

00582

2  
-----  
28

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA FOTÓLISIS DEL  
DIOXIDO DE NITRÓGENO A LA ALTURA DE LA  
CD. DE MÉXICO  
Y SU CORRELACIÓN CON MEDIDAS DE  
RADIACIÓN ULTRA VIOLETA EN SUPERFICIE

T E S I S  
Que para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias Químicas  
p r e s e n t a

TELMA GLORIA CASTRO ROMERO

Director: Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez  
Codirector: Dr. Mario J. Molina

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
México, D.F. 1995

FALLA DE ORIGEN



## **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.

*Para mis tres hombres, Carlos, Javier y Rubén, quienes con su cariño y comprensión, me han apoyado siempre.*

*Carlos, compañero de mi vida, por sus comentarios siempre críticos y profundos pero con mucha sensibilidad humana. Su apoyo me ha ayudado, enormemente, en mi desarrollo profesional.*

*Javier, mi hijo, por el amor que le tengo, y que con su inquietud continua, siempre es un reto para mí. Espero que nunca pierda su inquietud y la dirija siempre en forma positiva.*

*Rubén, mi hijo, por el amor que le tengo, y que a través de prudencia y persistencia siempre logra lo que se propone. Solo le falta un poco de paciencia. Creo que con el tiempo la encontrará.*

*Marzo 1995*

**A**

***Gloria y Germán***

***mis padres, con admiración y cariño.***

***A mis hermanos***

## Agradecimientos

Al Dr. Luis. G. Ruiz-Suárez, por su excelente dirección y apoyo en el desarrollo de este trabajo y, el haberme dado la oportunidad de conocer a través de este trabajo una pequeña parte de la química de la atmósfera. Como amigo y compañero de trabajo siempre me hizo comentarios atinados.

Al Dr. Mario Molina, por su codirección y excelentes comentarios, tanto por carta como personales, en el desarrollo de este trabajo. Trabajar con un científico tan reconocido mundialmente fue una oportunidad única y valiosa en mi desarrollo profesional.

A la Dra. Carmen Durán, quien me sugirió realizar el doctorado en la Facultad de Química, abriéndome todos los caminos posibles que estuvieron a su alcance. Como mujer científica y amiga me transmitió su capacidad y tenacidad en el trabajo.

Al Dr. Carlos Gay quien siempre me ayudó a aclarar las dudas que surgieron a lo largo del trabajo, sobre todo, en lo referente al tema de Transferencia de Radiación en la Atmósfera.

A los Doctores Jaime Cervantes de Gortari, Alejandro Salcido González, Apolonio Juárez Nuñez, Claudio Estrada Gasca y Jesús Carlos Ruiz-Suárez por revisar este manuscrito y que con sus comentarios enriquecieron este trabajo.

A la M. en C. Bertha Mar por sus sugerencias para mejorar la presentación del trabajo y por la gran ayuda que me brindó para conseguir muchas cosas.

Para llevar a cabo un trabajo experimental, intervienen muchas gentes, por ello quiero agradecer: al Sr. Francisco García ( Don Panchito ) porque siempre se preocupó entre otra cosas, por el buen funcionamiento mecánico de la Unidad Móvil y por la seguridad mi persona; A la C.P. Martha Zarate y su grupo por su ayuda en lo referente a la gestiones administrativas para obtener el equipo necesario para el experimento; Al Sr. Rafael García quien siempre me apoyó en las compras del equipo y gestiones con todos los proveedores; Al Ing. Alferdo

Rodríguez y su grupo que me ayudaron en la fabricación de los soportes del reactor, el diseño y acondicionamiento para montar el equipo la Unidad Móvil. Un agradecimiento especial a los señores José G. Mendoza, Mario G. Santos y Antonio G. Perea por su magnífica ayuda en el traslado y manejo del equipo. Finalmente quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma me apoyaron en el desarrollo de este trabajo.

Este trabajo fue financiado por: el Instituto Mexicano del Petróleo bajo el Convenio IMP-UNAM, la Dirección de General de Estudios de Postgrado bajo el programa PADEP y el Centro de Ciencias de Atmósfera.

**RESUMEN \ ABSTRACT *viii*****CAPÍTULO 1. Introducción 1****1.1 Definición del problema 1****1.2 Antecedentes 3****CAPÍTULO 2. Fotoquímica en la troposfera 8****2.1 Procesos fotoquímicos primarios 8****2.2 Especies más importantes que absorben luz en atmósferas limpias y contaminadas 10****2.3 Procedimiento para calcular teóricamente la constante de fotólisis 13****2.3.1 Relaciones entre radiancia, irradiancia y flujo actínico 19****2.3.2 Aproximación isotrópica: Luz incidente y reflejada 21****2.3.3 Modelo de dispersión múltiple molecular 23****2.3.4 Modelo para calcular la constante de fotólisis.****Aproximación *delta*-Eddington 24****2.3.5 Ecuaciones del modelo de transferencia de radiación 24****CAPÍTULO 3. Análisis de sensibilidad de un modelo para calcular las constantes de fotólisis del NO<sub>2</sub>. 28****3.1 Análisis de sensibilidad del modelo 28****CAPÍTULO 4. Determinación experimental de las constantes de fotólisis del NO<sub>2</sub> 33****4.1 Proceso experimental 33**

**4.2 Técnica experimental 37**

**4.3 Medidas en el Estadio Olímpico, Cd. de México 40**

**4.3.1 Análisis de los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  y los obtenidos por el experimento realizado en el Estadio Olímpico 41**

**4.4 Medidas en Palacio de Minería, Cd. de México 43**

**4.4.1 Análisis de los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  y los obtenidos por el experimento realizado en el Palacio de Minería 44**

**4.5 Medidas en Instituto Mexicano del Petróleo, Cd. de México 46**

**4.5.1 Análisis de los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  y los obtenidos por el experimento realizado en el IMP 48**

**4.6 Medidas en Tres Marías, Mor., México 49**

**4.6.1 Análisis de los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  y los obtenidos por el experimento realizado en Tres Marías 51**

**4.7 Análisis general de los valores de fotólisis del  $\text{NO}_2$ , incluidas las cuatro campañas 52**

**CAPÍTULO 5. Conclusiones generales 55**

**REFERENCIAS 57**

**APÉNDICE A. Sistema de adquisición de datos**

**APÉNDICE B. Calibración del monitor de  $\text{NO}_x$  y radiómetro Eppley**

**APÉNDICE C. Valores experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  y de irradiancia U.V.**



## **Resumen**

Se reportan medidas directas de la fotólisis del  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$  y  $\text{O}(^3\text{P})$  como frecuencias de fotólisis  $J_{[\text{NO}_2]}$  para la Cd. de México. Estas frecuencias se midieron usando un reactor de cuarzo, donde se hizo pasar una concentración conocida de  $\text{NO}_2$  para diferentes tiempos de exposición. El experimento se llevó a cabo en tres localidades diferentes de la ciudad: Estadio Olímpico, Palacio de Minería, Instituto Mexicano del Petróleo con la finalidad de tener diferentes condiciones, tanto en concentración de partícula, como en albedo de superficie y columna de ozono. Para tener un lugar libre de contaminación se realizó una cuarta campaña de medidas en Tres Marías, Mor., México. La radiación UV se midió con un radiómetro Eppley .

Se utiliza un modelo de transferencia de radiación y la fórmula de Madronich para fines de comparación y obtener un modelo más real para calcular las constantes de fotólisis bajo condiciones de la Cd. de México. .

## **Abstract**

Direct measurements of the rate of  $\text{NO}_2$  photolysis to  $\text{NO}$  and  $\text{O}(^3\text{P})$  are reported as photolysis frequencies  $J_{[\text{NO}_2]}$  for Mexico City. These frequencies were measured using a quartz reactor, where a known concentration of  $\text{NO}_2$  was photolysed for different experimental exposure times. Measurements were recorded in three different locations of the city: Estadio Olímpico, Palacio de Minería, Instituto Mexicano del Petróleo, in order to deal with different conditions of particles concentration, surface albedo and ozone column. A fourth measurement was made in Tres Marías, Morelos, a site free of contamination. UV radiation was measured with an Eppley UV radiometer.

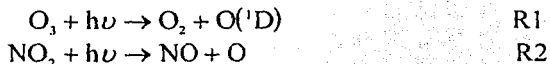
Comparisons of calculated values were made using a radiation transfer model, and Madronich's formula, in order to obtain a model more accurate to calculate the photolysis rate constants under the conditions of Mexico City.

## Introducción

Para la evaluación de políticas de prevención y control de la contaminación atmosférica es importante el uso de modelos fisicoquímicos en los cuales se represente la generación y el comportamiento del *smog*<sup>1</sup> fotoquímico. Entre las especies químicas para las cuales hay interés en modelar la formación y evolución de sus concentraciones están: los oxidantes como el ozono y el dióxido de nitrógeno, los irritantes como los aldehídos, los lacrimógenos como el nitrato de peroxiacilo, los ácidos como el nítrico y el sulfúrico. Todos conocidos por sus efectos nocivos: en la salud de la población, en los materiales y en áreas verdes y de cultivo. Las constantes de fotólisis (*J*) de las especies químicas presentes en el *smog* fotoquímico son un dato de entrada de especial importancia en los modelos del mismo [Atkinson y Lloyd 1984; Lurman et al., 1986; Ruiz-Suárez, 1989; Dechaux et al., 1994]. La forma usual de introducir estas velocidades en los modelos es referirlas a la constante de fotólisis del dióxido de nitrógeno o del ozono.

### 1.1 Definición del problema

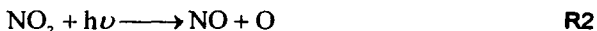
Los modelos de cinética química de la atmósfera requieren entre otras cosas, de la especificación de las constantes de fotólisis<sup>2</sup> de reacciones fotolíticas que se dan en la tropósfera, las más importantes son las del ozono y dióxido de nitrógeno,



<sup>1</sup> *smog* (contracción en inglés de las palabras *smoke* y *fog*, humo y neblina), es una palabra usada en la literatura, para señalar contaminación en la atmósfera por diferentes especies, originalmente solo para las mezclas de humos con neblina (como la llamada contaminación tipo Londres)

<sup>2</sup> Disociación de una molécula al absorber energía.

Estas reacciones tienen lugar en diferentes regiones del espectro solar, la mayoría entre 280 a 420 nm. La fotólisis del dióxido de nitrógeno en el *smog* fotoquímico juega un papel fundamental como el único precursor inmediato de ozono troposférico, es decir,



y también es uno de los pasos de inicio en la cadena de oxidación de compuestos orgánicos reactivos.

Las constantes de disociación de las reacciones R1 y R2 se han estudiado experimentalmente bajo condiciones atmosféricas. Estas reacciones se han determinado al exponer a radiación UV una mezcla de gas absorbedor en un tubo de cuarzo. Se mide el cambio de concentración del gas después de la reacción y productos de reacciones secundarias. Así, las velocidades de reacción se determinan por el tiempo de exposición, la concentración inicial del gas, la concentración de los productos secundarios y una fórmula derivada de la cinética química que tiene lugar.

En este tipo de experimentos, hay que tener un cuidado especial al medir los cambios en las concentraciones del gas, los flujos, el tiempo de exposición a la radiación UV y otras variables. Además, se tienen que minimizar los errores experimentales que se pueden dar por absorción, reflexión y refracción en las paredes del tubo, así como también por sombras y reflexiones que se dan por los instrumentos y estructuras cercanas al experimento.

Las reacciones R1 y R2 se han medido en el pasado, en diferentes condiciones atmosféricas por algunos científicos [Jackson *et al.*, 1975; Harvey *et al.*, 1977; Zafonte *et al.*, 1977; Sickles *et al.*, 1978; Dickerson *et al.*, 1982; Parrish *et al.*, 1983; Madronich *et al.*, 1983; Junkermann *et al.*, 1989; Shetter *et al.*, 1990; Brauers y Hofzumahaus, 1992]. Para un mejor entendimiento de los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera es importante la determinación de las constantes de fotólisis. La presencia de partículas y nubes en la atmósfera,

incrementa la incertidumbre en los cálculos y, es por eso que se necesitan medidas de las frecuencias de fotólisis, cuando se investiga *in situ* la fotoquímica de la atmósfera. Sin embargo, las medidas experimentales de las constantes de fotólisis presentan algunas dificultades aún cuando se tenga una atmósfera libre de nubes y aerosoles. La estimación de las  $J$ 's mediante modelos de absorción y dispersión de radiación requiere de grandes simplificaciones del problema y los modelos actualmente en uso introducen, en forma usual, incertidumbres de hasta un 20% [Madronich, 1987]. Errores de tal magnitud no pueden ignorarse debido a que las constantes de fotólisis son de los parámetros a los cuales el rendimiento de ozono es más sensible. Por otro lado, hacer depender los modelos de calidad del aire de medidas experimentales puede introducir errores de la misma magnitud debido a la dependencia de éstas con efectos locales como el albedo y capa de aerosoles.

En este trabajo se desarrolla y diseña un experimento para obtener las constantes de fotólisis del  $\text{NO}_2$  para condiciones de la Cd. de México. Los valores experimentales, obtenidos para  $J$ , se comparan con un modelo teórico [Ruiz Suárez J.C., et al., 1993a] con el objeto de ajustar los parámetros del modelo, tales como albedo de superficie, columna de ozono, índice de refracción de partículas etc. Con ello se obtiene finalmente un modelo más realista para calcular las  $J$ 's en la Cd. de México.

## **1.2 Antecedentes**

En la literatura, existen reportes de medidas directas de constantes de fotólisis que anteceden a las obtenidas en el presente trabajo. Sin embargo, cabe mencionar que en México el experimento para obtener las  $J$ 's del  $\text{NO}_2$  (Capítulo 4) se realiza por primera vez.

A la fecha se han empleado dos principios diferentes para medir las constantes de fotólisis; los reactores de cuarzo (actinómetros químicos) y los detectores fotoeléctricos. En los primeros se miden cambios de concentración de

un gas absorbedor, por efecto de la radiación, dentro de un tubo cerrado transparente a la radiación ultravioleta. Todas las medidas publicadas (*Jackson et al., 1975; Harvey et al., 1977; Zafonte et al., 1977; Sickles et al., 1978; Bahe et al., 1980; Dickerson et al., 1982; Parrish et al., 1983; Madronich et al., 1983; Madronich, 1987; Shetter et al., 1990*), usan esta técnica.

*Jackson et al. [1975]* obtienen  $J$ , exponiendo una concentración conocida de  $\text{NO}_2$  (1ppm) que pasa por un tubo de cuarzo, durante cuatro segundos a la luz solar directa. Presentan una gráfica de  $J$ 's medidas y de la irradiancia UV cuya ventana espectral se sobrepone a la del  $\text{NO}_2$ , encuentran una correlación entre ellas a través de la relación

$$J=0.019\pm 0.002E \quad (E \text{ en Watt/m}^2). \quad (1.1)$$

En sus cálculos no consideran el albedo de superficie y la respuesta coseno del radiómetro Eppley, mismos que si son considerados en el trabajo de *Harvey et al., [1977]*. Obtienen también una relación para las constantes de fotólisis y la irradiancia, esto es,

$$J=E(J_{\text{max}}/E_{\text{max}}). \quad (1.2)$$

Además, comentan que si se trabaja en una área con albedo de superficie grande,  $J$  se debe multiplicar por un factor  $(1+A)$ , con  $A$ =albedo. *Zafonte et al. [1977]* calculan las propiedades ópticas de reactores cilíndricos y esféricos que son usados en los experimentos para medir las constantes de fotólisis concluyen que las reflexiones en la superficie del tubo se compensan con las reflexiones internas, con lo que muestran que la geometría cilíndrica para el tubo es la más recomendable. También obtienen una relación semiempírica entre las  $J$ 's, la irradiancia ( $E$  en  $\text{mWatt/cm}^2$ ) y el coseno del ángulo cenital ( $\theta$ ),

$$\begin{aligned} J &= \{0.079(1/\cos \theta) + 0.022\}E && \text{para } 0^\circ < \theta < 40^\circ \\ J &= \{0.16(1 - \cos \theta) + 0.088\}E && \text{para } 40^\circ < \theta < 90^\circ \end{aligned} \quad (1.3)$$

*Sickles et al [1978]* encuentran valores similares a los reportados en *Zafonte [1977]*, pero ellos incluyen el efecto de las nubes. *Bahe et al [1980]*, utilizando un reactor de cuarzo, miden durante nueve meses y con una variedad de condiciones atmosféricas las constantes de fotólisis del  $\text{NO}_2$ , en un lugar de Alemania cercano a Bonn. *Dickerson et al. [1982]* obtienen valores experimentales para  $J(\text{O}_3)$  y  $J(\text{NO}_2)$  utilizando también un reactor cilíndrico de cuarzo. Además, proporcionan una relación semiempírica para las  $J(\text{NO}_2)$  en términos del ángulo cenital. Para cielo despejado, albedo cero, ángulos entre  $0^\circ$  y  $65^\circ$  y altitud entre cero y 6 km, obtienen,

$$J(\text{NO}_2) = 1.6 \times 10^{-2} \exp(0.575 \sec \theta) (\text{s}^{-1}). \quad (1.4)$$

Muestran también que las  $J(\text{NO}_2)$  no tienen una dependencia con la presión entre 0.144 a 1.2 atm y que presentan una dependencia muy débil con la temperatura, la altitud y la carga de aerosoles. *Madronich et al [1984]* no están de acuerdo con la dependencia débil de las  $J$ 's con la temperatura, ya que sus cálculos teóricos muestran que los valores de  $J$  pueden cambiar hasta un 15%. En el artículo de *Madronich et al [1983]* se presentan valores de los coeficientes de disociación para el  $\text{NO}_2$ , medidos con un instrumento diseñado especialmente para medir desde una plataforma montada en un globo sonda, en la estratosfera. Reportan un valor típico de  $J(\text{NO}_2) = 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para un ángulo cenital igual a  $40^\circ$ . *Madronich, en 1987*, presenta un modelo para calcular las constantes de fotólisis del  $\text{NO}_2$ , en él hace una correlación entre estas constantes y medidas de irradiancia  $E$ , esto es,

$$J = C \{f^1 + 2A_L\} E \quad (1.5)$$

donde  $C$  es una constante,  $f^1$  es una función de la luz directa y difusa hacia abajo. En el mismo trabajo, se presenta una ecuación 'parametrizada' para calcular  $J$  en función de la irradiancia  $E$ , la altura  $z$  y del ángulo cenital  $\theta_0$ , esto es,

$$J \approx \frac{1.35 E}{(0.56 + 0.03z) \cos \theta_0 + 0.21} \quad (1.6)$$

las ecuaciones 1.5 y 1.6 se utilizan en el presente trabajo para comparar los valores experimentales con los reportados por *Madronich 1987*.

Por otro lado, los detectores fotoeléctricos, tienen una respuesta característica a las longitudes de onda de las frecuencias de fotólisis de  $J(O^1D)$ ,  $J(NO_2)$  y  $J(NO_3)$  en un hemisferio ( $2\pi$  sr), hacen uso de la proporcionalidad que hay entre las constantes de fotólisis y radiación solar en un intervalo de longitud de onda para un proceso dado [*Junkermann et al, 1989*]. La respuesta espectral del detector se adapta a través de una combinación de filtros ópticos y sensores fotoeléctricos apropiados al producto de la eficiencia cuántica  $\varphi(\lambda)$  con los coeficientes de absorción de la molécula  $\sigma(\lambda)$ , de las diferentes frecuencias de fotólisis manejadas. En los trabajos de *Junkermann et al [1989]* y *Brauers y Hofzumahaus [1992]* se utilizan los detectores fotoeléctricos. El manejo práctico de estos detectores así como su respuesta hemisférica del sistema difusor, lo hace competitivo para medir las constantes de fotólisis de diferentes procesos fotoquímicos a nivel de superficie, en aviones y globos sondas.

En la literatura, existen también, modelos que calculan a partir de primeros principios las constantes de fotólisis. Esto es, resuelven la ecuación de transferencia radiativa para al atmósfera y con ello obtienen el flujo actínico. [*Demerjian et al, 1980; Ruiz Suárez et al., 1993a; Ruggager et al., 1993, 1994*]

El presente trabajo está organizado en cinco capítulos. En el capítulo 2 se da en forma breve una introducción de las especies que absorben luz en la troposfera y su fotoquímica. Se dan las bases para el cálculo de las constantes de fotólisis en la troposfera. Se exponen también, las bases de un modelo de transferencia de radiación en la troposfera, para así obtener el flujo actínico y con él, los valores teóricos de las constantes de fotólisis del  $NO_2$ ,  $O_3$  y  $HCHO$ . En el

capítulo 3 se presenta un análisis de sensibilidad utilizando el modelo reportado en Ruiz Suárez *et al.*, [1993 a, b]. En el capítulo 4 se explica con detalle el diseño del experimento para obtener las medidas de las constantes de fotólisis del NO<sub>2</sub> para la Cd. de México. Además, se muestran los resultados de las cuatro campañas de medición. Finalmente, en el capítulo 5 se dan las conclusiones de este trabajo.



## Fotoquímica de la troposfera

Una gran parte de los procesos químicos en la troposfera se inician por las reacciones fotolíticas. La radiación solar en el visible y ultravioleta, interacciona con los constituyentes atmosféricos, los cuales se fragmentan y se producen átomos, radicales y iones, o bien, en algunos casos solo se excitan, cambiando así su reactividad.

La atmósfera actúa como un filtro de la radiación en onda corta, ya que las especies que la constituyen, absorben la radiación. La fotoquímica en la troposfera está dominada por especies tales como  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  y  $HCHO$ , las cuales absorben en el ultravioleta.

### 2.1 Procesos fotoquímicos primarios

La absorción de radiación por una molécula, la conduce a una excitación electrónica. Este proceso se puede representar simbólicamente como,



La molécula excitada  $AB^*$  tiene diferentes fases conocidas y varias de ellas ocurren en la atmósfera; puede emitir energía como radiación (fluorescencia), disiparla por colisiones, utilizar la energía para transformaciones químicas (isomerización, disociación, ionización, etc.), transferir toda o parte de la energía a otras moléculas, que posteriormente reaccionarán, o participar en reacciones químicas. En la figura 2.1 se resumen estos procesos. Las rutas (i) y (ii) conducen a la fragmentación de una clase en otra. El proceso (iii) es la luminiscencia o re-emisión de radiación: se llama fluorescencia cuando la re-emisión de luz es inmediata y, de lo contrario, fosforescencia. Si las especies excitadas se originan

de una reacción química, la emisión de luz se llama quimicoluminiscencia. Las rutas (iv) y (v) involucran población de otras especies excitadas que se produjeron primero por excitación. La transferencia de energía intermolecular (iv) genera un nuevo estado electrónico de la misma molécula por una transición sin radiación, mientras que la transferencia intramolecular (v) excita a diferentes moléculas, frecuentemente químicamente distintas a las especies absorbedoras. La estabilización por colisiones (vi) es un caso especial de transferencia de energía intermolecular donde la excitación electrónica se degrada a modos vibracionales, rotacionales y traslacionales. La ruta (vii), incluye todos los procesos donde la reacción es posible para cambios que están enlazados con reactantes electrónicamente excitados.

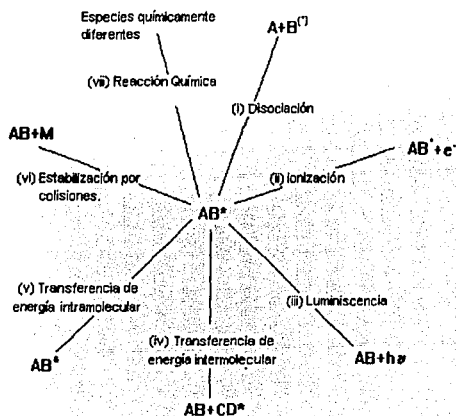


figura 2.1 Caminos de pérdidas por excitación electrónica que son de importancia en química atmosférica. [Wayne , 1997]

## 2.2 Especies más importantes que absorben luz en atmósferas limpias y contaminadas.

### Oxígeno molecular

El oxígeno molecular absorbe luz fuertemente en la región del ultravioleta en longitudes de onda abajo de 200 nm (figura 2.2) lo cual no es importante en la troposfera. Sin embargo, la fotodisociación de  $O_2$  en  $\lambda \leq 220$  nm es importante en la estratosfera. La mayor absorción de luz por  $O_2$  está dentro de la región de 175 a 200 nm conocida con el nombre de *Schumann-Runge*. También el  $O_2$  tiene un gran pico de absorción en la región del rojo (762 nm) e infrarrojo (1.27 y 1.07  $\mu\text{m}$ ) conocidas como *bandas de oxígeno atmosférico*.

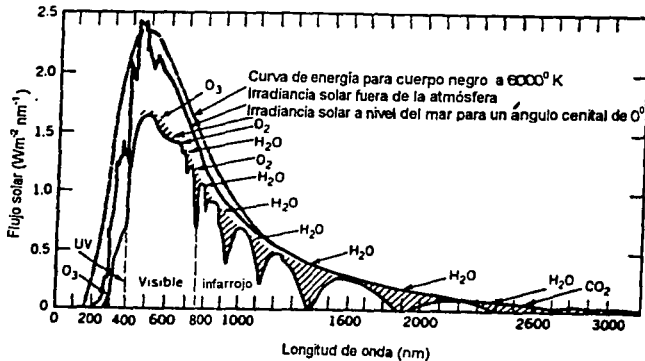
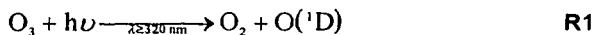


Figura 2.2 Espectro de absorción en la atmósfera (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986)

## Ozono

Una parte del espectro de absorción del O<sub>3</sub> está en la región de 200 a 300 nm, conocida como *bandas de Hartley* (figura 2.2), en esta región el O<sub>3</sub> absorbe luz fuertemente en la estratosfera y controla la radiación de onda corta que llega al límite de la troposfera. También el O<sub>3</sub> absorbe en la región de 300 a 360 nm, el las llamadas, *bandas de Huggins*, y en la región de 440-850 nm, conocida como *bandas de Chappuis*.

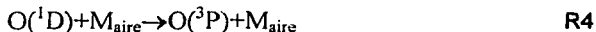
La radiación UV en las bandas de Huggins y la radiación visible en las bandas de Chappuis fotodisocian al ozono para producir oxígeno molecular y oxígeno, uno o ambos pueden estar en estados excitados, dependiendo de la energía de excitación. Por ejemplo a  $\lambda \geq 320$  nm, el proceso fotoquímico primario es,



En la troposfera, el aspecto más importante de la fotoquímica del O<sub>3</sub> es la dependencia de la longitud de onda en la producción de O(<sup>1</sup>D) en la reacción R1 ya que O(<sup>1</sup>D) es una fuente de radicales libres hidroxilo vía la reacción con el agua



La reacción R3 es muy rápida y compite con la desactivación de O(<sup>1</sup>D) por aire vía



Los radicales libres hidroxilo son muy importantes en la química de la troposfera ya que ellos pueden remover contaminantes tales como CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HC's [Levy II, 1973; Davis et al., 1979] y contribuyen a la formación de ozono [Fishman y Crutzen, 1978].

