

00571

7  
25



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MODELACION MATEMÁTICA Y NUMÉRICA DE LA  
DISPERSION TURBULENTO DE PLUMAS DE  
CONTAMINANTES REACTIVOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**( FÍSICOQUÍMICA )**

**P R E S E N T A :**

**ING. ARTURO RODAS GRAPAIN**



MEXICO, D. F.

273020



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **A G R A D E C I M I E N T O S**

**Deo gratias por todo.**

**A mis padres P. Graciela Grapaín Matías y Jesús G. Rodas Lara,  
por confiar en mi y en mis ideas. Gracias.**

**A mis hermanos Jorge, Jesús y Daniel, así como a mis cuñadas y sobrinos (as),  
por todo el apoyo que siempre tengo de ellos.**

**A mis suegros Magdalena Mújica y Rodolfo Hernández, por la confianza y  
apoyo que me ofrecen y, sobre todo, por haber  
creído siempre en mí. Gracias.**

**A todas aquellas personas que de una u otra manera se vieron involucradas  
en el desarrollo del presente trabajo y que así mismo, también  
lo hicieron posible. Mil gracias.**

# R E C O N O C I M I E N T O S

Al **Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE)**, por su apoyo para la culminación de la presente tesis.

Al **Banco de México**, por el apoyo económico para la realización de mi posgrado.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría.

A los profesores de la maestría en ciencias químicas (Fisicoquímica), de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, especialmente a los **Doctores Carlos Amador Bedolla, Rafael Fernández, Vicente Talanquer y Germund Höjer**; por todas sus enseñanzas y consejos.

A mi asesor, al **Dr. Víctor Alejandro Salcido González**, por su paciencia, su apreciable apoyo y por su gran calidad humana. Gracias por todo.

Al **Ing. Rodolfo Márquez Vega**, por su confianza en mi y por su valiosa ayuda. Gracias.

Hago un reconocimiento especial a la **Dra. Susana Silva Martínez**, por su apreciable aportación al presente trabajo. Gracias por tu apoyo.

A todos mis compañeros de trabajo en el IIE, especialmente Adriana Penna, Noemí Alvarado, Margarita Barrera, Ana Teresa Celada, Blanca Iris, Mari Chuy, Mario Hidalgo, Claudia Gallegos, Graciela Reyes, Raymundo Villegas y Víctor Sosa. Gracias por todo.

# Í N D I C E

	Pág.
<b>Resumen/Abstract</b>	<i>i</i>
<b>Lista de figuras</b>	<i>iii</i>
<b>Lista de tablas</b>	<i>iv</i>
<b>Nomenclatura</b>	<i>v</i>
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos y alcances de la tesis	1
Referencias	7
	10
<b>Capítulo 2. LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN MÉXICO</b>	
2.1. El problema de la contaminación atmosférica en México	12
2.2. Efectos a la salud de los contaminantes atmosféricos	13
2.3. ¿Quiénes contaminan el aire?	15
2.4. Normas y contingencias ambientales mexicanas	16
2.5. Las centrales termoeléctricas y la contaminación atmosférica	18
2.6. Plumas y tipos de plumas	21
Referencias	23
	27
<b>Capítulo 3. FISICOQUÍMICA DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS</b>	
3.1. Introducción	29
3.2. Factores meteorológicos que afectan el comportamiento físico de las plumas industriales	29
3.2.1. Velocidad y dirección del viento	30
3.2.1.1. Estructura física de la troposfera	30
3.2.1.2. Turbulencia atmosférica	31
3.2.1.2.1. Teoría estadística de la turbulencia	34
3.2.2. El perfil vertical de la temperatura (perfil de la adiabática seca).	34
3.2.3. Estabilidad atmosférica	37
3.3. Tópicos selectos de cinética química y química atmosférica	39
3.3.1. Concepto de velocidad de reacción (grado de reacción)	43
3.3.2. Mecanismos de reacción química	43
3.3.3. Teoría de la aproximación al estado estacionario	45
3.3.4. La constante de velocidad de reacción (ecuación de Arrhenius)	48
Referencias	49
	51

	<b>Pág.</b>
<b>Capítulo 4. MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS</b>	<b>53</b>
4.1    Introducción	53
4.2    Teorías aplicadas a la modelación matemática de plumas reactivas turbulentas	54
4.2.1. Descripción euleriana de la dispersión turbulenta	54
4.1.1.1.    La teoría K	56
4.2.2. Descripción lagrangiana de la dispersión turbulenta	58
4.2.3. Comparación entre la descripción euleriana y lagrangiana	62
4.3    Efectos del macromezclado y micromezclado en plumas industriales	63
4.4    Escala de tiempo entre los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en la atmósfera	70
Referencias	73
<b>Capítulo 5. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE UN MODELO DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS</b>	<b>75</b>
5.1    Introducción	75
5.2    Descripción general del modelo	76
5.3    Modelación del proceso de cinética química en fase gaseosa	80
5.4    El problema de los campos de viento y de temperatura turbulentos	82
5.5    Implementación computacional del modelo matemático	89
Referencias	91
<b>Capítulo 6. VALIDACIÓN Y APLICACIÓN DEL MODELO DE TRANSPORTE TURBULENTO Y QUÍMICA DE PLUMAS (MOTTQUIP)</b>	<b>92</b>
6.1    Introducción	92
6.2    Validación del modelo de transporte turbulento y química de plumas	93
6.2.1. El experimento de Bultjes	93
6.2.2. Simulaciones numéricas con los modelos de Seinfeld y Lipphardt	94
6.2.3. Resultados de la validación del MOTTQUIP	94
6.3    Aplicación del MOTTQUIP a una situación real de campo	98
6.3.1. Descripción del experimento de Janssen	99
6.3.2. Simulación numérica del experimento de Janssen con el MOTTQUIP	100
6.3.3. Resultados de la aplicación con el MOTTQUIP	105
Referencias	106
<b>Capítulo 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>108</b>
7.1    Conclusiones	108
7.2    Recomendaciones	110
<b>Apéndice 1. CÓDIGO FUENTE DEL MOTTQUIP (EN FORTRAN 90)</b>	<b>112</b>
<b>Apéndice 2. PRUEBAS ESTADÍSTICAS DE NORMALIDAD</b>	<b>117</b>
A2.1    Introducción	117
A2.2    Gráfica de probabilidad normal	117
A2.3    Prueba de Kolmogorov-Smirnov para una muestra	118
A2.4    Prueba de la Chi-Cuadrada o de Pearson para una muestra	119

	<b>Pág.</b>
<b>Apéndice 3. ECUACIONES DE TRANSPORTE DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA IMPLEMENTADAS PARA EL MOTTQUIP</b>	<b>121</b>
A3.1 Introducción	<b>121</b>
A3.2 Ecuaciones de transporte de masa con reacción química	<b>121</b>

---

# R E S U M E N

---

Uno de los principales problemas que se presentan en los modelos de calidad del aire para el cálculo de la concentración de un cierto contaminante, para un punto dado en el espacio y en el tiempo, es la complejidad del método numérico involucrado para este fin, debido a que dichos métodos de cálculo están basados en matemáticas sofisticadas y muy desarrolladas, por lo que poseen dos efectos secundarios inevitables:

- La inestabilidad del método numérico, es decir, su capacidad para lograr una convergencia rápida y aceptable del valor aproximado con relación al valor real
- El alto consumo de memoria de la máquina donde se ejecutan los cálculos numéricos y, paralelamente, el tiempo requerido para desarrollar dichos cálculos.

Otro problema innato a lo anterior es la estructura del modelo de calidad del aire, es decir, la base matemática donde descansan los cálculos medulares de dicho modelo matemático. Generalmente los modelos simples realizan cálculos rápidos pero poco precisos, contrapuesto a los modelos complejos y elaborados que realizan cálculos más precisos, pero que tardan mucho tiempo en llevarse a cabo, y por lo mismo tienen que ser ejecutados en potentes y rápidas computadoras, tales como las estaciones de trabajo o en super computadoras como una Cray.

Por todo lo anterior, el modelo que aquí se propone, aunque posee una estructura teórica relativamente simple, produce resultados bastante aceptables con relación al cálculo puntual de concentraciones, mismos que son comparados por dos modelos matemáticos de moderada complejidad teórica y numérica (modelos de Georgopoulos-Seinfeld y de Lipphardt). Este modelo propuesto, denominado MOTTQUIP (modelo de transporte turbulento y química de plumas), posee la característica sobresaliente de que no involucra (al menos, explícitamente) la solución numérica de ecuaciones en diferenciales parciales y, por lo tanto, no presenta las dificultades típicas de los métodos numéricos de solución para las ecuaciones de este tipo.

---

# A B S T R A C T

---

One of the main problems involved in air quality models to calculate the pollutant concentration in a single point in the space and time, is the complexity of the numerical method. Even though the numerical methods are based on sophisticated and elaborated mathematics. They present two important and inevitable drawbacks:

- The stability of the numerical method. This means that its capacity to obtain reliable convergency in relation to the calculated values and real values is limited.
- The time and memory consumption. The high machine memory used to perform the numerical procedures and the time needed to prepare such procedures.

Another problem is the mathematical basis of the structure of the air quality model. Commonly, simple models can perform quick estimations; however they are not exact contrary to the complex and elaborated models. In order to employ these complex models a high speed computer (workstations or Cray computers) is required.

For this reason, this work presents a model approach with a relatively simple theoretical structure. The structure of this model named MOTTQUIP (modelo de transporte turbulento y química de plumas) can provide good results in point concentration operations. These results are compared with those obtained by two moderately complex mathematical models (Georgopoulos-Seinfeld and Lipphardt reactive plume models). The model developed in this work, shows a special feature where the solution of the differential equations are not involved explicitly. Therefore, it does not present the typical difficult in solving this kind of equations with the traditional numerical methods.

# LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1.1. Sistemas de referencia euleriano y lagrangiano	...2
1.2. Idealización de un modelo de celdas	...4
1.3. Conceptualización de un modelo de caja	...5
1.4. Perfil de las concentraciones en un modelo gaussiano	...5
2.1. (a) Visibilidad en una atmósfera limpia y (b) en una atmósfera contaminada	...15
2.2. Porcentaje de contribución de los NO <sub>x</sub> y HC en la formación de ozono en la Zona Metropolitana del Valle de México (1996)	...17
2.3. Ciclo del nitrógeno	...18
2.4. Esquema de generación de electricidad en una CTE	...21
2.5. Central termoeléctrica típica	...23
2.6. Pluma industrial	...24
3.1. Estructura de la atmósfera terrestre	...31
3.2. Variación de la dirección del viento con la altura	...33
3.3. Registro de la velocidad del viento	...35
3.4. Velocidad del viento turbulento	...35
3.5. Perfil vertical de temperatura típico	...38
3.6. Expansión vertical de plumas industriales continuas	...42
4.1. Perfil de concentraciones a lo largo de la línea central de una pluma	...58
4.2. Sistemas de coordenadas de referencia: (a) lagrangiano y (b) euleriano	...62
5.1. Región de interés para la modelación del transporte turbulento de masa	...77
5.2. Información obtenida en campaña experimental realizada en Minatitlán, Ver.	...84
5.3. Vista del sensor ultrasónico USA-1 (izquierda) y su montaje en la torre micrometeorológica (derecha)	...85
5.4. Prueba de la normalidad a los datos de la figura 5.2	...86
5.5. Datos generados con el modelo de turbulencia construido	...88
5.6. Resultados del análisis estadístico aplicado a los datos del modelo de turbulencia, suponiendo (a) una distribución lognormal y (b) una distribución normal	...88
5.7. Esquema constitutivo del modelo de transporte turbulento y química de plumas, MOTTQUIP	...90
6.1. Resultados de la validación del MOTTQUIP	...97
6.2. Idealización de una pluma, según el modelo de Ghodsizadem	...100
6.3. Esquema representativo del problema a simular con el MOTTQUIP	...102
6.4. Relación C <sub>NO<sub>2</sub></sub> /C <sub>NO<sub>x</sub></sub> a lo largo de la pluma de la central termoeléctrica Flevo	...104
6.5. Número del estado fotoestacionario, Ψ, a lo largo de la pluma de la central termoeléctrica Flevo	...104
A2.1 Función de distribución normal	...118
A3.1 Sistema formado por un conjunto finito de celdas	...121
A3.2 Celda de interés y sus primeros cuatro vecinos	...122

# LISTA DE TABLAS

	Pág.
2.1. Constituyentes del aire atmosférico en condiciones normales	...13
2.2. Composición química (límites máximos) de los diferentes tipos de gasolinas producidas por PEMEX	...14
2.3. Efectos de los contaminantes atmosféricos a la salud humana	...16
2.4. Normas oficiales mexicanas sobre la calidad del aire	...19
2.5. Concentraciones límite en la escala IMECA y criterios de calidad del aire	...19
2.6. Fases de una contingencia ambiental	...20
2.7. Inventario de emisiones en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México	...22
3.1. Categorías de estabilidad de Pasquill	...41
3.2. Mecanismos de reacción más comunes en la modelación matemática de la química atmosférica	...47
4.1. Índice de segregación, $I_s$ , y sus efectos en la velocidad de reacción	...68
4.2. Número de Damköler, $N_{Da}$ , y sus efectos en la velocidad de reacción	...68
4.3. Clasificación de los modelos de plumas reactivas con relación al tratamiento teórico de la cinética química y del mezclado en la pluma	...69
5.1. Características del sensor ultrasónico y del sitio de muestreo	...85
6.1. Principales parámetros en el experimento de Builtjes	...93
6.2. Características más importantes de los modelos de Georgopoulos-Seinfeld y de Lipphardt et al.	...95
6.3. Parámetros de entrada al modelo MOTTQUIP	...96
6.4. Características de la CTE Flevo y de las mediciones fisicoquímicas y meteorológicas	...101
6.5. Información de entrada para la aplicación del MOTTQUIP	...103

# NOMENCLATURA

LETRA	SIGNIFICADO	UNIDADES
<i>A</i>	Factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius	-----
<i>A</i>	Especie química reactiva	-----
<i>A*</i>	Especie química excitada	-----
<i>B</i>	Factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius	-----
<i>B</i>	Especie química reactiva	-----
<i>c<sub>p</sub></i>	Capacidad calorífica de gases a presión constante	kcal/K
<i>c<sub>v</sub></i>	Capacidad calorífica de gases a volumen constante	kcal/K
<i>[C<sub>α</sub>]</i>	Concentración de una especie química $\alpha$	ppm o g/m <sup>3</sup>
<b>D</b>	Tensor de coeficiente de difusión turbulenta	-----
<i>D</i>	Coefficiente de difusión turbulenta	-----
<i>e<sub>i</sub></i>	Vector unitario de posición	-----
<i>E<sub>a</sub></i>	Energía de activación en la ecuación de Arrhenius	kcal/mol
<b>E</b>	Vector de coeficientes estequiométricos	-----
<i>f</i>	Fuerza de coriolis	N/m <sup>2</sup>
<i>F</i>	Flujo solar o irradiancia actínica	W/m <sup>2</sup>
<i>g</i>	Aceleración de la gravedad	m/s <sup>2</sup>
<i>h</i>	Altura	m
<i>H</i>	Altura efectiva de la chimenea	m
<i>i</i>	Intensidad de la turbulencia	adimensional
<i>I</i>	Densidad de la irradiancia actínica	-----
<i>I<sub>s</sub></i>	Índice de segregación	adimensional
<i>J<sub>α</sub></i>	Flujo másico de la especie $\alpha$	g/m <sup>3</sup> -s
<i>j</i>	Constante fotolítica de reacción	-----
<i>k</i>	Constante de velocidad de reacción	-----
<b>K</b>	Tensor de difusividad turbulenta	-----
<i>K<sub>m</sub>, K<sub>ij</sub>, K<sub>kk</sub></i>	Coefficientes diagonales del tensor de difusividad turbulenta	-----
<i>L</i>	Longitud de una celda en una malla de cálculo	m
<i>l<sub>c</sub></i>	Longitud de escala de Corrsin	m
<i>N<sub>Da</sub></i>	Número de Damköler = $\tau_r/\tau_c$	adimensional
<i>p</i>	Presión	atm
<i>p, P<sub>X</sub></i>	Probabilidad (en función de una variable aleatoria X)	adimensional
<i>PM</i>	Peso molecular de una especie química dada	g/gmol
<i>Q</i>	Flujo volumétrico de los gases de chimenea	m <sup>3</sup> /s
<b>r</b>	Vector de posición	-----
<i>r<sub>α</sub></i>	Velocidad de reacción de la especie $\alpha$	g/m <sup>3</sup> -s
<i>R</i>	Región de análisis de interés	-----
<i>R<sub>g</sub></i>	Constante universal de los gases ideales	atm-L/K-gmol
<i>S<sub>α</sub></i>	Flujo másico de la fuente de emisión de la especie $\alpha$	g/m <sup>3</sup> -s

LETRA	SIGNIFICADO	UNIDADES
$S$	Dominio en el espacio	----
$t$	Tiempo	s
$t_0$	Tiempo inicial	s
$t_T$	Tiempo total de muestreo	s
$T$	Temperatura	K
$u$	Velocidad del viento en la dirección $x$	m/s
$\bar{u}$	Velocidad media del viento en la dirección $x$	m/s
$u'$	Fluctuación de la velocidad del viento en la dirección $x$	m/s
$v$	Velocidad del viento en la dirección $y$	m/s
$\bar{v}$	Velocidad media del viento en la dirección $y$	m/s
$v'$	Fluctuación de la velocidad del viento en la dirección $y$	m/s
$V$	Rapidez del viento	m/s
$\mathbf{V}$	Vector velocidad del viento	m/s
$V$	Volumen	$m^3$
$V_\beta$	Volumen en la celda $\beta$	$m^3$
$w$	Velocidad del viento en la dirección $z$	m/s
$\bar{w}$	Velocidad media del viento en la dirección $z$	m/s
$w'$	Fluctuación de la velocidad del viento en la dirección $z$	m/s
$x$	Coordenada cartesiana	m
$x_\alpha$	Fracción molar de la especie química $\alpha$	adimensional
$X$	Trayectoria de una especie química $\alpha$	m
$y$	Coordenada cartesiana	m
$z$	Coordenada cartesiana	m

