



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA AMBIENTAL) – (AIRE)

**ESTIMACIÓN DE EMISIONES Y MEDICIÓN DE LA CALIDAD
DEL AIRE POR BENCENO Y TOLUENO DEBIDO A LAS
OPERACIONES DEL RECINTO PORTUARIO DE VERACRUZ,
MÉXICO.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.A. VERÓNICA DIEGO SANTOS

TUTOR PRINCIPAL
Dr. RODOLFO, SOSA, ECHEVERRÍA, CENTRO DE CIENCIAS DE LA
ATMÓSFERA.

COMITÉ TUTOR
Dr. ARMANDO, AGUILAR, MÁRQUEZ, FES CUAUTUTLÁN.
M. en C. VICENTE, FUENTES, GEA, FACULTAD DE INGENIERÍA.

CIUDAD DE MÉXICO, (DICIEMBRE) 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 está 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. AGUILAR MÁRQUEZ ARMANDO

Secretario: Dr. CÉSAR VALDEZ ENRIQUE

Vocal 1: M. C. FUENTES GEA VICENTE

Vocal 2: Dra. FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ GEORGINA

Vocal 3: Dr. SOSA ECHEVERRÍA RODOLFO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

SECCIÓN DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL- CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (SCA-CCA-UNAM).

ADMINISTRACIÓN PORTUARIA INTEGRAL DE VERACRUZ, S.A. de C.V. (APIVER).

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

FIRMA

RECONOCIMIENTO

A la memoria del Dr. Humberto Bravo Álvarez, por haber sido una gran persona, un investigador respetable y un gran ejemplo a seguir. Agradeciendo todo el apoyo brindado y los consejos valiosos a lo largo de este proyecto.

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría, por el apoyo incondicional y las grandes enseñanzas. Gracias por su tiempo y consejos desde el primer día que lo conocí y finalmente por permitirme ser parte de su grupo de trabajo.

Miembros del comité tutor: Dr. Armando Aguilar Márquez y al M. en C. Vicente Fuentes Gea por la supervisión de este trabajo y las valiosas recomendaciones.

Jurado Ampliado: Dr. Enrique César Valdez y Dra. Georgina Fernández Villagómez, gracias por su tiempo dedicado y consejos brindados para este trabajo de maestría.

Administración Portuaria Integral de Veracruz S.A. de C.V. por el apoyo en la obtención de la información meteorológica y el gran apoyo en las campañas de muestreo a lo largo de este proyecto. Al proyecto de colaboración APIVER-UNAM "Monitoreo de la calidad del aire (partículas, bióxido de azufre y COVs) y meteorología en el Recinto Portuario de Veracruz y su zona de influencia. Segunda etapa del Proyecto: Puertos Verdes (IN116115)". En especial al personal de este proyecto: L.A.E. Humberto Bravo Witt y al M.I.A. José Hernández Téllez de APIVER y a todo el equipo de trabajo.

Al personal de APIVER por su apoyo en todas las actividades, tanto técnicas como administrativas para el desarrollo del proyecto, en especial al Arq. Francisco Liaño Carrera, Arq. Jorge Enrique Baños Illana, Arq. Claudia Angélica Saldaña Martínez y Arq. Patricia Fragosó Fernández.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la UNAM (PAPIIT) con el proyecto "Evaluación de la deposición atmosférica húmeda y seca en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y en la costa del Golfo de México para la prevención del deterioro ambiental significativo (IN116215)".

Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo en la manutención de mis estudios a nivel maestría a través de la Beca CONACyT desde agosto 2015 a julio 2017 y el apoyo brindado en la estancia de investigación en la Universidad de Navarra, España.

A la Universidad de Navarra, España, por la oportunidad brindada para fortalecer los conocimientos en el análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles. Al Laboratorio Integrado de Calidad Ambiental. Me gustaría agradecer especialmente a la Dra. Carolina Santamaría Elola porque fui afortunada de poder trabajar a su lado y aprender muchas cosas valiosas. Además de impulsarme a seguir adelante.

Al personal de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera: Dr. Elías Granados Hernández, M. en I. Gilberto Fuentes García, M. en I. Ana Alarcón Jiménez por todo el apoyo brindado a lo largo de esta etapa tanto en la parte experimental y en la retroalimentación al trabajo escrito. Al resto del equipo de trabajo QFB María del Carmen Torres, Biólogo Pablo Sánchez Álvarez y Roberto Galicia por el apoyo en la operación y mantenimiento del laboratorio de COV.

DEDICATORIAS

Este trabajo va dedicado a mi familia.

Mis papás, Virginia y Francisco, que siempre me han apoyado, escuchado y aconsejado en los momentos más difíciles, así como a seguir adelante y siempre creer en mí.

Mis hermanos, Susana y Ángel, que me motivan y apoyan en las decisiones que tomo.

Mis amigos, Ana, Ámbar, Pedro, Luis y Katia que me apoyaron y ayudaron para poder iniciar este reto y continúan motivándome.

A todas las personas maravillosas que conocí a lo largo de estos dos años y lograr hacer una bonita amistad: Sandy, Eunice, Héctor, Aída, Tere e Izcaret.

Contenido del Trabajo

LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
ACRÓNIMOS	ix
RESUMEN	xi
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Objetivo General	2
1.1.1 Objetivos Específicos.....	2
1.2 Alcances y limitaciones:.....	3
Capítulo 2 Antecedentes	4
2.1 Contaminación atmosférica	4
2.2 Compuestos Orgánicos Volátiles	7
2.3 Precursores de Ozono.....	9
2.4 Benceno	10
2.4.1 Benceno en la atmósfera	10
2.4.2 Características físico-químicas	11
2.4.3 Toxicidad	12
2.5 Tolueno	13
2.5.1 Tolueno en la atmósfera	13
2.5.2 Características físico-químicas	14
2.5.3 Toxicidad	15
Capítulo 3 Recinto Portuario	17
3.1 Caso de estudio	17
3.2 Meteorología	20
3.3 Distribución de APIVER, cesionarias	23
3.4 Identificación y clasificación de las fuentes generadoras de COVs	24
Capítulo 4 Metodología	27
4.1 Desarrollo experimental	27
4.1.1 Sitio de muestreo	27
4.1.2 Calendario de muestreo.....	29
4.1.3 Métodos de muestreo y análisis de COV	30

4.2 Método TO-14	31
4.2.1 Control de calidad en el método	37
4.3 Estimación de emisiones	39
4.3.1 Estimación de emisiones en fuentes móviles	39
4.3.2 Estimación de emisiones en tanques de almacenamiento	41
Capítulo 5 Resultados obtenidos	44
5.1 Calidad del aire	44
5.1.1 Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera	44
5.1.2 Condiciones meteorológicas	54
5.2 Estimación de emisiones	58
5.2.1 Resultados de estimación de emisiones en fuentes móviles	58
5.2.2 Estimación de emisiones en tanques de almacenamiento	60
Capítulo 6 Conclusiones	63
Capítulo 7 Recomendaciones	66
Capítulo 8 Referencias	67
Capítulo 9 ANEXOS	75
9.1 ANEXO A. Cadena de custodia	75
9.2 ANEXO B. Cuantificación de benceno y tolueno	76
9.3 ANEXO C. Meteorología del sitio	77
9.4 Anexo D. Estancia de investigación	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Propiedades físico-químicas del benceno.....	12
Tabla 2.2: Propiedades físico-químicas del Tolueno.....	15
Tabla 3.1: Instalaciones de APIVER.....	23
Tabla 3.2: Servicios dentro del Recinto Portuario.....	24
Tabla 3.3: Clasificación por fuente móvil.....	25
Tabla 3.4: Clasificación por fuente fija.....	25
Tabla 4.1: Métodos de muestreo para Aire Ambiente, U.S. EPA.....	30
Tabla 4.2: Flujos de unidad criogénica.....	33
Tabla 4.3: Rampa de calentamiento.....	35
Tabla 4.4: Emisiones de contaminantes atmosféricos generados por flota vehicular.....	39
Tabla 4.5: Emisiones de contaminantes atmosféricos generados por vehículos de carga pesada.....	39
Tabla 4.6: Emisiones de contaminantes atmosféricos generados por las locomotoras.....	40
Tabla 4.7: Perfil de benceno y tolueno en combustibles de flota vehicular.....	40
Tabla 4.8: Perfil de benceno y tolueno en combustible diésel por locomotoras.....	40
Tabla 4.9: Dimensiones de los tanques.....	42
Tabla 4.10: Número de veces que se llena cada tanque.....	42
Tabla 5.1: Concentración promedio (mínima y máxima) de benceno y tolueno, viento arriba.....	50
Tabla 5.2: Concentraciones promedio (mínima y máxima) de benceno y tolueno, viento abajo.....	51
Tabla 5.3: Concentración promedio de benceno y tolueno, estación de servicio.....	58
Tabla 5.4: Emisión de benceno y tolueno en fuentes móviles.....	59
Tabla 5.5: Emisión de benceno y tolueno en locomotoras.....	59
Tabla 5.6: Emisiones de benceno y tolueno en tanques de almacenamiento de PEMEX.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fórmula molecular del benceno.	11
Figura 2.2: Fórmula molecular del tolueno.	14
Figura 3.1: Localización del Recinto Portuario de Veracruz, México.	18
Figura 3.2: Simulación de la Ampliación del Recinto Portuario de Veracruz.	18
Figura 3.3: Etapa 1 de la Ampliación del Recinto Portuario de Veracruz.	19
Figura 3.4: Etapa 2 de la Ampliación del Recinto Portuario de Veracruz.	19
Figura 3.5: Rosas de vientos del Recinto Portuario en 2015.	21
Figura 3.6: Rosas de vientos del Recinto Portuario en 2016 y 2017.	22
Figura 3.7: Fuentes móviles y fijas generadoras de COVs en el Recinto Portuario.	26
Figura 4.1: Localización de los sitios de muestreo.	28
Figura 4.2: Cronograma de muestreo de COV.	29
Figura 4.3: Toma de muestra de aire ambiente, viento arriba.	31
Figura 4.4: Toma de muestra de aire ambiente, viento abajo.	32
Figura 4.5: Canister Silco Can, RESTEK.	32
Figura 4.6: Unidad criogénica (Modelo NUTECH 3550A).	33
Figura 4.7: Dispositivo de inyección, criofocus.	34
Figura 4.8: Cromatógrafo de gases (Modelo Perkin Elmer Autosystem) y criofocus.	34
Figura 4.9: Columna capilar Supelco.	35
Figura 4.10: Sistema de detección integrado.	36
Figura 4.11: Sistema de limpieza de canister (Silco Can) marca ENTECH.	38
Figura 4.12: Cromatograma del blanco (helio).	38
Figura 5.1: Cromatograma del gas estándar.	45
Figura 5.2: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento arriba (septiembre).	46
Figura 5.3: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento abajo (septiembre).	46
Figura 5.4: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento arriba (noviembre).	47
Figura 5.5: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento abajo (noviembre).	47
Figura 5.6: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento arriba (enero).	48
Figura 5.7: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento abajo (enero).	48
Figura 5.8: Concentración de benceno y tolueno, viento arriba.	49
Figura 5.9: Concentración de benceno y tolueno, viento abajo.	50
Figura 5.10: Parámetros meteorológicos medidos en sitio viento arriba.	55
Figura 5.11: Parámetros meteorológicos medidos en sitio viento abajo.	55
Figura 5.12: Concentración de benceno y tolueno, en la estación de servicio.	57
Figura 5.13: Emisiones de benceno y tolueno en tanques de almacenamiento, 2015.	61
Figura 5.14: Emisiones de benceno y tolueno en tanques de almacenamiento, 2016.	61

ACRÓNIMOS

APIVER: Administración Portuaria Integral de Veracruz.

CCA: Centro de Ciencias de la Atmósfera.

CH₄: Metano

CG-EM: Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas.

CG-FID: Cromatografía de Gases- Detector de Ionización de Flama.

CG-ECD: Cromatografía de Gases- Detector por Captura de Electrones.

CO: Monóxido de carbono.

CO₂: Dióxido de carbono.

COV: Compuestos orgánicos volátiles.

FTIR: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia.

HRGC-HRMS: Cromatografía de Alta Eficiencia- Espectrometría de Masas de Alta Resolución.

IEA: Inventario de Emisiones Atmosféricas.

L_C: Límite de cuantificación= 0.03.

L_D: Límite de detección= 0.009.

NO₂: Bióxido de nitrógeno.

O₃: Ozono.

PM₁₀: Partículas menores a 10 micrómetros.

PM_{2.5}: Partículas menores a 2.5 micrómetros.

SO₂: Bióxido de azufre.

SCA: Sección de Contaminación Ambiental.

Ton: Tonelada.

Tr: Tiempo de retención (min).

UNAM: Universidad Nacional Autónoma de México.

U.S. EPA: United States Environmental Protection Agency

RESUMEN

El Recinto Portuario de Veracruz es el puerto más importante en México, en cuanto a movimiento de carga, granel agrícola y mineral. Actualmente se encuentra en ampliación para ser posicionado como uno de los puertos más importantes a nivel mundial, con ello se pretenden cumplir las políticas de un puerto verde que se refiere al cuidado del medio ambiente donde las actividades desarrolladas durante su operación no generen impactos negativos al aire, agua, suelo y residuos.

En lo referente a contaminación atmosférica es importante considerar la evaluación de contaminantes tóxicos como en el caso de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) como benceno y tolueno, los cuales son emitidos por distintas actividades de combustión y evaporación en el Recinto Portuario.

En el presente trabajo se estimaron las emisiones y se evaluó la calidad del aire por dos compuestos tóxicos como son benceno y tolueno, en el Recinto Portuario de Veracruz. La evaluación de la calidad del aire se llevó a cabo de agosto de 2016 a enero de 2017, habiéndose seleccionado dos sitios de muestreo cercanos al Recinto Portuario y utilizando el método TO-14, establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA). Entre las fuentes más importantes de emisión de COVs se encuentran los tanques de almacenamiento de combustibles. Las estimaciones de los tanques de almacenamiento fueron calculadas con base en los procedimientos y los factores de emisión de la U.S. EPA, sobre todo el documento AP-42, específicamente el software TANKS. Las emisiones en fuentes móviles se calcularon con base en los perfiles de emisión ya determinados a través de distintas investigaciones.

Con ello se obtuvo que la calidad del aire por benceno y tolueno en el primer muestreo realizado en el Recinto Portuario es satisfactoria, al no superar los valores establecidos por normas nacionales e internacionales, excepto para el mes de noviembre en el sitio viento arriba.

Las bajas concentraciones encontradas de benceno y tolueno estuvieron influenciadas por condiciones meteorológicas favorables para la dispersión de contaminantes atmosféricos entre las cuales podemos mencionar alta velocidad del viento.

Las emisiones por fuentes móviles pueden impactar en la calidad del aire principalmente por la falta de mantenimiento de las unidades, así mismo en los tanques de almacenamiento es recomendable se lleve un estricto mantenimiento.

Los resultados obtenidos constituyen un primer estudio sobre COVs tóxicos en la zona de influencia del Recinto Portuario de Veracruz.

Capítulo 1 Introducción

La investigación sobre la calidad del aire en México es limitada, aunque en los últimos años ha ido aumentando enfocándose principalmente a contaminantes criterio, sin embargo, aún se requiere mayor investigación sobre otros contaminantes como es el caso de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Los COV además de ser precursores de ozono troposférico algunos compuestos que los componen, como el benceno y tolueno, son considerados como cancerígenos o potencialmente cancerígenos de acuerdo a la OMS, U.S. EPA. Lo anterior da lugar a diversas investigaciones desde las fuentes que lo emiten hasta los efectos que provocan (U.S. EPA, 1991).

La presente investigación se enfocó a dos COV; benceno y tolueno generados por la operación del Recinto Portuario de Veracruz, ya que las actividades portuarias pueden contribuir a la contaminación ambiental y al deterioro de la calidad el aire (Li et al., 2002; Kozarev et al., 2014; Bailey y Solomon., 2004; Corbett, 2007) ya que se emiten contaminantes, por mencionar algunos se encuentran los NO_x, SO₂, PM (2.5 y 10), COV, entre otros (Endresen et al., 2003; Dalsoren et al., 2008; Lonati et al., 2010). Las actividades que se desarrollan dentro de los puertos emiten contaminantes dependiendo el tipo de fuente, ya sea por fuentes móviles o fijas. Entre las fuentes móviles se encuentran los vehículos de carga pesada y ligera, mientras que entre las fuentes fijas existen tanques de almacenamiento de combustibles.

Dependiendo de la información disponible o las herramientas con las que se cuenten estas emisiones pueden ser estimadas para así mismo poder evaluar la calidad del aire en este sitio (Guenther, 2001).

En el caso del Recinto Portuario de Veracruz, las metodologías utilizadas dependieron de los objetivos, para determinar la calidad del aire ambiente para

COV. Se seleccionaron dos sitios; uno se encuentra en la zona norte y el segundo en la parte sur del puerto, el muestreo y análisis se realizó mediante el método TO-14 de la U.S. EPA.

Para la estimación en los tanques de almacenamiento de la estación de PEMEX se realizó con ayuda del software TANKS del AP-42, capítulo 7 referente a Tanques de Almacenamiento, publicado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA), las fuentes móviles al tener información previa del Inventario de Emisiones Atmosféricas del Recinto Portuario (Tami, 2013) con ayuda de los perfiles emisión en combustibles utilizados se hizo la cuantificación de las emisiones de benceno y tolueno (Mugica et al., 2001).

1.1 Objetivo General

Realizar la estimación de emisiones y medición de la calidad del aire por benceno y tolueno debido a las operaciones del Recinto Portuario de Veracruz, México.

1.1.1 Objetivos Específicos

- a) Seleccionar los sitios de muestreo de COVs con base en la localización y distribución de las diferentes actividades del Recinto Portuario así como la influencia de meteorología de la zona.
- b) Determinar la concentración de benceno y tolueno en la atmósfera del Recinto Portuario de Veracruz mediante el método TO-14 de la U.S. EPA.
- c) Estimar las emisiones de benceno y tolueno en el Recinto Portuario de Veracruz con base en la revisión de las actividades y factores de emisión de la U.S. EPA.
- d) Proponer estrategias de prevención, minimización y control de emisiones atmosféricas de benceno y tolueno en el Recinto Portuario de Veracruz.

1.2 Alcances y limitaciones:

- El método utilizado para determinar la concentración de benceno y tolueno es el TO-14 basado en el análisis cualitativo y cuantitativo de los COV presentes en aire ambiente.
- La fecha de muestreo se enfocó para el mes de agosto, septiembre, octubre, noviembre, enero y febrero, considerando el personal de apoyo en los muestreos.
- La estimación de emisiones en fuentes móviles fue específico para el año 2013 debido a la información disponible.

Capítulo 2 Antecedentes

2.1 Contaminación atmosférica

A lo largo de la historia han ocurrido eventos donde se ve afectada gran parte de la población en todo el mundo, además de flora y fauna. La mayoría de estos eventos son causados por la actividad humana, gran parte por no tener conocimiento de los efectos negativos que causarían. Por ello, científicos de diferentes campos del conocimiento se han dado a la tarea de realizar investigaciones con el fin de regular y normar las emisiones generadas en diferentes actividades (Franco et al., 2014).

Los primeros eventos más relevantes y que dieron lugar a estas investigaciones se debieron al uso de combustibles fósiles, aumento de la actividad industrial e incremento de la tecnología, sin olvidar la explotación incontrolada de recursos naturales (Kozarev et al., 2014).

Para poder entender más acerca del tema a lo largo del trabajo se definirán algunos conceptos sobre la contaminación del aire.

