la atmósfera de la ZMCM, ya que estos suelen ocupar entre el 52 y el 60% de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV); le siguen en importancia los compuestos aromáticos, que representan entre el 14 y 19% de los COV totales; mientras que las olefinas ocupan comúnmente entre el 9 y el 12% de éstos. Los compuestos oxigenados sólo llegan a ocupar entre el 1 y el 2% de los COV; sin embargo, estos tienen gran relevancia dada su participación en la generación de radicales libres, promotores de la formación de ozono.

En la figura 2.6 se presentan los resultados para los 15 compuestos más abundantes en la ZMCM. Se aprecia que tanto el propano como los butanos, los componentes cuantitativamente más importantes del gas LP, fueron los hidrocarburos más abundantes en los diferentes muestreos realizados de marzo de 1992 a marzo de 1997. También se observa que la suma de propano y butano representan el 21 y 29% de los COV, respectivamente.

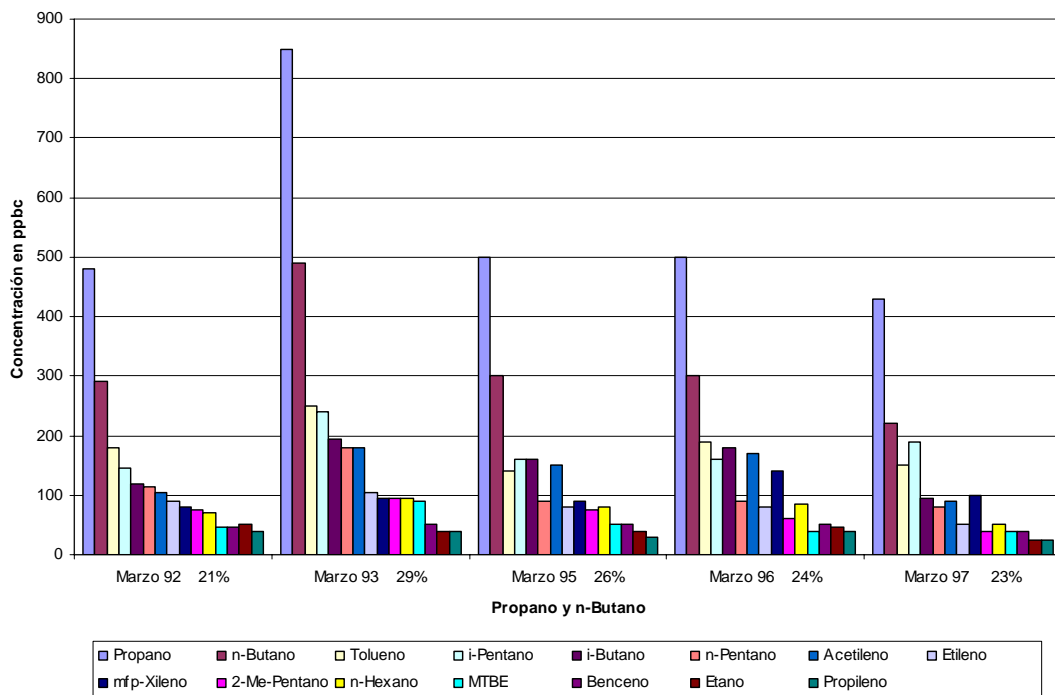


Figura 2.6. Comportamiento de los Compuestos Orgánicos Volátiles (1992-1997).
Fuente: Laboratorio de Química Atmosférica - IMP, 1997.

En la ZMCM, la gran mayoría de los hidrocarburos son generados tanto por las fuentes móviles como por las fuentes de área. Específicamente, las fuentes que generan la mayor cantidad de hidrocarburos son los autos particulares³, casi 82 mil toneladas por año, y el consumo de solventes con 77 mil toneladas por año. A estos giros, le siguen tanto la limpieza de superficies como las fugas de los hidrocarburos no quemados en la combustión (HCNQ) con casi 27 mil ton/año. Otras fuentes importantes son las pick up, el recubrimiento de superficies arquitectónicas, las fugas de gas LP en uso doméstico, el recubrimiento de superficies industriales y los microbuses, como se observa en la figura 2.7. En las fuentes puntuales en que se encuentra la industria química se tiene registrado que generan 32% de estos hidrocarburos.

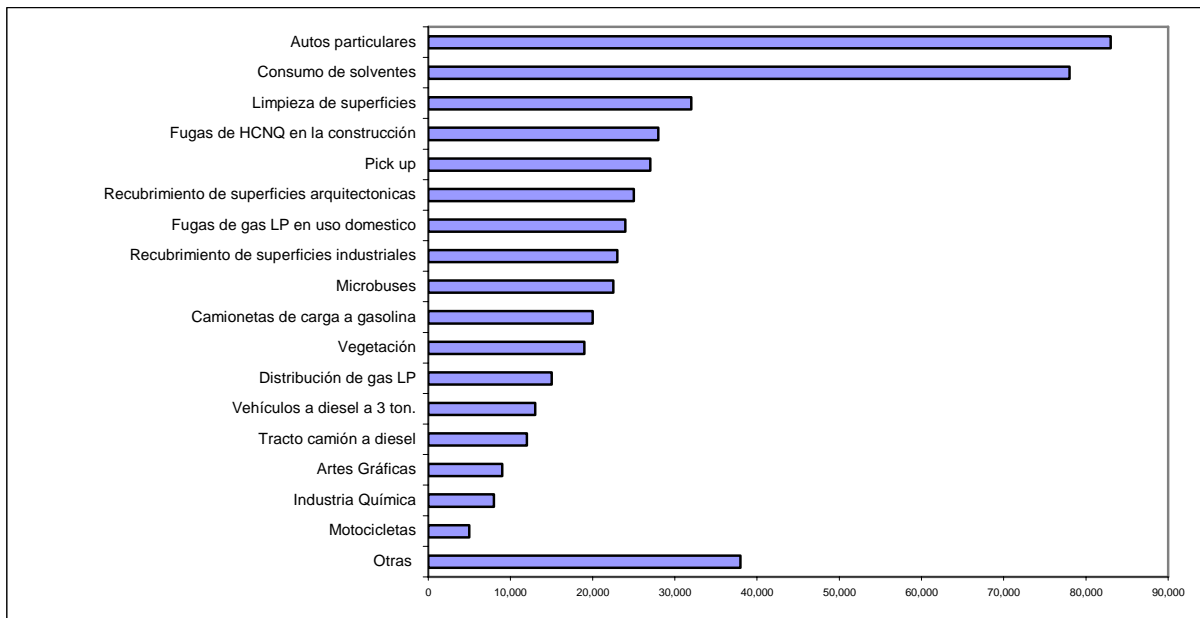


Figura 2.7. Contribución de HC por fuentes.

³ La gran incertidumbre que existe en la estimación de las emisiones de HC en los vehículos de gasolina ha sido un tema de discusión recurrente en los últimos años a nivel internacional, por la dificultad que implica el tomar en cuenta las emisiones evaporativas. Una deficiencia en la hermeticidad o la falta del tapón del tanque del combustible, puede generar hasta 20% de las emisiones de hidrocarburos que emiten los vehículos automotores. Fuente: Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, 2000.

2.2.6 MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono (CO) es un gas sin color, inodoro, venenoso. Un producto que surge de la combustión incompleta de combustibles con base de hidrocarburos. El monóxido de carbono es emitido en mayor grado por las fuentes móviles. Dentro de estas fuentes, el principal generador son los autos particulares, los cuales emiten al año alrededor de 850 mil toneladas de este contaminante (ver figura 2.8). El sector industrial genera 12% de CO, estas emisiones se deben principalmente por la industria química, productos metálicos y a la mineral metálica.

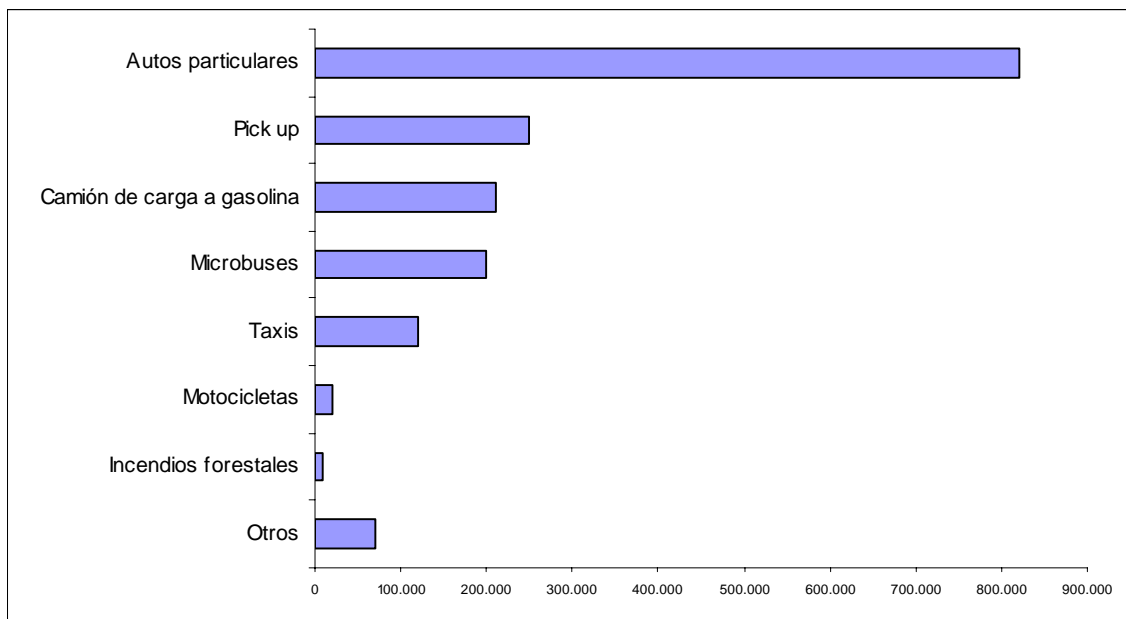


Figura 2.8. Contribución de CO por fuentes.

La combustión de un automóvil es muy diferente de las combustiones simples y continuas que se llevan a cabo en otro tipo de equipos, ya que es intermitente y se da bajo condiciones complejas y variables.

La eficiencia de la combustión es muy sensible a la calidad del carburante y éste depende, a su vez, de las condiciones de operación. Debido a la altitud de la Ciudad de México⁴, la quema de combustibles en motores de combustión interna es menos eficiente que en lugares localizados a nivel del mar, debido a la baja presión atmosférica y a la menor concentración de oxígeno en el aire.

A lo largo de la década de los 90 ocurrió una disminución gradual de este contaminante. El número de días con violaciones a la norma de protección a la salud (11ppm, promedio móvil de 8 horas) pasó de 141 días (39%) en 1990 a 1 día en el 2000 (0.3%). A partir de 1995 el número de días con violaciones a la norma no es mayor a 10 días por año (menor al 3% anual). Por lo que durante la primera década, se lograron abatir de manera significativa los niveles de este contaminante, donde después de 1995 se ha logrado disminuir sus niveles, a pesar del incremento en el parque vehicular y la agudización de problemas viales (ver tabla 2.5)

Norma Oficial Mexicana NOM-021-SSA1-1993: 11 ppm, promedio móvil de 8 horas. Frecuencia máxima aceptable: No debe ser rebasado más de una vez al año.

⁴ La velocidad promedio vehicular en la Ciudad de México es de 36 km/h. Esta velocidad, sumamente baja, se ve reducida aún más cuando hay marchas y plantones. Aunque es difícil cuantificar el impacto ambiental de las marchas, debido a que éste depende de la magnitud de la manifestación (número de integrantes), la hora en que se realiza, la vialidad que se afecta, el número de carriles obstaculizados y la duración de la misma, es una realidad que al disminuir significativamente la velocidad de cruce se incrementan las emisiones vehiculares de HC y CO.

Tabla 2.5 Distribución de las concentraciones máximas diarias de Monóxido de Carbono (CO) en la ZMCM, 1986 - Julio 2004

	Jul																		
intervalo / año	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
(0.0, 2.75] ppm	0	3	0	0	0	0	0	3	0	8	3	3	1	0	4	13	53	86	58
(2.75, 5.50] ppm	46	89	53	44	3	1	25	122	96	165	128	170	178	227	192	271	264	263	151
(5.50, 8.25] ppm	77	117	181	178	29	86	109	143	173	142	175	172	161	124	153	80	48	16	4
(8.25, 9.00] ppm	19	22	36	36	29	49	44	21	31	13	31	6	8	9	7	1	0	0	0
(9.00, 11.00] ppm	38	20	50	50	152	110	99	43	53	32	22	13	12	3	9	0	0	0	0
(11.00, 13.00] ppm	25	8	13	22	98	51	32	12	7	2	4	0	2	2	1	0	0	0	0
(13.00, 15.88] ppm	11	4	8	8	34	38	23	4	4	2	2	0	2	0	0	0	0	0	0
> 15.88 ppm	7	14	1	13	9	4	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Días arriba del valor límite	43	26	22	43	141	93	56	17	11	4	6	1	4	2	1	0	0	0	0
% Días > NOM	12	7	6	12	39	25	15	5	3	1	2	0.3	1	0.5	0.3	0	0	0	0
(-significa todos los valores que sean mayores a.] –significa todos los valores hasta tomar este valor. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SSA1-1993 (CO). No debe rebasar el límite máximo 11ppm (8 horas).																			

2.2.7 BIÓXIDO DE AZUFRE

Las fuentes puntuales representan el mayor generador de bióxido de azufre (55%). Sin embargo, analizando el inventario desagregado, se observa que la combustión comercial, la cual se encuentra dentro de las fuentes de área, es el principal generador de bióxido de azufre, con una generación de aproximadamente 5 mil 300 toneladas por año. A este sector le siguen la industria química, la industria de madera y derivados, la industria del vestido y los autos particulares.

El origen de este contaminante es fundamentalmente los combustibles fósiles utilizados por las fuentes fijas, entre los que se encuentran el gasóleo industrial, el diesel industrial, el diesel nacional e incluso el combustóleo, a pesar de que el uso de éste último no está permitido en la ZMCM. De acuerdo con el balance energético, la energía que se consume en la zona es equivalente al uso de 301 mil barriles diarios de gasolina de los cuales las fuentes fijas consumen aproximadamente el 39%. En la figura 2.8 se muestran los principales generadores de SO_2 .

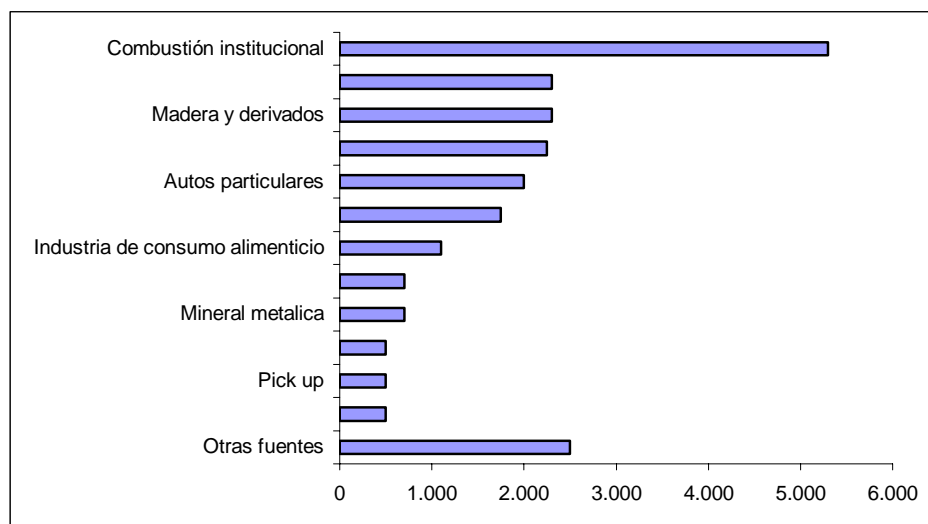


Figura 2.8. Contribución de SO_2 por fuentes.