### Operadores matemáticos y letras griegas

$\nabla$	Operador Laplaciano	----
$\langle \rangle, [ ]$	Valor promedio	----
$\int$	Integral	----
$\oint$	Integral de línea	----
$\delta(P)$	Operador delta de Dirac aplicado a una propiedad P	----
$\alpha$	Especie química que participa en una reacción química	----
$\beta$	Número de celda en una malla de cálculo	----
$\delta P$	Incremento de la propiedad P	----
$\Delta$	Incremento	----
$\Psi$	Función de densidad de probabilidad	adimensional
$\Omega$	Velocidad angular de rotación terrestre	rad/s
$\rho$	Densidad	$kg/m^3$
$\sigma$	Parámetro de dispersión de Pasquill	m
$\sigma(\lambda, T)$	Sección transversal de absorción de una molécula	$m^2$

LETRA	SIGNIFICADO	UNIDADES
$\sigma^2_U$	Varianza de la variable U	----
$\sigma_U$	Desviación estándar de la variable U	----
$\gamma$	Relación de capacidades caloríficas = $c_p/c_v$	adimensional
$\Gamma$	Rapidez de decaimiento de la adiabática seca	K/s
$\lambda$	Gradiente vertical de temperatura	K/s
$\lambda$	Longitud de onda	m
$\theta$	Temperatura potencial	K
$\xi$	Grado de reacción	adimensional
$\Lambda$	Longitud de escala relacionada con la escala integral de la atmósfera	m
$\mu$	Viscosidad cinemática	g/m-s
$\tau$	Tiempo	s
$\tau_c$	Escala de tiempo del proceso químico	s
$\tau_t$	Escala de tiempo de la turbulencia	s
$\Phi_\alpha$	Flujo local de masa de la especie $\alpha$	g/m <sup>3</sup> -s
$\nu$	Coefficiente estequiométrico	----
$\phi$	Producción cuántica	----

## Siglas

COV's	Compuestos orgánicos volátiles
CPU	Unidad de procesamiento central (central processing unit, por sus siglas en inglés)
CTE	Central termoeléctrica
<i>df</i>	Grados de libertad (degrees of freedom, por sus siglas en inglés)
EDO	Ecuaciones diferenciales ordinarias
EPA	Agencia de protección ambiental (Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés)
<i>f<sub>pd</sub></i>	Función de densidad de probabilidad
GS	Georgopoulos y Seinfeld
HC	Hidrocarburo
HCNM	Hidrocarburos volátiles que no son metano
IMECA	Índice metropolitano de la calidad del aire
MOTTQUIP	Modelo de transporte turbulento y química de plumas
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno = NO + NO <sub>2</sub>
PAN	Nitrato de peroxiacetilo (peroxiacetyl nitrate, por sus siglas en inglés)
PBL	Capa límite planetaria (planetary boundary layer, por sus siglas en inglés)
PM <sub>2.5</sub>	Partículas menores a 2.5 micrómetros
PM <sub>10</sub>	Partículas menores a 10 micrómetros
PST	Partículas suspendidas totales
RAM	Memoria de acceso aleatorio (random access memory, por sus siglas en inglés)
TRPM	Modelo de plumas reactivas turbulentas (turbulent reactive plume model, por sus siglas en inglés)
ZMVM	Zona metropolitana del Valle de México

---

# C A P Í T U L O 1

---

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. ANTECEDENTES

El problema de la contaminación del aire ha venido creciendo año tras año, ocasionado con ello problemas de salud pública y daños indirectos al ecosistema. Un claro reflejo de sus efectos son el aumento del calentamiento global del planeta y la disminución de la capa de ozono estratosférico, los cuales son temas cotidianos de noticia.

Como un esfuerzo para abatir los problemas de la contaminación atmosférica y cumplir con las legislaciones ambientales, la comunidad científica mundial, desde hace varias décadas, ha venido desarrollando y mejorando técnicas de control de gases contaminantes de origen antropogénico para fuentes fijas, con el objetivo de disminuir el nivel de gases contaminantes en la salida de la chimenea<sup>[1,2]</sup>. Sin embargo, la implementación de estas novedosas técnicas de control para la industria, generalmente resultan ser muy costosas y de difícil compatibilidad con el equipo ya existente<sup>[1,2]</sup>.

Otra alternativa para saber *a priori* si una industria cumple o no con las normas ambientales, es mediante el uso de modelos matemáticos, comúnmente denominados modelos de calidad del aire, los cuales ayudan a evaluar la cantidad de contaminantes en la atmósfera. Dichos cálculos están estrechamente relacionados con la intensidad de emisión de contaminantes a la atmósfera, con las características físicas de la atmósfera local, y con el tipo y morfología del terreno que circunda a la fuente de emisión, entre otras más<sup>[3]</sup>.

Los modelos de calidad del aire no se restringen sólo a evaluar la calidad del aire, sino que también contribuyen al establecimiento de criterios para crear las propias leyes y normas ambientales, para la selección de sitios de monitoreo atmosférico o para las evaluaciones de contingencias ambientales. Es por ello que hasta nuestros días, el tema de la modelación matemática de la dispersión de contaminantes en la atmósfera se ha venido desarrollando

paralelamente con las diversas tecnologías de control industrial de contaminantes atmosféricos.

Básicamente, los modelos de calidad del aire se fundan en la formulación euleriana y lagrangiana de la dinámica de fluidos, mismas que tratan el movimiento de un fluido en el espacio desde dos puntos de vista diferentes. En la figura 1.1 se muestra un esquema de estas formulaciones.

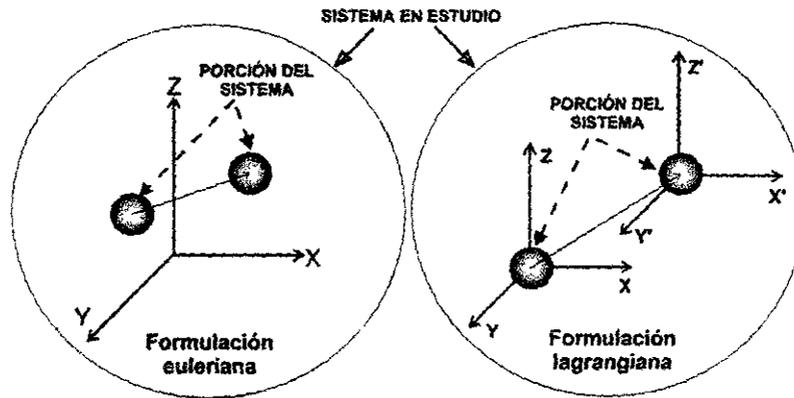


Fig. 1.1. Sistemas de referencia euleriano y lagrangiano

Un modelo de calidad del aire que asume la formulación euleriana, parte de la idea de tomar una cierta porción del sistema en análisis y observa su movimiento desde un punto dado a otro con respecto a un sistema de coordenadas fijo en el espacio, resolviendo para cada punto del sistema global en estudio, la siguiente ecuación<sup>[4,5]</sup>:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_{\alpha}) = \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha} + r_{\alpha} + S_{\alpha} \quad (1.1)$$

donde:

- $C_{\alpha}$ : Concentración de masa de la especie química  $\alpha$  ( $\alpha=1,2,3,\dots,n$ )
- $\mathbf{V}$ : Velocidad del viento
- $\mathbf{J}_{\alpha}$ : Flujo de masa (laminar o turbulento) de la especie química  $\alpha$
- $r_{\alpha}$ : Rapidez de producción de masa de la especie química  $\alpha$
- $S_{\alpha}$ : Flujo másico de la fuente de emisión

En la ecuación anterior, el flujo de masa de la especie química  $\alpha$  puede calcularse como:

$$\mathbf{J}_{\alpha} = (\mathbf{J}_{\alpha})_{\text{molecular}} + (\mathbf{J}_{\alpha})_{\text{atmosfera}} \quad (1.2)$$

donde el primer término del lado derecho es el flujo de masa ocasionado por la difusión molecular, el cual puede ser aproximado por la ley de Fick<sup>[3]</sup>, mientras que el segundo término

es el flujo de masa producido por el transporte turbulento en la atmósfera y puede ser aproximado de diversas formas, por ejemplo, la teoría K o teoría del gradiente de transporte, la teoría de la longitud de mezcla de Prandtl, etc.<sup>[3,4]</sup>

En un modelo de calidad del aire que asume la formulación lagrangiana, el sistema de referencia se mueve conforme la trayectoria de la dinámica del fluido cuya ecuación fundamental para el cálculo de concentraciones es una integral del tipo<sup>[4,5]</sup>:

$$\langle C(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) \langle C(\mathbf{r}_0, t_0) \rangle d\mathbf{r}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{t_0}^t \Psi(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) S(\mathbf{r}_0, t_0) dt_0 d\mathbf{r}_0 \quad (1.3)$$

donde:

- $\Psi(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0)$  : Función de densidad de probabilidad (fdp) espacial de las partículas
- $S(\mathbf{r}_0, t_0)$ : Fuente de emisión localizada en la posición  $\mathbf{r}_0$  al tiempo inicial  $t_0$
- $\langle C(\mathbf{r}, t) \rangle$ : Densidad promedio de partículas de fluido en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$

La primera expresión del lado derecho de la ecuación (1.3), no es más que una contabilización de las partículas que se encuentran en la posición  $\mathbf{r}_0$  al tiempo  $t_0$ , mientras que el segundo término contabiliza a las partículas que se encuentran en la posición  $\mathbf{r}$  al tiempo  $t$ .

Existen diversas metodologías para la modelación de la dispersión turbulenta de contaminantes atmosféricos, las cuales se basan en hipótesis teóricas que emplean las formulaciones euleriana y lagrangiana para describir la dinámica de fluidos de la región de estudio. Dichos métodos de modelación, a grandes rasgos, pueden dividirse en dos grupos:

- > **Modelos de celdas (*Cell models*)**
- > **Modelos gaussianos (*Gaussian models*)**

Los primeros emplean un número finito de cajas o celdas como se muestra en la figura 1.2. Cada celda es un reactor químico donde se llevan a cabo las reacciones químicas existentes entre los contaminantes y el ambiente, suponiendo que el mezclado es homogéneo en todas y cada una de las celdas, producto de la turbulencia presente en cada celda. Generalmente, las dimensiones de una celda es de algunas decenas de kilómetros<sup>[6]</sup> en la dirección  $X$  e  $Y$  con dimensiones variables en la dirección  $Z$ , dependiendo de la altura de mezcla<sup>[6,7]</sup>. La ecuación fundamental para un modelo de celdas a menudo es la ecuación (1.1), misma que emplean los modelos de dispersión eulerianos y que puede ser resuelta mediante diferentes técnicas numéricas, como el método de diferencias finitas, el método del elemento finito, métodos

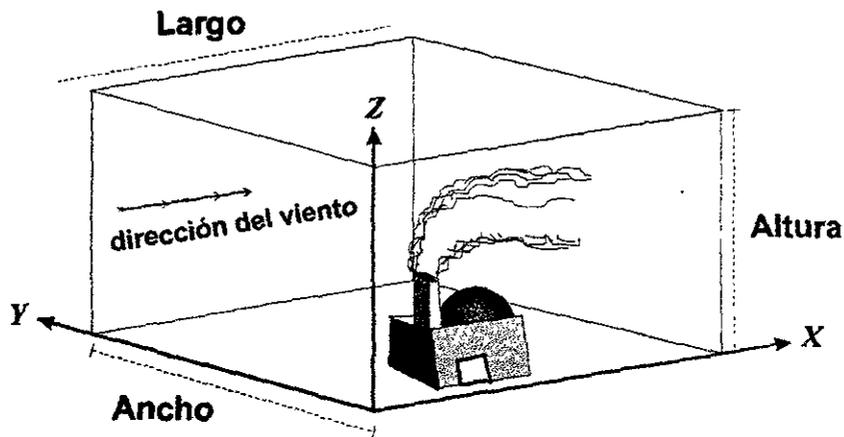


Fig. 1.3. Conceptualización de un modelo de caja<sup>[5]</sup>

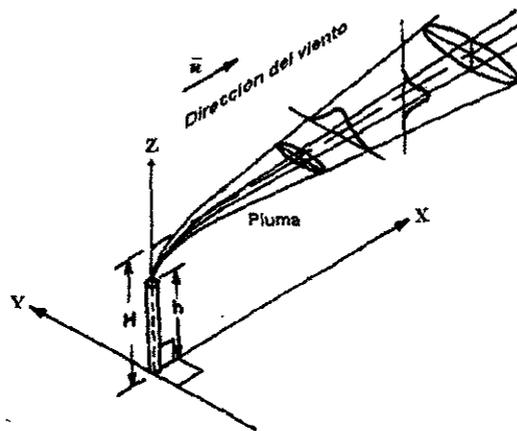


Fig. 1.4. Perfil de las concentraciones en un modelo gaussiano<sup>[7]</sup>

La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos, EPA (Environmental Protection Agency), cuenta con modelos de este tipo para la evaluación del impacto ambiental. Ejemplo de ellos son los modelos RAM, ISC, SCSTER, OCD, entre otros<sup>[8]</sup>. No obstante, los modelos de tipo gaussiano están restringidos a considerar que los contaminantes emitidos por una o varias fuentes fijas son inertes entre sí y con respecto a las sustancias presentes en sus alrededores. Por ello, estos modelos son muy empleados para calcular concentraciones de contaminantes que poseen baja reactividad química. En otras palabras, la escala de tiempo en que dichos contaminantes tardan en desaparecer de la atmósfera por medio de reacciones químicas se considera como muy grande; tal es el caso del dióxido de azufre emitido por las centrales termoeléctricas<sup>[5]</sup>.

Actualmente, los modelos de calidad del aire son más elaborados, producto de la mezcla de las ideas antes expuestas, dando por resultado nuevos modelos denominados híbridos. Estos modelos, además de considerar el fenómeno de la dispersión turbulenta, también toman en cuenta las transformaciones químicas de los contaminantes gaseosos en la atmósfera. Ejemplos de estos modelos son el TRPM (*Turbulent Reactive Plume Model*), de Georgopoulos y Seinfeld<sup>[9]</sup>; el modelo de Freiberg y Lusi<sup>[10,11]</sup>; el CRPM (*Chemically Reactive Plume Model*), de J. Vilà-Guerau de Arellano et al.<sup>[12]</sup>; el *Caltech Model*, del Instituto Tecnológico de California<sup>[6]</sup>, etc. No obstante, todos los modelos desarrollados hasta ahora poseen las siguientes dificultades<sup>[4,6]</sup>:

- El tiempo CPU que se consume en el cálculo de concentraciones de contaminantes para una región de estudio dada. Por ello, generalmente, un modelo de calidad del aire se ejecuta en computadoras rápidas, tales como las estaciones de trabajo (IBM, Silicon Graphics, etc) o en supercomputadoras como la Cray. El tiempo CPU a menudo es grande (desde horas a días) y está muy ligado al número de iteraciones que tiene que realizar el algoritmo de cálculo para cada punto o nodo de una malla (por ejemplo, si se habla de un modelo de celdas).
- La convergencia y estabilidad del método numérico empleado para llegar a una solución de la ecuación fundamental que describe el fenómeno de la dispersión turbulenta de contaminantes en la atmósfera, tal como las ecuaciones (1.1) y (1.3).
- El problema de la “dureza” (*stiffness*) en las ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la cinética química de los contaminantes reactivos presentes en el ambiente ya que, como ocurren simultáneamente reacciones químicas lentas y rápidas en la atmósfera a diferentes tiempos de reacción, las magnitudes escalares involucradas en dichas ecuaciones diferenciales generalmente son una mezcla de cantidades muy grandes y muy pequeñas, ocasionando inestabilidad en la solución numérica.
- El grado o nivel de representatividad de los resultados obtenidos por el modelo de calidad del aire, es decir, la evaluación crítica de la aproximación de los datos arrojados por un modelo en relación con la información obtenida, ya sea en campo o en un laboratorio bajo condiciones controladas. A este procedimiento se le

conoce como validación del modelo de calidad del aire. Este requisito es crucial para un modelo de calidad del aire, para demostrar que es aplicable a situaciones reales y por lo tanto, útil para estudios de la evaluación del impacto ambiental.

- La obtención de información para los términos turbulentos de la ecuación (1.1), los cuales muestran generalmente desarrollos matemáticos muy complejos que en ocasiones son prácticamente imposibles de medir en la atmósfera, obligando al modelador a suponer aproximaciones empíricas.

Para que un modelo de calidad del aire dado sea eficiente, se tiene que encontrar el punto que optime a todos y cada uno de los puntos mencionados anteriormente. En ocasiones es sumamente difícil de obtener, debido a la inherente complejidad del problema de la dispersión turbulenta de contaminantes reactivos en la atmósfera.

## **1.2. OBJETIVOS Y ALCANCES DE LA TESIS**

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo principal la formulación matemática, implementación computacional y validación con datos experimentales, de un modelo sencillo que sea capaz de simular los procesos de transporte, dispersión y transformación química de contaminantes en la atmósfera, con el cual sea posible evaluar el impacto sobre la calidad del aire de las emisiones de contaminantes reactivos producido por fuentes fijas.

A diferencia de las formulaciones de los modelos encontrados en la literatura especializada, la formulación matemática del modelo aquí desarrollado tiene como punto de partida la forma integral de la ecuación de balance de masa y no su forma diferencial, como generalmente se emplea en los modelos de calidad del aire convencionales. La formulación de este modelo se realiza entendiendo al sistema como una mezcla gaseosa de especies reactivas que evoluciona en una región fija en el espacio, misma que se considera desde un principio como un conjunto finito de celdas, cada una de las cuales es tratada como un reactor químico abierto con respecto al intercambio de materia con sus alrededores. Con ello, las ecuaciones fundamentales que describen al modelo son establecidas mediante la aplicación de la forma integral de la ecuación de balance de masa para cada especie química presente en todas y cada una de las celdas que conforman el sistema, bajo la hipótesis de que las propiedades

fisicoquímicas en cada una de las celdas presentan uniformidad espacial local. Las ecuaciones resultantes permiten calcular para cada celda, la densidad de masa (o concentración) de cada una de las especies químicas del sistema, como resultado de los procesos básicos acoplados como lo son el transporte y la dispersión turbulenta de dichas especies. Una característica sobresaliente de este modelo es que no involucra (al menos, explícitamente) la solución numérica de ecuaciones en diferenciales parciales y, por lo tanto, no presenta las dificultades típicas de los métodos numéricos de solución para las ecuaciones del tipo (1.1) y (1.3)<sup>[6]</sup>.

