



2475
**Universidad Nacional Autónoma
de México**

FACULTAD DE CIENCIAS

**MODELO DE SIMULACION MATEMATICA PARA EL
PRONOSTICO DE OXIDANTES FOTOQUIMICOS EN
LA ATMOSFERA DE LA CIUDAD DE MEXICO.**

T E S I S

Que para obtener el Título de
F I S I C O

presenta

JUAN RIOS VEGA

México, D. F.

1988



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

	Pág.
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- CONTAMINANTES ATMOSFERICOS,OXIDANTES FOTOQUIMICOS.	
- Definiciones.....	4
- Mecanismos de Formación de Ozono.....	6
- Condiciones Meteorológicas.....	20
III.- MODELOS MATEMATICOS.	
- Modelo Urbano de Caja.....	26
- Modelo Analítico de promedio Espacial Fotoquímico (ASP). 30	
IV.- ADECUACION DEL MODELO ASP A LA ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO (ZMCM).	
- Adecuación del Modelo a las Emisiones de la ZMCM.....	36
- Adecuación del Modelo a las Condiciones Meteoroló- gicas de la ZMCM.....	37
- Monitoreo de la Calidad del Aire.....	40
V.- RESULTADOS,CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.	
- Resultados.....	44
- Conclusiones.....	45
- Sugerencias.....	46
VI.- APENDICE.....	50
VII.- REFERENCIAS.....	59

I. INTRODUCCION.

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se localiza en la parte sur-oeste de una cuenca cerrada, entre el paralelo $19^{\circ} 35'$ de latitud norte y $99^{\circ} 40'$ de longitud oeste y a una altura promedio de 2,240 m. sobre el nivel del mar. Se encuentra rodeada de montañas, lo que favorece una circulación de vientos más frecuentes del noroeste-noreste (Figura. 1.) Esta zona presenta una alta incidencia de calmas e inversiones térmicas durante el año, acentuándose en invierno (Bravo-Tórres 1985). El número de días despejados al año oscila entre 100 y 200 y se recibe una radiación solar promedio entre 450 y 475 $\text{cal/cm}^2/\text{día}$ (SAROF 1981).

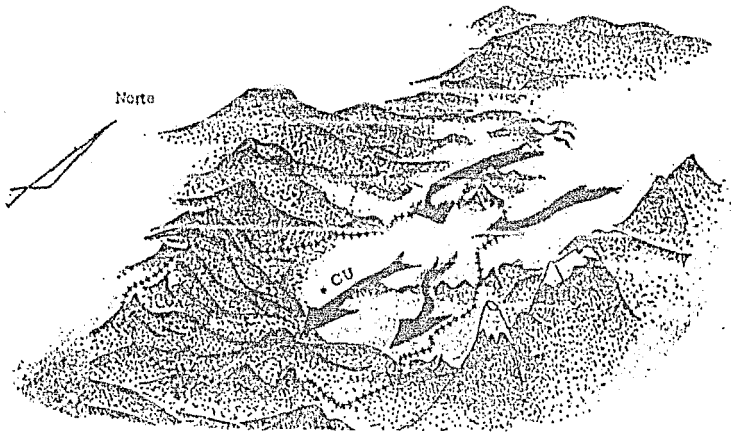


Figura 1. - Cuenca del Valle de México y el Flujo Diario de Viento Dominante. Fuente: Bravo. A. H. et. al. 1986.

En la ZMCM se presentan emisiones de contaminantes a la atmósfera alrededor de 5×10^6 ton/año, producto de la concentración de la actividad humana, tanto urbana como industrial.

La población de la ZMCM es de aproximadamente 20 millones de habitantes que generan una demanda de transporte y de servicios básicos cada vez mayores. Las principales fuentes de emisión de contaminantes son: automóviles (NO_x , RHC , CO), industria ligera y pesada (NO_x , RHC , partículas), refinerías (NO_x , RHC , CO , SO_2), termoeléctricas (NO_x , RHC , SO_2 , partículas), expendios de gasolina (RHC) y actividades que utilizan solventes orgánicos (química, pintura, limpieza, etc.).

La tabla 1. muestra las emisiones producto de combustión de las centrales termoeléctricas Valle de México y Jorge Luque así como la refinería de Azcapotzalco, que se emiten a la atmósfera.

La cantidad de vehículos en circulación en la ZMCM es cercana a los 2.5 millones y las emisiones a la atmósfera por escapes de combustión vehicular son mayores en el caso de monóxido de carbono, hidrocarburos y partículas; así mismo se debe considerar que aproximadamente el 25 % de la actividad industrial del país se encuentra concentrada en esta área; tales situaciones favorecen una elevada emisión de contaminantes atmosféricos. La tabla 2. muestra la emisión total de contaminantes calculada para la ZMCM en 1985.

FUENTE	CONSUMO $\text{m}^3/\text{día}$	SO_2 Ton/día	PARTICULAS Ton/día
TERMOELECTRICA VALLE DE MEXICO	3,500	234.00	16,760
TERMOELECTRICA JORGE LUQUE	1,200	80.54	5.740
REFINERIA DE AZCAPOTZALCO	190	13.74	0.971
OTROS	2,123	152.80	10.880
TOTAL	7,013	481.08	34.36

Tabla 1. Emisión de dióxido de azufre y partículas por la combustión en giros mayores de combustóleo en la ZMCM. Fuente: Bravo y Torres 1984.

Contaminante	Fuentes fijas Ton/año	Fuentes móviles Ton/año	Total Ton/año
Partículas	141,000	12,800	153,800
Monóxido de carbono	120,000	3,600,000	3,720,000
Hidrocarburos	140,000	385,000	525,000
Dióxido de azufre	400,000	11,000	411,000
Oxidos de nitrógeno	93,000	39,000	132,000
Total	894,000	4,047,800	4,942,800

Tabla 2. - Emisiones de contaminantes estimados para la ZMCM durante 1985. Fuente: Bravo. et al. (1986).

La situación geográfica y meteorológica de la ZMCM y las emisiones de contaminantes atmosféricos (Tabla 1.), conjuntan los elementos necesarios para formar un gran contenedor natural, en el cual se realizan reacciones fotoquímicas complejas que dan como resultado la producción de compuestos químicos altamente oxidantes tales como el ozono (O_3), nitratos de peroxiacilo (PAN) y otros (Bravo. A.M. 1981).

El impacto de los oxidantes fotoquímicos en el ambiente es perjudicial, ya que afecta gravemente a los diversos ecosistemas. Existen evidencias de efectos fitotóxicos en la vegetación (Williams 1975, Guderian 1985). Estudios recientes llevados a cabo en El Ajusco y El Derrame de los Leones reportan el posible impacto de los oxidantes fotoquímicos sobre la vegetación del lugar (Bauer. et al. 1985), el Centro de Ciencias de la Atmósfera y el Colegio de Post-graduados de Chapingo desarrollan estudios enfocados a evaluar dicho fenómeno (Bauer. et al. 1986, Bravo).

II. CONTAMINANTES ATMOSFERICOS,OXIDANTES FOTOQUIMICOS.

- Definiciones.

La combustión del carbón y productos derivados del petróleo tales como gas natural, gaselinas, combustóleo, etc; llamados combustibles fósiles forman una reacción de oxidación-reducción y es la responsable de la mayor parte de la contaminación del aire de las ciudades.

Los combustibles fósiles compuestos principalmente por hidrocarburos presentan un proceso de combustión con una eficiencia menor al 100 %, esto es que dichos combustibles se oxidan parcialmente. En los escapes de gases provenientes de motores de combustión interna; se tienen emisiones del combustible original en forma gaseosa que no participó en la reacción de combustión, así como cantidades considerables de productos de oxidaciones parciales tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), aldehídos, hidrocarburos no saturados o reactivos (RHC) y agua (H_2O). Cuando estos contaminantes se mezclan en la atmósfera, en presencia de luz solar, producen otros contaminantes diferentes.

Durante las horas de luz, en la atmósfera contaminada, el óxido de nitrógeno (NO) es rápidamente oxidado a dióxido de nitrógeno (NO_2), similarmente se realiza la oxidación de SO_2 a SO_3 , así mismo las olefinas y alquilbencenos se oxidan formando aldehídos y cetonas. Durante este periodo de luz solar, se ha detectado la formación de Ozono (O_3) y una familia de hidrocarburos no saturados o reactivos del grupo nitratos de peroxiacilo (PAN) ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OONO}_2$).

Estudios recientes de laboratorio sugieren la presencia en tales mezclas atmosféricas, de nitrato de peroxibencilo, peróxido de hidrógeno y alquil-hidroperóxidos.

La presencia de radiación solar favorece el proceso de oxidación y varios de los contaminantes formados durante este proceso fotoquímico son llamados oxidantes fotoquímicos. Los oxidantes fotoquímicos más comunes en la atmósfera son el ozono (O_3) y el nitrato de peroxiacilo (-PAN). Véase la tabla 3.

La contaminación fotoquímica ambiental más conocida con el nombre de "Smog Fotoquímico", es una mezcla de: Contaminantes Precursores tales como los óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos no saturados (HCMS) y Oxidantes Fotoquímicos: Ozono (O_3) y Nitrate de Peroxisilo (PAN). Los oxidantes fotoquímicos no son emitidos directamente a la atmósfera, se forman en ella como resultado de las reacciones químicas entre los contaminantes precursores en presencia de luz solar. Las emisiones antropogénicas de contaminantes precursores contribuyen en gran medida a elevar los niveles de concentración de los oxidantes fotoquímicos atmosféricos.

Tabla 3.- . Propiedades Físicas de los Oxidantes Fotoquímicos.

CARACTERÍSTICAS	OZONO	PAN.
Edo Físico.	Gas incoloro	Líquido Incoloro
Fórmula Química	O_3	$\text{CH}_3\text{-COONO}_2$
Peso Molecular	48.0	121.0
Punto de Fusión	$-192.7 \pm 0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$	
Punto de Ebullición	$-111.9 \pm 0.3 \text{ } ^\circ\text{C}$	$-106.0 \text{ } ^\circ\text{C}$
Grav. Esp. Relat. al Aire	1.658	
Densidad de Vapor:		
a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, 760 mm. Hg.	2.14 g/L	5.39 g/L
a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, 760 mm. Hg.	1.96 g/L	4.94 g/L
Factor de Conversión de ppm a $\mu\text{g}/\text{m}^3$.		
a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, 760 mm. Hg.	1 ppm. = 2141 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 ppm. = 5398 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, 760 mm. Hg.	1 ppm. = 1962 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 ppm. = 4945 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

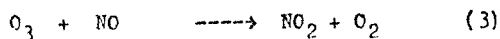
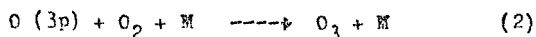
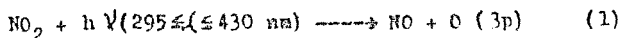
Fuente: Nicksic, et al. (1967), Stenhens, et al. (1956), Guderian (1985).

Mecanismos de Formación de Ozono.

Como se mencionó anteriormente, el ozono es el contaminante fotoquímico que se encuentra en la tropósfera en mayor proporción. Este ozono es el resultado de la absorción de la energía solar por el oxígeno (O_2), resulta de otro tipo de proceso. La absorción de la energía solar por el oxígeno (O_2) para convertirse en ozono (O_3) se lleva a cabo en la estratósfera en forma natural y en grandes cantidades y existe evidencia de mecanismos de transporte que "inyectan" ozono a la tropósfera en cantidades pequeñas (Sing. et. al. 1979). Así mismo la cantidad de energía ultravioleta que llega a la superficie de la tierra no es suficiente para ser la responsable de la formación de ozono a partir solo de O_2 en la tropósfera, de ahí que deberá ser considerado otro tipo de proceso generador de ozono en la tropósfera.

Si se comparan las características de absorción de radiación ultravioleta de los contaminantes atmosféricos, se obtiene que el dióxido de nitrógeno (NO_2) es el más eficiente de ellos. La absorción de una porción de radiación ultravioleta de la luz solar (3,000 a 4,000 \AA) por parte del NO_2 , tiene como consecuencia una serie de reacciones fotoquímicas complejas: el NO_2 de la atmósfera es descompuesto (fotolizado) por la energía de la radiación ultravioleta en NO y O ($3p$). El ozono se forma en la reacción subsiguiente del átomo de oxígeno excitado O ($3p$) con el oxígeno atmosférico (O_2) y nuevamente NO_2 y O_2 son generados por la reacción de NO y O_3 , este balance se mantiene constante y es conocido con el nombre de "Ciclo Fotolítico del Dióxido de Nitrógeno Atmosférico" y se describe en la figura 2.

El mecanismo del ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno ambiental puede ser resumido en las reacciones fotoquímicas siguientes (Whitten et. al. 1980):



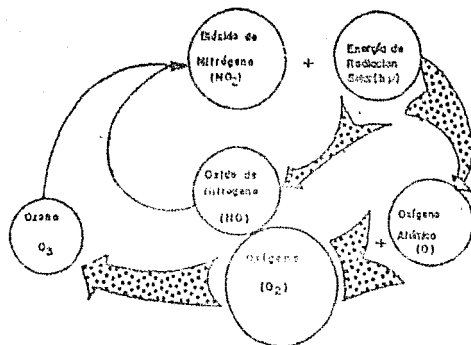


Figura 2. Ciclo fotoquímico del dióxido de nitrógeno. Fuente: Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants, N.A.P.C.A. 1970.

Reacción (1).- La energía de la radiación ultravioleta actuando sobre la molécula de NO_2 es suficiente para fotolizarla y formar dos sustancias diferentes: NO y $\text{O}(3p)$.

Reacción (2).- El átomo de oxígeno excitado que resulta de la reacción anterior $\text{O}(3p)$, se combina con el oxígeno molecular del aire O_2 para formar una molécula de ozono O_3 que es inestable por exceso de energía. En ausencia de medios o factores que equilibren este exceso de energía, la molécula de O_3 se rompe y da lugar a la formación de O_2 y $\text{O}(3p)$, en caso contrario la presencia de un tercer cuerpo M del sistema, que colisione con el oxígeno excitado $\text{O}(3p)$, absorbe este exceso de energía y permite la formación estable de ozono. La molécula colisionante se indica con la letra M , pudiendo ser cualquier molécula en el ambiente ($\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}_2, \text{NO}_2$, etc.).

Reacción (3).- El ozono O_3 reacciona con NO para formar NO_2 y O_2 lo cual cierra el ciclo.

La reacción (1) se da en un alto grado de eficiencia, lo que permite que en ausencia de las reacciones (2) y (3), la vida media del NO_2 en la atmósfera durante periodos de intensa radiación solar puede ser del orden de unos cuantos minutos. Las reacciones (2) y (3) que resultan en la formación de NO_2 en el aire, son de corta vida y tienden a mantener constante el nivel de NO_2 (Whitten, et. al. 1980). Las reacciones (1), (2) y (3) se pueden visualizar como un sistema en el cual la radiación solar actúa como un regulador, del proceso de formación y destrucción del NO_2 atmosférico. En base al análisis de estas tres reacciones, se puede determinar que la concentración de ozono está dada por la ecuación de estado:

$$[\text{O}_3] = (k) I \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (4)$$

donde I = la intensidad de la radiación solar.

k = una constante cuyo valor es determinado por las características de absorción del NO_2 y por la rapidez de la reacción (3).

$[]$ = indican las concentraciones de los compuestos.

En el análisis de estas reacciones, Leighton (1961) concluye que la ecuación (4) juega un papel determinante en un ambiente cualquiera sea la concentración de ozono. Esta conclusión se basa en que las reacciones (1) y (3) se efectúan en un rango de uno o dos órdenes de magnitud mayor que cualquier otra reacción conocida en la atmósfera. El límite superior del valor numérico del término $(k) I$ de la ecuación (4) es determinado por el valor máximo de la radiación solar I . Las mediciones llevadas a cabo indican que $(k) I \leq 13$ a $26 \mu\text{r}/\text{m}^3 \text{ s} = 0.01$ a 0.02 ppm. y la razón $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \approx 10$. Las mediciones atmosféricas de O_3 , NO_2 y NO durante las horas de luz solar confirman estos valores (Leighton 1961).