Las concentraciones de dióxido de azufre disminuyeron gradualmente a partir de 1993. Adicionalmente, desde ese año y hasta noviembre del 2000 no se habían presentado excedencias a las normas de protección a la salud. Entre 1995 y 1999, los niveles de dióxido de azufre prácticamente no variaron. No obstante, en el año 2000 se observó un aumento en los niveles de este contaminante en el norte de la ciudad, donde se concentra la mayor parte de la industria de la ZMCM, en los últimos 20 días del año 2000 y en 2001 se presentaron eventos extraordinarios de emisión en la estación Tlalnepantla, donde en siete ocasiones se registraron concentraciones superiores a 0.200 ppm, entre las 9:00 y 11:00 horas de la mañana, y entre las 21:00 y 01:00 horas. Esta situación pudo deberse al uso de combustibles indebidos por algunas empresas, originado por el incremento del precio en el gas natural a finales del año 2000 (ver figura 2.9 y tabla 2.5).

Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993: 0.13 ppm, promedio de 24 horas.
Frecuencia máxima aceptable: No debe ser rebasado más de una vez al año.

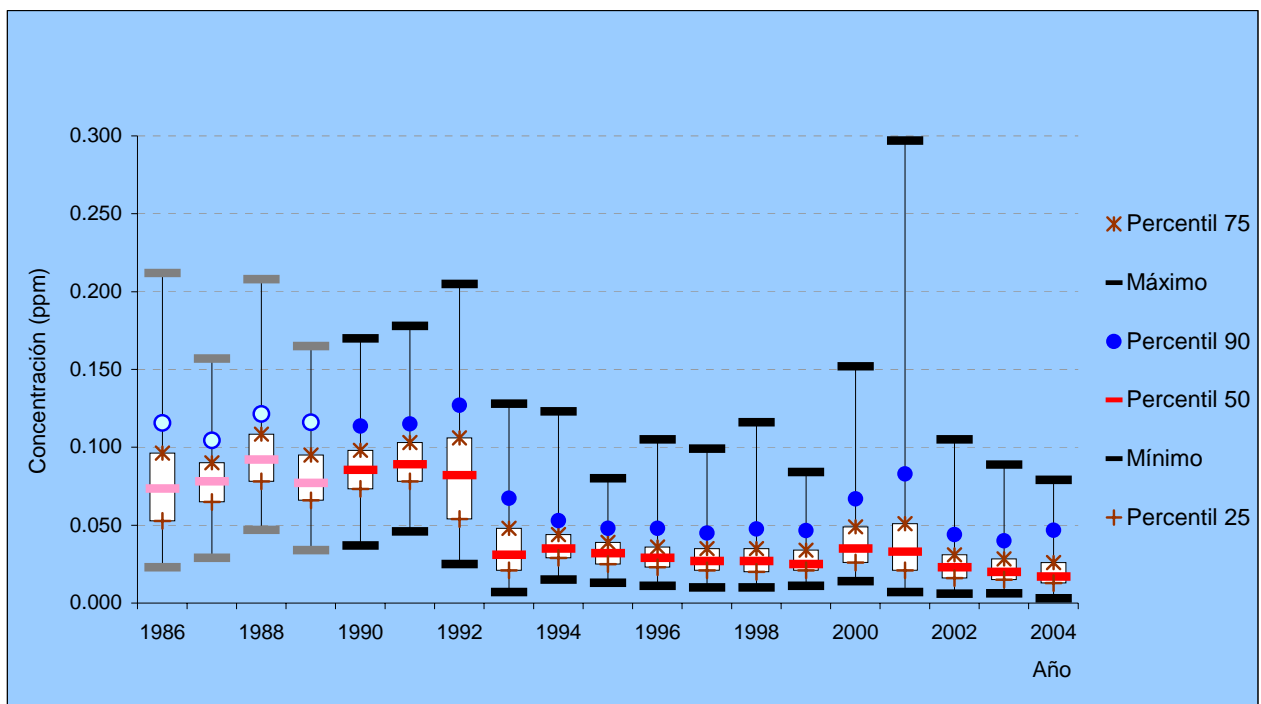


Figura 2.9. Comportamiento de las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO₂) en la ZMCM, 1986 - julio 2004 (1990-2000).

Tabla 2.6 Distribución de las concentraciones promedios diarios de Dióxido de Azufre (SO₂) en la ZMCM, 1986 - junio 2004

	Jul																		
intervalo / año	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
(0.0, 0.033] ppm	6	1	0	0	0	0	11	193	158	214	248	259	251	271	166	188	285	305	180
(0.033, 0.065] ppm	93	75	38	85	45	33	109	126	196	144	111	97	99	81	158	124	71	52	27
(0.065, 0.098] ppm	71	170	169	189	225	206	105	25	10	7	6	8	13	13	30	31	8	8	6
(0.098, 0.130] ppm	43	34	122	64	73	102	83	13	1	0	1	1	2	0	11	14	1	0	0
(0.130, 0.184] ppm	10	6	17	19	11	8	28	0	0	0	0	0	0	0	1	4	0	0	0
(0.184, 0.239] ppm	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
> 0.239 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
Días arriba del valor límite	11	6	18	19	11	8	29	0	0	0	0	0	0	0	1	8	0	0	0
% Días > NOM	3	2	5	5	3	2	8	0	0	0	0	0	0	0	0.3	2	0	0	0
(-significa todos los valores que sean mayores a.] –significa todos los valores hasta tomar este valor. Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993 (SO ₂). No debe rebasar el límite máximo 0.13 ppm (24 horas).																			

2.2.8 PLOMO

A nivel mundial, la reducción de la presencia de plomo en el ambiente ha significado uno de los mayores logros en la protección de la salud pública relacionados con el abatimiento de la contaminación atmosférica. En la ZMCM, la última ocasión en que se rebasó la norma de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fue en el primer trimestre de 1992. Entre 1995 y 1999 sus promedios trimestrales se han mantenido de manera predominante por debajo de $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y con poca variación; sin embargo, en el cuarto trimestre de 1999 en la estación Xalostoc de la zona noreste se incrementaron significativamente sus niveles.

2.2.9 LLUVIA ÁCIDA

En condiciones naturales, el agua de lluvia tiene un potencial de hidrógeno (pH) de alrededor de 5.6, cuando este valor es inferior a 5.0, se considera que la lluvia es ácida. En el suroeste de la ZMCM, la lluvia llega a tener pH menores a 4.0 y en ocasiones ha llegado a alcanzar valores de 3.5. Entre más ácida es la lluvia, mayores daños ocasiona a los suelos, la vegetación, los cultivos, los cuerpos de agua superficial, los materiales de construcción y el mobiliario urbano.

La lluvia ácida está relacionada con la transformación de los óxidos de nitrógeno y el bióxido de azufre a ácido nítrico y ácido sulfúrico, respectivamente. La presencia de iones de nitrato y iones de sulfato son los indicadores de sustancias ácidas en la atmósfera.

2.2.10 BENCENO

Es uno de muchos hidrocarburos aromáticos que está presente en la atmósfera por consecuencia de los gases de escape de los vehículos, y de la evaporación de petróleo. La evaporación de petróleo ocurre mientras éste se almacena, transporta o distribuye por las bombas de las gasolineras, y del sistema de combustible de los vehículos mismos.

Investigaciones realizadas han indicado que el benceno es una peligrosa sustancia aromática carcinogénica y causa una variedad de desordenes sanguíneos tales como la leucemia. En orden de peligrosidad le siguen el tolueno y el xileno; todas estas sustancias están presentes en las gasolinas sin plomo, en composiciones que oscilan, en el caso de Europa, entre 29 y 55% por volumen, en donde el contenido de benceno puede ser hasta de 5%. Sin embargo, aún cuando la cantidad de benceno fuese muy baja, éste puede producirse también durante la combustión a través de procesos de demetilación de otras sustancias aromáticas tales como el tolueno y el xileno⁵; encontrados en mayor proporción.

⁵ Dr. GIDLOW, D.; LARBEY J.. "Cuestiones y Problemas en torno a la reducción y eliminación del plomo en las gasolinas: Energéticas, Económicas, de Salubridad y Ambientales". The Associated Octel Company Limited, Inglaterra.

En experimentos de carcinogenicidad en ratas, realizados por el Instituto de Oncología y Ciencias Ambientales de Bolonia, Italia; se demostró que la exposición a gasolinas con alto contenido aromático conduce a la formación de tumores generalmente malignos, especialmente tumores del útero⁶.

Hay una carencia de información sobre los niveles de benceno ambiental debido a la falta de verificación adecuada. Según la Organización Mundial para la Salud, los niveles más altos están en las zonas metropolitanas y cerca de las gasolineras. En E.U. sistemas obligatorios para el recobro de vapores limitan la exposición del público al benceno en estos lugares. Sin embargo, éstas medidas no se aplican en otros países, y no son obligatorias.

Límites de exposición: según la Organización Mundial para la Salud, "no se puede recomendar ningún nivel seguro de benceno ya que el benceno es carcinogénico para los seres humanos y no se conoce un nivel sano".

Los efectos inmediatos sobre la salud de la exposición al benceno incluyen la irritación de los ojos, la piel y el sistema respiratorio superior. Con la exposición prolongada se pueden presentar depresión, dolores de cabeza, mareos y náuseas. El benceno puede causar cáncer. Investigaciones en E.U. muestran una incidencia mayor de la esperada de leucemia mielógena en los trabajadores expuestos al benceno. El nivel de riesgo proveniente de la contaminación ambiental no se ha establecido.

⁶ SOFFRITTI, Morando; MALTONI, Cesare. "Las nuevas gasolinas y su impacto sobre el medio ambiente y la salud pública: La escena actual, Estado del Conocimiento Científico y Perspectivas para la Investigación". Fondazione Di Oncologia e Scienze Ambientali, Italia, septiembre, 1993.

2.3 INVENTARIO DE EMISIONES POR FUENTES MÓVILES

El inventario de emisiones es una herramienta útil desde el punto de vista técnico y de la toma de decisiones. En la medida en la que se presente lo más desagregado posible, permite identificar las fuentes que generan las mayores emisiones. De este modo se podrán evaluar las medidas de control específicas para cada giro en particular.

2.3.1 Consumo de Combustibles

Dado el impacto que tiene el uso de los combustibles fósiles en las emisiones, es importante conocer a detalle la cantidad y calidad de los energéticos consumidos en la ZMCM⁷.

En la tabla 2.6 se muestra una comparación entre los consumos reportados en una base de datos histórica sobre consumos de combustible de la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal. Para el periodo 1996-1998 puede observarse un aumento en el consumo de todos los combustibles en contraste con el periodo 1994-1996 en el que se observó la disminución en el consumo de gasolinas. También puede observarse la desaparición del consumo de la gasolina NOVA.

Tabla 2.6 Consumo de combustibles en la ZMCM (millones de m³/año)

Combustible	TOTAL BASE DE DATOS DE GDF			TOTAL BASE DE DATOS DE GDF		
	1994	1996	% Var.	1996	1998	% Var.
Gas natural	3,050.93	3,525.40	16	3,525.40	ND	ND
Gas LP	3.61	3.35	-7	3.35	3.82	14
Gasolina Nova	4.08	3.04	-26	3.04	0.00	-100
Gasolina Magna	2.61	3.18	22	3.18	6.03	90
Gasolina Premium	0	0.005	NA	0.005	0.40	8,106
Total de gasolina	6.69	6.22	-7	6.22	6.43	3
Diesel de carburación	1.18	1.21	2	1.21	1.32	9
Diesel especial	0.35	0.28	-18	0.28	0.17	-39
Gasóleo	0.26	0.31	18	0.31	0.38	23
Total de destilados intermedios	1.79	1.79	0	1.79	1.86	4

⁷ Actualmente México tiene algunos de los combustibles vehiculares de la más alta calidad en América Latina. Reporte del Taller sobre la Contaminación del Aire en México, 13 de abril 2004. Instituto Nacional de Ecología.

La distribución del consumo por tipo de combustible se muestra en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Distribución porcentual del consumo de combustibles en la ZMCM		
Combustible	Año	
	1994 (%)	1996 (%)
Gas L.P.	18.65	17.66
Gas Natural	24.87	28.34
Gasóleo	1.86	2.23
Diesel especial	2.47	2.05
Diesel Sin	8.46	8.06
Gasolina Nova	26.58	20.34
Gasolina Magna	17.11	21.28
Gasolina Premium	0.00	0.03
	100.00	100.00

2.3.2 Inventario de Emisiones

En 1998 se realizó un nuevo inventario de emisiones en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). De acuerdo con sus resultados, las fuentes móviles contribuyeron con el 84% de las emisiones totales, seguidas por las fuentes de área (12%) y las fuentes puntuales y naturales (4%). Las fuentes móviles, principalmente los vehículos automotores, fueron responsables de 98% de las emisiones de monóxido de carbono (CO), 80% de los óxidos de nitrógeno (NOx), 40% de los hidrocarburos (HC) y 36% de las partículas (PM10). Las emisiones de HC y NOx son importantes al representar cerca del 30% del total e intervenir directamente en la formación del ozono, principal contaminante de la ZMCM. En la tabla 2.8 se presenta el inventario desagregado, en toneladas por año por fuentes móviles.

Fuentes móviles	PM₁₀	SO₂	CO	NO_x	HC	Emisiones totales
Autos particulares	701	2,000	822,477	47,380	81,705	954,263
Taxis	199	567	131,453	11,093	15,310	158,622
Combis	10	28	20,448	930	1,945	23,361
Microbuses	59	166	216,740	9,524	19,761	246,250
Pick up	183	522	255,503	18,961	24,599	299,768
Camiones de carga a gasolina	84	240	216,865	15,297	18,683	251,169
Vehículos a diesel de menos de 3 toneladas	133	24	249	150	168	724
Tractocamiones a diesel	1,990	363	16,675	22,678	7,587	49,293
Autobuses a diesel	1,174	214	9,270	11,640	3,853	26,151
Vehículos a diesel de 3 a más toneladas	2,562	468	20,956	27,662	9,205	60,853
Camiones de carga a gas LP	16	15	298	308	215	852
Motocicletas	22	63	22,729	215	4,742	27,771
Total	7,133	4,670	1,733,663	165,838	187,773	2,099,077

En la tabla 2.9 se muestran las emisiones totales de cada contaminante y la contribución por sector en forma porcentual.

Sector	PM₁₀		SO₂		CO		NO_x		HC	
	ton/año	%	ton/año	%	ton/año	%	ton/año	%	ton/año	%
Fuentes puntuales	3,093	16	12,442	55	9,213	0.5	26,988	13	23,980	5
Fuentes de área	1,678	8	5,354	24	25,960	1.5	9,866	5	247,599	52
Vegetación y suelos	7,985	40	N/A	N/A	N/A	N/A	3,193	2	15,669	3
Fuentes móviles	7,133	36	4,670	21	1,733,663	98	165,838	80	187,773	40
Total	19,889	100	22,466	100	1,768,836	100	205,885	100	475,021	100

N/A. No Aplica

2.3.3 Comparación entre el Inventario de Emisiones 1998 y 1996 para el Sector Transporte

Los cambios más importantes entre los inventarios de 1996 y 1998 tienen que ver con las emisiones de los vehículos utilizados para transportar carga como puede verse en la tabla 2.10. Los vehículos de carga que utilizan gasolina muestran un aumento de alrededor del 40 % en las emisiones de todos los contaminantes. Otro cambio importante es para los Pick-ups, que para el caso de PM-10 muestra un aumento del 72 %. Todos los demás rubros muestran cambios de menos del 10%.