Un contaminante se define como una sustancia o agente que produce un efecto perjudicial alterando la salud o el medio ambiente (INECC, 2014). La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) define al contaminante como toda materia o energía en cualquiera de su estado físico, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altera o modifica su composición.

Los contaminantes pueden ser emitidos por actividades naturales/biogénicas, un ejemplo son las actividades metabólicas de los árboles al emitir isoprenos, alfa-pinenos, limonenos, entre otros que tienden a ser muy volátiles (Guenther,

2001). En cuanto a las actividades antropogénicas, se encuentran las emisiones por fuentes móviles, fijas y de área.

En el caso de los COV, a pesar de la importancia en la calidad del aire de un centro urbano, en muchas ciudades del mundo, por ejemplo Bogotá, las concentraciones de COV y sus fuentes de emisión no han sido formalmente evaluadas (Franco et al., 2014).

Los estudios que se han realizado, han hecho énfasis a la calidad del aire en ambientes abiertos e interiores, como se menciona a continuación. La calidad del aire depende de si se habla de ambientes abiertos (aire ambiente) o ambientes interiores (oficinas, comedores, entre otros), ya que dependiendo de las actividades suelen tener variaciones significativas. Algunos autores, entre ellos Parra et al en 2006, han encontrado que las concentraciones de COVs en ambientes interiores suelen ser más altas que en exteriores y aclaran que la calidad del aire interiores no es un reflejo de la calidad de exteriores ya que la calidad del aire sufre modificaciones al pasar del exterior al interior (Jurvelin, 2003). Las emisiones en interiores provienen de productos de limpieza, materiales decorativos o de construcción, lo que implican las altas concentraciones (Parra et al, 2006).

La calidad del aire depende de la región y de las actividades que se realicen en la zona, la actividad industrial influye en el deterioro ambiental, entre algunos de los ejemplos se puede mencionar la industria química, metalúrgica, energética, automotriz y ferrocarriles, así como también la actividad portuaria. Los Recintos Portuarios son principales centros de actividad económica y fuentes potenciales de contaminación ambiental hacia las zonas urbanas y costeras que colindan con ellos (Bailey y Solomon, 2014). En los últimos años la contaminación del aire en las zonas portuarias ha generado un gran problema de impacto ambiental (Kozarev et al., 2014).

El impacto de la contaminación del aire en puertos es generado por numerosas fuentes, entre ellas se pueden considerar las emisiones por barcos, camiones,

locomotoras y equipos todo terreno, sin mencionar que hay una gran variedad de compuestos emitidos durante las operaciones dentro de los puertos (Lonati et al, 2010).

Kozarev en 2014 menciona que la contaminación del aire en los puertos y zonas portuarias es principalmente por buques, ya sea por baja calidad del combustible utilizado o por las emisiones que liberan a la atmósfera sin algún equipo de control que finalmente estas van a generar efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente. Algunos impactos más específicos son el aumento al riesgo de cáncer, contaminación a los cuerpos de agua y el aumento del smog regional (Bailey y Solomon, 2014). El smog regional va relacionado con que la calidad del aire tiene un impacto significativo en escala local y regional ya que las emisiones de buques se transportan fácilmente a larga distancia en la atmósfera (Li et al., 2002). En el caso de los COV, las masas de aire se mueven desde las zonas urbanas a otros sitios (Suthwaree et al., 2012).

De acuerdo a los inventarios mundiales de emisiones los contaminantes emitidos por la actividad portuaria son NO₂, SO₂, CO, Partículas (PM₁₀ y PM_{2.5}), CO₂, CH₄, COV y N₂O (Endresen et al, 2003, Dalsoren et al., 2008, Lonati et al., 2010). Sin embargo, cuatro de ellos son contaminantes criterio y otros que forman parte de los COV son tóxicos y precursores de ozono troposférico de acuerdo con la U.S. EPA. Corbett en 2007 menciona que los compuestos emitidos por el sector marítimo contribuyen significativamente a la contaminación atmosférica y efectos negativos a la salud.

Los principales puertos del mundo se han comprometido a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mientras continúan con su papel como centros de transporte marítimo y económicos (WPSP, 2015), algunos puertos en todo el mundo han adoptado las políticas de un Puerto Verde, a partir de la sostenibilidad, teniendo en cuenta las circunstancias locales y diversas estructuras de gestión portuaria. Un ejemplo de acciones que se han tomado para disminuir los impactos ambientales en el caso de los buques, al ser las principales fuentes de emisión, han obtenido descuento en las tarifas portuarias en el puerto de Londres, siempre

y cuando sus emisiones sean más bajas, esto va de la mano con el tipo de combustible utilizado (Port of London, 2017).

Por otro lado, se puede afirmar que los datos en estas áreas de investigación son todavía muy limitados. Especialmente, se necesita conocimiento sobre las diferentes emisiones atmosféricas en diferentes áreas marítimas (Mueller et al., 2011). Por ello, es a través de los inventarios de emisiones donde se pueden cuantificar gran parte de las emisiones marítimas. A continuación se mencionan algunos puertos y desde qué año comenzaron a publicar sus inventarios de emisiones, en este caso se hace énfasis a los que cuantifican COV (Merk, 2014).

- Seattle - 2006.
- Vancouver – 2005.
- Shanghai – 2006.
- Houston – 2007.

Otros puertos que han adoptado las políticas de un Puerto Verde son los de Long Beach y Los Ángeles, sin embargo, de todas las emisiones no especifican los COV como una categoría. Los contaminantes presentes en el inventario son: Partículas (PM_{2.5} y PM₁₀), partículas de diésel, óxidos de nitrógeno, óxido de azufre, hidrocarburos, monóxido de carbono y dióxido de carbono equivalente (POLB, 2017).

2.2 Compuestos Orgánicos Volátiles

Los contaminantes de interés de este trabajo están englobados en los COV, por ello es importante describirlos.

Los COV están constituidos principalmente por carbono, se emiten a la atmósfera por quema de combustibles fósiles, por ejemplo la gasolina, gas natural, entre otros. También son liberados por evaporación a temperatura ambiente ya que su presión de vapor se encuentra entre 0.1 a 380 mmHg a 25°C. Algunos ejemplos de estos compuestos se encuentran en las pinturas y pegamentos, que contienen

disolventes orgánicos como tolueno, etilbenceno o xileno (Sánchez y Alcántara, 2007).

De acuerdo a la Ley del Aire Limpio de los Estados Unidos se especifican 188 contaminantes atmosféricos tóxicos, entre ellos se encuentran los COV, tales como el benceno y el tolueno. Estos compuestos han llamado la atención debido a su posible relación con efectos a la salud, incluso a bajas concentraciones (McGlenny et al, 1991).

La U.S. EPA en 1977 estableció por primera vez una lista de los COVs no reactivos y reactivos en el aire, mencionando cuáles en bajas concentraciones pueden causar efectos adversos a la salud humana; 11 de ellos se encuentran en mayor proporción en la gasolina (5-10%) o en vapores de petróleo crudo, algunas de ellas son: bifenilo, cumeno, etilbenceno, hexano, metanol, metil ter-butil éter, naftaleno, estireno, xileno, tolueno y benceno.

Conociendo ya sus características y los efectos a la salud en personas es importante ahora mencionar su comportamiento en la atmósfera. Estudios detallados mencionan que los COV se emiten a la atmósfera con diferentes velocidades de reacción atmosféricas y mecanismos de degradación generando cambios a la composición atmosférica (Carter, 1994), un ejemplo claro es que los COV son precursores de ozono (O_3) y reactivos en la atmósfera, además varios de estos compuestos son contaminantes atmosféricos tóxicos y cancerígenos, entre ellos se destaca el benceno (U.S. EPA, 2012), por lo que su presencia de COV en el aire ambiente también se asocia al deterioro de la calidad del aire (Cooper y Alley, 1994). La mala calidad del aire no solo afecta en grandes ciudades sino también en zonas remotas debido a los transportes de media y baja distancia de las masas de aire (Parra et al, 2006).

Como se mencionó anteriormente, los COV pueden ser emitidos por fuentes naturales y antropogénicas; en su mayoría los COV son liberados a la atmósfera como resultado de las actividades humanas, las fuentes donde se emiten van desde las móviles, fijas y de áreas, un ejemplo de ellas son las siguientes: los

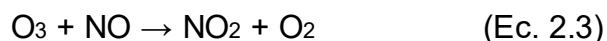
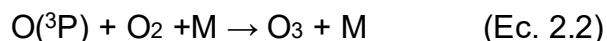
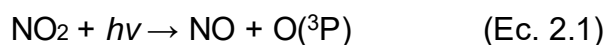
gases de escape de los vehículos motorizados, la actividad industrial, el uso de disolventes y la agricultura. Con respecto a las fuentes móviles, las emisiones de los vehículos de motor tengan efectos más en la calidad del aire por presencia de benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y trimetilbenceno (Parra et al, 2006). En el caso del benceno es especialmente preocupante ya que está clasificado como cancerígeno y genotóxico (WHO, 2000).

2.3 Precursores de Ozono

Los COV son conocidos como precursores de ozono, por ello a continuación se da una pequeña explicación.

El ozono no es un contaminante que se emite directamente a la atmósfera por lo que es llamado contaminante secundario, esto se debe a que es producido a partir de una serie de reacciones de contaminantes primarios, los que sí son emitidos a la atmósfera, como óxidos de nitrógeno e hidrocarburos en interacción con la luz solar. Los efectos en la salud son: Irritación en ojos, constricción del pecho, irritación en la garganta, reduce la capacidad pulmonar (García, 2016).

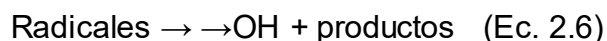
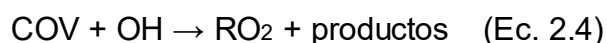
Las siguientes reacciones son las que se llevan a cabo en la producción del ozono troposférico (Carter, 1994):



Hv: Energía de la luz solar.

M representa una molécula, ya sea O₂ o N₂. La radiación solar es absorbida por el NO₂ lo que provoca su fotodisociación en NO y O (Ec. 2.1), el oxígeno monoatómico (O) se combina con el oxígeno biatómico (O₂) del ambiente formando ozono troposférico (O₃) (Ec. 2.2). Las reacciones anteriores forman un ciclo con una nula producción neta (Ec. 2.3).

Si los COV reactivos no estuvieran presentes no se formarían cantidades significativas de O₃, cuando los COV están presentes, reaccionan formando radicales que consumen NO o convierten NO en NO₂, lo que debido a la relación de estado fotoestacionario, hacen que aumente el O₃ (Carter, 1994). Este es un proceso de varios pasos que depende tanto de los ambientes físicos (es decir, temperatura, luz solar) y químicos (otras sustancias químicas con las que reaccionan) (Luecken y Mebust, 2007), las siguientes reacciones resumen el principal proceso (ecuaciones 2.4, 2.5 y 2.6):



La tasa de aumento de ozono depende de las cantidades de COV presentes, de las constantes de velocidad de las reacciones y de la contribución individual de COV para la formación de ozono. Con base al MIR (reactividad incremental máxima, por sus siglas en inglés). Cada coeficiente depende de cada COV (Carter, 1994).

2.4 Benceno

Para conocer más sobre el benceno, los siguientes puntos contienen información sobre su presencia en la atmósfera, sus propiedades físico-químicas y su toxicidad.

2.4.1 Benceno en la atmósfera

El benceno es generado por procesos naturales y antropogénicos, un ejemplo de las fuentes naturales son: actividad volcánica e incendios forestales. Prácticamente todo el benceno que se encuentra en la atmósfera es emitido por actividades humanas; a partir del uso de combustibles derivados del petróleo y por gasolina utilizada en vehículos automotores, otros usos más comunes están en las

composiciones de pegamentos, pinturas, cera para muebles y detergentes (CDC, 2013). Por otro lado, el uso en la fabricación de productos químicos, como plásticos, lubricantes, gomas, detergentes, medicamentos, plaguicidas y el humo del cigarro (SIMAT, 2015). En Europa se hizo una evaluación sobre el porcentaje que representaba cada fuente a la que estaba expuesta una persona, los resultados indicaron lo siguiente: 82% por emisiones por procesos de combustión en vehículos, 14% actividades industriales, 3% actividades humanas individuales y el 0.1% de cigarrillos (Kuykendall, 2008).

El tiempo que puede permanecer el benceno en la atmósfera puede variar dependiendo las reacciones químicas, sin embargo, estas reacciones pueden tomar varios días (Sosa, 2001).

2.4.2 Características físico-químicas

El benceno es un hidrocarburo aromático líquido inflamable con un olor dulce formado por 6 átomos de carbono y 6 de hidrógeno (C_6H_6), ver figura 2.1. Al ser un compuesto volátil se evapora rápidamente cuando es expuesto al aire. La tabla 2.1 desglosa las principales características físico-químicas del benceno.

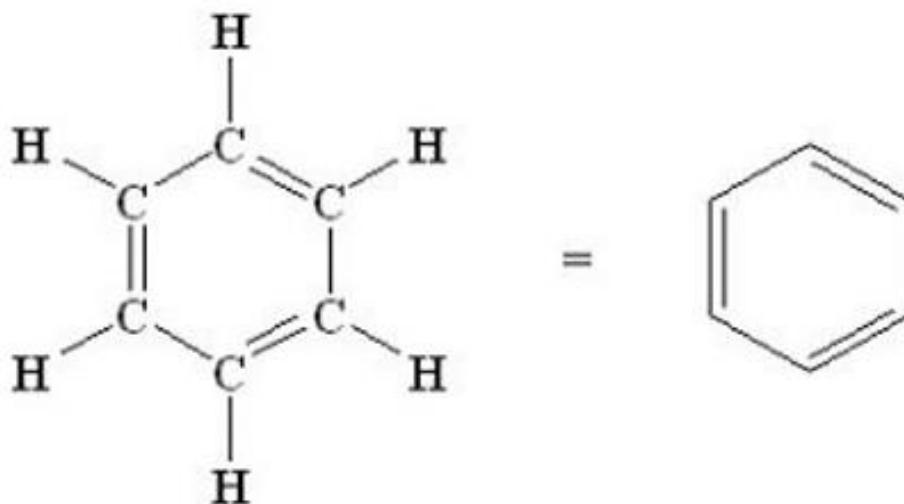


Figura 2.1: Fórmula molecular del benceno.

Fuente: Kekulé, 1858.

Tabla 2.1: Propiedades físico-químicas del benceno.

Propiedades	Benceno
Nombre químico	Benceno
Fórmula	C ₆ H ₆
Nombre comercial	Benceno
No. CAS	71-43-2
No. ONU	1114
Grupo químico	Aromáticos
Punto de ebullición	80.1 (°C)
Presión de vapor	100 mm Hg a 26.1°C
Densidad de vapor	2.7 (aire=1)
Solubilidad en agua	Muy poca (0.7 gr/lit agua)
Temperatura crítica	288.9°C
Peso molecular	78.11 gr/gr mol
Gravedad específica (sólido)	0.879 a 20°C
Temperatura de inflamación	80.1°C
Color	Incoloro
Olor	Aromático

Fuente: PEMEX, 2006a.

2.4.3 Toxicidad

Los efectos a la salud relacionados con la exposición de compuestos tóxicos pueden variar ampliamente. Un efecto significativo depende de la concentración y el tiempo de exposición al que se encuentre un individuo (WHO, 2000).

El benceno es un agente genotóxico cancerígeno y no existe ningún umbral especificable por debajo del cual la salud humana no esté en peligro (Directiva 2000/69/CE). Los efectos más significativos a su exposición son la hepatotoxicidad, la genotoxicidad y finalmente es carcinogénico. Una persona está expuesta por diversas fuentes, los principales porcentajes son: 45% por cigarro;

34% actividades individuales; 18% escape de automóviles y 3% por actividad industrial (Kuykendall, 2008).

En la Norma Oficial Mexicana (NOM-010-STPS-2004), así como la Organizaciones Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) han clasificado al benceno como cancerígeno en humanos e inductor de leucemia, no se han desarrollado valores de referencia específicos para el aire, sin embargo, para una orientación general las concentraciones de benceno en el aire asociadas a un riesgo de leucemia de $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0.053 \text{ ppb}$ (WHO, 2000). De acuerdo a la información publicada en una Directiva de la Unión Europea en el año 2000, las concentraciones de benceno en el aire ambiente no deberán superar los $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 1.56 \text{ ppb}$ como media anual, con el objetivo de a largo plazo llegue a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Directiva 2000/69/CE).

En México la Secretaría del Trabajo y Previsión Social en la NOM-010-STPS-2014 establece niveles de exposición en un promedio de 8 horas, equivalente a una jornada laboral, $0.5 \text{ ppm} = 500 \text{ ppb}$, mientras que el nivel de exposición de corto tiempo, menores a una hora, es de $2.5 \text{ ppm} = 2500 \text{ ppb}$, ambos casos para ambiente laboral, lo que significa que no hay legislación para aire ambiente.

2.5 Tolueno

Para conocer más sobre el tolueno, los siguientes puntos contienen información sobre su presencia en la atmósfera, sus propiedades físico-químicas y su toxicidad.

2.5.1 Tolueno en la atmósfera

El tolueno se encuentra de forma natural en el petróleo crudo y en el árbol de Tolu. En la industria se produce en la manufactura de gasolina, coque de carbón y otros combustibles. Es emitido a la atmósfera en el humo de combustión de los automóviles, solventes, esmalte de uñas, laca, adhesivos y caucho y en algunos

procesos de impresión y curtido de cuero, entre otros. En 1990 se realizó un estudio en túneles de la Ciudad de México, se evaluaron los perfiles de COV en las emisiones de los vehículos que utilizaban gasolina y diésel. Los resultados obtenidos indicaron que de los compuestos más abundantes como consecuencia de la combustión estaba el tolueno (Mugica et al, 1998). Otro sitio donde hay emisiones abundantes de tolueno es en estaciones de servicio debido al proceso de evaporación del combustible y por el escape en vehículos (Sosa et al, 2009).

2.5.2 Características físico-químicas

El tolueno es un hidrocarburo aromático líquido inflamable con un olor dulce formado por 7 átomos de carbono y 8 de hidrógeno ($C_6H_5CH_3$), ver figura 2.2. Al igual que el benceno es un compuesto volátil que se evapora rápidamente cuando es expuesto al aire (PEMEX, 2006b). La tabla 2.2 desglosa las principales características físico-químicas del tolueno.

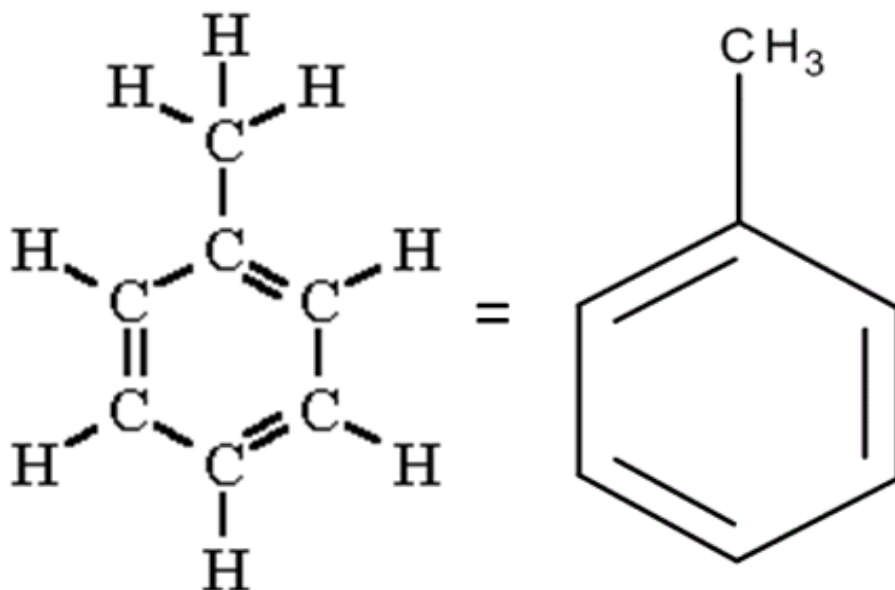


Figura 2.2: Fórmula molecular del tolueno.