### Dióxido de nitrógeno

El dióxido de nitrógeno expuesto a radiación a longitudes de onda entre 280 y 420 nm se fotodisocia, en óxido nítrico y un átomo de oxígeno, esto es



Arriba de 430 nm, solamente se forman moléculas excitadas de dióxido de nitrógeno, es decir,  $\text{NO}_2^*$ . La fotodisociación del  $\text{NO}_2$  da origen al mecanismo de reacción mostrado en la figura 2.3

---

$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	R2
$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	R0
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	R5
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$	R6
$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$	R7
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	R8
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	R9
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	R10
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	R11
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	R12
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	R13
$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	R14
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	R1
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	R15

---

Figura 2.3 Mecanismo de reacción de fotólisis del  $\text{NO}_2$ . (Dickerson, 1980)

El dióxido de nitrógeno es una de las especies fotoquímicamente más activas que se encuentran en atmósferas contaminadas y es un participante importante en la formación de smog. [Manahan, 1991]

### Dióxido de azufre

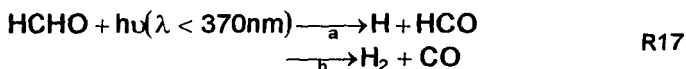
El  $\text{SO}_2$  absorbe fuertemente en la región de 240-330 nm y presenta muchos picos pequeños entre los 340 a 400 nm (figura 2.2). El dióxido de azufre se puede

disociar en SO y O (monóxido de azufre y oxígeno) sólo en longitudes de onda menores de los 218 nm, este tipo de reacción no ocurre en la troposfera ya que solo en las longitudes de onda mayores o iguales a 290 nm están presentes.

Esta especie es relevante en la troposfera, ya que en el aire, la oxidación de SO<sub>2</sub> (fase gaseosa) a ácido sulfúrico no se inicializa directamente por procesos fotoquímicos resultado de la absorción de radiación solar. Sin embargo, se inicializa por el ataque de los radicales hidroxilo, los cuales se forman como resultado de procesos fotoquímicos primarios.

### Formaldehido

El formaldehido tiene dos caminos de fotodisociación:



La vía (a) es particularmente importante en la química de la troposfera, ya que en aire proporciona una fuente de radicales HO<sub>2</sub>, vía la reacción de H y HCO con O<sub>2</sub>. Y, a su vez, los radicales HO<sub>2</sub> combinados con NO son fuente de radicales hidroxilo.

### **2.3 Procedimiento para calcular teóricamente la constante de fotólisis<sup>1</sup>**

La fotólisis tiene un papel importante en la química de la atmósfera ya que las medidas exactas de las frecuencias de fotólisis o constantes de fotólisis son esenciales en los modelos de calidad del aire.

Las ecuaciones que representan los procesos de fotodisociación en la atmósfera para su uso en modelos de calidad del aire están representados por una ecuación de primer orden:

$$\left( -\frac{d[A]}{dt} \right)_{h\nu} = J [A] \quad (2.2)$$

<sup>1</sup> Esta sección está basada en los trabajos de *Finlayson-Pitts y Pitts [1986]* y *Madronich [1987a]*

donde  $[A]$  es la concentración de una especie A disociada y J es la constante de velocidad de fotodisociación para esta especie. Integrando la ecuación 2.2 se tiene

$$\ln [A] = - J_{[A]} t + C_A \quad (2.3)$$

donde  $C_A$  es una constante de integración que se determina de las condiciones iniciales. Si la concentración de A es  $[A_0]$  al tiempo  $t=0$ , entonces  $C_A$  se puede eliminar de 2.3, obteniéndose,

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -J_{[A]}t \quad (2.4)$$

En ausencia de otros procesos de pérdida o formación, la concentración de A decae con una vida media de  $t_{1/2} = \ln 2/J$ .

La expresión (2.2) define a la constante de velocidad de primer orden para la fotodisociación, pero no puede ser utilizada para predecir el valor de J en alguna parte específica de la atmósfera. Dicha predicción depende de la luz solar disponible, así como de las propiedades internas de la molécula. Así que es necesario tener una relación entre J y estas cantidades físicas.

Cuando la radiación pasa a través de la atmósfera de la tierra, se modifica en intensidad, por la absorción y dispersión en los gases y partículas que la componen. La luz absorbida por un elemento de volumen de aire se puede calcular usando la ley de Beer-Lambert, si se conoce la concentración de las especies que componen la muestra de aire, y los coeficientes de absorción de las mismas. Para explicar lo anterior, se considera un elemento de volumen (figura 2.4) donde la luz, con intensidad total  $I_i$  ( $I_i = I_d + I_s + I_r$ , donde  $I_d$  es luz directa,  $I_s$  luz dispersada y  $I_r$  luz reflejada en fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) y una longitud de onda  $\lambda$ , incide en una caja de aire de  $1 \text{ cm}^2$  de área y altura L.

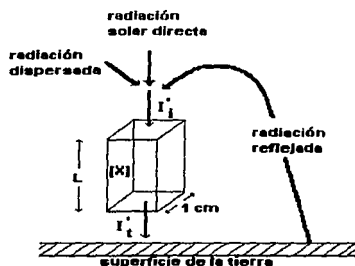


figura 2.4 Esquema de absorción de luz por una molécula en una caja en la troposfera. [Finlayson-Pitts y Pitts, 1986]

En la figura 2.4 se observa que la luz directa, dispersa y reflejada inciden en la superficie de la caja en forma vertical esto se considera así por simplicidad en el esquema: sin embargo, se sabe que la luz directa, dispersa y reflejada llegan a la superficie desde todas direcciones. Así, la intensidad incidente  $I_i$  es equivalente a un flujo integrado esféricamente. La caja de aire contiene  $X$  especies absorbedoras de luz cuya concentración es  $[X]$  (número  $\text{cm}^{-3}$ ) y sección transversal de absorción  $\sigma$  ( $\text{cm}^2$  moléculas $^{-1}$ ). Si la luz que se transmite a través de un volumen es  $I_t$  (fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) entonces la luz absorbida  $I_a$  (fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) por las especies  $X$ , está dada por,

$$I_a = I_i - I_t = I_i \left[ 1 - \frac{I_t}{I_i} \right] \quad (2.5)$$

Usando la ley de Beer-Lambert<sup>2</sup>

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_t}{I_i} = e^{-\sigma[X]L}$$

en la ecuación 2.5 se tiene

<sup>2</sup> Ley de Beer-Lambert  $I/I_0 = e^{-\sigma N L}$  donde  $I_0$  es la intensidad de luz monocromática que incide en la columna,  $I$  es la intensidad de luz transmitida a través de la columna del material,  $N$  el número de moléculas por  $\text{cm}^{-3}$  y  $L$  es la longitud.



$$I'_a = I'_i [1 - e^{-\sigma[X]L}] \quad (2.6)$$

Cuando existe absorción débil, lo cual es cierto para condiciones atmosféricas, se puede usar la aproximación  $(1 - e^{-b}) \approx b$ . Así la ecuación 2.6 queda

$$I'_a \left( \frac{\text{fotones}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right) \approx I'_i (\sigma[X]L) \quad (2.7)$$

La luz absorbida por unidad de volumen por segundo  $I''_a$ , está dada por:

$$I''_a \left( \frac{\text{fotones}}{\text{cm}^3 \text{s}} \right) = \frac{I'_i (\sigma[X]L)}{L} = I'_i \sigma[X] \quad (2.8)$$

La forma más común de la ecuación 2.8 es [Finlayson-Pitts y Pitts, 1986]

$$I(\lambda) = \sigma(\lambda) F(\lambda) [X] \quad (2.9)$$

donde se ha incluido la dependencia explícita de la longitud de onda. La irradiancia actínica  $F(\lambda)$  (en unidades de fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) se usa en lugar de  $I'_i$ , es la intensidad total de luz (directa, dispersada y reflejada) que incide en una superficie unitaria horizontal y es fundamental en todos los cálculos de las constantes de fotólisis en la atmósfera. Es importante notar, que mientras que las unidades de  $F(\lambda)$  son fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , es de hecho un flujo integrado esféricamente. Esto se puede ver por el hecho de que un fotón choca en cualquier punto del espacio en un campo de radiación, desde cualquier dirección.

En la siguiente parte, se presenta la forma en la que las funciones que aparecen en la ecuación 2.9 se relacionan con funciones tales como: el ángulo cenital, el albedo y coordenadas. Las cuales a su vez están en relación directa con las constantes de fotólisis.

Teniendo como referencia a la figura 2.5 se considera una capa atmosférica de espesor infinitesimal,  $dz$ , iluminada desde arriba. La "cantidad" de luz incidente sobre la superficie de la capa de arriba depende, en general, de la longitud de onda  $\lambda$  y de la dirección de incidencia de la luz (en coordenadas esféricas  $\theta, \phi$ ); esta dependencia está especificada por la radiancia espectral  $I(\theta, \phi)$ , definida como,

$$I(\lambda, \theta, \phi) = dQ / (\cos\theta ds d\omega d\lambda) \quad (2.10)$$

donde  $Q$  es la energía radiante en el intervalo de longitud de onda  $d\lambda$ , la cual es transportada a través de un elemento de superficie de área  $ds$ , en un tiempo  $dt$ , originado desde un elemento de ángulo sólido  $d\omega$  que está a un ángulo  $\theta$  de la normal de superficie (figura 2.5). Las unidades de fotón son las que se utilizan en este trabajo debido a que la fotodisociación se debe a la absorción de cuantos de luz individuales. Si se conoce la radiancia, el número de fotones que entran en la capa (a través de  $ds$ , en un tiempo  $dt$  para un ángulo sólido  $d\omega$  y longitud de onda  $d\lambda$ ) se calcula re-arreglando la ecuación 2.10, esto es,

$$dQ = I(\lambda, \theta, \phi) \cos\theta ds d\omega d\lambda \quad (2.11)$$

Después de entrar a la capa, los fotones pueden interactuar con las moléculas y ser absorbidos. Por definición, se considera que la capa tiene  $N$  moléculas de la especie absorbidora  $A$ , distribuidas uniformemente en el volumen  $V$  con una concentración inicial de  $n=N/V$ . Debido a que la capa es infinitamente delgada, la forma diferencial de la ley de Beer-Lambert se puede usar para calcular el número de fotones absorbidos por las moléculas  $A$ , como:  $\sigma(\lambda)n\xi dE$ , donde  $\sigma(\lambda)$  es la sección transversal de absorción de cada molécula  $A$  y  $\xi(\theta)$  es el recorrido transversal, igual a  $dz/\cos\theta$ , (figura 2.5). Por cada fotón absorbido por una molécula  $A$ , hay una probabilidad  $\phi(\lambda)$  de que esta molécula se

disocie (eficiencia cuántica para disociación) de modo que el número de moléculas disociadas es,

$$\begin{aligned} \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) n \xi(\lambda) I(\lambda, \theta, \phi) \cos\theta \, ds \, d\omega \, dt \, d\lambda \\ = \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) n I(\lambda, \theta, \phi) ds \, dz \, d\omega \, dt \, d\lambda \end{aligned} \quad (2.12)$$

El número total de eventos de disociación se obtiene integrando sobre todos los ángulos sólidos en la superficie más alta de la capa y, finalmente, sobre todas las longitudes de onda:

$$dN = -\left(dz \int_s ds\right) (ndt) \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \int_{\omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\omega d\lambda \quad (2.13)$$

El primer factor del lado derecho es el volumen total de la capa, el cual se puede dividir de ambos lados para obtener la razón de cambio de la concentración

$$\frac{dN}{dt} = -n \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \int_{\omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\omega d\lambda \quad (2.14)$$

La comparación de esta última expresión con la definición empírica de  $J$ , (ecuación 2.2) da como resultado:

$$J = \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \int_{\omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\omega d\lambda \quad (2.15)$$

o también,

$$J = \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) F(\lambda) d\lambda \quad (2.16)$$

donde  $F(\lambda)$  es el flujo actínico. La ecuación 2.16 es la 'ecuación de trabajo' para  $J$ .

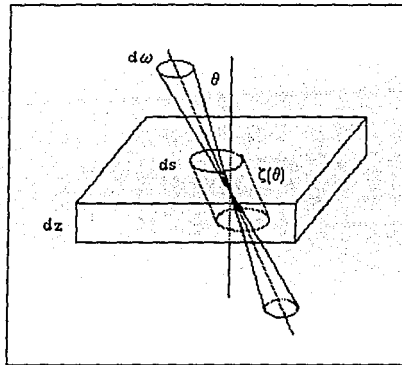


figura 2.5 Geometría de una capa atmosférica infinitamente delgada utilizada para derivar la ecuación de trabajo para  $J$ . [Madronich, 1987a]

La necesidad que presentan los modelos de la química de la atmósfera de tener una mejor descripción de los procesos de fotodisociación, hace indispensable un buen cálculo de la constante de fotólisis ( el valor de  $J$ ), lo cual se logra a través de la ecuación 2.16. Para cada molécula fotoactiva que tiene una sección transversal  $\sigma(\lambda)$  y una eficiencia cuántica  $\phi(\lambda)$ , el valor de  $J$  se obtiene integrando el producto de  $\sigma(\lambda)\phi(\lambda)F(\lambda)$  sobre todas las longitudes de onda. Aquí  $F(\lambda)$  es el flujo actínico, cantidad relacionada con la luz disponible en la atmósfera. En la siguiente sección se presenta una descripción de la relación entre cantidades como radiancia, flujo actínico e irradiancia, las cuales a su vez, están relacionadas en forma directa o indirecta con  $J$ .

### 2.3.1 Relaciones entre radiancia, irradiancia y flujo actínico

El cálculo del flujo actínico se obtiene con el estudio de la radiación solar que incide en el tope de la atmósfera, incluyendo absorción y dispersión (scattering) de la luz, tanto en la atmósfera como en la superficie de la tierra. Por definición el flujo actínico y la irradiancia se calculan por integración de la radiancia  $I(\lambda)$  sobre todos los ángulos [Liou, 1980]:

## Flujo actínico

$$F \equiv \int_{\omega} I(\lambda, \theta, \phi) d\omega = \int_{\phi} \int_{\theta} I(\lambda, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.17)$$

## Irradiancia

$$E(\lambda) = \int_{\phi} \int_{\theta} I(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.18)$$

La irradiancia  $E(\lambda)$  es la energía radiante transportada desde todas las direcciones, que atraviesa una superficie (por unidad de área, tiempo y longitud de onda). El factor  $\cos \theta$  que aparece en la ec. 2.18, refleja el cambio en el área proyectada de la superficie cuando se va variando el ángulo de incidencia (figura 2.6).

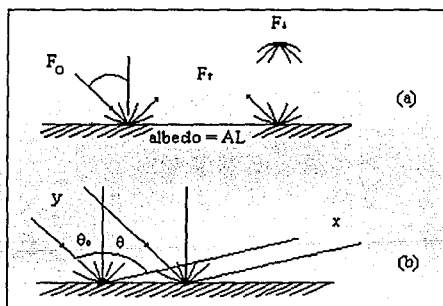


Figura 2.6 a) Geometría de la reflexión lambertiana, rayos incidentes directo y difuso b) Decrecimiento del espacio entre los rayos de un haz colimado después de una reflexión lambertiana. [Madronich, 1987a]

La relación entre el flujo actínico y la irradiancia puede ser muy compleja, debido a la dependencia angular de la radiancia. Sin embargo, hay dos casos

extremos, luz colimada y luz isotrópica, las cuales tienen soluciones simples y que pueden usarse para aproximar la radiación atmosférica en varias situaciones.

La luz colimada esencialmente es paralela y se origina de un ángulo sólido muy pequeño  $\Delta\omega_0$ . Sobre este ángulo pequeño la radiancia  $I(\theta, \phi)$  se puede tomar como constante (o al menos igual a un valor promedio), mientras que para los demás ángulos sólidos es igual a cero. Si  $\Delta\omega_0$  es muy pequeño las integrales 2.17 y 2.18 se pueden llevar a cabo y obtener la irradiancia  $E_0$  y el flujo actínico  $F_0$  :

$$\begin{aligned} E_0 &= I_0 \cos\theta_0 \Delta\omega_0 \\ F_0 &= I_0 \Delta\omega_0 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Si  $I_0$  es la radiancia solar extraterrestre,  $E_0$  es la irradiancia en el tope de la atmósfera.

Cuando la luz es isotrópica, la radiancia es por definición independiente de la dirección, así, para el hemisferio superior  $I(\theta, \phi) \equiv I_{\downarrow} = \text{cte}$ . Entonces el flujo actínico y la irradiancia se evalúan de las ecuaciones 2.17 y 2.18 como:

$$\begin{aligned} F_{\downarrow} &= 2\pi I_{\downarrow} \\ E_{\downarrow} &= \pi I_{\downarrow} \end{aligned} \tag{2.21}$$

### **2.3.2 Aproximación isotrópica: Luz incidente y reflejada**

Para calcular la radiancia, irradiancia y flujo actínico con la luz reflejada ( $I^{\uparrow}, E^{\uparrow}, F^{\uparrow}$ ), en términos de los valores del haz colimado incidente ( $I_0, E_0, F_0$ ) y el valor isotrópico incidente ( $I_{\downarrow}, E_{\downarrow}, F_{\downarrow}$ ). Se considera que la luz colimada e isotrópica que incide desde arriba sobre una superficie refleja una fracción de energía  $A_L$  (albedo de superficie local) y entra de regreso al hemisferio superior. La situación se ilustra en la figura 2.6a. Como el albedo está referido a la energía reflejada, es claro que  $E^{\uparrow} = A_L (E_0 + E_{\downarrow})$ . Entonces, usando 2.17 y 2.18 se tiene,

$$E^\uparrow = A_L(E_0 + E_\downarrow) = \int I^\uparrow(\theta, \phi) \cos\theta d\omega$$

$$F^\uparrow = \int I^\uparrow(\theta, \phi) d\omega$$
(2.22)

No es posible evaluar estas integrales sobre todos los ángulos sólidos, a menos que se conozca la variación angular de  $I(\theta, \phi)$ . Por ello es necesario hacer una 'fuerte' aproximación. La aproximación más común es la de considerar una superficie de Lambert: Si la superficie es un buen difusor, se puede suponer que irradia energía hacia arriba aproximadamente igual en todas direcciones, esto es, la radiancia hacia arriba es isotrópica ( $I^\uparrow(\theta, \phi) = I^\uparrow = \text{cte}$ ). Las integrales angulares se pueden evaluar y las relaciones entre cada cantidad radiométrica antes y después de la reflexión 'lambertiana', quedan como:

$$I^\uparrow = A_L(\cos\theta_0 I_0 \Delta\omega_0 / \pi + I_\downarrow)$$

$$E^\uparrow = A_L(E_0 + E_\downarrow)$$

$$F^\uparrow = A_L(2 \cos\theta_0 F_0 + F_\downarrow)$$
(2.23)

Las ecuaciones 2.23 muestran que las reflexiones en superficie afectan la irradiancia y el flujo actínico por diferentes caminos. El flujo actínico total se obtiene sumando las contribuciones hacia arriba y hacia abajo, esto es,

$$F_{\text{tot}} = F_0 + F_\downarrow + F^\uparrow = F_0(1 + 2A_L \cos\theta_0) + F_\downarrow(1 + A_L)$$
(2.24)

Ahora bien, si  $A_L=1$ ,  $\theta=0^\circ$  y  $F_\downarrow=0$  entonces  $F_{\text{tot}}=F_0+F^\uparrow=3F_0$ . Así, la presencia de una superficie altamente reflectora incrementa el flujo actínico y por consecuencia los valores de  $J$  hasta por un factor de tres, relativo solamente al de la luz directa.

### 2.3.3 Modelo de dispersión múltiple molecular

Se ha mostrado que la dispersión múltiple molecular, la reflexión por la superficie de la tierra, nubes y aerosoles tienen un efecto significativo en la intensidad de la radiación, tanto en la estratosfera como en la troposfera, en longitudes de onda para las cuales es posible la fotodisociación [Michelangeli, et al., 1992].

Luther y Gelinás [1976] en su trabajo discuten ampliamente la importancia de la dispersión molecular y albedo de superficie y sus efectos en las constantes de fotodisociación en la atmósfera. Calcular la cantidad de luz difusa por dispersión y absorción de fotones en la atmósfera es complicada. Isaksen, et al., [1977] desarrollan un esquema numérico simple para calcular los efectos de la dispersión múltiple, absorción y albedo sobre los valores de  $J$ . En este esquema la atmósfera se subdivide en 50 capas horizontales, cada una con un espesor de 1 km y cada capa se considera aproximadamente homogénea y absorbe y/o dispersa luz que entra por arriba y por abajo. En cada evento de dispersión se supone que la mitad de la luz es dirigida hacia adelante y la otra mitad hacia atrás a lo largo de la línea original del haz de luz solar, por lo que a este modelo se le conoce con el nombre de 'modelo de dos haces colimados' (two-stream collimated model). La desventaja de este modelo es que no distingue entre luz difusa y luz directa. Luther et al., [1978] proponen dos modificaciones para tener en cuenta lo anterior: i) el factor  $2\cos\theta_0$  que aparece en el flujo actínico total, debe aplicarse aún cuando la luz sea dispersada, y ii) para propósitos de cálculo de absorción y dispersión en cada capa se deberá suponer un promedio de la luz difusa que cruza cada capa, lo cual es entonces diferente que para el haz directo. A este método de Luther y colaboradores se le conoce con el nombre de 'modelo de dispersión isotrópico de dos haces' (two-stream isotropic scattering model). En el trabajo de Ruiz-Suárez et al. [1993a, 1993b] se desarrolla un modelo similar al de Isaksen, con las observaciones de Luther y colaboradores, para calcular las constantes de fotodisociación del  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  y HCHO. En este modelo, el flujo actínico se calcula usando la ecuación 2.17 en donde la radiancia  $I(\theta, \phi)$  se



obtiene de la solución de un modelo de transferencia radiativa, en el cual se usa la aproximación delta-Eddington de Joseph y Wiscombe [1976].

### 2.3.4 Modelo para calcular las constantes de fotólisis. Aproximación delta-Eddington<sup>2</sup>

La idea central de esta sección es la de presentar en forma breve, las bases teóricas del modelo desarrollado por Ruiz-Suárez et al. [1993 a, b] para calcular las constantes de fotólisis del NO<sub>2</sub> bajo condiciones de la Cd. de México.

En la sección anterior se establecieron las bases para el cálculo de los coeficientes de fotólisis J. Así, se puede obtener J a partir de primeros principios integrando el producto del flujo actínico F(λ), la sección transversal de absorción σ(λ) y la eficiencia cuántica φ(λ). El flujo actínico (2.17) y la irradiancia (2.18) se calculan integrando la radiancia I(θ,φ) sobre todos los ángulos. La irradiancia describe el flujo de la energía radiante a través de la atmósfera y el flujo actínico se puede entender como la probabilidad de un encuentro entre un fotón y una molécula en la atmósfera.

Para estimar la radiancia necesaria en los cálculos del flujo actínico, se resuelve la ecuación de transferencia de radiación por el método delta-Eddington.

### 2.3.5 Ecuaciones del modelo de transferencia de radiación

La ecuación básica para la dispersión de radiación en una atmósfera plano-paralela es:

$$\frac{\mu dI(\tau, \mu)}{d\tau} = -(I_0 + \mu I_1) + \frac{\omega}{2} \int_{-1}^1 I(\tau, \mu') P(\mu, \mu') d\mu' + \frac{\omega}{4} E_0 P(\mu, -\mu_0) e^{-\tau/\mu_0} \quad (2.25)$$

en la ecuación 2.25 se usa la siguiente notación:

<sup>2</sup> El desarrollo detallado del modelo se encuentra en Montero [1993].

$$\mu = \cos\theta$$

$\theta$  = ángulo cenital

$\phi$  = ángulo azimutal

$k(z)$  = coeficiente de extinción

$\tau = \int k(z')dz'$  espesor óptico

$\bar{\omega}(\tau)$  = albedo por dispersión simple

$\pi E_0$  = irradiancia solar en el tope de la atmósfera

$P(\mu, \phi; \mu', \phi')$  es la función fase, que define a luz incidente en  $\mu', \phi'$  la cual es dispersada en la dirección  $\mu, \phi$ .

En la aproximación Eddington la radiancia total  $I(\tau, \mu)$  se expresa como

$$I(\tau, \mu) = I_0(\tau) + \mu I_1(\tau) \quad (-1 \leq \mu \leq 1) \quad (2.26)$$

substituyendo 2.26 en 2.25 se obtiene [Shettle y Weinman, 1970]:

$$\frac{\mu dI(\tau, \mu)}{d\tau} = -(I_0 + \mu I_1) + \bar{\omega}(I_0 + g\mu I_1) + \frac{\bar{\omega}}{4} F_0 (1 + 3g\mu\mu_0) e^{-\tau/\mu_0} \quad (2.27)$$

el parámetro  $g$  es el primer momento de la función fase, llamado factor de asimetría. Integrando la ecuación 2.27 sobre  $\mu$ , se encuentran dos ecuaciones diferenciales de primer orden,

$$\frac{dI_1}{d\tau} = -3[1 - \bar{\omega}(\tau)]I_0 + \frac{3}{4}\bar{\omega}(\tau)F_0 e^{-\tau/\mu_0} \quad (2.28)$$

$$\frac{dI_0}{d\tau} = -[1 - \bar{\omega}(\tau)g(\tau)]I_1 + \frac{3}{4}\bar{\omega}(\tau)g(\tau)\mu_0 F_0 e^{-\tau/\mu_0}$$

Debido a que  $\bar{\omega}$  y  $g$  son funciones del espesor óptico (lo que es el caso para una atmósfera real heterogénea), el sistema de ecuaciones 2.28 no tiene

una solución analítica. Sin embargo, si se considera que la atmósfera está compuesta por capas homogéneas (cada una con  $\omega$  y  $g$  constantes) se pueden encontrar soluciones simples para cada capa. Para la  $i$ -ésima capa ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) se tiene:

$$\begin{aligned}
 I_0(\tau) = I_0^i(\tau) &= C_1^i e^{-k_i \tau} + C_2^i e^{+k_i \tau} - \alpha_i e^{-\tau/\mu_0} & \tau_{i-1} < \tau < \tau_i \\
 I_1(\tau) = I_1^i(\tau) &= P_i(C_1^i e^{-k_i \tau} - C_2^i e^{+k_i \tau}) - \beta_i e^{-\tau/\mu_0} & \tau_{i-1} < \tau < \tau_i
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

donde,

$$\begin{aligned}
 k_i &= [(1 - \omega_i)(1 - \omega_i g_i)]^{1/2} \\
 P_i &= [3(1 - \omega_i) / (1 - \omega_i g_i)]^{1/2} \\
 \alpha_i &= 3\omega_i E_0 \mu_0^2 [1 + g_i(1 - \omega_i)] / 4(1 - k_i^2 \mu_0^2) \\
 \beta_i &= 3\omega_i E_0 \mu_0 [1 + 3g_i(1 - \omega_i) \mu_0^2] / 4(1 - k_i^2 \mu_0^2)
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Para determinar los coeficiente  $C_1^i$  y  $C_2^i$  se usan condiciones de frontera en el tope y fondo de la atmósfera y en la interfase de la capa  $N-1$ . Esto conduce a un sistema lineal de  $2N$  ecuaciones que, en principio, tiene una solución fácil. Sin embargo, obtener un código flexible para calcularlas, en donde se pueda escoger cualquier  $N$ ,  $\tau_i$ ,  $\omega_i$  y  $g_i$  no es una tarea trivial. En el trabajo de Ruiz-Suárez *et al.* [1993b], se presenta con detalle el algoritmo para la construcción de la matriz y el vector independiente del sistema de ecuaciones lineales de la forma,  $\mathbf{AX}=\mathbf{B}$ .

La irradiancia total se calcula con

$$E_{\text{tot}}(\tau) = E^\uparrow(\tau) + E_\downarrow(\tau) + \pi\mu_0 E_0 e^{-\tau/\mu_0} \tag{2.31}$$

donde,

$$E^\uparrow(\tau) + E_\downarrow(\tau) = 2\pi \int_{-1}^1 (I_0 + \mu I_1) \mu d\mu \tag{2.32}$$

Aquí  $E^\uparrow(\tau)$  y  $E_\downarrow(\tau)$  son la irradiancia hacia arriba y hacia abajo, respectivamente. Para calcular los coeficientes de fotólisis se tiene que evaluar, en lugar de la irradiancia, el flujo actínico. Esto se hace evaluando la siguiente integral,

$$F^\uparrow(\tau) + F_\downarrow(\tau) = 2\pi \int_{-1}^1 (I_0 + \mu I_1) d\mu \quad (2.33)$$

En el siguiente capítulo se presenta un análisis de sensibilidad del modelo, lo cual permitió obtener algunas condiciones para mejorar el diseño del experimento y medir las constantes de fotólisis en la Cd. de México.