Tabla 2.10 Cambio porcentual en el inventario de emisiones 1998 del sector transporte con respecto a 1996						
	PST	PM10	SO₂	CO	NO_x	HC
Auto particular	ND	9.00	10.39	6.18	9.34	9.03
Pick-up	ND	72.22	-13.70	2.70	2.54	4.85
Combis y Micros	ND	-11.27	0.00	-6.62	-5.46	-6.36
Taxi	ND	12.57	8.06	5.84	8.98	12.14
Autobuses	ND	31.75	45.37	34.49	32.35	30.84
Camión de carga	ND	3.79	-39.51	5.73	7.36	5.99
Carga de más de 2 ejes	ND	3.71	3.02	3.94	2.37	1.43
Total	ND	6.36	-4.41	4.57	6.03	6.15

ND: no disponible; NA: no aplica.

En general, el sector transporte muestra aumentos en la emisión de contaminantes congruentes con el aumento en el consumo de combustibles en el periodo 1996-1998.

2.3.4 El Transporte

El transporte constituye el principal sector generador de contaminación atmosférica en la ZMCM, dada una serie de factores, de diversa índole, que al interactuar entre sí, motivan un sustancial incremento en los niveles de emisión por unidad vehicular y en la generación de contaminantes de la flota vehicular total. En términos generales, es posible distinguir tres elementos principales, que engloban los factores que determinan el nivel de contaminación vehicular: el volumen de combustible consumido, las características de dicho combustible y la tecnología en que éste se consume.

Por lo que respecta al volumen de combustible, este rubro enmarca la demanda energética de los vehículos en circulación que es superior a los 3 millones de unidades, la expansión de la mancha urbana la cual impacta en el incremento de kilometraje recorrido por viaje; así como en la saturación de la red vial que propicia un incremento en el tiempo de operación de los motores en condiciones ineficientes (ralentí) y bajas velocidades en circulación.

La combinación de los elementos mencionados se ve reflejada en un alto consumo de energía para uso vehicular (alrededor del 47% del total de la energía consumida en la ZMCM). De esta forma, para satisfacer la demanda de energéticos vehiculares, diariamente se requieren cerca de 4.5 millones de litros de diesel, 18 millones de litros de gasolina y 700 mil litros de gas licuado de petróleo.

De acuerdo al inventario de emisiones de la ZMCM se tiene que del total de vehículos que circulan diariamente en la ZMCM, el 94% corresponde a los vehículos que utilizan gasolina como combustible para su propulsión, el 5% corresponde a aquellos que utilizan diesel y el resto corresponde a los camiones de carga que consumen gas LP.

Del parque vehicular que utiliza gasolina, el 52% de los vehículos tienen condiciones tecnológicas que ubica como unidades altamente emisoras, toda vez que por su edad carecen de motores energéticamente eficientes y sistemas avanzados de control de la contaminación (unidades 1990 y anteriores)⁸; este tipo de unidades aportan cerca del 68% de las emisiones totales que se liberan a la atmósfera de la ZMCM.

El resto de las unidades fueron diseñadas de forma tal que cumplieron con niveles mucho más estrictos de emisiones, para lo cual se requirió el uso de convertidor catalítico, sistemas computarizados de control de la mezcla aire combustible, etc. Según datos del inventario de emisiones, este grupo tecnológico, correspondiente a los vehículos modelo 1991 y posteriores, constituye el 48% del parque en circulación y participa con el 32% de las emisiones totales (figura 2.10).

⁸ La contaminación del aire en muchas ciudades mexicanas proviene predominantemente de los automóviles y camiones que recorren las calles y carreteras. La mayoría de estos vehículos no tienen controles de contaminación adecuados, ni utilizan combustibles especialmente limpios. En contraste, los vehículos con una tecnología avanzada que operan con combustibles con un contenido de azufre muy bajo, puede tener una reducción de emisiones tan grande como del 99% por ciento, comparada con un automóvil promedio, y una reducción de 97 por ciento en el caso de los camiones.

Reporte del Taller sobre la Contaminación del Aire en México, 13 de abril 2004. Instituto Nacional de Ecología.

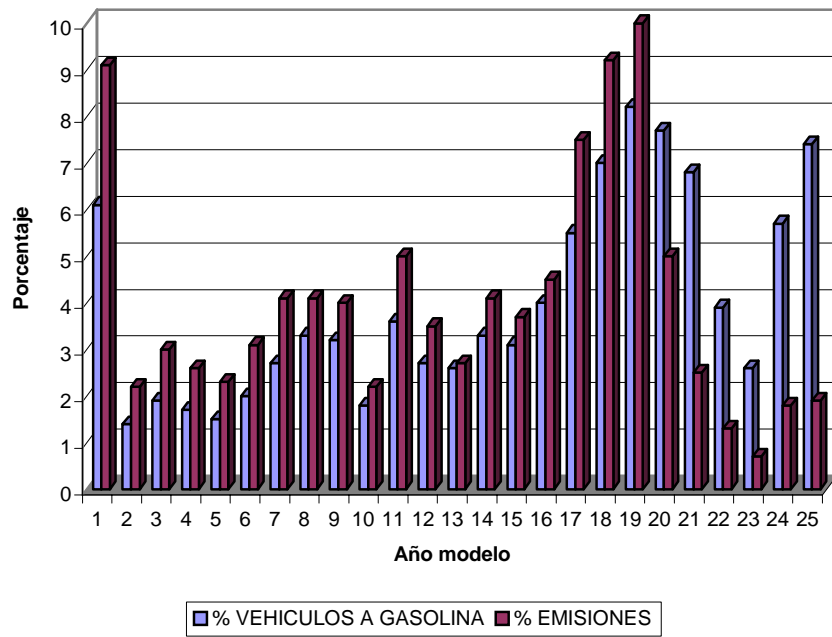


Figura 2.10 Contribución de emisiones del parque vehicular por año modelo de los vehículos que utilizan gasolina como combustible.

2.4 CONCLUSIONES

La contaminación atmosférica de la ZMCM causada por el transporte vehicular que usa gasolina como combustible, no es causada meramente por la calidad de la gasolina, se induce por su mal manejo y por la expansión de la mancha urbana que involucra un crecimiento de la flota vehicular; activamente circulan en su entorno más de 3 millones de unidades 94% corresponde a vehículos a gasolina, y el 25% son vehículos modelos atrasados con una antigüedad de entre 12 y 20 años, este tipo de unidades aportan cerca del 68% de las emisiones contaminantes; el incremento del kilometraje recorrido por viaje; la saturación vial; las bajas velocidades de circulación; son factores que conducen al deterioro ambiental, y al malgasto de la materia prima en la manufactura de la gasolina como recurso no renovable, para satisfacer la demanda energética vehicular.

Existe un problema ambiental grave y creciente respecto a la contaminación atmosférica por precursores fotoquímicos (CO, NO_x, y HC), lo que es necesario que los programas y/o lineamientos de fomento y normatividad ambiental instituidas para la prevención y control de la contaminación por emisiones vehiculares, tienen que encaminarse a reforzar y adecuar medidas especiales, para su premura las que se encuentran implementadas, propiciar que las fuentes móviles cuenten con dispositivos anticontaminantes, que tengan un mantenimiento adecuado, así como ofrecer alternativas de transporte ambientalmente sustentable, y llevar a cabo acciones para incorporar al mercado combustibles menos contaminantes o alternativos; tomando como base en su manufactura las condiciones de la química atmosférica presente en la cuenca de la zona metropolitana. Toda vez que la calidad del aire de una cuenca atmosférica depende, del volumen de contaminantes emitidos, del comportamiento fisicoquímico de éstos y de la dinámica meteorológica que determina su dispersión, transformación y remoción en la atmósfera.

Estas disposiciones deben solidarizarse a la disponibilidad de los recursos económicos por parte de la población.

3 / GASOLINA Y USO DE ADITIVO OXIGENANTE MTBE

3 / GASOLINA Y USO DE ADITIVO OXIGENANTE MTBE

En este capítulo se presentan las pruebas de laboratorio para la evaluación del comportamiento de la gasolina con el oxigenante MTBE en vehículos de tecnología reciente, provistas de sistemas de control de emisiones.

La información disponible en la bibliografía de los estudios efectuados en otros países, señalan las ventajas que se tienen al utilizar oxigenantes en la gasolina, por lo que fue igualmente necesario conocer el desempeño de los automotores armados en México con la gasolina que se comercializa.

3.1 INTRODUCCIÓN

Efecto de la composición de la gasolina en las emisiones de escape

Estudios efectuados en diversos laboratorios han permitido relacionar el nivel de emisiones con ciertas características y propiedades de la gasolina. Un ejemplo es el modelo complejo de la Agencia Norteamericana de Protección Ambiental US-EPA por sus siglas en inglés, que se utiliza oficialmente en EUA a partir de 1998, para predecir emisiones de acuerdo al combustible usado. Para ello es necesario conocer la temperatura a la que destila el 50 y 90% del combustible, la presión de vapor Reid, el contenido de aromáticos, olefinas, benceno y azufre.

Al formular una gasolina se procura evitar la emisión de sustancias tóxicas por el escape, esto es, las potencialmente cancerígenas como el benceno, 1-3 butadieno, formaldehído, acetaldehído y los compuestos policíclicos aromáticos. El metanol en particular y los éteres metil terbutílico y metil teramílico, propician las emisiones de formaldehído, debido a que cuentan con un grupo metilo unido al oxígeno, mientras que el etanol en especial y los éteres etil terbutílico, etil teramílico, favorecen las emisiones de acetaldehído, al tener un grupo etilo ligado al oxígeno. Por lo anterior, el éter diisopropílico tiene un futuro promisorio en la reformulación de gasolinas, al estar constituido por grupos propilo enlazados al oxígeno.

La magnitud de las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos quemados parcialmente y óxidos de nitrógeno depende en gran medida de la relación que guarda el aire alimentado con respecto al combustible.

3.2 SISTEMAS CATALÍTICOS DE PURIFICACIÓN DE GASES DE ESCAPE DE LOS VEHÍCULOS

Con el establecimiento de una normatividad más estricta para las emisiones de los automóviles nuevos, de los modelos de los años 1991 y posteriores, las armadoras de vehículos automotores en México introdujeron los convertidores catalíticos, dispositivos que tratan los gases de escape del motor y que a ciertas condiciones de la mezcla aire-combustible, facilitan una serie compleja de reacciones químicas que eventualmente conducen a emitir gases menos contaminantes y nocivos. Los sistemas catalíticos de purificación de gases de escape de los vehículos equipados con los motores Otto con encendido de chispa, suelen clasificarse de acuerdo a tres diferentes tipos de proceso que utilizan.

A continuación se hace una descripción de las principales tecnologías de control de emisiones:

3.2.1 Inyección electrónica de combustible

Uno de los principales avances tecnológicos en los vehículos automotores es la incorporación de la inyección electrónica de combustible. El sistema es operado por una computadora llamada módulo de control la cual se encarga de calcular cuanto combustible necesita que se le inyecte al motor, dependiendo del nivel de exigencia requerido a través de las diferentes señales que son enviadas por los diferentes sensores y actuadores que integran el sistema.

3.2.2 Convertidor catalítico

El convertidor catalítico está compuesto por un núcleo cerámico, al que se le aplica un baño de metales (platino, paladio y rodio), el núcleo es aislado térmicamente y cubierto por una envoltura de acero inoxidable. El principio de funcionamiento del catalizador está basado en la conversión química a través de un proceso catalítico de los elementos contaminantes mediante la reducción u oxidación a productos menos agresivos a la salud y al medio ambiente.

Reducción

Para realizar la reducción se utiliza platino y rodio, en el caso de los óxidos de nitrógeno (NOx), cuando una molécula de monóxido o dióxido de nitrógeno entra en contacto con el catalizador, éste atrapa el átomo de nitrógeno y libera el oxígeno, posteriormente el átomo de nitrógeno se une con otro átomo de nitrógeno y se libera.

Oxidación

En la oxidación se utiliza platino y paladio, el convertidor toma a los hidrocarburos (HC) y al monóxido de carbono (CO) que salen del motor, haciéndolos reaccionar con el oxígeno que también viene del motor generando dióxido de carbono (CO₂).

3.2.3 Circuito cerrado

Mediante un sensor, se detecta la cantidad de oxígeno en los gases de escape del motor, con esta información el sistema de dosificación de combustible puede aumentar o disminuir la cantidad de oxígeno en el escape ajustando la relación aire-combustible. El sistema le permite al motor operar con una relación muy cercana a la estequiométrica misma que permite alcanzar la máxima eficiencia en el convertidor catalítico.

3.2.4 Clasificación Vehicular en Función del Convertidor Catalítico

Tomando como referencia la incorporación de los convertidores catalíticos en la flota vehicular mexicana como equipo original de fábrica, se presenta la siguiente clasificación vehicular (World Bank, 2000):

- Vehículos sin convertidor catalítico
- Vehículos con convertidor catalítico de dos vías¹
- Vehículos con convertidor catalítico de tres vías² con circuito abierto
- Vehículos con convertidor catalítico de tres vías con circuito cerrado

En la tabla 3.1 (World Bank, 2000) se presentan los años en que fueron introducidas las tecnologías de control de emisiones en la flota vehicular mexicana, cabe señalar que la incorporación de dichos sistemas no se dio de manera homogénea, como ejemplo podemos citar que los vehículos carburados predominaron hasta 1992, e inclusive se comercializaron algunas submarcas de vehículos año modelo 1993 con carburador.

1960-1972	Válvula de ventilación positiva
1972	Canister
1973-1977	Encendido electrónico
1978-1980	Sistemas de compensación de altura
1981-1984	Encendido a través de microprocesador
1985-1989	Inyección electrónica de combustible
1991	Convertidor catalítico de dos vías
1993	Convertidor catalítico de tres vías

Tabla 3.1 Incorporación de tecnologías de control de emisiones en México

¹ Los convertidores catalíticos de dos vías tienen como función la de oxidar (quemar) a los hidrocarburos que han escapado al proceso de combustión o que están parcialmente quemados (monóxido de carbono).

² El convertidor catalítico de tres vías tiene además de la función de oxidar a los hidrocarburos, la de reducir a los óxidos de nitrógeno en oxígeno y en nitrógeno

3.3 MUESTRA DE LAS UNIDADES VEHICULARES

Se realizaron diversas pruebas en nueve modelos de los años 1991 a 1995, ver tabla 3.2. los vehículos tenían diferentes características tecnológicas, así, tres contaban con control de circuito abierto y convertidor oxidativo o bien de dos camas³ con adición secundaria de aire, y seis vehículos poseían convertidor de tres vías y control de circuito cerrado, unidades representativas del parque vehicular que circulaban en nuestra ciudad.