Tabla 2.2: Propiedades físico-químicas del Tolueno.

Propiedades	Tolueno
Nombre químico	Tolueno
Fórmula	C ₆ H ₅ -CH ₃
Nombre comercial	Tolueno
No. Cas	108-88-3
No. ONU	1294
Grupo químico	Aromático
Punto de ebullición	110.6°C
Presión de vapor	22 mm Hg 20°C
Densidad de vapor	3.1 (aire=1)
Solubilidad en agua	Ligeramente (0.5 gr/1lt agua)
Temperatura crítica	S/d
Peso molecular	92.12 gr/gr mol
Gravedad específica (sólido)	0.866 a 20/4°C
Temperatura de congelación	-95
Color	Incoloro
Olor	Aromático

Fuente: PEMEX, 2006b.

2.5.3 Toxicidad

El Programa Nacional de Toxicología (National Toxicology Program), ha realizado bioensayos crónicos en ratas y no reveló respuestas carcinogénicas a niveles de 1200 ppm por inhalación en un periodo de dos años (WHO, 2000). De acuerdo a la guía de la calidad del aire en Europa se ha fijado un valor guía de protección de la salud de 260 µg/m³ = 68.86 ppb en promedio ponderado de una semana (WHO, 2000).

En México, la NOM-010-STPS-2004 clasifica al tolueno en el nivel A4 como sustancia no carcinógena en humanos, es mencionado como Agente que puede

ser potencialmente cancerígeno para humanos pero que no puede ser concluyentemente asegurado por falta de datos. Los niveles de exposición en dicha norma son de 20 ppm=20,000 ppb en promedio de 8 horas, una jornada laboral.

Estudios publicados por la OMS menciona que puede causar daños en riñones, cardiovascular (corazón y vasos sanguíneos), neurológico (sistema nervioso) o hígado, así como al material genético.

Capítulo 3 Recinto Portuario

Este proyecto se desarrolló en el Recinto Portuario de Veracruz, para ello es importante mencionar toda información disponible del sitio de estudio, la Administración Portuaria Integral de Veracruz (APIVER) se encarga de toda la administración que se lleva a cabo dentro del puerto, además de que proporcionó gran parte de la información para poder realizar esta investigación.

3.1 Caso de estudio

APIVER está situado a 19° 12' 30" Latitud N y 96° 08'00" Longitud W (edificio Venustiano Carranza). Desde hace muchos años se ha convertido en la principal puerta de México al ser líder en movimiento de granel agrícola y movimiento de contenedores en el Golfo de México. Una ventaja con la que cuenta el puerto es su ubicación geográfica. Actualmente se encuentra en la primera etapa de ampliación que debe estar lista para el 2018, para finalmente estar completamente terminada la segunda etapa en 2030. Con la ampliación, el puerto de Veracruz será posicionado como uno de los más importantes a nivel mundial, comenzando por ser el puerto más grande de América Latina al interconectar con 54 rutas marítimas y 150 puertos en el mundo (APIVER, 2012). Con ello los impactos emitidos se verán afectados por los nuevos buques cuyas dimensiones y especificaciones generarán más emisiones a la atmósfera, al igual que los equipos necesarios para la operación dentro del Recinto, como menciona Fournier en 2006, los puertos son las principales fuentes de contaminación del aire actualmente y en el futuro. A continuación se muestran las imágenes del puerto en condición actual y la simulación de la ampliación, figura 3.1 y 3.2 respectivamente.

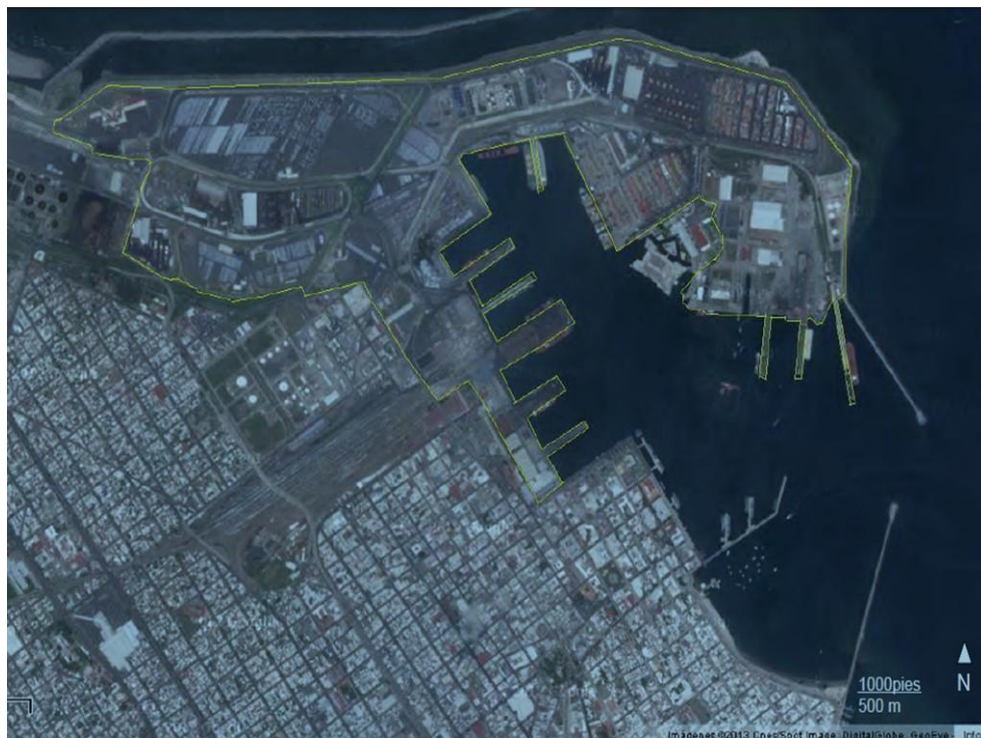


Figura 3.1: Localización del Recinto Portuario de Veracruz, México.

Fuente: Google Earth 2012.



Figura 3.2: Simulación de la Ampliación del Recinto Portuario de Veracruz.

Fuente: APIVER, 2014.

La primera fase de construcción constará del rompeolas poniente donde se encontrarán las primeras posiciones de atraque (Figura 3.3). En la etapa 2 se

construirá el rompeolas oriente donde estarán el resto de las posiciones de atraque, así como las terminales de vehículos, fluidos, gráneles y carga mineral (Figura 3.4).



Figura 3.3: Etapa 1 de la Ampliación del Recinto Portuario de Veracruz.
Fuente: APIVER, 2014.



Figura 3.4: Etapa 2 de la Ampliación del Recinto Portuario de Veracruz.
Fuente: APIVER, 2014.

3.2 Meteorología

La zona de estudio tiene un clima tropical marítimo con temperatura promedio de 32°C en primavera, 35°C en verano, 32°C en otoño y 30°C en invierno. De septiembre a mayo los vientos son dominantes del Norte y de abril hasta agosto son del Este. La época de ciclones se inicia en el Golfo de México, con lluvias en junio y crece la intensidad con huracanes bien desarrollados en agosto, septiembre y octubre. La temporada de Nortes abarca de mediados de octubre hasta principios de mayo aproximadamente (APIVER, 2011).

Utilizando toda la información proporcionada por APIVER se decidió trabajar con las bases de datos de la meteorología para poder presentar gráficamente, mediante rosas de viento, la meteorología del sitio y poder complementar la información presentada por APIVER con respecto al año 2015. Las estaciones meteorológicas obtienen lecturas por minuto con ello bases de datos con mucha información, para no descartar datos se realizaron rosas de viento mensuales, esto ayudó a observar el comportamiento en los meses muestreados. Las rosas abarcan los años 2015 y 2016 (figuras 3.5 y 3.6).

Las rosas de viento indican que el viento dominante es de Norte en la mayor parte del año, específicamente de septiembre–abril proviene del Norte y de junio–agosto del Este. Cabe mencionar que a lo largo de un día puede variar la dirección del viento, incluso Magaña en 2016, citado por Bravo et al, 2016, especificó que durante el día el viento dominante es del Norte y durante la noche es del Sur. Esta información fue considerada para establecer los puntos de muestreo para el análisis de la calidad del aire dentro de APIVER.

2015

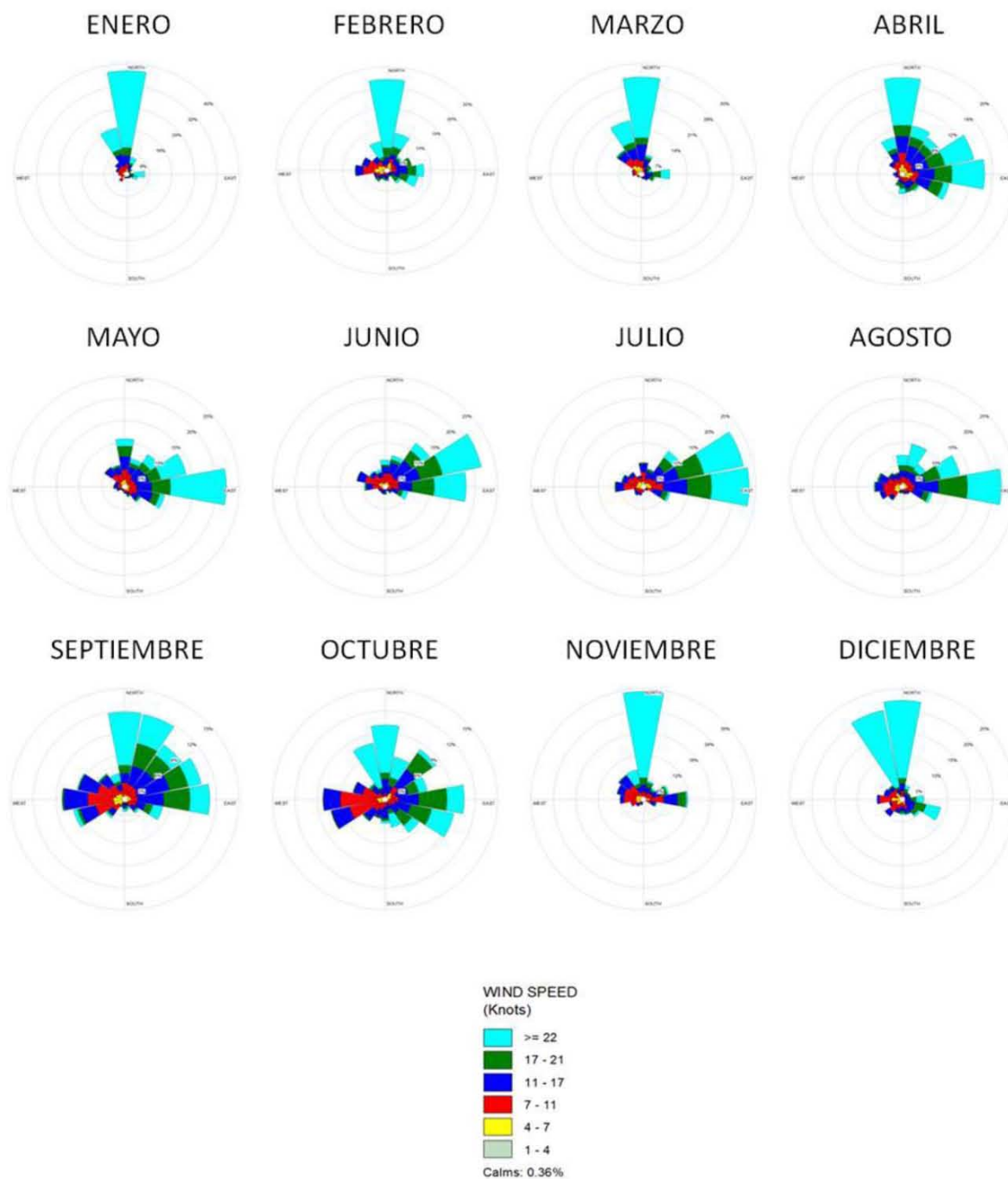


Figura 3.5: Rosas de vientos del Recinto Portuario en 2015.

2016

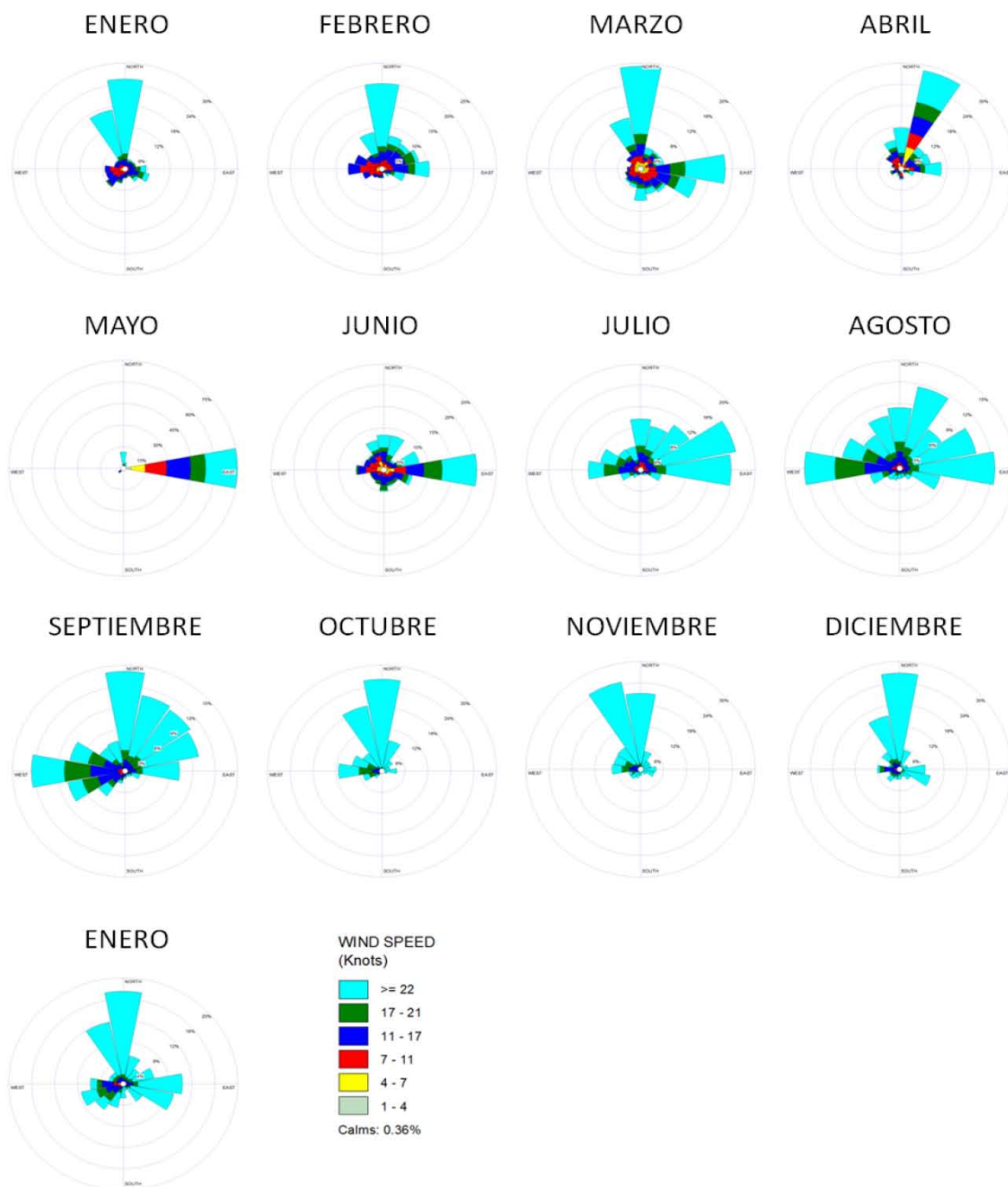


Figura 3.6: Rosas de vientos del Recinto Portuario en 2016 y 2017.

3.3 Distribución de APIVER, cesionarias

Dentro de la descripción del Recinto Portuario de Veracruz, es importante mencionar la manera en la que está conformado el puerto ya que con esto y otros datos ayudarán a localizar las fuentes que emiten COV y con ello localizar los puntos de muestreo. Las principales instalaciones de APIVER son los muelles, los cuales se encuentran distribuidos en todo el puerto, variando de acuerdo a sus dimensiones y servicios. En la tabla 3.1 se enlistan y se especifican sus dimensiones. De acuerdo a la dimensión es el tamaño de buque que puede ingresar, esto podría ser una consideración en cuanto a las emisiones que pueden contribuir para la calidad del aire.

Tabla 3.1: Instalaciones de APIVER.

Muelles	Longitud (m)	Ancho (m)	Calado
Muelle 1	220	23.50	31'
Muelle 2	200	66.70	35'
Muelle 4 Banda Norte	315.15	100.30	32'
Muelle 4 Banda Sur	381.30	100.30	34'
Muelle 5	260	N/A	33'
Muelle 6	260	40	35'
Muelle 7	243	N/A	37'
Muelle de la T.U.M.	250	N/A	36'
Muelle de cementos	277.44	N/A	36'
Muelle 8	202.20	20	38'
Muelle de contenedores	507.42	N/A	42'
Muelle T	200	N/A	27'

Fuente: APIVER, 2011.

La distribución de las instalaciones también depende del tipo de servicio que se lleva a cabo dentro de APIVER, para ello son especificados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Servicios dentro del Recinto Portuario.

Servicios	
Empresas cesionarias	22
Prestadores de servicios portuarios	31
Prestadores de servicios conexos	51
Líneas navieras	31
Agencias navieras	17
Agentes aduanales	300
Empresas de servicios ferroviarios	2

Fuente: APIVER, 2011.

La distribución de las cesionarias en todo el Recinto Portuario se puede visualizar mejor en la figura 3.7.

3.4 Identificación y clasificación de las fuentes generadoras de COVs

De acuerdo al giro de cada cesionaria o actividad dentro del puerto dependerá el tipo de emisión, ya sea en agua, suelo, residuos y en el caso particular de este trabajo se evaluaron las emisiones al aire, en específico las fuentes que emitan COV. De las actividades que se llevan en la actividad portuaria la U.S. EPA clasifica las fuentes como móviles y fijas. El *Best Practice Inventory* del 2015, clasifica las fuentes móviles en dos grupos: Lado tierra y lado mar. Las tablas 3.3 y 3.4 muestran las fuentes móviles y fijas que emiten contaminantes al aire, entre ellos los COV a partir de las actividades portuarias.

Tabla 3.3: Clasificación por fuente móvil.

Área	Tipo	Modo de operación
Marítimo	Buques	Modo maniobra y modo estancia o "hotelling"
	Lanchas y remolques	
Terrestre	Equipos de manipulación de carga	

Tabla 3.4: Clasificación por fuente fija.

Fuente	Proceso	Ejemplo
Fuentes de combustión externa	Combustión de gas natural; combustión de diésel; combustión de gas LP; chimeneas.	Cocinas de comedores, calderas industriales.
Fuentes por pérdida por evaporación	Recubrimiento de superficies industriales y no industriales; tratamiento y almacenamiento de agua; operaciones de pavimentación con asfalto; operaciones con solventes desengrasante.	Mantenimiento y recuperación de vialidades, explanadas y buques; limpieza de tanques de almacenamiento.
Industria del petróleo	Transporte y comercialización de líquidos de petróleo	Almacenamiento de petroquímicos. Estaciones de servicio.