De acuerdo con las condiciones del estado estacionario del ciclo foto-

lítico en la figura 2, se explica la formación inicial del Ozono en atmósferas contaminadas, donde la formación y destrucción de NO y O₃ se llevaría a cabo en las mismas cantidades. Sin embargo esto no es del todo cierto ya que no explica porqué existen niveles tan elevados de oxidantes fotoquímicos en ambientes urbanos como lo es la ZMGU.

Las mediciones atmosféricas y los resultados de laboratorio indican que los hidrocarburos vertidos a la atmósfera por la oxidación parcial de combustibles fósiles (olefinas y aromáticos ramificados) reaccionan fuertemente con el oxígeno atmosférico dando lugar a varios radicales que a su vez reaccionan con el NO para formar más NO₂, que a su vez generará una producción mayor de Ozono, lo que explica el porqué la producción de NO₂ y O₃ continúa después de que se agotó el NO inicial.

La figura muestra esquemáticamente como los hidrocarburos de la atmósfera contaminada forman parte de las reacciones fotoquímicas de Oxidación.

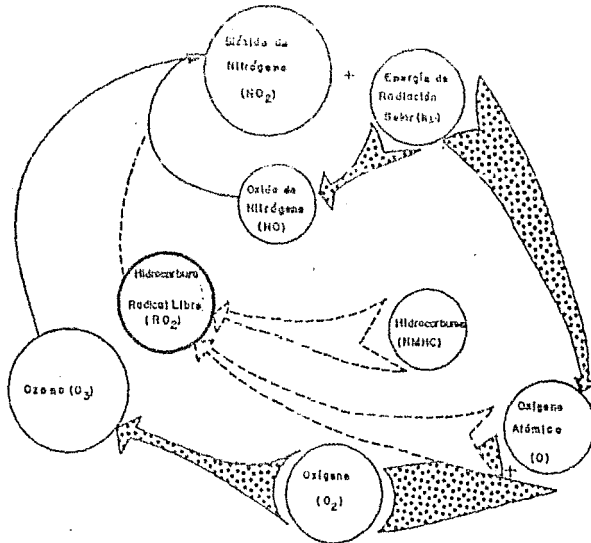
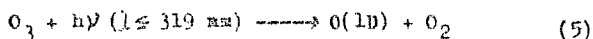


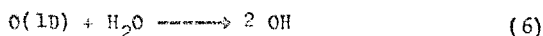
Figura 3. Interacción de los hidrocarburos con el ciclo fotoquímico del dióxido de nitrógeno. Fuente: Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants. N.A.P.C.A. 1970

El radical oxhidrilo(OH) se forma en la atmósfera de tres maneras diferentes:

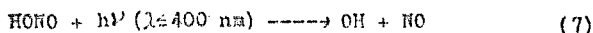
La primera de ellas se efectúa por la tarde en la fotólisis del ozono:



el átomo de oxígeno excitado O(1D) de esta reacción puede regresar a su estado basal O(3P) o reaccionar con vapor de agua produciendo radicales oxhidrilo(OH), con una eficiencia del 20 % a 298 °K y 50 % de humedad relativa (Harris, et. al., 1982):



La segunda es cuando el ácido nitroso (producido durante la noche) en concentraciones de 1 a 8 ppb se fotoliza por la mañana produciendo un "pulso" de radicales oxhidrilo(OH) (Harris, et. al., 1982):

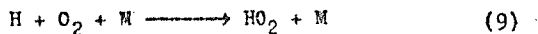


esta reacción fotolítica se efectúa durante las horas de radiación solar.

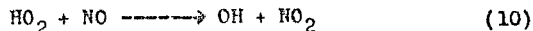
La tercera se efectúa por la fotólisis del formaldehído(HCHO):



Los átomos de hidrógeno (H) formados en la reacción (a) pueden reaccionar con oxígeno ambiental (O₂) para producir radicales hidropéroxilos:



que pueden reaccionar a su vez con el óxido nítrico ambiental (NO) para formar radicales oxhidrilo(OH)



esta última reacción resulta de la oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrógeno (NO₂) en el aire ambiental (Tuazon, et. al., 1978, Grosjain, et. al., 1982).

La oxidación de hidrocarburos por átomos de oxígeno atmosférico no constituyen en sí una explicación de la acumulación de ozono, ni la oxidación de NO en NO₂; son los radicales libres que resultan de la oxidación de los hidrocarburos los que al volver a reaccionar con el oxígeno ambiental, facilitan la oxidación de NO en NO₂. La inclusión de hidrocarburos en el ciclo fotocíclico del bióxido de nitrógeno ambiental, justifica la generación de cantidades mayores a las normales de bióxido de nitrógeno y la acumulación de ozono.

Los estudios realizados sobre la interacción de los hidrocarburos en el ciclo fotocíclico del bióxido de nitrógeno, muestran que la ecuación (4) es válida para concentraciones de ozono del orden de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o bien 0.10 ppm (Richster .et.al.1968); sin embargo la concurrencia de los componentes NO y O₃ simultáneamente se da durante poco tiempo, esto es ocasionalmente. La figura No.4 muestra que cuando decrece la cantidad de NO, la de O₃ aumenta (de 7 a 11 hrs.)(Bravo.et.al.1986).

Los hidrocarburos no saturados o reactivos, tienen gran importancia en la formación de oxidantes fotoquímicos en el aire. En la tabla 4 se resume una serie de experimentos llevados a cabo por varios autores, en los cuales utilizan mezclas de hidrocarburos no saturados y óxidos de nitrógeno de muestras de aire.

Las diferencias en los resultados sobre oxidantes obtenidos en los diversos estudios se deben sin duda a los métodos de evaluación en la concentración de los reactivos y en las propiedades físicas de la "muestra" de aire y sus cambios, así mismo se establece en dichos estudios que la doble ligadura de las olefinas y diolefinas y la alta sustitución de componentes aromáticos, propician la formación de oxidantes fotoquímicos (Haagen-Smit 1956, Schuck-Doyle 1959, Altshuller-cohen 1963, Huess-Glassen 1968, Altshuller.et.al.1966).

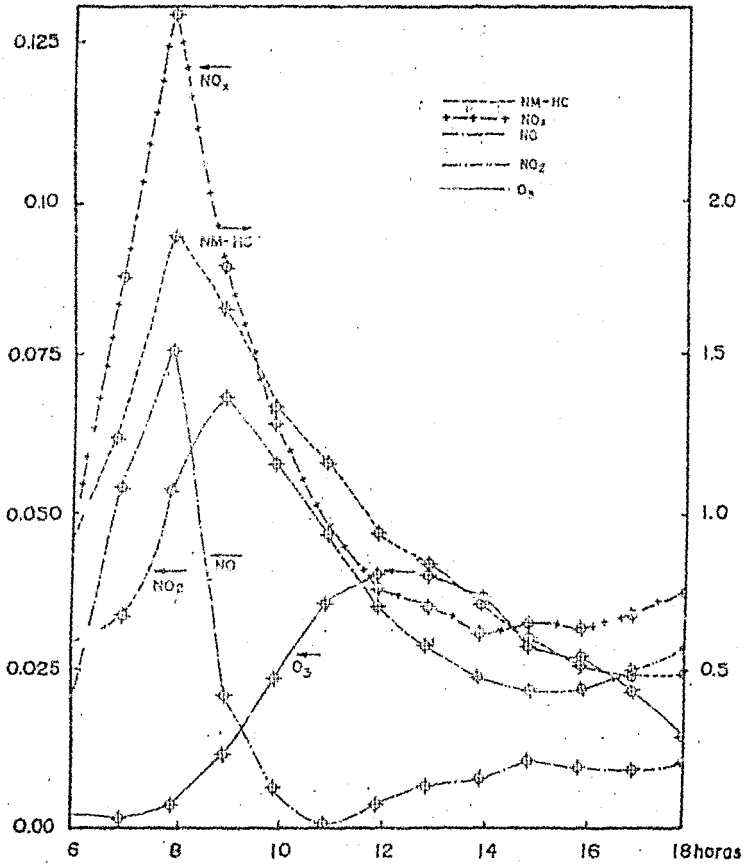


Figura 4. Concentración promedio horario mensual de O₃, NMHC, NO_x, NO y NO₂ para la estación de monitoreo del Centro de Ciencias de la Atmósfera, durante el mes de marzo de 1985. Fuente: Bravo. et.al. (1986).

Hidrocarburos	rendimiento per irradiación estática				rendimiento por irradiación dinámica	
	templa. banda de hule mm.	ppm por Volumen				ppm por Vol.
		Haugen Smit, 1956	Schuck-Doyle, 1963	Altshuller Cohen, 1959	Heuss-Glas sen, 1968	
1,3-Butadieno	12	0.65	-	0.48	0.72	
2-Alkenos	8	0.55-0.73	-	0.44-0.6	-	
1,3,5-Trinitil-benceno	7	-	1.1	0.46	0.37	
Xilenos	6-7	0.18	0.65-1.0	0.26-0.39	-	
1-Alkenos	5	0.53-1.0	-	0.41-0.54	0.40	
Metano, Etanol	5	-	-	-	-	
Formaldehido	4	-	-	-	1.05	
Propionaldehido	4	-	1.0	-	0.80	
3-Metilheptano	3	-	-	-	-	
n-Nonano	3	-	0.2	-	-	
Etileno	2	1.1	-	0.28	0.69	
Hexanos, Heptanos	1	0.2	-	0.20	0.0	
iso-Octano	1	0.2	-	0.20	0.0	
Tolueno	0.6	-	0.5	0.30	0.36	
Acetileno	0.5	-	0.0	-	-	
C ₁ -C ₅ Parafinas	< 0.2	0.0-0.2	-	-	-	

Tabla 4. rendimiento de ozono per fotooxidación de una mezcla de hidrocarburos reactivos con óxidos de nitrógeno en el aire. Fuente: Air Criteria quality for photochemicals oxidants. NAFCA 1970.

Los nitratos en el aire se fotooxidizan rápidamente durante las horas de radiación solar y sus concentraciones y estados intermedios pueden no ser observables. Una alternativa a la situación consiste en que un radical libre intermedio sea el producto de la reacción del oxígeno ambiental sobre el hidrocarburo (R-COO) y que este radical libre intermedio reaccione con el oxígeno ambiental nuevamente para formar un radical peroxiacilo ($R-C\overset{O}{O}$) que a su vez reaccionaría con el NO₂ para formar un nitrato de peroxiacilo. (R-COO-NO₂)

Este radical se puede formar per la reacción del oxígeno ambiental O₂ sobre los aldehídos. Existe una tabla de hidrocarburos que propician la formación de PAN per la fotooxidación de varias mezclas de hidrocarburos con óxidos de nitrógeno.

La tabla 5 reporta que la generación de compuestos del tipo PAN, está asociada con la presencia de propileno y olefinas de alto peso molecular así como dialkil y trialkil bencenos.

HIDROCARBUR O	Concentración de PAN en ppm por volumen		
	Stephens ^a	Heuss-Glasson ^b	Schuck-Doyle ^c
n-Butano	-	0	-
Isopentano	-	-	0
n-Hexano	-	0	-
iso-Octano	-	0	0.05
Etileno	0	0.01	-
Propileno	0.55	0.35	0.35
1-Buteno	0.55	0.05	0.05
iso-Buteno	0.15	-	0.45
1-Hexeno	-	0.02	-
Trans-2-Buteno	-	0.63	0.52
Cis-2-Buteno	0.07	0.36	0.55
2-Metil-2-Buteno	-	0.85	0.88
Cis-3-Hexeno	0.80	-	-
Trans-3-Hexeno	1.00	-	-
Tetrametiltileno	-	0.65	1.00
1-3-Butadieno	-	0.02	0.05
Benceno	-	0.01	-
Toluenc	-	0.10	-
o-Xileno	0.40	0.40	-
p-Xileno	0.40	0.40	-
m-Xileno	0.55	0.50	-
1,3,5 Trimetilbenceno	0.80	0.67	-
1,2,4,5 Tetrametilbenceno	0.70	-	-

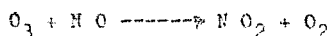
a 5ppm de hidrocarburo y 5 ppm de NO ó NO₂

b 2ppm de hidrocarburo y 1 ppm de NO

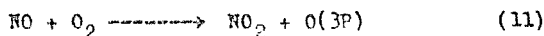
c 3ppm de hidrocarburo y 1 ppm de NO ó NO₂

Tabla 5. Productores de PAN por fotooxidación de hidrocarburos no saturados con óxidos de nitrógeno en una muestra de aire. Fuente: Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants NAPCA 1970.

Como se mencionó anteriormente, el mayor proceso por el cual el óxido nítrico (NO) es oxidado a bióxido de nitrógeno (NO₂) es el fotolítico en el cual se incluyen hidrocarburos no saturados o reactivos. Existen dos reacciones químicas que contribuyen a los niveles de concentración de bióxido de nitrógeno (NO₂). La primera de estas reacciones es la del ozono (O₃) con el óxido nítrico (NO) :



Como es sabido cuando se realizan las reacciones fotoquímicas se presenta un incremento en los niveles de ozono y una disminución en los de óxido nítrico. Cuando la disminución del óxido nítrico se detiene el incremento en los niveles de ozono continúa. Un punto de vista sostiene que el exceso de ozono se debe a las emisiones continuas de óxido nítrico. La segunda de las reacciones sería la del oxígeno ambiental O₂ con el óxido nítrico (NO), durante las horas de mayor difusión de las emisiones (por las mañanas), es la causa de las concentraciones nocturnas de bióxido de nitrógeno (NO₂), tal reacción está dada por Whitten, et. al. 1980.



La rapidez de formación de bióxido de nitrógeno (NO₂) en la reacción (11) está determinada por la derivada de su concentración, esto es:

$$\frac{d(2NO_2)}{dt} = K \quad 2NO + O_2$$

Cuando la difusión es completa, esto es cuando la concentración de óxido nítrico (NO) es en el rango de ppm, la reacción (11) podría ser una contribución a la oxidación del óxido nítrico. Sin embargo la difusión de los escapes gaseosos es muy rápida y la cantidad de óxido nítrico oxidado por este proceso es menor al 10 % del total de óxido nítrico oxidado por el proceso del ciclo fotolítico, de aquí que el máximo de oxidación de NO en NO₂ sea en horas que existe radiación solar.

A partir de 1954 se ha venido experimentando en laboratorio con la irradiación de mezclas de aire que contienen diferentes concentraciones de hidrocarburos, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno. Los resultados de tales estudios están en concordancia con las mediciones atmosféricas, así mismo se han podido identificar los fenómenos siguientes:

- 1.- La oxidación de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno y ácido nítrico.
- 2.- La formación de nitratos orgánicos tales como el PAN
- 3.- La formación de ozono.
- 4.- La oxidación de hidrocarburos para formar aldehídos y cetonas.
- 5.- Incremento en el rango de oxidación de sulfitos a sulfatos.

Se ha experimentado con sistemas de mezclas de hidrocarburos reactivos y óxidos de nitrógeno expuestos a radiación ultravioleta (Altschuller-Bufalini 1965) y se han obtenido balances razonables de las masas de carbono en la fotooxidación de hidrocarburos tales como: el etileno y propileno (Altschuller 1967), 1-Butano (Schuck-Boyle 1959), Trans-2-Butano (Tuesday 1961), n-Butano y Pentano (Altschuller 1969). El número de productos que se obtiene varía de sistema a sistema, así como las concentraciones de los mismos, se incluyen entre otros: Formaldehído, acetaldehído, otros aldehídos, cetonas, óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, ozono, nitratos de peroxiacilo, etc, etc.

Se han efectuado estudios de irradiación de sistemas compuestos por productos de combustión de automóviles, ozono, formaldehído, otros aldehídos, dióxido de nitrógeno y se ha identificado al nitrato de Peroxiacilo PAN como uno de los productos de tal proceso.