Tabla 3.2 Características de los vehículos empleados en pruebas con gasolina Magna Sin.	
Vehículo	Tecnología
V.W. Sedán 1992	Motor de 4 cilindros carburado con convertidor catalítico tipo oxidativo y control abierto de emisiones.
Ford Topaz 1992	Motor de 4 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico tipo oxidativo y control abierto de emisiones.
Nissan Tsuru II 1992	Motor de 4 cilindros carburado con convertidor catalítico tipo oxidativo y control abierto de emisiones.
V.W. Sedán 1994	Motor de 4 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico de tres vías y control de ciclo cerrado.
Nissan Tsubame 1994	Motor de 4 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico de tres vías y control de ciclo cerrado.
Chrysler Spirit 1993	Motor de 4 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico de tres vías y control de ciclo cerrado.
G.M. Cavalier 1991	Motor de 6 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico de tres vías y control de ciclo cerrado.
V.W. Golf 1993	Motor de 4 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico de tres vías y control de ciclo cerrado.
Chrysler Spirit 1992	Motor de 6 cilindros con inyección de combustible, convertidor catalítico de tres vías y control de ciclo cerrado.

³ Para eliminar los óxidos de nitrógeno se desarrolló originalmente el reactor de doble cama en el cual dos reactores catalíticos son conectados en serie, uno después de otro. El primer reactor, el reductor, está cargado con un catalizador multifuncional a menudo llamado catalizador de reducción, mientras que el segundo se carga con un catalizador de oxidación. Entre los dos reactores se introduce aire secundario. Los óxidos de nitrógeno son convertidos a nitrógeno en el primer reactor bajo condiciones deficientes de aire, mientras que en el segundo reactor, los hidrocarburos y el monóxido de carbono son transformados a bióxido de carbono y agua, al igual que en el proceso que utiliza sólo catalizador oxidativo de una cama. En este proceso se toleran mayores variaciones en la relación aire-combustible, por lo que no se requiere una gran precisión en cuanto al manejo de combustible.

3.4 COMBUSTIBLES DE PRUEBA

Para este estudio se definieron cuatro combustibles de prueba, para observar el comportamiento de las emisiones contaminantes CO, HC, y NO_x y de las sustancias tóxicas, así como el rendimiento de combustible al adicionar MTBE a la gasolina en concentraciones de 0%, 5%, 10% y 15%⁴ en volumen. Debido a que en ésta ocasión se analizarían las emisiones de hidrocarburos y éstas se ven influidas por la composición de la gasolina, se establecieron límites en el contenido máximo de olefinas y aromáticos similares a las gasolinas comerciales y se procuró mantener su concentración constante en cada uno de los combustibles, al variar únicamente el contenido de oxigenante y dejar como variable libre el número de octano, pero cumpliendo con las demás especificaciones. En la tabla 3.3 se describe la formulación y características de la gasolina empleada.

Corrientes	Magna Sin 0% MTBE	Magna Sin 5% MTBE	Magna Sin 10% MTBE	Magna Sin 15% MTBE
Primaria (% vol)	2	2	3	3
Catalítica (% vol)	24	23	23	24
Reformada (% vol)	42	41	41	41
Alquilado (% vol)	26	24	17	11
C5-C6 (% vol)	6	5	6	6
EMTB (% vol)	0	5	10	15
Características				
RON	90	91.4	92.1	93.5
MON	84.7	84.2	83.7	82.0
(RON+MON)/2	87.3	87.8	87.9	87.7
PVR (lb/plg ²)	8.4	8.4	8.2	8.1
Olefinas (% vol)	6.3	5.8	5.8	5.9
Aromáticos (% vol)	27.6	28.6	27.3	28.1
Azufre (ppm)	670	699	670	671
D-86 (°C)				
50%	89.8	90.3	88.1	87.4
90%	168.6	170.7	169.2	171.3

⁴ La razón que se tuvo para evaluar en esta ocasión la concentración de 15% se debió a que la Agencia de Protección Ambiental de EUA ha aceptado el uso de MTBE en concentraciones superiores a 11%, situación que no toleraban los estadounidenses en 1989, año en que se efectuaron los experimentos iniciales.

3.5 PROCEDIMIENTO DE LAS PRUEBAS DE EMISIONES

Las pruebas de laboratorio para determinar las emisiones de escape con cada combustible se realizaron bajo la metodología del ciclo FTP-75⁵ con muestreo de los gases en tres bolsas, adoptado por la Norma Oficial Mexicana DGN-AA-II-1980⁶.

En esta prueba se analizan las emisiones y la respuesta del convertidor catalítico al arranque en frío y en caliente, el procedimiento de prueba está constituido por cuatro fases:

1. Fase de transición en frío

Esta etapa simula la puesta en marcha del vehículo por la mañana, después de haber estado estacionado toda la noche. Esta se inicia con el arranque del motor y tiene una duración de 505 segundos.

2. Fase de estabilización

Es cuando el motor alcanza cierta temperatura siguiendo la secuencia del programa sin interrupciones.

3. Apagado de motor

Una vez que se concluye la fase de estabilización (después de 1372 segundos) el motor es apagado por un periodo de 600 segundos.

4. Fase en caliente

Esta fase es equivalente a reencender el vehículo después de haber sido calentado, conducido y detenido por un periodo de 505 segundos hasta terminar la prueba.

3.5.1 Procedimiento Federal de Prueba Norteamericano de 1987 (FTP)

La prueba se realiza en una celda de ambiente controlado, donde la temperatura y otras condiciones pueden mantenerse dentro de límites específicos. Durante la prueba FTP-75, el vehículo se conduce en un dinamómetro de piso, que dispone de un programa de manejo con paro y marcha, a una velocidad promedio de 34.7 km (21.6 mph).

Mediante el uso de volantes de inercia y un freno de agua, o con un motor eléctrico en los sistemas modernos para aplicar la inercia y la carga de camino en un rodillo central de 48 pulgadas, mediante los cuales se reproducen las cargas que el vehículo experimentaría en el camino.

⁵ Se encuentra la descripción de los procedimientos que se utilizan para efectuar la prueba FTP-75 en el Código de Reglamentos Federales de los EUA, Título 40, parte 86, el cual fue revisado el 1 de julio de 1988.

⁶ El procedimiento de prueba que el Instituto Mexicano del Petróleo utilizó para medir las emisiones de escape de automóviles de pasajeros y camiones ligeros fue el DGN-AA-II-1980, que actualmente corresponde a la norma NMX-AA-11-1993, que se conoce por el nombre de muestreo a volumen constante (MVC) y que corresponde al Procedimiento Federal de Prueba Norteamericano de 1987 (FTP por sus siglas en inglés). El FTP de 1987 es el procedimiento estadounidense actualizado del FTP de 1975 (FTP 75) que se utiliza en las pruebas de certificación de los automóviles nuevos a partir de los modelos del año de 1975.

Los gases de escape del vehículo se recolectan, se diluyen con aire filtrado circundante a un flujo de volumen constante conocido. Por ello, este procedimiento se conoce con el nombre de Muestreo a Volumen Constante (MVC por sus siglas en español y CVS por sus siglas en inglés). El FTP-75 establece la captura de las emisiones generadas durante un arranque “en frío” e incluye un arranque “en caliente” después de un paro de diez minutos posteriores a los primeros 12.1 Km. de recorrido (7.5 millas).

El dinamómetro de banco reproduce la inercia del vehículo con volantes y la carga del camino con un freno de agua. Se incrementa la inercia de manera escalonada en 56.7 Kg. (125 lb.) a partir de 453.6 Kg. (1000 lb.) hasta alcanzar 7824.6 Kg. (17250 lb.). Cada clase de peso de inercia vehicular corresponde a una carga de camino que toma en consideración la resistencia aerodinámica promedio del vehículo.

Un día antes del arranque en frío, el vehículo permanece en reposo por lo menos durante 12 horas en un área en que la temperatura se mantiene entre 20 y 30°C (68 y 86°F). Este periodo se conoce como de saturación “en frío”. El FTP-75 es una prueba de arranque en frío por lo que el vehículo de prueba se empuja sobre el dinamómetro sin arrancar el motor. Después de colocar el vehículo sobre el dinamómetro, se conecta el sistema de recolección de emisiones al tubo de escape y se coloca un ventilador de enfriamiento enfrente del vehículo. La prueba de emisiones se realiza con el cofre abierto.

Se arranca simultáneamente el sistema de muestreo de emisiones y el vehículo, de modo que las emisiones se recolecten durante el arranque del motor. Después del arranque, el conductor sigue un programa de manejo controlado que se conoce como Programa Urbano de Manejo en Dinamómetro (UDS. Por sus siglas en inglés) o LA-4, que ha sido diseñado para simular un recorrido típico en una gran urbe. El programa de manejo se muestra al conductor del vehículo de prueba, para que iguale la velocidad del vehículo a la que aparece en el programa. El ciclo de manejo LA-4 es de 1374 segundos de duración y cubre una distancia de 12.1 Km. (7.5 millas).

Las emisiones de la siguiente fase, la de estabilización, se refiere a las que se producen en los 869 segundos restantes del ciclo LA-4, cuando el vehículo se encuentra completamente caliente. El periodo final de la prueba, después de la saturación en caliente, constituye la fase “no transitoria” y muestra los efectos de un arranque en caliente. Las emisiones de cada una de las tres partes de la prueba se colectan en bolsas por separado, para posteriormente analizar cuantitativamente su composición. Finalmente, se cuantifica la masa emitida de cada contaminante en gramos por kilómetro recorrido, al considerar la distancia.

La economía urbana de combustible se mide con la prueba FTP-75 y en carretera mediante la prueba HWFET normada por EPA. La velocidad promedio de la prueba HWFET es de 77.5 kph (48.2 mph).

3.6 RESULTADOS ANALÍTICOS DE EMISIONES DE ESCAPE

Los resultados de los análisis de los gases de escape de los tres principales contaminantes, así como la variación porcentual con respecto a la gasolina de referencia, se describen en las tablas 3.4 a 3.6.

Al promediar aritméticamente las emisiones de los nueve vehículos provistos de convertidor catalítico, se observó que el uso de MTBE en la gasolina provoca una reducción en las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos. El monóxido de carbono se redujo en 4.9%, 13.2% y 10%, en tanto que los hidrocarburos se redujeron en 5.9%, 12.3% y 13.5% al utilizar 5, 10 y 15% de MTBE en la gasolina Magna Sin, respectivamente. En el caso de las emisiones de óxidos de nitrógeno, los vehículos presentaron comportamientos diferentes; pero al promediar los resultados se observaron incrementos entre 1 y 2%.

Cabe hacer notar que las emisiones de los vehículos que cuentan con el sistema de control de circuito cerrado de mezcla son menores en promedio que las emisiones de los vehículos que tienen el circuito abierto.

Tabla 3.4 Emisiones de monóxido de carbono (g/Km)				
Vehículo	Porcentaje de MTBE en la gasolina Magna Sin			
	0	5	10	15
V.W. 1992	14.60	12.92	11.75	11.40
Topaz 1992	3.78	4.00	3.34	3.17
Tsuru 1992	11.21	10.88	9.19	11.08
V.W. 1994	3.14	3.00	3.00	3.08
Tsubame 1994	1.90	1.72	1.64	1.74
Spirit 1993	4.60	4.12	4.17	4.25
Cavalier 1991	6.40	6.30	6.00	5.80
Golf 1993	8.90	8.70	8.00	8.12
Spirit 1992	2.00	2.13	1.99	2.22
Promedio convertidor oxidativo	9.86	9.27	8.09	8.55
Promedio convertidor 3 vías	4.49	4.32	4.13	4.20
PROMEDIO GLOBAL	6.28	5.97	5.45	5.65
Variación porcentual global promedio respecto a la gasolina de referencia				
		-4.88	-13.18	-10.03

Tabla 3.5 Emisiones de hidrocarburos (g/Km)				
Vehículo	Porcentaje de MTBE en la gasolina Magna Sin			
	0	5	10	15
V.W. 1992	1.15	1.04	0.96	0.92
Topaz 1992	0.30	0.30	0.26	0.24
Tsuru 1992	0.50	0.46	0.45	0.47
V.W. 1994	0.30	0.30	0.26	0.27
Tsubame 1994	0.15	0.15	0.14	0.14
Spirit 1993	0.21	0.19	0.20	0.21
Cavalier 1991	0.94	0.89	0.95	0.91
Golf 1993	1.34	1.27	1.07	1.07
Spirit 1992	0.30	0.30	0.28	0.28
Promedio convertidor oxidativo	0.65	0.60	0.56	0.54
Promedio convertidor 3 vías	0.54	0.52	0.48	0.48
PROMEDIO GLOBAL	0.58	0.55	0.52	0.52
Variación porcentual global promedio respecto a la gasolina de referencia				
		-5.93	-12.27	-13.50

Tabla 3.6 Emisiones de óxidos de nitrógeno (g/Km)				
Vehículo	Porcentaje de MTBE en la gasolina Magna Sin			
	0	5	10	15
V.W. 1992	1.12	1.13	1.15	1.16
Topaz 1992	0.70	0.71	0.65	0.70
Tsuru 1992	0.97	0.98	1.02	1.00
V.W. 1994	0.33	0.38	0.34	0.38
Tsubame 1994	0.55	0.59	0.56	0.52
Spirit 1993	1.79	1.74	1.70	1.70
Cavalier 1991	0.73	0.73	0.71	0.74
Golf 1993	1.15	1.18	1.28	1.30
Spirit 1992	0.68	0.66	0.68	0.69
Promedio convertidor oxidativo	0.93	0.94	0.94	0.95
Promedio convertidor 3 vías	0.87	0.88	0.88	0.89
PROMEDIO GLOBAL	0.92	0.93	0.93	0.94
Variación porcentual global promedio respecto a la gasolina de referencia				
		1.36	0.95	2.18

El convertidor catalítico convierte un determinado porcentaje de hidrocarburos en sustancias inocuas, por lo que resulta obvio que el convertidor catalítico mantendrá el efecto benéfico de dilución del éter, al disminuir las emisiones de hidrocarburos en proporción casi directa al éter añadido.

3.7 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS DE LOS HIDROCARBUROS DE ESCAPE

Los hidrocarburos presentes en las emisiones de escape se analizaron mediante la técnica de cromatografía de gases. La metodología utilizada identifica y cuantifica la masa emitida de cada compuesto volátil por separado, de manera que es posible conocer la naturaleza y cantidad de cada uno de ellos, con el objeto de determinar las emisiones de sustancias tóxicas y las que por su fotoreactividad pueden contribuir a la formación de ozono.

Procedimiento

Los análisis fueron realizados en tres cromatógrafos de gases, equipados con válvulas de muestreo automático y detectores de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés). Para la identificación y cuantificación se utilizó un programa específicamente diseñado en el laboratorio para tal fin, con un banco de datos constituido por 212 compuestos, el cual fue comparado satisfactoriamente con la base de datos que posee el Southwest Research Institute⁷ de San Antonio, Texas.

Una muestra de cada una de las bolsas del equipo de muestreo de emisiones se inyectó al correspondiente cromatógrafo. El análisis se realiza con una sola inyección, logrando separar compuestos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en la cadena del hidrocarburo, gracias al método desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo IMP, el cual consiste en modificar la temperatura de la columna de -50°C a 150°C en un lapso aproximado de 130 minutos.

Resultados

El análisis de los resultados de los nueve vehículos evaluados, se observó que predominan, por la cantidad emitida, alrededor de 10 compuestos, de un total de 35 a 60 hidrocarburos. En la figura 3.2 se ilustran los compuestos que predominan en las emisiones de hidrocarburos por el escape, incluidos aquellos que se consideran tóxicos como 1,3 butadieno, benceno, formaldehído y acetaldehído.

⁷ Institución reconocida por los trabajos que ha desarrollado con relación a la identificación y cuantificación de las emisiones que producen los motores de combustión interna.