De las actividades mencionadas previamente se verificó si alguna de ellas estaba presente y si había información suficiente para hacer el cálculo de emisión.

Considerando la información sobre las cesionarias del puerto a continuación se presenta gráficamente las cesionarias, así como la localización de las fuentes que emiten contaminantes al aire, ver figura 3.7.

Áreas y fuentes de COVs del Recinto Portuario de Veracruz.



Figura 3.7: Fuentes móviles y fijas generadoras de COVs en el Recinto Portuario.

Capítulo 4 Metodología

Para evaluar la calidad del aire y estimar las emisiones de benceno y tolueno dentro de APIVER la metodología se llevó a cabo en tres etapas, cada una se explica de forma detallada a lo largo de este capítulo.

4.1 Desarrollo experimental

La primera etapa corresponde al desarrollo experimental que se llevó a cabo para la calidad del aire, desde la selección de los sitios de muestreo y el calendario de muestreo.

4.1.1 Sitio de muestreo

Para seleccionar los puntos de muestreo se consideró la meteorología del sitio y las rosas de viento con base en de la información disponible sobre las actividades que emiten COV al aire e información proporcionada de APIVER sobre su localización. Los puntos seleccionados se localizan en zonas perimetrales del puerto:

1. Viento arriba: localizado en la parte norte de APIVER, Camino a San Juan de Ulúa.
2. Viento abajo: localizado en la parte sur de APIVER, Malecón.

En la figura 4.1 se indican los sitios donde se realizaron los muestreos de COV.

4.1.2 Calendario de muestreo

El muestreo de COV en los dos sitios se realizó aplicando muestreos instantáneos de Agosto de 2016 a Febrero de 2017. Se realizaron cinco campañas de muestreo con un total de 21 días muestreados. No se muestreó el mes de Diciembre por cuestiones de logística y falta de personal de apoyo dentro del Recinto.

El análisis y cuantificación de benceno y tolueno se desarrolló en la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). La figura 4.2 indica los días que se tomaron muestras para cada campaña de muestreo.



Figura 4.2: Cronograma de muestreo de COV.

4.1.3 Métodos de muestreo y análisis de COV

La U.S. EPA ha desarrollado 17 métodos para el análisis de compuestos orgánicos tóxicos en aire ambiente llamados *Toxic Organic* (TO). La tabla 4.1 desglosa las características de análisis para cada uno de dichos métodos; el método TO-14 será aplicando en esta investigación que corresponde al análisis de aire ambiente para COV.

Tabla 4.1: Métodos de muestreo para Aire Ambiente, U.S. EPA.

Métodos	Colección de muestra	Análisis instrumental	Compuesto
TO-1	Adsorbente sólido TENAX	CG-EM	COVs (80°-200°C)
TO-2	Adsorbente de tamizado molecular	CG-MS	COVs (-15° y 120°C)
TO-3	Trampa criogénica	trampa criogénica y CG detector FID	COVs (-10 a 200°C)
TO-4	Espuma de poliuretano	CG-ECD	Pesticidas/PCBs (semivolátiles)
TO-5	Burbujeador de gases (Impinger)	HPLC	Aldehidos/cetonas
TO-6	Impinger	HPLC	Fosgeno
TO-7	Adsorbente	CG-EM	Anilinas (N-Nitrosodimetilamina)
TO-8	Impinger	HPLC	Cresoles/fenoles
TO-9	Espuma de poliuretano	HPGC-HRMS	Dioxinas
TO-10	Espuma de poliuretano	CG-ECD	pesticidas /PBCs
TO-11	Adsorbente	HPLC	Aldehidos/cetonas (formaldehidos)
TO-12	Canister o en línea	FID	Compuestos Orgánicos no metano (NMCO)
TO-13	Espuma de poliuretano	CG-ECD Y CG-EM	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) (semi-volátiles)
TO-14	Canister	TRAMPA CRIOGÉNICA Y CG-FID	Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) (no polares, -158 a 170°C)
TO-15	Canister	CG-EM	Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) (polar/no polar, -50 a 170°C)
TO-16	Monitoreo de trayectoria abierta.	FTIR	Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)
TO-17	Tubos adsorbentes	CG-EM	Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

Fuente: U.S. EPA, 1999.

4.2 Método TO-14

La segunda etapa corresponde específicamente a los análisis de las muestras mediante el método TO-14 para determinar COV en aire ambiente mediante el muestreo en canister, la unidad de concentración criogénica, un dispositivo de inyección llamado criofocus, cromatografía de gases con Detector de Ionización de Flama (FID), un integrador y finalmente la salida de los datos en el equipo de cómputo mediante un cromatograma. Así como el mantenimiento del equipo y canisters. La siguiente serie de imágenes son específicas a cada etapa del proceso y se describe a mejor detalle:

- a) El método TO-14 es de tipo integrado, al ser una etapa de muestreo y otra de análisis. Al abrir la válvula de succión del canister se comienza a succionar la muestra de aire. Posteriormente es llevado al laboratorio para analizarlo. Cada muestra es identificada al momento de muestreo con una etiqueta donde se especifica información del punto de muestreo, a la par se toma información en la cadena de custodia con el fin de tener un control más amplio de todas las muestras, así como de observaciones que se presentaron durante el muestreo. La cadena de custodia se puede ver en el ANEXO I. La figura 4.3 muestra el momento de muestreo viento arriba, muy cerca de la costa (camino a San Juan de Ulúa), mientras que la figura 4.4 ilustra el muestreo viento abajo (malecón).



Figura 4.3: Toma de muestra de aire ambiente, viento arriba.

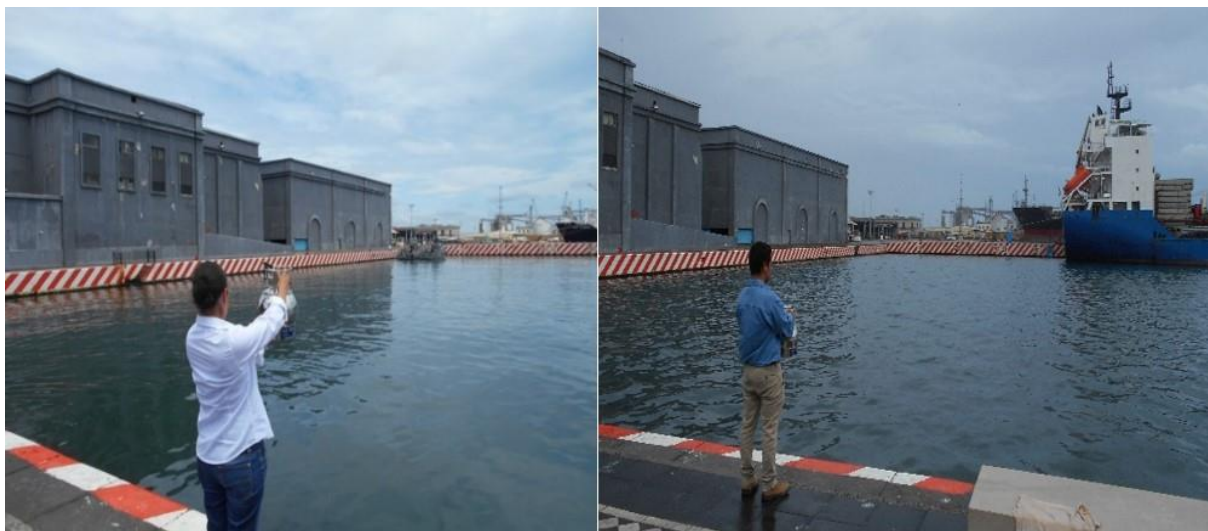


Figura 4.4: Toma de muestra de aire ambiente, viento abajo.

- b) Conexión de canister. El volumen del canister utilizado es de 6L, están hechos de acero inoxidable con un electropulido y una superficie de sílice que se encarga de preservar la muestra (máximo 1 mes de almacenamiento) y evitar que ésta reaccione con el material. El canister se conecta a la línea de muestra de la unidad criogénica, figura 4.5.



Figura 4.5: Canister Silco Can, RESTEK.

- c) Unidad criogénica. La unidad criogénica se encarga de condensar la parte orgánica de la muestra de aire (figura 4.6), la condensación se hace con ayuda

de nitrógeno líquido y alcanza una temperatura de -160 a 150°C . Posteriormente la muestra es evaporada para continuar por la línea hasta llegar al criofocus.

Es importante cerciorarse que los flujos de los gases en la unidad criogénica se encuentren ajustados, de lo contrario la lectura de la muestra no será leída correctamente, en la tabla 4.2 se especifican dichos flujos.



Figura 4.6: Unidad criogénica (Modelo NUTECH 3550A).

Tabla 4.2: Flujos de unidad criogénica.

Gas	Aire Cero (mL/min)	Aire Extra Seco (mL/min)	Helio (mL/min)	Estándar (mL/min)
Flujo	150-200	4-60	20-25	20-25

d) Dispositivo de inyección, criofocus. La muestra que proviene de la unidad criogénica en el criofocus es condensada a -190°C con el fin de concentrarla y posteriormente volatilizada para ser inyectada a la columna capilar del cromatógrafo de gases, figura 4.7.



Figura 4.7: Dispositivo de inyección, criofocus.

e) Cromatógrafo de gases y detector FID. El cromatógrafo de gases es otro equipo fundamental en este análisis (figura 4.8). Con ayuda de una columna capilar los compuestos serán separados de acuerdo a su temperatura de ebullición. Los compuestos son arrastrados por la fase móvil que es helio hasta el detector que a su vez mandará una señal eléctrica hacia la interfaz para ser integrada por el siguiente equipo.



Figura 4.8: Cromatógrafo de gases (Modelo Perkin Elmer Autosystem) y criofocus.

La columna que es mencionada en el método TO-14 es una columna capilar OV-1, 0.32-mm x 50 m con recubrimiento de metil-silicona reticulado de 0.88 Fm. La

utilizada en este método es marca SUPELCO, FUSED SILICA de 30m x 0.32 x 0.25 μ m, ver figura 4.9.

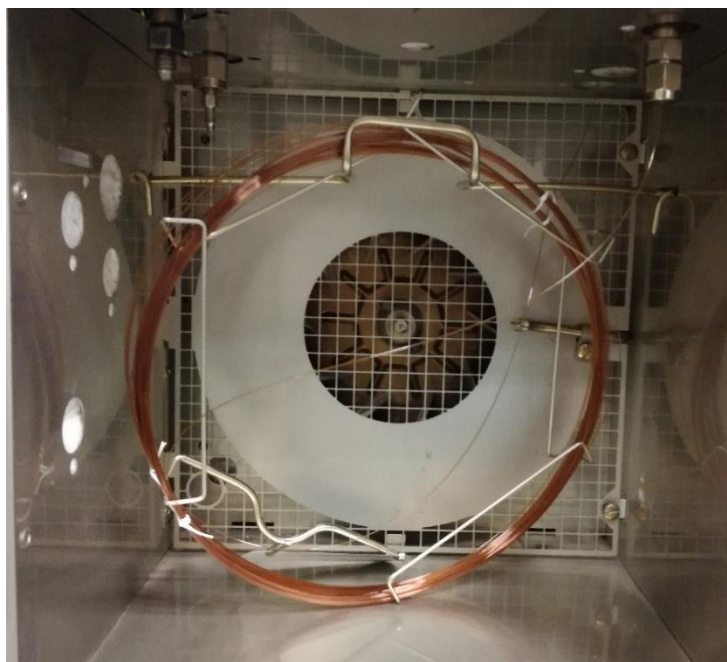


Figura 4.9: Columna capilar Supelco.

NOTA: Esta columna no es específica para COV, sin embargo a las lecturas realizadas durante el acondicionamiento del equipo se definían mejor los compuestos, se verificó con el gas estándar, por ello se decidió mantener la columna para el análisis.

La siguiente tabla (4.3) muestra las características de la rampa de calentamiento del método TO-14 y las características utilizadas en este trabajo.

Tabla 4.3: Rampa de calentamiento.

Condiciones de operación	TO-14	SCA-CCA
Temperatura inicial de la columna	-50 °C	37°C
Tiempo inicial	2 min	5 min
Rampa de calentamiento	8°C/min hasta 150	7°C/min hasta 250
Tiempo final	5 min	5 min

f) Integrador. La obtención de los datos se realiza con ayuda del software Turbochrom de la compañía Perkin Elmer, los resultados se pueden visualizar

por medio de un cromatograma y la información correspondiente a cada señal detectada (figura 4.10).



Figura 4.10: Sistema de detección integrado.

La cuantificación de las muestras se realizó con ayuda de un gas estándar de concentración conocida (1ppb) que contiene 1,3-butadieno, benceno y tolueno. Esto sirvió para el cálculo de las concentraciones de las muestras de aire ambiente.

Los siguientes pasos muestran el método de cuantificación, un caso ejemplo se muestra en el ANEXO II.

- 1) Inyección de la masa conocida M_1 del componente de cuantificación, en este caso el gas estándar de 1ppm que contiene benceno y tolueno.

$$M_1 = C_1 * Vol. Inyección$$

- 2) A partir de la información del cromatograma se mide el área de la señal (A_1) y se calcula el factor:

$$f_1 = M_1/A_1$$

- 3) Con la información anterior ahora se puede inyectar la muestra problema y se mide el área de señal del componente a cuantificar.

- 4) Usando el factor calculado anteriormente ahora se calcula la masa del componente en la muestra inyectada y/o la concentración.

$$m_1 = f_1 * A'_1$$

$$C'_1 = m_1 / vol.inyección$$

4.2.1 Control de calidad en el método

Previo al muestreo los canister deben tener un pre-acondicionamiento. Esto se lleva a cabo con 6 ciclos de limpieza a 100°C (figura 4.11). El equipo de limpieza está acoplado a dos bombas que generan vacío en cada canister, posteriormente, se hace pasar nitrógeno de ultra alta pureza humidificado para enjuagar la superficie interna del canister. Por cada lote de limpieza se considera un blanco el cual será analizado por cromatografía de gases, igual que las muestras, éste canister contiene nitrógeno del último ciclo. El resto de los canister quedan a vacío para poder llevar a cabo el proceso de succión al momento de muestrear ya que deben alcanzar una presión de 24 in Hg. El cromatograma del blanco se muestra en los resultados, al igual que el cromatograma del gas estándar. La figura 4.12 muestra el cromatograma del canister nombrado como blanco, si llegan a aparecer una serie de señales es necesario volver a limpiar todo el lote, de lo contrario están listos para su uso.



Figura 4.11: Sistema de limpieza de canister (Silco Can) marca ENTECH.

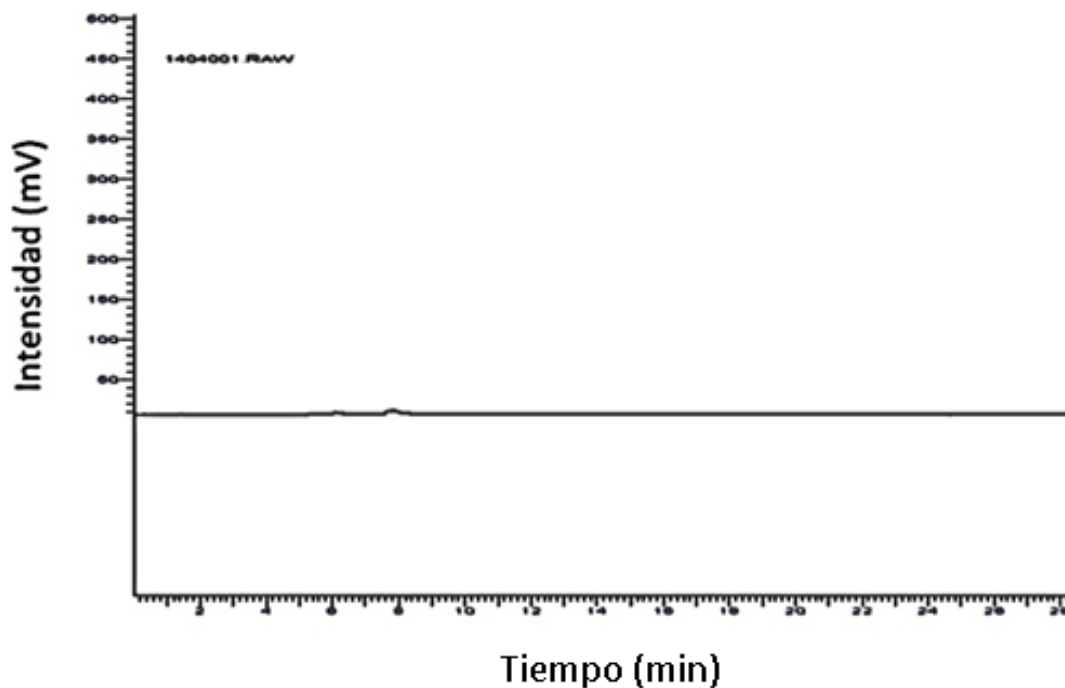


Figura 4.12: Cromatograma del blanco (helio).

4.3 Estimación de emisiones

La tercera etapa consistió en la estimación de emisiones en fuente móviles; mientras que para el caso de los tanques de almacenamiento se utilizó el software TANKS de la U.S. EPA para estimar las emisiones de benceno y tolueno.

4.3.1 Estimación de emisiones en fuentes móviles

En 2013 se realizó el Inventario de Emisiones Atmosféricas (IEA) del Recinto Portuario de Veracruz en conjunto con la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (SCA-CCA-UNAM). Se estimaron las emisiones en fuentes móviles y fijas dentro del puerto. El cálculo de las emisiones se hizo con base a los factores de emisión del AP-42 de la U.S. EPA.

Las tablas que se muestran a continuación, que son de principal interés para este trabajo, corresponden a las emisiones en flota vehicular ligera, utilizada para el transporte del personal de APIVER, flota vehicular pesada, para el transporte de contenedores y las emisiones generadas por locomotoras. La información fue tomada directamente de Tami P. en 2013. Las siguientes tablas desglosan los contaminantes estimados, sin embargo, las emisiones de interés son los COV, ver tabla 4.4, 4.5 y 4.6.

Tabla 4.4: Emisiones de contaminantes atmosféricos generados por flota vehicular.

Emisión de contaminantes (Ton/año)					
NOx	CH ₄	NMCOV	CO	CO ₂	SO ₂
1.06	0.077	3.36	18.925	283.247	0.013

Fuente: Tami P., 2013.

Tabla 4.5: Emisiones de contaminantes atmosféricos generados por vehículos de carga pesada.

Emisión de contaminantes (Ton/año)					
NOx	CH ₄	NMCOV	CO	CO ₂	SO ₂
154.3	0.9	24.3	72.7	16427.7	3.1

Fuente: Tami P., 2013.

Tabla 4.6: Emisiones de contaminantes atmosféricos generados por las locomotoras.

Emisión de contaminantes (Ton/año)						
NOx	PM _{2.5}	PM ₁₀	HC	COV	SO ₂	CO ₂
39.18	0.85	0.88	2.30	2.42	0.32	1,762.00

Fuente: Tami P., 2013.

Para hacer el cálculo específicamente de benceno y tolueno en flota vehicular ligera y pesada se consideraron los perfiles de emisión publicados por Mugica et al en 2001, los perfiles consideran la proporción de cada especie emitida de una masa total. Como fue el caso de benceno y tolueno en las emisiones de vehículos que utilizan gasolina Magna y diésel en la Ciudad de México. La flota vehicular ligera del puerto utiliza como combustible gasolina Magna, los camiones de carga pesada consumen diésel al igual que las locomotoras, los perfiles se muestran en la tabla 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7: Perfil de benceno y tolueno en combustibles de flota vehicular.