En un experimento llevado a cabo se determinó que en la formación de formaldehído se consume el 30 % de los átomos de carbono de los hidrocarburos (Smit 1954, Schuck, et. al. 1958); así mismo se determinó la formación de formaldehído y de PAN para una serie de experimentos con atmósferas urbanas irradiadas que fueron colectadas entre las 7 y las 8

a.m. en el centro de la ciudad de Los Angeles U.A. La formación de formaldehído y de PAN consumen el 24 % y 9 % respectivamente, de los átomos de carbono de los hidrocarburos emitidos a la atmósfera (Altshuller, et al. 1969); se determinó además que las razones de concentración y de reacción de los productos se son estrictamente proporcionales a la concentración de los reactivos en muestras irradiadas que contenían hidrocarburos y óxidos de nitrógeno (Naagen-Smit 1954); Trabajos siguientes sobre el tema, han cuantificado los efectos de los cambios en las concentraciones de reactivos (Schuck-Doyle 1959, Korth, et al. 1964, Romanovsky, et al. 1967, Altshuller, et al. 1967).

En las figuras 5 a 8 se dan ejemplos de las reacciones observadas experimentalmente entre concentraciones de reactivos y de oxidantes fotoquímicos generados

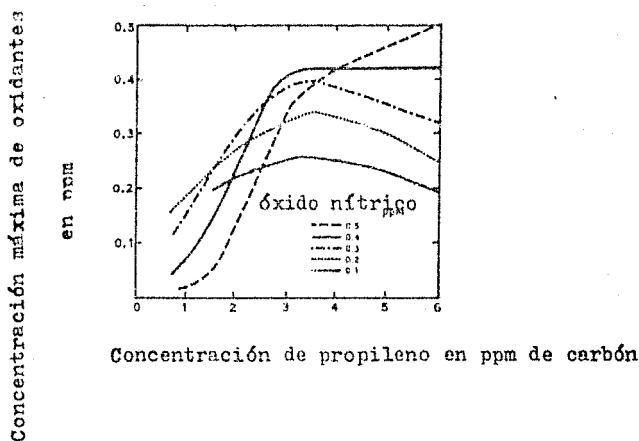
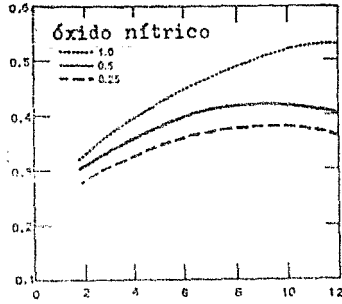


Figura 5. Concentración máxima de oxidantes en función de las concentraciones de propileno y óxido nítrico, después de 2 horas de irradiación dinámica. Fuente :Altshuller, et al. 1967.

Concentración máxima de oxidantes
en ppm.

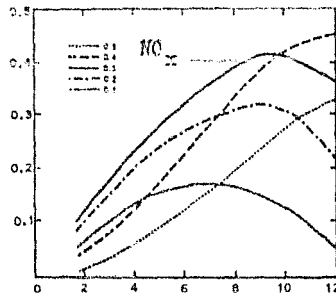


Concentración de propileno en ppm de carbón.

Figura 6. Concentración máxima de oxidantes en función de las concentraciones de propileno y óxido nítrico, después de ser erradas estáticamente. Fuente: Romanovsky, et al. 1967.

Concentración máxima de oxidantes
en ppm.

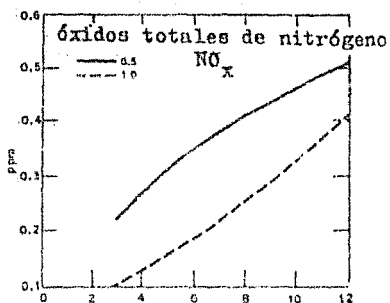
Óxidos totales de nitrógeno



Concentración de hidrocarburos en ppm de carbón.

Figura 7. Concentración máxima de oxidantes en función de las concentraciones de hidrocarburos y óxidos totales de nitrógeno, con escapes de combustión en automóviles después de una hora de irradiación dinámica. Fuente: Schuck-Doyle. 1958.

Concentración máxima de oxidantes



Concentración de hidrocarburos en ppm de carbón.

Figura 8. Concentración máxima de oxidantes en función de las concentraciones de óxidos totales de nitrógeno e hidrocarburos provenientes de escapes de combustión en automóviles, después de dos horas de irradiación dinámica. Fuente: Forth, et al. 1964.

Las figuras 5 y 6 se refieren a la irradiación de mezclas que contienen propileno, en tanto que las figuras 7 y 8 se refieren a la irradiación de sistemas de mezclas que contienen hidrocarburos provenientes de escapes de combustión en automóviles. Los cuatro estudios revelan que las concentraciones de oxidantes dependen en gran parte de las concentraciones de hidrocarburos y de óxidos totales de nitrógeno.

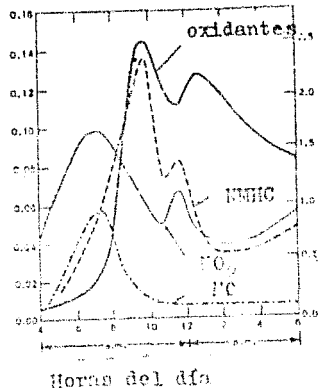
Condiciones Meteorológicas.

Existe un gran interés por determinar una relación entre las concentraciones de precursores y las concentraciones de oxidantes fotoquímicos en atmósferas contaminadas. Teóricamente la generación de un modelo de simulación atmosférica puede ser posible y vendría a facilitar la predicción e pronóstico de las concentraciones de los oxidantes fotoquímicos en función de datos de emisión de precursores (hidrocarburos y óxidos de nitrógeno) y datos meteorológicos conocidos. Una hipótesis podría ser que las concentraciones de precursores y oxidantes fotoquímicos dependen de factores meteorológicos de difusión. Esta hipótesis implica que las emisiones diarias son aproximadamente constantes debido a que las actividades humanas diarias son las responsables de tales emisiones y son más o menos constantes durante la semana, considerando que al fin de semana se pueden presentar cambios substanciales atribuidos al cambio en la actividad humana.

Para tal modelo se considerará una adecuada relación de los datos obtenidos para una estación de monitoreo y para una serie de ellas que cubren una masa mayor de aire, que puede o no poseer estabilidad atmosférica.

La inclusión de hidrocarburos en la fotólisis del dióxido de nitrógeno con su consiguiente producción de ozono, se puede apreciar al examinar los cambios en las concentraciones de contaminantes atmosféricos en un día cualquiera. Cuando existe estabilidad atmosférica, la formación de oxidantes fotoquímicos es mayor (Altshuller *et al.* 1969). Las figuras Nos. 9 y 10 muestran los cambios en los niveles de concentración de oxidantes fotoquímicos en función de la actividad humana. La figura No. 9 corresponde a un día laborable cualquiera de la semana en tanto que la figura No. 10 corresponde a un sábado; en ambos casos se contó con estabilidad atmosférica.

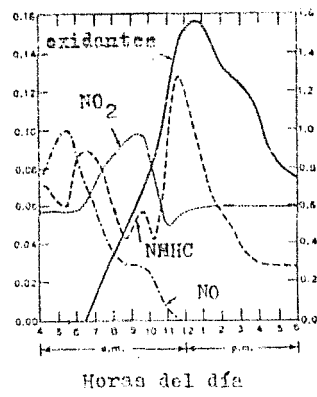
Concentraciones totales de óxi-
de nítrico, dióxido de nítróge-
no y oxidantes en ppm.



hidrocarburos no metanos
en ppm de carbón

Figura 9. Variación horaria de oxidantes fotoquímicos en la ciudad de Los Angeles C.A. el martes 18 de julio de 1967. Fuente: Altschuller, et al. 1969.

Concentraciones totales de óxi-
do nítrico, dióxido de nítróge-
no y oxidantes en ppm.



hidrocarburos no metanos
en ppm de carbón

Figura 10. Variación horaria de oxidantes fotoquímicos en la ciudad de Los Angeles C.A. el sábado 22 de julio de 1967. Fuente: Altschuller, et al. 1969.

Los patrones diurnos de emisión de contaminantes precursores y la formación de oxidantes fotoquímicos, varía de un día a otro dentro de la misma semana; estas variaciones como ya se mencionó se deben a factores meteorológicos entre los cuales se encuentra la radiación solar.

La interacción de la luz solar con la molécula de dióxido de nitrógeno (NO_2) para formar óxido nítrico (NO) y ozono (O_3) (reacción 1), es una reacción que se lleva a efecto entre un número determinado de fotones y la molécula de NO_2 ; por tanto la razón de generación y destrucción de un átomo de oxígeno $\text{O}(3p)$, es directamente proporcional a la intensidad de la radiación solar y la concentración de NO_2 . Desde luego que las concentraciones de ozono (O_3) son una función de la concentración de los átomos de oxígeno excitado $\text{O}(3p)$ (reacción 2) y por tanto las concentraciones de ozono son una función de la intensidad luminosa.

El NO_2 resulta ser un eficiente absorbedor de longitudes de onda entre 3,000 y 5,000 A° (Leighton 1961, Pitts 1964)., dicha eficiencia tiene como consecuencia que la fotólisis de la molécula de NO_2 está en función de la longitud de onda absorbida. La figura 11 muestra que la transición entre el 100 % y el 0 % de la fotólisis del NO_2 se da en un rango de 3,700 a 4,200 A° ., esta transición gradual indica una variación en el estado de mínima energía de la molécula de NO_2 de cerca de 10 Kcal por mol (Pitts 1964)

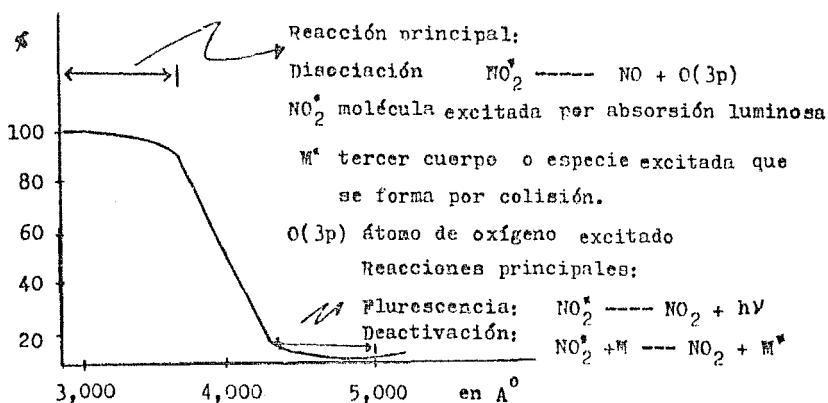


Figura 11. Fotólisis de la molécula de NO_2 como una función de la longitud de onda absorbida. Fuente: Pitts, et. al. 1964.

La distribución relativa de las longitudes de onda de la luz solar que incide sobre la superficie de la tierra, no tiene una variación apreciable, excepto en los casos de presencia de partículas que absorban o actúen con la luz solar. Las atmósferas contaminadas contienen cantidades variables de NO_2 que absorben ciertas longitudes de onda y se ha observado que durante un evento de intensa contaminación fotoquímica del aire, la intensidad cercana a los $3,250 \text{ \AA}$ se reduce hasta en un 30 % (Stair 1955). Esta reducción en la intensidad de la luz no se debe a la ausencia de NO_2 en el evento, se atribuye a las reacciones fotoquímicas de los aerosoles atmosféricos formados como un producto más de las interacciones fotoquímicas de los hidrocarburos totales, óxidos totales de nitrógeno y dióxido de azufre. Las reducciones observadas en la magnitud de la intensidad de la luz solar, puede suponerse que tienen como consecuencia un decremento en la rapidéz de las reacciones fotoquímicas.

Los efectos causados por la difusión de los aerosoles es aún más compleja, de acuerdo con Teighton (1961), la energía luminosa disponible varía en función del espesor con el cual se da la masa de aire contaminado; la mitad superior de la masa de aire contaminado tiene una mayor disponibilidad de energía luminosa y en ella se ha detectado una actividad intensa entre los aerosoles y un incremento en la rapidéz de las reacciones fotoquímicas; la mitad inferior de la masa de aire contaminado tiene menor disponibilidad de energía luminosa y se observa un decremento en la rapidéz de las reacciones fotoquímicas.

Las variaciones en la intensidad luminosa afectan notablemente al desarrollo de los fotooxidantes tales variaciones son entre otras: altitud, el tiempo del día, el tiempo del mes, el tiempo del año, la localización geográfica, la nubosidad, la acumulación atmosférica de contaminantes absorbedores y repelentes de energía solar, etc. La combinación de los factores de los cuales depende la intensidad de la luz solar y la duración de la misma, son factores determinantes en la producción atmos

férica de oxidantes

Se han efectuado diversos estudios para la Z.M.C.M. sobre el fenómeno de la radiación solar y su influencia sobre los contaminantes fotoquímicos. La proyección sobre el plano del horizonte de la trayectoria del sol, los valores horarios para la altura y el azimuth solar, la variación anual de la radiación solar directa fueron obtenidos por Hernández (1977); la incidencia de la radiación solar promedio recibida fué situada entre 450 y 475 cal/cm²-día (SAHOP 1981); el promedio estacional del nivel máximo de ozono (Figura No. 12) y la concentración horaria de ozono y radiación solar (U.V.) (Figura 13), fueron obtenidos por Bravo-Tórres (1985).

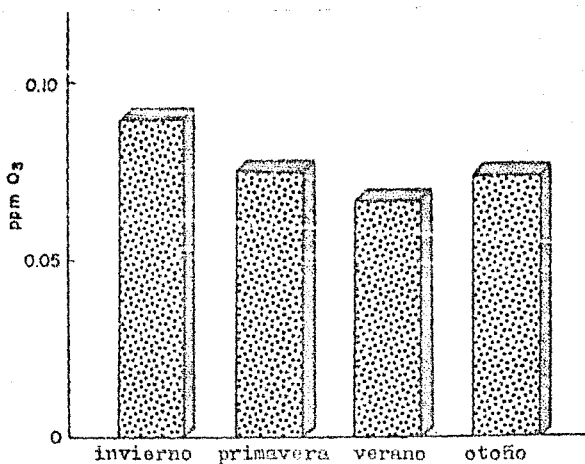


Figura 12. Promedio estacional del máximo nivel de ozono en la Ciudad Universitaria, México, D.F., durante 1984. Fuente: Bravo-Tórres 1985.

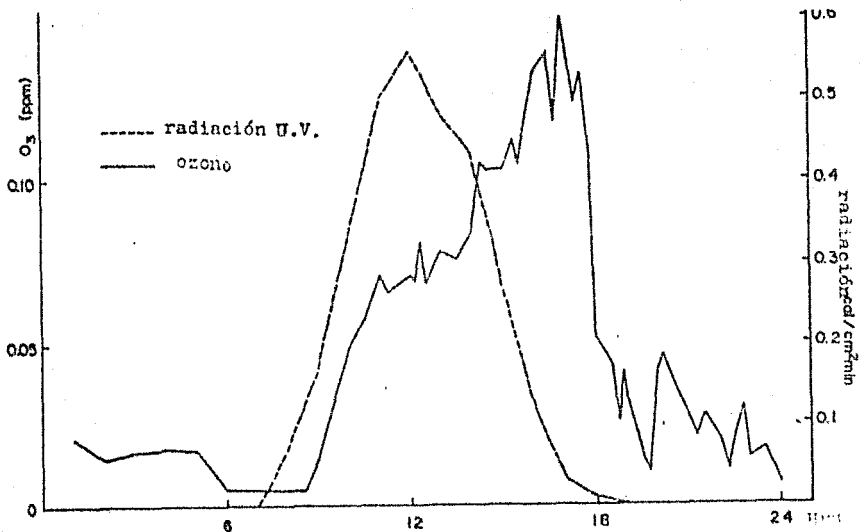


Figura 13. Concentración horaria de ozono y radiación solar en la Ciudad Universitaria, México, D.F., febrero de 1984. Fuente: Bravo-Torres 1985.