## **Análisis de sensibilidad de un modelo para calcular las constantes de fotólisis del NO<sub>2</sub>**

Se presenta un análisis de sensibilidad del modelo para calcular las constantes de fotólisis del NO<sub>2</sub> usando la aproximación delta-Eddington [Ruiz Suárez et al., 1993 a,b]. Este análisis se realizó para obtener un modelo bajo condiciones reales de la Cd. de México. Además, permitió un mejor diseño en el experimento (Capítulo 4).

### **3.1 Análisis de sensibilidad del modelo**

El modelo completo está diseñado para calcular: irradiancia, flujo actínico, constantes de fotólisis de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y HCHO. Los datos de entrada para el programa del modelo son: el perfil de concentración para cada componente atmosférico, coeficientes de absorción y dispersión de cada componente por longitud de onda ( $\lambda = 290$  a  $400$  nm), eficiencia cuántica de cada componente por longitud de onda y la irradiancia por longitud de onda en el tope de la atmósfera [Montero, 1993]. Se modela una atmósfera de 50 km de altura, compuesta por aire, dióxido de nitrógeno, ozono y una capa de aerosoles. La atmósfera se divide en cinco capas, la 1ª de 50 a 35 kms, la 2ª de 35 a 20 kms, la 3ª de 20 a 5 kms, la 4ª de 5 a 1 kms y la 5ª de 1 km a la superficie, en ellas se calcula el espesor óptico y el albedo para dispersión simple. Los aerosoles están presentes únicamente en la 5ª capa.

Se realizaron varias simulaciones con el modelo para probar su sensibilidad a diferentes condiciones. Se cambió el albedo de superficie, el índice de refracción de las partículas y la columna de ozono.

Los valores para el análisis de sensibilidad se escogieron de tal forma que se pretende cubrir diferentes escenarios que se encuentran en la Cd. de México. El

albedo de superficie se varió de 0.05, 0.15 y 0.25. Los valores de la columna de ozono en unidades Dobson (UD) se tomaron de los datos reportados por *Bravo [1984]*, esto es; 240, 270 y 300. En un trabajo reciente de *Juárez et al., [1994]* se hace una revisión de las mediciones para el grosor de la columna de ozono de los años de 1986-1989 en la Cd. de México encontrando que, debido a la alta contaminación ambiental, el ozono superficial afecta apreciablemente las mediciones del grosor de la columna de ozono, hasta por 18 UD.

Los aerosoles de polvo pueden formarse de arcilla con un valor típico del índice de refracción de  $1.6+0.005i$ . En atmósferas urbanas contaminadas los aerosoles pueden ser partículas con alto contenido orgánico y se consideran con un índice de refracción de  $1.4+0.005i$  [*Finlayson-Pitts y Pitts, 1986*]

La distribución de tamaño de partícula en la atmósfera de la Cd. de México, puede variar de 0.05 a  $1\mu\text{m}$  [*Montañez y García-García, 1993*] (figura 3.1). Y, de acuerdo con *Junge [1969]*, el promedio del tamaño del espectro para partículas de aerosoles atmosféricos más grandes que  $0.1\mu\text{m}$  de radio se puede describir por

$$\frac{\Delta N}{\Delta r} = c r^\alpha \quad (3.1)$$

donde  $\Delta N/\Delta r$  es la concentración de partículas por tamaño de intervalo,  $r$  es el radio de las partículas y,  $c$  y  $\alpha$  son constantes.

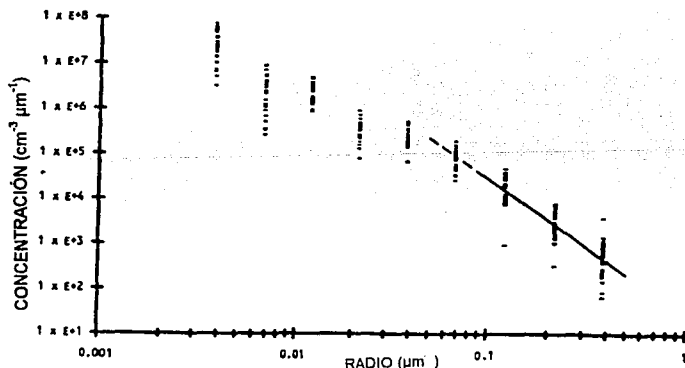


Figura 3.1 Distribución de tamaño de aerosol en la Cd. de México. [*Montañez y García-García 1993*]

Para  $r \geq 0.09 \mu\text{m}$  la forma funcional de Junge se satisface para el conjunto de datos analizados por *Montañez y García-García*. Así, la ecuación se puede escribir como

$$\frac{\Delta N}{\Delta r} = n \left[ \frac{r_0}{r} \right]^\alpha \quad (3.2)$$

donde N es la concentración de partículas con radio más grande que r,  $r_0$  ( $=0.05 \mu$ ) es el valor mínimo para el cual la ecuación 3.2 es válida. El valor que reportan para  $\alpha$  es: 3 para atmósfera urbana contaminada, 4 para atmósfera urbana limpia y 5 para atmósfera continental, lo que está de acuerdo con *Junge [1969]*.

En las tablas 3.1-3.3 se condensan los resultados del análisis de sensibilidad a cambios en los diferentes parámetros. Las cajas en la matriz contienen el porcentaje de cambios relativos al caso de referencia o caso típico de la Cd. de México (albedo 0.15, índice de refracción  $1.65 \pm 0.05i$ , 270 unidades Dobson y  $\alpha=3$ ).

Tabla 3.1 Análisis de sensibilidad del modelo para  $J(O_3)$

		CAMBIOS RELATIVOS EN $J(O_3)$									
		UNIDADES DOBSON									
		240	270	300	240	270	300	240	270	300	I.REFR
A	.05	24.3	2.4	-14.8	19.0	-1.9	-18.6	9.1	-5.24	-22.4	1.4
		5.2	-13.3	27.6	19.5	-14.3	18.6	14.8	-5.2	-21.4	1.6
B	.15	44.8	19.1	-1.0	37.1	12.9	-6.2	31.4	9.1	-10.0	1.4
E		21.4	0.0	-16.8	37.6	13.3	-5.7	32.9	9.1	-9.1	1.6
D	.25	67.7	36.2	13.3	56.2	28.6	7.1	50	24.8	2.4	1.4
O		38.6	14.3	4.8	57.1	29.1	7.6	51.4	24.8	3.8	1.6
		3			4			5			
											$\alpha$

Los cálculos para ozono (tabla 3.1) muestran que las constantes de fotólisis decrecen un 13% cuando se reduce el albedo de 0.15 a 0.05 y se incrementan un 14% cuando se aumenta a 0.25. Esto sugiere que puede haber un cambio de aproximadamente un 30% en los valores de las constantes al desplazarse de una parte a otra en la ciudad, manteniendo todos los demás parámetros del caso típico. Las constantes del dióxido de nitrógeno tienen un comportamiento similar a las del ozono (tabla 3.2). La irradiancia es menos sensible a este cambio, esto se puede explicar por el hecho de que sólo se toma en cuenta la radiación directa y difusa hacia abajo [Madronich, 1987 b]. Para el caso de sensibilidad del modelo a cambios en la columna de ozono se puede observar que las constantes de fotólisis del ozono decrecen casi un 17% al pasar de 270 a 300 UD y se incrementan al pasar a 240 UD. No ocurre así para el dióxido de nitrógeno, ya que los cambios son del orden de un 1%. Sin embargo, para ajustar mejor los valores de  $J(\text{NO}_2)$  a los experimentales, se utilizó el valor de 290 UD en el modelo (Capítulo 4), lo cual está de acuerdo a lo que se sugiere en Juárez *et al* [1994].

Tabla 3.2 Analisis de sensibilidad del modelo para  $J(\text{NO}_2)$

		CAMBIOS RELATIVOS EN $J(\text{NO}_2)$ %									I.REFR
		UNIDADES DOBSON									
		240	270	300	240	270	300	240	270	300	
A	.05	-6.3	-6.6	-6.8	-6.1	-6.3	-6.6	-7.2	-7.6	-7.6	1.4
		-13.1	-13.2	-13.4	-6.5	-6.7	-7.0	-7.3	-7.6	-6.5	
B	.15	8.0	7.7	7.5	8.3	8.1	7.8	7.3	6.8	6.8	1.4
		0.1	0.0	-0.3	8.0	7.7	7.5	7.1	6.8	6.6	
D	.25	23.0	22.8	22.4	23.6	23.3	23.0	22.5	22.0	21.9	1.4
		14.2	14.0	13.7	23.1	22.8	22.5	22.4	22.0	21.8	
		3			4			5			
		$\alpha$									



Tabla 3.3 Analisis de sensibilidad del modelo en irradiancia.

		CAMBIOS RELATIVOS EN IRRADIANCIA %									
		UNIDADES DORSON									
		240	270	300	240	270	300	240	270	300	I. REFR
A	.05	13.9	13.3	12.7	14.1	13.5	12.9	11.7	11.0	11.0	1.4
L		-2.6	-3.0	-3.4	12.5	11.9	11.5	11.5	11.0	10.4	1.6
B	.15	16.5	15.9	15.5	16.7	16.3	15.7	15.1	13.9	14.1	1.4
E		0.4	0.0	-0.6	15.7	14.7	14.3	14.5	13.9	13.3	1.6
D	.25	19.3	18.7	18.1	19.7	19.1	18.5	18.9	16.9	17.8	1.4
O		3.6	3.2	2.6	18.3	17.7	17.1	17.5	16.9	16.3	1.6
		3			4			5			
		$\alpha$									

Estos resultados llevaron a realizar varias campañas para medir la constante de fotólisis del  $\text{NO}_2$  en diferentes lugares de la Cd. de México.

Cuando se considera una atmósfera no contaminada ( $\alpha=4$ ) el valor de las constantes de fotólisis del  $\text{NO}_2$  aumenta casi un 8% (tabla 3.2). Teniendo en cuenta este resultado, se realizó una campaña en el poblado de Tres Mariás, Mor. , con el fin de tener un lugar de referencia. Para efectos de comparación, este poblado se considera que tiene condiciones geográficas similares a la Cd. de México (Capítulo 4).

El diseño del experimento y la metodología seguida para obtener los valores experimentales de las constantes de fotólisis del  $\text{NO}_2$  para la Cd. de México, se presenta en el siguiente capítulo.

## Determinación experimental de las constantes de fotólisis del $\text{NO}_2$

Con base en el análisis de sensibilidad del modelo presentado en el capítulo anterior, para calcular las constantes de fotólisis bajo condiciones de la Cd. de México, se realizaron campañas para medir en tres localidades de la ciudad: esto es, Estadio Olímpico, Palacio de Minería, Instituto Mexicano del Petróleo. Se trató de cubrir condiciones diferentes en albedo de superficie y concentración de partículas. Además, para tener un lugar de referencia sin contaminación y con condiciones geográficas similares a la ciudad, se llevó a cabo una cuarta campaña en el poblado de Tres Marías, Morelos.

El experimento requiere de condiciones de cielo despejado, lo cual se logra haciéndolo en temporada de secas en México.

### 4.1 Proceso experimental

En la figura 4.1 se muestra el diagrama del dispositivo experimental utilizado para obtener la constante de fotólisis del dióxido de nitrógeno y la irradiancia ultravioleta. Con el objeto de entender mejor el funcionamiento del experimento, la descripción se divide en tres partes.

En la primera parte, se hace pasar una concentración conocida (47 ppm) de  $\text{NO}_2$  diluida en nitrógeno (ALPHAGAZ) por un regulador de flujo (VICI, CONDYNE, modelo SA202-31) que mantiene un flujo de  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , el cual se registra en un medidor de flujo (AALBORG, modelo GFM-1700, intervalo 0-5 litros). El  $\text{NO}_2$  pasa por una válvula solenoide (ALLTECH, ATKOMATIC, modelo K38G16VN), en donde una salida se conecta con una manguera de teflón (1/4", o.d., ALLTECH, 5 m de longitud) al reactor (tubo de cuarzo de 1" de diámetro interno y 1 m de largo) la otra salida va al monitor de  $\text{NO}_x$  (Columbia Sc. In. Co., modelo NA510-2), la cual se usa solo cuando se lleva a cabo la calibración del monitor (Apéndice B) y para obtener las condiciones iniciales del experimento ( tiempo cero). Los trabajos de *Zafonte et al*

[1977]; Dickerson y Stedman [1980]; Madronich et al [1984], muestran que los tubos cilíndricos con una longitud mucho mas grande que su diámetro dan buenos resultados en las medidas de fotólisis.

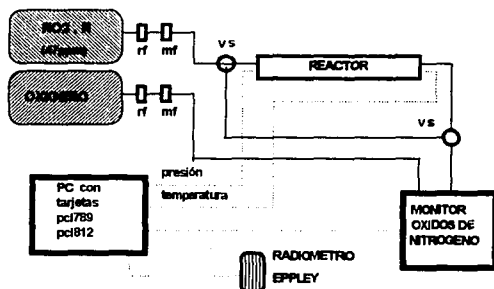


Figura 4.1 Diagrama del experimento

El cilindro de oxígeno se conecta a través de un regulador y un medidor de flujo ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) directamente al analizador de óxidos de nitrógeno para que genere ozono y tenga lugar la reacción B.1 (apéndice B). En el reactor se lleva a cabo la fotólisis de  $\text{NO}_2$ . La presión en el reactor se mantiene a presión atmosférica y se mide con un transductor de presión (Data Instruments, modelo SAPSIS, PSIA). La temperatura en el reactor se mide con un termopar tipo J, manteniéndose a temperatura ambiente. El tubo de cuarzo o reactor se montó en una base de metal a 20 cm de la superficie de la base, la cual a su vez, se fijó en el techo de la Unidad Móvil (altura, 3m), la salida del reactor se conecta al monitor de  $\text{NO}_x$  con una manguera de teflón ( $\frac{1}{4}$  ", o.d., ALLTECH, 7m de longitud). Todas las mangueras usadas, se cubren con cinta adhesiva negra para evitar la entrada de luz. Las conexiones se hicieron con conectores de acero inoxidable (SWAGELOK). El eje del reactor se orientó perpendicular al plano de la trayectoria del sol, durante el día. La base del reactor, las conexiones de acero inoxidable y el techo de la Unidad Móvil se pintaron de negro

mate, para minimizar la reflexión de la luz solar durante el experimento. En el monitor de óxidos de nitrógeno se miden las concentraciones de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$ .

La segunda parte del experimento es la que concierne al sistema de adquisición de datos. La salida de los tres canales ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$ ) del analizador de óxidos de nitrógeno (señal en voltaje) se conecta a una computadora PCLAB 80386 a través de una tarjeta de interfase PCL812 [1989] (Apéndice A) del sistema de adquisición de datos LabDas [PC-LabDas, 1991]. A la tarjeta PCL812 se le conecta en cascada una tarjeta PCL789 [1989] (Apéndice A) que tiene la función de amplificar y ramificar la señal. Con ella es posible medir la temperatura, la presión y la irradiancia UV que se detecta con un radiómetro Eppley (THE EPPLEY LAB., modelo 27992) cuya ventana espectral es de 295 a 385nm (Apéndice B). La señal de salida de estos sensores es en milivolts. El radiómetro se coloca en el techo de la unidad móvil, a poca distancia del reactor, las reflexiones de la luz por este instrumento son despreciables ya que el reactor solo recibe luz directa y luz difusa hacia abajo (figura 4.2) [Shetter R.E. et al, 1990]

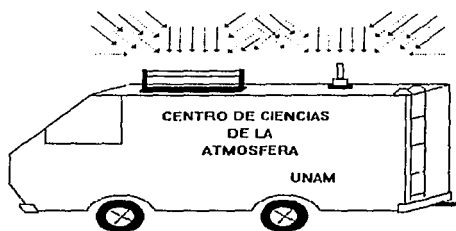


Figura 4.2 Representación esquemática de la radiación directa y difusa hacia abajo, que llega al reactor ubicado en la "Unidad Móvil".

Para la captura automática de los datos se hizo un programa (Apéndice A) utilizando el soporte de programación (software) del sistema LabDas. Durante cada campaña se tomaron medidas cada minuto en un espacio de tiempo de 7 a 10 horas, dependiendo de la campaña.

Por último, la tercera parte comprende, tanto la calibración del sistema (Apéndice B), así como el establecimiento de las condiciones iniciales. La condición inicial del sistema (tiempo cero) se obtiene cubriendo todas las mangueras con cinta negra y el reactor con tela negra, para evitar que la luz solar entre al sistema y se lleve a cabo el proceso de fotólisis. La concentración de  $\text{NO}_2$  reportada por el fabricante fue de 47ppm ( $1.562 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ). El valor obtenido como condición inicial de  $\text{NO}_2$  fue para la campaña del Estadio Olímpico: 45.54 ppm ( $1.120 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ). Aquí hay que notar que hay una pérdida de  $\text{NO}_2$ , por absorción y difusión en el teflón. [Molina , 1995]

Para las tres campañas restantes, hubo necesidad de cambiar de cilindro de  $\text{NO}_2$  (45.3 ppm, reportado por el fabricante) por lo que se repitió el procedimiento descrito en el párrafo anterior, para obtener la nueva condición para  $\text{NO}_2$  , así se obtuvo 43.84ppm ( $1.078 \times 10^{15}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ).

Para obtener diferentes tiempos de exposición, se modificó la longitud del tubo de cuarzo o reactor, cubriéndolo por secciones, con tela negra. Se usaron cuatro diferentes longitudes, cada una corresponde a un día completo de medidas. Así una campaña comprende cuatro días.

#### **4.1.1 Pérdida de $\text{NO}_2$ en el sistema**

El dióxido de nitrógeno al pasar por 12 metros de tubería de teflón de  $\frac{1}{4}$  " o.d y 1 metro de tubo de cuarzo, se absorbe o difunde en el teflón, con lo cual se tiene un cambio de concentración de  $\text{NO}_2$ . La metodología seguida para encontrar la pérdida de  $\text{NO}_2$  por este efecto se describe a continuación. Se hace pasar  $\text{NO}_2$  a través de diferentes longitudes de manguera (0.075, 0.14, 0.25, 0.50, 1.0, 1.50, 5.0 y 7.0 metros), las cuales se conectan al monitor de  $\text{NO}_x$  , obteniéndose un registro de la concentración del gas, por cada longitud. Como se conoce el flujo ( $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) y el volumen del gas que pasa a través de las mangueras, es posible obtener: el tiempo que el gas está en contacto con las paredes del sistema y así el cambio de concentración del gas.

## 4.2 Técnica experimental

En esta parte se presenta la técnica usada para calcular la constante de fotólisis usando los cambios de concentración de  $\text{NO}_2$  registrados en el monitor de óxidos de nitrógeno durante el experimento.

Tabla 4.1 Mecanismo de fotólisis del  $\text{NO}_2$

REACCION	CONSTANTE DE REACCION	
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$7.74 \times 10^{-3}$	R2 <sup>b</sup>
$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$1.403 \times 10^{-14}$	R0 <sup>a</sup>
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.189 \times 10^{-12}$	R5
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$	$1.41 \times 10^{-12}$	R6 <sup>a</sup>
$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$	$1.76 \times 10^{-12}$	R7 <sup>a</sup>
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$2.0 \times 10^{-11}$	R8
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.36 \times 10^{-14}$	R9
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	$1.37 \times 10^{-1}$	R10
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.667 \times 10^{-2}$	R11
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$1.765 \times 10^{-12}$	R12
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$6.416 \times 10^{-2}$	R13
$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	R14
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	$2.453 \times 10^{-5}$	R1
$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3.226 \times 10^{-17}$	R15

<sup>a</sup> Equivalente a la constante de reacción de dos cuerpos para un número de densidad de  $2.5 \times 10^{19}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . <sup>b</sup> Constante de fotólisis medida en IMP, 13:00h.

La constante de velocidad para una reacción fotoquímica primaria, como lo es la reacción R2, está descrita por [Demerjian et al., 1980]:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -J_2 [\text{NO}_2] \quad (4.1)$$

donde  $J_2$  es su constante de fotólisis.

Si la concentración inicial de  $\text{NO}_2$  e  $[\text{NO}_2]_0$  en el tiempo  $t=t_0$ , entonces, integrando 4.1 se tiene

$$\ln\left(\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_2]_0}\right) = -J_2 t \quad (4.2)$$

donde  $J_2$  es la pendiente de una recta.

A continuación se muestra el desarrollo para obtener la ecuación 4.1. Del mecanismo de fotólisis del  $\text{NO}_2$  (tabla 4.1) se obtienen las siguientes ecuaciones para cada uno de los reactivos involucrados.

$$\text{I) } \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -J_2[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}][\text{NO}_2] - k_4[\text{O}][\text{NO}_2] + 2k_1[\text{NO}_3][\text{NO}] + k_2[\text{O}_3][\text{NO}] - k_7[\text{O}][\text{NO}] + J_{10}[\text{NO}_3] - k_{12}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_{13}[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{14}[\text{O}][\text{NO}_3] - k_{15}[\text{O}_3][\text{NO}_2]$$

$$\text{II) } \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_6[\text{O}][\text{NO}_2] - k_4[\text{NO}_3][\text{NO}] - J_{10}[\text{NO}_3] - J_{11}[\text{NO}_3] - k_{12}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_{13}[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{14}[\text{O}][\text{NO}_3] + k_{15}[\text{O}_3][\text{NO}_2]$$

$$\text{III) } \frac{d[\text{O}]}{dt} = J_2[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}][\text{NO}_2] - k_4[\text{O}][\text{NO}_2] - k_5[\text{O}][\text{NO}_2] - k_7[\text{O}][\text{NO}] + J_{10}[\text{NO}_3] - k_{14}[\text{O}][\text{NO}_3] + J_{11}[\text{O}_3]$$

$$\text{IV) } \frac{d[\text{NO}]}{dt} = J_2[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}][\text{NO}_2] - k_1[\text{O}][\text{NO}] + k_4[\text{NO}_3][\text{NO}] - k_5[\text{NO}][\text{O}_3] + J_{11}[\text{NO}_3]$$

$$\text{V) } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_6[\text{O}][\text{NO}_2] + k_2[\text{O}][\text{NO}_2] + k_5[\text{NO}][\text{O}_3] + J_{11}[\text{NO}_3] + k_{14}[\text{O}][\text{NO}_3] + J_{11}[\text{O}_3] + k_{15}[\text{O}_3][\text{NO}_2]$$

$$\text{VI) } \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_{12}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_{13}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Las ecuaciones I-VI forman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, lineales y acopladas cuya solución se encuentra a través del uso de métodos numéricos. Se utiliza el paquete KINMOD5 para obtener la solución de las ecuaciones [Ruiz Suárez. *et al* 1993]. Este paquete es un conjunto de programas en lenguaje FORTRAN diseñado para representar y estudiar la cinética de un mecanismo químico. Se consideró un tiempo de simulación de 200 segundos, el cual corresponde al tiempo de mayor exposición del  $\text{NO}_2$  en el experimento. En la figura 4.3 se muestra la evolución en el tiempo de los diferentes reactivos involucrados en el mecanismo químico del  $\text{NO}_2$ . Con el objeto de presentar en una sola gráfica todas las especies involucradas, las curvas para O,  $\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$  se aumentaron por un factor de  $10^6$  y la curva para el  $\text{N}_2\text{O}_5$  se aumentó por un factor de  $10^2$ .

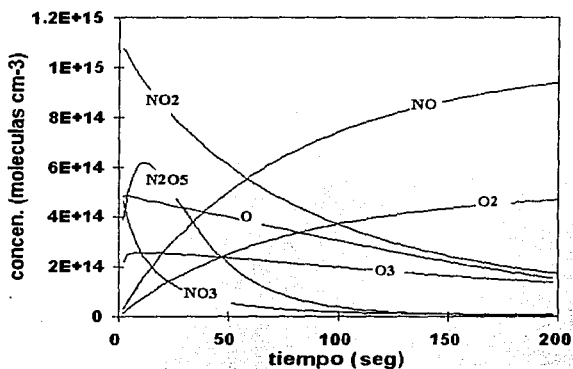


Figura 4.3 Evolución en el tiempo de los reactivos que intervienen en el mecanismo de fotólisis del  $\text{NO}_2$ . Las curvas para O,  $\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$  están aumentadas por un factor de  $10^6$ . La curva para  $\text{N}_2\text{O}_5$  está aumentada por un factor de  $10^2$ .

Con los resultados presentados en la figura 4.3 se hizo la tabla 4.2, donde se muestra el orden de magnitud de cada término que aparece en la ecuación I, lo que permite en buena aproximación, obtener la ecuación 4.1.



Tabla 4.1 Orden de magnitud de los términos de las ecuaciones I-IV

término de la ecuación I	valores dados por la simulación	orden de magnitud
$J_2[\text{NO}_2]$	$(7.74 \times 10^{12}) (1.71 \times 10^{11})$	$10^{12}$
$k_5[\text{O}][\text{NO}_2]$	$(1.18 \times 10^{12}) (1.5 \times 10^8) (1.7 \times 10^{11})$	$10^{10}$
$k_6[\text{O}][\text{NO}_2]$	$(1.41 \times 10^{12}) (1.5 \times 10^8) (1.7 \times 10^{11})$	$10^{10}$
$k_7[\text{O}][\text{NO}]$	$(1.76 \times 10^{12}) (1.5 \times 10^8) (9.3 \times 10^{11})$	$10^{11}$
$k_8[\text{NO}_3][\text{NO}]$	$(2 \times 10^{11}) (4.41 \times 10^6) (9.3 \times 10^{11})$	$10^9$
$k_9[\text{O}_3][\text{NO}]$	$(1.36 \times 10^{11}) (1.3 \times 10^8) (9.3 \times 10^{11})$	$10^8$
$J_{10}[\text{NO}_3]$	$(1.37 \times 10^3) (4.41 \times 10^6)$	$10^5$
$k_{12}[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$	$(1.76 \times 10^{12}) (1.7 \times 10^{14}) (4.41 \times 10^6)$	$10^8$
$k_{13}[\text{N}_2\text{O}_3]$	$(6.41 \times 10^3) (3.1 \times 10^{10})$	$10^8$
$k_{14}[\text{O}][\text{NO}_2]$	$(1 \times 10^{11}) (1.5 \times 10^8) (4.41 \times 10^6)$	$10^3$
$k_{15}[\text{O}_3][\text{NO}_2]$	$(3.22 \times 10^{17}) (1.3 \times 10^8) (1.7 \times 10^{14})$	$10^3$

### 4.3 Medidas en el Estadio Olímpico, Cd. de México

El Estadio Olímpico está situado al sur de la Cd. de México ( $19^\circ 19' 50''$  latitud norte,  $99^\circ 11' 03''$  longitud y 2280 m sobre el nivel del mar) rodeado básicamente por árboles, jardines y lava volcánica. Se puede considerar como parte de una de las pocas zonas verdes de la ciudad. El albedo de superficie que se considera para este lugar es 0.13 de acuerdo a las tablas de *Finlayson-Pitts* y *Pitts*, [1986] y *Dickerson* [1980]. La campaña de medición se realizó los días 30 de noviembre, 1, 3 y 4 de diciembre de 1993. Durante estos días se presentaron cielos despejados con excepción del día 4 que estuvo un tanto brumoso.

La longitud del reactor se varió, de acuerdo a la tabla 4.2. El ángulo cenital en este sitio durante el periodo en que se llevó a cabo el experimento fue de 41.66 grados, a las 12:30 horas (tiempo local).