Por otra parte, la formulación matemática de este modelo presupone que los campos de velocidad del viento y de temperatura son conocidos, los cuales no son vistos como campos medios, sino como campos que poseen también la información acerca del estado de la turbulencia atmosférica. Debido a ello, este modelo acopla de manera natural los procesos de transporte y dispersión turbulentos con los procesos de transformación química considerados, de tal forma que no son necesarios esquemas de cerradura para la especificación de los flujos turbulentos como funciones de los gradientes de las propiedades medias. Sin embargo, para la aplicación del modelo aquí desarrollado es necesario, a cambio, contar con datos de velocidad del viento y de temperatura, ambos proporcionados por un instrumento de respuesta rápida tal como el anemómetro-termómetro ultrasónico, con el cual puedan evaluarse los valores medios y las desviaciones estándar de la temperatura y las tres componentes ortogonales de la velocidad del viento, tomando en cuenta intervalos cortos de tiempo. Con esta información, un algoritmo implementado en este modelo permite reconstruir los campos turbulentos de velocidad del viento y de temperatura, suponiendo la hipótesis de que las fluctuaciones turbulentas de estas dos propiedades del sistema se distribuyen normalmente. La validez de esta hipótesis se justifica en este trabajo usando datos experimentales de temperatura y velocidad del viento<sup>[13]</sup> registrados en la estación micrometeorológica del Centro de Gestión Ambiental de la Refinería "Gral. Lázaro Cárdenas", en Minatitlán, Veracruz, la cual cuenta con un sensor ultrasónico de turbulencia.

Aunque la formulación matemática del modelo que aquí se propone se realiza en tres dimensiones, la implementación computacional del mismo, realizada en este trabajo es para un sistema en dos dimensiones, principalmente por el hecho de que con ello es posible su utilización eficiente y rápida en sistemas de cómputo pequeños, tales como una computadora

personal 486DX a 66 MHz, con 32 MB en memoria RAM y 1 GB de memoria en disco duro. A esta implementación del modelo se le ha llamado MOTTQUIP (Modelo de Transporte Turbulento y Química de Plumas).

Las simulaciones aquí realizadas por el MOTTQUIP consideran únicamente el ciclo fotoquímico de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), ya que este mecanismo de reacción es el más importante en las zonas cercanas a la fuente de emisión. Los NO<sub>x</sub> son algunos de los más notables precursores de la formación de ozono troposférico, O<sub>3</sub>, el cual es un gas contaminante altamente irritante y muy dañino al ser humano a concentraciones relativamente bajas (0.11 ppm<sup>[14]</sup>). Además, el dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>, el cual se forma a partir de la oxidación atmosférica del óxido nítrico (NO) emitido por fuentes fijas que queman combustibles fósiles, es un gas muy tóxico y promueve la formación de contaminantes secundarios, desde radicales libres de oxígeno hasta compuestos orgánicos como el nitrato de peroxiacetilo (PAN), muy perjudicial para el sistema respiratorio humano. El MOTTQUIP permite de manera sencilla la implementación de esquemas de reacción más completos, tales como las reacciones de los hidrocarburos presentes en atmósferas urbanas contaminadas<sup>[15]</sup> (formaldehído, tolueno, alcanos y alquenos ligeros, bi- y triciclos bencénicos, etc.), las reacciones del dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, en su fase homogénea<sup>[16]</sup> y heterogénea<sup>[17]</sup>, entre otros<sup>[6,12]</sup>, afectándose únicamente los tiempos de cálculo.

En esta versión del modelo, no se han incluido los efectos debidos al tipo y topografía del terreno; sin embargo, la implementación computacional de condiciones de frontera que considere la topografía del terreno no constituye un problema técnico adicional. La razón principal por la que estos aspectos no fueron incluidos en MOTTQUIP es que, para los propósitos de las simulaciones de validación de este modelo con los datos experimentales disponibles en la literatura, no son relevantes. Por último, la validación del MOTTQUIP que se realiza en este trabajo, de manera parcial, es mediante la comparación de sus resultados con datos de experimentos que tratan el fenómeno de la dispersión turbulenta en plumas reactivas, tales como el trabajo realizado por Builtjes<sup>[18]</sup> en un túnel de viento, como los datos de experimentos y mediciones de campo en centrales termoeléctricas europeas reportados por Janssen<sup>[19]</sup> y con la información de otros dos modelos: el TRPM (*Turbulent Reactive Plume Model*) de Georgopoulos y Seinfeld<sup>[20]</sup> y el modelo de Lipphardt<sup>[21]</sup>.

## REFERENCIAS

- 1 Rodas, A. 1994. **Modificaciones y adaptaciones al diseño de quemadores para reducir la producción de óxidos de nitrógeno (NOx)**. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutierrez. Tuxtla Gtz., Chiapas. México.
- 2 Wark, K. y Warner, C.F. 1981. **Air pollution, its origin and control**. 2a. Edición. Harper and Row. Pp: 371-397. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 3 Dobbins, R.A. 1979. **Atmospheric motion and air pollution**; John Wiley & Sons. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 4 Peters, L.K.; Berkowitz, C.M.; Carmichael, G.R.; Easter, R.C.; Fairweather, G.; Ghan, S.J.; Hales, J.M.; Leung, L.R.; Pennell, W.R.; Potra, F.A.; Saylor, R.D. y Tsang, T.T. 1995. **The current state and future direction of eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species: A review**. Atmos. Environm. 29(2):189-222.
- 5 De Nevers N. 1995. **Air pollution control engineering**. McGraw-Hill. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 6 Seinfeld, J.H. 1988; **Ozone air quality models. A critical review**. JAPCA, 38(5):616-645.
- 7 Zanneti, P. 1990. **Air pollution modelling**; CMP. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 8 **Supplement B to the guideline on air quality models**. September, 1990. US-EPA. Office of air and radiation, Office of air quality planning and standards. Research Triangle Park, North Carolina. EEUUA.
- 9 Georgopoulos, G.P. y Seinfeld, J.H. 1986. **Mathematical modeling of turbulent reacting plumes-I. General theory and model formulation**. Atmos. Environm. 20(9):1791-1807.
- 10 Freiberg, J. (1976). **The iron catalyzed oxidation of SO<sub>2</sub> to acid sulphate mist in dispersion plumes**. Atmos. Environm, 10:121-130.
- 11 Lusi, M.A. 1976. **Mathematical modelling of chemical reactions in a plume**. En: Proceeding of the 7th International NATO/CCMS technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Applications. Sept. 7-10. Pp: 831-855. Airlie, Virginia, EEUUA.
- 12 Seinfeld, J.H. 1986. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. John Wiley & Sons. New York, N.Y. EEUU.
- 13 **El centro de gestión ambiental de Minatitlán**. 1998. Boletín IIE, julio-agosto, (4):154-158. México.
- 14 **Norma Oficial Mexicana. NOM-020-SSA1-1993**. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México.
- 15 Atkinson, R.; Lloyd, A.C. y Wings, L. 1982. **An update mechanism for hydrocarbon/NOx/SO<sub>2</sub> photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models**. Atmos. Environm. (16)6:1341-1355.
- 16 Calvert, J.G.; Su, F.; Bottenheim, J.W. y Strausz, O.P. 1978. **Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere**. Atmos. Environm. 12(1-3):197-226.

- 17 Foster, P.M. 1969. **The oxidation of sulphur dioxide in power station plumes**; Atmos. Environm. 3(2):157-175.
- 18 Builtjes, P.J.H. 1981a. **Chemically reacting plume experiments for the wind tunnel**. Netherlands Organization for Applied Scientific Research, Division of Technology for Society, Ref. No. 81-013563, File No. 8710-20330. Amsterdam, Holanda.
- 19 Janssen, L.H.J. 1986. **Mixing of ambient in a plume and its effects on the oxidation of NO**. Atmos. Environm. 20(12):2347-2357.
- 20 Georgopoulos, G.P. y Seinfeld, J.H. 1986. **Mathematical modeling of turbulent reacting plumes-II. Application to the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system**. Atmos. Environm. 20(9):1809-1818.
- 21 Lipphardt, M.; Salles, J.; Quandalle, Ph.; Jaecker-Voirol, A. y Martin, B. 1996. **Modelling of macro- and micro-scale mixing in a chemically reactive plume**. En: Air Pollution IV: Monitoring, simulation and control, Editores: B. Caussade, H. Power, C.A. Brebbia, CMP. Pp:207-216.

---

# C A P Í T U L O 2

---

## LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN MÉXICO

*"La sociedad se mueve con energía y la energía son combustibles"*

Julia Carabias Lillo, secretaria de la SEMARNAP.

### 2.1. INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento demográfico mundial y la alta demanda de desarrollos tecnológicos, mismos que contribuyen a un mejor nivel de vida de la sociedad actual, han ocasionado que el gobierno mexicano tenga que formular nuevas modalidades para evitar la escasez de energía eléctrica y la falta de distribución de la misma. Pero esto no es solamente un problema nacional, sino que involucra a todos los continentes en forma global. Sin embargo, hay que pensar que al haber una mayor demanda de energía eléctrica por parte del sector industrial y público también habrán más gases contaminantes en la atmósfera, producto de la combustión de combustibles fósiles, mismos que son emitidos por las centrales termoeléctricas generadoras del preciado energético.

Por lo anterior el presente capítulo, en forma breve, trata de introducir al lector al problema de la contaminación atmosférica, especialmente la que se manifiesta en la República Mexicana y, específicamente, se hablarán de los esfuerzos del gobierno de la Ciudad de México para poder controlar la emisión de gases contaminantes a la atmósfera. Enseguida a esto se hablará de una de las fuentes importantes de emisión de contaminantes atmosféricos. En otras palabras, a las centrales termoeléctricas o CTE's, debido a que actualmente y a futuro (al menos en un largo período de tiempo), serán las que en mayor proporción suministrarán la electricidad que la industria y la sociedad requiera para su consumo cotidiano, a expensas de los nuevos logros y adelantos en el aprovechamiento de energías alternas, tales como la eólica y la solar.

## 2.2. EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN MÉXICO

Si se entiende por contaminación atmosférica a la presencia en el aire de componentes químicos diferentes a los que constituyen su composición química normal (tabla 2.1), la contaminación existe en todo el planeta desde hace ya varios siglos. Sin embargo, en cuanto a sus efectos en la salud concierne, sólo data de hace cuatro o cinco décadas en que éstos fueron evidentes en las grandes ciudades como Tokio, Londres, Los Ángeles y, apenas unas cuantas décadas, México<sup>[1]</sup>.

Tabla 2.1. Constituyentes del aire atmosférico en condiciones normales<sup>[2]</sup>

Gas	Porcentaje en volumen
Nitrógeno, N <sub>2</sub>	78.084000
Oxígeno, O <sub>2</sub>	20.946000
Argón, Ar	0.9340000
Hidrógeno, H <sub>2</sub>	0.0000500
Neón, Ne	0.0019210
Helio, He	0.0005239
Kriptón, Kr	0.0001139
Xenón, Xe	0.0000087
Bióxido de carbono, CO <sub>2</sub>	0.02-0.04

En México, numerosos grupos de investigadores han venido realizando estudios para poder entender cómo se comporta nuestra atmósfera a los continuos cambios relacionados con los efectos de la contaminación antropogénica y que, sin duda alguna, el Distrito Federal es el que más ha sufrido las consecuencias de la contaminación del aire, al que actualmente se le unen las ciudades de Monterrey, Guadalajara, entre otras. Los grandes volúmenes de contaminantes emitidos por los diversos sectores de la población (industria, transporte, gasolineras, etc), aunado a la presencia de las inversiones térmicas, las cuales ocasionan que el volumen de gases contaminantes no circule en la atmósfera y, por lo tanto, no logren diluirse con el aire atmosférico, ha ocasionado un verdadero problema de salud pública que hasta la fecha es difícil de resolver. No obstante, han surgido proyectos a largo y corto plazo por parte del sector industrial y gubernamental, para disminuir los índices de contaminación que actualmente agobian a las ciudades con grandes flujos vehiculares y parques industriales. Uno de estos proyectos es el de las contingencias ambientales, que surge como una respuesta

inmediata para mejorar la calidad del aire en la Ciudad de México y, junto con las normas oficiales mexicanas (por sus siglas NOM), se espera que para el año 2000, el nivel de contaminantes del aire disminuya y se tenga una atmósfera mas "limpia" y respirable<sup>[3]</sup>.

Por su parte PEMEX, con el mejoramiento de sus gasolinas y combustóleos derivados del petróleo, en los últimos años ha logrado disminuir significativamente el nivel de plomo emitido por los vehículos automotores (el plomo está contenido en la gasolina NOVA en el tetraetilo de plomo,  $Pb(CH_2CH_3)_4$ , un organometálico que se emplea para incrementar el octanaje de las gasolinas); además de los niveles de óxidos de azufre,  $SO_x$ , emitidos por las industrias y automotores que queman combustóleos y DIESEL (el azufre está presente en los combustóleos y gasolinas a través del ácido sulfhídrico,  $H_2S$  y en diversos compuestos químicos agrupados en los llamados heterociclo-sulfonados). En las recientes gasolinas NOVA PLUS y MAGNA SIN se introdujo un nuevo y peligroso contaminante: el benceno,  $C_6H_6$ , un hidrocarburo cíclico volátil cancerígeno. Además, este tipo de gasolinas contienen un alto nivel de olefinas, las cuales son compuestos orgánicos insaturados mucho más reactivos que los óxidos de nitrógeno,  $NO_x$ , debido a la presencia del doble enlace en este tipo de hidrocarburos. En la tabla 2.2 se muestra la composición de las diferentes gasolinas mexicanas producidas por PEMEX. Aún falta por disminuir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), los cuales son descargados a la atmósfera en los gases que salen del escape de los vehículos, debido a la combustión incompleta.

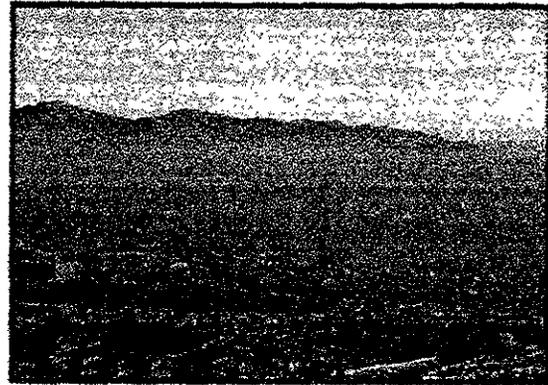
**Tabla 2.2. Composición química (límites máximos) de los diferentes tipos de gasolinas producidas por PEMEX<sup>[3]</sup>**

Grupo de compuestos ó elemento	NOVA	MAGNA SIN	PEMEX MAGNA	PEMEX PREMIUM
Aromáticos (% vol)	30	30	25	25
Olefinas (% vol)	15	15	10	10
Benceno (% vol)	2	2	1	1
Azufre (% peso)	0.15	0.1	0.05	0.05
Oxígeno (% peso)	1-2	1-2	2	1-2

También es necesario aminorar la formación de aerosoles, cuya presencia en el ambiente reduce la visibilidad (figura 2.1), además de ser superficies potenciales para que se lleven a cabo reacciones químicas heterogéneas, tales como las de los  $NO_x$  con los óxidos de azufre, ambos producidos en la combustión de combustibles<sup>[4]</sup>.



(a)



(b)

**Fig. 2.1. (a) Visibilidad en una atmósfera limpia, y (b) en una atmósfera contaminada [5]**

### **2.3. EFECTOS A LA SALUD DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS**

Una de las razones primordiales de haber diseñado las normas y contingencias ambientales mexicanas, es precisamente la de evitar los excesivos brotes de enfermedades de tipo respiratorias, cardiovasculares y cutáneas que se presentaban cada vez más en los hospitales de la capital de México<sup>[6]</sup>. Estos problemas generalmente se manifiestan en niños, personas de avanzada edad y en individuos que padecen problemas cardiovasculares y respiratorios. Pero ¿Cuáles son los efectos de los contaminantes del aire en el ser humano? La respuesta a ello se ve en la tabla 2.3, en la que se muestran los principales contaminantes del aire, tales como el dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , el dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , el ozono,  $\text{O}_3$ , el monóxido de carbono,  $\text{CO}$ , las partículas suspendidas totales (PST) y las partículas menores de 10 micrómetros (PM10). Ciertamente, existe una gran variedad de contaminantes atmosféricos, tales como los hidrocarburos volátiles con excepción del metano (HCNM), que incluyen a una gran gama de compuestos químicos (benceno, formaldehído, etc) pero que, sin embargo, sus concentraciones en el ambiente generalmente no alcanzan a ser lo suficientemente grandes para que ocasionen daños directos a la salud<sup>[7]</sup>. La importancia de este tipo de hidrocarburos reside en que son precursores de ozono a bajas altitudes.

A cada uno de los anteriores contaminantes se les debe prestar una atención minuciosa para poder llevar a cabo las respectivas estrategias de control de emisión, además de los posibles

efectos a la salud pública, debido a que son factibles de formar nuevas combinaciones con otros contaminantes en el aire produciendo así nuevas mezclas fotoquímicas irritantes.