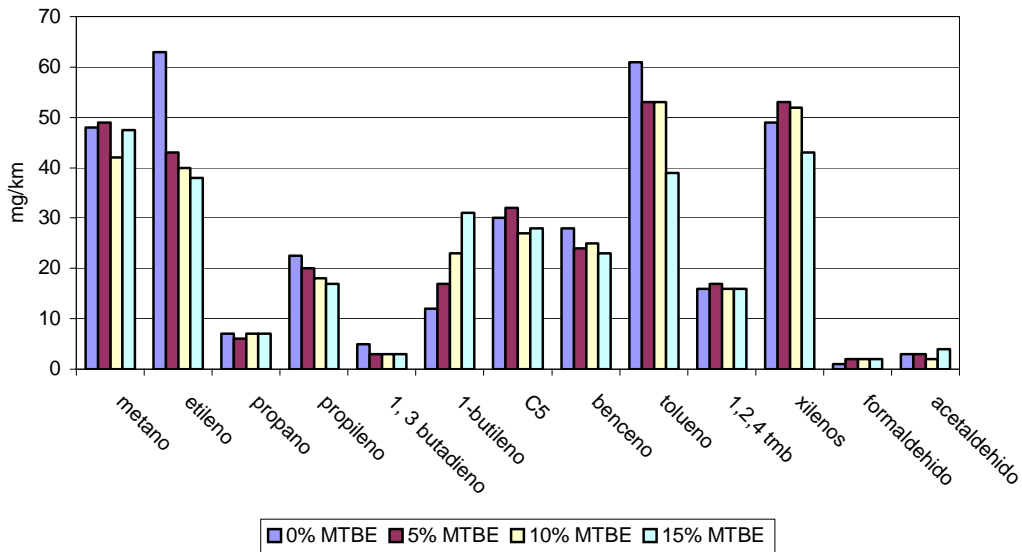


Figura 3.2 Emisiones de hidrocarburos con gasolina oxigenada

3.8 ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL FOTORREACTIVO DE LOS HIDROCARBUROS

Los resultados obtenidos son utilizados en modelos matemáticos que sirven para predecir el impacto ambiental de la flota vehicular en la calidad del aire y en particular para estimar el potencial fotorreactivo de los combustibles en la formación de ozono.

Concisa descripción del procedimiento

La estimación del potencial fotorreactivo de los hidrocarburos se fundamenta en los trabajos publicados por Carter⁸. El Consejo del Recurso Aire del Estado de California (CARB por sus siglas en inglés), entidad encargada de vigilar la calidad del aire en el propio estado, ha adoptado el uso de los factores de Carter para comparar la potencialidad fotorreactiva de las emisiones provenientes de diferentes tipos de combustibles que se suelen usar en los vehículos.

Los factores de Carter fueron determinados bajo condiciones atmosféricas que son diferentes a las existentes en la ciudad de México, por lo que no representan el comportamiento real en la ZMCM Asimismo, los factores no incorporan algunos procesos que son importantes en la formación de ozono, tales como la acumulación de contaminantes de un día a otro, el transporte y la dispersión de los contaminantes, así como alteraciones que suelen suceder en las emisiones del par combustible-vehículo.

⁸ Investigador estadounidense, quien ha medido la fotorreactividad de muy diversos hidrocarburos en cámaras de neblumo (smog en inglés), trabajo que le ha permitido postular modelos de la velocidad con la que ocurren las reacciones fotoquímicas en la atmósfera

Deducciones

En la figura 3.3 se observa la contribución potencial en la formación de ozono, para los compuestos que se encuentran presentes en mayor concentración en las emisiones de escape.

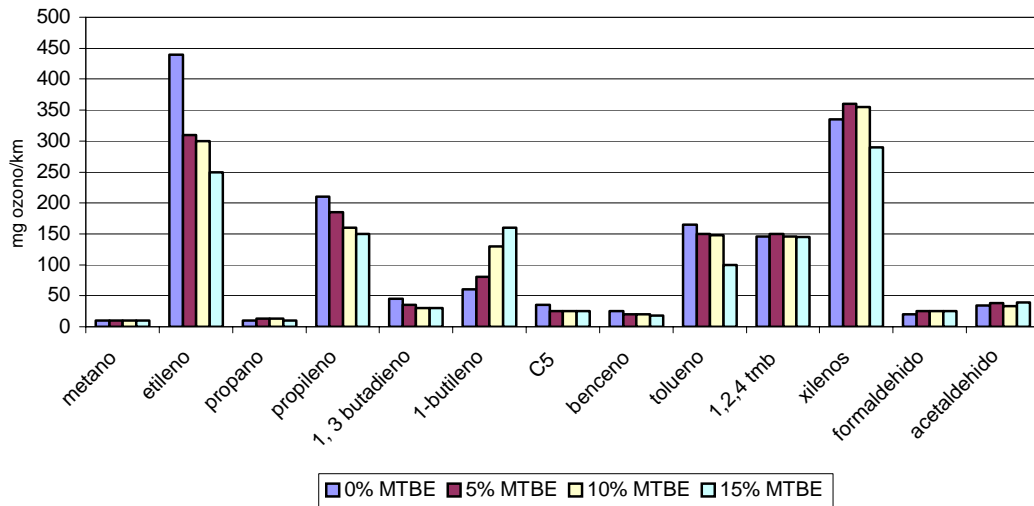


Figura 3.3 Potencial fotorreactivo de las emisiones

Se observa que la reducción en la emisión de hidrocarburos por el incremento en la concentración de oxigenados se asocia a una reducción en el potencial fotorreactivo de las emisiones a formar ozono.

En la figura 3.4 se ilustra el potencial fotorreactivo del total de hidrocarburos emitidos en función del porcentaje de éter terbutílico contenido en la gasolina.

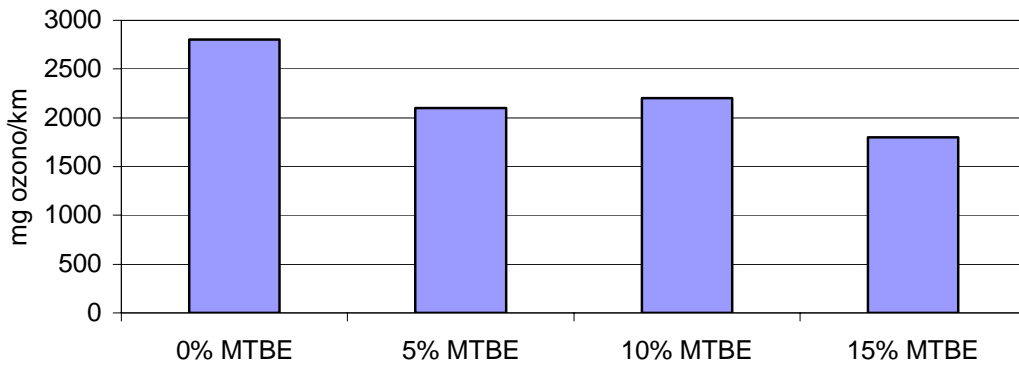


Figura 3.4 Fotorreactividad total de las emisiones

Identificación específica de cuatro compuestos que se consideran altamente tóxicos que afectan directamente a la población y que están presentes en las emisiones de escape, aún cuando no necesariamente se encuentran en la gasolina, como el 1,3 butadieno y aldehídos. En la figura 3.5 se presenta el total de tóxicos generados en función del contenido de éter.

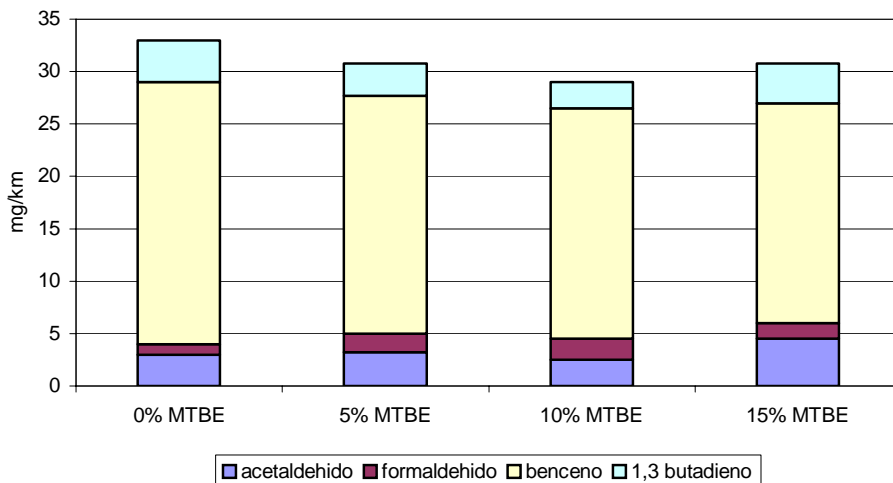


Figura 3.5 Emisiones totales de sustancias tóxicas

Puede afirmarse que la selección del nivel de oxigenante de 5% es correcta, ya que a concentraciones mayores de oxigenante se corre el riesgo de incrementar las emisiones de formaldehído y acetaldehído, sin lograr una reducción adicional apreciable en la fotorreactividad total de las emisiones de hidrocarburos.

En las tablas 3.7 y 3.8 se muestran los valores de las emisiones de una flotilla de tecnología automovilística avanzada que utilizó como combustible gasolina Magna Sin y Premium con 5% de MTBE.

Tabla 3.7 Emisiones de escape en (g/km) en automóviles modernos con PEMEX-Premium contenido 5% de MTBE							
Marca	Modelo	Año	Kilometraje	HC	CO	NOx	Rendimiento Km/l
Honda	Accord EX V6	1999	21	0.07	0.78	0.05	8.15
Honda	Accord EX V6	1999	43	0.08	0.76	0.05	8.18
Peugeot	306	1999	45	0.17	0.63	0.1	10.12
Peugeot	306	1999	62	0.17	0.65	0.1	10.05
Peugeot	405	1999	83	0.057	0.72	1.61	10.28
Honda	Accord EX L4	1999	17	0.06	0.45	0.08	9.5
Honda	Accord EX V6	1999	28	0.06	0.68	0.05	8.5
Honda	Accord EX L4	1999	47	0.07	0.46	0.08	9.47
Honda	Accord EX V6	1999	90	0.06	0.65	0.05	8.42
Peugeot	405	1999	42	0.06	0.61	0.18	9.84
Peugeot	405	1999	59	0.074	0.57	0.19	10.49
Peugeot	405	1999	77	0.09	0.57	0.2	10.39
GM	Cavalier	1999	76	0.06	0.84	0.07	9.9
Ford	Courier	2000	557	0.082	0.71	0.268	11.55
Peugeot	406 6L	2000	46	0.119	0.693	0.082	8.89
Peugeot	406 6L	2000	73	0.113	0.544	0.08	8.93
Peugeot	406 4L	2000	84	0.089	0.307	0.101	10.05
Peugeot	406 4L	2000	62	0.097	0.435	0.116	10.13
Peugeot	306	2000	87	0.152	0.695	0.054	10.94
Peugeot	306	2000	113	0.161	0.776	0.064	11.01
Peugeot	206	2000	65	0.093	0.427	0.08	13.96
Peugeot	206	2000	34	0.136	0.549	0.086	13.75
			Promedio	0.0965	0.6139	0.1700	10.11
			Desv. Stand.	0.385	0.1365	0.3267	1.52
			Máximo	0.17	0.84	1.61	13.96
			Mínimo	0.06	0.307	0.05	8.15

Tabla 3.8 Emisiones de escape en (g/km) en automóviles modernos con PEMEX-Magna contenido 5% de MTBE							
Marca	Modelo	Año	Kilometraje	HC	CO	NOx	Rendimiento Km/l
GM	Cavalier	1999	105	0.08	1.50	0.03	9.38
GM	Cavalier	1999	215	0.08	1.47	0.05	9.30
Ford	Fiesta	1999	759	0.05	0.25	0.20	13.78
Chrysler	Stratus	1999	90	0.18	1.17	0.07	8.41
Ford	Fiesta	1999	787	0.05	0.26	0.18	13.75
Chrysler	Stratus	1999	108	0.17	1.13	0.08	8.44
Nissan	Sentra	1999	471	0.18	1.54	0.17	12.34
VW	Jetta	1999	513	0.14	1.76	0.72	10.82
Nissan	Sentra	1999	489	0.18	1.60	0.14	12.26
VW	Jetta	1999	531	0.13	1.68	0.77	10.97
Ford	Contour	1999	451	0.06	1.37	0.09	9.46
Ford	Contour	1999	469	0.06	1.53	0.11	9.47
Dodge	Neon	2000	132	0.06	0.31	0.24	10.65
Nissan	Tsuru	2000	688	0.103	0.308	0.111	13.12
GM	Monza	2000	1241	0.153	1.152	0.228	12.62
Ford	Tsuru	2001	483	0.117	0.772	0.018	12.82
Chrysler	Neon	2001	46	0.068	0.39	0.06	11.30
VW	Jetta	2001	60	0.052	0.41	0.05	10.70
Ford	Focus	2001	78	0.06	0.32	0.04	10.95
Promedio				0.1035	1.0049	0.1845	11.08
Desv. Stand.				0.0504	0.5695	0.2228	1.71
Máximo				0.18	1.76	0.77	13.78
Mínimo				0.05	0.25	0.03	8.41

Al comparar las emisiones de las flotillas que utilizaron gasolinas PEMEX-Premium y PEMEX-Magna, se observa que el mejor desempeño corresponde a los vehículos que usaron PEMEX-Premium, al emitir en promedio 0.0965, 0.614 y 0.17 de los contaminantes primarios HC, CO y NOx respectivamente, valores que son menores a los registrados de 0.106, 1.048 y 0.194 respectivamente para las unidades que se impulsaron con PEMEX-Magna. Es conveniente notar que las flotillas difieren en composición y que había una mayor proporción de unidades Honda y Peugeot en las que se probaron con gasolina PEMEX-Premium, cuyas emisiones quedan por debajo del promedio.

3.9 CONCLUSIONES

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México se encuentra a una altura de 2240 metros sobre el nivel del mar, lo cual influye para que el contenido de oxígeno del aire sea alrededor de un 23% menor. Esto provoca que los procesos de combustión interna de los vehículos automotores sean menos eficientes, generando una mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera. Las pruebas de las flotillas vehiculares a gasolina que se efectuaron en el Instituto Mexicano del Petróleo con gasolina oxigenada, indican que con la oxigenación se diluyen los hidrocarburos, el benceno y las olefinas, y que la oxigenación tiene un efecto benéfico en la reducción del monóxido de carbono e hidrocarburos por el escape, y que por ser ambos precursores primarios de la formación de ozono, se reduce la contaminación por ozono.

Puede afirmarse que la selección del nivel de oxigenante de 5% es correcta, ya que a concentraciones mayores de oxigenante se corre el riesgo de incrementar las emisiones de formaldehído y acetaldehído, sin lograr una reducción adicional apreciable en la fotorreactividad total de las emisiones de hidrocarburos.

4 / EVALUACIÓN DE GASOLINA OXIGENADA CON ETANOL O MTBE

4 / EVALUACIÓN DE GASOLINA OXIGENADA CON ETANOL O MTBE

En el capítulo 1 del trabajo se establece el marco de referencia conceptual siguiendo la relación existente entre manufactura y uso de la gasolina enfocada en el transporte. En el capítulo 2 se realiza un estudio de la calidad del aire de la ZMCM por el consumo de la gasolina en los automóviles a través de los inventarios de emisiones, y en el capítulo 3 se estudiaron los beneficios generales al adicionar MTBE como oxigenante en la gasolina.

Es este capítulo se presenta un estudio para conocer los beneficios ambientales que ofrecería el de utilizar Etanol como sustituto del MTBE.