Tabla 4.2 Cambios de longitud del reactor expuesto a la luz solar

Estadio Olímpico				
días	30 nov 1993	1 dic 1993	3 dic 1993	4 dic 1993
longitud	94cm	74cm	64cm	54cm

#### 4.3.1 Análisis de los valores teóricos de $J(\text{NO}_2)$ y los obtenidos en el experimento realizado en el Estadio Olímpico

Los valores de  $J(\text{NO}_2)$  obtenidos del experimento (triángulos sólidos) y los del radiómetro Eppley (cada minuto) en el Estadio Olímpico se muestran en la figura 4.4. Se puede observar que los mínimos y máximos de ambas curvas están en buena correlación. Sin embargo, después de las 13:30 ambas curvas presentan un desplazamiento, esto se puede explicar por la presencia, cercana al experimento, de una construcción con techo de lámina. Esta construcción se localizaba a 70 m al sudoeste del eje del reactor, el cual a su vez se orientó perpendicular al plano de la trayectoria seguida por el sol durante el día. El techo de lámina aumenta el albedo regional cercano al reactor.

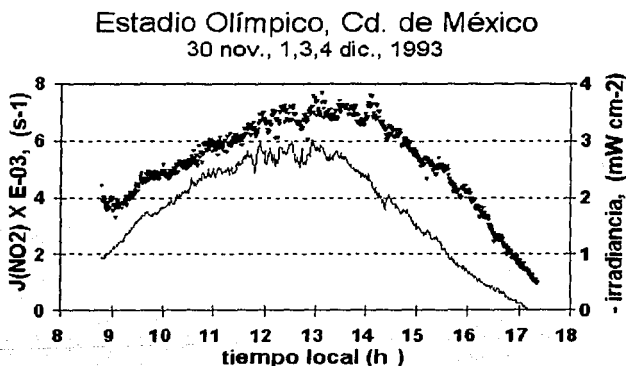


Figura 4.4 Valores experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  y lecturas en el radiómetro Eppley como función del tiempo (línea continua). Nov. 30 a dic. 4 de 1993, Estadio Olímpico, Cd. de México.

Los valores teóricos de la fotólisis del dióxido de nitrógeno se calcularon con la ecuación 2.18, donde se usó la aproximación delta-Eddington en el modelo de transferencia radiativa, condiciones de cielo claro, altura 2240 msnm, albedo regional 0.13 para  $\lambda < 410$  nm, 290 UD [Juárez et al 1994], para el caso de partículas  $\alpha = 3$  (exponente de la ecuación 3.2) e índice de refracción de las partículas de  $1.4 + 0.05i$ . La  $J(\text{NO}_2)$  total se calcula sumando las contribuciones asociadas a luz directa  $J_0$  y a luz difusa hacia abajo  $J_d$  y hacia arriba  $J_u$ . Esta última no se considera en el modelo al comparar con los valores experimentales. En la figura 4.5 se muestran, con un intervalo de media hora, los valores experimentales (triángulos sólidos), los valores calculados con el modelo completo (cuadros sólidos), los calculados con el modelo (MC) sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos). También se muestran los valores calculados (círculos sólidos) con la ecuación 1.5 donde la función  $f$  se calcula con el modelo [Montero, 1993] y  $E$  es la irradiancia UV, medida *in situ*, por el Eppley. Esta fórmula fue derivada por Madronich [1987b] lo mismo que la ecuación 1.6, fórmula 'parametrizada' (círculos vacíos). Al comparar los valores teóricos con los experimentales se ve que el ajuste es mejor con el modelo (MC) usado en el presente trabajo (sin la contribución de luz difusa hacia arriba) que usar los modelos de Madronich ya que con ellos se subestima, por ejemplo, el valor de  $J(\text{NO}_2)$  con un error hasta de un 28.57% a las 12.30 horas.

Estadio Olímpico, Cd. de México  
30 nov., 1,3,4 dic 1993

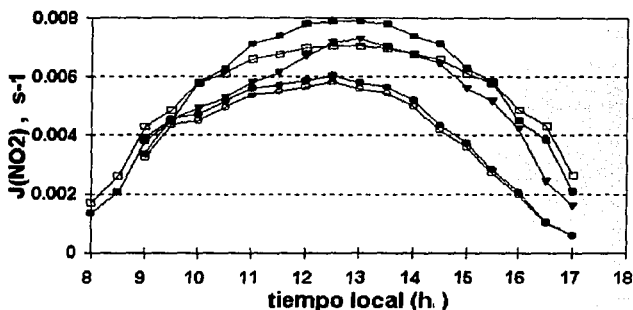


Figura 4.5 Comparación de los valores experimentales y teóricos de la fotólisis del dióxido de nitrógeno en el Estadio Olímpico; a) experimentales ( triángulos sólidos), b) calculados con el modelo MC (cuadros sólidos), c) calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos). d) calculados con la fórmula de Madronich (círculos sólidos). e) calculados con la fórmula parametrizada de Madronich (círculos vacíos)

#### 4.4 Medidas en el Palacio de Minería, Cd. de México

El experimento se llevó a cabo en el techo del Palacio de Minería, situado en el centro de la Cd. de México (  $19^{\circ} 25' 59''$  latitud norte,  $99^{\circ} 07' 58''$  longitud y 2233 msnm), rodeado por edificios y calles de concreto. El albedo de superficie que se considera para este lugar es 0.10. La campaña de medición se realizó los días 9-13 de febrero de 1994. Durante estos días hubo contaminación alta (visibilidad entre 500-700m), cielos despejados sin nubes con excepción del día 11 en donde se presentaron pocas nubes del tipo *cirrus* muy altas.

Tabla 4.3 Cambios de longitud del reactor expuesto a la luz solar

Palacio de Minería				
días	10 feb 1994	11 feb 1994	12 feb 1994	13 feb 1994
longitud	54cm	74cm	64cm	94cm

El ángulo cenital en este sitio durante el periodo de medición es de 34.06 grados a las 12:30 hs (tiempo local). En este lugar también se tomaron registros de concentración de partículas con diámetros de 0.4 a 1 $\mu$ m.

#### **4.4.1 Análisis de los valores teóricos de $J(\text{NO}_2)$ y los obtenidos en el experimento realizado en el Palacio de Minería**

En la figura 4.6 se presentan los valores obtenidos del experimento (triángulos sólidos) y los del radiómetro Eppley (con un intervalo de un minuto), se puede observar que las curvas están en buena correlación en sus máximos y mínimos, sin embargo, se nota un desplazamiento de la curva de la  $J(\text{NO}_2)$  entre las 14:00 y 16:00 horas, con respecto a la de la irradiancia (línea continua). Este comportamiento, similar al del Estadio Olímpico, puede explicarse también, por la presencia de edificios altos como la Torre Latino Americana y el Edificio del Banco de México, situados al sudoeste del reactor, estas construcciones, si bien no obstruían la luz solar que llegaba al reactor, si tenían influencia en las medidas de las constantes de fotólisis.

Los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  se calcularon utilizando en el modelo MC, las siguientes condiciones: albedo regional de 0.10, valor de la columna de ozono 290 UD, índice de refracción de partículas de 1.4+0.05i y  $\alpha=3$ . El valor de  $\alpha$  se confirma para este caso, al analizar los datos de concentración de partículas (figura 4.7) se encuentra un valor para  $\alpha$  igual a 3.36 por lo que están en buena correlación con los

presentados en el trabajo de *Montañez y García-García [1993]* es decir que es válido usar la aproximación de Junge (ecuación 3.11).

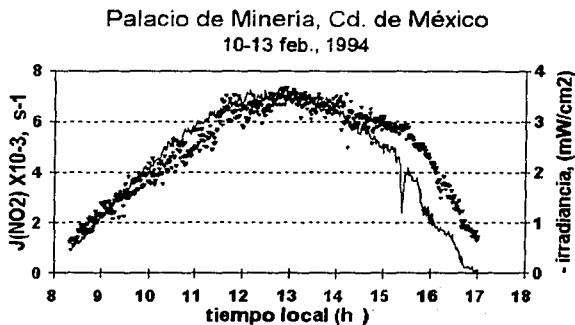


Figura 4.6 Valores experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  y lecturas en el radiómetro Eppley como función del tiempo: 10-13 de abril de 1994, Palacio de Minería, Cd. de México

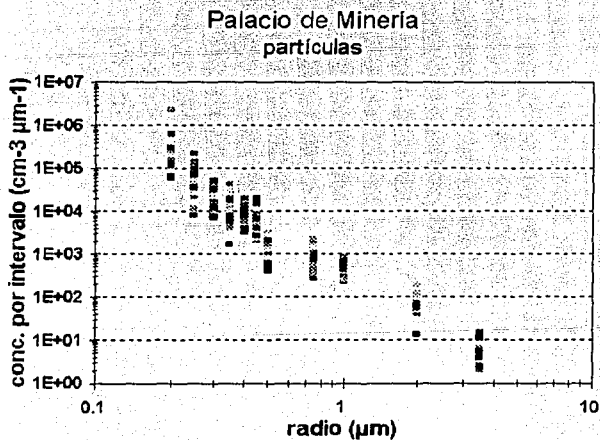


Figura 4.7 Concentración de partículas, Palacio de Minería, Cd. de México

En la figura 4.8 se muestran los valores experimentales (triángulos sólidos), los calculados con el modelo completo (cuadros sólidos), los valores calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos). Los círculos sólidos y vacíos son los valores calculados con la fórmula de Madronich y la fórmula parametrizada de Madronich, respectivamente. Se puede notar que el modelo MC sobrestima los valores de fotólisis, durante las primeras horas de día y por la tarde, esto se debe a que la luz que le llega al reactor se atenúa o modifica por la presencia de edificios.

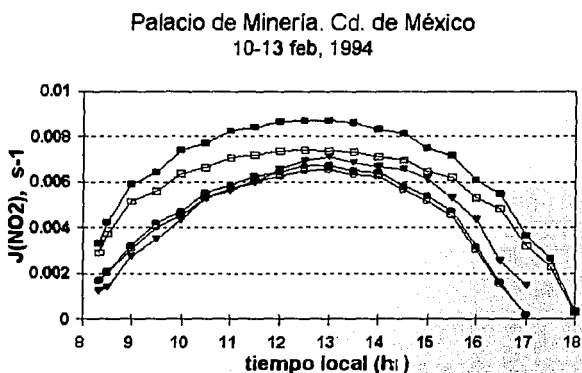


Figura 4.8 Comparación de los valores experimentales y teóricos de la fotólisis del dióxido de nitrógeno en el Palacio de Minería; a) experimentales ( triángulos sólidos), b) calculados con el modelo MC (cuadros sólidos), c) calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos), d) calculados con la fórmula de Madronich (círculos sólidos), e) calculados con la fórmula parametrizada de Madronich (círculos vacíos)

#### 4.5 Medidas en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Cd. de México

El techo del edificio de Geofísica del Instituto Mexicano del Petróleo, situado al norte de la Cd. de México ( $19^{\circ} 28' 48''$  latitud norte,  $99^{\circ} 11' 07''$  longitud y 2277 msnm)

rodeado por edificios, jardines y calles de asfalto, se utilizó para realizar el experimento. El albedo regional que se considera para este lugar es 0.10. La campaña de medición se realizó los días 23-27 de marzo de 1994. En estos días se presentaron cielos despejados sin nubes, contaminación alta durante las mañanas (visibilidad entre 500-700 m), no así, por las tardes, debido a los vientos.

Tabla 4.4 Cambios de longitud del reactor expuesto a la luz solar

Instituto Mexicano del Petróleo				
días	24 marzo 1994	25 marzo 1994	26 marzo 1994	27 marzo 1994
longitud	94cm	54cm	64cm	74cm

El experimento se realizó usando diferentes longitudes del tubo de cuarzo expuesta a la luz (tabla 4.4). El ángulo cenital en este sitio durante el periodo de medición es de 17.90 grados a las 12:30 h (tiempo local). En este lugar también se tomaron registros de concentración de partículas. (figura 4.9)

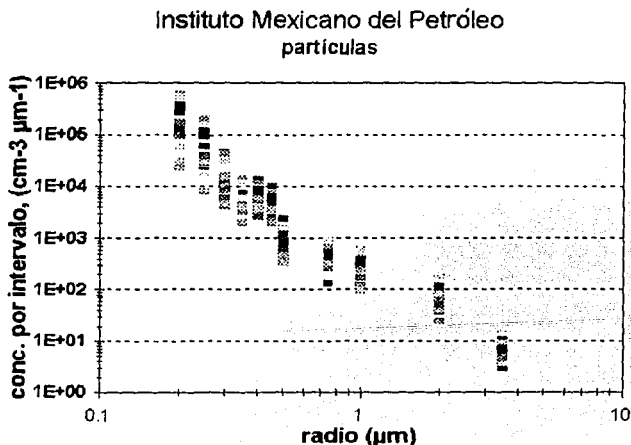


Figura 4.9 Concentración de partículas, IMP Cd. de México.



#### 4.5.1 Análisis de los valores teóricos de $J(\text{NO}_2)$ y los obtenidos por el experimento realizado en el IMP

En la figura 4.10 se presentan los valores obtenidos del experimento (triángulos sólidos) y los del radiómetro Eppley (con un intervalo de un minuto), se puede observar que las curvas están en buena correlación en sus máximos y mínimos, en la figura se observa un pequeño desplazamiento de la curva de  $J(\text{NO}_2)$  entre las 14:00 y 16:00 hs., con respecto a la de la irradiancia (línea continua).

Los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  se calcularon, utilizando en el modelo MC, las siguientes condiciones; albedo regional de 0.10, valor de la columna de ozono 290 UD, índice de refracción de partículas de  $1.4+0.05i$  y  $\alpha=3.24$ , este valor para alfa fue el que se encontró de las mediciones de partículas, el cual a su vez está en buen acuerdo con lo reportado por *Junge [1969]*. En la figura 4.11 se muestran los valores experimentales (triángulos sólidos), los calculados con el modelo completo (cuadros sólidos), los valores calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos). Los círculos sólidos y vacíos son los valores calculados con la fórmula de Madronich y la fórmula parametrizada de Madronich, respectivamente.

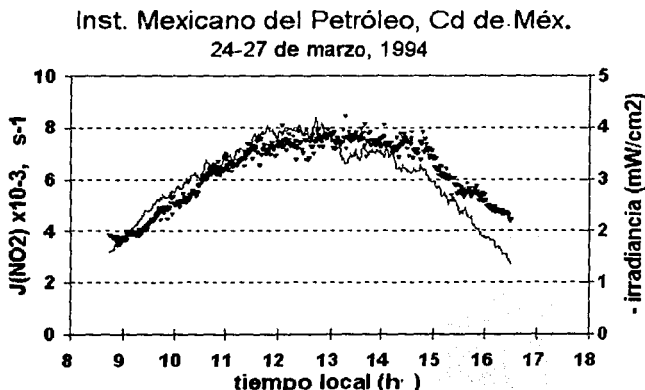


Figura 4.10 Valores experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  y lecturas en el radiómetro Eppley como función del tiempo. 24-27 de marzo de 1994, IMP, Cd. de México

Inst. Mexicano del Petróleo, Cd de Méx.  
24-27 de marzo, 1994

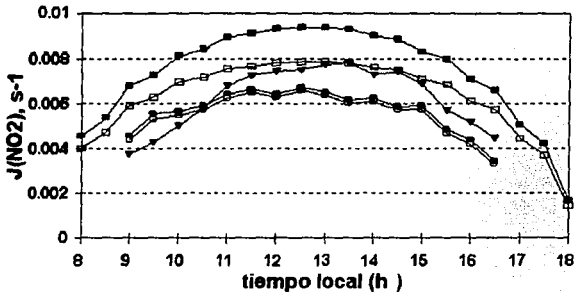


Figura 4.11 Comparación de los valores experimentales y teóricos de la fotólisis del dióxido de nitrógeno en el IMP; a) experimentales (triángulos sólidos), b) calculados con el modelo MC (cuadros sólidos), c) calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos), d) calculados con la fórmula de Madronich (círculos sólidos), e) calculados con la fórmula parametrizada de Madronich (círculos vacíos)

En la figura 4.11 se observa que el mejor ajuste a los valores experimentales se obtiene con el modelo sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos).

#### 4.6 Medidas en Tres Marias, Morelos, México

En el poblado de Tres Marias se encuentra el Centro de Enseñanza, Investigación y Extensión en Producción Ovina de la Facultad de Veterinaria de la UNAM (Km. 53+100 de la Carretera Federal México-Cuernavaca,  $19^{\circ} 03'$  latitud norte,  $99^{\circ} 14'$  longitud y 2810 msnm). En este Centro el paisaje está compuesto básicamente por pastizales, árboles y pinos. El albedo regional de superficie que se considera para efectos de modelado es de 0.15 [Finlayson-Pitts y Pitts, 1986]. La campaña de medición se realizó los días 11-15 de abril de 1994. En estos días se presentaron cielos despejados sin nubes, sin contaminación y vientos ligeros. El ángulo cenital en este sitio durante el periodo de medición es de 11.13 grados a las 12:30 h (tiempo local).

La tabla 4.5 resume la variación de la longitud del reactor, durante la campaña de medición en Tres Marias.

Tabla 4.5 Cambios de longitud del reactor expuesto a la luz solar

Tres Marias, Morelos				
días	12 abril 1994	13 abril 1994	14 abril 1994	15 abril 1994
longitud	94cm	74cm	54cm	64cm

En este lugar también se tomaron registros de concentración de partículas de diferentes diámetros (figura 4.12). Los días 14 y 15 de abril se molió alimento para borregos, de las 8:30 a 9:50 aproximadamente, por lo cual se tienen registros de partículas grandes y pesadas.

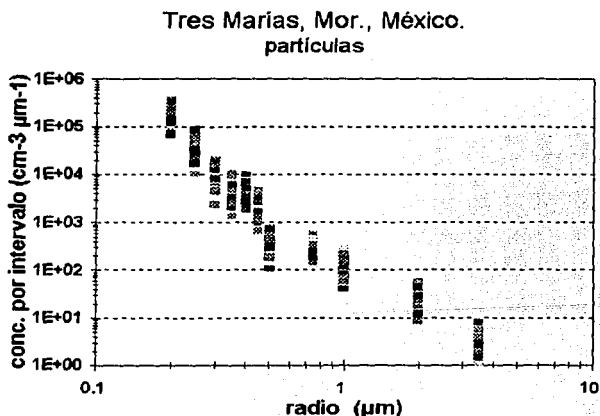


Figura 4.12 Concentración de partículas, Tres Marias, Mor.

#### 4.6.1 Análisis de los valores teóricos de $J(\text{NO}_2)$ y los obtenidos por el experimento realizado en Tres Marías

En la figura 4.13 se presentan los valores obtenidos del experimento (triángulos sólidos) y los del radiómetro Eppley (con un intervalo de un minuto), se puede observar que las curvas están en buena correlación en sus máximos y mínimos.

Los valores teóricos de  $J(\text{NO}_2)$  se calcularon, utilizando en el modelo MC, las siguientes condiciones; valor de la columna de ozono 270 UD, índice de refracción de partículas de  $1.6+0.05i$  (polvo) y  $\alpha=4$ . En el valor de la columna de ozono no se consideran las 18 UD propuestas en el trabajo de Juárez *et al* [1994] porque el sitio de medición está fuera de la Cd. de México.

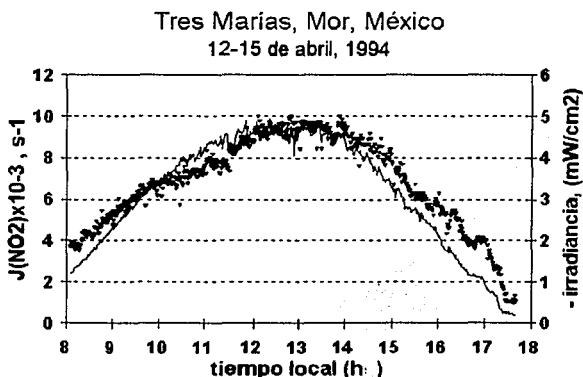


figura 4.13 Valores experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  y lecturas en el radiómetro Eppley como función del tiempo (línea continua), 12-15 de abril de 1994, Tres Marías, Mor.

En la figura 4.14 se muestran los valores experimentales (triángulos sólidos), los calculados con el modelo completo (cuadros sólidos) y los valores calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos). Los

círculos sólidos y vacíos son los valores calculados con la fórmula de Madronich y la fórmula parametrizada de Madronich, respectivamente.

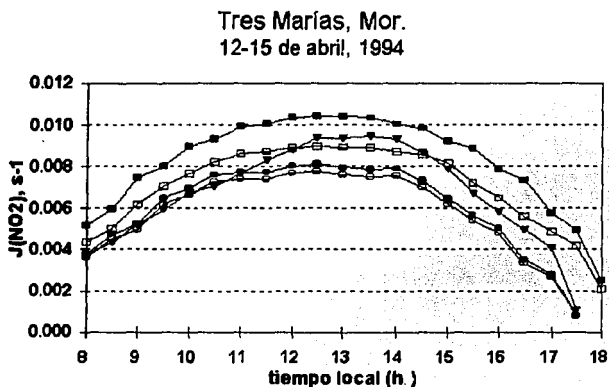


Figura 4.14. Comparación de los valores experimentales y teóricos de la fotólisis del dióxido de nitrógeno en el Tres Marías, Mor. a) experimentales (triángulos sólidos), b) calculados con el modelo MC (cuadros sólidos), c) calculados con el modelo MC sin la contribución de luz difusa hacia arriba (cuadros vacíos), d) calculados con la fórmula de Madronich (círculos sólidos), e) calculados con la fórmula parametrizada de Madronich (círculos vacíos)

#### 4.7 Análisis general de los valores experimentales de la fotólisis del dióxido de nitrógeno obtenidos en las cuatro campañas

Un resumen de las cuatro campañas, de los valores de  $J(\text{NO}_2)$  vs tiempo local se muestra en la figura 4.15. En esta figura sólo se puede apreciar que los datos están en buen acuerdo con los reportados en la literatura [Demerjian et al., 1980; Dickerson, 1980; Shetter et al, 1990]. Sin embargo, para hacer una mejor comparación se presentan los datos en una gráfica  $J(\text{NO}_2)$  vs ángulo cenital. La figura 4.16 muestra la variación de los datos experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  con respecto al ángulo cenital. En esta figura se puede observar que para ángulos  $\theta > 70$  grados, los valores presentan

un error debido a que la respuesta del reactor a la luz entre estos ángulos es muy pequeña y es cuando los árboles, los edificios y colinas o lomas tienen un efecto complicado e importante en los valores de fotólisis [Dickerson, 1980].

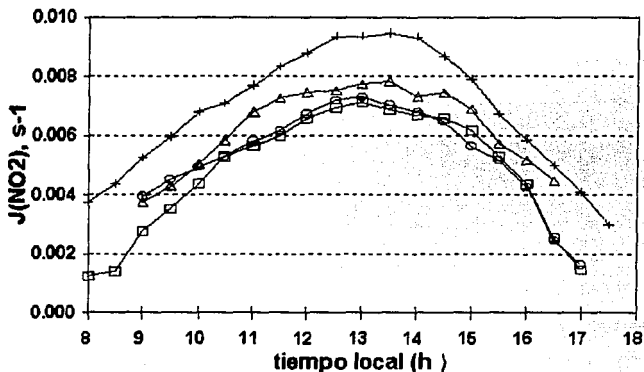


figura 4.15 Valores experimentales de  $J(\text{NO}_2)$  en cuatro localidades diferentes de México. Estadio Olímpico (círculos), Palacio de Minería (cuadros), Instituto Mex de Petróleo (triángulos), Tres Marias Mor, (cruces)

En las figuras 4.5 , 4.8, 4.11, 4.14 se observa que el efecto que tiene más significado en los valores teóricos de la  $J$ 's es el de no considerar en el modelo la luz difusa hacia arriba. Con respecto a la carga de aerosoles, Dickerson [1980] y Dickerson *et al* [1982] encuentran que no existe una diferencia significativa en las medidas de las  $J$ 's en atmósferas limpias o moderadamente contaminadas. Sin embargo, en atmósferas altamente contaminadas (caso Cd. de México) los aerosoles juegan un papel importante en los valores de  $J$ 's. Esto se puede observar en la figura 4.16, donde los valores obtenidos en Tres Marias (lugar de referencia, sin contaminación) varían hasta un 29% para un ángulo cenital de 41 grados. En general, en la figura 4.16 se

observa que para lugares con contaminación alta, Instituto Mexicano del Petróleo ( $\Delta$ ) y Palacio de Minería ( $\square$ ) los valores de las J's disminuyen en general un 25% con respecto a los valores reportados para Tres Marías (+).

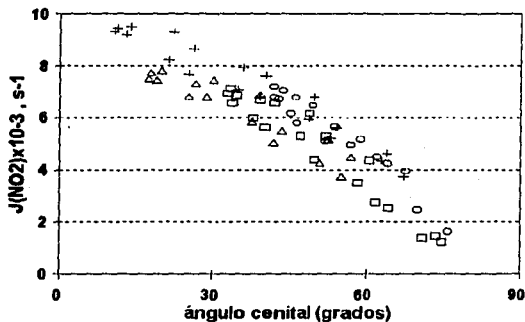


Figura 4.16  $J(\text{NO}_2)$  vs ángulo cenital. Estadio Olímpico (O), Palacio de Minería ( $\square$ ), Instituto Mex de Petróleo ( $\Delta$ ), Tres Marías (+).

### Conclusiones Generales

Las constantes de fotólisis para el  $\text{NO}_2$  obtenidas experimentalmente bajo condiciones de la atmósfera de la Cd. de México, reportadas en este trabajo, constituyen el primer conjunto de datos en su especie, para ser usados en los modelos de calidad del aire que se utilizan en la ciudad, con los cuales se simula el comportamiento, en el tiempo, de diferentes especies químicas presentes en su atmósfera contaminada.

Otra aplicación directa de estos datos fue la que se realizó en el ajuste de parámetros del modelo teórico [Ruiz Suárez et al., 1993 a,b], para calcular las constantes de fotólisis, presentado en el Capítulo 3. Esto permitió obtener un modelo más realista para la Cd. de México (Capítulo 4). Es importante notar que el modelo teórico resultó ser, en general, más sensible a cambios en el albedo de superficie y a la presencia de aerosoles. También, el análisis de sensibilidad del modelo, mostró cambios importantes, hasta de un 21% en los valores de la constante de fotólisis del ozono (tabla 3.1), a cambios en la columna de ozono, no así para el  $\text{NO}_2$ . Lo anterior sugiere que es importante tener datos *in situ* del albedo de superficie y datos más completos y precisos de los aerosoles presentes en la atmósfera, sobre su concentración, origen e índice de refracción.

Un aspecto que resultó ser de importancia en el ajuste de los valores del modelo a los experimentales, fue el que se refiere a no considerar la luz difusa hacia arriba en los cálculos del flujo actínico, lo cual se justifica porque el soporte del reactor y el techo de la unidad móvil se cubrieron de tela negra evitándose así, que la luz se reflejara hacia arriba, por lo menos en las inmediaciones del reactor. En lo que respecta a usar los modelos de Madronich [1987b] para obtener las  $J$ 's del  $\text{NO}_2$  para la Cd. de México, se recomienda que en caso de usarlos, hay que considerar que estos subestiman los valores con un error de un 25% en promedio.