**Tabla 2.3. Efectos de los contaminantes atmosféricos a la salud humana<sup>[7]</sup>**

Nombre del contaminante	Fórmula química	Consecuencias a la salud
dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	Irritación de las mucosas nasales, asma bronquial y bronquitis aguda. Incrementa la morbilidad y mortalidad de los enfermos cardíacos
dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	Irritación de los ojos y garganta. Produce bronquitis crónica. Disminuye las funciones respiratorias
ozono	O <sub>3</sub>	Irritación e inflamación de las mucosas, facilita el proceso de infecciones cutáneas. Incrementa los procesos degenerativos, tales como el enfisema y el envejecimiento
monóxido de carbono	CO	Disminuye la oxigenación de los tejidos y aumenta las deficiencias del aparato circulatorio
PST (Partículas suspendidas totales)	----	Bloquean mecanismos de defensa del aparato respiratorio. Aumentan la presencia de metales pesados (cadmio, plomo, etc.) en el cuerpo
PM10 (partículas menores a 10 micras)	----	Transportan fácilmente a los pulmones virus, bacterias, polen, metales pesados, etc., incrementando ó agudizando las enfermedades respiratorias del individuo

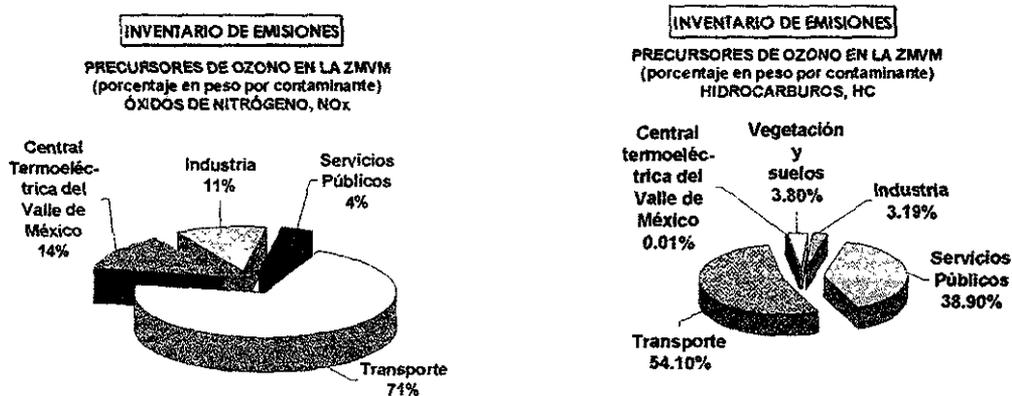
#### 2.4. ¿QUIÉNES CONTAMINAN EL AIRE?

Hasta el momento se sabe cuáles son algunos de los daños a la salud que producen los contaminantes del aire y las contingencias ambientales que implementa el gobierno como medida de control en la emisión de los mismos. Sin embargo, también es importante conocer cuáles son las fuentes de contaminantes del aire, estos son: <sup>[8]</sup>:

- Fuentes antropogénicas y
- Fuentes biogénicas.

Las primeras relacionan con las actividades humanas que emiten a la atmósfera sus productos de desecho de manera directa o indirecta. Una de las principales fuentes de este tipo es la combustión de combustibles fósiles<sup>[8]</sup>. En dicho proceso de combustión, la energía liberada es aprovechada por los diferentes tipos de máquinas (automóviles, aviones, barcos, locomotoras, etc.), para realizar cualquier otro tipo de transformación energética. También el sector industrial es uno de los principales usuarios de combustibles fósiles. Algunas industrias

necesitan de vapor de agua en alguna parte de su proceso de producción (Industrias farmacéuticas, petroquímicas, etc), así como también las centrales termoeléctricas que generan electricidad empleando vapor de agua. En la figura 2.2 se muestran los diferentes focos de emisión de óxidos de nitrógeno (NOx) e hidrocarburos (HC), ambos precursores de la formación de ozono<sup>[4,9]</sup>, en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).



**Fig. 2.2. Porcentaje de contribución de los NOx y HC en la formación de ozono en la Zona Metropolitana del Valle de México (1996)<sup>[4,9]</sup>**

Las fuentes antropogénicas también se subdividen en dos tipos: las fuentes fijas ó estacionarias y las fuentes móviles. Las primeras se refieren a todo foco de emisión que descarga continuamente gases contaminantes a la atmósfera, sin poder cambiar su posición geográfica. Por ejemplo, se tiene a las industrias, los incineradores municipales, los calentadores y estufas domésticas, etc; las segundas tratan a todo tipo de foco de emisión que se encuentra en continuo movimiento, dejando a su paso estelas de gases contaminantes; a esta clase se refieren todos los tipos de transporte (aéreo, terrestre y marítimo) que emplean combustible para su movimiento.

Las fuentes biogénicas están relacionadas con las descargas a la atmósfera de compuestos químicos, producto de diversos procesos ó ciclos naturales (el ciclo del carbono, del azufre, del nitrógeno, entre otros) y que frecuentemente son muy reactivos en la atmósfera. Por ejemplo se tienen a los óxidos de nitrógeno que se producen en el ciclo del nitrógeno (figura 2.3), los gases de las emanaciones volcánicas ó geotérmicas, los cuales principalmente están constituidos por óxidos de azufre y vapor de agua y los terpenos, principalmente el isopreno

(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), un dialqueno ramificado emitido por algunas plantas vegetales (roble, álamo, maíz, eucalipto, etc), producto de la fotosíntesis<sup>[10]</sup>, entre otros más.



Fig. 2.3. Ciclo del nitrógeno<sup>[8]</sup>

Se podría construir una gran lista de las fuentes de emisión de contaminantes antropogénicos o biogénicos, siendo los primeros controlables e incluso eliminables. El siguiente punto a tratar es la forma en que se pueden regular las emisiones de origen antropogénico y que son las que causan más daños a la salud del ser humano.

## 2.5. NORMAS Y CONTINGENCIAS AMBIENTALES MEXICANAS

Las normas y contingencias ambientales surgen como una medida para la prevención de enfermedades ocasionadas por las altas concentraciones de contaminantes en el aire, son medidas para regular la emisión de gases contaminantes a la atmósfera. En la tabla 2.4. se muestran algunas de las Normas Oficiales Mexicanas (NOM).

**Tabla 2.4. Normas oficiales mexicanas sobre la calidad del aire**

Contaminante	Valor máximo permisible		Tiempo promedio de concentración	Referencia
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm		
NO <sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno)	395	0.21	1 h 1 vez al año	NOM-023-SSA1-1993
O <sub>3</sub> (ozono)	216	0.11	1 h 1 vez al año	NOM-020-SSA1-1993
PM10 (partículas <10 micras)	150	---	24 h 1 vez al año	NOM-025-SSA1-1993
SO <sub>2</sub> (dióxido de azufre)	341	0.13	24 h 1 vez al año	NOM-022-SSA1-1993

En las grandes ciudades mexicanas con altos flujos vehiculares y grandes parques industriales, se está aplicando el indicador del grado de contaminación del aire, denominado IMECA (Índice Metropolitano de la Calidad del Aire) y cuyos valores se muestran en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5. Concentraciones límite en IMECA y criterios de calidad del aire<sup>[11-13]</sup>**

Puntos IMECA	Calidad del aire	PST (24 h)	PM10 (24 h)	SO <sub>2</sub> (24 h)	NO <sub>2</sub> (1 h)	CO (8 h)	O <sub>3</sub> (1 h)
100	Satisfactoria	260	150	0.13	0.21	11	0.11
200	No satisfactoria	546	350	0.35	0.66	22	0.23
300	Mala	627	420	0.56	1.10	31	0.35
400	Muy mala	864	510	0.78	1.60	41	0.48
500	Muy mala	1000	600	1.00	2.00	50	0.60

**Nota:** Los números entre paréntesis se refieren al tiempo promedio de exposición. Las partículas suspendidas totales (PST) como las partículas menores a 10 micras (PM10), se miden en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , el resto de los contaminantes se miden en ppm

De acuerdo a un cierto valor IMECA se aplican los programas de contingencia ambiental, los cuales se ponen en marcha cuando se presentan situaciones muy adversas en la calidad del aire. En otras palabras, las contingencias ambientales entran en vigor cuando el contenido de contaminantes en el aire rebasa la Norma Oficial Mexicana. Las contingencias ambientales están divididas en tres etapas que dependen del número IMECA reportado por la autoridad competente, y que se muestran en la tabla 2.6, así como los procedimientos a seguir por el gobierno en cada una de dichas etapas.

**Tabla 2.6. Fases de una Contingencia Ambiental<sup>[13-14]</sup>**

Fase	Acciones a seguir	Puntos IMECA necesarios para implantar una fase.	
		ozono	PM10
0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se da aviso a los centros escolares y guarderías para que suspendan actividades deportivas, cívicas, de recreo u otras al aire libre</li> </ul>	200	160
I	<ul style="list-style-type: none"> <li>Los vehículos con holograma de verificación 2 dejarán de circular de acuerdo al último dígito de la placa de la siguiente forma: (a) Si la aplicación de la medida inicia en un día par, dejarán de circular los vehículos con terminación de placa par, cero y permisos; (b) Si la aplicación de la medida inicia en un día non dejarán de circular los vehículos con terminación de placa non; (c) Para el segundo día consecutivo de la aplicación de la medida, dejarán de circular en forma alternada pares y nones, tomando en cuenta lo previsto en los incisos anteriores</li> <li>Reducción del 30-40% de las actividades de las fuentes fijas de jurisdicción local y federal</li> <li>Suspensión de actividades en todas las gasolineras que no tengan instalado y funcionando el sistema de recuperación de vapores</li> <li>Cese de actividades al aire libre en escuelas</li> <li>Se suspenden actividades de bacheo, pintura, pavimentación y obras que entorpezcan la circulación vehicular</li> <li>Suspensión de actividades de purgas y desfogues en la distribución de gas LP, con excepción en los casos de emergencia</li> <li>Se suspenderá la operación de la termoeléctrica "Jorge Luque", entrando en operación de manera sustituta la subestación "La quebrada". La termoeléctrica "Valle de México" reducirá su generación hasta un 50%</li> <li>Vigilancia epidemiológica</li> </ul>	240	175
II	<ul style="list-style-type: none"> <li>Se conservan todas las acciones de la FASE I</li> <li>Todos los vehículos con calcomanía de verificación número dos dejan de circular</li> <li>Se suspenderá de la circulación el 80% de los vehículos oficiales, excepto los de emergencia</li> <li>Reducción del 50% de las actividades industriales</li> <li>Asueto general para oficinas públicas, escuelas e instalaciones culturales</li> </ul>	300	300

La FASE CERO se le denomina también como fase de precontingencia ambiental, misma que se declara cuando el ozono llega a los 200 puntos IMECA o bien, cuando las partículas menores a 10 micrómetros o PM10 alcanzan los 160 puntos IMECA.

Cuando el nivel de ozono alcanza valores mayores a los 240 puntos IMECA entonces se activa la FASE I del programa de contingencias ambientales atmosféricas<sup>[13]</sup>, misma que se mantiene hasta que los puntos IMECA no se reduzcan a niveles menores de 180 para dicho contaminante. Para el caso de las PM10, la FASE I se activa cuando se alcanzan 175 puntos IMECA, y se suspende cuando disminuyen a 150. Otra razón por la que se activa la FASE I del programa de contingencias ambientales atmosféricas es cuando simultáneamente el ozono y las PM10 alcanzan niveles mayores a 225 y 125 puntos IMECA, respectivamente, y se suspende dicha fase sólo cuando los niveles de ozono alcancen los 180 puntos IMECA.

La FASE II se activa únicamente cuando tanto el ozono o las PM10 alcanzan los 300 puntos IMECA, respectivamente, y esta fase se mantiene hasta que los niveles IMECA para ambos contaminantes no se reduzcan a valores menores de 180 puntos.

El siguiente tema a tratar es el de cómo contribuyen a la contaminación atmosférica las centrales termoeléctricas, desde un punto de vista general, siendo este punto el preámbulo para el tema central del presente trabajo.

## 2.6. LAS CENTRALES TERMOELÉCTRICAS Y LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Las centrales termoeléctricas ó CTE's, emplean combustibles fósiles para la generación de electricidad, según se aprecia brevemente en la figura 2.4.

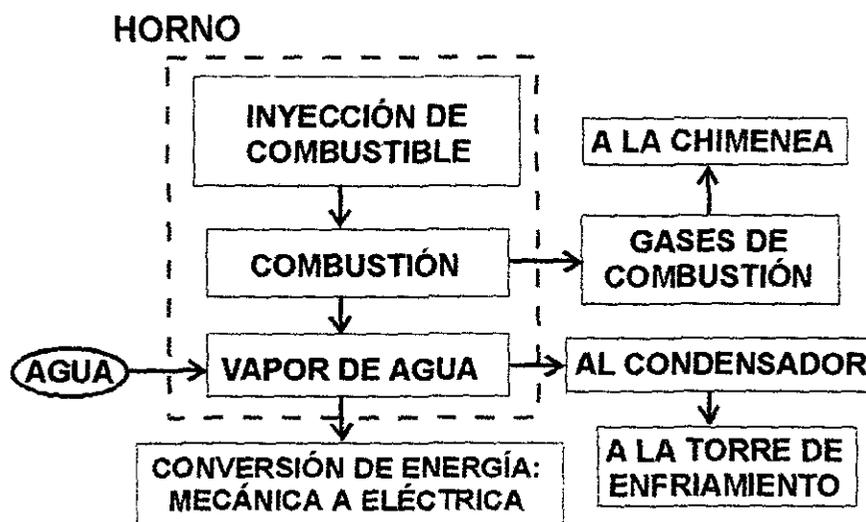


Fig. 2.4. Esquema de generación de electricidad en una CTE

El proceso de generación de electricidad en una CTE que quema combustible líquido, sólido o gaseoso, puede describirse como sigue: Primeramente, el combustible se premezcla con aire (denominado aire de combustión) y entra en los quemadores del horno, ésta mezcla se enciende por medio de un piloto de gas produciendo así la ignición de la mezcla combustible, la flama formada calienta las paredes del horno por donde circula agua líquida, la cual, por transferencia de calor por radiación cambia a su fase de vapor. Este vapor de agua producido a alta presión mueve los generadores de electricidad produciéndose ésta. Finalmente, el vapor es enviado a un condensador o a una torre de enfriamiento y los gases de combustión producidos son emitidos a la atmósfera a través de una chimenea.

La composición química de los gases de combustión depende del tipo y de la calidad del combustible quemado en la combustión. En la tabla 2.7 se muestra una comparación de emisiones entre una central termoeléctrica y otras fuentes de contaminantes atmosféricos, para la zona metropolitana de la ciudad de México.

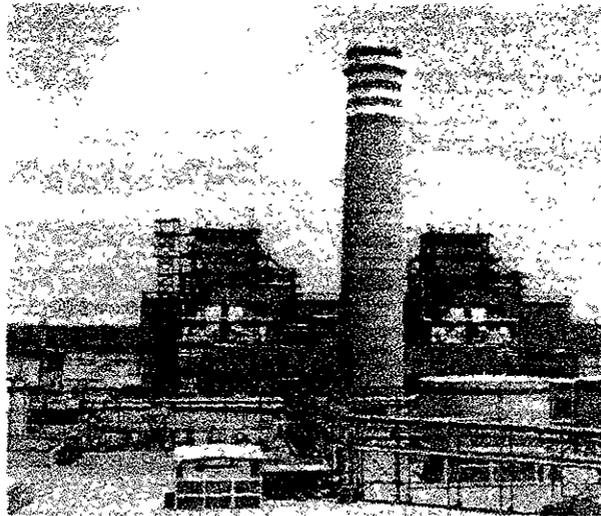
**Tabla 2.7. Inventario de emisiones en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México<sup>[11]</sup>**

Fuente de emisión	SO <sub>2</sub> (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)	Hidrocarburos HC, (ppm)	CO (ppm)	PST (µg/m <sup>3</sup> )
Pemex	7.200	1.800	5.500	1.800	0.300
Termoeléctricas	28.300	3.700	0.000	0.000	0.800
Industria	----	16.300	7.000	0.500	2.300
Transporte (autos y camiones)	21.700	75.400	52.600	96.700	2.100
Degradación ecológica (incendios y otros procesos)	0.100	0.500	34.900	0.900	0.900

Las cantidades producidas de cada compuesto en el proceso de combustión dependen de muchos factores<sup>[8]</sup>, algunos de ellos son la calidad del combustible, la temperatura de la flama, el exceso del aire de combustión, la calidad de la atomización en combustibles líquidos, el tamaño de partícula en combustibles sólidos, etc. Respecto a la calidad del combustible, particularmente la de los combustóleos mexicanos, los producidos por PEMEX están constituidos por un 84-87% de carbono, 10-14% de hidrógeno, 2.6% de oxígeno y nitrógeno, 2.5-4% de azufre y pequeñas cantidades de vanadio, níquel y sodio<sup>[15]</sup>.

Una de las partes importantes en el diseño de una CTE, desde el punto de vista de control de la contaminación del aire, es el dimensionamiento físico de una chimenea. Dependiendo del gasto volumétrico de los gases descargados a la atmósfera, además de las condiciones

meteorológicas locales, las chimeneas pueden ser altas, delgadas, anchas ó angostas. En la figura 2.5 se muestra una CTE y su chimenea.



**Fig. 2.5. Central Termoelectrónica típica**

Dependiendo de la altura de la chimenea, los contaminantes serán dispersados por acción del viento y diluidos con el aire atmosférico. Sin embargo, lo más importante desde el punto de vista de salud pública y de impacto ambiental, es conocer cualitativa y cuantitativamente las sustancias químicas que están presentes en la pluma de una chimenea dada, así como las concentraciones puntuales en un sitio dado, ya sea en el aire ambiente o al nivel del suelo. Pero, ¿Qué es una pluma? El siguiente apartado despejará esta interrogante.

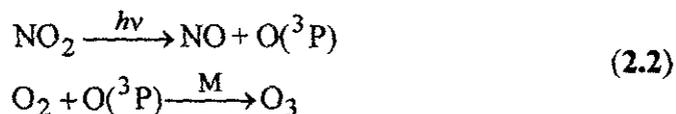
## **2.7. PLUMAS Y TIPOS DE PLUMAS**

La forma visible que adquiere la emisión de una chimenea debida al polvo, vapor, gases ó humo, se le denomina pluma ó penacho, tal como se muestra en la figura 2.6. Ahora bien, las plumas son reactivas o químicamente reactivas, porque de acuerdo a los compuestos químicos que la constituyen, éstos reaccionan químicamente en presencia de luz solar, humedad o de otras especies químicas presentes en el aire circundante, por ejemplo el ozono.

Una reacción muy conocida es la del óxido nítrico, NO, presente en una pluma que reacciona con el oxígeno atmosférico, mediante la siguiente reacción química<sup>[16,17]</sup>:



Posteriormente, el dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , reacciona para producir ozono mediante el siguiente mecanismo fotoquímico<sup>[16, 17]</sup>:



donde  $\text{O}(^3\text{P})$  es un átomo de oxígeno excitado que la especie neutra M se encarga de estabilizarlo energéticamente.