	Gasolina Magna	Diésel
Benceno (%)	2.5	1.8
Tolueno (%)	7	8.5

Fuente: Mugica, 2001.

Tabla 4.8: Perfil de benceno y tolueno en combustible diésel por locomotoras.

Diésel	
Benceno (%)	0.084
Tolueno (%)	2,460

Fuente: U.S. EPA, 1998.

Los perfiles de emisión en locomotoras son un acercamiento de los valores reales, debido a falta de información específica para estos compuestos se tomó como

base el AP-42, capítulo 1.3 *Fuel Oil Combustión*, referente a fuentes de combustión externa.

4.3.2 Estimación de emisiones en tanques de almacenamiento

Para la estimación de emisiones atmosféricas se tomó como guía el compilado de factores de emisión de aire en el AP-42 de la U.S. EPA. Dependiendo cada factor del tipo de proceso a evaluar. En el caso de los tanques de almacenamiento se describe a detalle en el capítulo 7, Tanques de Almacenamiento de Líquidos. En este capítulo también se encuentra el software TANKS, el cual es un programa gratuito que también se basa en la estimación de emisiones de COV en tanques de almacenamiento de techo flotante y fijo. La emisión la cuantifica a partir de las pérdidas por trabajo y las pérdidas por almacenamiento. La pérdida por trabajo se refiere a las emisiones generadas al momento de llenarse y vaciarse el tanque en determinado tiempo, la pérdida por almacenamiento se debe a la evaporación donde influyen las condiciones meteorológicas del sitio y las características físicas del tanque.

El modelo que maneja este programa para el cálculo de las emisiones se fundamenta por la siguiente ecuación:

$$L_T = L_S + L_W$$

Donde:

L_T = Pérdida total, lb/año.

L_S = Pérdidas por almacenamiento, lb/año.

L_W = Pérdidas por trabajo, lb/año.

La estación de PEMEX instalada dentro del Recinto Portuario, cuenta con 5 tanques que almacenan diésel (dos tanques), Gasolina Magna (dos tanques) y Gasolina Premium (un tanque). Los 5 son de tipo **Techo Flotante Interno**.

Por falta de información específica se decidió hacer la estimación de emisiones con ayuda del software TANKS ya que el mismo programa proporcionaba información para el cálculo.

TANKS cuenta con una serie de ventanas que hay que llenar, la información con la que se alimenta el software se basa en las características del tanque, así como las características del líquido que almacena, ver tabla 4.9.

Tabla 4.9: Dimensiones de los tanques.

Volumen por tanque	Diésel (90%)	Magna (80%)	Premium (80%)
V tanque (m ³)	4,292.99	3,815.99	3,815.99
V tanque (gal)	1'134,091.51	1'008,081.05	1'008,081.05
Densidad (kg/m ³)	870	720	750

Se tomó información sobre estadísticas de movimiento de las bases de datos mensuales de APIVER para poder realizar el cálculo de las emisiones para cada combustible, como fue en el caso del número de veces que se llena el tanque al año, tabla 4.10.

Tabla 4.10: Número de veces que se llena cada tanque.

Combustible	Veces que se llena el tanque	
	Año 2015	Año 2016
Diésel	100	256
Magna	142	292
Premium	60	82

Fuente: APIVER, 2015 y 2016.

Otro punto importante a considerar son las proporciones de benceno y tolueno en dichos combustibles, de acuerdo a las hojas de seguridad de ambas gasolinas menciona que la gasolina Magna contiene 3% de benceno y la gasolina Premium 1%. Al no contar con un valor de tolueno se hizo un acercamiento con datos publicados (Sosa, 2001), se tomó una relación de tolueno/benceno en emisiones de estaciones de servicio que es de 3.89 veces más tolueno. Teniendo un valor de 11.67% de tolueno en gasolina Magna y 3.89% de tolueno en gasolina Premium.

Para el caso del diésel los contenidos empleados son aproximaciones ya que se consideró la relación que hay de ambos compuestos en los perfiles de emisión: 1% para benceno y 4.7% para tolueno. En este caso son valores aproximados debido a no contar información oficial disponible.

Capítulo 5 Resultados obtenidos

A continuación se presentan todos los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación.

5.1 Calidad del aire

Los siguientes resultados son un ejemplo de todos los cromatogramas obtenidos al analizar las muestras de aire ambiente. Los valores obtenidos corresponden a las concentraciones obtenidas en los muestreos instantáneos, especificó para cierta fecha y hora.

5.1.1 Concentraciones de benceno y tolueno en la atmósfera

Para la cuantificación de resultados se utilizó un estándar certificado NIST (National Institute of Standards and Technology) de 1ppm que contenía los compuestos de interés, benceno, tolueno y 1,3-butadieno. Con la información obtenida a partir de sus áreas bajo la curva se hizo la cuantificación, como se especificó en el capítulo anterior (metodología). El cromatograma del estándar se presenta en la figura 5.1. Para evitar interferencias en los tiempos de retención al inicio de los análisis se leía estándar para verificar los tiempos de retención y así compararlos.

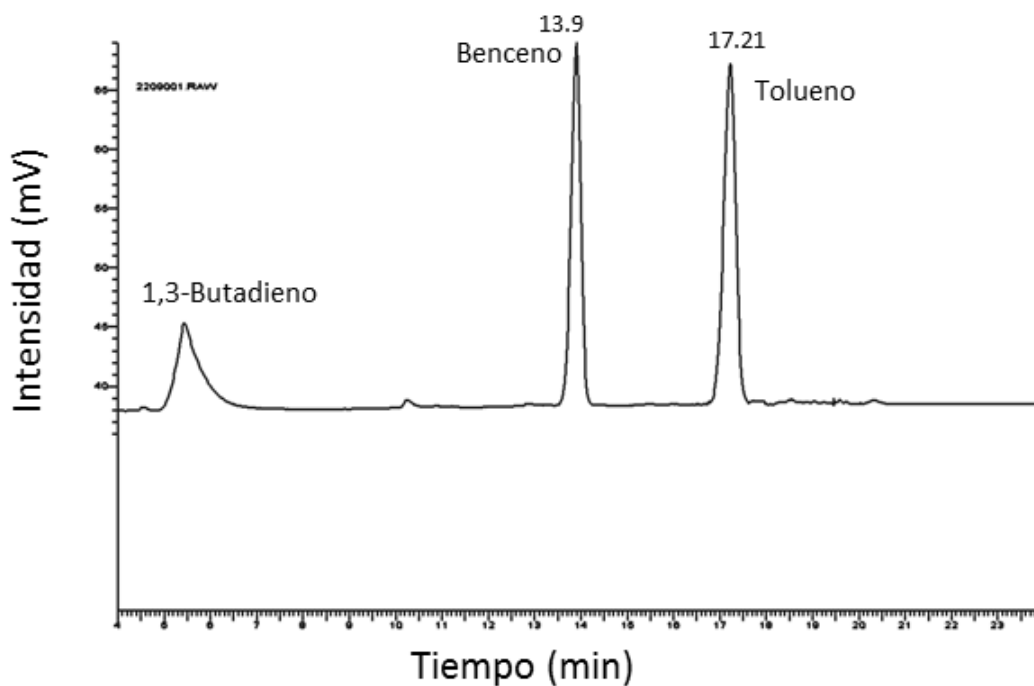


Figura 5.1: Cromatograma del gas estándar.

NOTA: Para la cuantificación fue importante el cálculo del límite de detección (L_D) y límite de cuantificación (L_C), el cálculo se realizó a partir de la intensidad de ruido medido por el equipo en condiciones estables. Los valores obtenidos son los siguientes $L_D= 0.009$ y $L_C= 0.03$.

De los 21 días muestreados a continuación se muestran los cromatogramas más representativos donde se pudieron cuantificar los compuestos de interés en ambos sitios de muestreo. Posteriormente se encuentra un gráfico resumen con las concentraciones promedio mensual, así como su respectiva tabla de resultados.

Las figuras 5.2 y 5.3 muestran los cromatogramas del día 29 de septiembre de 2016.

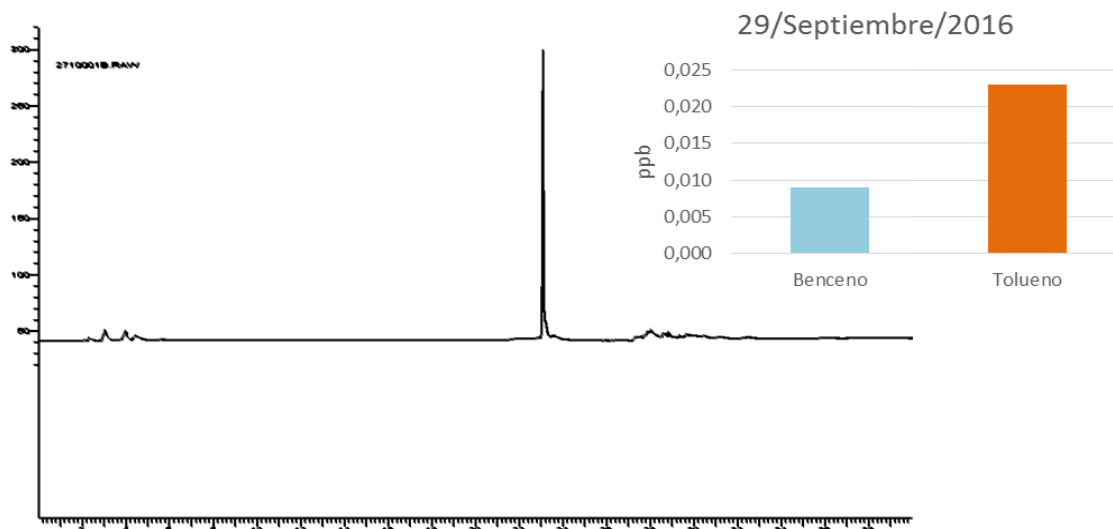


Figura 5.2: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento arriba (septiembre).

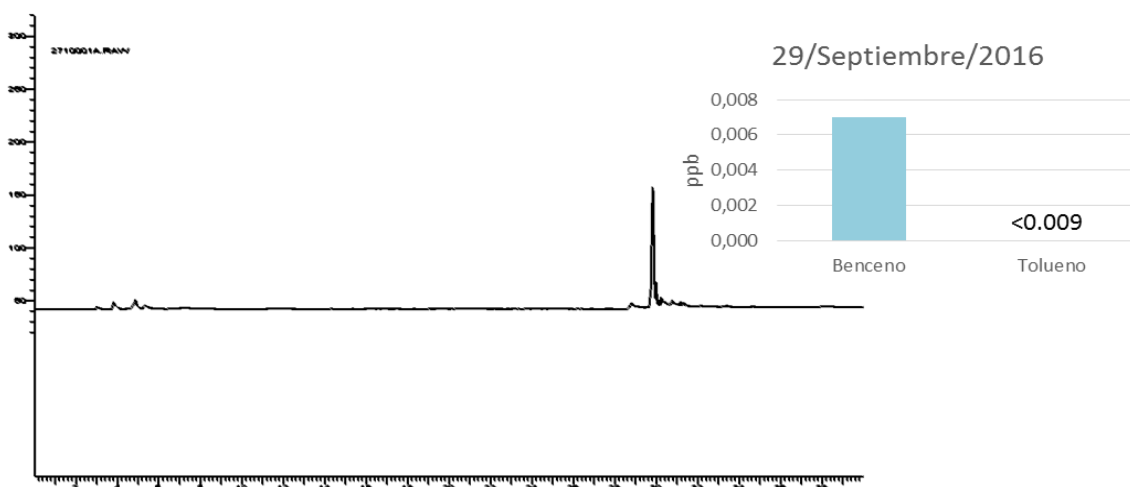


Figura 5.3: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento abajo (septiembre).

De los muestreos instantáneos ambos compuestos (benceno y tolueno) tienden a ser muy similares en los dos sitios de muestreo, en viento arriba se pudieron cuantificar los dos compuestos, en viento abajo solo uno. Las concentraciones de

benceno fueron muy parecidas, alrededor de 0.007ppb, mientras la concentración de tolueno fue de 0.023ppb, viento arriba.

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran los cromatogramas de los dos sitios del 15 de noviembre de 2016.

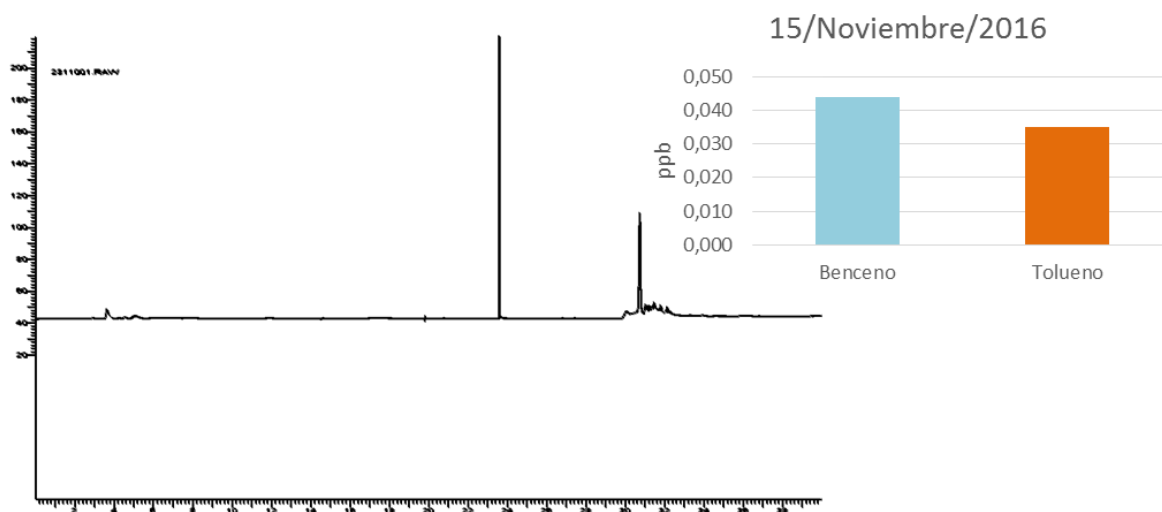


Figura 5.4: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento arriba (noviembre).

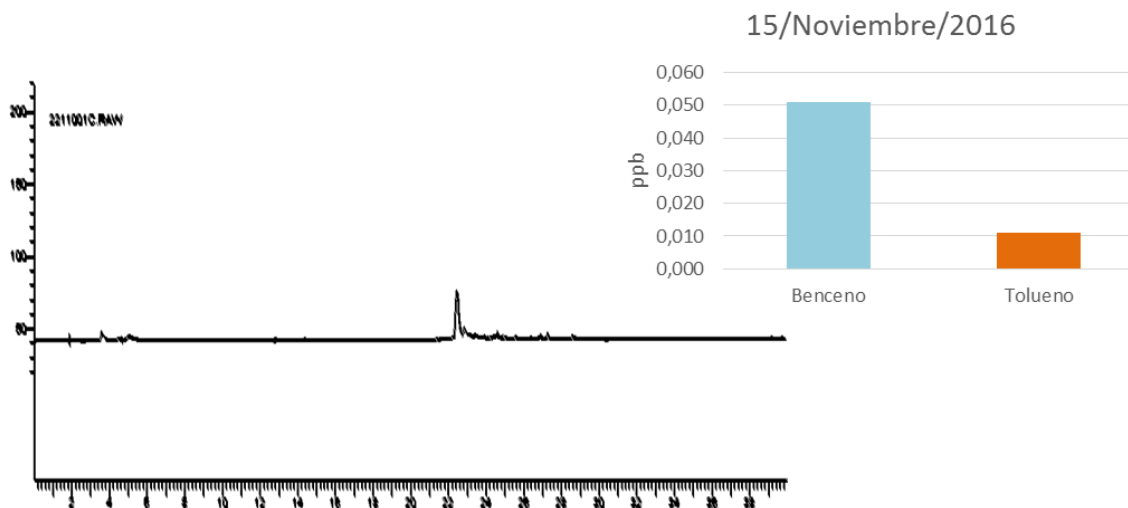


Figura 5.5: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento abajo (noviembre).

En ambos sitios se pudieron cuantificar ambos compuestos. La concentración de benceno fue mayor viento abajo con una diferencia mínima, en cambio la concentración de tolueno fue mucho mayor viento arriba, con casi 0.024 ppb de diferencia.

Las figuras 5.6 y 5.7 muestran los cromatogramas del 16 de enero del 2017 en los dos sitios, el cromatograma de viento abajo esta junto con la lectura del duplicado.

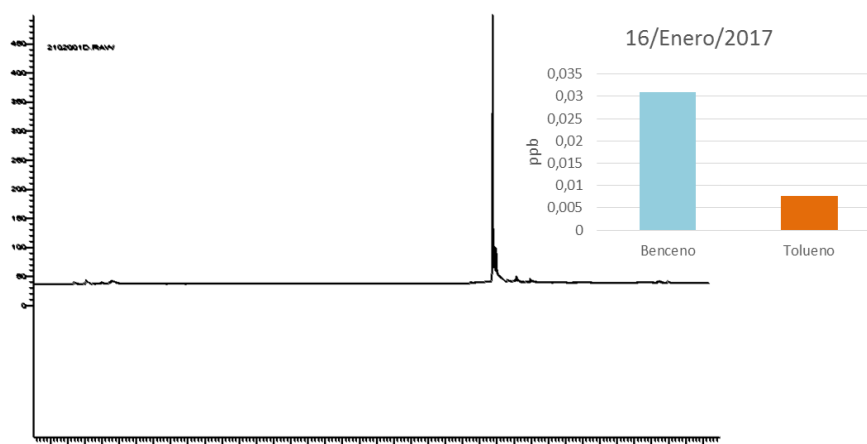


Figura 5.6: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento arriba (enero).

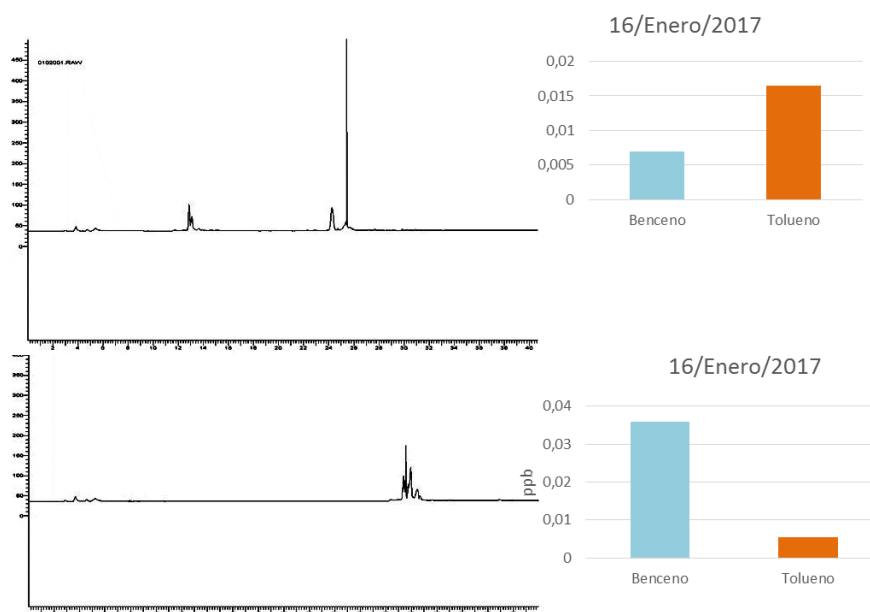


Figura 5.7: Cromatograma y concentraciones de benceno y tolueno viento abajo (enero).