4.1 INTRODUCCIÓN

El plomo se eliminó de la gasolina por el efecto negativo en la salud humana, pero sobre todo porque el uso del tetraetilo de plomo como oxigenante de la gasolina requería del uso adicional de cloruro de etileno, sustancia que en presencia de los aromáticos de la gasolina y a la temperatura de combustión del motor podría formar dioxinas que son sustancias altamente tóxicas. El cloruro de etileno sirve para volatilizar al plomo y evitar que se deposite en el interior del cilindro.

Los compuestos oxigenados mejoran las propiedades de la gasolina de la misma manera que lo hace el etanol. La competencia mayor se presenta con el MTBE, que es un compuesto orgánico sintético obtenido de la reacción de metanol con isobutileno. Según Speelman (2002), la mayor controversia surge de su toxicidad, su poder contaminante y su dificultad de remediación. Tiene efectos potenciales por inhalación y efectos crónicos por contaminación de aguas. El MTBE es potencialmente cancerígeno, aunque no existen estudios que demuestren su responsabilidad directa, aunque sí se reconoce que causa olores desagradables en las aguas contaminadas.

El MTBE tiene un alto índice de octano, presenta una presión de vapor relativamente baja, y dispone de facilidad de mezclado con otros componentes de la gasolina, por su efecto de dilución en componentes químicos indeseables que componen a la gasolina tales como los aromáticos, el azufre, las olefinas y el benceno.

En el programa de Biotecnología del Instituto Mexicano del Petróleo se investiga la degradación de Metil terbutil éter (MTBE), compuesto que se adicionó a la gasolina de la ZMCM con el objetivo de sustituir el tetraetilo de plomo e incrementar el número de octano de la gasolina. Sin embargo, el MTBE ha despertado controversias en el ámbito mundial debido a su persistencia y a su alta solubilidad en agua. Se conoce que debido a derrames de gasolina o fugas en tanques de almacenamiento, el MTBE ha contaminado mantos freáticos y aguas subterráneas. Una tecnología desarrollada para tratar este tipo de contaminación son las biobarreras. “Se trata de una barrera biológicamente activa, permeable, que cuando se sabe cuál es la fuente de contaminación y hay agua subterránea y pasa por la fuente de contaminación allí se disuelven compuestos solubles en agua –como el MTBE–. Es decir, una vez que se conoce el patrón de flujo del agua subterránea se instala una biobarrera permeable por la cual pasará el vital líquido y allí estarán los microorganismos inmovilizados en donde se realiza entonces la biodegradación y, por lo tanto, la limpieza del agua”.

El etanol ha sido usado como combustible automotor desde el nacimiento de los automóviles. En 1894, mientras Louis Renault, Armand Peugeot, Herbert Austin, Henry Ford, Karl Benz y otros intentaban adaptar el motor de combustión interna recientemente inventado en vehículos, simultáneamente en Francia y Alemania se investigaba como llevar a cabo la utilización del etanol en estos motores. Desde entonces y hasta nuestros días, el uso del etanol en vehículos automotores ha tenido un considerable avance, principalmente porque su uso reduce la dependencia del petróleo, disminuye emisiones contaminantes y se amplían las fuentes de energía alternativas para uso automotor. En el Brasil se conocen estudios desde 1920; y en 1985 ese país producía cerca de 4,8 millones de TM/año de alcohol, la mayoría dedicada a mezclas carburantes¹.

¹ Energy Information Administration, 2003.

Etanol como sustituto de la gasolina

El uso intensivo del etanol puede ser motivado por su habilidad para sustituir a la gasolina o utilizarlo como componente oxigenante de la gasolina y antidetonante.

En vehículos de gasolina (90% gasolina y 10% etanol en volumen) gasoil, esto se practica sin ninguna modificación al motor.

Etanol como sustituto de la gasolina. Una mezcla de 85 % etanol y 15% gasolina es un combustible viable para vehículos ligeros, éstos pueden operar con cualquier proporción de etanol mezclado con gasolina, teniendo como límite 85%. Algunos autobuses y camiones con la adecuada modificación a sus motores diesel, pueden operar con etanol casi puro.

Como un componente de la gasolina. El etanol puede ser usado para manufacturar MTBE (Etil-Terbutil-Éter); elemento para la gasolina reformulada. Al ser mezclado con la gasolina aumenta el octanaje de la gasolina y por lo tanto previene el golpeteo.

Existe también la opción de utilizar vehículos de combustible flexible, los cuales están diseñados para usar una gran variedad de combustibles, siempre y cuando estén en el mismo estado físico (es decir líquido).

El uso de un combustible en el autotransporte, requiere que sus características físicas y químicas sean las adecuadas para poder lograr una buena autonomía, buen desempeño y confiabilidad.

El gobierno del Distrito Federal encargó al Instituto Mexicano del Petróleo IMP, efectuar un estudio para determinar el impacto que tendría en las emisiones vehiculares la sustitución del MTBE por etanol anhidro en las gasolinas. En dicho estudio Todas las gasolinas se formularon en el laboratorio y hasta donde fue posible se mantuvieron constantes las propiedades ajenas al objetivo del estudio, buscando en todo caso que sus características fuesen similares a las gasolinas comerciales.

4.2 PROTOCOLO DE PRUEBA

Para determinar el impacto que tendrían en las emisiones vehiculares la sustitución del MTBE por etanol anhidro en las gasolinas, en el cual se midieron en laboratorio² las emisiones de escape sujetas a reglamentación (CO, hidrocarburos y NOx), las emisiones de tóxicos (benceno, 1,3 butadieno, formaldehído y acetaldehído), mediante el procedimiento FTP-75 (ver sección 3.5.1), y cromatografía de gases, así como el de emisiones evaporativas.

Emisiones evaporativas

En virtud de que la adición de etanol a las gasolinas aumenta la presión de vapor de la mezcla, se determinó el comportamiento que tendrían las emisiones evaporativas de los vehículos, midiendo los hidrocarburos emitidos en el interior de una caseta de aluminio sellada, donde se introduce el vehículo frío, con el motor apagado, antes de realizar la prueba de emisiones de escape FTP-75 en el dinamómetro, esta fase de la prueba se denomina « emisión diurna » o « reposo en frío » y mediante el calentamiento gradual del tanque de combustible se simula la elevación de temperatura que experimenta un vehículo estacionado, debido a la radiación solar. Por otra parte, al terminar la prueba de emisiones de escape con el dinamómetro se introduce nuevamente el vehículo caliente, con el motor apagado, a la misma caseta denominada SHED (por las siglas en inglés Sealed Housing Evaporative Determination), para cuantificar las emisiones de « reposo en caliente ». Cada prueba tiene una duración de una hora y cuenta con un análisis de control interno y análisis continuo de hidrocarburos que cuantifica por diferencia las concentraciones inicial y final de la masa de vapores emitida.

4.3 COMPONENTES DE LA PRUEBA

4.3.1 Flotilla vehicular

La flotilla de pruebas estuvo constituida por 12 vehículos de las tres principales tecnologías en uso es decir, cuatro vehículos sin control de emisiones, cuatro automotores provistos de carburador y convertidor catalítico oxidativo, así como cuatro unidades con sistema de inyección de combustible y convertidor multifuncional o de tres vías. Las características de los automóviles utilizados se describen en la tabla 4.1.

² Instituto Mexicano del Petróleo.

Tabla 4.1 Características de los Automóviles

Vehículo	Año-modelo	Características
VW Atlantic	1982	Carburados
Nissan Tsuru	1990	Encendido electrónico
Nissan Tsuru	1987	Sistema de recuperación de vapores
VW Golf	1987	Transmisión
Nissan Tsuru	1991	Carburados
VW Golf	1991	Encendido electrónico
VW Jetta	1992	Catalizador oxidativo
Nissan Tsuru	1992	Sistema de recuperación de vapores
VW Golf	1994	Inyección multipuerto de combustible
VW Jetta	1998	Control de circuito cerrado
Chrysler Neón	1998	Catalizador de tres vías
Nissan Tsuru	1997	Transmisión automática

4.3.2 Gasolinas empleadas

Se evaluaron gasolinas con las concentraciones de etanol equivalentes al contenido de oxígeno permitido por la normatividad mexicana, esto es, con 1 y 2% en peso de oxígeno (3 y 6% volumen de etanol, respectivamente), así como el máximo contenido de etanol permitido en los EUA, que es de 10% en volumen o 3.7% en peso de oxígeno. Para hacer comparaciones, se usó como referencia la gasolina con 5% de MTBE, que equivale a 1% en peso de oxígeno.

Las características de las gasolinas utilizadas se describen en la tabla 4.2. Las diferentes formulaciones de gasolinas se probaron en los mismos vehículos, una vez que éstos fueron acondicionados a las características de operación que estipulan las armadoras.

Tabla 4.2 Propiedades de las gasolinas

	5%	3%	6%	10%
	MTBE	ETANOL	ETANOL	ETANOL
Densidad	0.7444	0.7436	0.7475	0.7478
PVR, lb/plg ²	7.27	7.58	7.69	8.03
Destilación, D-86, °C				
10% Dest.	64.8	62.7	58.1	57.1
50% Dest.	108.5	110	108.7	105.3
90% Dest.	172	171.1	168.5	169.3
Temp. Final	212.2	213.3	210	209.7
Ebullición, °C				
Azufre, ppm	690	640	640	580
Aromáticos, % vol.	25	25	24.8	27.1
Olefinas, % vol.	10.2	11.8	10.9	11.7
Benceno, % vol.	1.1	1.2	1.1	1.1
(RON+MON)/2	87.5	87.8	87.2	88.3
Oxígeno, % vol.	1.0	1.0	2.0	3.7

4.4 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN AIRE-COMBUSTIBLE (A/C)

4.4.1 Fórmula química de la gasolina

Al estimar la fórmula química de la gasolina se ha supuesto que las parafinas sean representadas por un isómero del heptano con 0.6740 de densidad, los naftenos por el ciclohexano de 0.7785 de densidad, las olefinas por un isómero del heptano de 0.6981 de densidad, los aromáticos por una mezcla equimolar de tolueno y xileno de 0.8660 de densidad, el MTBE con una densidad de 0.7436. La densidad de los cortes utilizados sirvieron de guía para formular las gasolinas.

En la tabla 4.3 se resumen las formulas químicas y las densidades estimadas en las diferentes gasolinas y gas LP empleados en pruebas.

Tabla 4.3 Formulación de gasolinas						
	Peso molecular (<i>PM</i>)	Átomos de carbono	Átomos de hidrógeno	Átomos de oxígeno	Densidad estimada (<i>g/ml</i>)	1000N _c d/PM ³
Nova Plus	97.32	6.97	13.66	0	0.726	52.01
Nova Plus 5% vol. MTBE	96.78	6.86	13.56	0.056	0.727	51.52
Nova Plus 11% vol. MTBE	96.16	6.73	13.45	0.123	0.728	50.93
Extra Plus	98.14	7.08	13.16	0	0.738	52.68
Extra Plus 5% vol. MTBE	97.56	6.96	13.19	0.056	0.736	52.09
Extra Plus 11% vol. MTBE	96.87	6.81	13.16	0.123	0.735	51.39
Nova R ⁴ . 5% vol. MTBE	96.94	6.87	13.61	0.057	0.725	51.36
Nova RA ⁵ . 7% vol. MTBE	96.46	6.80	13.57	0.079	0.726	51.20
Nova RB. 7% vol. MTBE	96.44	6.81	13.47	0.078	0.728	51.42
Magna R. 5% vol. MTBE	97.63	6.96	13.20	0.056	0.735	52.40
Magna RA. 0% vol. MTBE	98.96	7.14	13.25	0	0.737	53.19
Magna RB. 15% vol. MTBE	96.38	6.69	13.43	0.168	0.727	50.41
Gas LP ⁶	48.38	3.33	8.41	0	0.549	37.79
Gasolinas formuladas por el IMP, para determinar el efecto del Metil terbutil éter MTBE en pruebas vehiculares.						

³ Propiedad característica de la gasolina, que influye directamente en el rendimiento vehicular volumétrico.

⁴ R, Gasolina reformulada, utilizada en pruebas en 1991.

⁵ RA, RB, Dos tipos de gasolinas reformuladas, empleadas en pruebas en 1995.

⁶ Para pruebas efectuadas en 1990, para convertir vehículos pesados que usaban gasolina a gas licuado de petróleo.

4.4.2 Reacción química de la gasolina

La relación aire-combustible (A/C) y el tipo de gasolina empleada determinan en buena parte, la composición de los gases de combustión constituidos principalmente por monóxido y bióxido de carbono, agua y nitrógeno. Se desprecian inicialmente los hidrocarburos sin quemar y los óxidos de nitrógeno por formarse en pequeñas cantidades durante la combustión, con el objeto de simplificar el tratamiento.

La reacción química de la gasolina con aire se suele representar mediante la siguiente ecuación:



Las letras minúsculas x, y y z se utilizan para indicar el número de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno respectivamente, que forman en promedio una molécula de gasolina. La letra minúscula "a" denota las moles de oxígeno que reaccionan con una mol de gasolina, y "m" y "b" son el número de moles de monóxido y bióxido de carbono respectivamente, que se producen por mol de gasolina utilizada.

Respecto al efecto de la oxigenación de la gasolina y de la carburación en la emisión de contaminantes, a continuación se postulan las ecuaciones que permiten predecirlas.

La relación molar entre el aire y combustible se deriva de la ecuación general:

$$\frac{\text{moles de aire}}{\text{mol de gasolina}} = 4.774a$$

$$\frac{\text{moles de aire}}{\text{moles de gasolina}} = \frac{\frac{A}{C}}{PM_{Gas}} = 4.774a$$

Las letras mayúsculas A, C, expresan las cantidades respectivas en masa (gramos) de aire y combustible requeridas por kilómetro recorrido.

La relación (A/C) se expresa en función del coeficiente molar « a » y del peso molecular de la gasolina mediante la relación siguiente:

$$\frac{A}{C} = \frac{137.72a}{PM_{Gas}}$$

El balance de carbono en la ecuación general estequiométrica rinde la ecuación:

$$x = m + b$$

El balance de oxígeno de la misma reacción da:

$$z + 2a = m + 2b + 0.5y$$

El valor de “a” es:

$$a = 0.5 (-m + 2x - z + 0.5y)$$

Hasta aquí se han obtenido fundamentalmente relaciones entre los diferentes coeficientes estequiométricos de la reacción de combustión.

En el cálculo de la relación A/C en las mediciones efectuadas con vehículos con carburador, sin catalizador alguno, encontrando que las pruebas fueron efectuadas con una relación A/C cercana a 14.0, las constantes que se utilizaron para aplicar la ecuación que permite encontrar la relación A/C para la gasolina con 10% etanol, fueron, PM=88.42, x=6.26, y=11.66, y z=0.1057.

4.5 EFECTO DE LOS OXIGENANTES SOBRE LAS EMISIONES EVAPORATIVAS

4.5.1 Pérdidas de hidrocarburos por evaporación

Ley de Raoult: “La presión parcial de un componente en una mezcla es igual a su fracción molar en el líquido por su presión de vapor cuando está puro”.

$$P y_i = P_i^0 x_i$$

Ley de Dalton de las presiones parciales.

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Combinando la Ley de Raoult con la Ley de Dalton de las presiones parciales se obtiene:

$$P (y_1 + y_2 + \dots + y_{nc}) = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 + \dots + P_{nc}^0 x_{nc}$$

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 + \dots + P_{nc}^0 x_{nc}$$

En notación simplificada.

$$P = \sum P_i^0 x_i$$

De la ecuación de equilibrio se obtiene y_i

$$y_i = x_i P_i^0 / P_T$$

P_i^0 : presión de vapor de “i” puro

x_i : fracción molar de “i” en el líquido

y_i : fracción molar de “i” en el vapor

Las disoluciones que cumplen la ley de Raoult se llaman disoluciones ideales. La mayoría de las mezclas de hidrocarburos se pueden considerar ideales y se puede aplicar la Ley de Raoult combinando con la ecuación de la suma de las presiones parciales (Ley de Dalton).