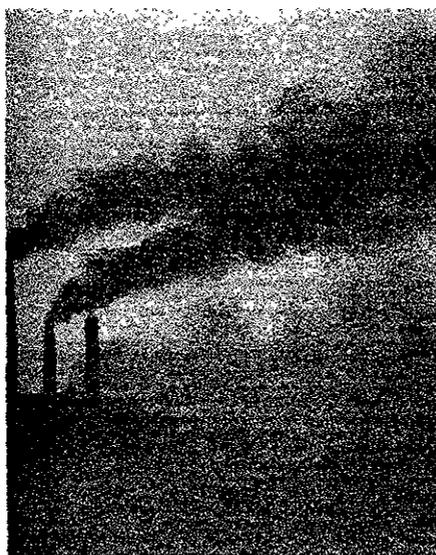


Fig. 2.6. Pluma industrial <sup>[5]</sup>

Como puede verse, es importante conocer los compuestos que se emiten y están presentes en una pluma, lo que de allí puede saberse qué contaminantes serán producidos más adelante, mientras la pluma se aleja de la chimenea en la dirección del viento. Nótese también que inicialmente se descarga óxido nítrico de la chimenea para producir después ozono, un contaminante altamente corrosivo, muy reactivo y que, a ciertos niveles de concentración puede causar daños al ser humano, a los animales y a las plantas.

Es posible identificar a dos tipos de plumas:

- Plumias industriales y
- Plumias urbanas

Las primeras son las que salen de las chimeneas industriales, sean de plantas petroquímicas, cementeras, farmacéuticas, de pinturas, termoeléctricas, del caucho, entre otras. La

composición de la pluma de cada tipo de industria no es la misma para todas. Por ejemplo, en la industria del cemento, se introduce a un horno cilíndrico la materia prima que consiste de materia rocosa fina (arcilla, caliza, yeso, entre otras) y, a contraflujo, fluyen gases a altas temperaturas ( $\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[18]</sup>, los cuales calientan la masa rocosa hasta su punto de fusión y la convierten en escoria de cemento. A la salida del horno, los gases de combustión entran a un filtro ciclón del tipo electrostático o de bolsa o una combinación de estos dos, los cuales recolectan las partículas de polvo salientes del horno. El resto de los gases de desecho salen por la chimenea. Ya que generalmente aquí se quema combustóleo, la composición de los gases de combustión es muy variada, siendo típicamente constituida por NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO y PM<sub>10</sub>, pudiéndose encontrar hasta trazas de cloro<sup>[18,19]</sup>. Ahora se mostrará lo que emite a la atmósfera la industria petroquímica, misma que se encarga de refinar los productos derivados del petróleo (p. ej. las gasolinas) y convertirlos de materia prima a productos terminados por medio de procesos físicos ó químicos, para su posterior uso en otros tipos de industrias. Ya que en estos procesos de conversión y de separación se emplean diversas operaciones unitarias (extracción, destilación, absorción, adsorción, etc), además de diversas reacciones químicas, los gases de salida de las chimeneas consisten principalmente de trazas de compuestos orgánicos volátiles (benceno, tolueno, aromáticos, formaldehído, cloroformo, alcanos y olefinas lineales o ramificadas de bajo peso molecular, entre otros)<sup>[20]</sup>.

Ahora bien, las plumas urbanas están constituidas por el enorme volumen de gases contaminantes y partículas, provenientes de las emisiones de muchos tipos de fuentes móviles y fijas; por ejemplo, los automóviles particulares, de transporte público, de servicios comerciales, etc, las aeronaves de todo tipo, los calentadores domésticos, incineradores municipales, las fábricas de asfalto, las chimeneas de los restaurantes, las fugas de gas LP, entre otros<sup>[21]</sup>. En esta categoría también pueden incluirse a las plumas industriales como parte constituyente de las plumas urbanas, siempre y cuando existan parques industriales dentro o en los suburbios citadinos.

La química de las plumas urbanas es muy diferente en comparación con las plumas industriales. En las primeras se pueden encontrar un gran número de compuestos químicos, sean orgánicos o inorgánicos: COV's (benzaldehído, tolueno, formaldehído, etc), NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, PAN (Nitrato de peroxiacetilo), alcanos y alquenos lineales o ramificados de bajo peso

molecular (etano, propano, isobutano, eteno, propeno, etc), monóxido y bióxido de carbono, partículas (PST, PM10, PM2.5, aerosoles), radicales libres (hidroxilos, nitratos, trióxido de azufre, ozono, etc.), por mencionar algunos<sup>[21]</sup>. En las plumas industriales están presentes sólo algunos de estos compuestos.

Tanto la física como la química de las plumas son muy complejas y extensas de estudiar y, más aún, difíciles de modelar y simular a través de computadoras. No obstante, cuando se poseen los recursos e infraestructura adecuadas para el estudio de la dispersión y química de plumas, el conocimiento de su fisicoquímica proporciona una valiosa información acerca del impacto ambiental de los contaminantes que son descargados a la atmósfera.

## REFERENCIAS

- 1 García-Colín, L. y Varela, J. R. 1996. **Contaminación Atmosférica**. El Colegio Nacional. México, D.F. México.
- 2 Austin, G.T. 1988. **Manual de Procesos Químicos en la Industria**. 1a. edición en español, tomo I. Pp: 138.
- 3 Ancheyta, J.; Mariaca E.; Leos, H. y Aguilar, E. Sep-Nov. 1998. **Modelo matemático para mezclado de gasolinas (I de II)**. Teorema, No. 18. Pp: 56-58. México, D.F. México.
- 4 **Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México 1995-2000**. 1996. 2a. impresión. Departamento del DF, Gobierno del EDOMEX, SEMARNAP, SS. Marzo. México. D.F. México.
- 5 Guerra, L.M. 1995. **El aire nuestro de cada día**. 1a edición. Editorial Diana. México. D.F. México.
- 6 **Dolor, enfermedad y el aire envenenado de cada día**. 1996. EPOCA, 29 de enero. Pp: 10-18. México. D.F. México.
- 7 Kawada, J. 1984. **Health effects of air pollutants and their management**. Atmos. environm, 18(3):613-620.
- 8 Rodas, A. 1994. **Modificaciones y adaptaciones al diseño de quemadores para reducir la producción de óxidos de nitrógeno (NOx)**. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutierrez. Tuxtla Gtz. Chiapas. México.
- 9 **IMADA. Investigación sobre materia particulada y deterioro atmosférico**. Noviembre 1995. Avances y resultados. IMP. Coordinación de Protección Ambiental. Gerencia de Ciencias del Ambiente. México, D.F. México.
- 10 Smith, W.H. 1990. **Air pollution and forest interaction between air contaminants and forest ecosystems**. 2a edición. Springer-Verlag. P: 84. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 11 **Diario oficial de la federación**. México. 23 de diciembre de 1994. (Sitio de consulta en el Internet: [http://www.ine.gob.mx/dggia/indicadores/español/ca5\\_132.htm](http://www.ine.gob.mx/dggia/indicadores/español/ca5_132.htm)).
- 12 Quadri-de-la-Torre, G. y Sánchez, L. R. 1992. **La Ciudad de México y la contaminación atmosférica**. 1a. edición. Edit. Limusa, Grupo Noriega Editores. P: 71. México, D.F. México.
- 13 **Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México 1995-2000**. 1997. 3a reimpresión. Departamento del Distrito Federal. Gobierno del Estado de México. SEMARNAP. Secretaría de Salud. Agosto. México, D.F. México.
- 14 **Acuerdo que establece las medidas para limitar la circulación de los vehículos automotores en el Distrito Federal, para prevenir y controlar la contaminación atmosférica y contingencias ambientales; Decreto por el que se expide el programa para contingencias ambientales atmosféricas en el Distrito Federal**. 30 de Octubre 1998. Gaceta Oficial del Distrito Federal. No. 168. México, D.F. México.

- 15 **Los crudos mexicanos, sus características.** 1998. Boletín IIE, 22(3):95-98. Mayo-junio. México, D.F. México.
- 16 Stewart, D. A. y Liu, Mei-Kao. 1981. **Development and application of a reactive plume model.** Atmos. Environm. 15(10):2377-2393.
- 17 Wark, K. y Warner, C.F. 1981. **Air pollution, its origin and control.** 2a. Edición. Harper and Row. Pp:371-397. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 18 Wilson, J. 1981. **Estimating volatile compounds in precalciner kilns.** En IEEE Cement Industry Technical Conference. Pp:1-12. May 10-14. Lancaster, Pennsylvania. EEUUA.
- 19 Nielsen, P.B.; Jepsen, O.L. 1990. **An overview of the formation of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> in various pyroprocessing systems.** En: IEEE Cement Industry Technical Conference XXXII. Pp: 255-276. May 22-24. Tarpon Springs, Florida. EEUUA.
- 20 García, B.L.; García, R.R.; Sastre, H.; Sanz, A.D. y Sanz, F.D. 1995. **Los VOC y el medio ambiente.** Ingeniería Química. (313):181-187. Mayo. Madrid. España.
- 21 Nriagu, J.O.; Simmons, M.S. 1994. **Environmental Oxidants.** Adv. Environ. Sci. Technol. 28:95-109.

---

# C A P Í T U L O 3

---

## FISICOQUÍMICA DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS



### 3.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se hará una revisión de algunos tópicos de micrometeorología y de meteorología que se relacionan al estudio del transporte turbulento que se lleva a cabo en las plumas industriales. También se estudiarán algunos temas de cinética química, importantes para la comprensión de la modelación matemática de la química de plumas en su fase gaseosa homogénea.

Como se verá más adelante, el estudio de la turbulencia atmosférica es fundamental para poder comprender la dispersión turbulenta de contaminantes en la baja atmósfera. Sin

embargo, este fenómeno es tan amplio y complejo que es sumamente difícil de exponer completamente en el presente trabajo. Es por ello que sólo se explicarán los puntos más relevantes de la turbulencia atmosférica, con la finalidad de tener las herramientas necesarias y precisas para la modelación matemática de la dispersión turbulenta de contaminantes reactivos en plumas de chimeneas industriales.

### 3.2 FACTORES METEORÓLOGICOS QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO FÍSICO DE LAS PLUMAS INDUSTRIALES

Cuando cierto volumen de gases es descargado a la atmósfera desde una chimenea, éste se expande adiabáticamente y, a medida que transcurre el tiempo, dicho volumen de gases se mezcla con el aire atmosférico, adoptando ciertas peculiaridades físicas de este medio que lo rodea, las cuales gobiernan el comportamiento físico, químico y espacial de una pluma. Así pues, las principales variables meteorológicas que influyen en el desarrollo de una pluma se agrupan en la forma siguiente, mismas que se verán más adelante:

$$\text{FACTORES METEORÓLOGICOS} \left\{ \begin{array}{l} - \text{VELOCIDAD Y DIRECCIÓN DEL VIENTO} \\ - \text{GRADIENTE VERTICAL DE TEMPERATURA} \\ - \text{ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA} \end{array} \right.$$

#### 3.2.1. VELOCIDAD Y DIRECCIÓN DEL VIENTO

Estas variables son las de mayor importancia, pues de ellas depende la evolución del transporte atmosférico de los diferentes contaminantes que constituyen a una pluma. En el sentido estricto, realmente se estará hablando de la norma del vector de velocidad del viento,  $V$ , en otras palabras:

$$\text{Rapidez del viento} = | | \mathbf{V}(u, v, w) | | \quad (3.1)$$

Sin embargo, es común referirse a dicha magnitud como si fuera el propio vector de velocidad. Ya que el interés principal de este estudio es la dispersión de los contaminantes que son emitidos por una chimenea, entonces se debe saber cuál es el comportamiento de los

vientos en la atmósfera cercana a la superficie de la tierra, es decir, es necesario conocer la dinámica de la troposfera. También es fundamental tener el conocimiento de cuáles son los efectos físicos de la interacción atmósfera-suelo, y los efectos en la dispersión atmosférica de contaminantes desde una fuente fija. Por lo antes mencionado se desprenden dos temas centrales para el estudio de la dispersión y difusión de contaminantes a baja altura:

- La estructura de la troposfera
- La turbulencia atmosférica.

### 3.2.1.1. ESTRUCTURA FÍSICA DE LA TROPOSFERA

La troposfera es la capa de la atmósfera más cercana a la superficie terrestre, tiene un espesor aproximado de 10 a 16 km, variando de acuerdo a las estaciones del año y a la latitud<sup>[1]</sup>. La figura 3.1 muestra la posición de la troposfera en los diferentes estratos de la atmósfera.

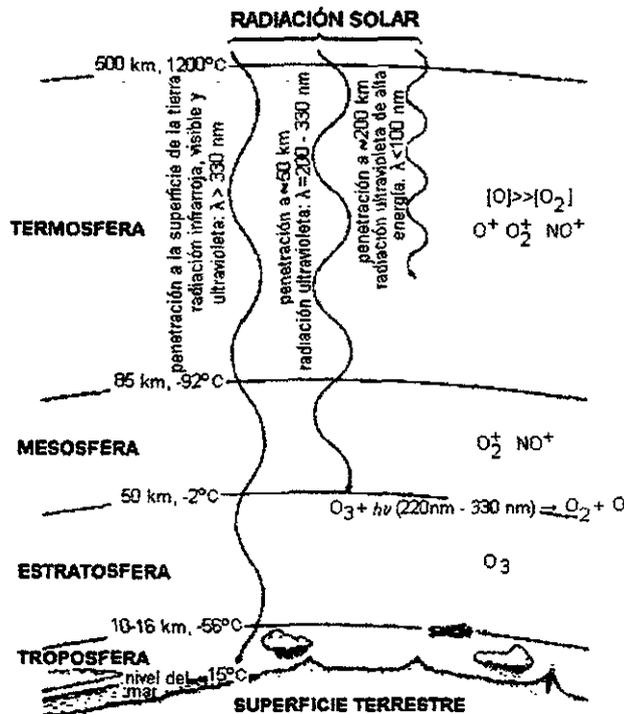


Fig. 3.1. Estructura de la atmósfera terrestre <sup>[1]</sup>

Para su estudio, la troposfera puede dividirse verticalmente en dos capas:

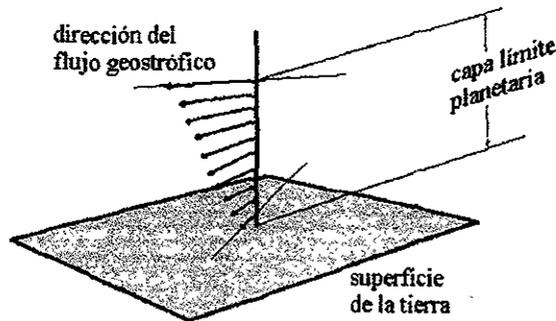
- La capa límite planetaria (*planetary boundary layer, PBL*)
- La capa geostrófica (*geostrophic layer*)

La capa límite planetaria posee un espesor típico aproximado de 500 m<sup>[2]</sup>, y se le simboliza por  $z_p$ . La PBL es la zona de mayor interés desde el punto de vista del estudio de la dispersión de contaminantes atmosféricos, ya que en esta porción de la atmósfera ocurren la mayor parte de los procesos de transporte de masa y de energía más importantes entre la superficie y la atmósfera. La PBL está influenciada por la rugosidad y topografía del terreno, además por el intercambio energético entre el suelo y la atmósfera, debido al flujo de calor producido por la radiación solar reflejada por la superficie terrestre y absorbida por los gases presentes en el aire atmosférico, principalmente bióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y metano, CH<sub>4</sub>. Los movimientos de los vientos que circulan en la PBL, son producto de los gradientes de calor entre la superficie y la atmósfera. La capa límite planetaria está influenciada por fuerzas de rozamiento debido a sus cercanías con la superficie de la tierra, y aquí la dirección del viento comúnmente cambia con la altura. A dicha variación en la dirección del viento se le conoce como espiral de Ekman, según se muestra en la figura 3.2.

También en la PBL se distinguen otras subcapas, las cuales principalmente son: la capa superficial (*surface layer*) y la capa de mezclado (*mixed layer*). La capa superficial es el estrato más bajo de la PBL teniendo un espesor que varía con el horario diario, pero que comúnmente es de 100 m en el día y menos de 10 m durante la noche<sup>[3]</sup>. Aquí, la dirección del viento se considera constante y los efectos de rotación terrestre son despreciables.

La capa de mezclado es la más importante desde el punto de vista de dispersión micrometeorológica de contaminantes, ya que en ella ocurren la mayor parte de los procesos turbulentos de transferencia de energía entre la baja atmósfera y el suelo, y cuyo espesor se le conoce como altura de la capa de mezclado o simplemente altura de mezclado. El mecanismo de dilución de los contaminantes atmosféricos en la capa de mezclado es principalmente por procesos convectivos: Al amanecer, la altura de mezclado mide escasamente algunos metros; aumenta su espesor conforme transcurre el día y, a medida que se calienta la superficie terrestre por efecto de la radiación solar incidente (siendo ésta menor en la mañana y en la noche, por su ángulo agudo de incidencia y mayor en la tarde por su ángulo de incidencia

ortogonal), el intercambio de calor entre el suelo y la baja atmósfera es más intenso, debilitándose al llegar el atardecer.



**Fig. 3.2. Variación de la dirección del viento con la altura**

Por arriba de la PBL se tiene a la capa geostrófica, donde los gradientes de presión horizontales y las fuerzas de Coriolis influyen a las corrientes de aire que circulan por este estrato de la atmósfera. A estos vientos se les denominan geostróficos, y son ocasionados por el efecto de la rotación terrestre. La velocidad del viento geostrófico,  $u_G$ , está representada por la siguiente fórmula:

$$u_G = \frac{\partial p / \partial y}{2\rho\Omega \sin \phi} \quad (3.2)$$

donde:

- $\partial p / \partial y$ : Gradiente de presión
- $\rho$ : Densidad del aire
- $\Omega$ : Velocidad angular de rotación de la tierra
- $\phi$ : Latitud terrestre

Como puede apreciarse en la ecuación (3.2), hay el equilibrio entre dos fuerzas, una, la de presión ascendente debida a las variaciones de la densidad en la atmósfera y otra, la fuerza centrífuga debida a la rotación de la tierra, es decir, de la fuerza de Coriolis, y producen lo que se denomina viento geostrófico.

El análisis de las características de los vientos más cercanos a la superficie son de gran importancia para los estudios relacionados a la dispersión atmosférica de contaminantes. Hay que hacer notar que dichas características son las que influyen el comportamiento de los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en una pluma, como se verá más adelante.