Las concentraciones altas de ozono suelen ser asociadas con un extrañamiento anticiclónico o sistema de alta presión (Kurshover 1967). La comparación es válida ya que los niveles bajos de ozono son asociados con ciclones (baja presión), vientos fuertes, precipitación abundante y reducida radiación solar (Tudwig, et al. 1977).

Es importante el rol que juega la complejidad del terreno urbano que se estudia, ya que de ello depende el grado de dispersión de contaminantes y las tendencias del flujo en la zona (Tong 1984).

III.- MODELOS MATEMÁTICOS.

Modelo Urbano de una Caja.

La ecuación de difusión/advección/transformación, es una aproximación a la ecuación que rige las concentraciones promedio de los contaminantes en un flujo turbulento y está dada por:

$$\frac{\partial \bar{x}_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u} \langle \bar{x}_i \rangle) = \nabla \cdot (K \nabla \langle \bar{x}_i \rangle) + P_i(\langle \bar{x}_1 \rangle, \langle \bar{x}_2 \rangle, \dots, \langle \bar{x}_n \rangle, T) + Q_i(\vec{x}, t) \quad (1)$$

los términos de esta ecuación son:

- $\langle \bar{x}_i \rangle$ Concentración promedio de contaminantes de la especie i, en g/m^3
- ∇ Operador gradiente en m^{-1} .
- \bar{u} Velocidad del aire en m/s
- T Temperatura ambiental, en $^{\circ}C$.
- K Tensor de difusión turbulenta.
- P_i Razón de generación o pérdida de especies químicas i, en $g/m^3 s$.
- Q_i Razón de emisión directa de contaminantes de la especie i en la posición \vec{x} , al tiempo t, en $g/m^3 s$.

La ecuación (1) es el punto de partida de la mayoría de los modelos fotoquímicos conocidos y en particular el modelo urbano de caja, se basa en dicha ecuación y le aplica algunas simplificaciones. La primera simplificación al modelo es la de separar al término $P_i(\langle \bar{x}_1 \rangle, \langle \bar{x}_2 \rangle, \dots, \langle \bar{x}_n \rangle, T)$ en dos tipos de reacciones: uno de generación y otro de destrucción química de contaminantes. El término de generación química se puede expresar por:

$$P_i = \sum_{j=1}^m K_j \prod_{h=1}^q \bar{x}_h$$

donde q especies químicas se combinan con m coeficientes K_j que representan la razón de generación de los contaminantes. El término de destrucción química de contaminantes C_i , se expresa como:

$$C_i = \bar{x}_i \sum_{j=1}^r K_j \prod_{h=1}^s \bar{x}_h \quad \text{o bien} \quad C_i = \bar{x}_i L_i$$

donde L_i es la razón de destrucción química de contaminantes. Reescribiendo la ecuación (1) en términos de la generación y destrucción de contaminantes X_i , tomando en cuenta la velocidad \vec{U} del viento en la dirección \vec{x} y despreciando la turbulencia y transporte fuera de la caja, se tendrá:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} + \vec{U} \frac{\partial X_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_v \frac{\partial X_i}{\partial z} \right) + P_i - L_i X_i + Q_i \quad (2)$$

Si se considera una caja cuadrada ($D \times D$) sobre la zona urbana, cuando la tapa de la caja coincide con la altura de mezclado se tendrá un volumen $V = D^2 h$ (Figura 14), si se considera además las concentraciones promedio horizontal y vertical \bar{X}_i y se aplican las técnicas de integración volumétrica utilizadas por Laird (1982), se obtiene la descripción de las concentraciones volumétricas promedios de los contaminantes en términos de sus condiciones a la frontera:

$$\frac{\partial \bar{X}_i}{\partial t} (D^2 h) + \vec{U} \bar{X}_i D h \int_{x=0}^{x=D} = K_v \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial z} D^2 \int_{z=0}^{z=h} + (P_i - \hat{L}_i \bar{X}_i + \hat{Q}_i) D^2 h \quad (3)$$

Una de las condiciones utilizadas en las técnicas de integración volumétrica, es la aproximación de homogeneidad espacial, esto es que cada contaminante X_i se emite y se mezcla uniformemente en toda la caja. La mayoría de las emisiones se localizan a lo largo y ancho de la caja, así mismo el grado de homogeneidad espacial de las emisiones es dependiente del tipo de contaminantes emitidos en el área. Las especies emitidas por los automóviles (hidrocarburos y monóxido de carbono) son mayores y más uniformes que otras especies emitidas por otras fuentes de contaminación, por tanto las áreas de mayor concentración de contaminantes son los cajones formados por las calles de la ciudad. Tomando en cuenta el grado de mezcla o turbulencia de la difusión y la convección, así como la distribución espacial (horizontal y vertical) de los contaminantes, las condiciones a la frontera para la caja urbana serán:

i) para el transporte advectivo horizontal dentro de la caja:

$$\vec{U} X_{1b} D h \Big|_{x=0}^{x=D} = \vec{U} \hat{X}_1 D h - \vec{U} X_{1b} D h \quad (4)$$

donde X_{1b} es el nivel de concentración de los contaminantes; el nivel de concentración de la caja $X_1 \Big|_{x=D} = \hat{X}_1$ es la concentración promedio dentro del volumen de la caja.

ii) para el transporte advectivo vertical dentro de la caja:

$$K_v \frac{\partial X_1}{\partial z} D^2 \Big|_{z=h} - K_v \frac{\partial X_1}{\partial z} D^2 \Big|_{z=0} = 1 \text{ cm/s.}$$

el transporte advectivo vertical de contaminantes X_1 a la superficie mediante mecanismos de deposición seca es casi nulo, ya que la velocidad de la deposición seca es del orden de 1 cm/s (Mc.Mahon-Denison 1979)

iii) para la tapa superior y el fondo de la caja:

$$K_v D^2 \frac{\partial X_1}{\partial z} \Big|_{z=0}^{z=h} = X_{oi} U^2 \frac{dh}{dt} \quad (5)$$

si sustituimos las ecuaciones (4) y (5) en la ecuación (3), se reemplaza la razón de emisión volumétrica de contaminantes \hat{Q}_1 por la razón de emisión de masa \hat{E}_1 y si se efectúa una separación de variables, se tendrá de acuerdo con Laird (1982):

$$\frac{\partial \hat{X}}{\partial t} = \left[\frac{X_{oi}}{h} \frac{dh}{dt} + \frac{\vec{U}}{D} X_{1b} + \hat{P}_1 + \frac{\hat{E}_1}{U^2 h} \right] - \hat{X}_1 \left[\frac{\vec{U}}{D} + \frac{1}{h} \cdot \frac{dh}{dt} + \hat{L}_1 \right] \quad (6)$$

Los términos físicos que intervienen en esta ecuación son:

$\frac{\vec{U}}{D} X_{1b}$ transporte advectivo de la concentración de fondo de los contaminantes X_1 al interior de la caja.

$\frac{X_{oi}}{h} \frac{dh}{dt}$ arrastre de la altura de mezclado.

\hat{P}_1 generación de contaminantes X_1

$\hat{L}_1 \hat{X}_1$ reacción de agotamiento o pérdida química de contaminantes

$$\frac{\hat{E}_i}{v h}$$

emisión primaria de contaminantes x_i

$$\frac{\vec{U}}{D} \hat{x}_i$$

pérdida de contaminantes x_i por advección.

$$\frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \hat{x}_i$$

difusión del volúmen expandido que aumenta la altura de mezcla.

La ecuación diferencial (5) dependiente del tiempo, describe al modelo urbano fotoquímico en una caja y de la concentración promedio dentro del volúmen de la caja \hat{x}_i , incorporando los procesos de generación y pérdida de contaminantes en términos químicos y meteorológicos.

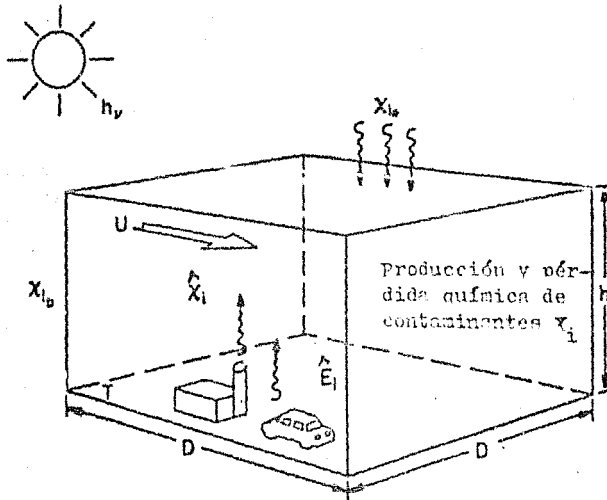


Figura 14. Ilustración esquemática de una caja urbana que contiene fuentes de contaminación y factores meteorológicos. Fuente: Long 1984.

Modelo Analítico de Promedio Espacial Fotoquímico (ASP).

El propósito ahora es el establecimiento de una ecuación de estado simplificada para el ozono y sus precursores, basada en los resultados obtenidos por Laird (1982), para el modelo urbano de caja. Dicha ecuación simplificada es el fundamento para el modelo analítico de promedio espacial fotoquímico más conocida como modelo ASP (Analytical Spatially-Averaged Photochemical Box Model).

De acuerdo con lo anterior, los cambios en el tiempo del volumen promedio de los contaminantes X_i , ecuación (6) puede ser expresada por:

$$\frac{\hat{\Delta} X_i}{\Delta t} = \underbrace{\left[\frac{X_i}{h} \frac{dh}{dt} + \frac{\bar{U}}{D} X_{ib} + \hat{P}_i + \frac{\hat{E}_i}{D h} \right]}_{B_i} - \underbrace{\frac{A_i}{X_i} \left[\frac{\bar{U}}{D} + \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} + \hat{L}_i \right]}_{A_i} \quad (7)$$

Los procesos que contribuyen a la producción de contaminantes P_i son de acuerdo con la ecuación anterior: la altura de mezclado, el transporte de la concentración de fondo de los contaminantes al interior de la caja, la producción lineal química de contaminantes y las fuentes de emisión directa; los mecanismos que influyen en la razón total de destrucción A_i son: el consumo por advección, la expansión del volumen de la caja por elevación de la altura de mezclado y el consumo lineal químico.

A la ecuación diferencial (7) se ha aplicado una solución analítica, más que de diferencias finitas y la primera tarea consiste en la integración en el tiempo de la rapidez de cambio de los contaminantes X_i . Si todos los parámetros permanecieran constantes durante un intervalo de tiempo t , la rapidez de la altura de mezclado dh/dt se supone constante, excepto para X_i . La ecuación (12) puede ser integrada como una ecuación diferencial de primer grado de la forma:

$$\frac{d X_i}{dt} + A_i X_i = B_i \quad (8)$$

esta ecuación se resuelve utilizando las técnicas de integración de factores empleadas por Wylie (1975) con los siguientes resultados:

$$X_i = B_i e^{(-A_i t)} \int_{x=0}^{x=t} \frac{1}{A_i} e^{(A_i x)} + C e^{(-A_i t)} \quad (9)$$

para determinar la constante de integración C, se requiere conocer las condiciones iniciales por tanto, la concentración al tiempo $t=0$ se supone que es X_{oi} , entonces la ecuación (9) se puede reescribir como:

$$X_i = \frac{B_i}{A_i} + \left[X_{oi} - \frac{B_i}{A_i} \right] e^{(-A_i t)} \quad (10)$$

La ecuación (10) nos da una descripción de los contaminantes X_i como una función del tiempo a condición de que los parámetros de producción B_i y de destrucción A_i de contaminantes, no cambien con el tiempo.

Si tomamos el límite cuando $t \rightarrow \infty$, la ecuación (10) se reduce a:

$$X_i = B_i / A_i \quad (11)$$

y esta es la solución al estado estacionario donde X_i es ahora independiente del tiempo.

Si tomamos el límite cuando $t \rightarrow 0$, resulta que $X_i = X_{oi}$ esto es que la concentración calculada es igual a la concentración inicial. Cuando esta situación ocurre, se tiene una solución no dependiente del tiempo y la concentración mantiene su estado estacionario.

Otro aspecto interesante de la ecuación (10) es la razón a la cual la concentración se aproxima al valor de su estado estacionario, representada en el término exponencial por el factor A_i o la suma de los términos causantes de las pérdidas de contaminantes X_i .

El término razón de pérdida A_1 es muy similar al término llamado por Lettau " frecuencia de flujo " (Lettau 1970) y es recíproco del término de "Pennekes," tiempo de ventilación " (Pennekes 1976). Resulta mas apropiado llamar al término A_1 " el recíproco de un tiempo constante " o " tiempo respuesta " (Long 1984). El tiempo respuesta del modelo urbano de una caja ,decae exponencialmente con una rapidéz de respuesta determinada por A_1 .

Para predecir una concentración promedio de contaminantes, la ecuación (10) se integra sobre el tiempo:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{T} \int_0^T x_i = \frac{1}{T} \int_0^T \left(\frac{B_i}{A_1} + \left(x_{oi} - \frac{B_i}{A_1} \right) e^{-(A_1 t)} \right) dt$$

realizando la integración en el supuesto de que A_1, B_i son constantes sobre todo el periodo de tiempo T , se obtiene:

$$\bar{x}_i = \frac{B_i}{A_1} \left[1 - \frac{1}{A_1 T} (1 - e^{-(A_1 T)}) \left(1 - \frac{x_{oi}}{(B_i/A_1)} \right) \right] \quad (12)$$

La ecuación anterior es una ecuación analítica generalizada que describe las concentraciones de ozono y sus precursores y es la base para el modelo ASP. Esta ecuación se debe aplicar para cierto orden en los contaminantes e ilustra sobre varios aspectos de la concentración promedio de los mismos.

Dentro del término en corchetes de la ecuación (12) aparece un término dependiente del tiempo T , que puede ser mayor o menor que 1, pero siempre positivo. Dos factores individuales inciden sobre el término dependiente del tiempo: la variación de la concentración inicial x_{oi} del valor del estado estacionario que contribuye a la magnitud de todos los términos dependientes del tiempo, si $x_{oi} = B_i/A_1$, se tiene que

el término dependiente del tiempo será $T=1$, $\bar{X}_i = B_i/A_i$ y el factor de concentración inicial $X_{oi}/(B_i/A_i)$ interviene para determinar cuando X_i es menor que, igual o mayor que el valor del estado estacionario, esto es: a) si $X_{oi} > B_i/A_i$ entonces: $\bar{X}_i > B_i/A_i$
 b) si $X_{oi} < B_i/A_i$ entonces: $\bar{X}_i < B_i/A_i$

El segundo factor influyente es el término $A_i t$, que es la suma de las razones de destrucción en tiempos iguales al tiempo analítico promedio T . Si tomamos el límite para $A_i T \rightarrow \infty$ (razones de destrucción muy rápidas o largos periodos promedios), la concentración promedio se aproxima al valor de la concentración del estado estacionario, esto es: $\bar{X}_i = B_i/A_i$. Si tomamos el límite para $A_i t \rightarrow 0$ (razones de destrucción muy lentas o periodos promedio muy cortos), la concentración promedio se reduce a la concentración inicial, esto es: $\bar{X}_i = X_{oi}$.

En el caso en que no exista proceso de destrucción de contaminantes, esto es que: $A_i = 0$, la ecuación (12) queda indefinida. Para determinar la concentración promedio \bar{X}_i de contaminantes, partiendo de las características de un contaminante inerte en condiciones de calma y altura de mezclado constante, se utiliza la ecuación:

$$\frac{d X_i}{dt} = B_i \quad (13)$$

la cual puede integrarse en el tiempo para determinar la concentración promedio:

$$\bar{X}_i = \frac{B_i T}{2} + X_{oi} \quad (14)$$

Las ecuaciones utilizadas para ozono y sus precursores se basan en la ecuación generalizada del modelo ASP, ecuación (12). En la figura 15. se muestra un esquema del modelo ASP en términos de las concentraciones iniciales y las condiciones meteorológicas y de emisión, los términos de producción P_i y de pérdida de contaminantes L_i se basan en

el sistema de reacciones simplificadas usadas por Laird (1982) que se muestran en las tablas No. 6 y No. 7., los términos de generación B_i y pérdida A_i para ozono y sus precursores se encuentran en la tabla No. 8.