**Algunas recomendaciones a futuro que se pueden desprender de este trabajo son:**

- i) Diseñar y realizar un experimento para medir el albedo de superficie en diferentes escenarios de la Cd. de México.**
- ii) Realizar mediciones de concentración de partículas. Catalogar al menos el tipo de partículas presentes y, con ello, tener un índice de refracción promedio más representativo.**
- iii) En el modelo se considera una atmósfera dividida en cinco capas homogéneas. Hay que hacer una división más fina en la capa cercana a la superficie (0 a 1 km). Esto serviría para discriminar mejor la influencia de la reflexión de la luz por un albedo regional.**
- iv) Diseñar y realizar el experimento para medir la constante de fotólisis del ozono para mejorar el modelo teórico y los modelos de calidad del aire. El presente trabajo es un buen antecedente para realizar este experimento.**

1. Atkinson R. y Lloyd A.C. (1984). "Evaluation of kinetic y mechanistic data modeling of photochemical smog". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 315.
2. Bahe F.C., Schurath U. y Becker K.H. (1980). "The frequency of NO<sub>2</sub> photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer". *Atmos. Environ.* **14**, 711-718.
3. Brauers T. y Hofzumahaus A. (1992). "Latitudinal variation of measured NO<sub>2</sub> photolysis frecuencies over the Atlantic Ocean between 50° N y 30° S". *J. Atmos. Chem.* **15**, 269-282.
4. Bravo C. J. (1984). "Determinación del espesor de la capa de ozono con un espectrofotómetro de Dobson en una atmósfera urbana" *Tesis de Maestría*, Fac. de Ciencias, UNAM, Méx.
5. Davis D.D., Ravishankara A.R. y Fischer S., (1979). "SO<sub>2</sub> oxidation via the Hydroxyl radicals; atmospheric fate of HSO<sub>x</sub> radicals", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. **6**, No. 2, 113.
6. Dechaux J.C., Zimmermann V. y Nollet V. (1994). "Sensitivity analysis of the requirements of rate coefficients for operational models of photochemical oxidants formation in the troposphere" *Atmos. Environ.*, Vol **28**, No 2, 195-211.
7. Demerjian L.K., Schere L.K. y Peterson T.J. (1980). "Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux y photolytic rate constant of atmospheric species in the lower troposphere". *Advances in Environmental Sciences y Technology*. Vol. **10**, John Wiley & Sons, NY, EUA.
8. Dickerson R.R y Stedman D.H. (1980). "Precision of NO<sub>2</sub> Photolysis Rate Measurements" *Environ. Sci. Technol.*, Vol. **14**, 1261-1262.
9. Dickerson R.R. (1980). "Direct Measurement of ozone y nitrogen dioxide photolysis rates in the atmosphere", Ph.D. thesis, Univ. of Michigan., Ann Arbor, EUA.
10. Dickerson R.R, Stedman H.D. y Delany C.A. (1982). "Direct Measurements of ozone y nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere". *J. Geophys. Res.* Vol. **87**, No. **C7**, 4933-4946.
11. Finlayson-Pitts B. y Pitts J., (1986). "Atmospheric Chemistry", J. Wiley & Sons, New York, EUA.
12. Fishman J. y Crutzen P.J. (1978). "The origin of ozone in the troposphere". *Nature*, No. **274**, 855.
13. Harvey R.B., Stedman D.H. y Chameides W. (1977). "Determination of the absolute rate of solar photolysis of NO<sub>2</sub>". *J. Air Pollution Control Assoc.*, **27**, (7), 663.
14. Isaksen I.S., Midtbo K.H., Sunde J. y Crutzen A. (1977). "A simplified method to include molecular scattering y reflection in calculations of photon fluxes y photodissociation rates". *Geophys. Norv.*, No. **31**, 11-26.
15. Jackson J.O., Stedman D.H., Smith R.G., Hecker L.H. y Warner P.O. (1975). "Direct NO<sub>2</sub> photolysis rate monitor ". *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 376-378.

16. Joseph J.H. y Wiscombe W.J. (1976). "The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer". *J. Atmos. Sci.*, Vol **33**, 2452-2459.
17. Juárez A., Gay C., Bravo J.L. (1994). "Influence of Urban Ozone in the Measurements of the total ozone column in Mexico City", *ATMÓSFERA*, en prensa.
18. Junge C. E. (1969). "Comments on Concentration y Size Distribution Measurements of Atmospheric Aerosols y Test of Theory of Self-preserving Size Distributions". *Journal of the Atmospheric Science*. Vol. **26**, 603-608
19. Junkermann W., Platt U. y Volz-Thomas A. (1989). "A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone y other atmospheric molecules". *J. Atmos. Chem*. Vol. **8**, 203-227.
20. Levy H. II (1973). "Photochemistry of the lower troposphere". *Planet. Space Sci.* No. **21**, 919.
21. Liou K. W. (1980). "An Introduction to Atmospheric Radiation", Academic Press, Capítulos 1-6 New York, EUA.
22. Luther F. M. y Gelinis R.J. (1976). "Effect of molecular scattering y surface albedo on atmospheric photodissociation rates" *J. Geophys. Res.* Vol. **81**, 1125-1132.
23. Luther F.M., Wuebbles D.J. Duewer W.H. y Chang J.S. (1978). "Effect of multiple scattering on species concentrations y model sensitivity" *Journal of Geophysical Research*. Vol. **83**, No. **C7**, 3563-3570.
24. Lurman F. W., Lloyd A.C. y Atkinson R. (1986). "A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling". *J. Geophys. Res.* **91**, 10905
25. Madronich S., Hastie D.R., Ridley B.A. y Shiff H.I. (1983). "Measurement of the photodissociation coefficient of NO<sub>2</sub> in the atmosphere: I. Method y surface measurements". *J. Atmos. Chem.* **1**, 3-25.
26. Madronich S., Hastie D.R., Ridley B.A. y Shiff H.I. (1984). "Calculations of the temperature dependence of the NO<sub>2</sub> photodissociation coefficient in the atmosphere". *J. Atmos. Chem.*, **1**, 151-157.
27. Madronich S. (1987a). "Photodissociation in atmosphere, 2.- Actinic flux y the effects of ground reflections y clouds" *Journal of Geophysical Research*, Vol. **92**, No. **D8**, 9740-9752.
28. Madronich S. (1987b). "Intercomparison of NO<sub>2</sub> photodissociation y U.V. radiometer measurements". *Atmos. Environ.* Vol **21**, No. **3**, 569-578.
29. Manahan E.S. (1991). "Environmental Chemistry" 4ª Edición, Lewis Publishers, EUA.
30. Michelangeli D.V., Allen M., Yung Y.L., Shia R., Crisp D. y Eluszkiewicz J. (1992). "Enhancement of atmospheric radiation by aerosol layer". *J. Geophys. Res.* Vol. **97**, No. **D1**, 865-874.
31. Molina M.J. (1995). Comunicación privada.

32. Montañez R. A. y García-García F. (1993). "Some Urban y Meteorological Effects on the Production of Cloud Condensation Nuclei in México City". *ATMÓSFERA*, Vol 6, No 1, 39-49
33. Montero M. M. (1993). "Determinación teórica de coeficientes de correlación entre irradiancia en superficie y, razones fotolíticas del NO<sub>2</sub>" *Tesis de Maestría*, Fac. de Ciencias, UNAM. México.
34. Parrish D.D., Murphy P.C., Albritton D.L. y Fehsenfeld F.C. (1983). "The measurement of the photodissociation rate of NO<sub>2</sub> in the atmosphere. *Atmos. Environment*, Vol. 17 1365-1379.
35. PCLS-700 PC-LabDAS Data Acquisition Software. (1991). "User's Manual". *Advantech Co., Ltd., Taiwan*.
36. PCL-812 Enhanced Multi-Lab Card User's Manual. (1989). *Advantech Co., Ltd., Taiwan*.
37. PCLD-789 Amplifier/Multiplexer Board. User's Manual. (1988). *Advantech Co., Ltd., Taiwan*
38. Ruggaber A., Forkel R., y Dlugi R. (1993). "Spectral actinic flux y its ratio to spectral irradiance by radiation transfer calculations" *J. Geophys. Res.*, **98**, 1151-1162.
39. Ruggaber A., Dlugir R y Nakajima T. (1994). "Modelling radiation quantities y photolysis frecuencies in the troposphere" *J. Atmos. Chem.*, **18**, 171-210.
40. Ruiz-Suárez J.C., Ruiz-Suárez L.G., Gay C., Castro T., Montero M., Eidels-Dubovoi S., Muhlia A. (1993a). "Photolytic rates for NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y HCHO in the atmosphere of México City". *Atmospheric Environment*, Vol. **27A**, No. 3, 427-430.
41. Ruiz Suárez J.C., Ruiz-Suárez L.G., Castro T., Gay C. y Eidels-Dubovoi S. (1993b). "Photolysis of nitrogen dioxide y ozone in the atmosphere of Mexico City". *Air Pollution, Computational Mechanics Publications, Southampton, UK*.
42. Ruiz-Suárez L.G. (1988). "Photo-Oxidation of hydrocarbons in Mexico City. Effects of altitude". *ATMÓSFERA*, Vol. **2**.
43. Ruiz-Suárez L.G., Castro T., Mar B., Ruiz Santoyo M. y Cruz X. (1993). "Do we need ad hoc chemical mechanism for México City's photochemical smog?". *Atmospheric Environment*, Vol **27A**, No. 3, 405-425
44. Shettle E.P. y Weinman J.A. (1970). "Transfer of solar irradiance through inhomogeneous turbid atmosphere evaluated by Eddington's approximation" *J. Atmos. Sci.*, Vol **27**, 1048-1055.
45. Shetter E.R. McDaniel H.A., Cantrell A. Ch., Madronich S. y Calvert J.G. (1990). "Actinometer y eppley radiometer measurements of the NO<sub>2</sub> photolysis rate coefficient during Mlopex". Comunicación personal.
46. Sickles J.E. II, Ripperton L.A., Eaton W.C. y Wriht R.S. (1978). "Nitrogen dioxide photolytic radiometric y meteorological field data". *EPA-600/7-78-053, EPA, Research Triangle Park, NC, EUA*.
47. Wayne R.P. (1991). "Chemistry of Atmospheres" Segunda Edición, Oxford Science Publications. EUA.
48. Zafonte L., Rieger P.L. y Holmes J.R. (1977). "Nitrogen dioxide photolysis in the Los Angeles atmosphere". *Envir. Sci. Technol.*, **11**, 483-487.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA 59

**Sistema de adquisición de datos. Tarjetas PCL812 y PCL789**

**A TARJETA PCL812**

La PCL812 es una tarjeta de alta velocidad que se usa para la adquisición de datos, compatible con computadoras PC IBM/XT/AT.

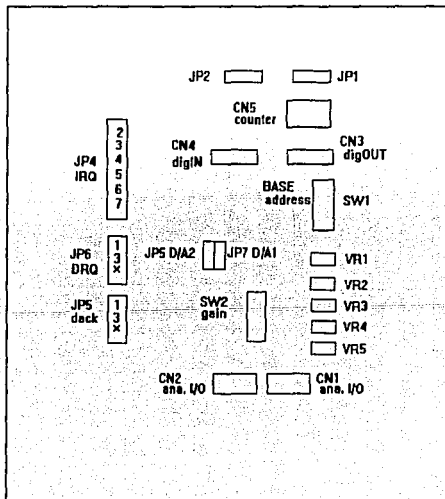
**A.1 Características generales**

- \* 16 canales de entrada analógica.
- \* Convertidor de entrada analógica (HADCS74Z) de 12 bits. La máxima frecuencia de muestreo del A/D es de 30 KHz en modo DMA (Acceso directo a la memoria).
- \* Interruptor para seleccionar los intervalos de entrada analógica. Bipolar: +/-1V, +/-2V, +/-5V, +/-10V
- \* Tres modos de disparo A/D (trigger).
- \* Cuenta con la habilidad para transferir los datos convertidos A/D por medio de un programa de control, rutina de manejo de interrupciones o transferencia DMA.
- \* Un contador programable INTEL8253-5.
- \* 16 entradas digitales TTL/DTL compatibles, y 16 canales de salida digital.
- \* Tiene capacidad de expansión, es decir se puede enlazar con otras tarjetas, como por ejemplo, la PCL789 que tiene la función de amplificador y ramificador (multiplexer).
- \* Tiene un soporte de programación, PC-LabDAS, para adquisición y análisis de datos.

**A.2 Instalación**

En la PCL812 hay dos interruptores DIP y siete puentes (jumpers); la función de cada uno se explica en la sección correspondiente. Para la localización física de estos elementos véase la siguiente figura:

Figura A1



### A.2.1 Selección de dirección base. Interruptor SW1

Los periféricos de la computadora y de las tarjetas de interfase se controlan por los puertos de entrada/salida (I/O). Estos puertos se direccionan usando el espacio para el puerto I/O. El interruptor de la PCL812 viene de fábrica con la dirección Hex220; si es necesario cambiar la dirección, se debe consultar la página 11 del manual del usuario. [PCL-812]

### A.2.2 Selección del intervalo de entrada bipolar. Interruptor SW2

El intervalo de entrada analógica del grupo bipolar se selecciona con las cinco posiciones del interruptor (DIP) SW2. En este caso se seleccionaron las posiciones para +/-10V. (1 y 3 encendido, 2 y 4 apagado, la posición de 5 es irrelevante).

La selección del canal DMA (acceso directo a la memoria) se hace con los puentes JP5 y JP6. El de la fuente de disparo con el JP1. Para seleccionar un contador de entrada se usa el JP2. Para el nivel IRQ (petición de interrupción) se usa JP4 y por último para la fuente de referencia D/A (digital/analógica) se utilizan los JP7 y JP8. En todos los casos se recomienda ver el manual para confirmar las posiciones de los puentes.

### A.3 Asignación de las terminales de los conectores

La tarjeta PCL812 está equipada con cuatro conectores de 20 terminales (pines) accesibles desde la tarjeta, éstos se conectan al mismo tipo de cable plano. Los siguientes diagramas ilustran la asignación de terminal en cada conector: (fig. A2)

Leyendas:

A/D - conversión analógica/digital

A.GND - tierra analógica

D/A - conversión digital/analógica

D/O - salida digital

D/I - entrada digital

D.GND - tierra digital

Conector 1 (CN1) - Entrada analógica

A/D 0	1	2	A. GND
A/D 1	3	4	A. GND
A/D 2	5	6	A. GND
A/D 3	7	8	A. GND
A/D 4	9	10	A. GND
A/D 5	11	12	A. GND
A/D 6	13	14	A. GND
A/D 7	15	16	A. GND
A/D 8	17	18	A. GND
A/D 9	19	20	A. GND

Conector 2 (CN2) - salida analógica

A/D 10	1	2	A. GND
A/D 11	3	4	A. GND
A/D 12	5	6	A. GND
A/D 13	7	8	A. GND
A/D 14	9	10	A. GND
A/D 15	11	12	A. GND
D/A 1	13	14	A. GND
D/A 2	15	16	A. GND
V. REF 1	17	18	A. GND
V. REF 2	19	20	A. GND

Conector 3 (CN3) - Salida digital

D/O 0	1	2	D/O 1
D/O 2	3	4	D/O 3
D/O 4	5	6	D/O 5
D/O 6	7	8	D/O 7
D/O 8	9	10	D/O 9
D/O 10	11	12	D/O 11
D/O 12	13	14	D/O 13
D/O 14	15	16	D/O 15
D. GND	17	18	D. GND
+ 5V	19	20	+ 12V

Conector 4 (CN4) - Entrada digital

D/I 0	1	2	D/I 1
D/I 2	3	4	D/I 3
D/I 4	5	6	D/I 5
D/I 6	7	8	D/I 7
D/I 8	9	10	D/I 9
D/I 10	11	12	D/I 11
D/I 12	13	14	D/I 13
D/I 14	15	16	D/I 15
D. GND	17	18	D. GND
+ 5V	19	20	+ 12V

Figura A2

#### A.4 Conexión de señales

La conexión adecuada de la señal es uno de los pasos importantes para asegurar que el sistema reciba los datos correctamente. Debido a que las aplicaciones del sistema de adquisición de datos involucran señal en voltaje, una mala conexión puede dañar la computadora y los manejadores del equipo en los circuitos electrónicos. A continuación se proporciona información sobre la forma correcta para hacer las conexiones que se usaron.

##### A.4.1 Conexión para entrada analógica

La PCL812 soporta una configuración de 16 entradas analógicas. Las terminales tienen sólo una conexión de señal para cada canal. El voltaje que se mide es el que de está referido a una tierra común. En el diagrama siguiente se muestra una forma estándar de conexión (figura A3).

Los diagramas de las conexiones para salidas analógicas, señales digitales y expandir entradas analógicas aparecen en el manual.

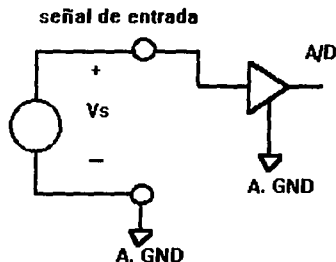


figura A3

##### A.5 Calibración de la tarjeta PCL812

En la adquisición y control de datos, es importante calibrar constantemente el sistema de medición para mantener su precisión. Existe un programa de calibración, CALB.BAS, escrito en lenguaje BASIC que utiliza rutinas que manejan a la tarjeta. Debido a que el programa de calibración requiere para operar del programa manejador de la PCL812, el 812BAS.BIN, se debe asegurar que dicho programa esté presente en el disco duro y dentro del lenguaje BASIC.

Además del programa de calibración hay que tener, un multímetro, un osciloscopio y una fuente de voltaje DC muy estable y sin ruido.

Hay cinco potenciómetros (VR) en la tarjeta para hacer ajustes en los canales A/D y D/A. Para localizar los VR (ver figura A1)

La función de cada VR es:

- VR1: D/A ajuste de ganancia 1
- VR2: D/A ajuste de ganancia 2
- VR3: A/D ajuste de ganancia (intervalo +/- 5V)
- VR4: Ajuste de ganancia de 5 tiempos (intervalo +/-1V)
- VR5: A/D ajuste de compensación

##### A.5.1 Calibración A/D (analógica digital)

Ya que la PCL812 tiene varios intervalos de entrada analógica, la calibración de un intervalo A/D puede no ser exacta con respecto a otro. Por ello se sugiere que se haga la calibración cada vez que se quiera cambiar el intervalo de entrada.

El programa de calibración pide que se le especifique:

- 1.- Canal de configuración
- 2.- Intervalo de entrada
- 3.- Número de canal

Siguiendo los pasos anteriores se obtiene el ajuste de compensación y ganancia A/D.

##### A.5.2 Calibración D/A (digital analógica)

La entrada D/A de referencia se debe conectar en el canal que se va a calibrar. La ganancia de toda la escala (+/- 5V) de cada canal se ajusta con los diferentes potenciómetros VR. En este caso la lectura es de 4.9997V para la ganancia de toda la escala.

## A.B TARJETA PCL789 (AMPLIFICADOR Y RAMIFICADOR)

La tarjeta PCL789 ramifica 16 canales diferenciales de entrada a un canal analógico de salida. También, se pueden poner en cascada hasta diez tarjetas para expandir entradas analógicas de la tarjeta de adquisición de datos a 160 canales. Tiene además un amplificador que provee ganancias seleccionables de 0,5, 1, 2, 10, 50, 100, 200, 1000, a través de un interruptor. Existe además la facilidad para que el usuario defina la ganancia que le convenga.

### A.B.1. Características principales.

- \* Ramifica 16 canales de entrada en un canal analógico de salida. (figura A.4)
- \* Expande las entradas analógicas a un máximo de 160 canales, cuando se colocan en cascada 10 tarjetas.
- \* Se logra una gran amplificación a través de un interruptor IP donde se seleccionan las ganancias.
- \* Tiene un circuito de compensación para medir directamente temperatura con termopares. Soporta termopares tipo T, J, E, K, R y S. En este caso usamos el tipo J por ser el más compatible con la PCL812.
- \* Tiene unos conectores con tornillos sujetadores que permiten hacer las conexiones de la señal de manera fácil y confiable.
- \* Tiene integrados circuitos de filtrado, atenuación y acondicionamiento de la señal.

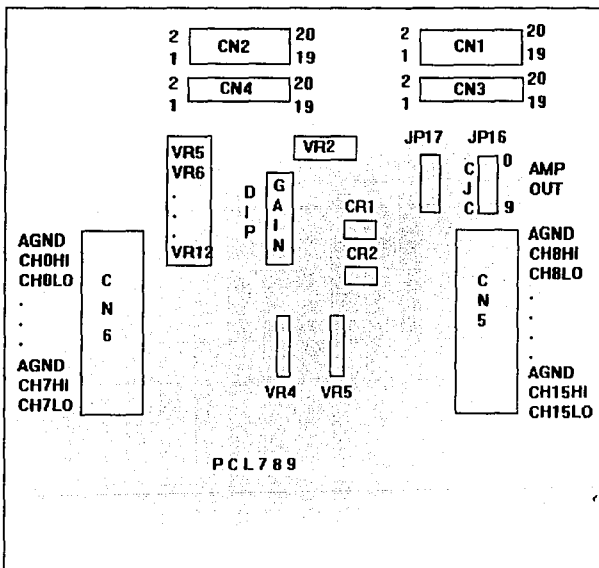


Figura A4

### A.B.2 Instalación

#### A.B.2.1 Interruptor de ganancia:

Como se mencionó anteriormente, la tarjeta PCL789 cuenta con un amplificador de ganancia seleccionable; se recomienda ver el manual correspondiente, [PCLD-789], para determinar la posición adecuada del interruptor. En este caso se seleccionó un factor de ganancia 100 que es el indicado para un termopar tipo J.



### A.B.2.2 Puente de selección de canal de salida analógica (JP16):

La tarjeta tiene capacidad para 10 puentes de selección de canal de salida, de esta manera se pueden conectar 10 tarjetas PCL789 a una tarjeta de 10 canales analógicos de entrada. En este caso el puente está colocado en el canal 0.

### A.B.2.3 Puente de compensación de unión fría (JP17):

La tarjeta cuenta con un circuito de compensación de unión fría (CJC) para aplicaciones que involucren el uso de un termopar. En este caso se utilizó el canal 7.

### A.B.3 Asignación de las terminales de los conectores.

La tarjeta cuenta con cuatro conectores de cable plano de 20 terminales. Los conectores 1 y 3 son compatibles para las salidas analógicas y los conectores 2 y 4 son compatibles para el control de las entradas digitales del ramificador (multiplexor), tierra y voltajes (figura A.5).

Los siguientes diagramas ilustran la asignación de terminal:

#### Leyendas:

ANA OUT - salida analógica

A.GND - tierra analógica

D/I - entrada digital

D.GND - tierra digital

+ 5V - + 5V de la computadora personal

+ 12V - + 12V de la computadora personal

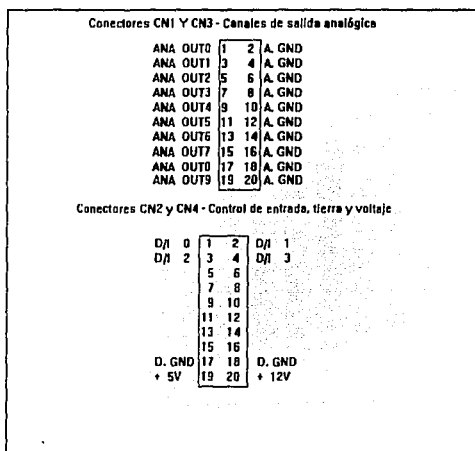


Figura A5

La tarjeta PCL789 requiere de alimentaciones de +5V y +12V; las terminales 19 y 20 del conector 2 se usan en este caso. Debido a que la computadora tiene una fuente de +5V y +12V, la tarjeta se alimenta directamente de ella.

### A.B.4 Conexión de señales

#### A.B.4.1 Conexión de entrada analógica

La PCL789 puede ramificar hasta 16 entradas analógicas diferenciales o sencillas. La selección del canal de entrada se controla con los datos de una salida digital de cuatro bits TTL/CMOS que está en la tarjeta de control del adquisidor de datos, PCL812.

#### A.B.4.2 Conexión del canal diferencial.

La configuración de la entrada diferencial tiene dos señales de cada canal. La entrada diferencial responde solamente a la diferencia de voltaje entre las entradas alta y baja. Si la señal no está conectada a tierra,

se tiene una fuente flotante. Para evitar un ruido por la tierra, la señal de tierra debe de conectarse a la señal de entrada baja. La entrada baja no se debe de conectar a la tierra de la PCL789 directamente. El siguiente diagrama muestra la conexión correcta (figura A6):

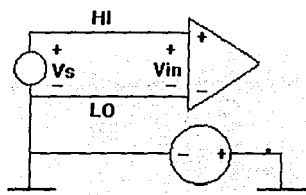


Figura A.6

#### A.B.4.3 Conexión de salida analógica

La tarjeta tiene 10 puentes para seleccionar los canales de salida. El usuario puede escoger cualquiera de estos canales para los datos de salida colocando el puente JP16 (salida del AMP) en el canal deseado.

La configuración del canal de salida a través de la terminal se determina por la compatibilidad entre el conector de entrada analógica de la PCL812 y el conector de salida de la PCL789. También está limitada por el número de canales disponibles de la PCL812.

##### A.B.4.3.1 Salida a la PCL812

La PCL812 puede manejar 16 canales diferenciales de entrada. Los 10 de salida de la PCL789 pueden ser soportados por los canales de entrada analógica de la PCL812. La siguiente tabla describe las conexiones de los canales:

PUENTE SALIDA	PCL789 CN1 TERMINAL	PCL812 CANAL DE ENTRADA	PCL812 TERMINAL	PCL812 CN1
0	1		A/D 0	1
1	3		A/D 1	3
2	5		A/D 2	5
3	7		A/D 3	7
4	9		A/D 4	9
5	11		A/D 5	11
6	13		A/D 6	13
7	15		A/D 7	15
8	17		A/D 8	17
9	19		A/D 9	19

#### A.B.5 Calibración de la tarjeta PCL789

Para la calibración se usa el programa CALB789.BAS que está escrito en BASIC. Una vez que el programa se carga y ejecuta, se va mostrando una guía gráfica como ayuda para ajustar los diferentes potenciómetros VR que están en la tarjeta.

Para la calibración del C/JC se debe de tener un termómetro digital con un error de +/- 2 grados Celsius.

##### A.B.5.1 Calibración del amplificador de compensación

Para hacer la calibración se requieren los siguientes pasos:

- 1) Se conecta la PCL789 con la tarjeta PCL812 para que reciba un voltaje de alimentación de +5V y +12V y se selecciona el canal de entrada analógica a través de la salida digital de 4 bits.
- 2) Se ponen en corto los puertos del canal de entrada analógica seleccionado, conectando la tierra, la señal alta (high), y la baja (low) juntas.

- 3) Se coloca el puente de la salida analógica (JP16) en cualquiera de los canales de salida, excepto en el que se ocupe para temperatura, en este caso se escogió el 0.
- 4) Identificar las terminales del canal de salida seleccionado en el paso 3 y la tierra analógica en el conector 1 y conectar estas terminales a la entrada y tierra del multímetro.
- 5) Ajustar la compensación de la entrada colocando el interruptor de ganancia en la posición 1000 o 200, y ajustar el potenciómetro VR3 hasta obtener una lectura de cero en el multímetro.
- 6) Ajustar la compensación de salida colocando el interruptor de ganancia en 0.5 o 1, y ajustar el potenciómetro VR4 hasta obtener una lectura de cero en el multímetro.