### **3.2.1.2. TURBULENCIA ATMOSFÉRICA**

Al movimiento aleatorio y caótico del flujo del viento en la atmósfera se le conoce comúnmente como turbulencia atmosférica, la cual depende de tres factores:

- i)* De los efectos mecánicos ocasionados por la cizalla entre el flujo de aire y la superficie. Cuando el suelo es liso, el perfil del flujo de aire de igual forma tiende a ser suave. Cuando el suelo es rugoso, el flujo de aire que pasa sobre él responde a la rugosidad de la superficie, generándose así turbulencia vertical. Si una corriente de aire fluye alrededor de un objeto (p.ej., un edificio), entonces se genera turbulencia horizontal.
- ii)* De la rapidez del incremento vertical de la velocidad del viento.
- iii)* De la estructura vertical de la temperatura en la atmósfera.

Existen dos mecanismos para la formación de la turbulencia en la atmósfera:

- a) Por calentamiento desde el suelo
- b) Por esfuerzos cortantes ó convección

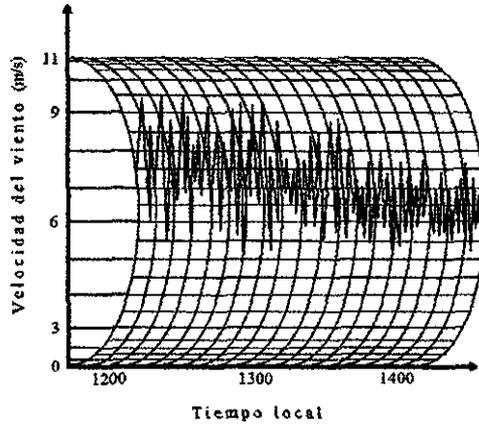
El primero está relacionado a los gradientes de calor entre la superficie y la baja atmósfera, de manera que el aire caliente asciende y el aire frío desciende, ocasionando con ello flujos de aire que a menudo generan remolinos. El segundo mecanismo está vinculado a la presencia del suelo en la parte baja de la atmósfera, ocasionando que el flujo del viento pierda parte de su energía cinética por efecto de las fuerzas de rozamiento entre el flujo de aire y el suelo, modificando así el patrón de velocidades del viento el cual cambia con la altura. A este tipo de remolinos se les denomina turbulencia mecánica.

De todo lo anterior podemos resumir que la turbulencia es la responsable de los procesos de difusión en la atmósfera, y que de aquí surge la necesidad de tener un vínculo entre la parte empírica con la teoría, y es precisamente así como nace la teoría estadística de la turbulencia, misma que se verá a continuación.

#### **3.2.1.2.1. TEORÍA ESTADÍSTICA DE LA TURBULENCIA**

Un gráfico de datos de la velocidad del viento en un intervalo de tiempo dado y en un día cualquiera, obtenidos con un anemómetro de una estación meteorológica, se muestra en la figura 3.3. Observando esta figura puede notarse que, desde el punto de vista estadístico,

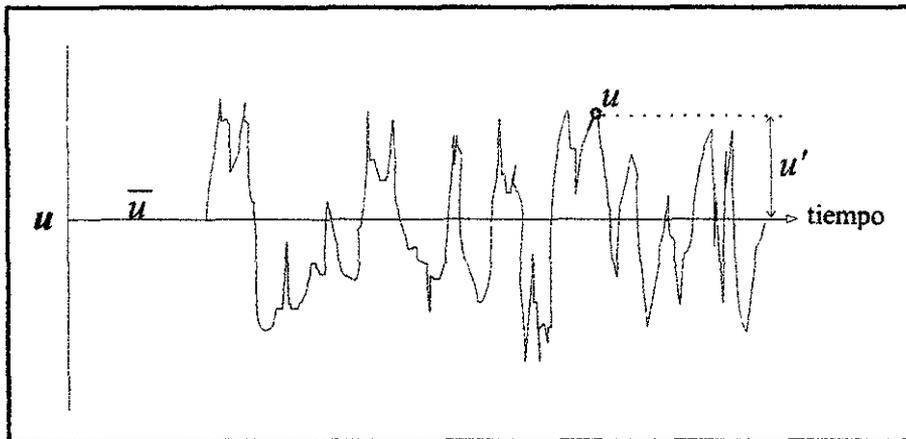
existe una velocidad media que, para este caso, sería aproximadamente de 7 m/s, además de tener una parte fluctuante con la que adicionando ó sustrayendo a la media daría por resultado los picos hacia arriba ó hacia abajo, respectivamente.



**Fig. 3.3. Registro de la velocidad del viento**

Si se considera que el vector de velocidad del viento posee tres componentes ortogonales,  $u$ ,  $v$ , y  $w$ , dirigidos en el sentido de los ejes X, Y, Z, respectivamente, y si se supone que el gráfico de la figura 3.4 se refiere a la recopilación de datos de velocidad del viento para su componente en  $u$ , entonces se puede deducir que:

$$u = \bar{u} + u' \quad (3.3)$$



**Fig. 3.4. Velocidad del viento turbulento**

donde  $\bar{u}$  es la media aritmética de la velocidad del viento en su componente horizontal, y  $u'$  sería la cantidad fluctuante para la velocidad instantánea  $u$ .

Este término medio puede ser expresado como:

$$\bar{u} = \lim_{t_T \rightarrow \infty} \frac{1}{t_T} \int_{t_0}^{t_0+t_T} u(t) dt \quad (3.4)$$

donde  $t_T$  es el tiempo total de muestreo,  $dt$  es el intervalo de tiempo en el que se adquiere un dato y  $t_0$  es el tiempo inicial de muestreo. Extendiendo el anterior concepto para las demás componentes de la velocidad del viento, se tiene:

$$v = \bar{v} + v' \quad (3.5)$$

$$w = \bar{w} + w' \quad (3.6)$$

A partir de esta idea, Reynolds<sup>[4-5]</sup> formuló ciertas reglas para los procesos promediados en el tiempo. Suponiendo que  $a$  y  $b$  son variables dependientes del tiempo y que  $s$  es un escalar, entonces:

$$\overline{(sa)} = s\bar{a} \quad (3.7)$$

$$\overline{(\bar{a})} = \bar{a} \quad (3.8)$$

$$\overline{(a+b)} = \bar{a} + \bar{b} \quad (3.9)$$

$$\overline{u'} = 0 \quad (3.10)$$

$$\overline{\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)} = \frac{\partial \bar{a}}{\partial x} \quad (3.11)$$

$$\overline{\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)} = \frac{\partial \bar{a}}{\partial t} \quad (3.12)$$

Si ahora se toman las ecuaciones de Navier-Stokes y se les aplican los promedios de Reynolds, es decir, las ecuaciones (3.5)-(3.12), se obtendrían las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + f \bar{v} - \left( \frac{\partial \overline{u'u'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{u'v'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} \right) \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial y} + f \bar{u} - \left( \frac{\partial \overline{v'u'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'v'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{v'w'}}{\partial z} \right) \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{w}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} - g - \left( \frac{\partial \overline{w'u'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{w'v'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w'w'}}{\partial z} \right) \quad (3.15)$$

A las tres ecuaciones anteriores se les conoce como ecuaciones de Reynolds para un flujo turbulento. En un campo de flujo turbulento donde las propiedades son independientes de la dirección, se tiene que:

$$\overline{u'^2} = \overline{v'^2} = \overline{w'^2} \quad (3.16)$$

y entonces se dice que la turbulencia es isotrópica; si las propiedades de un campo de flujo turbulento son independientes de la posición, la turbulencia es homogénea. Si las propiedades estadísticas son independientes del tiempo, entonces se dice que la turbulencia es estacionaria. Considerando una población de datos de viento horizontal; sea  $u_j$  el valor medido del viento,  $u'$  el término fluctuante y  $\bar{u}$  el término medio y definiendo a la varianza,  $\sigma^2$ , como:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} (u_j - \bar{u})^2 \quad (3.17)$$

donde  $N$  es el tamaño de la población. Al despejar el término fluctuante de la ecuación (3.3) y al sustituirlo en (3.17), se obtiene para  $N$  grande ( $N \gg 1$ ):

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} u_j^2 = \overline{u'^2} \quad (3.18)$$

Si se sabe de principios de estadística que la desviación estándar es la raíz cuadrada de la varianza, finalmente se obtiene lo siguiente:

$$\sigma = \left( \overline{u'^2} \right)^{0.5} \quad (3.19)$$

Una manera de poder cuantificar a la turbulencia, es introduciendo la definición de intensidad de la turbulencia, la cual se simboliza por  $i$ , y representa el grado en que fluctúa la velocidad del viento. Matemáticamente,  $i$  está expresada de la siguiente manera:

$$i = \frac{\sigma}{V} \quad (3.20)$$

Generalizando para  $u$ ,  $v$  y  $w$ , la ecuación (3.20) toma la siguiente forma:

$$i_x = \frac{\sigma_u}{u} \quad (3.21)$$

$$i_y = \frac{\sigma_v}{v} \quad (3.22)$$

$$i_z = \frac{\sigma_w}{w} \quad (3.23)$$

Nótese que la intensidad de la turbulencia es una cantidad adimensional.

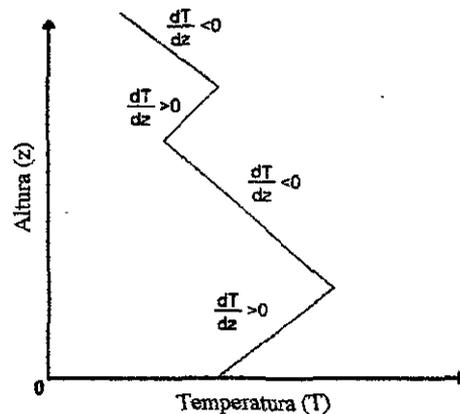
### 3.2.2. EL PERFIL VERTICAL DE LA TEMPERATURA (PERFIL DE LA ADIABÁTICA SECA)

La distribución vertical de la temperatura es empleada para poder clasificar a la atmósfera en las diversas capas que la constituyen, tal como se muestra en la figura 3.1. Sin embargo, en los estratos cercanos a la superficie terrestre, este perfil vertical de la temperatura varía en el

transcurso del día, por lo que al gradiente de la temperatura atmosférica con respecto a la altitud, se le conoce como velocidad de abatimiento de la temperatura (*lapse rate*), ó rapidez de decaimiento de la adiabática seca (*dry adiabatic lapse rate*),  $\Gamma$  y se calcula por la siguiente ecuación:

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{adiabatica} \quad (3.24)$$

Cuando la ecuación (3.24) se expresa como una cantidad real (medida ó estimada) de la atmósfera, entonces se le simboliza por  $\Theta$ . La importancia de la ecuación (3.24) radica en que si la velocidad de abatimiento ambiental pasa a ser adiabática, entonces dicha porción de aire a cierta altura bajo estas condiciones estará en equilibrio. A cada alternación en el sentido de la pendiente en este perfil de temperatura, tal como se muestra en la figura 3.5, se le denomina inversión térmica, capas de inversión ó simplemente inversión.



**Fig. 3.5. Perfil vertical de temperatura típico**

La explicación a este fenómeno es de que cuando las capas de aire caliente se sitúan por encima de capas de aire frío, la parcela de aire entonces se torna más estable ya que se opone a cualquier tipo de mezclado o de penetración vertical de la pluma, ocasionando con ello un cambio de pendiente, según la ecuación 3.24, pasando de positiva a negativa. Cuando ocurre lo contrario, entonces existe una tendencia a la formación de corrientes de convección, a medida que el aire caliente intenta elevarse. Bajo estas condiciones se considera que el aire es inestable. Pero ¿Qué es la estabilidad atmosférica ó simplemente estabilidad? El siguiente tema despejará esta interrogante.

### 3.2.3. ESTABILIDAD ATMOSFÉRICA

Este término es muy empleado en meteorología y se le relaciona frecuentemente con la variación vertical de la temperatura. Dicha variación, como se vio, está ligada a la presencia de estratos de aire frío sobre aire caliente o viceversa, los cuales influyen en el transporte vertical de momentum y de energía de las grandes masas de aire, y son precisamente estos movimientos verticales los que definen la estabilidad de la atmósfera. Cuando los movimientos verticales son generados por procesos termodinámicos, se dice que las condiciones atmosféricas son inestables; cuando el movimiento vertical está ausente de la presencia de tales procesos termodinámicos, se dice entonces que las condiciones atmosféricas son estables. Las condiciones inestables son las responsables de la formación de nubes y de fuertes intensidades de turbulencia.

Existen ciertos parámetros meteorológicos que se emplean para tener un criterio de las condiciones atmosféricas prevaecientes, los cuales principalmente son el gradiente vertical de la adiabática seca,  $\Gamma$ , el gradiente vertical de la temperatura atmosférica real,  $\Theta$ , y la temperatura potencial,  $\theta$ . Los dos primeros ya se definieron. La temperatura potencial es la temperatura que adquiere una porción de aire cuando, por compresión ó por dilatación, se lleva a una presión de 1000 mbar, y se expresa por la siguiente fórmula:

$$\frac{\theta}{T} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (3.25)$$

donde:

- $p_0$ : Presión estándar =  $10^3$  mbar
- $p$ : Presión a cierta altura  $z$
- $T$ : Temperatura a la altura  $z$
- $\gamma$ : Relación de capacidades caloríficas =  $c_p/c_v$

La ecuación (25) puede deducirse fácilmente a partir de la expresión termodinámica que se aplica a una compresión adiabática<sup>[6]</sup>. Esta ecuación puede convertirse en:

$$\frac{\theta}{T} = \left( \frac{1000}{p} \right)^{\frac{R_g}{c_p}} = \left( \frac{1000}{p} \right)^{0.286} \quad (3.26)$$

donde se ha empleado el valor de  $R_g/c_p=0.286$  aplicable para aire seco. Si se deriva la ecuación (3.26) con respecto a  $z$  y se hace uso de la ecuación general de los gases ideales y de la ley de la distribución barométrica, se obtiene<sup>[2,6,7]</sup>:

$$\frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dz} = \frac{\Gamma - \Theta}{T} \quad (3.27)$$

Ahora es necesario establecer ciertos juicios que ayuden a tener una visión del comportamiento dinámico y termodinámico de la atmósfera en un tiempo dado del día. Estos se reúnen en el concepto de *criterios de estabilidad atmosférica*, los cuales generalmente involucran cantidades medibles que se comparan con un valor estándar, ó bien, son parámetros que representan directamente a la estabilidad de la atmosférica. Estos criterios son los siguientes:

I. A partir de la ecuación (3.27), usando el gradiente de la temperatura potencial:

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} > 0; \text{ las condiciones son estables}$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} = 0; \text{ las condiciones son neutras}$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} < 0; \text{ las condiciones son inestables.}$$

II. A partir de la ecuación (3.24), haciendo uso del gradiente vertical de la temperatura,  $\Theta$  y de la rapidez de decaimiento de la adiabática seca,  $\Gamma$ :

$\Gamma > \Theta$ ; condiciones estables (se dice que la atmósfera es superadiabática).

$\Gamma = \Theta$ ; condiciones neutras (se dice que la atmósfera es adiabática).

$\Gamma < \Theta$ ; condiciones inestables (se dice que la atmósfera es subadiabática).

Otro criterio muy empleado en meteorología y en la modelación matemática de la dispersión atmosférica de contaminantes, es el llamado "clases de estabilidad de Pasquill" y se muestra en la tabla 3.1.

Existen otros criterios de estabilidad atmosférica reportados en la literatura especializada<sup>[8]</sup>, tales como el criterio de estabilidad a partir de la radiación global, de la radiación neta, de la desviación estándar de la dirección vertical del viento, entre otros<sup>[3,7]</sup>.

Tabla 3.1. Categorías de estabilidad de Pasquill<sup>[2,5,7]</sup>

Rapidez del viento (m/s), a 10 m de altura	Radiación solar			Cobertura (durante la noche)	
	Fuerte	Moderada	Suave	$\geq \frac{4}{8}$	$\leq \frac{3}{8}$
< 2	A	A - B	B	E	F
2 - <3	A - B	B	C	E	F
3 - <5	B	B - C	C	D	E
5 - <6	C	C - D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

**Nomenclatura:** A: extremadamente inestable, B: moderadamente inestable, C: débilmente inestable, D: neutra, E: débilmente estable, F: moderadamente estable. Para la radiación solar: fuerte:  $I > 700$ , moderada:  $0.5 \leq I \leq 1.0$ , suave:  $I < 0.5$ , donde  $I$  es la intensidad de la radiación solar en  $Wm^{-2}$

**NOTA:** La cobertura determina la cantidad de nubes presentes en el cielo, el cual se divide generalmente en ocho segmentos u octetos. Así,  $4/8$  de cobertura significa que cuatro segmentos del octeto están ocupados por nubes

La forma en que afecta la estabilidad atmosférica y el perfil vertical de temperatura al comportamiento físico de una pluma, puede observarse en la figura 3.6. El primer cuadro de la izquierda de esta figura, representa el perfil del viento medio; en el segundo cuadro, las líneas punteadas corresponden a la rapidez de decaimiento de la adiabática seca mientras que las líneas continuas corresponden a la rapidez de abatimiento de la temperatura. A continuación se explicarán cada uno de los comportamientos mostrados en esta figura.

**Efecto de espiral (Looping):** Ocurre cuando existe un alto grado de turbulencia convectiva.

Los grandes remolinos en forma de espiral tienden a dispersar a los contaminantes sobre una amplia región, registrándose altas concentraciones a nivel del suelo. Usualmente se le asocia con días despejados y muy soleados con vientos suaves.

**Efecto de cono (Coning):** Este efecto meteorológico en la pluma, ocurre cuando existe una estabilidad atmosférica neutra con un gradiente vertical de la temperatura entre isotérmico y adiabático, con poca participación de la turbulencia mecánica a pequeña escala. Los vientos aquí son típicamente de moderados a fuertes.

**Efecto de aeración (Fanning):** Este comportamiento está caracterizado por una débil velocidad vertical del viento, siendo su componente horizontal la dominante. Esto es debido a la gran estabilidad atmosférica y al gradiente negativo de la temperatura. Para este caso, la dispersión de contaminantes en la atmósfera es muy pequeña.

**Efecto de elevación (Lofting):** En este fenómeno se presenta una capa de inversión por arriba de la pluma, mientras que por abajo se sitúa una capa inestable. Esta situación es

favorable desde el punto de vista de dispersión de contaminantes, ya que estos son dispersados aguas abajo sin registrar altos niveles de contaminantes a nivel del suelo. El efecto de elevación se presenta generalmente durante las mañanas con cielos despejados o nublados.