Conct. Iniciales de:

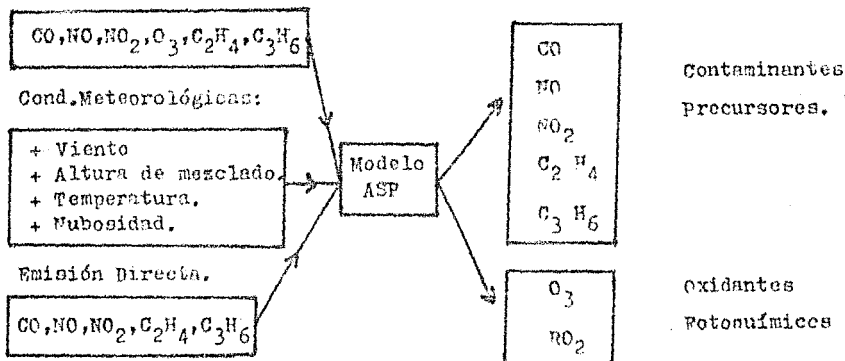


Figura. 15. Representación esquemática del modelo ASP, en términos de las concentraciones iniciales y las condiciones meteorológicas y de emisión directa. Fuente: Laird, A.R. 1982.

Reacción	Coefficiente
1.- $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_1 = 0.011 \exp(-.39M(z)) Y_{ij}$
2.- $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$K_2 = 1.1 \times 10^{-4} \exp(510/T)$
3.- $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_3 = 2.1 \times 10^{-12} \exp(-1450/T)$
4.- $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$K_4 = 2.6 \times 10^{-11}$
5.- $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$K_5 = 5.4 \times 10^{-12}$
6.- $\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$K_6 = 3.1 \times 10^{-13}$
7.- $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$K_7 = 8.2 \times 10^{-12}$
8.- $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$K_8 = 8.2 \times 10^{-12}$

donde $M(z)$ es la masa óptica del aire.

z es el ángulo zenital

Y_{ij} es el promedio de la radiación solar recibida

T es la temperatura ambiental en $^{\circ}\text{K}$.

Tabla 6. Sistema de reacciones simplificadas basadas en propileno y etileno y sus respectivos coeficientes de reacción. Fuente: Laird 1982.

1. $\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[NO_2] - k_3[NO][O_3]$
2. $\frac{d[NO]}{dt} = k_1[NO_2] - k_3[O_3][NO] - k_7[CH_3O_2\cdot][NO] - k_8[HO_2\cdot][NO]$
3. $\frac{d[NO_2]}{dt} = k_3[O_3][NO] + k_7[CH_3O_2\cdot][NO] + k_8[HO_2\cdot][NO] - k_1[NO_2]$
4. $\frac{d[HO_2\cdot]}{dt} = k_5[CO][OH\cdot] + k_7[CH_3O_2\cdot][NO] - k_8[HO_2\cdot][NO]$
5. $\frac{d[CH_3O_2\cdot]}{dt} = k_4[C_2H_6][OH\cdot] + k_5[C_2H_4][OH\cdot] - k_7[CH_3O_2\cdot][NO]$
6. $\frac{d[C_2H_6]}{dt} = -k_4[C_2H_6][OH\cdot]$
7. $\frac{d[C_2H_4]}{dt} = -k_5[C_2H_4][OH\cdot]$

Tabla 7. Expresiones químicas de un sistema simplificado de ecuaciones de velocidad de reacción. Fuente: Laird.A.R., 1982.

Contaminante	Difusión	Transporte de fondo	Generación química B _i	Emisión directa	Advección	Expansión	Agotamiento químico A _i
[O ₃]	$\frac{[O_3]_0}{h} \frac{dh}{dt}$	$\frac{U}{D} [O_3]_0$	$\cdot k_1[NO_2]$		$\frac{U}{D}$	$\cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$	$\cdot k_3[NO]$
[NO]	$\frac{[NO]_0}{h} \frac{dh}{dt}$	$\frac{U}{D} [NO]_0$	$\cdot k_1[NO_2]_0$	$\cdot \frac{F_{NO}}{D^2 h}$	$\frac{U}{D}$	$\cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$	$\cdot k_3[O_3]_0 + k_7[NO_2\cdot]$
[NO ₂]	$\frac{[NO_2]_0}{h} \frac{dh}{dt}$	$\frac{U}{D} [NO_2]_0$	$\cdot k_1[NO_2]_0 + k_8[NO_2\cdot][NO]_0$	$\cdot \frac{F_{NO_2}}{D^2 h}$	$\frac{U}{D}$	$\cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$	$\cdot k_4$
[C ₂ H ₆]	$\frac{[C_2H_6]_0}{h} \frac{dh}{dt}$	$\frac{U}{D} [C_2H_6]_0$		$\cdot \frac{F_{C_2H_6}}{D^2 h}$	$\frac{U}{D}$	$\cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$	$\cdot k_4[OH\cdot]$
[C ₂ H ₄]	$\frac{[C_2H_4]_0}{h} \frac{dh}{dt}$	$\frac{U}{D} [C_2H_4]_0$		$\cdot \frac{F_{C_2H_4}}{D^2 h}$	$\frac{U}{D}$	$\cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$	$\cdot k_5[OH\cdot]$
[NO ₂ ·]			$k_4[OH\cdot] + k_5[OH\cdot](k_4[C_2H_6] + k_5[C_2H_4])$				$k_7[NO]$
[CO]	$\frac{[CO]_0}{h} \frac{dh}{dt}$	$\frac{U}{D} [CO]_0$		$\cdot \frac{F_{CO}}{D^2 h}$	$\frac{U}{D}$	$\cdot \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$	

[NO₂·] = [NO₂·] + [CO₂O₂·]; [NO₂·] en estado estacionario: [NO₂·] = F₁/k₁.

Tabla 8. Términos de producción B_i y pérdida A_i para ozono y sus precursores. Fuente: Laird.A.R., 1982.

IV. EJECUCION DEL MODELO A LA ZMCM

El modelo analítico de promedio espacial fotoquímico (ASP) desarrollado por Long (1984), fué adaptado a la ZMCM mediante el uso de factores específicos para dicha zona tales como: las emisiones propias del área, las concentraciones de fondo y de imisión de los contaminantes de niveles superiores de la atmósfera, así como las condiciones meteorológicas propias del área, ya que las constantes de velocidad de reacción consideradas en el modelo están en función de la presión y la temperatura atmosféricas. El modelo analítico de promedio espacial fotoquímico (ASP) codificado en Fortran y adecuado a la ZMCM se presenta en el apéndice.

Las concentraciones inicial y de fondo de los contaminantes se obtuvieron a partir de los perfiles monitoreados en el Centro de Ciencias de la Atmósfera y a partir de los considerados por el autor del modelo, las concentraciones de reingreso se obtuvieron siguiendo los procedimientos de Laird (1982).

Las emisiones de los contaminantes precursores para una área de 30 km^2 dentro de la ZMCM, se calcularon a partir de los datos proporcionados por Bravo, et. al. (1984) y SEDUE (1987), de los cuales se obtuvieron los siguientes valores totales: Hidrocarburos Totales: (HCT) = 432 KE/s, Oxidos de Nitrógeno: (NO_x) = 5.76 KE/s, Monóxido de Carbono (CO) = 110 KE/s. El cálculo de etileno (C_2H_4) y de propileno (C_3H_6) a partir de Hidrocarburos Totales (HCT), se efectuó de acuerdo con lo sugerido por Aderson, et. al. (1977) esto es, que del total de hidrocarburos emitidos; 25 % corresponde a hidrocarburos no reactivos y 75 % a hidrocarburos reactivos, de los cuales tan solo el 25 % corresponde a la mezcla propileno-etileno y el resto a otros compuestos.

La distribución horaria de emisión propuesta para estos compuestos se muestran en la figura 16. El cálculo para óxido de nitrógeno (NO) y bióxido de nitrógeno (NO₂), se efectuó de acuerdo con lo sugerido por Bravo, et. al. (1985) esto es que: del total de óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidos, 85 % corresponde a óxidos de nitrógeno (NO) y el 15 % restante a bióxido de nitrógeno (NO₂) en la ZMCM. La distribución horaria de emisión propuesta para estos compuestos se muestra en la figura No.17. La distribución horaria de emisión propuesta para monóxido de carbono (CO), se muestra en la figura 18

Aéaptación del Modelo a las Condiciones Meteorológicas de la ZMCM

Los datos de entrada del modelo referentes a las concentraciones inicial, de fondo y de inmisión atmosférica se expresan moléculas/cm³ a la presión atmosférica de la zona de interés. En condiciones estandar (P=1 atm., T=25 °C, V_m=22.4 L), dichos cálculos se realizan mediante:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \text{PPM} \times \text{PM} \times 10^{-3} / \text{V}_m \quad (15)$$

donde: PPM = partes por millón.

PM = Peso molecular.

V_m = volumen de una mol al nivel del mar

para el caso de la ZMCM con una presión barométrica promedio de 0.77 atm, V_m = 31.7 L. la relación anterior se transforma en:

$$1 \text{ PPB} = 3.97 \times 10^{11} \text{ moléculas}/\text{cm}^3 \quad (16)$$

donde: PPB = partes per billón.

Las emisiones horarias para la ZMCM en moléculas/seg, se calculan a partir de la ecuación de estado para un gas ideal:

$$P V = n R T$$

de la cual se obtiene:

$$N = \frac{P V}{R T} N_0$$

$R=8.314 \text{ J/}^\circ\text{K Kg mol}$ es la constante universal del estado gaseoso
 N = número de moléculas por unidad de masa.

$N_0 = 6.022 \times 10^{23}$ moléculas/Kg. mol es el número de Avogadro.

En condiciones estandar ($P=1 \text{ atm.}, T=25^\circ\text{C}, V_m=22.4 \text{ L}, N=2.46 \times 10^{25}$
 moléculas/Kg. Para la ZMCM ($P=0.77 \text{ atm.}, T=25^\circ\text{C}, V_m=31.7 \text{ L}, N=1.93 \times$
 10^{25} moléculas/Kg y las emisiones horarias en moléculas/seg están da-
 das por:

$$E_h = N \times E \times P \quad (17)$$

donde: N = número de moléculas por unidad de masa para la ZMCM.
 E = es el factor de emisión del contaminante.
 P = la probabilidad de distribución del contaminante.

2.3.- La nubosidad o cobertura del cielo, se obtuvo a partir de la
 ecuación para el promedio de la radiación solar recibida propuesta
 por Jones, et. al. (1961):

$$Y_{ij} = (G_{ij}/0.0209) \exp \{(-0.175 + H_{ij}) M(z)\} \quad (18)$$

donde G_{ij} y H_{ij} son constantes para cada tipo de nube (alta, media,
 baja) y $M(z)$ es la masa óptica del aire definida por Kasten (1966)
 como:

$$M(z) = 1/(\cos z + 0.15(93.9-z)^{-1.253}) \quad (19)$$

en donde z es el ángulo zenital local determinado por Sellers (1969)
 por:

$$\cos z = \sin \phi \sin D + \cos \phi \cos D \cos G \quad (20)$$

donde: ϕ = es la latitud de la zona de interés.
 D = es el ángulo de declinación terrestre.
 G = ángulo horario.

Para el caso de la ZMCM cuyas condiciones son: $P=0.77 \text{ atm.}, \phi = 19^\circ 35'$
 $\text{Long} = 99^\circ 40'$ el cálculo de D y G se realizan de acuerdo con Garret
 (1978) por:

$$D = 23.5^\circ \cos (\pi - \pi)(JD + 10)/182.5) \quad (21)$$

$$G = 12^{\circ} |N-T| \quad (22)$$

donde: JD = el número del día durante el año.

N = el medio día local definido por (23)

T = el tiempo local.

$$N = 12^{\circ} + \frac{\text{Long.} - 105^{\circ}}{15^{\circ}} - e \quad (23)$$

siendo e la variación del medio día local.

Altura de Mezclado. La capa de aire sobre la superficie de la zona de interés en donde se presenta el mezclado intenso de los contaminantes, recibe el nombre de altura de mezclado. La estimación de la altura de mezclado se basa en el estudio realizado por Bravo, et. al. (1987), el cual utiliza el concepto de temperatura potencial (θ) relacionado con la estabilidad de la atmósfera. Tal concepto nos permite identificar la adiabática seca en la cual quedan relacionadas una combinación particular de temperatura y presión y se define de acuerdo con Gibson (1981) por:

$$\theta = T (1,000/P)^{-0.28} \quad (24)$$

donde: θ = temperatura potencial.

T = temperatura ambiental en $^{\circ}\text{K}$

P = presión barométrica de la zona de interés en mb.

El criterio para estimar la altura de mezclado se basa en la comparación entre las temperaturas potenciales a varios niveles de la atmósfera. Si la temperatura potencial (θ) decrece con la altura, la atmósfera es inestable, si aumenta es estable.

El algoritmo para obtener las alturas de mezclado mínima y máxima, requiere de los datos de radiosondeo de las 00.00 Z y las 12.00 Z. La secuencia de pases de dicho algoritmo llevan a la determinación de la altura mínima y máxima de la capa de mezclado y son los puntos en los cuales los gradientes térmicos adiabáticos respectivos, tomados

a partir de la superficie, intersecan el perfil vertical de temperatura correspondiente, mediante:

$$H_M = \frac{T - T_m}{T_M - T_m} \times (T_m - T_m) + H_m \quad (25)$$

donde: T_M = es la temperatura máxima registrada por los radiosondeos

T_m = es la temperatura mínima registrada por los radiosondeos

H_m = es la altura mínima de la capa de mezclado.

T = es la temperatura promedio horaria.

Monitoreo de la Calidad del Aire.

El monitoreo de la calidad del aire en la ZMCM y las condiciones meteorológicas para los días examinados, se llevó a cabo en los sitios señalados en la figura 19 y las técnicas de monitoreo se describen en la tabla 10.

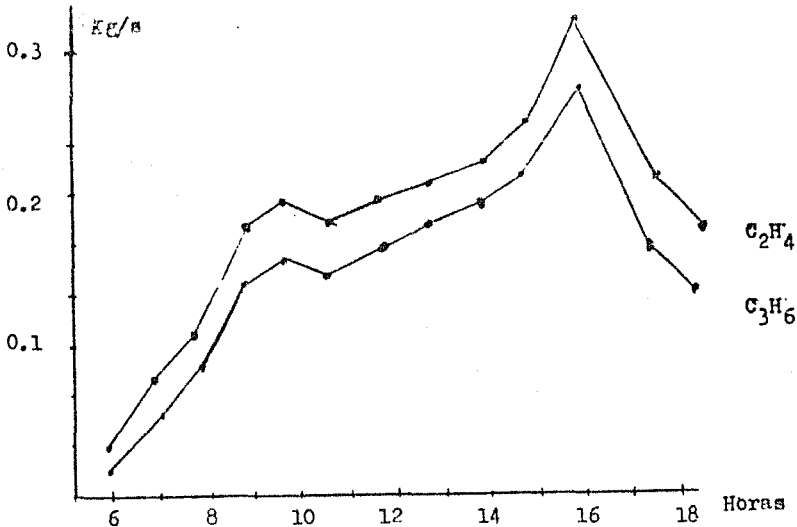


Figura 16. Distribuciones horarias de las emisiones de etileno y propileno propuestas para la ZMCM en Kg/s.