La concentración de benceno viento arriba es muy parecida a la concentración del duplicado de viento abajo. La concentración de tolueno fue mayor en una de las muestras de viento abajo, en cambio tanto viento arriba como en el duplicado la concentración de tolueno es casi la misma. Muchas veces el que no repliquen las muestras se debe a la precisión del equipo o las bajas concentraciones de los compuestos en las muestras. Como fue en este caso una muestra se leía mínimo tres veces pero por su baja concentración las siguientes lecturas no replicaban.

A continuación se muestran dos gráficos y sus respectivas tablas donde se desglosan promedios mensuales de las concentraciones de benceno y tolueno en los seis meses medidos, figura 5.8 y tabla 5.1, representa las de viento arriba y la figura 5.9 y tabla 5.2 representa viento abajo.

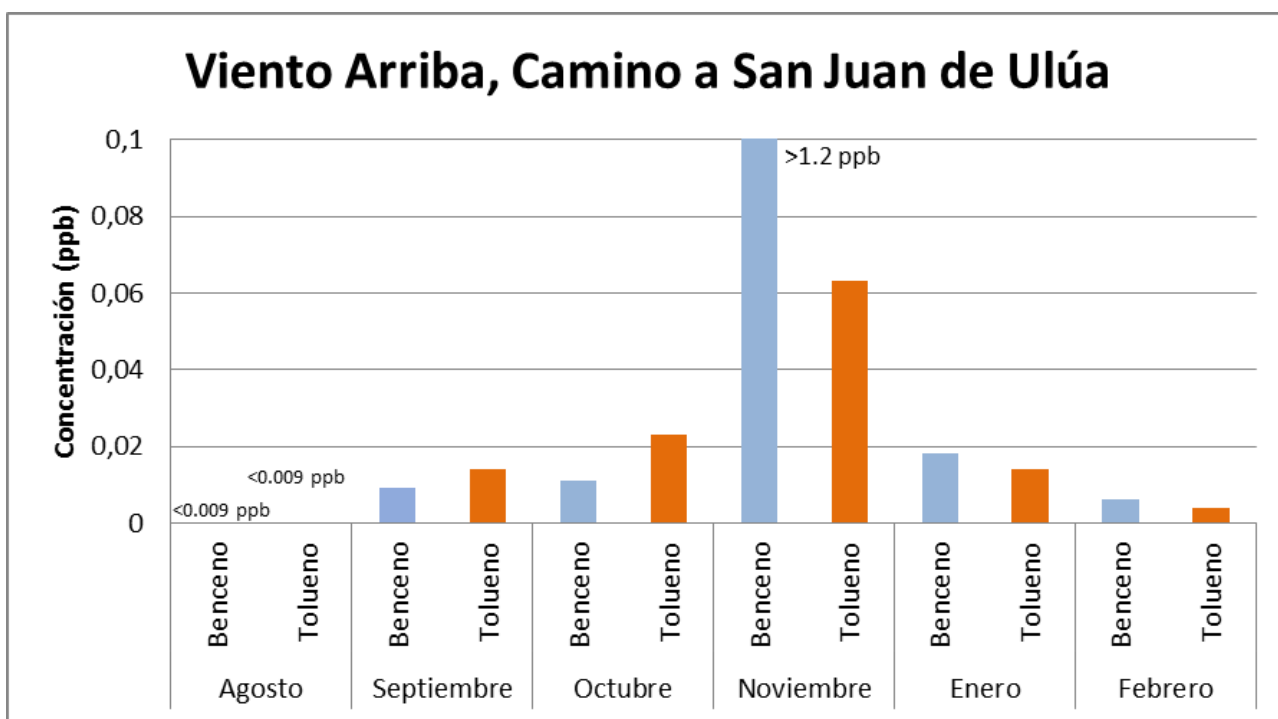


Figura 5.8: Concentración de benceno y tolueno, viento arriba.

Tabla 5.1: Concentración promedio (mínima y máxima) de benceno y tolueno, viento arriba.

VIENTO ARRIBA		
Mes	Benceno (ppb)	Tolueno (ppb)
Agosto	<0.009	<0.009
Septiembre	0.009	0.014 (0.005-0.023)
Octubre	0.011	0.023 (0.006-0.041)
Noviembre	1.270 (0.021-5.030)	0.063 (0.020-0.110)
Enero	0.015 (0.005-0.046)	0.014 (0.008-0.027)
Febrero	0.006 (0.005-0.007)	0.004

Gráficamente se puede observar que el mes de noviembre presenta las mayores concentraciones del punto viento arriba. En el mes de agosto las concentraciones de benceno y tolueno fueron tan bajas que no fueron posibles cuantificar debido a las condiciones meteorológicas, eventos de lluvia. En el mes de septiembre y octubre las concentraciones de benceno fueron menores a las de tolueno, en cambio en el mes de noviembre, enero y febrero sucede lo contrario, las concentraciones de benceno suelen ser mayores.

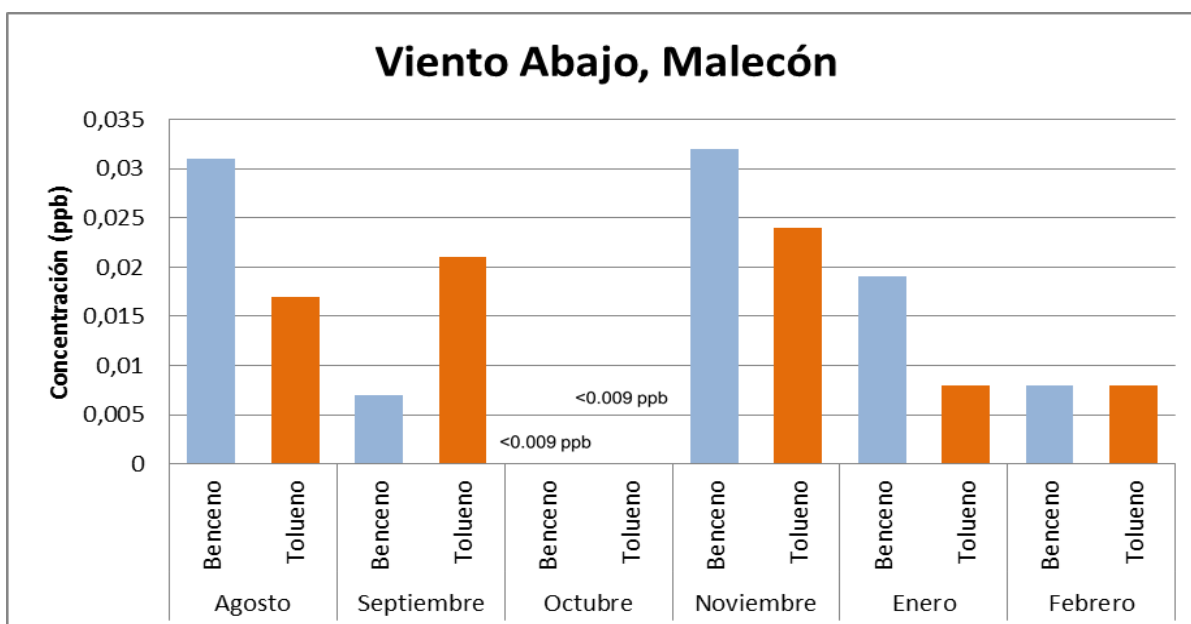


Figura 5.9: Concentración de benceno y tolueno, viento abajo.

Tabla 5.2: Concentraciones promedio (mínima y máxima) de benceno y tolueno, viento abajo.

VIENTO ABAJO		
Mes	Benceno (ppb)	Tolueno (ppb)
Agosto	0.031	0.017 (0.003-0.031)
Septiembre	0.007	0.021
Octubre	<0.009	<0.009
Noviembre	0.032 (0.009-0.051)	0.021(0.011-0.031)
Enero	0.019 (0.006-0.046)	0.008 (0.003-0.029)
Febrero	0.008 (0.005-0.014)	0.008 (0.005-0.011)

Las concentraciones resumidas en la figura 5.8 se puede ver que nuevamente el mes de noviembre tiene las mayores concentraciones de ambos compuestos, también es importante mencionar que el benceno mantiene una proporción mayor a la del tolueno, excepto en el mes de septiembre. Para el mes de octubre las concentraciones fueron tan bajas que no fue posible cuantificar por el equipo.

Como se mencionó anteriormente, el mes de noviembre presenta las concentraciones promedio más altas de benceno y tolueno en ambos sitios. Las concentraciones viento arriba de benceno y tolueno fueron de 1.2 ppb y 0.0 63 ppb respectivamente. Mientras que para viento abajo se obtuvieron de 0.032 ppb y 0.021 ppb, respectivamente. Las concentraciones obtenidas en ambos sitios fueron comparadas con normas nacionales e internacionales; OMS, STPS y normas europeas, de ellas se obtiene lo siguiente:

México no cuenta con norma específica para estos contaminantes en aire ambiente, sin embargo, se logró comparar con la NOM-010-STPS-2004 referente a “Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral-Reconocimiento, evaluación y control”. Dicha norma establece para benceno un valor límite de exposición (VLE) de 500 ppb en un promedio ponderado en tiempo (PPT) de 8h diarias y 40 h a la semana y un VLE de 2,500 ppb para un corto tiempo (CT) de 1

hora. En el caso del tolueno solo especifica el (PPT) de 20,000 ppb. Por lo tanto para las concentraciones máximas obtenidas en ambos sitios para el mes de noviembre no fueron superadas en ninguno de los compuestos de interés, así como tampoco en los otros meses.

La OMS establece un valor de referencia de $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0.053 \text{ ppb}$ para el benceno, en el caso de tolueno al no estar confirmado como cancerígeno la OMS fija un valor de guía de protección de la salud de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 68.86 \text{ ppb}$. Por lo tanto se obtiene que la concentración de benceno de acuerdo a la OMS si supera el valor de referencia en el sitio viento arriba, en este caso es importante especificar que en uno de los días muestreados se obtuvo una concentración de 5.03 ppb, lo que fue considerada como un caso extraordinario al no presentar lecturas similares en los siguientes días. Conforme a los otros meses las concentraciones siempre se mantuvieron por debajo al valor de referencia. En el caso de las concentraciones de tolueno en ninguno de los dos sitios se superó en valor, así mismo para ninguno de los otros meses muestreados.

En cuanto a la normatividad europea se comparó con la Directiva 2000/69/CE “Valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente”, donde especifica que la concentración de benceno en aire ambiente no debe superar una concentración de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 1.56 \text{ ppb}$ en promedio anual, en este caso al no tener suficientes datos únicamente se está comparando con la concentración máxima obtenida en los seis meses muestreados, con el fin de obtener un primer acercamiento de la calidad del aire en este sitio. Por lo tanto, la concentración no fue superada para el mes de noviembre, donde se obtuvo la máxima concentración en los dos sitios. Para el caso del tolueno no fue posible comparar al no ser considerado un contaminante cancerígeno, sin embargo, no por ello es un contaminante menos importante.

Como bien se menciona en los primeros capítulos, la actividad portuaria es de las principales que pueden generar contaminación ambiental (Bailey y Solomon, 2004). Dentro de los puertos se emiten diversos contaminantes como NO_2 , SO_2 , CO , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , CO_2 , COV , entre otros (Endresen et al., 2003). Pocos puertos a

nivel mundial publican sus emisiones en los Inventarios de Emisiones Atmosféricas anuales, a pesar de ello actualmente hay muy poca información publicada referente a los COV (Franco et al., 2015). Es de suma importancia hacer énfasis a los perfiles de emisión de COV ya que muchas de las especies son considerados como tóxicos (Kozarev et al., 2014).

Como se puede ver en calidad del aire, cuando se analizan ciertos puntos, los contaminantes de las fuentes cercanas no solo intervienen sino que también puede haber presencia desde otras regiones (Parra et al., 2006), las principales emisiones de COV y otros contaminantes pueden ser emitidas por buques (Li et al., 2002) u otras áreas marítimas como menciona Mueller et al en 2011. En el caso de las concentraciones de tolueno encontradas en el punto viento arriba pueden provenir de los comedores localizados viento arriba, Parra et al., 2006 y Lee et al., 2002) encontraron concentraciones de tolueno provenientes de comedores, en el caso de Lee obtuvieron concentraciones mayores en ambientes exteriores. Las concentraciones de tolueno encontradas estuvieron por la mitad de las concentraciones en ambientes interiores, de acuerdo a lo publicado por Parra. Por otro lado, en el sitio viento abajo las concentraciones de tolueno pueden verse influenciadas por los comercios informales de alimentos.

En cuanto a las concentraciones de benceno se originan dentro del puerto por uso de solventes para el lavado de maquinaria, locomotoras pero principalmente por procesos de combustión en vehículos (Sánchez y Alcántara, 2007; Mugica et al., 1998), así mismo por emisiones provenientes de las actividades marítimas entre las que destaca la actividad en buques al emitir grandes cantidades de contaminantes, entre ellos COV, que pueden ocasionar una mala calidad del aire en la zona y sus cercanías (Cooper, 1994; Corbett et al., 2007).

Para realizar un análisis más completo de la calidad del aire es importante considerar las especificaciones marcadas por normas nacionales e internacionales, los tiempos de muestreo y número de muestras es fundamental para conocer la variación de las concentraciones a lo largo de un día, variación mensual y estacional. La información obtenida en estos 21 días muestreados da

resultados que permiten tomar decisiones para posteriores muestreos. Así como los principales resultados obtenidos sobre COV en el recinto portuario de Veracruz.

5.1.2 Condiciones meteorológicas

En los sitios de muestreo la meteorología puede influir en las concentraciones de ambos contaminantes. El centro de control meteorológico proporciona información de diferentes parámetros meteorológicos los cuales son especificados en la siguiente tabla con respecto a las horas exactas del muestreo, la tabla 5.3 muestra las condiciones viento arriba y la 5.4 las de viento abajo.

Los muestreos se programaron para iniciar a partir de las 10 a.m., algunos días fue necesario recorrer las horas de muestreo debido a actividades programadas por el personal de apoyo, sin embargo, siempre se trató de mantener una diferencia máxima de media hora entre la toma de muestra al trasladarse de un punto a otro.

Como se muestra en la figura 5.10, a partir del mes de noviembre las temperaturas fueron menores comparadas con los otros meses, como se menciona anteriormente, noviembre fue el mes donde se presentaron las mayores concentraciones de ambos compuestos y las temperaturas se mantuvieron en un intervalo de los 25°C, así mismo las velocidades del viento mayores a las de otros meses, las velocidades más bajas registradas fueron de 2.52 m/s para el mes de septiembre. La dirección del viento en la mayoría de los días muestreados proviene del noroeste (NNO). La información detallada de temperatura y velocidad del viento en ambos sitios se puede ver en el Anexo C.

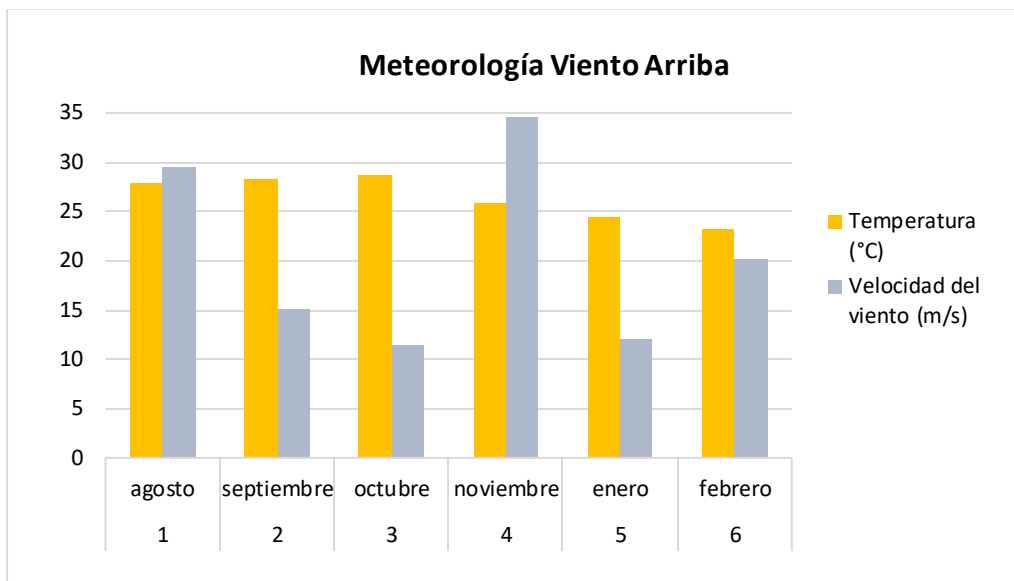


Figura 5.10: Parámetros meteorológicos medidos en sitio viento arriba.

La figura 5.11 muestra de igual manera las condiciones meteorológicas referentes al sitio de muestreo viento abajo, generalmente estos se realizaban después del muestreo viento arriba, por lo que el periodo entre toma de muestra tiene algunos minutos de diferencia.

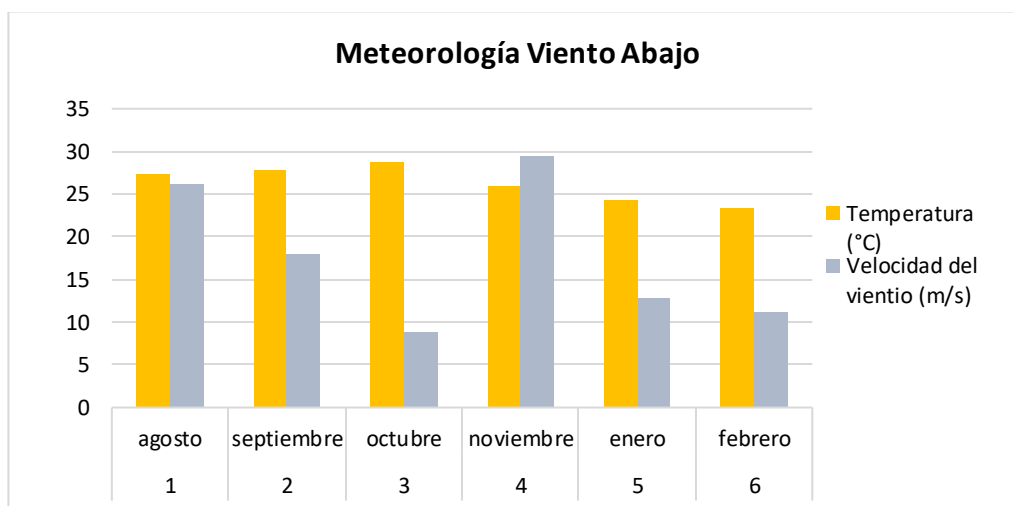


Figura 5.11: Parámetros meteorológicos medidos en sitio viento abajo.

El mes que presentó las mayores temperaturas fue el de octubre, en cambio en enero se presentaron las temperaturas más bajas, hasta 21°C. Las velocidades del viento fueron muy diferentes entre los días y con respecto a la hora, la más alta alcanzó los 45 m/s y la más baja registrada fue de 2.51 m/s.

Las condiciones meteorológicas van de la mano con la calidad del aire en cualquier sitio analizado, la temperatura, precipitación, la velocidad y dirección del viento es fundamental considerarlas para la evaluación de la presencia y dispersión de los contaminantes, además de factores geográficos del sitio. Así mismo, Parra en 2006 mencionó que la variación temporal influye en las concentraciones; en verano las concentraciones son menores debido a las altas temperaturas y en presencia de radiación solar los COV tienden a fotodegradarse.

La estabilidad de los compuestos medidos depende mucho de la condiciones de la atmósfera, esto puede provocar una serie de reacciones de los compuestos para formar contaminantes secundarios o si es el caso provocan estabilidad para que los compuestos permanezcan en la atmósfera (Luecken et al., 2007). Haciendo un análisis de las condiciones meteorológicas y las concentraciones obtenidas se puede considerar lo siguiente:

En el mes de agosto no se pudieron cuantificar los compuestos de interés, esos días hubo eventos de lluvia y se puede ver que también uno de los días se alcanzó una velocidad del viento bastante alta comparada con otros días lo que en general provocó un lavado de la atmósfera y una mayor dispersión de los contaminantes de norte a sur.