#### A.B.5.2 Calibración de las ganancias del amplificador

Las ganancias del amplificador de esta tarjeta se controlan con los potenciómetros VR5 al VR12. La ganancia correspondiente a cada uno de ellos es como sigue:

VR5: ganancia G=0.5	VR9: ganancia G=50
VR6: ganancia G=1	VR10: ganancia G=100
VR7: ganancia G=2	VR11: ganancia G=200
VR8: ganancia G=10	VR12: ganancia G=1000

Los pasos a seguir para calibrar el amplificador son:

- 1) Se conecta la tarjeta PCL789 con la PCL812 para obtener los voltajes de alimentación de +5v y +12v y seleccionar el canal analógico de entrada a través de la salida digital de cuatro bits.
- 2) Se conecta la señal de entrada analógica al puerto seleccionado.
- 3) Se coloca el puente de la salida analógica (JP16) en cualquiera de los canales de salida, excepto en el que se ocupe para la temperatura, en este caso se escogió el 0.
- 4) Identificar las terminales del canal de salida seleccionado en el paso 3 y la tierra analógica en el conector 1 y conectar estas terminales a la entrada y tierra del multímetro.
- 5) Ajustar la compensación de la ganancia 0.5 colocando al interruptor de ganancia en la posición 0.5, ajustando el potenciómetro VR5 hasta obtener la lectura requerida en el multímetro de acuerdo con la fórmula
 
$$V_{in} \times \text{Ganancia} = V_{out} = 5v.$$
- 6) Repetir el paso 5 hasta que todas las ganancias hayan sido calibradas.

#### A.B.5.3 Calibración del circuito de compensación de unión fría (CJC)

- 1) Colocar el puente de CJC en cualquiera de los canales de salida, siempre y cuando no sea el mismo que el de salida de AMP (JP16); en este caso se escogió el canal 7.
- 2) Identificar las terminales del canal de salida y tierra seleccionadas en el paso anterior en el conector 1 y conectarlas a la entrada y tierra del multímetro.
- 3) Utilizar un termómetro digital para medir la temperatura alrededor del sensor de temperatura CR1.
- 4) Como el circuito de compensación de esta tarjeta genera una señal de +24.4mV/°C con una salida de 0 V a 0 °C, el voltaje correspondiente a la temperatura medida se puede calcular por medio de la fórmula siguiente:

$$V_t = (24.4 \text{ mV/}^\circ\text{C}) \times \text{Temperatura medida}$$

- 5) Ajustar el potenciómetro VR2 para obtener una lectura en el multímetro igual al voltaje  $V_t$  calculado en el paso anterior.

#### A.C. PROGRAMACIÓN

El soporte de programación PC-LabDAS contiene 9 programas escritos en QuickBasic llamados: **Welcome, Config, Main, Setup, Setup-help, Setup-edit, Log, Analyz, Report**. Se recomienda leer el manual correspondiente [PCLS-700] para familiarizarse con los programas antes mencionados.

Un proceso es un conjunto de funciones ordenadas que se especifican en la tabla de grupos, que al ser ejecutadas adquieren y controlan los datos.

La información concierne al proceso se prepara en dicha tabla que puede ser interpretada como una hoja de instrucciones o lista de comandos, donde cada línea es una instrucción que especifica un paso

del procedimiento; posteriormente se puede ejecutar a través del programa **Log** o se puede almacenar en un archivo de datos por medio del **Setup**.

Cada renglón de la tabla consta de siete campos, en los cuales se especifica el número de grupo, la función de éste, su estado, parámetros específicos que la función requiera y un breve comentario. Se puede enlistar un máximo de 100 grupos en un solo proceso. Una vez más, se recomienda ver el manual correspondiente para consultar las funciones.

A continuación se presenta un pequeño programa como ejemplo para medir voltajes y temperatura con un termopar.

Gp	Fn	Y	Parm1	Parm2	Parm3	Fcn.	Remark	
01	21	Y	1		81			Set D/A
02	23	Y	1		5			Set D/O byte
03	02	Y	J		7	100		TC measure
04	21	Y	1		81			Set D/A
05	23	Y	1		1			Set D/O byte
06	01	Y						DC voltage

Notas:

**Grupo 01:** En la función 21, **Parm1** corresponde al puerto de la tarjeta PCL789, puede ser 1 o 2. Por puerto se entiende los dos grupos de canales, en el puerto 1 tenemos los canales del 0 al 7, en el puerto 2 tenemos los canales 8 al 15. **Parm2** corresponde a los escalones del convertidor Digital a Analógico; 8192 escalones corresponden a un intervalo de 0 a 10 volts y hay que dividirlo entre la ganancia correspondiente al tipo de termopar. En nuestro caso se dividió entre 100 dado que se usó un termopar tipo J.

**Grupo 02:** En la función 23, **Parm1** corresponde al puerto de la PCL789, **Parm2** corresponde al canal de entrada en la PCL789.

**Grupo 03:** En la función 02, **Parm1** corresponde al tipo de termopar en uso, **Parm2** corresponde a la terminal de compensación de unión fría, que en nuestro caso es la 7 y **Parm3** es la ganancia según el tipo de termopar.

## Calibración del monitor de NO<sub>x</sub> y del radiómetro Eppley

### B.1 Monitor de óxidos de nitrógeno.

El monitor de NO<sub>x</sub> (Modelo NAS10-2, Columbia Scientific Ind.)<sup>c1</sup> puede analizar en forma continua, óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y el total de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>, NO y NO<sub>2</sub>) en una mezcla de gas.

El principio de operación del monitor se basa en la reacción quimicoluminiscente entre las moléculas de NO y O<sub>3</sub> (ozono) para producir moléculas excitadas de alta energía de NO<sub>2</sub>\*. Cuando las moléculas de NO<sub>2</sub> pasan a un estado de energía más baja producen luz en la región del infrarrojo cercano. Las siguientes ecuaciones, resumen estas reacciones:



En este monitor la intensidad de luz que se produce es directamente proporcional a la concentración de NO. Utiliza un filtro (cut-off) para evitar interferencia con otra reacción quimicoluminiscente que tiene lugar a bajas longitudes de onda, es decir, la reacción entre O<sub>3</sub> y etileno la cual produce luz azul. El analizador tiene integrado un generador de ozono. Con una descarga eléctrica en aire seco u oxígeno se produce una concentración muy alta de ozono el cual se introduce después dentro de la cámara de reacción.

El aire y el ozono se introducen en la cámara, donde se mezclan y reaccionan químicamente para producir energía. La luz pasa a través de un tubo fotomultiplicador (TFM) el cual mide la intensidad de radiación quimicoluminizada. La salida DC del TFM es convertida en un pulso DC cuya amplitud es proporcional a la intensidad de luz. Después, la señal se amplifica y un demodulador convierte el pulso amplificado en una señal DC analógica (se elimina el ruido electrónico). La concentración de NO<sub>2</sub> se obtiene restando la señal de salida del canal de NO del canal de NO<sub>x</sub>. Para analizar el NO y NO<sub>x</sub>, el monitor cuenta con un interruptor para cada canal.

### B.1.2 Calibración del monitor de NO<sub>x</sub>

En el presente trabajo, la calibración del monitor de NO<sub>x</sub> se realizaba *in situ*. Es por ello que se presenta a continuación, una explicación breve sobre la forma de calibración.

Se recomienda que la calibración se inicie después de que el monitor tenga una hora de encendido, para que se estabilice. Las líneas de gas se conectan a los puertos de entrada, ubicados en la parte posterior del monitor, de la manera siguiente:

- Se conectan las líneas del gas de muestra en el lugar etiquetado con SAMPLE
- Se conecta el aire seco u oxígeno en el puerto etiquetado con AIR/O<sub>2</sub>
- Para calibrar el monitor, se conecta la línea del aire cero en el puerto etiquetado con ZERO y la del gas de calibración en SPAN.

#### B.1.2.1 Calibración en ZERO y SPAN

El Monitor se puede calibrar en las posiciones de ZERO y SPAN, con una fuente de aire cero (que no contenga NO<sub>x</sub>) y una fuente de gas de calibración (span) que contenga una concentración de una mezcla de NO-NO<sub>2</sub>.

<sup>c1</sup> Se recomienda consultar el manual para obtener detalles de operación del monitor de óxidos de nitrógeno, Modelo NAS10-2

Después, se llevan a cabo los siguientes pasos:

**a) Checar ZERO**

- a1) Poner el interruptor MODE (localizado en la parte del frente del monitor) en la posición ZERO
- a2) Esperar a que la salida de los canales se establezca
- a3) Poner los canales de NO y NO<sub>x</sub> en la posición 0.0 e ir ajustando el cero del canal NO<sub>2</sub>

**b. Checar SPAN**

Después de que se ha realizado el paso de checar ZERO se hace lo siguiente:

- b1) Poner el interruptor MODE en la posición SPAN
- b2) Esperar a que se establezcan todos los canales
- b3) Poner el interruptor del rango de cada canal en la escala más sensible para la concentración de NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en el gas de calibración.
- b4) Poner en la salida los canales de NO y NO<sub>x</sub> e ir ajustando la concentración de NO<sub>2</sub> con referencia al gas de calibración.

**B.2 Radiómetro EPPLEY**

El radiómetro está constituido principalmente de una celda fotoeléctrica Weston recubierta con una capa de selenio que a su vez se encuentra sellada herméticamente en una ventana de cuarzo, tiene un filtro de banda que sirve para restringir la respuesta de longitud de onda de la fotocelda para el rango del diseño (generalmente 295-385 nm) y un disco difusor de cuarzo opaco. Este disco tiene dos propósitos: 1) Reducir la intensidad de luz en el filtro de la fotocelda, 2) Mejorar la aproximación del instrumento a la ley de Lambert.

Las terminales de la fotocelda están conectadas a través de una resistencia de precisión y la señal se mide como una caída de voltaje a través de esa resistencia. Por este método el flujo de corriente es de unos pocos microamperes lo cual satisface las condiciones de estabilidad de la fotocelda. Toda la estructura está montada en un tubo de latón; el disco difusor es removible y su base está protegida contra el mal tiempo, por un empaque de hule. El nivel de burbuja circular se encuentra en el soporte, el cual tiene tres tornillos niveladores.

**B.2.1 Calibración, instalación**

La calibración del radiómetro Eppley con una ventana de 290-385 nm, utilizado en el presente trabajo, viene de fábrica. Sin embargo se verificó la calibración en el Laboratorio de Radiación del Instituto de Geofísica de la UNAM. El valor de respuesta es 0.532 mW cm<sup>-2</sup> mV<sup>-1</sup>. La señal de salida está en milivolts.

La instalación es muy sencilla, solo debe de cuidarse lo siguiente:

- a) El sitio seleccionado para la exposición del instrumento debe de tener un mínimo de obstrucción entre el intervalo de 0-360° del azimutal.
- b) Las uniones de los cables deben de estar protegidas y conectadas a tierra.
- c) Debe estar bien nivelado.

En este apéndice se reportan los valores experimentales de las constantes de fotoísis, para diferentes localidades de la Cd. de México y Tres Marias, Mor

Cd. Universitaria 30 nov-4 dic/94			Palacio de Minería 9-13 feb/94			IMP 24-27 marzo/94			Tres Marias 12-15 abril/94		
tiempo local	J(NO2) seg-1	IRRA-EX watt/m2	tiempo local	J(NO2) seg-1	IRRA-EX watt/m2	tiempo local	J(NO2) seg-1	IRRA-EX watt/m2	tiempo local	J(NO2) seg-1	IRRA-EX watt/m2
8 8	0.00444	9.3632	8 33333	0.00124	4.6816	8 75	0.003864	15.8536	8 083333	0.003735	12.1828
8 816667	0.00391	9.6292	8 35	0.00125	4.4156	8 8	0.003792	16.1196	8 1	0.003941	12.1828
8 833333	0.00402	9.2302	8 36667	0.00131	4.4156	8 816667	0.00374	16.3856	8 116667	0.003869	12.1828
8 85	0.00395	9.3632	8 38333	0.00135	4.6816	8 833333	0.003797	16.6516	8.133333	0.003727	12.4488
8 866667	0.00384	9.8952	8 4	0.00136	5.2136	8 85	0.003779	16.8644	8.15	0.003773	12.7148
8 883333	0.0037	9.6292	8.41667	0.0011	5.2136	8 866667	0.0037	17.3964	8.166667	0.003941	12.9808
8 9	0.00359	10.0016	8.43333	0.00135	5.4796	8 883333	0.003781	17.3964	8.183333	0.003633	13.2468
8.916667	0.00359	10.241	8.45	0.00124	5.6924	8 9	0.003569	17.1304	8.2	0.003611	13.5128
8.933333	0.00383	10.241	8.46667	0.00132	5.6924	8.916667	0.003756	17.6624	8.216667	0.003645	13.7788
8.95	0.00365	10.2676	8.48333	0.00122	6.4904	8.933333	0.003604	17.6624	8.233333	0.003857	14.0448
8.96667	0.00394	10.64	8.5	0.00141	6.2244	8.95	0.003517	17.6624	8.25	0.003791	13.7788
8.983333	0.00401	10.64	8.51667	0.00166	6.2244	8.966667	0.003672	17.9284	8.266667	0.00369	14.0448
9	0.00394	10.773	8.53333	0.00172	5.6924	8.983333	0.003662	18.1944	8.283333	0.003565	14.3108
9.016667	0.00356	11.039	8.55	0.00167	6.2244	9	0.003753	18.4604	8.3	0.003773	14.3108
9.033333	0.00175	11.172	8.56667	0.00169	6.2244	9.016667	0.003641	18.9392	8.316667	0.003773	14.7896
9.05	0.00377	11.438	8.58333	0.00189	6.7564	9.033333	0.003758	18.9392	8.333333	0.004017	15.0556
9.066667	0.00331	11.305	8.6	0.00181	7.2884	9.05	0.003657	18.9392	8.35	0.004399	15.3216
9.083333	0.0037	11.438	8.61667	0.0016	6.7564	9.066667	0.003938	19.4712	8.366667	0.004128	15.3216
9.1	0.00389	11.704	8.63333	0.00154	6.7564	9.083333	0.003912	19.4712	8.383333	0.004484	15.3216
9.116667	0.00369	12.0764	8.65	0.00172	7.2884	9.1	0.003914	20.0032	8.4	0.004315	15.5876
9.133333	0.0037	11.97	8.66667	0.0019	7.7672	9.116667	0.003884	20.0032	8.416667	0.00444	15.5876
9.15	0.00378	12.0764	8.68333	0.00166	7.7672	9.133333	0.003891	20.2692	8.433333	0.004204	15.5876
9.166667	0.00381	12.3158	8.7	0.00172	8.0332	9.15	0.003901	20.2692	8.45	0.004315	16.1196
9.183333	0.00365	12.0764	8.71667	0.00198	8.0332	9.166667	0.00392	20.5352	8.466667	0.00444	16.3856
9.2	0.00382	12.3424	8.73333	0.00216	8.0332	9.183333	0.003884	20.0032	8.483333	0.004397	16.3856
9.216667	0.0038	12.4488	8.75	0.0021	8.2992	9.2	0.003894	20.5352	8.5	0.004354	16.6516
9.233333	0.00383	12.5818	8.76667	0.00165	8.2992	9.216667	0.003971	21.0672	8.516667	0.004354	16.8644
9.25	0.00392	13.2468	8.78333	0.00223	9.0972	9.233333	0.003871	21.0672	8.533333	0.004271	17.1304
9.266667	0.00405	13.3798	8.8	0.00168	8.8312	9.25	0.003842	21.28	8.55	0.004271	17.3964
9.283333	0.00376	13.6458	8.81667	0.00208	8.5652	9.266667	0.003954	21.812	8.566667	0.004147	17.3964
9.3	0.00398	13.5128	8.83333	0.00184	9.0972	9.283333	0.003962	21.28	8.583333	0.004312	17.6624
9.316667	0.00403	13.8852	8.85	0.00204	9.3632	9.3	0.003815	21.812	8.6	0.004312	17.6624
9.333333	0.00395	13.9118	8.86667	0.00219	9.8952	9.316667	0.004041	22.078	8.616667	0.004645	18.1944
9.35	0.0041	14.1512	8.88333	0.00245	10.108	9.333333	0.003867	22.344	8.633333	0.004359	17.9284
9.366667	0.0042	14.1512	8.9	0.00229	10.374	9.35	0.00401	22.344	8.65	0.004941	18.1944
9.383333	0.00407	14.5236	8.91667	0.00212	9.8952	9.366667	0.004054	22.876	8.666667	0.004601	18.7264

FALLA DE ORIGEN

FALLA DE ORIENTE

9 4	0 00406	14 6832	8 93333	0 00203	10 374	9 383333	0 004046	22 876	8 683333	0 004557	18 9392
9 4 16667	0 00413	14 7896	8 95	0 00235	10 374	9 4	0 004046	23 3548	8 7	0 004354	19 2052
9 4 33333	0 0041	15 0556	8 96667	0 00233	10 64	9 4 16667	0 004105	23 8868	8 7 16667	0 004397	19 2052
9 45	0 00418	15 1886	8 98333	0 00229	11 172	9 4 33333	0 004054	23 8868	8 7 33333	0 004767	19 7372
9 466667	0 00431	15 3216	9	0 00276	11 438	9 45	0 004214	24 1528	8 75	0 00469	19 7372
9 463333	0 00442	15 7206	9 01667	0 00231	11 172	9 466667	0 004089	23 8868	8 766667	0 005438	19 7372
9 5	0 00451	15 5876	9 03333	0 00231	10 906	9 483333	0 004254	23 8868	8 783333	0 005087	20 2692
9 5 16667	0 00427	16 1196	9 05	0 00269	11 704	9 5	0 004279	23 8868	8 8	0 004918	20 2692
9 533333	0 00441	16 1196	9 06667	0 00231	11 97	9 5 16667	0 004334	24 1528	8 8 16667	0 004918	20 8012
9 55	0 00449	16 3856	9 08333	0 00261	11 704	9 533333	0 004385	24 1528	8 8 33333	0 005087	20 8012
9 566667	0 00478	16 5186	9 1	0 0028	11 704	9 55	0 004483	24 4188	8 85	0 004918	21 0672
9 583333	0 00464	16 3856	9 11667	0 00252	12 7148	9 566667	0 004381	24 4188	8 866667	0 004918	21 28
9 6	0 00488	16 492	9 13333	0 00247	12 1828	9 583333	0 004423	25 2168	8 883333	0 005262	21 28
9 6 16667	0 00452	16 8644	9 15	0 00242	12 7148	9 6	0 004411	24 9508	8 9	0 004918	21 812
9 6 33333	0 00467	16 891	9 16667	0 00282	12 9808	9 6 16667	0 00448	25 2168	9 6 16667	0 005138	21 812
9 65	0 00465	16 758	9 18333	0 00273	12 7148	9 6 33333	0 004573	25 6956	9 6 33333	0 005138	21 812
9 666667	0 00454	17 024	9 2	0 0025	12 9808	9 65	0 004617	26 2276	8 95	0 005313	22 344
9 683333	0 00485	17 2634	9 2 16667	0 00238	13 5128	9 666667	0 004691	26 2276	8 966667	0 005138	22 344
9 7	0 00484	17 29	9 23333	0 0027	13 7788	9 683333	0 004711	25 9616	8 983333	0 005365	22 876
9 7 16667	0 00491	17 5294	9 25	0 00216	13 7788	9 7	0 004863	25 6956	9	0 005242	22 61
9 7 33333	0 00467	17 024	9 26667	0 00242	14 3108	9 7 16667	0 004786	26 2276	9 7 16667	0 004812	23 3548
9 75	0 00488	17 1304	9 28333	0 00289	14 5236	9 7 33333	0 004449	26 4936	9 8 33333	0 005418	23 3548
9 766667	0 00478	17 024	9 3	0 00302	14 3108	9 75	0 004796	26 2276	9 05	0 00502	22 876
9 783333	0 00473	16 625	9 3 16667	0 00313	14 7896	9 766667	0 004882	27 0256	9 066667	0 005242	23 6208
9 8	0 00478	16 891	9 33333	0 00303	15 0556	9 783333	0 004715	26 7596	9 083333	0 005418	24 1528
9 8 16667	0 00483	17 157	9 35	0 00289	15 5876	9 8	0 004935	26 4936	9 1	0 005242	23 6208
9 8 33333	0 00469	17 157	9 36667	0 00222	14 5236	9 8 16667	0 004892	26 4936	9 1 16667	0 005418	24 1528
9 85	0 0049	17 5294	9 38333	0 00293	15 0556	9 8 33333	0 004936	26 4936	9 1 33333	0 005645	24 1528
9 866667	0 00481	17 157	9 4	0 00323	15 0556	9 85	0 004481	26 4936	9 15	0 006036	24 4188
9 883333	0 00474	17 1304	9 4 16667	0 00296	16 1196	9 866667	0 004845	26 7596	9 166667	0 005462	24 6848
9 9	0 0048	17 2634	9 4 33333	0 00307	15 3216	9 883333	0 004951	26 7596	9 183333	0 005602	25 2168
9 9 16667	0 00468	17 3964	9 45	0 00268	15 3216	9 9	0 004914	26 7596	9 2	0 005517	25 4828
9 9 33333	0 00483	17 7954	9 46667	0 00226	16 1196	9 9 16667	0 00512	27 5576	9 2 16667	0 005701	25 4828
9 95	0 00489	17 9284	9 48333	0 00313	16 6516	9 9 33333	0 005284	27 2916	9 2 33333	0 005645	25 6956
9 966667	0 00486	18 1944	9 5	0 00352	16 1196	9 95	0 004656	27 7704	9 25	0 005758	25 9616
9 983333	0 00495	18 3274	9 5 16667	0 00302	16 8644	9 966667	0 005325	27 7704	9 266667	0 005758	26 2276
10	0 00494	18 4604	9 5 33333	0 00322	16 8644	9 983333	0 005081	27 5576	9 283333	0 005837	26 2276
10 01667	0 00517	18 1944	9 55	0 00308	16 3856	10	0 005038	27 5576	9 3	0 005418	25 9616
10 03333	0 00494	18 3274	9 56667	0 00383	16 6516	10 01667	0 005038	28 0364	9 3 16667	0 005837	26 7596
10 035	0 00478	18 4604	9 58333	0 003	16 8644	10 03333	0 005082	28 3024	9 3 33333	0 005548	26 7596
10 06667	0 00482	18 5934	9 6	0 0032	17 1304	10 05	0 005142	28 5684	9 35	0 005893	26 7596
10 08333	0 00486	18 7264	9 6 16667	0 00311	17 6624	10 06667	0 005044	28 8344	9 366667	0 005645	27 0256
10 1	0 0047	18 7264	9 6 33333	0 00319	17 6624	10 08333	0 005153	28 8344	9 383333	0 00595	27 2916
10 11667	0 00471	19 0722	9 65	0 00362	18 1944	10 1	0 004949	28 3024	9 4	0 005893	27 7704
10 13333	0 00493	18 6998	9 66667	0 00365	17 6524	10 11667	0 005145	28 3024	9 4 16667	0 006009	28 0364
10 15	0 00477	19 0988	9 68333	0 00369	17 6624	10 13333	0 00518	28 0364	9 4 33333	0 00595	28 0364
10 16667	0 00487	19 7372	9 7	0 00315	18 4604	10 15	0 005127	28 5684	9 45	0 006151	28 3024
10 18333	0 00495	19 2052	9 7 16667	0 00326	17 9284	10 16667	0 005442	28 5684	9 466667	0 006036	27 7704
10 2	0 00497	18 8328	9 7 33333	0 00365	18 9392	10 18333	0 005305	29 6324	9 483333	0 006099	28 3024
10 2 1667	0 00491	18 8328	9 75	0 00375	18 7264	10 2	0 005191	29 3664	9 5	0 00495	28 5684
10 2 3333	0 00467	19 0988	9 76667	0 00332	18 7264	10 2 1667	0 005135	29 6324	9 5 16667	0 00521	29 1004



FALLA DE UNIDAD

10 25	0 00518	19 8702	9.78333	0 00395	18 9392	10 23333	0 005295	30 3772	9 533333	0 006009	29 3664
10 26667	0 00492	20 6682	9 8	0 0038	19 2052	10 25	0 005284	29 8974	9 55	0 006397	29 1004
10 28333	0 00514	20 6682	9 81667	0 00366	19 7372	10 26667	0 005222	29 1004	9 566667	0 006131	29 6324
10 3	0 00518	20 0032	9 83333	0 00391	19 7372	10 28333	0 00542	30 1112	9 583333	0 006271	30 1112
10 31667	0 00528	20 6416	9 85	0 00343	19 2052	10 3	0 005386	30 3772	9 6	0 00642	30 1112
10 33333	0 00519	20 2692	9 86667	0 00343	20 5352	10 31667	0 005361	30 6432	9 616667	0 006674	30 3772
10 35	0 00515	20 6416	9 83333	0 00348	20 5352	10 33333	0 005442	30 6432	9 633333	0 006271	30 3772
10 36667	0 00518	21 0406	9 9	0 00349	20 8012	10 35	0 005567	30 9092	9 65	0 006657	30 6432
10 38333	0 00509	21 0406	9.91667	0 00386	20 8012	10 36667	0 005529	30 9092	9 666667	0 006481	30 9092
10 4	0 00523	20 9076	9 955	0 00393	21 28	10 38333	0 005509	30 9092	9 683333	0 006481	31 1752
10 41667	0 00529	21 3066	9 96667	0 00413	20 5352	10 4	0 005446	31 1752	9 7	0 006271	31 4412
10 43333	0 00514	21 3066	9.98333	0 00363	20 8012	10 41667	0 005346	31 1752	9.716667	0 005691	31 9732
10 45	0 00503	21 0406	10	0 00438	20 5352	10 43333	0 00551	30 3772	9.733333	0 006544	31 7072
10 46667	0 00508	20 9076	10.0167	0 00399	21 28	10 45	0 00578	30 9092	9 75	0 006544	31 7072
10 48333	0 00529	20 7746	10 0333	0 00356	21 812	10 46667	0 005505	30 6432	9 766667	0 006462	31 9732
10 5	0 0051	21 3066	10 05	0 00387	21 28	10 48333	0 005788	30 3772	9.783333	0 00672	32 984
10 51667	0 00532	21 3066	10 0667	0 00456	21 28	10 5	0 005847	30 1112	9 8	0 006674	32 718
10 53333	0 00515	21 9716	10 0833	0 00385	21 28	10 51667	0 006003	30 1112	9 816667	0 006608	32 718
10 55	0 00523	22 211	10 1	0 00409	22 61	10 53333	0 005941	30 9092	9 833333	0 006785	33 25
10 56667	0 00547	23 3548	10 1167	0 00352	22 078	10 55	0 006155	31 1752	9 85	0 00692	32 984
10 58333	0 00528	22 9824	10 1333	0 00367	22 344	10 56667	0 006046	31 4412	9 866667	0 006608	33 25
10 6	0 00565	22 477	10 15	0 0039	22 61	10 58333	0 006046	31 9732	9 883333	0 006785	33 782
10 61667	0 00539	22 743	10 1667	0 00392	22 61	10 6	0 006187	32 452	9 9	0 006608	33 516
10 63333	0 00523	22 211	10 1833	0 00391	22 876	10 61667	0 005994	33 782	9 916667	0 006851	34 048
10 65	0 0052	22 61	10 2	0 00437	22 876	10 63333	0 006106	33 516	9 933333	0 006462	33 25
10 66667	0 0055	22 078	10 2167	0 00411	22 61	10 65	0 006224	33 25	9 95	0 006397	33 25
10 68333	0 00528	23 1154	10 2333	0 00393	22 61	10 66667	0 006238	33 25	9 966667	0 006195	34 048
10 7	0 00515	23 009	10 25	0 00434	23 3548	10 68333	0 006405	32 452	9 983333	0 00672	34 048
10 71667	0 00583	22 876	10 2667	0 00443	23 3548	10 7	0 006261	32 718	10	0 006785	34 314
10 73333	0 00544	23 3814	10 2833	0 00395	23 8868	10 71667	0 006198	32 452	10 01667	0 006674	34 314
10 75	0 00559	23 2484	10 3	0 00353	24 1528	10 73333	0 006392	33 25	10 03333	0 006851	35 038
10 76667	0 00561	23 142	10 3167	0 00427	24 9508	10 75	0 006523	33 25	10 05	0 006146	35 3248
10 78333	0 00526	23 9134	10 3333	0 00464	24 6848	10 76667	0 006604	32 718	10 06667	0 006544	34 5268
10 8	0 00557	24 4188	10 35	0 00423	24 9508	10 78333	0 006294	32 186	10 08333	0 006851	35 3248
10 81667	0 00588	24 2858	10 3667	0 00495	24 6848	10 8	0 006257	32 984	10 1	0 006851	35 5908
10 83333	0 00593	23 6474	10 3833	0 00409	24 4188	10 81667	0 006365	32 718	10 11667	0 007082	36 1228
10 85	0 00589	23 8868	10 4	0 00437	25 4828	10 83333	0 006217	32 452	10 13333	0 00692	35 8568
10 86667	0 0057	23 5144	10 4167	0 00405	25 9616	10 85	0 006696	32 718	10 15	0 007082	35 0588
10 88333	0 00568	24 1528	10 4333	0 0045	25 9616	10 86667	0 006416	32 186	10 16667	0 006785	35 5908
10 9	0 0058	25 1902	10 45	0 00443	25 4828	10 88333	0 006186	32 718	10 18333	0 006742	36 6016
10 91667	0 0059	24 1528	10 4667	0 00461	25 2168	10 9	0 006312	32 718	10 2	0 00692	36 3888
10 93333	0 00605	24 2858	10 4833	0 00419	26 4936	10 91667	0 006444	32 186	10 21667	0 006851	36 3888
10 95	0 006	23 6474	10 5	0 00529	25 2276	10 93333	0 006449	33 516	10 23333	0 007151	36 3888
10 96667	0 00583	24 4188	10 5167	0 00478	25 6956	10 95	0 006342	33 782	10 25	0 007082	36 6016
10 98333	0 00565	24 4188	10 5333	0 00464	27 0256	10 96667	0 006421	34 5268	10 26667	0 006742	36 6016
11	0 00581	25 0572	10 55	0 00459	26 2276	10 98333	0 006942	35 3248	10 28333	0 006851	36 6016
11 01667	0 00596	24 0198	10 5667	0 00402	26 7596	11	0 00681	35 3248	10 3	0 006785	36 8676
11 03333	0 00594	23 6474	10 5833	0 00527	26 2276	11 01667	0 006549	35 0588	10 31667	0 007082	37 1336
11 05	0 00571	23 9134	10 6	0 00426	26 2276	11 03333	0 006387	35 0588	10 33333	0 00672	37 1336
11 06667	0 00581	24 6582	10 6167	0 00489	25 6956	11 05	0 006592	34 314	10 35	0 007015	36 3888
11 08333	0 00552	25 1902	10 6333	0 00507	26 2276	11 06667	0 006705	34 5268	10 36667	0 006535	37 3996