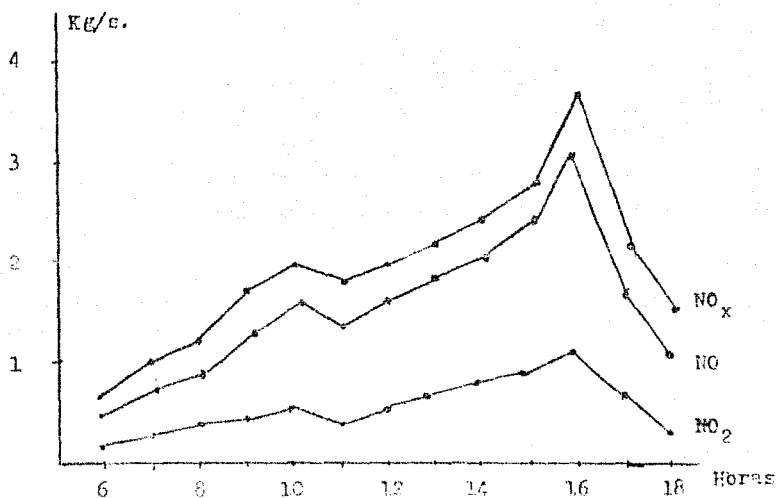


Figura 17. Distribución horaria de las emisiones de óxidos de nitrógeno propuesta para la ZMCM en kg/s.

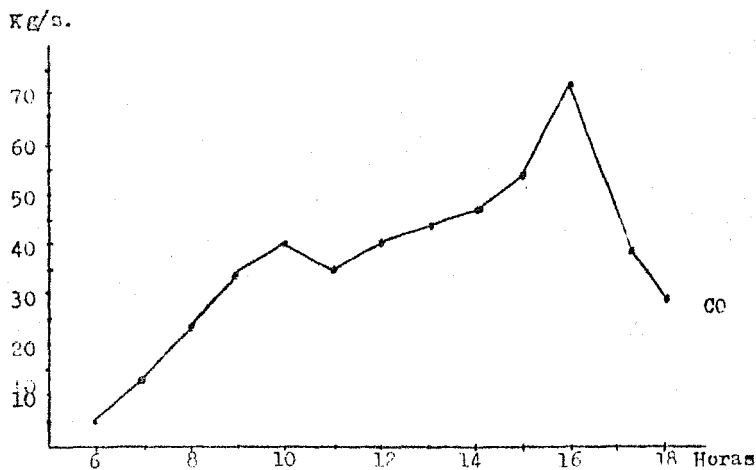


Figura 18. Distribución horaria de las emisiones de monóxido de carbono propuesta para la ZMCM en kg/s.

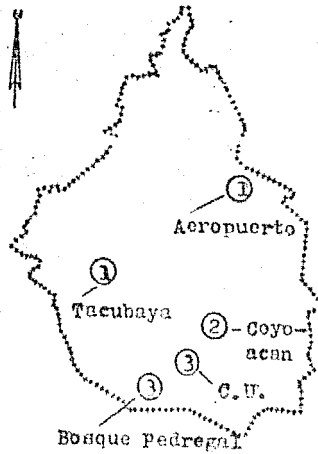


Figura 19. Estaciones de monitoreo en la ZMCM. Clave: 1= monitoreo meteorológico, 2= monitoreo de contaminantes y 3= monitoreo de contaminantes y condiciones meteorológicas.

Compuesto	Fórmula	Concentrac. de Fondo	Concentrac. de Inmisión
Ozono	O_3	50 ppb	50 ppb
Oxido de nitrógeno	NO	1 ppb	1 ppb
Dióxido de nitrógeno	NO_2	2 ppb	2 ppb
Etileno	C_2H_4	7 ppb	7 ppb
Propileno	C_3H_6	3 ppb	3 ppb
Monóxido de carbono	CO	1,000 ppb	1,000 ppb

Tabla. 9. Concentraciones promedio de fondo y de ingreso (inmisión) para la ZMCM.

Parámetro	Equipo	Téc. Analítica	Téc. de Calibración	Respuesta
Ozono	Analizador Beckman Modelo 950	Quimiluminiscencia.	Interms. Método de Ioduro de Potasio	± 3 seg
Oxidos de Nitrógeno	Analizador Beckman Modelo 952	Quimiluminiscencia.	Gases estandar de Calibración	± 3 seg
Hidrocarburos Totales	Analizador Beckman Modelo 400	Ionización de flama	Gases estandar de Calibración.	10.5 seg
Monóxido de Carbono	Analizador Beckman Modelo 865	Infrarrojo doble celda	Gases estandar de Calibración.	± 0.5 seg
Velocidad del viento	Transmisor Geotech. Modelo 1564R	Transmisión de velocidad con anemómetro.	Electrónica interna	10.5 seg
Dirección del viento	Transmisor Geotech Modelo 1565R	Transmisión de dirección con veleta.	Orientación Magnética	10.5 seg
Radiación Solar	radiómetro Eppley.	Sensor Electrónico	Lámpara estandar	± 0.5 seg
Temperatura	Sensor Geotech Modelo 327	Sensor de Temperatura ambiental dinámico	Termómetro de mercurio	± 0.5 seg

Tabla 10. Técnicas de monitoreo de contaminantes y medición de parámetros meteorológicos usados en la estación de monitoreo de la Sección de Contaminación Ambiental del CCA en la Cd. Universitaria de la ZMCA.

V. RESULTADOS CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

El modelo ASP adecuado a la ZMCM se aplicó para un conjunto de 21 casos seleccionados de un periodo de 7 meses, dicho conjunto quedó integrado por subconjuntos de 3 casos por mes; uno de alta concentración promedio (por arriba de la norma de calidad del aire 0.11 ppm), otro de regular concentración promedio (alrededor de los 0.11 ppm) y un último por abajo de la norma de calidad del aire.

Resultados.

Los resultados obtenidos siguiendo este tipo de criterios para ozono son los siguientes:

- Para los días de alta concentración promedio, el pronóstico realizado para ozono, resulta inferior en un 30 % con respecto de los datos de monitoreo. Figura 20.
- Para los días de concentración promedio regular, el pronóstico realizado para ozono, oscila dentro de un rango del 15 % a partir de los datos de monitoreo. Figura 21.
- Para días de concentración promedio baja, el pronóstico realizado para ozono, resulta superior en un 30 % con respecto de los datos de monitoreo. Figura 22.
- La falta de un inventario adecuado de emisiones a la atmósfera de la ZMCM, es sin duda una de las fuentes más viables de error; es de esperar una mejor adecuación del pronóstico al monitoreo en la medida en que las emisiones propuestas se asemejen a las emisiones reales.
- Los resultados obtenidos a partir de variar las concentraciones de las emisiones propuestas de etileno y propileno, se ilustran en la figura 23, en la cual se observa una mayor adecuación del pronóstico al monitoreo al incrementarse la relación etileno/propileno.
- La relación hidrocarburos totales/óxidos totales de nitrógeno, se mantuvo constante en todos los casos analizados.

- Si la velocidad del viento se mantiene sin variaciones bruscas (± 1 m/s), la pendiente de las concentraciones promedio cambia de valor moderadamente, en tanto que si el cambio en la velocidad del viento es mayor a 1 m/s, la pendiente de las concentraciones promedio cambia de valor en forma más pronunciada. Los casos de alta concentración promedio corresponden a velocidades de viento menores a los 2 m/s, los de concentraciones promedio regulares corresponden a velocidades situadas entre los 2 m/s y los 5 m/s y las de bajas concentraciones promedio coinciden con velocidades de viento mayores a 5 m/s.
- Las concentraciones de ozono se encuentran relacionadas directamente con la radiación solar promedio recibida en la zona de interés. Los casos de altas concentraciones promedio corresponden a una radiación solar promedio mayor a $0.20 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$, los de concentraciones promedio regulares corresponden a una radiación solar promedio situada entre $0.20 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ y $0.10 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$, los de concentraciones promedio bajas corresponden a una radiación solar promedio menor a $0.10 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$.
- La altura de mezclado calculada de acuerdo con la técnica descrita anteriormente, se situó inicialmente alrededor de los 1,000 m sobre la superficie y la altura final rebasó en algunos casos los 3,000 m sobre la superficie de la ZMCM.

Conclusiones.

- El modelo ASP resulta útil en el pronóstico de ozono con un rango de error situado entre el 15 % y el 30 %, con respecto de los datos obtenidos por monitoreo. Estos errores se reducirían si se contara con un inventario actualizado de emisiones.
- La relación propileno/etileno en la cual el modelo ASP funciona en condiciones óptimas fué de 70 partes de etileno cada 30 partes de propileno, de ahí que se proponga para la ZMCM la relación:

$$\frac{C_3 H_6}{C_2 H_4} = 0.428$$

- La relación hidrocarburos totales (HCT)/óxidos totales de nitrógeno (NO_x), a la cual el modelo ASP funciona en condiciones óptimas para la ZMCM es la siguiente:

$$\frac{HCT}{NO_x} = 19.5$$

- Se observa una relación directa entre la velocidad del viento y las concentraciones promedio de ozono. al aumentar la velocidad del viento se favorece la dispersión del oxidante fotoquímico.
- Se observa un incremento en la temperatura y en las concentraciones promedio, con el incremento en la radiación solar promedio recibida en la zona.
- En términos generales se puede observar que al rebasar la altura de mezcla el nivel de los 2,000 m, se favorece la dispersión, dando como resultado una disminución en las concentraciones promedio pronosticadas.

Sugerencias.

Es recomendable para futuros trabajos sobre el tema, llevar a efecto consideraciones entre otros a los siguientes tópicos:

- Realizar un inventario actualizado de emisiones a la atmósfera para la ZMCM, con el fin de reducir los errores obtenidos en el pronóstico al aplicar el modelo ASP y servir de base para otras investigaciones.
- La inclusión en el modelo de la humedad relativa y su posible relación con las concentraciones promedio pronosticadas.
- Llevar a cabo la comprobación de la relación $C_3 H_6 / C_2 H_4$ pro-

puesta para la ZMCA.

- Analizar mas detalladamente el pronóstico realizado por el modelo ASF para los contaminantes precursores.
- La inclusión en el modelo de una subrutina que calcule la estadística de los perfiles monitoreados y pronosticados y presente los resultados en forma gráfica y analítica con el fin de que los análisis de los casos resulten mas inmediatos.
- La aplicación del modelo para un número mayor de estaciones de monitoreo en la ZMCA, con el fin de reducir en lo mas posible el error que se obtiene en el pronóstico de ozono.
- La aplicación del modelo en temporada de lluvias, con el fin de determinar si el modelo se adapta a las nuevas condiciones meteorológicas o sufre modificaciones en su estructura.
- Se recomienda a Instituciones académicas y de investigación, hacer uso de este modelo en el pronóstico de oxidantes fotoquímicos que pudieran ser la base de futuras investigaciones.
- Se recomienda a Instituciones avocadas al control de la contaminación atmosférica, el uso de este modelo para el pronóstico de posibles emergencias en la ZMCA, en lo que a contaminación por ozono se refiere y como auxiliar en la toma de decisiones sobre prevención, control y planes de emergencia por contaminación atmosférica en la ZMCA.

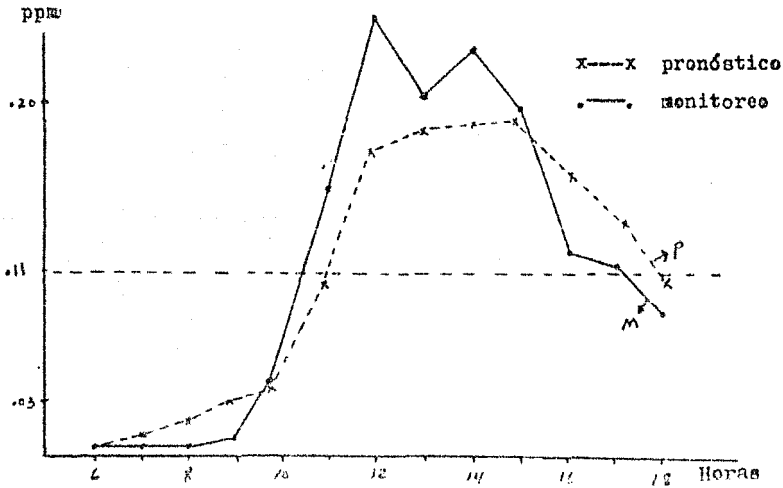


Figura 20. Pronóstico y monitoreo de ozono para el 30 de enero de 1987. Las concentraciones promedio altas están asociadas con velocidades de viento menores a 2 m/s, radiación solar promedio mayor a $0.20 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ y altura de mezclado situada entre 1,000 y 2,500 m.

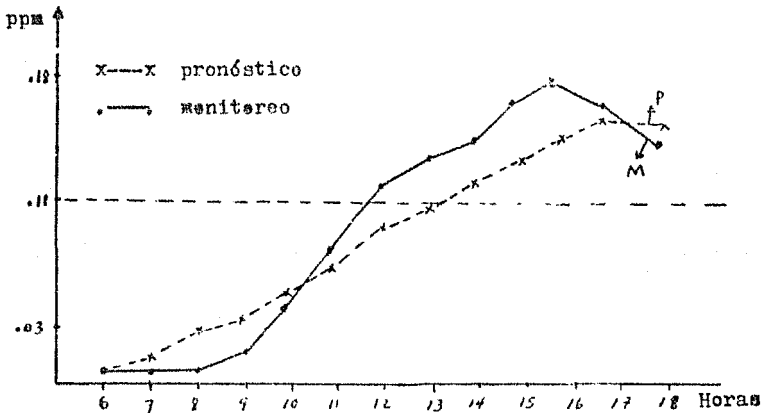


Figura 21. Pronóstico y monitoreo de ozono para el 12 de febrero de 1987. Las concentraciones promedio regulares están asociadas con velocidades situadas entre 2 m/s y 5 m/s, radiación solar promedio entre 0.20 y $0.10 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ y altura de mezclado entre 1,000 y 2,500 m.

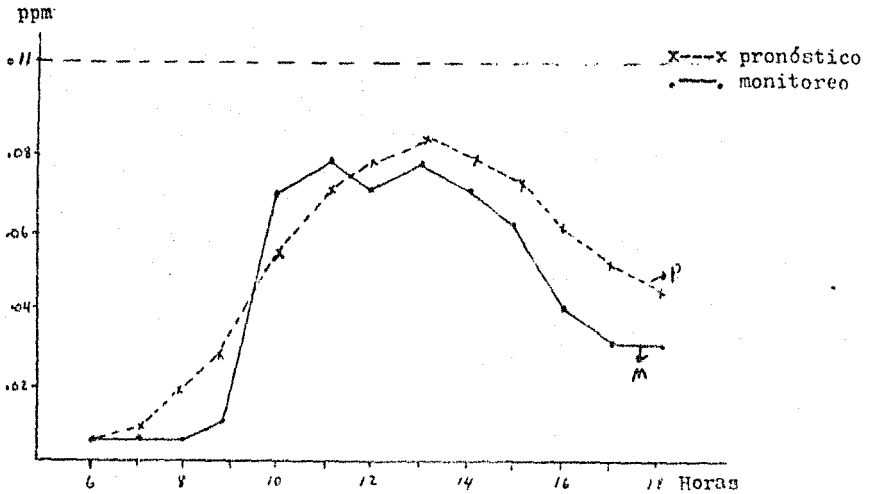


Figura 22 . Pronóstico y monitoreo de ozono para el 5 de febrero de 1987. Las concentraciones promedio bajas están asociadas con velocidades de viento mayores a 5 m/s, radiación solar promedio menor a $0.10 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ y altura de mezclada entre los 1,500 m. y los 3,000 m.