Ecuación de Clausius-Clapeyron

La presión de vapor depende de la temperatura:

$$\ln P_2/P_1 = - \Delta H_v/R (1/T_2-1/T_1)$$

La ecuación empírica más precisa es la de **Antoine**:

$$\ln P = A - B / (T + C)$$

A, B y C están tabulados para una gran variedad de compuestos orgánicos volátiles.

El efecto evaporativo del etanol en las gasolinas, se observó en los vehículos carburados tal que cualquiera de las gasolinas con etanol presentó una tendencia a incrementarlas respecto a las gasolinas con MTBE, debido al incremento en la presión de vapor de 0.3 a 0.7 libras por pulgada cuadrada. Este fenómeno no es tan notable en los vehículos provistos de sistema de inyección de combustible, debido a que dichas unidades prácticamente no tienen partes abiertas a la atmósfera en el sistema de combustible, como es el caso del carburador y, además cuentan con sistemas modernos de recuperación de vapores.

En la tabla 4.4 se ilustran las emisiones evaporativas; de acuerdo con la tecnología del catalizador.

Tabla 4.4 Efecto de los oxigenantes sobre las emisiones evaporativas									
Gasolina	Carburados sin control emisiones evaporativas de reposo (g/prueba)			Carburados cat. Oxidativo emisiones evaporativas de reposo (g/prueba)			Inyecciones de combustible cat. Multifuncional emisiones evaporativas de reposo (g/prueba)		
	RC (km/l)	En frío	En caliente	RC (km/l)	En frío	En caliente	RC (km/l)	En frío	En caliente
5% vol. éter	10.73	6.17	2.70	10.99	4.00	1.56	11.47	4.00	1.56
3% vol. EtOH	10.88	6.34	2.51	10.65	4.37	1.94	10.65	4.37	1.94
6% vol. EtOH	11.48	6.17	2.92	11.27	5.10	2.30	11.27	5.10	2.30
10% vol. EtOH	11.43	5.88	3.15	11.23	5.00	2.43	11.23	5.00	2.43

RC = Rendimiento de combustible.

4.6 EFECTOS DE LOS OXIGENANTES EN LAS EMISIONES DE TÓXICOS

La emisión de compuestos tóxicos por el escape, en la mayoría de los casos, los aldehídos emitidos están asociados al uso de oxigenantes, en tal sentido, aquí se observó que en todos los vehículos se aumenta la concentración de acetaldehído conforme se incrementa la concentración de etanol, con aumentos de hasta 141% cuando se utiliza 10% de etanol.

En la tabla 4.5 se ilustran las emisiones tóxicas; de acuerdo con la tecnología del catalizador.

Tabla 4.5 Efecto de los oxigenantes en las emisiones de tóxicos (mg/Km.)												
Gasolina	Carburados sin control				Carburados catalizador oxidativo				Inyección de combustible Cat. Multifuncional			
	BZ	1,3C4=2	HCHO	AcAld	BZ	1,2C4=2	HCHO	AcAld	BZ	1,3C4=2	HCHO	AcAld
5% vol. Éter	51.67	20.81	23.76	7.96	40.35	7.08	1.43	3.45	6.54	0.89	1.45	0.67
3% vol. EtOH	46.88	16.91	24.47	9.99	35.47	5.67	1.97	5.30	7.22	0.83	1.32	1.12
6% vol. EtOH	49.51	21.36	26.71	16.26	32.05	4.73	0.71	5.10	7.38	0.77	0.78	1.25
10% vol. EtOH	47.54	18.35	30.29	15.3	28.70	4.50	2.58	7.00	8.11	0.83	1.01	1.62
BZ = benceno 1,3C4 = butadieno HCHO = formaldehído AcAld = acetaldehído												

4.7 COMPORTAMIENTO DE LAS EMISIONES DE ESCAPE (MONÓXIDO DE CARBONO, HIDROCARBUROS Y OXIDOS DE NITRÓGENO)

La tecnología de los vehículos es un factor importante en la magnitud y efecto que pudiese tener la sustitución de MTBE por etanol. En tal sentido, los vehículos que cuentan con carburador presentaron los mayores porcentajes de disminución en la emisión de monóxido de carbono hasta en 28% y 7% en los hidrocarburos, cuando se utiliza gasolina con 10% de etanol respecto a la gasolina con 5% de MTBE, en tanto que las emisiones de óxidos de nitrógeno se incrementaron en 1.2%.

La adición de oxigenantes, provoca modificaciones en la relación aire-combustible hacia mezclas pobres, y por ello, en sistemas donde no es factible controlar esta variable, se afecta la emisión de los tres contaminantes.

En las pruebas de emisión con los vehículos provistos de sistema de inyección de combustible y control de emisiones de circuito cerrado, el mejor comportamiento se observó cuando se utiliza gasolina con 6% de etanol, con reducción en las emisiones de CO e hidrocarburos de 6 y 5%, respectivamente, sin cambio significativo en las emisiones de NOx. A excepción del monóxido de carbono, se observa que todos los vehículos evaluados presentan comportamientos similares en las emisiones cuando se utilizan iguales concentraciones de oxígeno, como en el caso de las gasolinas con 5% de MTBE y 3% de etanol. En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se ilustra el comportamiento de las emisiones con los cuatro combustibles.

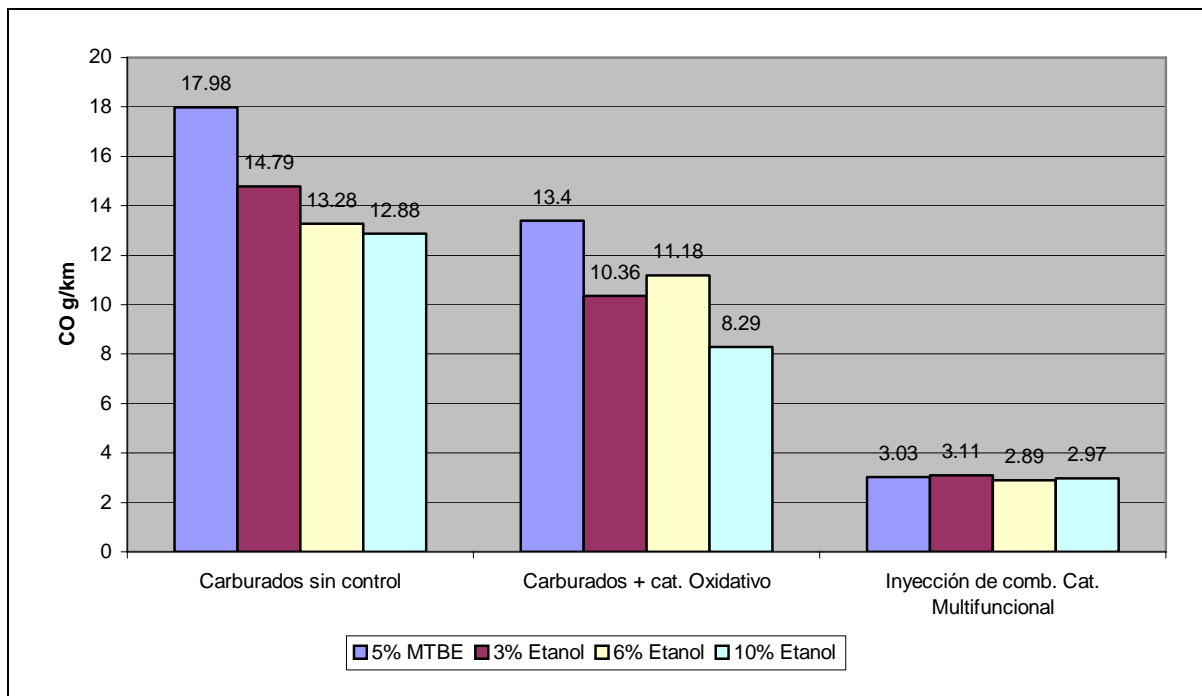


Figura 4.1 Emisiones de monóxido de carbono

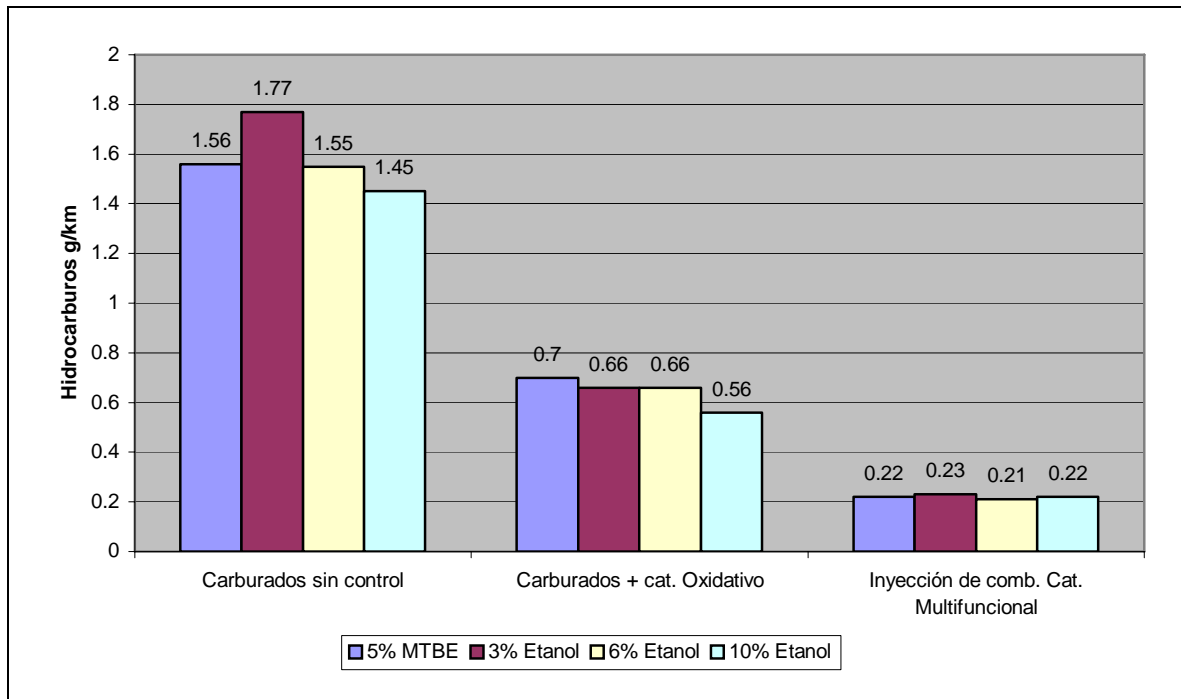


Figura 4.2 Emisiones de hidrocarburos

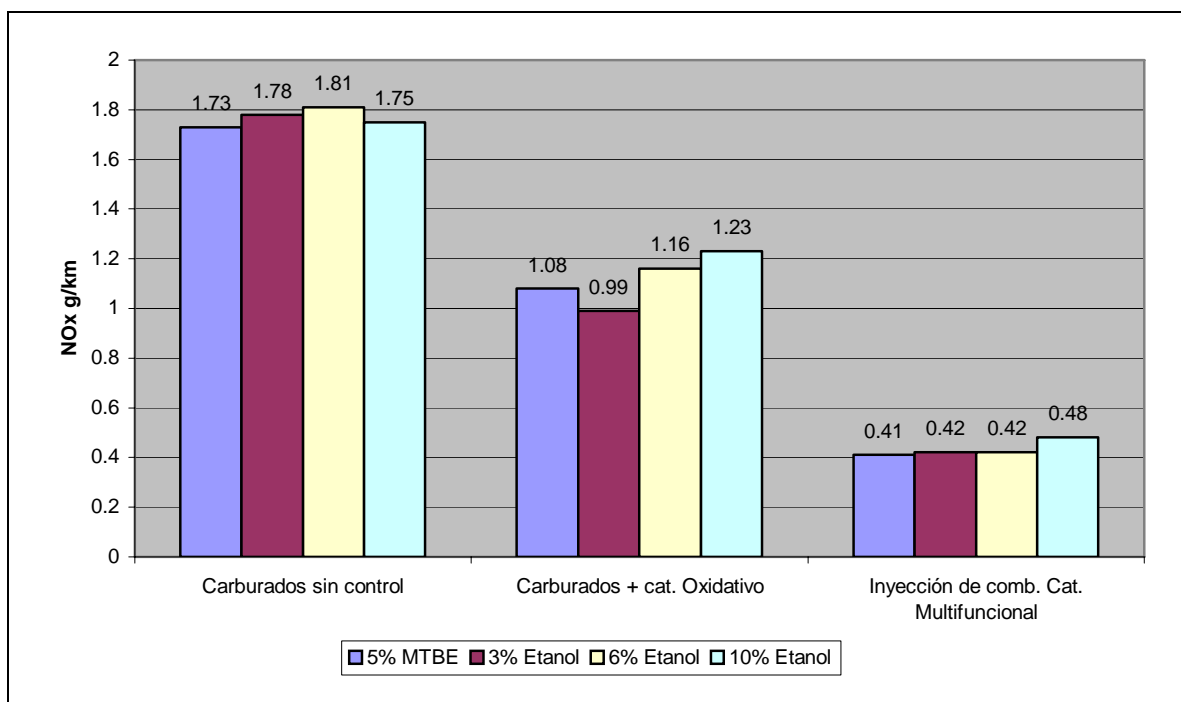


Figura 4.3 Emisiones de óxidos de nitrógeno

4.7.1 Contaminantes producidos en procesos de combustión

Tabla 4.6 generación y control de los productos de la combustión		
CONTAMINANTE	ORIGEN	CONTROL
CO₂	Combustión completa	Sustituir combustión
CO	Combustión incompleta	Recirculación, catalizadores
NO_x	Combustión a alta temperatura (NO _x térmico)	Rediseño del motor, catalizadores
SO₂	Presencia de azufre en los combustibles, fundiciones	Eliminación del azufre en el combustible, adsorción y absorción del SO ₂
Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)	Combustión incompleta, pérdidas por evaporación	Recirculación, adsorción y absorción

4.8 CONCLUSIONES

Los beneficios que se tiene de utilizar en la gasolina como oxigenantes el MTBE o el Etanol son propiamente afines en la disminución de emisiones contaminantes a la atmósfera. Por tal razón, es importante que se desarrollen estudios financieros de costo beneficio, para saber el alcance que se obtendría el de utilizar el Etanol como un aditivo oxigenante renovable y así poder ser considerado en la reformulación de una gasolina anticontaminante.

Es necesario por el uso actual del MTBE en la ZMCM, que la tecnología y sistemas de almacenamiento y distribución estén en buenas condiciones y sean las más adecuadas. Porque así se estaría contrarrestando cualquier situación emergente de contaminación al medio ambiente y de la salud de la población.

Que en México se empiece a comercializar gasolina con etanol, la obtención de alcohol anhidro ofrecerá beneficios a las zonas rurales permitiéndoles acceder a un mejor desarrollo social y tecnológico. Esto contribuirá a disminuir los graves problemas sociales que afronta el campo, causados por el desempleo y la carencia de seguridad social.