FALLA DE ORIGEN

11 1	0.00576	25 3232	10 65	0.00506	25 4828	11 08333	0.006655	34 7928	10 38333	0.006657	38 1976
11 11667	0.00597	25 0572	10 6667	0.00485	26 2276	11 1	0.006336	34 048	10 4	0.00695	38 1976
11 13333	0.00611	24 9242	10 6833	0.00458	25 9616	11 11667	0.006598	33 782	10 41667	0.007258	38 1976
11 15	0.00588	25 0572	10 7	0.00512	26 4936	11 13333	0.006496	33 782	10 43333	0.00695	38 4636
11 16667	0.00582	24 2858	10 7167	0.00444	25 6956	11 15	0.006662	33 782	10 45	0.005758	38 7296
11 8333	0.00576	24 6848	10 7333	0.00506	27.2916	11 16667	0.006581	34 5268	10 46667	0.007066	39 7404
11 2	0.00594	24 5518	10 75	0.00462	27.5576	11 18333	0.006627	35 0588	10 48333	0.006824	39 7404
11 21667	0.00565	24 5518	10 7667	0.00516	28 0364	11 2	0.006613	35 5908	10 5	0.007082	40 0064
11 23333	0.00601	24 9508	10 7833	0.00433	28 5684	11 21667	0.006577	35 8568	10 51667	0.006705	39 2084
11 25	0.006	24 5518	10 8	0.00467	28 0364	11 23333	0.006753	35 5908	10 53333	0.007321	40 5384
11 26667	0.00562	24 6848	10 8167	0.00436	28 3024	11 25	0.006719	35 3248	10 55	0.007066	40 0064
11 28333	0.00617	25 3232	10 8333	0.00465	28 0364	11 26667	0.006788	36 1228	10 56667	0.007592	39 2084
11 3	0.00585	25 0572	10 85	0.00482	28 8344	11 28333	0.006736	36 1228	10 58333	0.007384	39 7404
11 31667	0.00592	24 0198	10 8667	0.00485	28 0364	11 3	0.006778	35 8568	10 6	0.007384	39 4744
11 33333	0.00626	24 6848	10 8833	0.00481	28 3024	11 31667	0.0068	35 5908	10 61667	0.006786	38 1976
11 35	0.00585	25 0572	10 9	0.00469	28 3024	11 33333	0.006827	35 5908	10 63333	0.007015	39 4744
11 36667	0.0059	25 4562	10 9167	0.00464	27.5576	11 35	0.006518	34 5268	10 65	0.007326	39 2084
11 38333	0.00597	24 9508	10 9333	0.0049	28 5684	11 36667	0.00708	33 782	10 66667	0.007082	40 0064
11 4	0.00613	24 2858	10 95	0.0049	29 1004	11 38333	0.006916	34 314	10 68333	0.007151	39 7404
11 41667	0.00605	24 5518	10 9667	0.00494	28 0364	11 4	0.007383	35 0588	10 7	0.00806	39 7404
11 43333	0.00622	24 5518	10 9833	0.00503	28 8344	11 41667	0.007176	35 0588	10 71667	0.007356	40 8044
11 45	0.00597	25 0572	11	0.00566	29 1004	11 43333	0.007008	35 5908	10 73333	0.007281	40 5384
11 46667	0.00601	25 7222	11 0167	0.00496	29 3664	11 45	0.007375	35 3248	10 75	0.007453	41 0172
11 48333	0.00613	26 2542	11 0333	0.00502	30 1112	11 46667	0.007137	36 3888	10 76667	0.007281	39 7404
11 5	0.00616	26 3552	11 05	0.00569	29 6324	11 48333	0.007213	37 1336	10 78333	0.007281	39 2084
11 51667	0.00616	25 7222	11 0667	0.00515	29 6324	11 5	0.006821	37 3996	10 8	0.007122	39 7404
11 53333	0.006	25 9882	11 0833	0.00484	29 6324	11 51667	0.007309	38 1976	10 81667	0.007356	40 2724
11 55	0.00586	25 8552	11 1	0.00545	29 6324	11 53333	0.00718	38 7296	10 83333	0.007433	40 0064
11 56667	0.00613	26 4936	11 1167	0.00526	29 8984	11 55	0.00726	38 9424	10 85	0.007116	40 8044
11 58333	0.0062	26 999	11 1333	0.0057	29 8984	11 56667	0.007203	38 7296	10 86667	0.007433	41 0172
11 6	0.00618	27 265	11 15	0.00545	29 6324	11 58333	0.007492	38 1976	10 88333	0.007301	41 5492
11 61667	0.00643	27 531	11 1667	0.00524	29 8984	11 6	0.007081	38 4636	10 9	0.007433	42 6132
11 63333	0.00628	26 8926	11 1833	0.00503	30 3772	11 61667	0.007579	38 7296	10 91667	0.00724	40 5384
11 65	0.00641	27 797	11 2	0.00541	30 3772	11 63333	0.007626	38 9424	10 93333	0.007433	40 8044
11 66667	0.00657	28 1694	11 2167	0.00539	30 6432	11 65	0.006545	38 7296	10 95	0.007199	41 5492
11 68333	0.00654	27 132	11 2333	0.005	30 6432	11 66667	0.007567	38 7296	10 96667	0.007433	41 2832
11 7	0.00654	27 132	11 25	0.00535	30 1112	11 68333	0.006962	39 2084	10 98333	0.007533	42 0812
11 71667	0.00621	27 265	11 2667	0.00557	31 1752	11 7	0.007149	39 2084	11	0.007681	42 6132
11 73333	0.00658	27 664	11 2833	0.00537	31 4412	11 71667	0.007192	38 7296	11 01667	0.007277	42 0812
11 75	0.00642	27 1586	11 3	0.00583	31 9732	11 73333	0.007329	38 9424	11 03333	0.008378	43 358
11 76667	0.00666	26 3606	11 3167	0.00553	31 1752	11 75	0.007144	39 2084	11 05	0.007841	43 358
11 78333	0.00648	25 7222	11 3333	0.00491	31 9732	11 76667	0.00715	39 2084	11 06667	0.007841	43 358
11 8	0.00635	24 4188	11 35	0.0055	31 4412	11 78333	0.006978	39 7404	11 08333	0.007928	43 624
11 81667	0.00619	25 1902	11 3667	0.00516	32 186	11 8	0.007149	40 2724	11 1	0.007933	43 89
11 83333	0.00622	26 7596	11 3833	0.00537	31 1752	11 81667	0.007082	39 7404	11 11667	0.008019	43 624
11 85	0.00629	28 9574	11 4	0.00517	31 1752	11 83333	0.007294	39 7404	11 13333	0.007681	43 624
11 86667	0.00539	29 1004	11 4167	0.00622	31 1752	11 85	0.007198	39 4744	11 15	0.007841	44 156
11 88333	0.00661	28 4354	11 4333	0.00565	31 4412	11 86667	0.006984	39 4744	11 16667	0.00819	43 624
11 9	0.00693	29 7388	11 45	0.00572	31 7072	11 88333	0.007438	39 4744	11 18333	0.007841	43 358
11 91667	0.00673	29 4728	11 4667	0.00635	31 9732	11 9	0.007264	39 7404	11 2	0.00751	43 89
11 93333	0.0067	28 4354	11 4833	0.00621	32 186	11 91667	0.007166	38 9424	11 21667	0.00756	44 422

CALLA DE ORIGIN

11.95	0.00692	28.196	11.5	0.00599	31.7072	11.93333	0.007308	39.2084	11.23333	0.007934	44.156
11.96667	0.007	28.0364	11.5167	0.00631	32.452	11.95	0.00691	38.7296	11.25	0.007674	43.624
11.98333	0.00678	27.664	11.5333	0.00625	32.718	11.96667	0.006947	38.4636	11.26667	0.007596	43.358
12	0.00673	28.265	11.55	0.00684	31.7072	11.98333	0.007303	37.6856	11.28333	0.007854	42.8792
12.01667	0.00666	26.4936	11.5667	0.00585	32.186	12	0.007456	37.3996	11.3	0.00729	43.89
12.03333	0.0066	25.8552	11.5833	0.00676	32.718	12.01667	0.007302	38.9424	11.31667	0.00729	44.156
12.05	0.00641	26.1212	11.6	0.00638	32.718	12.03333	0.007471	39.4744	11.33333	0.007792	45.22
12.06667	0.00629	27.664	11.6167	0.00677	32.984	12.05	0.007467	39.2084	11.35	0.007534	44.422
12.08333	0.00633	27.1586	11.6333	0.00653	32.718	12.06667	0.008096	38.7296	11.36667	0.007854	42.3472
12.1	0.00666	28.7014	11.65	0.00702	33.25	12.08333	0.007256	38.4636	11.38333	0.007596	42.8792
12.11667	0.00657	27.6906	11.6667	0.00655	32.452	12.1	0.00754	39.2084	11.4	0.007596	44.422
12.13333	0.00689	27.6906	11.6833	0.00602	31.9732	12.11667	0.007326	40.0064	11.41667	0.007674	45.4328
12.15	0.00707	27.2916	11.7	0.00654	33.25	12.13333	0.007545	39.4744	11.43333	0.007854	45.6988
12.16667	0.00692	26.2276	11.7167	0.00606	33.782	12.15	0.007573	39.4744	11.45	0.007674	45.6988
12.18333	0.00701	27.797	11.7333	0.00687	34.5268	12.16667	0.007161	39.4744	11.46667	0.00746	45.624
12.2	0.0061	26.0946	11.75	0.00604	33.516	12.18333	0.007419	39.7404	11.48333	0.007534	41.8152
12.21667	0.00675	25.6956	11.7667	0.00599	34.048	12.2	0.007771	39.7404	11.5	0.007216	43.5384
12.23333	0.00679	26.6266	11.7833	0.00641	32.984	12.21667	0.007545	39.7404	11.51667	0.007364	41.8152
12.25	0.00612	26.2276	11.8	0.00634	33.782	12.23333	0.007326	39.7404	11.53333	0.008301	43.624
12.26667	0.00672	27.398	11.8167	0.00705	33.516	12.25	0.007308	39.7404	11.55	0.008558	43.358
12.28333	0.0066	28.7014	11.8333	0.00613	34.048	12.26667	0.007372	39.4744	11.56667	0.008216	41.0172
12.3	0.00703	28.9674	11.85	0.00642	33.516	12.28333	0.007692	39.7404	11.58333	0.00846	41.5492
12.31667	0.00718	28.8344	11.8667	0.00663	33.782	12.3	0.007277	39.7404	11.6	0.008216	42.3472
12.33333	0.00717	28.7014	11.8833	0.00618	33.782	12.31667	0.007492	39.4744	11.61667	0.008216	44.422
12.35	0.00715	28.196	11.9	0.00701	34.5268	12.33333	0.006765	39.4744	11.63333	0.00846	45.6988
12.36667	0.00711	27.93	11.9167	0.00663	34.314	12.35	0.007303	39.7404	11.65	0.008388	45.6988
12.38333	0.00723	27.9034	11.9333	0.00621	34.314	12.36667	0.007212	39.7404	11.66667	0.008534	46.2308
12.4	0.00667	28.1694	11.95	0.00644	34.7928	12.38333	0.007874	40.2724	11.68333	0.00846	46.7628
12.41667	0.00701	27.664	11.9667	0.00649	34.048	12.4	0.007427	40.2724	11.7	0.00846	46.2308
12.43333	0.00709	27.531	11.9833	0.00586	32.984	12.41667	0.007445	40.0064	11.71667	0.008545	46.2308
12.45	0.00675	28.3024	12	0.00657	33.782	12.43333	0.007165	39.2084	11.73333	0.008991	46.4968
12.46667	0.0067	28.9674	12.0167	0.00577	33.782	12.45	0.007151	38.9424	11.75	0.008717	45.6988
12.48333	0.00697	29.2334	12.0333	0.00656	34.048	12.46667	0.007049	38.9424	11.76667	0.008792	46.4968
12.5	0.00719	29.31	12.05	0.00662	34.314	12.48333	0.007736	39.2084	11.78333	0.008991	46.4968
12.51667	0.00676	29.3064	12.0667	0.00615	35.5908	12.5	0.007519	39.4744	11.8	0.008645	46.7628
12.53333	0.00675	30.0048	12.0833	0.00649	35.3248	12.51667	0.006788	40.0064	11.81667	0.008717	47.5608
12.55	0.00714	28.728	12.1	0.00602	35.8568	12.53333	0.006792	39.7404	11.83333	0.008991	48.8376
12.56667	0.00722	28.196	12.1167	0.00611	35.5908	12.55	0.006768	38.9424	11.85	0.009443	45.22
12.58333	0.00695	27.797	12.1333	0.00671	35.3248	12.56667	0.006862	38.4636	11.86667	0.008717	44.688
12.6	0.00694	27.664	12.15	0.00633	35.5908	12.58333	0.007464	38.1976	11.88333	0.008854	44.422
12.61667	0.00669	26.8926	12.1667	0.00643	36.1228	12.6	0.007604	37.6656	11.9	0.008534	44.954
12.63333	0.00664	26.3606	12.1833	0.00675	35.8568	12.61667	0.007265	37.6656	11.91667	0.008596	46.4968
12.65	0.00662	27.132	12.2	0.0066	35.0588	12.63333	0.007713	38.1976	11.93333	0.008596	46.2308
12.66667	0.0066	26.1212	12.2167	0.00675	35.5908	12.65	0.007277	39.7404	11.95	0.008792	45.6988
12.68333	0.00669	26.3606	12.2333	0.00636	35.3248	12.66667	0.006893	40.2724	11.96667	0.008854	45.9648
12.7	0.00655	25.4562	12.25	0.00671	34.7928	12.68333	0.007443	40.5384	11.98333	0.008792	45.9648
12.71667	0.00641	26.3606	12.2667	0.00682	35.3248	12.7	0.007485	41.8152	12	0.009217	46.7628
12.73333	0.00647	28.7014	12.2833	0.00659	33.25	12.71667	0.00758	40.5384	12.01667	0.009354	46.2308
12.75	0.00648	26.8926	12.3	0.00638	34.314	12.73333	0.007876	40.2724	12.03333	0.009217	46.7628
12.76667	0.00675	25.9882	12.3167	0.00652	35.0588	12.75	0.00771	39.7404	12.05	0.009434	48.5716
12.78333	0.00692	26.2276	12.3333	0.00665	35.3248	12.76667	0.007282	40.0064	12.06667	0.009354	47.7736

FALLA DE ORIGEN

12 8	0 00667	25 8286	12 35	0 00628	35 0588	12 78333	0 007531	39 7404	12 08333	0 010002	46 4968
12 81667	0 0058	26 999	12 3667	0 00678	34 5268	12 8	0 007463	41 0172	12 1	0 009434	46 4968
12 83333	0 0067	27 265	12 3833	0 00667	35 5908	12 81667	0 007663	41 0172	12 11667	0 009792	44 422
12 85	0 00606	27 797	12 4	0 00665	35 3248	12 83333	0 00772	40 5384	12 13333	0 009516	44 422
12 86667	0 00702	27 664	12 4167	0 00593	34 5268	12 85	0 007659	40 0064	12 15	0 009256	45 6988
12 86333	0 00712	27 265	12 4333	0 00642	34 314	12 86667	0 007702	39 2084	12 16667	0 009256	46 4968
12 9	0 00696	28 329	12 45	0 00637	34 048	12 88333	0 007758	38 9424	12 18333	0 009601	44 954
12 91667	0 00719	30 0048	12 4667	0 00651	35 3248	12 9	0 00758	39 2084	12 2	0 009096	45 6988
12 93333	0 00721	30 1112	12 4833	0 00623	36 1228	12 91667	0 007596	38 4636	12 21667	0 009434	46 4968
12 95	0 00756	29 2334	12 5	0 00694	35 5908	12 93333	0 007933	38 4636	12 23333	0 009434	46 4968
12 96667	0 00698	29 4994	12 5167	0 00647	34 7928	12 95	0 007741	38 4636	12 25	0 009434	45 9648
12 98333	0 00751	28 9674	12 5333	0 00658	34 314	12 96667	0 007691	38 1976	12 26667	0 009074	44 954
13	0 0068	28 5684	12 55	0 00663	34 5268	12 98333	0 007773	39 2084	12 28333	0 009145	45 6988
13 01667	0 00741	28 1694	12 5667	0 00712	35 3248	13	0 007741	38 1976	12 3	0 008929	47 0288
13 03333	0 00589	28 9674	12 5833	0 00641	34 5268	13 01667	0 00777	37 3996	12 31667	0 009174	47 7736
13 05	0 00712	28 7014	12 6	0 0071	34 314	13 03333	0 007691	37 9316	12 33333	0 009709	49 1036
13 06667	0 00702	28 3024	12 6167	0 00665	35 0588	13 05	0 007216	37 6656	12 35	0 009653	49 6356
13 08333	0 00595	28 0364	12 6333	0 00684	35 5908	13 06667	0 007821	36 8676	12 36667	0 009629	45 6988
13 1	0 0069	29 3664	12 65	0 00682	34 5268	13 08333	0 007483	37 1336	12 38333	0 009434	46 4968
13 11667	0 00735	29 1004	12 6667	0 00708	35 3248	13 1	0 007173	37 1336	12 4	0 009292	46 2308
13 13333	0 00766	28 8344	12 6833	0 00685	35 3248	13 11667	0 007211	36 3888	12 41667	0 009292	47 2948
13 15	0 00683	28 7014	12 7	0 00669	35 5908	13 13333	0 007592	37 9316	12 43333	0 009217	47 0288
13 16667	0 00714	28 1694	12 7167	0 0071	35 3248	13 15	0 007508	37 6656	12 45	0 009292	48 1036
13 18333	0 00738	28 063	12 7333	0 00695	35 5908	13 16667	0 007398	38 1976	12 46667	0 009491	48 3056
13 2	0 00696	27 664	12 75	0 00695	36 3888	13 18333	0 007349	37 1336	12 48333	0 009491	48 1036
13 21667	0 00699	26 866	12 7667	0 00665	36 1228	13 2	0 007407	35 0588	12 5	0 009346	47 4968
13 23333	0 00702	27 2916	12 7833	0 00707	36 6016	13 21667	0 00744	33 782	12 51667	0 009417	46 7628
13 25	0 0069	26 6266	12 8	0 00694	36 3888	13 23333	0 007949	34 048	12 53333	0 009217	46 7628
13 26667	0 00685	26 7596	12 8167	0 00665	35 8568	13 25	0 007617	34 048	12 55	0 009629	45 6988
13 28333	0 00711	27 5576	12 8333	0 0073	35 8568	13 26667	0 007608	33 25	12 56667	0 009292	46 7528
13 3	0 00582	26 7596	12 85	0 00729	35 5908	13 28333	0 008443	32 984	12 58333	0 009354	45 4328
13 31667	0 00575	26 6266	12 8667	0 00698	36 3888	13 3	0 0072	33 25	12 6	0 009629	47 0288
13 33333	0 00691	27 1586	12 8833	0 00667	36 3888	13 31667	0 007611	33 25	12 61667	0 00969	47 2948
13 35	0 00685	26 7596	12 9	0 00684	36 1228	13 33333	0 007662	33 782	12 63333	0 009292	45 6988
13 36667	0 00691	27 265	12 9167	0 00732	36 3888	13 35	0 007845	34 048	12 65	0 009566	44 688
13 38333	0 00676	27 797	12 9333	0 00692	35 8568	13 36667	0 007533	34 314	12 66667	0 009629	45 2832
13 4	0 00705	27 6906	12 95	0 00689	35 8568	13 38333	0 007721	34 7928	12 68333	0 009034	44 6132
13 41667	0 00678	28 1694	12 9667	0 00694	35 3248	13 4	0 007479	35 0588	12 7	0 009034	46 5492
13 43333	0 00587	28 063	12 9833	0 00705	35 5908	13 41667	0 007625	34 314	12 71667	0 009034	44 954
13 45	0 00725	27 5576	13	0 00714	35 5908	13 43333	0 007713	34 5268	12 73333	0 008929	47 7736
13 46667	0 00742	27 4246	13 0167	0 00684	35 5908	13 45	0 007555	35 0588	12 75	0 009354	46 6016
13 48333	0 00715	27 0256	13 0333	0 00678	35 3248	13 46667	0 007648	34 5268	12 76667	0 009629	45 1112
13 5	0 00703	27 132	13 05	0 00725	35 8568	13 48333	0 007718	34 7928	12 78333	0 009897	43 624
13 51667	0 00728	27 93	13 0667	0 00715	35 3248	13 5	0 007824	35 782	12 8	0 009897	44 156
13 53333	0 00724	26 8926	13 0833	0 00714	35 8568	13 51667	0 007665	34 048	12 81667	0 009897	47 7736
13 55	0 00722	27 265	13 1	0 00694	35 3248	13 53333	0 007661	34 314	12 83333	0 009145	45 4328
13 56667	0 00722	27 132	13 1167	0 00671	34 314	13 55	0 007536	34 314	12 85	0 009354	45 22
13 58333	0 00713	26 7596	13 1333	0 00666	34 7928	13 56667	0 0076	33 782	12 86667	0 009709	44 954
13 6	0 00724	27 265	13 15	0 00692	34 7928	13 58333	0 00756	34 048	12 88333	0 00958	44 422
13 61667	0 00713	26 7596	13 1667	0 00681	34 7928	13 6	0 00798	34 7928	12 9	0 008955	40 804
13 63333	0 00726	26 6266	13 1833	0 00709	34 5268	13 61667	0 007733	35 8568	12 91667	0 009057	46 4968

FALLA DE ORIGEN

13 65	0 00695	26 3606	13 2	0 00615	34 048	13 63333	0 00757	36 1228	12 93333	0 009749	45 6988
13 66667	0 00712	25 8552	13 2167	0 00658	34 314	13 65	0 007808	36 3888	12 95	0 00934	44 422
13 68333	0 00714	25 7222	13 2333	0 00664	34 7928	13 66667	0 008141	36 6016	12 96667	0 009446	44 422
13 7	0 00721	25 8552	13 25	0 00692	35 0588	13 68333	0 007318	35 8568	12 98333	0 009273	46 2308
13 71667	0 00714	25 4562	13 2667	0 00707	35 0588	13 7	0 006879	35 5908	13	0 009446	47 4968
13 73333	0 00691	25 1902	13 2833	0 00716	35 3248	13 71667	0 0075	35 5908	13 01667	0 00844	46 7628
13 75	0 00709	25 3232	13 3	0 00671	34 314	13 73333	0 007462	35 0588	13 03333	0 009749	46 7628
13 76667	0 00691	24 8178	13 3167	0 00652	34 048	13 75	0 007771	34 7928	13 05	0 009781	47 7736
13 78333	0 00723	24 9242	13 3333	0 00699	35 0588	13 76667	0 007477	35 0588	13 06667	0 009676	48 8376
13 8	0 00696	24 6848	13 35	0 00676	34 7928	13 78333	0 007822	35 5908	13 08333	0 009446	48 3056
13 81667	0 00668	24 7912	13 3667	0 00698	35 5908	13 8	0 007346	35 3248	13 1	0 009749	47 7736
13 83333	0 00665	24 6848	13 3833	0 00675	34 314	13 81667	0 007523	35 8568	13 11667	0 009676	47 0288
13 85	0 00669	24 8178	13 4	0 00638	35 3248	13 83333	0 007516	35 3248	13 13333	0 009676	47 0288
13 86667	0 00663	24 3124	13 4167	0 0061	34 314	13 85	0 007545	35 3248	13 15	0 009676	46 7628
13 88333	0 00655	24 5518	13 4333	0 00627	33 782	13 86667	0 007528	35 3248	13 16667	0 009676	47 0288
13 9	0 00676	24 0198	13 45	0 00682	34 5268	13 88333	0 007348	35 0588	13 18333	0 009659	47 7736
13 91667	0 0067	23 6208	13 4667	0 00646	33 782	13 9	0 007462	35 3248	13 2	0 009558	48 0396
13 93333	0 00668	24 0198	13 4833	0 00643	33 25	13 91667	0 007418	35 8568	13 21667	0 009446	48 3056
13 95	0 00658	24 2858	13 5	0 00687	34 048	13 93333	0 007468	35 5908	13 23333	0 009273	47 0288
13 96667	0 00672	23 6208	13 5167	0 00636	33 782	13 95	0 007387	35 3248	13 25	0 009662	45 4328
13 98333	0 00694	23 9134	13 5333	0 00634	32 718	13 96667	0 007567	35 0588	13 26667	0 009558	45 4328
14	0 00679	24 0198	13 55	0 00661	33 516	13 98333	0 007243	35 5908	13 28333	0 009446	45 6988
14 01667	0 00685	23 4878	13 5667	0 00666	33 516	14	0 007306	34 7928	13 3	0 009676	45 9648
14 03333	0 00723	23 1154	13 5833	0 00694	34 7928	14 01667	0 007632	35 0588	13 31667	0 009269	46 4968
14 05	0 00732	24 2858	13 6	0 00708	34 7928	14 03333	0 008109	34 5268	13 33333	0 009446	46 7628
14 06667	0 00761	23 7538	13 6167	0 00655	34 314	14 05	0 007696	34 314	13 35	0 009676	47 2948
14 08333	0 00721	23 142	13 6333	0 00669	34 7928	14 06667	0 007412	35 0588	13 36667	0 009446	46 4968
14 1	0 00758	22 8494	13 65	0 0069	34 314	14 08333	0 007306	36 1228	13 38333	0 00844	47 5608
14 11667	0 00732	22 743	13 6667	0 00645	34 5268	14 1	0 007397	35 8568	13 4	0 009537	48 0396
14 13333	0 00685	22 211	13 6833	0 00672	34 048	14 11667	0 007369	35 5908	13 41667	0 009749	48 5716
14 15	0 00698	21 4396	13 7	0 00659	33 516	14 13333	0 00735	34 314	13 43333	0 009558	47 7736
14 16667	0 00731	21 7056	13 7167	0 00672	34 048	14 15	0 007388	34 5268	13 45	0 009676	46 7628
14 18333	0 00689	20 9076	13 7333	0 00617	34 314	14 16667	0 007426	35 3248	13 46	0 009662	44 688
14 2	0 00676	21 8386	13 75	0 00645	34 5268	14 18333	0 00725	35 8568	13 48333	0 008435	43 89
14 21667	0 00727	20 4022	13 7667	0 00671	34 7928	14 2	0 007195	35 5908	13 5	0 009512	45 56
14 23333	0 00683	20 2692	13 7833	0 00634	34 5268	14 21667	0 007166	34 7928	13 51667	0 009389	45 4328
14 25	0 00703	20 7746	13 8	0 00662	34 314	14 23333	0 007109	34 048	13 53333	0 00934	45 9648
14 26667	0 00701	20 1362	13 8167	0 0068	34 048	14 25	0 007287	33 516	13 55	0 009558	45 6988
14 28333	0 00669	20 1096	13 8333	0 00644	34 5268	14 26667	0 007241	32 984	13 56667	0 009446	45 9648
14 3	0 0066	20 2426	13 85	0 00648	33 782	14 28333	0 007592	32 186	13 58333	0 00934	46 4968
14 31667	0 00658	19 0988	13 8667	0 00651	34 314	14 3	0 007138	31 9732	13 6	0 009641	46 4968
14 33333	0 00667	19 0988	13 8833	0 00631	33 516	14 31667	0 006842	32 186	13 61667	0 009308	46 4968
14 35	0 00652	19 6042	13 9	0 00655	33 782	14 33333	0 007346	32 452	13 63333	0 008955	44 156
14 36667	0 00643	18 8328	13 9167	0 00691	33 516	14 35	0 007303	31 4412	13 65	0 009269	44 422
14 38333	0 00638	17 9284	13 9333	0 00638	31 9732	14 36667	0 007767	31 9732	13 66667	0 009446	44 954
14 4	0 00624	18 5998	13 95	0 00667	32 452	14 38333	0 007479	31 7072	13 68333	0 009237	45 22
14 41667	0 00605	19 6042	13 9667	0 00639	32 452	14 4	0 007366	32 718	13 7	0 009063	44 688
14 43333	0 00615	15 7372	13 9833	0 007	32 452	14 41667	0 007613	32 186	13 71667	0 008684	44 156
14 45	0 00653	20 4022	14	0 00669	32 186	14 43333	0 007765	32 186	13 73333	0 008637	43 89
14 46667	0 00627	20 4022	14 0167	0 00682	31 7072	14 45	0 007594	32 186	13 75	0 008717	44 156
14 48333	0 00621	20 1362	14 0333	0 00658	31 7072	14 46667	0 007526	31 7072	13 76667	0 008884	45 6988