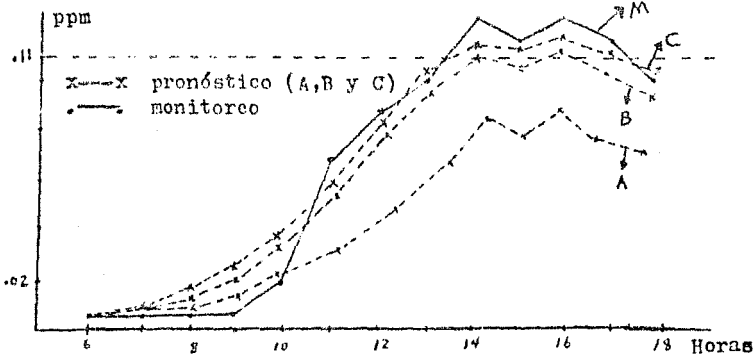


Figura 23 . Monitoreo y pronóstico de ozono para el 6 de enero de 1987. Los diversos pronósticos corresponden a razones etileno/propileno diferentes: A=50/50, B= 40/60 y C= 30/70. Nótese que la razón C es la óptima para la ZMCH.

VI. APENDICE.

MODELO ANALITICO

```

100  SERRLEST
200  C*FILE 5(KIND=DISK,TITLE="M001.",FILETYPE=7)
300  FILE 5=C001,UNIT=DISK,RECORD=14,BLOCKING=30
400  C*FILE 6=C00P,UNIT=DISK,RECORD=22,BLOCKING=30
500  FILE 6(KIND=REMOTE,MAXRECSIZE=137)
600  C      CODIFICACION EN FORTRAN DEL MODELO ANALITICO DE PROMEDIO
700  C      ESPACIAL FOTOQUIMICO (ASP-MODEL)
800  C
900      DIMENSION RTIME(15),ETIME(15),U(15),CC(15),H(15)
1000     DIMENSION ENO2(15),ECH3(15),ECH2(15),ECO(15),OHP(12)
1100     DIMENSION CO(15),NO2(15),CH3(15),CH2(15),NO(15)
1200     DIMENSION TEMP(15),CNO(15),N(15),O3(15)
1300     REAL K1,K1ZC,K3,K4,K5,K6,K8,NO,N02,N02D,N0P,N02P,N0G
1400     REAL N0N,N0Z4,NTIME,NO2A,NOA,NOAV,NOZAV,N0SS,N0ZSS
1500     REAL N00P,N0ZP)
1600     DATA 0/30./
1700     DATA 1/30./
1800     DATA K4/2.0553E-11/
1900     DATA K5/4.204E-12/
2000     DATA K6/2.428E-13/
2100     DATA K8/6.352E-12/
2200     DATA 0PEF/320000./
2300     DATA (OHP(I),I=1,12)/0.5,1.25,2.25,3.75,6.5,7.75,8.25,8.3,7.8,
2400     1      6.0,5.25,4.25/
2500  C
2600  C      LECTURA DE LAS CONCENTRACIONES INICIAL,DE ARRASTRE
2700  C      Y DE FONDO PARA LA ZMCM
2800  C
2900     READ(5,910) HHRS
3000     READ(5,910) G30P,N020P,N0CP,CH30P,CH20P,COCP
3100     READ(5,910) E030P,ENO20P,ENO0P,ECH30P,ECH20P,ECO0P

```

```

3200 READ(5,919) A003P,A0000P,ADN0P,ADCH2P,ADCH0P,ADCCP
3300 D=D*100000
3400 OT0=O00P*2.9353E+10
3500 N020=N020P*2.9353E+10
3600 N00=N00P*2.9353E+10
3700 CH20=CH20P*2.9353E+10
3800 CH0=CH0P*2.9353E+10
3900 C00=C00P*2.9353E+10
4000 A00=N00
4100 RE030=E030P*2.9353E+10
4200 REN020=EN020P*2.9353E+10
4300 REN00=EN00P*2.9353E+10
4400 RECH30=ECH30P*2.9353E+10
4500 RECH20=ECH20P*2.9353E+10
4600 RECO0=ECO0P*2.9353E+10
4700 RAO30=A003P*2.9353E+10
4800 RAN020=ADN02P*2.9353E+10
4900 RAN00=ADN0P*2.9353E+10
5000 RACH30=ADCH3P*2.9353E+10
5100 RACH20=ADCH2P*2.9353E+10
5200 RAC00=ADCO0P*2.9353E+10
5300 C
5400 C DETERMINACION DEL NUMERO DE INTERVALOS P REQUERIDOS
5500 C CADA HORA PARA EL PERIODO ANALITICO PROMEDIO T
5600 C
5700 RTIME=3600./T
5800 NDTIME=RTIME
5900 RIME=NDTIME
6000 FDIF=RTIME-FLOAT(NDTIME)
6100 IF(FDIF.NE.0.) NDTIME=NDTIME+1
6200 C
6300 C LECTURA DE LAS EMISIONES ATMOSFERICAS HORARIAS
6400 C PARA LA ZMCM EN MOLECULAS/SPC

6500 C
6600 DO 10 IHR=1,4HR
6700 READ(5,919) ECH2(IHR),ECH3(IHR)
6800 10 CONTINUE

```

```

6900      DO 20 IHR=1,NHRS
7000      READ(5,920) ENO(IHR),ENO2(IHR),ECO(IHR)
7100      20 CONTINUE
7200      C
7300      C   LECTURA DE LA INFORMACION METEOROLOGICA
7400      C
7500      READ(5,930) IYR,JDATE,NHRS
7600      DO 30 IHR=1,NHRS
7700      READ(5,940) BTIME(IHR),CTIME(IHR),U(IHR),CC(IHR),H(IHR),TEMP(IHR)
7800      U(IHR)=U(IHR)*100.
7900      H(IHR)=H(IHR)*100.
8000      30 CONTINUE
8100      DO 40 IHR=1,NHRS
8200      IHRP1=IHR+1
8300      IHRP1=MINO(IHRP1,NHRS)
8400      W(IHR)=(H(IHRP1)-H(IHR))/3600.
8500      W(IHR)=AMAX1(W(IHR),0.)
8600      40 CONTINUE
8700      DP=D/100000.
8800      C
8900      C   ESCRITURA DE LA INFORMACION DEL ENCABEZADO
9000      C
9100      WRITE(6,950) IYR,JDATE,NHRS,DP,OSOP,ROZOP,NOOP,CH3OP,CH2OP,COOP
9200      WRITE(6,960) EG3OP,EN02OP,ENCOOP,ECH3OP,ECH2OP,ECCOP,AD03P,ADMC2P,
9300      1      ADNOP,ADCH3P,ADCH2P,ADCOPT
9400      WRITE(6,970)
9500      C
9600      C   CALCULO DEL CICLO DURANTE LAS HORAS DEL DIA
9700      C
9800      DO 60 IHR=1,NHRS
9900      S03=0
10000     S0=0
10100     S02=0
10200     SCH3=0
10300     SCH2=0
10400     S402=0
10500     SCO=0

```



```

10600      K3=0.73*2.1E-12*EXP(-145(L/707P(IHR)))
10700      OHP=(OHP(IHR)*1.E+05)*(OHP/D)
10800      C
10900      C   CALCULO DEL CICLO PARA LOS PERIODOOS ANALITICOS DE CADA HORA
11000      C
11100      DO 50 J=1,NDTIME
11200      RJ=J
11300      RJM1=J-1
11400      NTIME=STIME(IHR)+RJ/RTIME
11500      TBEGI=NTIME(IHR)+RJM1/RTIME
11600      OTIME=(TBEGI+NTIME)/2.
11700      CALL KICAL(K1,K12),CC(IHR),JDATE,STIME)
11800      C
11900      C   CONCENTRACIONES DE MONOXIDO DE CARBONO
12000      C
12100      COSS=(CECO(IHR)/(D*D*H(IHR)))+(C(IHR)*RACCO/D)+(W(IHR)*FECCO/H(IHR
12200      1)))/((C(IHR)/D)+(W(IHR)/H(IHR)))
12300      FACT=T*(((C(IHR)/D)+W(IHR)/H(IHR)))
12400      EXFACT=EXP(-FACT)
12500      COA=COSS-(COSS-0.05)*EXFACT
12600      CON=COSS*(1.-(1./FACT))*(1.-EXFACT)*(1.-(COA/COSS))
12700      C
12800      C   CONCENTRACIONES DE PROPILENO
12900      C
13000      CHSS=((ECH3(IHR)/(D*D*H(IHR)))+(ECH3.*W(IHR)
13100      1   /H(IHR))+(C(IHR)*RACH3/D))
13200      2   /(((C(IHR)/D)+K4*OH)/(W(IHR)/H(IHR)))
13300      FACT=T*(((C(IHR)/D)+K4*OH)/(W(IHR)/H(IHR)))
13400      EXFACT=EXP(-FACT)
13500      CH3A=CHSS-(CHSS-CH30)*EXFACT
13600      CH3=CH30*(1.-(1./FACT))*(1.-EXFACT)*(1.-(CH3A/CH3S))
13700      C
13800      C   CONCENTRACIONES DE ETILENO
13900      C
14000      CH2SS=((ECH2(IHR)/(D*D*H(IHR)))+(ECH2.*W(IHR)
14100      1   /H(IHR))+(C(IHR)*RACH2/D))

```

```

14200      2      /((U(IHR)/D)+K5+OHQ*W(IHR)/H(IHR))
14300      FACT=T*((U(IHR)/D)+K5+OHQ*W(IHR)/H(IHR))
14400      EXFACT=EXP(-FACT)
14500      CH2A=CH2SS-(CH2SS-CH2L)*EXFACT
14600      CH2N=CH2SS*(1.-(1./FACT))*
14700      1(1.-EXFACT)*(1.-(CH2L/CH2SS))
14800      C
14900      C      CONCENTRACIONES DE RADICAL PEROXI
15000      C
15100      PO2N=(K6*CON*OH)+2*(K4*CH3N*OH+K5*CF2N*OH)/(K1+A*Q)
15200      C
15300      C      CONCENTRACIONES DE OXIDO DE NITROGENO
15400      C
15500      NOSS=((ENO(IHR)/(D*D*W(IHR)))+(RENQ*W(IHR)/H(IHR))
15600      1 +(K1*NO2Q)+(U(IHR)*RANQ/D))/((U(IHR)/D)+K1+PO2N
15700      2 +K3*O3Q+W(IHR)/H(IHR))
15800      FACT=T*((U(IHR)/D)+K3*PO2N+K3*O3)+W(IHR)/H(IHR)
15900      EXFACT=EXP(-FACT)
16000      NOA=NOSS-(NOSS-NOJ)*EXFACT
16100      NON=NOSS*(1.-(1./FACT))*(1.-EXFACT)+(1.-(NOJ/NOSS))
16200      C
16300      C      CONCENTRACIONES DE DIOXIDO DE NITROGENO
16400      C
16500      NO2SS=((ENO2(IHR)/(D*D*W(IHR)))+K3*RO2N*AND+(RENQ2*
16600      1 W(IHR)/H(IHR))+(U(IHR)*RANQ2/D)+(K3*O3Q*MOU))
16700      2 /((U(IHR)/D)+K1+W(IHR)/H(IHR))
16800      FACT=T*((U(IHR)/D)+K1+W(IHR)/H(IHR))
16900      EXFACT=EXP(-FACT)
17000      NO2A=NO2SS-(NO2SS-NO7Q)*EXFACT
17100      NO2N=NO2SS*(1.-(1./FACT))*(1.-EXFACT)+(1.-(NO7Q/NO2SS))
17200      C
17300      C      CONCENTRACIONES DE OZONO
17400      C
17500      O3SS=(K1*NO2N+(RENQ3Q*W(IHR)/H(IHR))+(U(IHR)*
17600      1 RAO3Q/D))/(K3*NON+(U(IHR)/D)+
17700      2 W(IHR)/H(IHR))

```

```

17800 FACT=T*( (U(IHF)/D)+K3*NOH+W(IHF)/R(IHR))
17900 EXFACT=EXP(-FACT)
18000 O3A=O3SS-(O3SS-O3D)*EXFACT
18100 O3N=O3SS*(1.-(1./FACT))*(1.-EXFACT)*(1.-(O3L/O3SS))
18200 C
18300 COO=COA
18400 CH3O=CH3A
18500 CH2O=CH2A
18600 NOO=NOA
18700 NO2O=NO2A
18800 O3O=O3A
18900 SO3=SO3+O3N
19000 SN3=SN3+NO3
19100 SN2=SN2+NO2N
19200 SCH3=SCH3+CH3N
19300 SCH2=SCH2+CH2N
19400 SRO2=SR02+RO2N
19500 SCO=SCO+CON
19600 50 CONTINUE

19700 C
19800 C DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES PROMEDIOS
19900 C HORARIAS PROMOSTICADAS PARA LA ZMC
20000 C
20100 O3AV=O3O/RIHE
20200 NOAV=NOO/RIHE
20300 ANO=NOAV
20400 NO2AV=SN2/RIHE
20500 CH3AV=SCH3/RIHE
20600 CH2AV=SCH2/RIHE
20700 COAV=SCO/RIHE
20800 RO2AV=SR02/RIHE
20900 WRITE(6,920) @TIME(IHR),@TIME(IHF),O3AV,NOAV,NO2AV,
21000 1 CHEAV,CH2AV,COAV,OHV,RO2AV
21100 60 CONTINUE
21200 STOP
21300 C

```

```

21400 900  FORMAT(12)
21500 910  FORMAT(14X,6F2.2)
21600 919  FORMAT(2CE10,3,2X)
21700 920  FORMAT(3CE10,3,2X)
21800 930  FORMAT(10,12,2X,12)
21900 940  FORMAT(2X,F0.0,1X,F7.0,2X,F7.2,F4.1,3X,F5.0,2X,F5.1)
22000 950  FORMAT(1X,10,1X,12,2X,13,2X,"LONGITUD=",1F7.2,11X,
22100 1 "CONCENTRACIONES INICIALES",11X,
22200 2 "O3J0=",1F4.1,1X,"NO2J0=",1F4.1,1X,"NOJ0=",1F4.1,5X,
22300 3 "CH3J0=",1F4.1,1X,"CH2J0=",1F4.1,1X,"COJ0=",1F7.1)
22400 960  FORMAT(11X,"CONCENTRACIONES DE AEROSOL",1X,"O3J=",
22500 1 1F4.1,5X,"NO2J=",1F4.1,5X,"NOJ=",1F4.1,5X,"CH3J=",
22600 2 1F4.1,5X,"CH2J=",1F4.1,5X,"COJ=",1F7.1,
22700 3 11X"CONCENTRACIONES DE FONDO",1X,"O3F=",1F4.1,
22800 4 5X,"NO2F=",1F4.1,5X,"NOF=",1F4.1,5X,"CH3F=",1F4.1,
22900 5 5X,"CH2F=",1F4.1,5X,"COF=",1F7.1,11X.
23000 6 "MODELO ANALITICO CON REACCION PROPECIO DE",1F11.2,
23100 7 "SEGUN",11X,"NO2 SE SACUENTRA EN ESTADO ESTACIONARIO")
23200 970  FORMAT(11X,"TIEMPO",2X,"NO",2X,"CO",2X,"CH2",2X,
23300 1 "PPOP",2X,"ETIL",2X,"CO",1X,"CH",1X,"NO2")
23400 980  FORMAT(1X,1F6.3,1X,1F6.3,2),111.4)
23500 END
23600 C
23700 C SUBPROGRAMA PARA CALCULAR K1 BASADO EN JONES ET AL (1981)
23800 C PARA NUBES MEDIAS (L=2) EN LA TRO
23900 C
24000 SUBROUTINE K1CAL(K1, IZ, FC, GFTI, TIME)
24100 DIMENSION G(3,2),h(3,2),F(4)
24200 REAL K1,K1ZU
24300 DATA (G(I,1),I=1,2)/0.049,0.0591,0.0597/,
24400 1 (G(I,2),I=1,3)/0.046,0.074,0.0567/,
24500 2 (h(I,1),I=1,3)/-0.1857,-0.1918,-0.1841/,
24600 3 (h(I,2),I=1,3)/-0.1722,-0.1747,-0.1722/
24700 DATA PI/2.141592653589793/
24800 DATA ALAT/19.533/
24900 DATA ALONG,0LONG/29.606,105.7