Con respecto al sitio viento abajo si fue posible una cuantificación, aunque de igual manera la velocidad del viento es alta ya no hay tanta dispersión al tener como limitante los edificios, además de estar más cercano a las fuentes móviles y la actividad por buques que están en espera de muelle, como menciona Lonati (2010), un buque sigue emitiendo en el muelle porque deben producir energía para suministrar los servicios a bordo. Por ello, en algunos puntos las concentraciones más altas viento abajo pudieron depender de esto.

Las concentraciones viento arriba al ser mayores se pudo deber a las masas de aire provenientes de buques al transportarse a larga distancia, como bien a la llegada al puerto (Li et al., 2002). En cuanto a los días que no hubo eventos de lluvia y el cielo se mantuvo despejado, los COV tienden a fotodegradarse por la

presencia de la luz solar (Carter, 1994), a partir de estas reacciones se genera un contaminante secundario, el ozono troposférico. En bitácora no se tiene dato del nivel de intensidad de radiación UV, sin embargo, esto da paso a futuras investigaciones y datos a considerar.

Como un sitio adicional se analizó una estación de servicio muy cerca del Recinto Portuario, aquí la mayoría de los compuestos emitidos son COV. Con esto se pudo verificar que el equipo funcionó de manera correcta al identificar los compuestos de interés. No se realizó un muestreo más completo en la estación de servicio ya que no se planteó desde un inicio en los objetivos de proyecto. La figura 5.12 muestra un cromatograma obtenido del mes de agosto, así como el gráfico de las concentraciones de benceno y tolueno. La tabla 5.3 muestra un resumen de las concentraciones de benceno y tolueno en una estación de servicio, no se presenta la concentración promedio de septiembre debido a que no hubo una buena separación selectiva de los analitos.

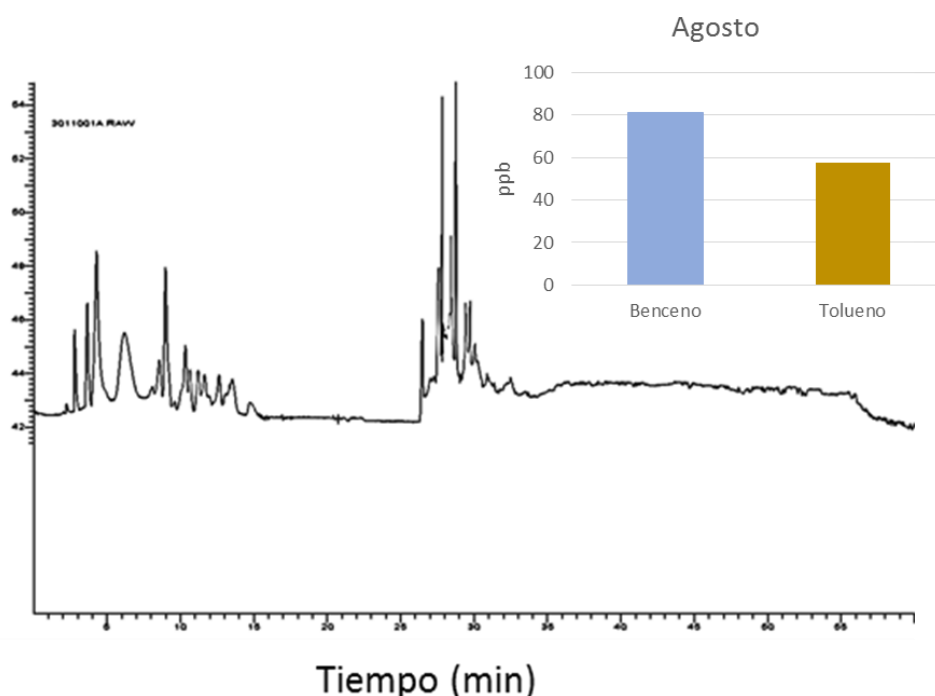


Figura 5.12: Concentración de benceno y tolueno, en la estación de servicio.

Tabla 5.3: Concentración promedio de benceno y tolueno, estación de servicio.

ESTACIÓN DE SERVICIO		
Mes	Benceno (ppb)	Tolueno (ppb)
Agosto	80,90	57,33
Noviembre	0.285 (0.011-0.056)	0.060 (0.049-0.086)
Enero	38.795 (38.33-39.26)	0.560 (0.092-1.028)

La concentración más alta de benceno y tolueno en la estación de servicio se encontró en el mes de agosto con 80.9 ppb y 57.33 ppb respectivamente. La concentración máxima de benceno supera lo establecido por la OMS y la directiva europea. Comparando con las bajas concentraciones en viento arriba y viento abajo con respecto a los muestreos durante eventos de lluvia, en la estación de servicio no hay una baja concentración, aunque no es un sitio cerrado existe un techo que impide el lavado de estos compuestos por la lluvia por lo cual persiste su presencia importante en el sitio.

Comparando estas concentraciones con información obtenida de muestreos previos en estación de servicio en Ciudad de México en 2001 por la SCA-CCA, se obtuvo lo siguiente: 47.97ppb y 147ppb de benceno y tolueno respectivamente (Castellanos, 2014), significa que la concentración es mayor en la estación de servicio cerca de APIVER.

5.2 Estimación de emisiones

Los resultados obtenidos en la estimación de emisiones son separados en dos puntos 5.1.1 y 5.1.2, el primero corresponde a las estimaciones por fuentes móviles y el segundo a la estimación en tanques de almacenamiento de combustibles.

5.2.1 Resultados de estimación de emisiones en fuentes móviles

Para la estimación de emisiones en fuentes móviles se cuantificó la emisión de benceno y tolueno en dos tipos de vehículos: flota vehicular ligera y pesada. Los

primeros resultados muestran la emisión a partir del uso de Gasolina Magna y los segundos combustible diésel, ver tabla 5.4. Por otro lado, la tabla 5.5 muestra las emisiones calculadas en locomotoras utilizando diésel.

Tabla 5.4: Emisión de benceno y tolueno en fuentes móviles.

Compuesto	Flota Vehicular Ligera	Vehículos de Carga Pesada
Benceno (Ton/año)	0.084	0.437
Tolueno (Ton/año)	0.235	2.06

Tabla 5.5: Emisión de benceno y tolueno en locomotoras.

Compuesto	Locomotoras
Benceno (Ton/año)	0.002
Tolueno (Ton/año)	0,059

Las fuentes móviles evaluadas muestran una proporción de emisión distinta en ambos compuestos, se conoce que éstas contribuyen con gran proporción de COV, los perfiles de estos compuestos dependen del tipo de combustible que utilicen (Mugica et al., 2001).

La flota vehicular indica que las emisiones de gasolina Magna son menores comparadas con las de diésel, casi 5.2 veces más benceno y 8.7 veces más en tolueno, aunque en ambos combustibles hay emisión de estos compuestos las especies más abundantes de la gasolina Magna son etileno y acetileno, isopentano, tolueno, entre otros (Mugica et al., 2001), en el caso del diésel utilizado en vehículos de carga pesada, las emisiones de compuestos aromáticos aumenta comparado con los vehículos de gasolina (Mugica et al., 2001). Estas emisiones también en las condiciones en las que se encuentran, algunos vehículos ya que muchos están en operación desde hace más de 10 años, lo que

implica un desgaste en la maquinaria y una baja eficiencia de combustión. El poco mantenimiento de las unidades es lo que influye a una mayor emisión de contaminantes tóxicos en aire.

Las emisiones de benceno y tolueno provenientes de locomotoras son muy bajas, generalmente cuando se encuentran en el puerto están detenidas en patios donde cargan y descargan contenedores, lo que lleva un bajo tiempo de operación y consumo de combustibles, situación favorecedora para la calidad del aire del puerto.

5.2.2 Estimación de emisiones en tanques de almacenamiento

Para la estimación de emisiones en tanques de almacenamiento de PEMEX, se evaluaron tres tipos de combustibles; combustible diésel, gasolina Magna y gasolina Premium. El programa TANKS cuantifica las emisiones de otros COV que se emiten a la atmósfera, sin embargo, se está haciendo énfasis únicamente al benceno y tolueno (tabla 5.6). Se pueden visualizar mejor en la figura 5.13 y 5.14 para los años 2015 y 2016 respectivamente.

Tabla 5.6: Emisiones de benceno y tolueno en tanques de almacenamiento de PEMEX.

Año	Compuesto (ton/año)	Diésel	Gasolina Magna	Gasolina Premium
2015	Benceno	0.050	0.162	0.022
	Tolueno	0.121	0.347	0.036
	Otros COVs	3.093	3.150	1.222
	Total	3.264	3.659	1.280
2016	Benceno	0.054	0.164	0.023
	Tolueno	0.141	0.352	0.042
	Otros COVs	3.490	3.196	1.363
	Total	3.685	3.712	1.428

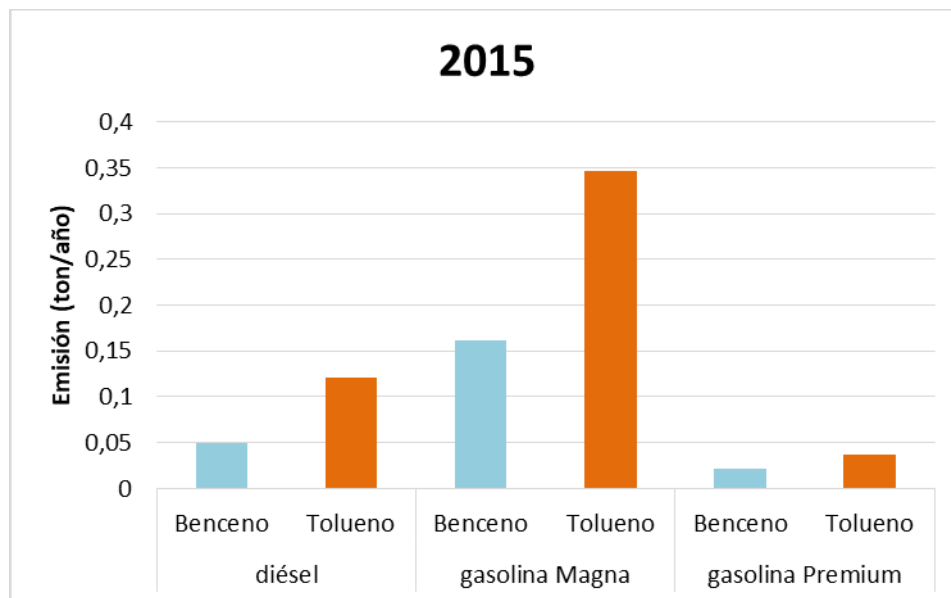


Figura 5.13: Emisiones de benceno y tolueno en tanques de almacenamiento, 2015.

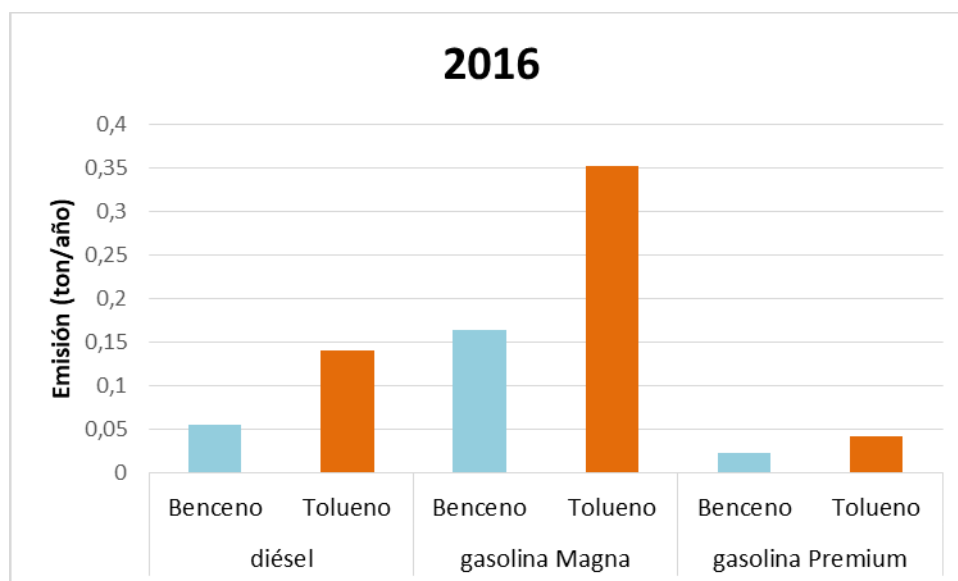


Figura 5.14: Emisiones de benceno y tolueno en tanques de almacenamiento, 2016.

Se observa gráficamente que en el año 2015 y 2016 los tanques que contienen la Gasolina Magna emiten más COV, especialmente benceno y tolueno. Este comportamiento en gran parte se debe a la proporción de benceno contenida en la gasolina Magna de 3%, de acuerdo a lo especificado en la hoja de seguridad

(PEMEX, 1998). Para la proporción de tolueno al no conocer un dato específico se tomó una proporción de 3.8 veces más que benceno, considerado de estudios realizados en aire ambiente de estaciones de servicio (Sosa, 2001). En el caso de la gasolina Premium la emisión es menor ya que solo contiene 1% en proporción de benceno (PEMEX, 2004).

Otro punto importante a considerar que contribuye a las emisiones son las condiciones meteorológicas y las condiciones físicas de los tanques, ambas influyen a las pérdidas por almacenamiento debido al desgaste de los tanques y las altas temperaturas en el sitio ya que tienden a volatilizar más los compuestos (U.S. EPA, 2015). Las pérdidas por trabajo no pueden ser reducidas por cuestiones administrativas y a su vez éstas a lo largo de los años tenderán a aumentar al buscar un mayor movimiento de combustibles debido a la ampliación del puerto.

Las emisiones obtenidas fueron comparadas con las emisiones estimadas en tanques de almacenamiento localizados en Tanzania (Msafiri, 2006) y se obtuvo que tiene gran diferencia significativa, sin embargo, es importante considerar el combustible diferente y las condiciones meteorológicas y físicas de aquellos tanques. Las emisiones, en ambos años, se mantuvieron por debajo del nivel estándar de 40,000kg/año = 88,184lb/año (U.S. EPA, 2015).

Capítulo 6 Conclusiones

Con base en los cuatro objetivos planteados en este trabajo de investigación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Los criterios considerados para la selección de los sitios de muestreo fueron las condiciones meteorológicas de la zona, principalmente la dirección del viento (norte) y la localización de las cesionarias que emiten COV. Los dos puntos de muestreo se ubicaron en el camino a San Juan de Ulúa, en la zona norte del puerto y en el malecón, zona sur del puerto.
- Al determinar las concentraciones de benceno y tolueno en el Recinto Portuario se obtuvo lo siguiente:

Las concentraciones más altas de benceno y tolueno, en el sitio viento arriba, se presentaron en el mes de noviembre. La concentración de tolueno se mantuvo por debajo de los valores permitidos en las normas nacionales e internacionales tanto en ambientes laborales como de aire ambiente. Comparado con el mes de agosto, las concentraciones más bajas de ambos compuestos, se mantuvieron por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases (<0.009 ppb).

Las concentraciones más altas de benceno y tolueno, en el sitio viento abajo, se presentaron durante el mes de noviembre, sin embargo, en ningún mes se superaron los valores de referencia establecidos por las normas nacionales e internacionales. Por otro lado, las concentraciones más bajas se cuantificaron en el mes de octubre, encontrándose que ambas están por debajo del límite de detección (< 0.009 ppb).

La dispersión de los contaminantes se vio influenciada por las condiciones meteorológicas de la zona. Los días que se presentaron altas velocidades

de viento, eventos de lluvia y alta radiación solar (días despejados), hubo bajas concentraciones de benceno y tolueno. Las concentraciones fueron mayores durante los días con baja radiación solar y con altas temperaturas en ambos sitios.

Al ser el primer muestreo implementado en el Recinto Portuario se concluye que la calidad del aire por benceno y tolueno se podría clasificar como satisfactoria porque no se superan los valores establecidos de benceno y tolueno de acuerdo a la OMS, STPS y directivas europeas. Sin embargo, a pesar de haber tenido solo muestras puntuales, los resultados sientan las bases para estudios posteriores.

- Asimismo, se calcularon las emisiones provenientes de fuentes móviles específicamente para vehículos de carga pesada, ligera y de locomotoras utilizando perfiles de emisión e información de factores de emisión. Por otro lado se encontró que los vehículos de carga pesada que utilizan diésel como combustible, emiten más benceno y tolueno que los vehículos que utilizan gasolina Magna. Se pudo observar que la falta de mantenimiento de los vehículos, también influyó en las altas emisiones de benceno y tolueno. En el caso de las locomotoras, se cuenta con poca información, por lo tanto es un primer acercamiento a la estimación de sus emisiones.
- Al estimar las emisiones de benceno y tolueno en los tanques de almacenamiento se obtuvo que aumentaron en el año 2016 con respecto al año 2015. De acuerdo a las estimaciones, la gasolina Magna es la que emitió más cantidad de benceno y tolueno, además que influyen las malas condiciones físicas de los tanques.
- Finalmente las estrategias de prevención, minimización y control en las emisiones de benceno y tolueno se describen a continuación:

Plantear programas de descuento en tarifas portuarias para los buques con emisiones más bajas, así como uso mínimo de motores y de combustibles de buena calidad a la llegada del puerto.

Para minimizar las emisiones provenientes de las fuentes móviles, se recomienda el mantenimiento frecuente de las flotas vehiculares o en su caso renovarla por vehículos que posean tecnología limpia, como es el caso de las políticas de Puertos Verdes.

En el caso de los tanques de almacenamiento se recomienda dar un mantenimiento correctivo y posteriormente preventivo, ya que gran parte de las emisiones se deben a las malas condiciones físicas que presentan, un ejemplo de ello es el desgaste del material debido a la corrosión.

Capítulo 7 Recomendaciones

- Inicialmente se recomienda cambiar el protocolo de medición a un mes completo y a diferentes horas del día para tener datos representativos, además de realizar las mediciones considerando las cuatro temporadas del año para ver cómo varían las concentraciones e identificar los picos máximos de concentración con respecto a la variación estacional de las condiciones meteorológicas como: temperatura, velocidad y dirección del viento, eventos de lluvia, entre otros.
- Posteriormente se recomienda continuar con muestreos in situ, a partir de una estación de monitoreo continuo para tener información más completa y en tiempo real.
- Por otro lado se debe de implementar el estudio del análisis de la calidad del aire comparando con concentraciones en interiores, ya que muchas actividades se llevan a cabo en oficinas, comedores u otras cesionarias que brindan servicios al puerto.
- Asimismo, las emisiones procedentes de buques, influyen en la calidad del aire del Recinto Portuario, para ello se recomienda la inversión en equipos que funcionen con combustibles alternos como gas natural comprimido.
- Además se debe de considerar para estudios posteriores, la influencia de los COVs en la formación de ozono del Recinto Portuario.
- Finalmente se propone establecer para México, normatividad ambiental referente a contaminantes atmosféricos tóxicos, tanto para calidad del aire como para emisiones a la atmósfera.