En este sentido, para revertir la tendencia actual de pérdida de recursos naturales, es necesario aplicar estrategias que deberían incluir metas adoptadas a escala nacional, para proteger ecosistemas y lograr la gestión integrada de los recursos naturales. Es una forma de crear infraestructura rural, abrir nuevas oportunidades, también tendría un gran potencial para rehabilitar tierras degradadas, encontrando algún tipo de cultivo que regenere la zona, y si ese vegetal, se utilizará para obtener energía tendrá un valor agregado. Esto nos da una ventaja, porque al mejorar la situación económica y la infraestructura, se beneficia la producción de alimentos. Al ser pragmáticos, al estar enfocados e invertir en las ciencias podemos hacer avanzar el sistema alimenticio para toda la humanidad y proteger el ambiente que le hace falta a la ZMCM.

Crear programas nacionales de verificación de mantenimiento físico- mecánicos para todos los modos de transporte, para que en su operación se tenga un buen desempeño del proceso de combustión, lo que propiciaría a un buen uso de los combustibles.

CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo aportó las bases para establecer una visión en la evaluación de la calidad de la gasolina que se utiliza en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, concentrándonos en el rubro de las emisiones vehiculares por ser un problema que sigue siendo importante en la contaminación atmosférica y que necesita ser atacado.

En la manufactura de la gasolina se continúan desarrollando investigaciones en su formulación para obtener un combustible con un mejor desempeño ambiental y a la vez eficiente, actualmente se adiciona un compuesto oxigenante Metil-Tert-Butil-Éter (MTBE) para tener un mayor rendimiento y eficiencia en su combustión.

Para atestiguar con certidumbre acerca de los beneficios ambientales y económicos que se obtendría el de utilizar el Etanol como axigenante en la gasolina, es prudente que se continúe realizando estudios analíticos de costo beneficio considerando todos los factores y sectores implicados.

Unas de las propiedades importantes del MTBE son su poder antidetonante, su baja volatilidad y la miscibilidad completa que tiene con la gasolina, propiedades que han permitido controlar la volatilidad de la gasolina y renunciar el uso del tetraetilo de plomo, así como reducir la concentración de aromáticos y olefinas en la gasolina sin plomo. Su manejo, transporte y almacenamiento (con tanques de doble pared y en el espacio intermedio, la instalación de un detector de fugas, lo cual impedirá la fugas de MTBE y gasolina a los mantos freáticos), no requiere de instalaciones especiales, lo cual facilita su uso.

El uso de MTBE tiene sus propias ventajas económicas y de funcionamiento sobre el alcohol etílico. En efecto, la oxigenación menor del MTBE con respecto al etanol, le confiere un mayor poder diluyente de hidrocarburos, olefinas, azufre y benceno, ya que tiene que usarse en mayor proporción que el etanol, para aportar la misma cantidad de oxígeno.

Las pruebas presentadas indican que todos los modelos de vehículos sin convertidor catalítico generan formaldehído, unos en mayor proporción que otros, este problema es mínimo en los carros que cuentan con convertidor catalítico, por lo que es necesario que los fabricantes de vehículos exploren cuales son los factores de diseño que propicia la formación de formaldehído, para que se eviten en los vehículos que carecen de convertidor catalítico. Se puede decir que la tecnología de los automotores influye en gran medida en la reducción de emisiones de escape, evaporativas, hidrocarburos reactivos y tóxicos, es decir los rangos de emisiones son menores en los modelos recientes

Para mejorar la calidad del aire en la ZMCM, es replantear políticas en materia transporte y energía-medio ambiente, las cuales incluyen el reducir el contenido de azufre en los combustibles, imponer límites más estrictos a las emisiones contaminantes para ofrecer un transporte público ecológico, seguro, eficiente y rápido, dirigido a disminuir el uso del automóvil, ya que el parque vehicular aumenta cada vez más, así como recuperar la efectividad del programa Hoy No Circula porque aunque contribuyó a bajar la concentración de contaminantes, no limita la circulación de autos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

William A. Gruse, Donald R. Stevens. "Tecnología Química del Petróleo". Ediciones OMEGA, S.A. Barcelona, 1964, Pag. Cap. III, XI

Fourth Edition, James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Marcel Dekker. "Petroleum Refining Technology and Economics". Pags. 5 a 21

Michele Snoeck. "La Industria de la Refinación en México 1970-1985". Primera Edición 1989, El Colegio de México, Pag. 15 a 41.

Sami Matar, Lewis F. Hatch. "Chemistry of Petrochemical Processes". Gulf Professional Publishing, Second Edition, Pag. 20 a 38.

John Wiley & Sons. "Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products 1992". Institute of Petroleum, London, Volumen I.

Octavio Rivero Serrano, Guadalupe Ponciano Rodríguez, Teresa Fortoul van der Goes. "Contaminación atmosférica y enfermedad respiratoria". Biblioteca de la salud, Primera edición 1993, Fondo de Cultura Económica, S. A. DE C. V., Páginas: 137 a 169.

Red Automática de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México R. A. M. A. Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en el Valle de México, Secretaría de Medio Ambiente – DDF, Dr. Eduardo Palazuelos Rendon, Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación, Ing. Rodolfo Lacy Tamayo. "Informe Anual de la Calidad del Aire de la Ciudad de México 1995". Pág. 2 a 11.

H. Bravo Álvarez, R. Sosa Echeverría, P. Sánchez Álvarez. "La Calidad del Aire de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y recomendaciones para mejorarla considerando conceptos básicos de ingeniería ambiental". Ingeniería Investigación y Tecnología – UNAM, Vol. III – No. 4 octubre-diciembre 2002; SIN 1405-7743; Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial UNAM.

Secretaría de ecología Gobierno del Estado de México; Secretaría de Medio ambiente Gobierno del Distrito Federal, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Secretaría de Salud. "Programa para Mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010". Tercera edición.

Stevens, G, A. Wilson, and J. Hammitt. 2004. "Benefit-cost analysis of a diesel particulate filter program in the México City Metropolitan Area: Draft". Harvard Center for Risk Analysis.

Instituto Nacional de Ecología INE. "Segundo Almanaque de la Calidad del Aire en Seis Ciudades Mexicanas". 2004. México, D. F.

Molina Luisa and Molina Mario. 2002. "Air Quality in the México Mega City: An Integrated Assessment". Kluwer Academic Publishers. Boston, MA, EUA.

Dr. Mario Molina Pasquel, Instituto Nacional de Ecología. "Reporte del Taller sobre la Contaminación del Aire en México". Con el apoyo de la Fundación William y Flora Hewlett. Ciudad de México, mayo 2004.

M. J. Molina, L. T. Molina, G. Sosa, J. Gasca, J. West. "Análisis y Diagnóstico del Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México". Instituto Tecnológico de Massachussets. Programa Integral sobre Contaminación Urbana, Regional y Global. Estudio de caso de la Ciudad de México. Agosto 2000.

Stephany Romanow García. "MTBE- A CHEMICAL UNDER FIRE". Hydrocarbon Processing / January 1999.

Grupo de Trabajo de la OMS. "Criterios de Salud Ambiental Aplicables a los Óxidos de Nitrógeno". Tokio, 23 a 27 de agosto de 1976.

Dr. Francisco Javier Garfias y Ayala, Dr. Luis Díaz Gutiérrez. "Gasolinas Oxigenadas la Experiencia Mexicana". Facultad de Química – UNAM, Instituto Nacional de Ecología, Instituto Mexicano del Petróleo. Fondo de cultura económica 2003.

Petróleos Mexicanos, "PEMEX produce combustibles de calidad ecológica internacional". Boletín No. 218/2000, 25-octubre-2000.

Asociación Mexicana de la Industria Automotriz (AMIA). "Boletín informativo". 2004.

Bevan C, Neeper-Bradley T. L, Fisher L. C, Panson R. D, Kneiss J. J. "Two-generation reproductive toxicity study of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in rats". J Appl Toxicol. May 1997.

Organización Mundial de la Salud. "Plomo". Publicación Científica No. 8. Centro panamericano de ecología humana y salud. OPS/OMS. ECO 1989.

Joseph Odencrantz, Ph. D., P. E Juan Manuel González. "Consecuencias del MTBE para la remediación de sitios con tanques de gasolina subterráneos". Tri-s Environmental Inc. 2121 yacht yankee circle Newport Beach, California 92660.

I. Schifter, B. Krüger, J. León-Enríquez, I. Díaz-Gutiérrez, m. E. Palmerín, R. Casas, A. "Contribution of the gasoline distribution cycle to volatile organic compounds emissions in the metropolitan area of México City". Melgarejo and E. López-Salinas. Instituto Mexicano del Petróleo, estudios ambientales. Eje central 152, México 07730, D.F. México.

J. M. Smith, H. C. Van Ness. "Introducción a la termodinámica en ingeniería química". Mc Graw-Hill / interamericana editores, s. A. De c. V. Quinta edición 1997.

Daniel j. Mckay "Reformulated Gasoline". A Chronology for U.S. Refiners and Gasoline Blenders. Editor of Octane Week.

Reunión de trabajo secretaria de energía - grupo de países latinoamericanos y del caribe exportadores de azúcar geplacea. "Uso del etanol como combustible para vehículos automotores en México". México, D.F. Agosto 20, 1999.

U.S. Department of health and human services. Agency for toxic substances and disease registry. "Toxicological profile for Methyl Tert-Butyl Ether". August 1994

Chieffalo, R. y Lighsey, G. "Municipal solid waste processing facility and commercial ethanol production". Patent us 6,267,309; 07, 31, 2001.

Energy information administration. "Milestones in the history of alcohol" . Gray, K. MSW and biosolids become feedstock for Ethanol. *Biocycle*; (1999), Vol. 40, N 08, PP. 37-38.

Hodge, C. "Ethanol use in us gasoline should be Banned, not expanded". *Oil & Gas Journal*; (2002). 100, N 37, PP. 20-28.

Ocampo, A. Gasohol: "Un combustible limpio para Colombia". *Revista facultad de ingeniería U. De A.*, (1998). Vol. 10, N 2, PP. 32-38.

Speelman, J.F. "The MTBE Controversy: Defending Mass Tort Claims". *Defense Counsel Journal*; (2002)69, N 1, PP. 35-49

Zamorano, A. H. "Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria alcoholera a partir de melazas de caña de azúcar". (Biological treatment of alcohol Industry wastewater based on sugar cane molasses). Technical report vin-01-90 pub. Faculty of Chemistry. UNAM. 100 p. México City, México, 1991.

El Financiero. "Asesta E. U. golpe mortal a aditivos contaminantes".30 de agosto 1999.

"Ciudad de México respirando un futuro: Evaluación del programa para mejorar la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México". CESPEDS/CEE y CANACINTRA, 1998.

"Ciudad de México: respirando un futuro (evaluación del Programa para Mejora la Calidad del Aire en la Zona Metropolitana del Valle de México)". CESPEDS/CANACINTRA/GTZ (Agencia de Cooperación Alemana GTZ), 1998.

"Combate a la Contaminación". Comercio Exterior, Banco de Comercio Exterior, Vol. 29, Núm. 11, noviembre de 1979.

Universidad de Salamanca. "Dossier del Curso de Especialización en Derecho Ambiental". España, 2000.

"Gasolina con etanol, más barato y menos contaminante". *La Jornada*, 1 de marzo 2001.

“Global Biodiversity Assessment”. PDUMA en 1995.

“Informe Nacional de Emisiones y Transferencia de Contaminantes: 1998-1999”. SEMARNAP-INE, 2000.

“La Contaminación Atmosférica en México: Sus causas y efectos en la Salud”. Comisión Nacional de Derechos Humanos (CNDH), 1992.

“Nuestro Futuro Común”. Oxford: Oxford University Press, 1987.

“Our common future”. Informe Brundtland de la Comisión Mundial para el Medio Ambiente y el Desarrollo, Naciones Unidas, 1987 (disponible en francés e inglés).

Kurzinger-Weimman, E. (Coord.). "Política ambiental en México: El papel de las organizaciones no gubernamentales". Informe preliminar. Instituto Alemán de Desarrollo, 1990.

Leff, E.; “Medio ambiente y desarrollo en México”. CIIH-UNAM/Miguel Ángel Porrúa, 1990, tomos I y II.

“Simposio Judicial sobre Derecho Ambiental y Desarrollo sustentable: el acceso a la justicia ambiental en América Latina”. (celebrado en la Ciudad de México del 26 al 28 de enero del 2000), PROFEPA, 2000.

Marco del Ponte, L. “El crimen de la contaminación”. UAM, 1986.

Martín, R. “Tratado de derecho ambiental”. Trivium, 1991.

Secretariado de la Comisión para la Cooperación Ambiental. “Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte: entre el Gobierno de Canadá, el Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos y el Gobierno de los Estados Unidos de América”. 1993.

Soberones, J. Y Treviño, F. “El Derecho Ambiental en América del Norte y el Sector Eléctrico Mexicano”. UNAM-CFE, 1997.

Soros, G. "La crisis del capitalismo global: la sociedad abierta en peligro". Plaza & Janés, 1999.

Stedman-Edwards, P.; Hathaway, P.; von Moltke, K. y Castro, G. "The private sector in America Latina: implications for the environment and sustainable development". World Wildlife Fund, 1997.

Strong, M. "Secretario general de la Conferencia de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y el Desarrollo". Abril de 1992.

Székely, F. "Los problemas ambientales en México". El medio ambiente en México y América Latina, Nueva Imagen, 1978.

Documentos Consultados en Internet:

- “Evaluación comparativa de emisiones vehiculares”, Discurso del Lic. Emilio Aguado Calvert, Subdirector Comercial de Pemex Refinación.
www.franquiciapemex.com/octanaje/30evalua.htm
- “Petróleos Mexicanos en el abasto de combustibles automotrices”.
www.franquiciapemex.com/introduccionfp/infp1abasto.htm
- “Aditivos detergentes / dispersantes para gasolinas”, Quim. Olga Pie Contijoch / M. C. Luis Manuel Chinquete Gómez, Instituto Mexicano del Petróleo.
www.franquiciapemex.com/octanaje/17nuestors.htm
- “Algunas preguntas sobre las gasolinas que se emplean en la zona metropolitana de la Ciudad de México”.
www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd11.htm
- “Pemex premium: es una nueva gasolina formulada para automóviles de alta compresión y con convertidor catalítico 93 octanos”.
www.franquiciapemex.com/productos/cuatprem.htm
- “Procesos de transformación industrial del petróleo”.
www.energia.gob.mx/energia/procesos.htm
- “La energía (uso y abuso de la gasolina)”.
www.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencias3/159/htm/sec_6.htm
- “Procesamiento de crudos pesados en México”, Ing. Rene González Fernández / Ing. Alejandro Villalobos Hiriart, Instituto Mexicano del Petróleo.
www.imiq.org/leon99/memorias/trabajos/Jt8/jt8-4.htm
- “La tecnología en los vehículos y las gasolinas pemex magna y pemex premium”, Isaac Schifter Secora / Luis Díaz Gutiérrez / Eduardo Guzmán Trejo, Gerencia de Transformación de Energéticos.
www.franquiciapemex.com/octanaje/25magna.htm
- “Aditivos”.
www.cec.uchile.cl/~icollao/aditivos.html#aditivos
- European fuel oxygenates association
www.efoa.org
- Red Automática del Distrito Federal, Secretaría de Medio Ambiente, Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.
<http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnproyectos.htm#equipos>

Legislación Consultada:

Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, UNAM-IIJ, 2000.
Código Federal Penal Federal, Porrúa, 2002.
Código Federal de Procedimientos Penal, Porrúa, 2002.
Código Civil para el Distrito Federal, Porrúa, México, 2000.
Código Penal para el Distrito Federal, Porrúa, 2002.
Código Federal de Procedimientos Penales, Porrúa, 1999.
Código de Procedimientos Penales para el Distrito Federal, Porrúa, 2002.
Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, Porrúa, 2002.