FALLA DE ORIGEN

14 5	0.00648	19 6042	14 05	0.00684	31 9732	14 48333	0.007216	31 4412	13 78333	0.009139	45 6988
14 51667	0.00641	19 2318	14 0667	0.00692	31 1752	14 5	0.007446	31 9732	13 8	0.008894	45 9648
14 53333	0.00635	19 2052	14 0833	0.00697	31 7072	14 51667	0.006934	31 7072	13 81667	0.009063	45 422
14 55	0.00617	18 9658	14 1	0.00566	31 7072	14 53333	0.007469	31 4412	13 83333	0.009139	46 2308
14 55667	0.00614	18 8328	14 1167	0.00674	31 9732	14 55	0.007371	31 1752	13 85	0.009558	45 4328
14 56333	0.0064	18 8328	14 1333	0.00658	31 9732	14 56667	0.007593	31 1752	13 86667	0.009676	45 4328
14 6	0.0062	18 1678	14 15	0.00668	31 4412	14 58333	0.007844	31 4412	13 88333	0.009981	45 6988
14 61667	0.00627	18 6998	14 1667	0.00593	30 9092	14 6	0.006843	31 7072	13 9	0.009562	44 688
14 63333	0.00618	18 4338	14 1833	0.00597	30 6432	14 61667	0.007134	32 186	13 91667	0.009658	44 688
14 65	0.00639	17 7954	14 2	0.00708	30 3772	14 63333	0.007055	31 7072	13 93333	0.009862	45 6988
14 6667	0.00638	17 2634	14 2167	0.00616	30 6432	14 65	0.007138	31 4412	13 95	0.009421	45 9648
14 68333	0.00627	17 3964	14 2333	0.00498	30 3772	14 6667	0.007119	31 4412	13 96667	0.009676	45 9648
14 7	0.00583	17 3964	14 25	0.00618	30 3772	14 68333	0.006975	31 7072	13 98333	0.009581	45 22
14 71667	0.00589	17 7954	14 2667	0.0064	29 1004	14 7	0.007174	31 7072	14	0.009308	44 22
14 73333	0.00582	17 3964	14 2833	0.00644	29 3664	14 71667	0.007013	31 7072	14 01667	0.009176	43 1452
14 75	0.00606	17 9284	14 3	0.00679	29 8984	14 73333	0.00746	31 7072	14 03333	0.009481	42 0812
14 76667	0.00585	17 6624	14 3167	0.00636	29 1004	14 75	0.006765	32 718	14 05	0.009481	42 0812
14 78333	0.00608	17 3964	14 3333	0.00573	29 3664	14 76667	0.007461	32 186	14 06667	0.009058	41 8152
14 8	0.00583	17 7954	14 35	0.00611	29 3664	14 78333	0.007359	32 452	14 08333	0.009058	42 6132
14 81667	0.00599	17 2634	14 3667	0.00581	30 6432	14 8	0.007826	31 7072	14 1	0.009058	42 6132
14 83333	0.00578	17 1304	14 3833	0.00576	29 8984	14 81667	0.007081	31 9732	14 11667	0.008773	42 3472
14 85	0.00591	16 9974	14 4	0.00626	29 6324	14 83333	0.007569	31 9732	14 13333	0.008504	42 3472
14 86667	0.00573	16 625	14 4167	0.00594	29 3664	14 85	0.007186	31 4412	14 15	0.009176	42 0812
14 88333	0.00566	16 625	14 4333	0.00628	29 6324	14 86667	0.007361	30 9092	14 16667	0.008946	42 3472
14 9	0.00565	16 492	14 45	0.00589	28 0364	14 88333	0.00722	30 9092	14 18333	0.008946	41 0172
14 91667	0.00564	15 694	14 4667	0.00617	27 7704	14 9	0.00711	30 6432	14 2	0.008573	40 8044
14 93333	0.00572	15 827	14 4833	0.00629	27 5576	14 91667	0.006944	30 3772	14 21667	0.008946	41 5492
14 95	0.00568	15 827	14 5	0.00658	28 3024	14 93333	0.006799	30 3772	14 23333	0.008662	42 3472
14 96667	0.00549	15 0822	14 5167	0.00625	29 1004	14 95	0.007185	29 8984	14 25	0.008557	42 3472
14 98333	0.00563	15 0556	14 5333	0.00615	28 5684	14 96667	0.007095	29 6324	14 26667	0.00884	42 0812
15	0.00552	15 4546	14 55	0.00574	28 8344	14 98333	0.007105	29 3664	14 28333	0.008737	41 5492
15 01667	0.00545	14 4172	14 5667	0.00586	29 1004	15	0.006896	29 6324	14 3	0.007614	41 2832
15 03333	0.00546	14 6566	14 5833	0.00596	28 5684	15 01667	0.006788	29 6324	14 31667	0.008946	41 8152
15 05	0.00536	14 9226	14 6	0.00621	29 1004	15 03333	0.00646	29 6324	14 33333	0.009069	41 0172
15 06667	0.00527	14 5502	14 6167	0.0061	27 7704	15 05	0.006815	29 6324	14 35	0.008662	40 8044
15 08333	0.00513	14 4172	14 6333	0.00606	27 7704	15 06667	0.00682	28 8344	14 36667	0.008946	40 5384
15 1	0.00528	14 2842	14 65	0.00577	28 8344	15 08333	0.006446	28 3024	14 38333	0.008639	40 5384
15 11667	0.00514	13 7788	14 6667	0.00616	27 5576	15 1	0.006329	28 5684	14 4	0.00794	40 0064
15 13333	0.0052	13 6458	14 6833	0.00634	27 2916	15 11667	0.006184	28 5684	14 41667	0.008662	40 2724
15 15	0.00534	13 2468	14 7	0.0065	27 2916	15 13333	0.006449	28 3024	14 43333	0.008662	40 5384
15 16667	0.00539	13 6458	14 7167	0.00606	26 7596	15 15	0.006506	27 7704	14 45	0.008692	40 5384
15 18333	0.00535	13 5128	14 7333	0.00514	26 4936	15 16667	0.006261	27 0256	14 46667	0.008662	41 2832
15 2	0.00468	14 0182	14 75	0.00559	26 4936	15 18333	0.006102	26 7596	14 48333	0.008889	40 8044
15 21667	0.00537	11 0182	14 7667	0.00565	27 2916	15 2	0.006127	27 0256	14 5	0.008662	40 0064
15 23333	0.00526	11 1512	14 7833	0.00572	27 0256	15 21667	0.006204	27 5576	14 51667	0.009176	39 2084
15 25	0.00525	13 6458	14 8	0.00613	27 0256	15 23333	0.006061	27 2916	14 53333	0.008394	40 0064
15 26667	0.0053	13 2468	14 8167	0.00599	25 9616	15 25	0.006428	25 7596	14 55	0.008946	38 9424
15 28333	0.00513	13 0074	14 8333	0.006	25 6956	15 26667	0.00616	26 7596	14 56667	0.008557	38 7296
15 3	0.00518	12 7148	14 85	0.00579	25 4936	15 28333	0.006148	25 9616	14 58333	0.00829	37 9316
15 31667	0.00497	12 7148	14 8667	0.00613	26 2276	15 3	0.00612	25 2168	14 6	0.006557	36 8676
15 33333	0.00508	12 9808	14 8833	0.00582	25 9616	15 31667	0.006075	25 9616	14 61667	0.00629	37 1336

FALLA DE ORIGEN

15 35	0 00483	12 8478	14 9	0 00606	25 2168	15 33333	0 00605	25 9616	14 63333	0 008662	38 1976
15 36667	0 00502	12 7414	14 9167	0 00594	25 2168	15 35	0 005379	25 9616	14 65	0 00829	37 3996
15 38333	0 00485	13 1404	14 9333	0 00618	24 9508	15 36667	0 006057	25 6956	14 66667	0 008455	36 3888
15 4	0 00617	12 6084	14 95	0 00591	25 2168	15 38333	0 00591	26 4936	14 68333	0 008455	36 1228
15 41667	0 00504	12 4754	14 9667	0 00568	24 9508	15 4	0 006065	26 4936	14 7	0 008094	37 3996
15 43333	0 00541	12 3424	14 9833	0 00607	25 4828	15 41667	0 005789	25 6956	14 71667	0 008563	37 9316
15 45	0 00507	12 0764	15	0 00618	23 9616	15 43333	0 005789	25 6956	14 73333	0 008283	37 6656
15 46667	0 00517	12 2094	15 0167	0 0059	25 6956	15 45	0 005811	24 9508	14 75	0 008557	37 1336
15 48333	0 0051	11 571	15 0333	0 00596	24 9508	15 46667	0 005447	24 9508	14 76667	0 008946	36 1228
15 5	0 00517	11 172	15 05	0 00579	25 4828	15 48333	0 005768	24 4188	14 78333	0 008557	35 8568
15 51667	0 00507	10 773	15 0667	0 00577	24 9508	15 5	0 005509	23 1528	14 8	0 00819	35 3248
15 53333	0 00494	11 039	15 0833	0 00575	25 4828	15 51667	0 005697	23 6208	14 81667	0 007938	34 7928
15 55	0 00509	11 039	15 1	0 00587	24 4188	15 53333	0 005544	23 6208	14 83333	0 007843	34 7928
15 56667	0 00497	10 906	15 1167	0 00581	24 6848	15 55	0 005432	23 8868	14 85	0 00819	34 7928
15 58333	0 00505	10 6666	15 1333	0 00589	24 1528	15 56667	0 005459	23 3548	14 86667	0 007681	34 3414
15 6	0 00512	10 1346	15 15	0 00574	25 2168	15 58333	0 005615	23 8868	14 88333	0 00819	34 5268
15 61667	0 005	9 8686	15 1667	0 00593	24 9508	15 6	0 005339	24 1528	14 9	0 008037	34 7928
15 63333	0 0048	9 6292	15 1833	0 00565	25 2168	15 61667	0 00553	24 4188	14 91667	0 008037	34 7928
15 65	0 00467	9 2302	15 2	0 00576	24 9508	15 63333	0 005521	23 6208	14 93333	0 007938	34 7928
15 66667	0 0045	9 0972	15 2167	0 00572	24 1528	15 65	0 005492	22 876	14 95	0 00829	35 0588
15 68333	0 00449	9 4962	15 2333	0 00593	24 9508	15 66667	0 005846	23 3548	14 96667	0 008394	33 782
15 7	0 00457	9 3632	15 25	0 0058	24 6848	15 68333	0 005656	22 876	14 98333	0 00819	32 984
15 71667	0 00422	8 9642	15 2667	0 00564	23 8868	15 7	0 005648	22 61	15	0 007938	32 984
15 73333	0 00435	8 5852	15 2833	0 00574	22 344	15 71667	0 005515	22 344	15 01667	0 008938	32 452
15 75	0 00445	8 9642	15 3	0 00574	22 078	15 73333	0 005336	22 876	15 03333	0 008798	32 186
15 76667	0 00435	8 4322	15 3167	0 00574	22 61	15 75	0 005407	21 546	15 05	0 009037	31 9732
15 78333	0 00422	8 1662	15 3333	0 00553	23 142	15 76667	0 005443	21 28	15 06667	0 008798	32 186
15 8	0 00422	8 4322	15 35	0 00573	22 876	15 78333	0 005517	21 28	15 08333	0 008938	30 3772
15 81667	0 0043	7 6608	15 3667	0 00584	20 5352	15 8	0 005653	20 8012	15 1	0 009037	31 9732
15 83333	0 0043	8 0598	15 3833	0 0058	13 5128	15 81667	0 005522	20 8012	15 11667	0 008605	32 452
15 85	0 00408	7 9268	15 4	0 00565	11 97	15 83333	0 00576	20 5352	15 13333	0 00924	32 718
15 86667	0 004	7 7938	15 4167	0 00586	13 566	15 85	0 00553	20 5352	15 15	0 008681	32 452
15 88333	0 00435	7 6608	15 4333	0 00585	15 5876	15 86667	0 005385	20 2692	15 16667	0 008351	32 186
15 9	0 00432	7 9268	15 45	0 00569	17 024	15 88333	0 005196	20 5352	15 18333	0 009193	31 4412
15 91667	0 00438	7 3948	15 4667	0 00574	18 886	15 9	0 005196	20 2692	15 2	0 008681	31 4412
15 93333	0 0044	7 9268	15 4833	0 0058	19 4712	15 91667	0 005302	19 4712	15 21667	0 008433	30 6432
15 95	0 00444	7 2884	15 5	0 0053	20 0032	15 93333	0 005175	19 2052	15 23333	0 008595	30 6432
15 96667	0 0042	7 0224	15 5167	0 00589	19 4712	15 95	0 005452	18 9392	15 25	0 008278	30 3772
15 98333	0 00428	7 3948	15 5333	0 00576	20 8012	15 96667	0 005144	18 7264	15 26667	0 008278	28 5684
16	0 00425	7 1554	15 55	0 00539	19 4712	15 98333	0 00541	18 9392	15 28333	0 008098	27 7704
16 01667	0 00425	6 6234	15 5667	0 00546	20 2692	16	0 005176	18 4604	15 3	0 008019	28 0364
16 03333	0 00416	6 7564	15 5833	0 00544	19 4712	16 01667	0 004968	18 7264	15 31667	0 007943	28 3024
16 05	0 00399	6 6234	15 6	0 00539	19 2052	16 03333	0 004958	18 7264	15 33333	0 007943	27 7704
16 05667	0 00397	6 4904	15 6167	0 00535	19 2052	16 05	0 004981	18 7264	15 35	0 007656	28 0364
16 08333	0 00387	6 3574	15 6333	0 00535	18 4604	16 06667	0 004962	18 7264	15 36667	0 007674	27 7704
16 1	0 00385	6 2244	15 65	0 00527	18 9392	16 08333	0 004854	18 4604	15 38333	0 007674	28 0364
16 11667	0 00387	6 2244	15 6667	0 00508	18 1944	16 1	0 004946	18 1944	15 4	0 007742	27 7704
16 13333	0 00389	5 719	15 6833	0 00503	18 1944	16 11667	0 004831	18 1944	15 41667	0 007798	27 0256
16 15	0 00364	6 0914	15 7	0 00512	18 4604	16 13333	0 004803	18 1944	15 43333	0 007742	27 0256
16 16667	0 00371	5 719	15 7167	0 00505	18 9392	16 15	0 004902	18 1944	15 45	0 009219	27 5576
16 18333	0 00361	5 5594	15 7333	0 00513	18 7264	16 16667	0 004956	17 9284	15 46667	0 00753	27 5576

FALLA DE ORIGEN

16 2	0 00366	5.054	15 75	0 00499	17 6624	16 18333	0 004761	17 6624	15 48333	0 007798	27 5576
16 21667	0 00366	5.586	15 7667	0 00492	17 1304	16 2	0 004776	16 6516	15 5	0 007608	27 7704
16 23333	0 00333	5.586	15 7833	0 00496	16 3856	16 21667	0 004832	16 8644	15 51667	0 007742	28 0364
16 25	0 00352	5.453	15 8	0 00511	14 1828	16 23333	0 00481	17 1304	15 53333	0 007742	27 0256
16 26667	0 00345	5.054	15 8167	0 00511	13 7672	16 25	0 004787	17 1304	15 55	0 007608	26 4936
16 28333	0 00365	5.054	15 8333	0 00502	13 2884	16 26667	0 004746	16 6516	15 56667	0 007608	27 0256
16 3	0 00335	4 8146	15 85	0 00499	11 6924	16 28333	0 004799	16 8644	15 58333	0 007742	26 7596
16 31667	0 00345	4 6816	15 8667	0 00487	13 2884	16 3	0 004799	16 3856	15 6	0 007462	24 6848
16 33333	0 00329	4 6816	15 8833	0 00474	11 7672	16 31667	0 004787	15 8536	15 61667	0 007798	24 9508
16 35	0 00335	4 4156	15 9	0 00469	13 0224	16 33333	0 004655	15 3216	15 63333	0 00753	26 7596
16 36667	0 00332	4 522	15 9167	0 00464	11 4904	16 35	0 004721	15 5876	15 65	0 007544	26 7596
16 38333	0 00327	4 3092	15 9333	0 00473	13 1288	16 36667	0 004643	15 5876	15 66667	0 007657	25 6956
16 4	0 00324	4 4156	15 95	0 00458	11 5544	16 38333	0 004726	15 3216	15 68333	0 007535	25 2168
16 41667	0 00303	4 4156	15 9667	0 00459	11 4904	16 4	0 00466	15 5876	15 7	0 007271	25 2168
16 43333	0 00289	3 7772	15 9833	0 0044	9 9584	16 41667	0 004684	15 0556	15 71667	0 007093	25 2168
16 45	0 00299	3 7772	16	0 00437	11 65	16 43333	0 004672	14 5236	15 73333	0 00721	24 9508
16 46667	0 00288	4 2826	16 0167	0 00439	11 7564	16 45	0 004598	14 3108	15 75	0 007069	24 4188
16 48333	0 00273	3 7772	16 0333	0 0042	9 6292	16 46667	0 004465	14 3108	15 76667	0 007271	24 6848
16 5	0 00245	3 7772	16 05	0 00431	10 64	16 48333	0 004388	14 0448	15 78333	0 007271	24 1528
16 51667	0 00258	4 0166	16 0667	0 0041	9 5544	16 5	0 004468	13 5128	15 8	0 007131	24 1528
16 53333	0 00268	3 2452	16 0833	0 00398	9 0224				15 81667	0 007009	24 1528
16 55	0 00261	3 9102	16 1	0 00418	9 2884				15 83333	0 00695	24 1528
16 56667	0 00266	3 7772	16 1167	0 00358	9 0224				15 85	0 006752	23 6208
16 58333	0 00249	3 6442	16 1333	0 00364	9 2884				15 86667	0 007271	23 6208
16 6	0 0025	3 3782	16 15	0 00338	8 5544				15 88333	0 007397	23 3548
16 61667	0 00254	2 9792	16 1667	0 00371	8 2884				15 9	0 00753	23 3548
16 63333	0 00257	3 1122	16 1833	0 00298	9 2884				15 91667	0 00726	22 61
16 65	0 00263	3 3782	16 2	0 00325	9 0224				15 93333	0 00726	23 142
16 66667	0 00253	2 9792	16 2167	0 00329	8 7672				15 95	0 007327	23 3548
16 68333	0 00239	3 3782	16 2333	0 00353	8 5652				15 96667	0 007798	22 876
16 7	0 00227	3 1122	16 25	0 00384	8 5652				15 98333	0 007186	22 078
16 71667	0 00226	2 7132	16 2667	0 00357	8 2992				16	0 0068	21 812
16 73333	0 00233	2 3408	16 2833	0 00348	7 7672				16 01667	0 007132	21 0672
16 75	0 002	2 7132	16 3	0 00334	8 0332				16 03333	0 007065	21 0672
16 76667	0 00221	2 3408	16 3167	0 00353	7 5544				16 05	0 006879	20 8012
16 78333	0 00207	2 3408	16 3333	0 00304	8 0332				16 06667	0 006999	20 5352
16 8	0 00206	1 9684	16 35	0 00349	8 0332				16 08333	0 006817	20 0032
16 81667	0 00213	1 9684	16 3667	0 00303	8 2992				16 1	0 006765	19 2052
16 83333	0 00208	2 0748	16 3833	0 00347	7 5544				16 11667	0 006765	18 7264
16 85	0 00188	1 9418	16 4	0 00301	7 5544				16 13333	0 006819	18 4604
16 86667	0 00194	1 8354	16 4167	0 00328	7 0224				16 15	0 005861	17 9284
16 88333	0 0019	1 8354	16 4333	0 00282	7 7672				16 16667	0 006298	17 9284
16 9	0 00198	1 8354	16 45	0 00294	6 7564				16 18333	0 006108	17 9284
16 91667	0 00191	1 7024	16 4667	0 00307	6 4904				16 2	0 006177	17 6624
16 93333	0 00181	1 5694	16 4833	0 00258	5 9584				16 21667	0 006454	17 6624
16 95	0 00158	1 3034	16 5	0 00255	5 4796				16 23333	0 006752	17 1304
16 96667	0 00173	1 3034	16 5167	0 0028	5 2136				16 25	0 006817	18 4604
16 98333	0 00177	1 3034	16 5333	0 00265	4 6816				16 26667	0 006895	18 1944
17	0 00162	1 1704	16 55	0 00256	5 2136				16 28333	0 006992	17 1304
17 01667	0 00155	1 1704	16 5667	0 0029	4 1496				16 3	0 006969	17 1304
17 03333	0 00155	1 0374	16 5833	0 0025	3 3516				16 31667	0 006837	17 1304



17.05	0.00168	0.798
17.06667	0.00149	0.532
17.08333	0.0015	0.7714
17.1	0.00144	0.399
17.11667	0.00146	0.399

16.6	0.00243	3.3516
16.6167	0.00206	2.0748
16.6333	0.00182	3.3516
16.65	0.00248	2.6068
16.6667	0.00189	1.8088
16.6833	0.00187	1.8088
16.7	0.00206	1.2768
16.7167	0.0018	1.064
16.7333	0.00175	1.064
16.75	0.00183	1.2768
16.7667	0.00186	1.064
16.7833	0.00174	1.2768
16.8	0.00174	1.2768
16.8167	0.00176	1.064
16.8333	0.00176	1.064
16.85	0.00169	0.798
16.8667	0.00147	1.064
16.8833	0.00167	1.2768
16.9	0.00149	0.532
16.9167	0.00161	0.532
16.9333	0.00159	0.266
16.95	0.00165	0.532
16.9667	0.00139	0.532
16.9833	0.00131	0.532
17	0.00146	0.532

16.33333	0.006634	16.8644
16.35	0.006534	16.3856
16.36667	0.006534	16.3856
16.38333	0.006534	16.1196
16.4	0.006584	15.5876
16.41667	0.005941	15.5876
16.43333	0.006212	15.0556
16.45	0.006485	14.7896
16.46667	0.006068	14.7896
16.48333	0.005894	14.0448
16.5	0.005612	14.3108
16.51667	0.00569	13.7788
16.53333	0.005645	13.5128
16.55	0.005484	13.5128
16.56667	0.005601	12.9808
16.58333	0.005397	12.9808
16.6	0.005514	12.7148
16.61667	0.005271	12.9808
16.63333	0.005315	11.97
16.65	0.005359	12.1828
16.66667	0.005359	11.704
16.68333	0.005403	11.704
16.7	0.005333	11.438
16.71667	0.005288	11.438
16.73333	0.005141	11.438
16.75	0.005288	11.97
16.76667	0.00544	11.438
16.78333	0.005533	11.704
16.8	0.005658	11.704
16.81667	0.005658	11.172
16.83333	0.005581	11.172
16.85	0.005581	11.172
16.86667	0.005428	11.172
16.88333	0.005533	11.172
16.9	0.005658	10.906
16.91667	0.005581	11.172
16.93333	0.005581	10.64
16.95	0.005581	10.906
16.96667	0.00544	10.374
16.98333	0.005533	10.374
17	0.004623	9.6292
17.01667	0.00528	9.0972
17.03333	0.004998	8.5652
17.05	0.004824	8.5652
17.06667	0.00469	8.0332
17.08333	0.00469	8.0332
17.1	0.004604	7.5544
17.11667	0.004432	7.2884
17.13333	0.004265	7.5544
17.15	0.004103	7.5544
17.16667	0.004272	7.5544

FALLA DE ORIGEN

FALLA DE ORIGEN

17.18333	0 004147	7.2884
17.2	0 004234	7.2884
17.21667	0 004204	7.0224
17.23333	0 00392	6.7564
17.25	0 004147	6.7564
17.26667	0 004103	5.9584
17.28333	0 004103	5.6924
17.3	0 003851	4.6816
17.31667	0 003442	4.1496
17.33333	0 003307	3.8836
17.35	0 003168	3.3516
17.36667	0 003102	3.1388
17.38333	0 002883	2.8728
17.4	0 002592	2.3408
17.41667	0 002895	2.6068
17.43333	0 00256	2.8728
17.45	0 002468	2.3408
17.46667	0 00256	2.3408
17.48333	0 002535	2.8728
17.5	0 00256	2.6068
17.51667	0 00256	2.3408
17.53333	0 002535	2.8728
17.55	0 002535	2.0748
17.56667	0 002529	2.3408
17.58333	0 002468	2.3408
17.6	0 00283	2.3408
17.61667	0 002592	2.0748
17.63333	0 002655	1.8088
17.65	0 00256	1.8088
17.66667	0 002621	1.8088