```

```

25000      DATE=JDATE
25100      XLAT=ALAT*PI/180.
25200      DELT=0.15835*SIN((DATE+10.)*PI/91.25)+.125*SIN((DATE*PI/142.4)
25300      SNOON=12.6+((ALONG-BLONG)/15.)*DELT
25400      HRANG=0.2619*ABS(SNOON-QTIME)
25500      DEC=0.4162+COS(PI-PI*(DATE+10.)/122.5)
25600      ZENR=ARCCOS(SIN(XLAT)*SIN(DEC)+COS(XLAT)*COS(DEC)*COS(HRANG))
25700      ZEN=ZENR*180./PI
25800      IF(ZEN.LE.90.) GO TO 10
25900      AIRMZ=99.
26000      GO TO 2J
26100      10 AIRMZ=0.78/(COS(ZEN*PI/180.)+0.15*(93.895-ZEN)**(-1.25))
26200      20 ZENU=0.

26300      AIRMZ0=0.78/(COS(ZENU*PI/180.)+0.15*(93.895-ZENU)**(-1.25))
26400      K1Z0=0.64*EXP(-0.39*AIRMZ0)/60.
26500      LC=2
26600      IF(ZEN.LE.90.) GO TO 30
26700      K1=0.
26800      GO TO 90
26900      30 CONTINUE
27000      K1=0.64*EXP(-0.39*AIRMZ)/60.
27100      PH(1)=1.
27200      IF(CC.LE.0.1) GO TO 90
27300      IF(CC.LE.0.35) GO TO 40
27400      IF(CC.LE.0.75) GO TO 50
27500      IF(CC.LE.0.95) GO TO 60
27600      I0=3
27700      I1=3
27800      I2=4
27900      DX=1.0-0.95
28000      CU=0.95
28100      GO TO 70
28200      40 DX=0.35-0.05
28300      I0=1
28400      I1=2
28500      I2=2

```

```

28600      CJ=1.05
28700      GO TO 70
28800      50 DX=0.75-(.35
28900      I0=2
29000      I1=2
29100      I2=3
29200      CC=0.35
29300      GO TO 70
29400      60 DX=0.95-0.75
29500      IJ=3

29600      I1=3
29700      I2=4
29800      CC=0.75
29900      70 CONTINUE
30000      J=LC
30100      DO 20 I=I1,I2
30200      L=I-1
30300      PH(I)=(G(L,J)/1.0898)*EXP((0.175+H(L,J))*A1F**2)
30400      80 CONTINUE
30500      PHS=(PH(I2)-PH(I0))*((CC-CC)/DX)+PH(I0)
30600      IF(PHS.GT.1.) PHS=1.
30700      IF(PHS.LT.0.) PHS=0
30800      K1=K1*PHS
30900      90 RETURN
31000      END

31100      C
31200      C      SUBPROGRAMA PARA CONVERTIR MOLECULAS/CM**3
31300      C      A PPB PARA LA PRESION PROMEDIO DE LA ZVCM
31400      C
31500      SUBROUTINE PPMCON(O3,NO,NO2,O3P,HOP,NO2P)
31600      REAL NO,NO2,HOP,NO2P
31700      DATA CFAC/3.1224E-11/
31800      O3P=O3*CFAC
31900      HOP=NO*CFAC
32000      NO2P=NO2*CFAC
32100      RETURN
32200      END

```

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

VII. REFERENCIAS.

- 1.- Alley.P.C.-T.A.Rimberton., "The effect of temperature on photochemical oxidant production in a bench scale reaction system", *JAPCA* 11 (19): 53-53A., Dic. 1961.
- 2.- Altshuller.A.P.-J.P.Cohen., "Structural effects on the rate of nitrogen dioxide formation in the photooxidation of organic compound-nitric oxide mixtures in air intern.", *JATP* 7 (3): 787-797., Oct. 1963.
- 3.- Altshuller.A.P.-J.J.Buffalini., "Photochemicals aspects of air pollution: a review.", *Photochem-Photobiol.* 4 (2): 97-146., Mar. 1965.
- 4.- Altshuller.A.P. et al., "Products and biological effects from irradiation of nitrogen oxides with hidrocarbons or aldehydes under dynamic conditions intern.", *JATP* 10 : 81-98., Feb. 1966.
- 5.- Altshuller.A.P. et al., "Chemicals aspects of the photooxidation of the nitrogen-propylene system.", *Env.Sci.Tech.* 1: 899-914., Nov. 1967.
- 6.- Altshuller.A.P. et al., "A technique for measuring photochemical reactions in atmospheric samples.", For publicacions in *Science* sublimitada., 1969.
- 7.- Altshuller.A.P. et al., "Photochemicals reactivities of n-butano and the other paraffinic hidrocarbons.", *JAPCA* 19 : 787-790., Oct. 1969.
- 8.- Anderson.G.E. et al., "Air quality in the Denver metropolitan region 1974-2000.", *EPA report* 903/1-77-002, 1977.
- 9.- Bauer.M.V.-T.H.Tojeda.W.J.Manning., "Ozone causes needle injury and tree decline in pinos hartwegii at high altitudes in the mountains around México city.", *JAPCA* 35 (3): 838. Aro., 1985.
- 10.- Bauer.M.V.-T.H.Tojeda., "Estudio del efecto del ozono en el Ajusco y Desierto de los Leones.", Estudio en realización, Centro de climatología, Colegio de Posgraduados de Chapingo, 1988.

- 11.- Bravo.H.A.-R.Magañ.-A.Lowe.-S.Ayanequi.-E.Singler.,"Preliminary study of the photochemicals process in the air pollution of the México city."International Clean Air Conference in the Clean Air Society of Australia and New Zealand,Brisbane Australia,Mayo 15-19,1978.
- 12.- Bravo.H.A. "Contaminación atmosférica." Reporte técnico de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera,UNAM,México,1981.
- 13.- Bravo.H.A.-Tórres.R.J.,"Alternativas de solución para mejorar la calidad del aire en áreas urbanas mexicanas."Mesa Redonda, Palacio de Minería,México,Mar.1984.
- 14.- Bravo.H.A.-Tórres.R.J.,"Ozone monitoring and night concentration events at the campus of the university of México.",JAPCA, 78 TH Annual meeting, Detroit,Mich.,Jun.16-21,1985.
- 15.- Bravo.H.A.-Ferrin.F.G.-Sosa.R.E.-Tórres.R.J.,"Contaminación atmosférica fotocúmica en la ciudad de México.determinación, evaluación y estrategias de control.",Subproyecto UNAM-OPNACYT (PCECMA-01967/RTR/308),Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera,UNAM,México,Sept. 1986.
- 16.- Bravo.H.A.-Ferrin.F.G.-Sosa.R.E.-Tórres.R.J.,"Estudio del monitoreo de O_3 y SO_2 y su posible efecto en pinos del bosque del Pedregal,D.F.",Comunicación personal,estudio en realización,Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM,México,1986.
- 17.- Bravo.H.A.-Ferrin.F.G.-Sosa.R.E.-Tórres.R.J.,"Efecto de la estrategia de control de contaminación atmosférica. reducción de plomo en gasolinas en la zona metropolitana de la ciudad de México."Revista Ambiente de la Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental,Sao Paulo,Brasil,AGO.1987.
- 18.- Bravo.H.A.-Tranada.R.M.-Tórres.R.J.-Sosa.R.E.,"Estimación de la altura de la capa de mezclado a partir de datos de radiosondeo y temperatura potencial por computadora",1^{er} simposium

- 11.- Bravo.H.A.-R.Magaña.-A.Lowe.-S.Ayanegui.-E.Singler., "Preliminary study of the photochemicals process in the air pollution of the México city." International Clean Air Conference in the Clean Air Society of Australia and New Zealand, Brisbane Australia, Mayo 15-19, 1976.
- 12.- Bravo.H.A. "Contaminación atmosférica." Reporte técnico de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, México, 1981.
- 13.- Bravo.H.A.-Tórrres.R.Í., "Alternativas de solución para mejorar la calidad del aire en áreas urbanas mexicanas." Mesa Redonda, Palacio de Minería, México, Mar. 1984.
- 14.- Bravo.H.A.-Tórrres.R.Í., "Ozone monitoring and night concentration events at the campus of the university of México.", IAPCA, 78th Annual meeting, Detroit, Mich., Jun. 16-21, 1985.
- 15.- Bravo.H.A.-Ferrin.R.G.-Sosa.R.E.-Tórrres.R.Í., "Contaminación atmosférica fotocúmica en la ciudad de México, determinación, evaluación y estrategias de control." Subproyecto UNAM-COMACVT (PROEOMA-01067/RIR/308), Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, México, Sept. 1986.
- 16.- Bravo.H.A.-Ferrin.R.G.-Sosa.R.E.-Tórrres.R.Í., "Estudio del monitoreo de O_3 y SO_2 y su posible efecto en pinos del bosque del Pedregal, D.F.", Comunicación personal, estudio en realización, Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, México, 1986.
- 17.- Bravo.H.A.-Ferrin.R.G.-Sosa.R.E.-Tórrres.R.Í., "Efecto de la estrategia de control de contaminación atmosférica. Reducción de plomo en gasolinas en la zona metropolitana de la ciudad de México." Revista Ambiente de la Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Sao paulo, Brasil, Ago. 1987.
- 18.- Bravo.H.A.-Granada.R.M.-Tórrres.R.Í.-Sosa.R.E., "Estimación de la altura de la capa de mezclado a partir de datos de radiosondeo y temperatura potencial por computadora", 1^{er} simposium

- de meteorología. CECYT No. 10/IPN, Méx., Oct., 21-22., 1987.
- 19.- Bravo, H.A., "Programa de predicción y atención a posibles episodios de contaminación ambiental en el área metropolitana en la ciudad de México.", Instituto Mexicano de Recursos Naturales Renovables, A.C., XXIV Mesas Redondas, 19-20 Sept., 1985.
 - 20.- Garrett, A.J., "Numerical simulation of atmospheric convection over the southeastern United States in undisturbed conditions." Report 47 University of Texas at Austin, May., 1970.
 - 21.- Guderian, P.-K.H. Becker. -V. Fricke.-J. Jübel., "Air pollution by photochemical oxidants, formation, transport, control and effects on plants.", Ecological Studies No. 52, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg., 1985.
 - 22.- Haagen-smith, A.J.-M.W. Fox., "Ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust.", Air Repair 4 (3):105-108., Nov., 1954.
 - 23.- Haagen-smith, A.J.-M.W. Fox., "Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances.", Ind. Eng. Chem. 49:1484-1487, Sept., 1959.
 - 24.- Heuss, J.W.-W.A. Glasson., "Hydrocarbons reactivity and eye irritation.", Env. Sci. Tech. 2:1109-1116., Dec., 1968.
 - 25.- Jones, P.V.-R.W. Hicks-A.R. Laird.-P. Middleton., "A simple method for estimating the influence of the cloud cover on the NO_2 photolysis rate constant.", JAPCA 31 (1):42-45., Enc., 1981.
 - 26.- Krsten, F., "A new table and approximation formula for the relative optical air mass.", Arch. Meteor. Geophys. Biometeorol., B14, 206, 1966.
 - 27.- Forth, H.W.-A.H. Rose.-P.G. Stahman., "Effects of HC/NO_x on irradiated auto exhaust.", JAPCA 14:168-175., May., 1964
 - 28.- Kurshover, J., "Climatology of stagnating anticyclones east of the Rocky Mountain 1936 to 1965. Publ. Health. Serv. Publ. No. 999-AP-34, 1967.
 - 29.- Laird, A.R. "A simple air quality model for simulation of tempo-

- rally and spatially averaged concentrations of ozone.", Ph.D. dissertation, University of Texas at Austin, 1982.
- 30.- Leighton.P.A., "Photochemistry of air pollution.", New York, Academic Press., 300Ps., 1961.
 - 31.- Lettau.H.H., "Physical and meteorological basis for meteorological models of urban diffusion processes.", Stern(ed), EPA AP-36, 1970.
 - 32.- Long.G.E., "An analytical spatially-averaged photochemical non steady state urban ozone model." Ph.D. dissertation. University of Texas at Austin, 1984.
 - 33.- Ludwig.F.L.-R., Johnson.-R.E. Ruff.-H.R. Sing., "Important factors affecting rural ozone concentrations.", Int. Conf. on photochemical oxidants pollution and control., 1977.
 - 34.- Mc.Nahon.T.A.-F.J. Denison., "Empirical atmospheric deposition parameters a survey.", Atmos. Env. 13: 571-585., 1979.
 - 35.- Nicksick.S.W.-P.K. Mueller., "Some analyses for PAN and studies of its structure.", Atmos. Env. 1: 11-18., Enc., 1967.
 - 36.- Pitts.J.N.-J.H. Sharp.-S.I. Chan., "Effects of wavenlight and temperature on primary processes in the photolysis of nitrogen dioxide and spectroscopic photochemical determination of the dissociation energy.", J. Chem. Phy. 40 (12): 3655-3662., Jun., 1964.
 - 37.- Richter.H.G.-J.R. Smith-L. A. Ripperton., "Chemiluminicent ozone measurement program-ozone total oxidants relationship in ambient air.", Research Triangle Inst., 1968.
 - 38.- Romanovsky.J.C-R.M. Ingels./P. J. Gordon., "Estimation of smog effects in hydrocarbons-nitric oxide system.", JAPCA 17: 454-459., Jul., 1967.
 - 39.- SAHOP., "Programa nacional de ecología urbana, anexo gráfico.", Dirección General de Ecología Urbana, Secretaría de Asentamientos Humanos y Obras Públicas, México, Feb., 1981.
 - 40.- Schuk.F.A.-G.J. Doyle., "A study of irradiated auto exhaust.", Stanford Research. Inst. Report No.9., Technical report II., Feb., 1958.

- 41.- Schuk, E.A.-H.W. Ford.-E.R. Stephens., "Air pollution effects of irradiated auto exhaust as related to fuel composition.", Air Pollution Foundation., San Marino, Calif., Report No.26, 91 ps., Oct., 1958.
- 42.- Schuk, E.A-G. J. Boyle., "Photooxidation of hydrocarbons in mixtures containing oxides of nitrogen and sulfur dioxide." Air Pollution Foundation, San Marino, Calif., Report No.29., 1959.
- 43.- SEDUE., "Modelo de aportaciones a la atmósfera en la zona metropolitana de la ciudad de México.", p-860125, Jul., 1987.
- 44.- Sellers, W.D., "Physical climatology.", University of Chicago Press Chicago, 1969.
- 45.- Stair, R., "Proceedings 3rd. national air pollution symposium.", Pasadena, Calif., Stanford Research Inst., 1955
- 46.- Stephens, E.R. et.al., "Recent developments in the study of the organic chemistry of the atmosphere.", JAPCA 6 (3):159-164., Nov., 1956.
- 47.- Stephens, E.R. et.al., "Photochemical reaction products in air pollution.", JAMP 4 (1/2):79-100, Jun., 1961.
- 48.- Stephens, E.R.-W. E. Scott., "Relative reactivity of various hydrocarbons in polluted atmospheres.", Proc. Amer. Petrol. Inst., 42: 665-670., 1962.
- 49.- Tennekes, H., "Observation on the dynamics and statics of simple box model with variable inversion lid.", Am. Meteor. Soc., Boston Mass., 394-402., 1976.
- 50.- Tuesday, C. S., "The atmospheric photooxidation of trans-butene-2 and nitric oxide. In: chemical reactions in the lower and upper atmosphere.", Interscience Publisher., 15-49., 1961.
- 51.- U. S. Department of Health, Education and Welfare., "Air quality criteria for photochemical oxidants.", MAPCA Pub. No. AP-63. Washington, D. C., 1970.
- 52.- Whiten, G. Z.-H. Hoge.-J. P. Killus., "The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog.", Env. Sci.

Tech., 14: 690-700., 1980.

- 53.- Williams, W. F. "Oxidants air pollution damage in the California forest.", western international forest disease work conference., Monterrey, Calif., Feb. 23-28., 1975.
- 54.- Wylie, C. D., "Advanced engineering mathematics.", Mc.Graw-Hill Pub. New York, 1975.