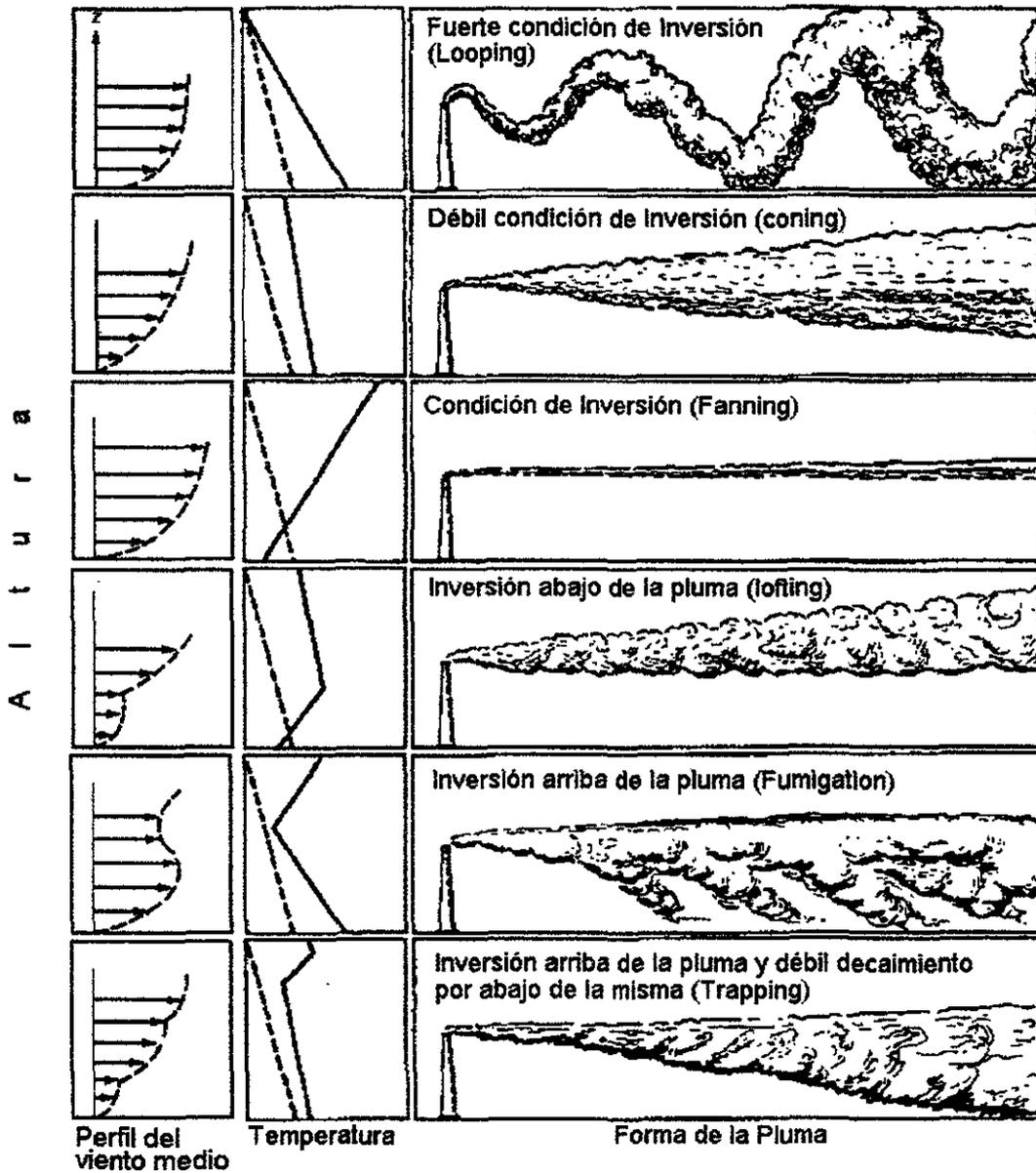


Fig. 3.6. Expansión vertical de plumas industriales continuas <sup>[3,7]</sup>

Efecto de fumigación (*Fumigation*): Ocurre cuando una capa estable de aire se sitúa por encima de la boca de la chimenea mientras que una capa inestable de aire se posiciona

por abajo de la misma. El efecto de fumigación generalmente ocurre por las mañanas cuando el sol empieza a calentar la superficie terrestre; el tiempo de su manifestación no tarda más de media hora, suficiente para localizar altas concentraciones a nivel del suelo.

Efecto de atrapamiento (*Trapping*): Se da cuando la pluma queda atrapada entre dos capas de inversión, por lo que la dispersión de contaminantes está severamente restringida a estas dos capas estables.

Todos los comportamientos anteriores de la pluma, los cuales no son más que una manifestación de la meteorología local que influye en la forma visual de la columna de humo que sale de una chimenea, afectan directamente a la concentración de contaminantes a nivel del suelo corriente abajo de la fuente de emisión.

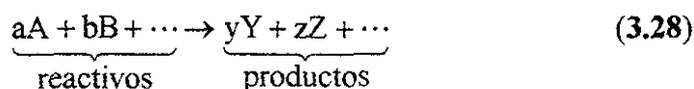
El siguiente tema a tratar serán las bases de la cinética química y de la química atmosférica, las cuales junto con lo visto hasta el momento, será lo fundamental y preciso para poder comprender el capítulo que continúa.

### 3.3. TÓPICOS SELECTOS DE CINÉTICA QUÍMICA Y QUÍMICA ATMOSFÉRICA

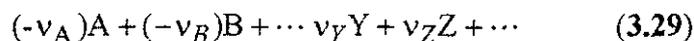
Ya que la cinética química estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas, en este apartado se presentarán los conceptos fundamentales y necesarios para comprender el tema de la química atmosférica en fase gaseosa y de ahí, más adelante, su modelación matemática. El estudio que viene a continuación estará orientado a la química homogénea que se manifiesta en las plumas industriales.

#### 3.3.1. CONCEPTO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN (GRADO DE REACCIÓN)

Una reacción química puede expresarse de manera general como:



o también:



donde  $v_i$  son los coeficientes estequiométricos para la  $i$ -ésima especie química. Por definición, el coeficiente estequiométrico es positivo para un producto y negativo para un reactivo. Nótese la equivalencia entre los coeficientes de la ecuación (3.28) y (3.29),  $a = |v_A|$ ,  $b = |v_B|$ , y así sucesivamente. Suponiendo ahora que la reacción (3.28) se lleva a cabo inicialmente con  $n_{i,0}$  moles de la  $i$ -ésima sustancia, y que en un instante dado existen  $n_i$  moles de dicha sustancia. De aquí se define entonces el grado de reacción,  $\xi$ , como el cociente:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i} \quad (3.30)$$

El grado de reacción es adimensional y mide la cantidad de cualquier reactivo o producto que se consume o produce, respectivamente; en otras palabras, considerando la última ecuación:

$$\xi = \frac{\Delta n_A}{v_A} = \frac{\Delta n_B}{v_B} = \frac{\Delta n_Y}{v_Y} = \frac{\Delta n_Z}{v_Z} \quad (3.31)$$

Nótese que la resta de las moles de un producto,  $\Delta n_i$ , es una cantidad negativa, la cual dividida entre su respectivo coeficiente estequiométrico, también negativo, resulta finalmente un valor positivo. Cabe mencionar que el grado de reacción es válido para cualquier reacción química estequiométricamente balanceada y es sensible a los cambios del coeficiente estequiométrico.

Derivando la ecuación (3.30) con respecto al tiempo de reacción,  $t$ , se tiene lo siguiente:

$$\frac{d\xi}{dt} = r_i = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.32)$$

donde  $r_i$  se define como la velocidad de reacción. Así, la velocidad de reacción para un reactivo es negativa, debido a que habrá más moles de reactivo al inicio de la reacción que al final de la misma; lo contrario ocurre para un producto. Si se divide a la ecuación (3.32) entre el volumen del sistema, y si se supone que la reacción química es isométrica, se tiene:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Vv_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.33)$$

Sabiendo que la concentración molar para la  $i$ -ésima especie química,  $C_i$ , se define como las moles de dicha especie entre el volumen total, la ecuación (3.33) tendría la siguiente forma:

$$r_i = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (3.34)$$

De acuerdo a la ley de acción de masas<sup>[9]</sup>, la cual expresa que "la velocidad de reacción para una reacción química estequiométricamente balanceada, es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, elevados cada una por un exponente". Por lo tanto, la ecuación (3.34) puede reescribirse para un reactivo como:

$$-r_i = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \propto C_\alpha^\alpha C_\beta^\beta \quad (3.35)$$

A la constante de proporcionalidad para la ecuación (3.35) se le llama constante de velocidad de reacción o velocidad específica de reacción,  $k$ . Entonces, puede escribirse lo siguiente:

$$r_i = -k C_\alpha^\alpha C_\beta^\beta \quad (3.36)$$

Ésta es la expresión matemática a la que comúnmente se le conoce como velocidad de reacción. Si se hablara de un producto de reacción (por ejemplo,  $Y$  o  $Z$  de la ecuación (3.28)), la ecuación (3.36) cambia de signo, por las razones ya expuestas anteriormente. Si la reacción química se lleva a cabo en un solo paso; es decir, no posee pasos intermedios para llegar al producto final, los exponentes de la ecuación (3.36) corresponderían a sus respectivos coeficientes estequiométricos, como en las ecuaciones (3.28) y (3.29).

### 3.3.2. MECANISMOS DE REACCIÓN QUÍMICA

Un mecanismo de reacción es la secuencia ó ruta química por donde uno ó varios reactivos se consumen ó producen durante su trayectoria de reacción, hasta llegar a los productos finales mediante varias etapas constituidas por reacciones químicas elementales. Conocer el mecanismo de reacción es muy importante, desde el punto de vista químico y de la modelación matemática de la cinética química, ya que con dicho mecanismo puede simularse numéricamente la química que gobierna a una pluma industrial dada y da la pauta para construir las ecuaciones matemáticas que la describen, mismas que serían acopladas en el esquema de cálculo del transporte de materia para un modelo matemático determinado.

Un mecanismo de reacción generalmente se caracteriza por ser muy complejo, pudiendo contener desde 5 hasta 200 ó más reacciones químicas<sup>[10,11]</sup> pero que, obviamente, no es factible incluir todas estas reacciones químicas en un modelo matemático, pues resultaría muy

caro computacionalmente hablando. De aquí que los mecanismos de reacción son clasificados de dos maneras<sup>[10]</sup>:

- Mecanismos de reacción explícitos y
- Mecanismos de reacción implícitos.

Los primeros están constituidos por los cientos de reacciones químicas que detallan la complejidad de un sistema reactivo, mientras que los mecanismos de reacción implícitos ó agrupados (*lumped*), resumen un mecanismo explícito describiéndolo por un número menor de reacciones químicas.

En un mecanismo implícito, la química inorgánica (refiriéndose al sistema NO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub>/OH<sub>x</sub>), generalmente se retiene totalmente de manera explícita, debido a que es de gran importancia en la descripción de la química inorgánica atmosférica, además de que dicho sistema involucra pocas reacciones químicas; mientras que la química de los compuestos orgánicos sí puede simplificarse mediante técnicas de agrupamiento, de las que destacan dos tipos<sup>[10]</sup>:

- La aproximación por agrupamiento molecular y
- La aproximación por agrupamiento de estructuras químicas.

La aproximación por agrupamiento molecular (*lumped molecule approach*), consiste en que todos los compuestos orgánicos se reúnen por clases según sus características químicas, por ejemplo, alcanos, alquenos, aromáticos, carbonilos, etc. De aquí que cada especie generalizada (hipotética) ó sustituta (*surrogated*), se emplea para representar la química de cada clase agrupada.

En la aproximación por agrupamiento de estructuras químicas (*lumped structure approach*), todos los compuestos orgánicos se juntan de acuerdo con su estructura y características de reactividad química; por ejemplo, los átomos de carbono pueden agruparse basándose en su tipo de enlace, sea lineal (enlace  $\sigma$ ), doble (enlace  $\pi$ ), triple (enlace  $\pi$ - $\sigma$ ), enlace carbonilo (C=O), entre otros. Aquí también, cada especie generalizada ó sustituta se emplea para representar la química de cada clase agrupada. Así, el formaldehído, HCOH, representa explícitamente a todos los compuestos con enlace de carbonilo. La razón es que el formaldehído es la estructura más simple de los carbonilos y es el más reactivo del grupo. El eteno, (H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), representa a todos los compuestos con doble enlace y constituye una gran fracción de las emisiones de hidrocarburos y así sucesivamente.

Otro método para reducir mecanismos de reacción explícitos, es mediante un análisis de sensibilidad<sup>[12-14]</sup> realizado mediante simulaciones por computadora de la cinética química, resolviendo el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que resultan de la modelación matemática de la química atmosférica, semejantes a la ecuación (3.36).

Ningún mecanismo de reacción elaborado hasta el momento por laboratorios especializados ha representado de manera exacta la química de una pluma y, mucho menos, la química atmosférica<sup>[15]</sup>. La razón es que todos los mecanismos de reacción son probados en cámaras de "smog", sean externas (*outdoor smog chamber*) o dentro de un laboratorio (*indoor smog chamber*) donde se irradian los reactivos con luz ultravioleta. En ambos casos, las condiciones de reacción son controladas. El problema potencial consiste en que existen efectos colaterales en una cámara de "smog" como los conocidos "efectos de pared", en los que se producen ó consumen las especies químicas contenidas en la cámara como resultado de las reacciones de superficie que se llevan a cabo en la pared de dicha cámara<sup>[16-18]</sup>. Existen otras variables de ruido que hacen que un mecanismo de reacción dado no represente la realidad, como por ejemplo tenemos a la altitud, latitud, la intensidad de la radiación solar, etc, mismos que caracterizan al sitio donde se realizan los experimentos<sup>[10]</sup>.

De todas formas es siempre recomendable usar los mecanismos de reacción implícitos, ya que con ello se economiza el costo computacional para las simulaciones a desarrollar sobre la química de plumas. En la tabla 3.2 se muestran los nombres de algunos de los mecanismos de reacción actualizados por experimentos en cámaras de "smog", y que se emplean muy a menudo en simulaciones de la química atmosférica, ya sea en plumas industriales o urbanas.

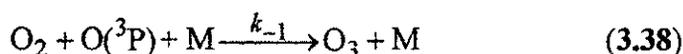
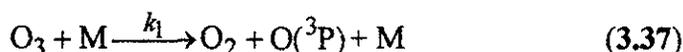
**Tabla 3.2. Mecanismos de reacción más comunes en la modelación matemática de la química atmosférica**

Nombre del mecanismo	Número de reacciones	Ref.
ZD	77	14
DEM	9	15
CBM-II	80	19
CBM-IV	70	20
CBM-XR	170	20
CALTECH	52	20

Nombre del mecanismo	Número de reacciones	Ref.
ALW	84	21
FS	56	22
BP	73	23
HS	39	24
CARTER	155	25

### 3.3.3. TEORÍA DE LA APROXIMACIÓN AL ESTADO ESTACIONARIO

La teoría de la aproximación al estado estacionario<sup>[26]</sup>, se aplica especialmente a las especies químicas excitadas o altamente reactivas; por ejemplo, el átomo excitado de oxígeno,  $O(^3P)$  o el ozono,  $O_3$ , respectivamente. Una vez iniciada la reacción química de dichas especies, se alcanza un estado estacionario ó pseudo-estacionario, donde se supone que la velocidad de reacción global de estas especies químicas es aproximadamente igual a cero; es decir, se supone la aproximación al estado estacionario cuando la velocidad de producción es igual a la velocidad de consumo. Como ejemplo se tomará el siguiente grupo de reacciones químicas<sup>[9]</sup>:



donde  $M$  es una especie inerte (generalmente nitrógeno), que estabiliza a los átomos excitados de oxígeno, entonces, la ecuación diferencial que describe la velocidad de reacción para el átomo de oxígeno sería:

$$r_O = k_1 C_{O_3} C_M - k_{-1} C_{O_2} C_O C_M - k_2 C_{O_3} C_O \quad (3.40)$$

De la definición de la aproximación al estado estacionario, se puede suponer que la velocidad a la que se forman los átomos de oxígeno es idéntica a la velocidad a la que se consumen, por lo que:

$$k_1 C_{O_3} C_M - k_{-1} C_{O_2} C_O C_M - k_2 C_{O_3} C_O = 0 \quad (3.41)$$

Así, la concentración del átomo de oxígeno puede despejarse fácilmente de (3.41), y aplicando un poco de álgebra se obtiene:

$$C_O = \frac{k_1 C_{O_3} C_M}{k_{-1} C_{O_2} C_M + k_2 C_{O_3}} \quad (3.42)$$

Un seguimiento igual puede hacerse también para el ozono. Normalmente, en los mecanismos de reacción explícitos ó implícitos que involucran radicales libres, como en el caso anterior, se puede aplicar la teoría de la aproximación al estado estacionario, de tal forma que se pueden llegar a reducir significativamente las expresiones de velocidad de reacción. Sin embargo, dicha teoría no puede ser general para todos los radicales libres que están presentes

en la atmósfera, por ejemplo, el radical  $\text{OH}^{[26]}$ , por lo que hay que ser muy cuidadoso al aplicarla.

### 3.3.4. LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN (ECUACIÓN DE ARRHENIUS)

La constante de velocidad de reacción,  $k$ , también juega un papel importante en la química atmosférica y en la modelación matemática de la misma. Cuando la constante de velocidad de reacción es dependiente de la temperatura,  $k$  toma la siguiente forma:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (3.43)$$

la cual se le conoce como ecuación de Arrhenius. Aquí,  $A$  es el factor preexponencial y se le relaciona con la frecuencia de los choques entre las moléculas que reaccionan en el sistema;  $E_a$  es la energía de activación, la cual es la energía necesaria para que los reactivos se conviertan en productos;  $R_g$  es la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción química. El factor preexponencial en ocasiones también se considera dependiente de la temperatura, de tal manera que la ecuación (3.43) puede escribirse de la siguiente forma<sup>[27,28]</sup>:

$$k(T) = BT^n \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (3.44)$$

donde el nuevo factor preexponencial  $B$  es independiente de la temperatura y  $n$  es un número que puede ser negativo o positivo. De todas maneras, el factor  $A$  de la ecuación (3.43) puede considerarse independiente de la temperatura, ya que generalmente los valores del exponente en dicha ecuación resultan ser lo suficientemente grandes para poder suponer como una constante a este factor preexponencial.