Capítulo 8 Referencias

- APVER, **2011**. Administración Portuaria Integral de Veracruz S.A de C.V. Programa Maestro de Desarrollo Portuario de Veracruz, 2011-2016.
- APVER, **2012**. Administración Portuaria Integral de Veracruz S.A de C.V. Quiénes Somos Recuperado el 28, abril, 2015, de "<http://www.puertodeveracruz.com.mx/apiver/quienes-somos>".
- APVER, **2014**. Administración Portuaria Integral de Veracruz S.A de C.V. Ampliación del Puerto de Veracruz. Julio 2014.
- APVER, **2015**. Administración Portuaria Integral de Veracruz S.A de C.V. Puerto de Veracruz, datos estadísticos del movimiento de carga. Enero-Diciembre 2015.
- APVER, **2016**. Administración Portuaria Integral de Veracruz S.A de C.V. Puerto de Veracruz, datos estadísticos del movimiento de carga. Enero-Diciembre 2016.
- Bailey, D., Solomon, G., **2004**. Pollution prevention at ports: clearing the air. Environmental Impact Assessment Review 24, 749-774.
- Bravo, H., Sosa, E., Sánchez, A., Magaña, R., et al., **2016**. Proyecto 2: Evaluación de la calidad del aire (bióxido de azufre, partículas y depósito atmosférico) y meteorología para desarrollar el programa para la prevención y minimización del posible deterioro ambiental significativo en el recinto portuario de Veracruz y en las zonas de interés. Sección de Contaminación Ambiental.

Centro de Ciencias de la Atmósfera. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Carter, W., **1994**. Development of a Chemical Speciation Database and Software for Processing VOC Emissions for Air Quality Models. College of Engineering Center for Environmental Research and Technology, University of California.
- Castellanos Zacate, D., **2014**. Importancia y evaluación de la información existente y actual sobre las concentraciones de tolueno y benceno, así como su relación (T/B), en la atmósfera de la Ciudad de México. (Tesis Licenciatura). Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- CDC, **2013**. Centers for Disease Control and Prevention. CDC 24/7: Saving Lives, Protecting People. Benzene. Publicado el 14 de febrero de 2013, recuperado el 26 de abril de 2017 en: <https://emergency.cdc.gov/agent/benzene/basics/facts.asp>.
- Cooper, C.D., Alley, F.C. **1994**. Air Pollution Control: A Design Approach, Waveland Press, Illinois.
- Corbett, J., Winebrake, J., Green, E., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A., **2007**. Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. Environmental Science and Technology.
- Dalsoren, S. B., Eide M. S., Endresen Ø., Mjelde A., Gravir G., yA. Isaksen I. S., **2008**. Update on emissions and environmental impacts from the international fleet of ships. The contribution from major ship types and ports. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 8, 18323–18384.

- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del consejo de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbon en el aire ambiente.
- Endresen, O. Sorgard, E., Sundet, J.K., Dalsoren, S.B., Isaksen, I.S., Berglen, T.F., Gravir, G., **2003**. Emission from international sea transportation and environmental impact. *Journal of Geophysical Research*, 108, 4560.
- Franco, J., Pacheco, J., Belalcazar, L., Behrentz, E., **2014**. Characterization and source identification of VOC species in Bogotá, Colombia. *Atmósfera*, 28(1), 1-11.
- Fournier, A., **2006**. Controlling Air Emissions from Marine Vessels: Problems and Opportunities. Donald Bren School of Environmental Science and Management. University of California Santa Barbara.
- García Reynoso J. A., *Protección Ambiental del Aire*. Universidad Nacional Autónoma de México. Primera edición, Ciudad de México, 2016, 80-81.
- Guenther, A., **2001**. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere* 49, 837–844.
- INECC, **2014**. La contaminación del aire. <http://www.inecc.gob.mx/calair-informacion-basica/521-calair-cont-air>.
- Jurvelin, J.A., **2003**. Personal exposures to volatile organic compounds and carbonyls: relationship to microenvironment concentrations and analyses of sources. National Public Health Institute. Helsinki, Finland.

- Kozarev, N., Stoyanov, S., Ilieva, N., **2014**. Air Pollution in Port Areas. University of Chemical Technology and Metallurgy.
- Kuykendall, J. R., **2008**. Benzene. Ecotoxicology. ChemRisk, Inc., Boulder, CO, USA. 326-332.
- LGEEPA. Ley General del equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. Nueva Ley publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de enero de 1988.
- Lee, S., Guo, H., Li, W., Chan, L., **2002**. Inter-comparison of air pollutants concentrations in different indoor environments in Hong Kong. Atmospheric Environment 36, 1929-1940.
- Li, Q., Jacob, DJ., Bey, I., Palmer, PI., Duncan, BN., Field, BD., et al., **2002**. Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America. Journal of Geophysical Research, VOL. 107, NO. D13, 4166.
- Lonati, G., Cernuschi, S., Sidi, S., **2010**. Air Quality impact assessment of at-berth ship emissions: Case-Study for the Project of a new freight port. Science of the Total Environment 409, 192–200.
- Luecken, D.J., Mebust, M.R., **2007**. Technical Challenges Involved in Implementation of VOC Reactivity-Based Control of Ozone. Environmental Science and Rechnology, 42, 1615–1622.
- McGlenny, W., Pleil, J., Evans, G., **1991**. Canister-Based Method for Monitoring Toxic VOCs in Ambient Air. Journal of the Air & Waste Management Association, 1047-3289.

- Merk, O., **2014**. Shipping Emissions in Ports. International Transport Forum, Paris, France.
- Msafiri, J., **2006**. Organic liquids storage tanks volatile organic compounds (VOCS) emissions, dispersion and risk assessment in developing countries: the case of Dar-Es-Salaam City, Tanzania. Environmental Monitoring and Assessment, 116: 363-382.
- Mugica, V., Vega, E., Arriaga, J.L., Ruiz, M.E., **1998**. Determination of motor vehicles profiles for non-methane organic compounds in the Mexico City Metropolitan Area. Journal of Air and Waste Management Association 48, 1060–1068.
- Mugica, V., Vega, E., Sánchez, G., Reyes, E., Arriaga, L., et al., **2001**. Volatile organic compounds emissions from gasolina and diésel powered vehicle. Atmósfera 14, 29-37.
- Mueller, D., Uibel, S., Takemura, M., Klingelhofer, D., Groneberg, D., **2011**. Ship, ports and particulate air pollution – an analysis of recent studies. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 6:31.
- NOM-010- STPS-2014. Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral- Reconocimiento, evaluación y control.
- Parra, M.A., González, L., Elustondo, D., Garrigó, J., Bermejo, R., Santamaría, J.M., **2006**. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. Science of the Total Environment 370, 157-167.
- PEMEX, **1998**. Hoja de datos de seguridad, PEMEX-Magna, Resto del país.
- PEMEX, **2004**. Hoja de datos de seguridad, PEMEX-PREMIUM (1) ZMVM.

- PEMEX, **2006a**. Hoja de datos de seguridad de Benceno. Coordinación de calidad, seguridad industrial y Protección Ambiental. Complejo petroquímico Cangrejera. Quinta revisión.
- PEMEX, **2006b**. Hoja de datos de seguridad de Tolueno. Coordinación de calidad, seguridad industrial y Protección Ambiental. Complejo petroquímico Cangrejera. Quinta revisión.
- Port of London, **2017**. Air Quality and Green Tariff. Recuperado el 20 de agosto de 2017 en: <http://www.pla.co.uk/environment/Air-Quality-and-Green-Tariff/Green-Tariff>
- POLB, Port of Long Beach, **2017**. Air Quality, recuperado el 07 de septiembre de 2017 en: <http://polb.com/environment/air/default.asp>
- Sánchez J. M., Alcántara A. R., **2007**. Compuestos Orgánicos Volátiles en el medio ambiente. Real Academia Nacional de Farmacia. Madrid, España.
- SIMAT, **2015**. BETEX, Benceno y tolueno. Recuperado el 20 de agosto de 2015 en: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27Y6BhnmKkaQ==%27>
- Sosa Echeverría, R., **2001**. Evaluación y Control de Benceno en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. (Tesis Doctorado). Posgrado de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Sosa, R., Bravo, H., Mugica, V., Sanchez, P., Bueno, E., Krupa, S., **2009**. Levels and source apportionment of volatile organic compounds in southwestern area of Mexico City. *Environmental Pollution* 157, 1038-1044.

- Suthawaree, J., Kato, S., Pochanart, P., Kanaya, Y., Akimoto, H., Wang, Z., Kajii, Y., **2012**. Influence of Beijing outflow on Volatile Organic Compounds (VOC) observed at a mountain site in North China Plain. *Atmospheric Research* 111, 46–57.
- Tami Pimiento, L. M., **2013**. Realización del Inventario de Emisiones Atmosféricas Generadas por las Actividades del Recinto Portuario de Veracruz, México. (Tesis de maestría). Posgrado de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.
- U.S. Environmental Protection Agency, **1991**. Global Inventory of Volatile Organic Compound Emissions from Anthropogenic Sources. *Air and Energy Engineering*.
- U.S. Environmental Protection Agency, **1998**. Section 1.3 Fuel Oil Combustion. Recuperado en: <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/bgdocs/b01s03.pdf> el 03 de noviembre de 2017.
- U.S. Environmental Protection Agency, **1999**. Compendium of Method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Environmental Protection Agency.
- U.S. Environmental Protection Agency, **2012**. Air Toxics, Monitoring Methods. Environmental Protection Agency. Recuperado el 01 de abril de 2015 de <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html#compendium>.
- U.S. Environmental Protection Agency, **2015**. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Quinta edición, vol. 1: Stationary Point and Area Sources. Recuperado el 28 de abril de 2014 de <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/>.

-
- WHO (World Health Organization), **2000**. Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition. Who Regional Publications, European Series, No. 91.

 - WPSP, World Ports Sustainability Program, 2015. Environmental Ship Index Environmental Ship Index ESI, recuperado el 08 de julio de 2017 en: <http://www.environmentalshipindex.org/Public/Home/TermsAndConditions>.

9.2 ANEXO B. Cuantificación de benceno y tolueno.

Caso ejemplo 1. Cuantificación de muestra viento arriba del 27/08/2016.

1) Gas estándar.

$$M_1 = C_1 * Vol. inyección$$

$$M_1 = 1ppm * 2.4 mL$$

$$M_1 = 2.4$$

2) Factor

$$f_1 = \frac{2.4}{483.90}$$

$$f_1 = 0.0049$$

3) Área de la muestra.

$$A'_1 = 0.57$$

4) Cálculo de la masa del componente en la muestra y su concentración.

$$m_1 = 0.0049 * 0.57$$

$$m_1 = 0.0028$$

$$C'_1 = \frac{0.0028}{300}$$

$$C'_1 = 0.0000093 = 9.42 * 10^{-6} ppm$$

$$C'_1 = \mathbf{0.0093 ppb}$$

9.3 ANEXO C. Meteorología del sitio.

Tabla C1. Condiciones meteorológicas en el sitio de muestreo viento arriba.

Viento Arriba (Camino a San Juan de Ulúa)					
No.	Fecha de muestreo	Hora	Temperatura (°C)	Velocidad del Viento (m/s)	Dirección del Viento
1	04/08/2016	10:40	27,84	16,78	NNO (323.824)
2	05/08/2016	10:34	27,07	57,05	NNO (332.614)
3	06/08/2016	11:40	28,51	14,82	SSO (216.586)
4	27/09/2016	12:18	28,22	2,52	OSO (237.33)
5	28/09/2016	13:36	28,03	15,38	NNO (354.413)
6	29/09/2016	15:55	28,80	27,41	NNO (359.335)
7	03/10/2016	13:08	28,51	15,66	NNE (16.8768)
8	06/10/2016	12:24	28,61	8,11	NNE (13.3608)
9	07/10/2016	12:00	29,09	10,35	NNE (9.1416)
10	13/11/2016	10:25	26,01	50,90	NNO (342.107)
11	14/11/2016	10:45	26,59	34,40	NNO (334.723)
12	15/11/2016	11:45	25,82	49,78	NNO (349.139)
13	16/11/2016	11:35	25,43	25,72	NNO (339.99)
14	17/11/2016	11:43	25,34	11,75	ESE (108.996)
15	15/01/2017	10:59	24,48	7,55	E (98.79)
16	16/01/2017	12:50	24,09	15,38	E (93,17)
17	17/01/2017	10:33	24,57	7,83	NNE (23,55)
18	18/01/2017	11:44	25,05	10,06	N (14,76)
19	19/01/2017	14:15	25,05	19,29	E (93,52)
20	31/01/2017	15:50	24	NO HAY MUESTRA	
21	01/02/2017	14:09	23,24	20,13	E (94,93)

Tabla C2. Condiciones meteorológicas en el sitio de muestreo viento abajo.

Viento Abajo (Malecón)					
No.	Fecha de muestreo	Hora	Temperatura (°C)	Velocidad del Viento (m/s)	Dirección del Viento
1	04/08/2016	11:00	25,92	28,24	NNO (347.381)
2	05/08/2016	11:00	27,35	45,58	NNO (330.504)
3	06/08/2016	12:05	28,99	4,47	SSO (201.467)
4	27/09/2016	11:46	27,07	9,51	OSO (253.855)
5	28/09/2016	13:21	27,93	14,54	NNO (352.655)
6	29/09/2016	15:45	28,70	29,64	NNE (1.4064)
7	03/10/2016	10:48	28,61	8,67	NNO (357.226)
8	06/10/2016	11:47	28,32	7,83	NNE (31.644)
9	07/10/2016	11:31	29,09	10,35	NNO (351.248)
10	13/11/2016	10:15	26,20	41,39	NNO (329.801)
11	14/11/2016	11:00	26,59	35,80	NNO (335.075)
12	15/11/2016	11:30	26,01	41,39	NNO (357.577)
13	16/11/2016	11:20	25,63	23,77	NNO (344.216)
		11:20	25,63	23,77	NNO (344.216)
14	17/11/2016	11:25	25,53	10,35	ESE (131.498)
15	15/01/2017	10:30	25,24	2,51	SSO (210,96)
16	16/01/2017	12:30	24,09	12,58	ENE (86,49)
		13:30	24	17,89	ESE (100,2)
17	17/01/2017	10:09	24,67	7,83	NNE (11,95)
18	18/01/2017	11:29	25,05	9,78	N (1,4)
19	19/01/2017	13:25	24,76	14,82	ENE (80,51)
20	31/01/2017	14:00	21,9	24,32	E (102,31)
21	01/02/2017	12:05	23,43	11,18	E (98,79)

9.4 Anexo D. Estancia de investigación.

Se realizó una estancia de investigación en el Laboratorio Integrado de Calidad Ambiental (LICA) de la Universidad de Navarra, España. Se aprendió y aplicó la técnica para el análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) mediante el método Toxic Organic 17 (TO-17) de la U.S. EPA.

Durante la estancia se realizaron dos muestreos:

Muestreo pasivo: Se llevó a cabo en seis sitios interiores de la Universidad durante un periodo de 15 días. Se muestreo utilizando tubos con adsorbente marca Tenax y fueron analizadas mediante un sistema de concentración de compuestos orgánicos y un cromatógrafo de gases masas.

Muestreo activo: Se realizó en un día cada dos horas. Se muestreo utilizando tubos con adsorbente marca Tenax durante 30 min con ayuda de una bomba de succión, las muestras fueron tomadas en la parte interior y exterior del edificio de ciencias.

Metodología de análisis, método TO-17.

El muestreo de COV se hace en unos tubos de acero inoxidable Perkin Elmer rellenos de un adsorbente marca Tenax TA, previamente acondicionados por un periodo de limpieza con temperatura (300°C /30min) y un flujo de nitrógeno (100mL/min) para evitar la presencia de COV.

Se realizaron curvas de calibración para la cuantificación de diferentes Compuestos Orgánicos Volátiles en muestras de aire ambiente y de interiores con un estándar líquido certificado. El análisis de los tubos se lleva a cabo por una serie de etapas las cuales se describen a continuación:

Etapas 1; La muestra contenida en los tubos es volatilizada a 300°C por un periodo de 10min que serán retenidos en una trampa fría que está a -10°C.

Etapas 2; La trampa fría es calentada a 250°C y los COV son volatilizados hacia el cromatógrafo de gases.

Etapas 3; Ya la muestra inyectada en la columna capilar los COV comienzan a separarse con ayuda de la fase móvil, el helio que es el gas de arrastre y mediante una rampa de calentamiento.

Etapa 4; Detección por espectrometría de masas; los compuestos separados son detectados en función a sus iones característicos.

La cuantificación se hace con base a una curva de calibración a diferentes concentraciones y las áreas de cada compuesto detectado.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de esta serie de muestreo fueron los siguientes:

Tabla AD1. Concentraciones de COV, muestreo pasivo.

Muestreo Pasivo de COV						
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Edificio de Investigación.	Edificio Los Castaños.	Cafetería Biblioteca.	Entrada Biblioteca.	Edificio Hexágono	Cafetería Hexágono.
Isopreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benceno	14.85	9.56	9.90	5.31	5.58	11.91
Tolueno	2.41	1.31	1.86	1.22	N.D.	1.38
Etilbenceno	2.15	3.65	1.83	0.47	N.D.	0.25
Xileno	2.53	3.59	1.85	0.85	N.D.	0.50
Alfa-Pineno	2.84	2.92	3.28	2.68	N.D.	3.37
Limoneno	N.D.	0.09	0.18	0.14	N.D.	0.25
Naftaleno	0.007	0.004	0.01	0.006	N.D.	0.004

Tabla AD2. Concentraciones de COV, muestreo activo.

Muestreo Activo de COV									
	10:00		12:00	14:00		16:00		18:00	
	Interior	Exterior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior	Interior	Exterior
Isopreno	N.D.	0.90	0.86	N.D.	19.03	N.D.	N.D.	4.21	N.D.
Benceno	27.11	26.94	12.19	11.93	N.D.	8.39	6.13	7.57	14.18
Tolueno	9.95	2.52	2.72	4.98	3.96	3.07	N.D.	3.24	1.41
Etilbenceno	2.85	N.D.	N.D.	7.04	7.45	N.D.	14.43	7.42	N.D.
Xileno	7.60	1.97	1.49	21.75	21.66	1.47	13.84	20.73	1.85
Alfa-Pineno	4.5	1.33	N.D.	1.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Limoneno	N.D.	N.D.	1.40	2.95	47.72	2.62	3.67	84.72	3.12
Naftaleno	0.14	0.21	N.D.	1.36	2.10	0.02	0.06	0.13	0.31

De los dos muestreos realizados durante esta estancia de investigación se lograron obtener resultados muy interesantes.

Las concentraciones muestran una diferencia notoria al obtener mayores en interiores que en exteriores. Las principales fuentes que emiten COV provienen del humo de tabaco y de

vehículos que transitan por la vía de acceso, sin embargo, en interiores se encuentran laboratorios cercanos donde se manejan diferentes tipos de sustancias que entre su composición pueden estar presentes COV. Las bajas concentraciones en exteriores pueden estar influenciadas por la meteorología del sitio, principalmente velocidad y dirección del viento, temperatura y radiación solar, esto significa una dispersión de los contaminantes y disminución de las concentraciones por reacciones fotoquímicas a partir de la radiación solar, lo que provoca contaminantes secundarios.

De los resultados obtenidos se puede ver que las concentraciones en interiores en la mayoría de los casos fueron más altas que en el exterior. La temperatura aquí se mantuvo similar al contar con sistema de aire acondicionado y por ello si hubo una influencia del exterior o de los mismos laboratorios cercanos o del mobiliario no hubo una gran dispersión o disminución notoria por reacciones fotoquímicas comparadas con exteriores. Estos resultados dan una idea del comportamiento de los COV y la variación que se puede obtener entre ambos métodos de muestreo, sin embargo, para resultados más completos es importante llevar a cabo un periodo de muestreo más amplio. Por el momento, estos resultados cumplen los objetivos de la estancia de investigación al aprender la técnica y aplicarla.