Otra variante de la constante de velocidad de reacción es para las reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo mediante la absorción de radiación ultravioleta, las cuales tienen la forma genérica:



donde  $A^*$  denota una especie química en su estado excitado, y  $h\nu$  es un fotón o cuanto de energía ( $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia). Para este tipo de reacciones, la constante de velocidad de reacción está dada como:

$$k_A = j_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) \phi_A(\lambda, T) I(\lambda, T) d\lambda \quad (3.46)$$

donde:

- $k_A$ : Constante de velocidad de reacción o constante de fotólisis ( $j_A$ )
- $\sigma(\lambda, T)$ : Sección transversal de absorción de la molécula A
- $\phi(\lambda, T)$ : Producción cuántica ó probabilidad de que una molécula A se descomponga cuando ésta absorbe radiación a una cierta longitud de onda  $\lambda$
- $I(\lambda, T)$ : Densidad de la irradiancia actínica

La densidad de la irradiancia actínica,  $I$ , y el flujo solar o irradiancia actínica,  $F$ , están relacionados mediante la siguiente expresión:

$$dF = I(\lambda) d\lambda \quad (3.47)$$

Todas las variables involucradas en las ecuaciones (3.46) y (3.47), pueden obtenerse mediante tablas<sup>[2,27]</sup>, o ser calculadas teórica o experimentalmente<sup>[29-31]</sup>. Como es de esperarse, la constante de fotodisociación o simplemente constante de fotólisis, está afectada por los cambios del horario diario, de la latitud, altitud y longitud terrestres, del día del año y del estado meteorológico (nublado, despejado, visibilidad, etc)<sup>[32,33]</sup>.

En el siguiente capítulo se verá la aplicación de todos los términos revisados hasta el momento, mismos que ayudarán a comprender y poder realizar la modelación matemática de la química y transporte que gobiernan a una pluma del tipo industrial.

## REFERENCIAS

- 1 Manahan, S.E. 1991. **Environmental Chemistry**. 5a edición, Lewis Publishers, pp: 222-223. Chelsea, Michigan. EEUUA.
- 2 Seinfeld, J. H. 1986. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. John Wiley & Sons. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 3 Slade, D.H. 1968. **Meteorology and atomic energy**. U.S. Atomic Energy Commission. Springfield, Virginia. EEUUA.
- 4 Robert S.B. 1967. **The phenomena of fluid motions**. Addison-Wesley Publishing Co. Pp: 227-264. Reading, Massachusetts. EEUUA.
- 5 Dobbins, R.A. 1979. **Atmospheric motion and air pollution**. John Wiley & Sons. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 6 Laidler, K.J. 1997. **Fisicoquímica**. 1a. edición. John H. Meiser. CECSA. México, D.F. México.
- 7 Wark, K. y Warner, C.F. 1981. **Air pollution, its origin and control**. 2a. edición. Harper & Row. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 8 Tejeda, A.; Jáuregui, E. y Saldaña R. 1994. **Comparación de tres métodos para estimar la estabilidad atmosférica en el valle de México**. Seminario de climatología aplicada. UNAM. México, D.F. México.
- 9 Castellan, G.W. 1971. **Physical Chemistry**. 2nd edition. Addison-Wesley Publishing Co. Reading, Massachusetts. EEUUA.
- 10 Seinfeld, J. H. 1988. **Ozone air quality models: a critical review**. JAPCA, 38(5):616-645.
- 11 Laidler, K.J. 1979. **Cinética de reacciones. Reacciones homogéneas en fase gaseosa**. Editorial Alhambra. Madrid, España.
- 12 Milford, J.B.; Gao, D.; Russell A.G. y McRae, G.J. 1992. **Use of sensitivity analysis to comparative chemical mechanisms for air quality modeling**. Environ. Sci. Technol., 26(6):1179-1189.
- 13 Vuilleumier, L.; Harley, R.A.; Brown, N.J. 1997. **First- and second-order sensitivity analysis of photochemically reactive system (a green's function approach)**. Environ. Sci. Technol. 31(4):1206-1217.
- 14 Dechaux, J.C.; Zimmermann, V. y Nollet, V. 1994. **Sensitivity analysis of the requirements of rate coefficients for the operational models of photochemical oxidants formation in the troposphere**. Atmos. environm. 28(2):195-211.
- 15 Leone, J.A. y Seinfeld, J.H. 1985. **Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog**. Atmos. Environm. 19(3):437-464.
- 16 Glasson, W.A. y Dunker, A.M. 1989. **Investigation of background radical sources in a teflon-film irradiation chamber**. Environ. Sci. Technol. 23(8):970-978.
- 17 Bufalini, J.J.; Walter, T.A. y Bufalini M. M. 1977. **Contamination effects on ozone formation in smog chambers**. Environ. Sci. Technol. 11(13):1181-1185.

- 18 Kamens, R.M.; Jeffries, H.E.; Fox, D.L. y Alexander, L. 1977. **A smog chamber study of the potential effects of hydrocarbon reductions on nighttime NO<sub>2</sub> concentrations.** *Atmos. environm.* 11:225-229.
- 19 Whitten, G.Z.; Hogo, H. y Killus, J.P. 1980. **The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog.** *Environ. Sci. Technol.* 14(6):690-700.
- 20 Hess, G.D.; Carnovale, F.; Cope, M.E. y Johnson G.M. 1992. **The evaluation of some photochemical smog reaction mechanisms-I. Temperature and initial composition effects.** *Atmos. Environm.* 26a(4):625-641.
- 21 Atkinson, R.; Lloyd, A.C. y Wines, L. **An update mechanism for hydrocarbon /NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models.** *Atmos. Environm.* 16(6):1341-1355.
- 22 Falls, A.H. y Seinfeld, J.H. 1978. **Continued development of a kinetic mechanism for photochemical smog.** *Environ. Sci. Technol.* 12:1398-1406.
- 23 Balko, J.A. y Peters, L.K. 1983. **A modeling study of SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-hydrocarbon plumes and their transport to the background troposphere.** *Atmos. Environm.* 17(10):1965-1978.
- 24 Hecht, T.A.; Seinfeld, J.H. y Dodge, M.C. 1974. **Further development of generalizad kinetic mechanism for photochemical smog.** *Environ. Sci. Technol.* 8(4):327-339.
- 25 Carter, W.P.L. 1990. **A detailed mechanism for the gas phase atmospheric reactions of organic compounds,** *Atmos. Environm.* 24A(3):481-518.
- 26 Farrow, L.A. y Graedel, T.E. 1977. **Steady state approximations and urban atmospheric chemistry,** *J. Phys. Chem.,* 81(25):2480-2483.
- 27 **Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling.** 1994. December. NASA. (part One: Introduction). Pp: 7-10. Pasadena, California. EEUUA.
- 28 Gardiner, W.C. 1984. **Combustion chemistry.** Spring-Verlag. Nueva York. N.Y. EEUUA..
- 29 Dermejian, K. L.; Schere, K.L. y Peterson, J.T. 1980. **Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere.** *Adv. environ. Sci. Technol.* 10:369-459.
- 30 Castro, T.; Ruiz, L.G.; Gay, C.; Helguera, M. y Ruiz, J. C. 1995. **Direct measurements of NO<sub>2</sub> photolysis rates for Mexico city.** *Atmósfera,* 8(3):137-142.
- 31 Dickerson, R.R.; Steadman, D.H. y Delany, A. C. 1982. **Direct measurements of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere.** *J. Geophys. Res.* 87(C7): 4933-4946.
- 32 Dechaux, J. C.; Zimmermann, V. y Coddeville, P. 1990. **Effect of clouds on photolysis rates at the surface: A practical method of estimation and its application to modeling study of the formation of photochemical oxidants;** *Atmos. Environm.* 24A(7):1705-1711.
- 33 Jones, F.L.; Miksad, R.W.; Laird, A.R. y Middleton, P. 1981. **A simple method for estimating the influence of cloud cover on the NO<sub>2</sub> photolysis rate constant;** *JAPCA,* 31(1): 42-45.

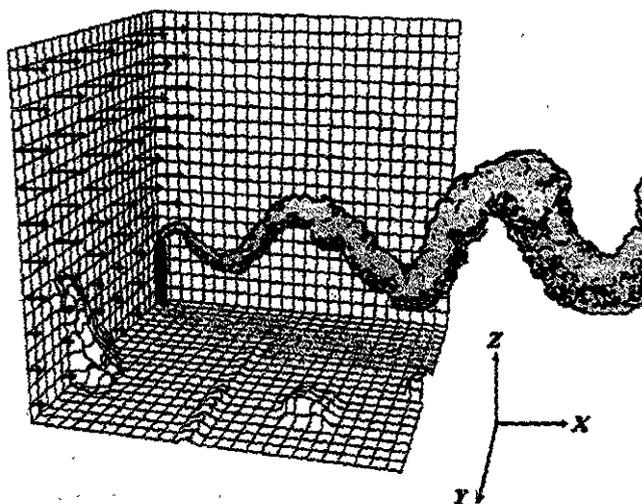
---

# CAPÍTULO 4

---

## MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (u C_i) = \nabla \cdot (K \nabla C_i) + R_i + S_i$$



### 4.1. INTRODUCCIÓN

Como se vio en el capítulo anterior, existen ciertos factores que afectan el comportamiento físico de las plumas industriales, mismos que caracterizan a la atmósfera local donde se sitúa la fuente puntual. Así también, se hizo una revisión de los principales temas relacionados a la cinética química y química atmosférica. Aquí se verán algunas de las teorías de aproximación más importantes para derivar ecuaciones que representen el transporte turbulento en la baja atmósfera, así como los resultados más relevantes reportados en la literatura especializada y que dan la idea conceptual de la influencia de la turbulencia atmosférica, en el fenómeno cinético-químico de las diversas reacciones que se llevan a cabo en las plumas industriales.

## 4.2. TEORÍAS APLICADAS A LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS

En este apartado se estudian dos formulaciones importantes que se han venido empleando hasta la fecha en la descripción matemática de la dinámica de un fluido: La formulación euleriana y la lagrangiana, mismas que tratan el movimiento de un fluido desde dos puntos de vista diferentes. Estas dos formulaciones son entonces aplicadas a la dispersión turbulenta de contaminantes atmosféricos, como se describe a continuación.

### 4.2.1. DESCRIPCIÓN EULERIANA DE LA DISPERSIÓN TURBULENTA

El desarrollo teórico de la formulación euleriana aplicada a la dispersión atmosférica de contaminantes atmosféricos, se basa en la ecuación de difusión atmosférica, la cual está fundada en un balance de materia que puede llevarse a cabo en un volumen infinitesimal que constituye a una pluma. Dicha ecuación tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_{\alpha}) = \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla C_{\alpha}) + r_{\alpha} \quad (4.1)$$

donde:

$C_{\alpha}$ : Concentración de la especie  $\alpha$

$\mathbf{V}$ : Velocidad del viento

$\mathbf{D}$ : Coeficiente de difusión molecular

$r_{\alpha}$ : Rapidez de producción ó de consumo de la especie  $\alpha$

La variable  $r_{\alpha}$  se define como:

$$r_{\alpha} = -\frac{dC_{\alpha}}{dt} = \sum_{i=1}^n k_i \prod_{\beta=0}^m C_{\beta}^{\gamma_{\beta i}} \quad (4.2)$$

donde:

$k_i$ : Constante de velocidad de reacción en la  $i$ -ésima reacción química

$C_{\beta}$ : Concentración de la  $\beta$ -ésima especie

$\gamma_{\beta i}$ : Coeficiente estequiométrico de la  $\beta$ -ésima especie en la  $i$ -ésima reacción química

Cabe notar que  $\alpha + \beta =$  número total de especies químicas presentes en el volumen de control. Si ahora se considera un término fuente,  $S_{\alpha}$ , el cual se define como la tasa de emisión de la

especie  $\alpha$  (en unidades de masa por unidad de tiempo), que es descargada a la atmósfera desde una fuente puntual, entonces, de la ecuación (4.1) se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_{\alpha}) = \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla C_{\alpha}) + r_{\alpha} + S_{\alpha} \quad (4.3)$$

Analizando las cantidades de la izquierda de la ecuación (4.3), se ve que el primer término representa la rapidez de cambio de la concentración de la especie  $\alpha$  en un intervalo de tiempo dado; el segundo término representa la cantidad de masa de la especie química  $\alpha$  que es transportada por el viento que viaja a una cierta velocidad  $\mathbf{V}$ . Observando los términos de la derecha de la misma ecuación, se nota que el primero representa al transporte que se lleva a cabo por efecto de la difusión molecular del gas contenido en el volumen de control, donde  $D$  es un tensor denominado coeficiente de difusividad turbulenta. Si se supone que este coeficiente de difusión molecular es constante ó, en otras palabras, si se considera que el proceso de dispersión es originado por los movimientos moleculares de las especies químicas presentes en una pluma, entonces los componentes diagonales de la matriz  $\mathbf{D}$  ( $\mathbf{D}_{ii}$ ,  $\mathbf{D}_{jj}$ ,  $\mathbf{D}_{kk}$ ), son idénticas en magnitud y el primer término de la derecha de la ecuación (4.3) se convierte en la expresión matemática de la segunda ley de Fick de la difusión molecular:

$$\nabla C_{\alpha} = \mathbf{D}(\nabla^2 C_{\alpha}) \quad (4.4)$$

y la ecuación (4.3) puede finalmente reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C_{\alpha}) = \mathbf{D}\nabla^2 C_{\alpha} + r_{\alpha} + S_{\alpha} \quad (4.5)$$

ya que se considera un flujo en régimen turbulento, haciendo uso de los promedios de Reynolds para las variables turbulentas de la ecuación (4.5) y tomando como una primera aproximación que  $R=0$ , se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial \langle C_{\alpha} \rangle}{\partial t} + \bar{\mathbf{V}} \cdot \nabla \langle C_{\alpha} \rangle + \nabla \cdot \langle \mathbf{V}' C_{\alpha}' \rangle = \mathbf{D}\nabla^2 \langle C_{\alpha} \rangle + S_{\alpha} \quad (4.6)$$

Como se puede apreciar, la ecuación (4.6) contiene una nueva variable desconocida, siendo ésta la correlación entre la velocidad fluctuante del viento y la concentración fluctuante de la especie  $\alpha$ ,  $\langle \mathbf{V}' C_{\alpha}' \rangle$ . Este término es muy difícil de evaluar experimentalmente<sup>[1-5]</sup>, por lo que a este caso se le conoce como "problema de cerradura de la turbulencia"; sin embargo, esta correlación puede aproximarse mediante la Teoría K, la cual se presenta a continuación.

#### 4.2.1.1. LA TEORÍA K

También conocida como la teoría del gradiente de transporte, esta hipótesis proporciona un medio práctico para relacionar a los flujos turbulentos  $\langle \mathbf{V}' C'_\alpha \rangle$  con la concentración media  $\langle C_\alpha \rangle$ , basados en una denominada longitud de mezcla, introducida por Prandtl<sup>[5]</sup>. Dicha relación es la siguiente:

$$\langle \mathbf{V}' C'_\alpha \rangle = -\mathbf{K} \nabla \langle C_\alpha \rangle \quad (4.7)$$

donde  $\mathbf{K}$  es un tensor de 3x3 que representa a la difusividad turbulenta. Este tensor mide el producto de la magnitud y la velocidad del remolino que resulta de la turbulencia. Si los ejes de las coordenadas del sistema coinciden con los ejes principales del tensor  $\mathbf{K}$ , entonces solamente los tres elementos diagonales  $K_{ii}$ ,  $K_{jj}$ , y  $K_{kk}$  no son cero. De aquí que la ecuación (4.7) pueda reescribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \langle u'_i C'_\alpha \rangle + \langle v'_j C'_\alpha \rangle + \langle w'_k C'_\alpha \rangle = & - \left\{ K_{ii} \frac{\partial}{\partial x_i} \langle C_\alpha \rangle + K_{jj} \frac{\partial}{\partial x_j} \langle C_\alpha \rangle \right. \\ & \left. + K_{kk} \frac{\partial}{\partial x_k} \langle C_\alpha \rangle \right\} \end{aligned} \quad (4.8)$$

También se pueden hacer otras dos suposiciones, de manera que la ecuación (4.8) pueda ser acoplada a la ecuación (4.6):

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

$$\mathbf{D} \nabla^2 C_\alpha \ll \nabla \langle \mathbf{V}' C'_\alpha \rangle \quad (4.9)$$

2. La atmósfera es un fluido incompresible:

$$\nabla \langle \mathbf{V} \rangle = 0 \quad (4.10)$$

Por lo que tomando en cuenta las ecuaciones (4.8)-(4.10), y sustituyéndolas en la ecuación (4.6), se obtiene finalmente:

$$\frac{\partial \langle C_\alpha \rangle}{\partial t} + \bar{\mathbf{V}} \cdot \nabla \langle C_\alpha \rangle = \nabla \cdot \mathbf{K} \nabla \langle C'_\alpha \rangle + S_\alpha \quad (4.11)$$

A la ecuación (4.11) se le denomina ecuación semiempírica de la difusión atmosférica. Si ahora se considera que existe reacción química en este sistema, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\frac{\partial \langle C_\alpha \rangle}{\partial t} + \bar{V} \cdot \nabla \langle C_\alpha \rangle = \nabla \cdot K \nabla \langle C_\alpha \rangle + \langle r_\alpha \rangle \langle C_\alpha \rangle + S_\alpha \quad (4.12)$$

para toda especie  $\alpha$ , donde la rapidez de reacción química,  $r_\alpha$ , es función de la concentración promedio.

Otra aproximación para los coeficientes turbulentos se obtiene relacionando los desplazamientos medios cuadrados de la especie  $\alpha$ , con las componentes de la difusividad turbulenta, mismas que se suponen constantes e idénticas en las direcciones  $X$  e  $Y$ , entonces<sup>[7]</sup>:

$$\begin{aligned} K_{ii} = K_{jj} = K_{yy} &= \frac{1}{2} \frac{d\sigma_y^2}{dt'} \\ K_{kk} = K_{zz} &= \frac{1}{2} \frac{d\sigma_z^2}{dt'} \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde:

$t'$ : tiempo recorrido por la especie  $\alpha$

$\sigma_y^2$ : desplazamiento medio cuadrado para una partícula dada, en la dirección  $y$

$\sigma_z^2$ : desplazamiento medio cuadrado para una partícula dada, en la dirección  $z$

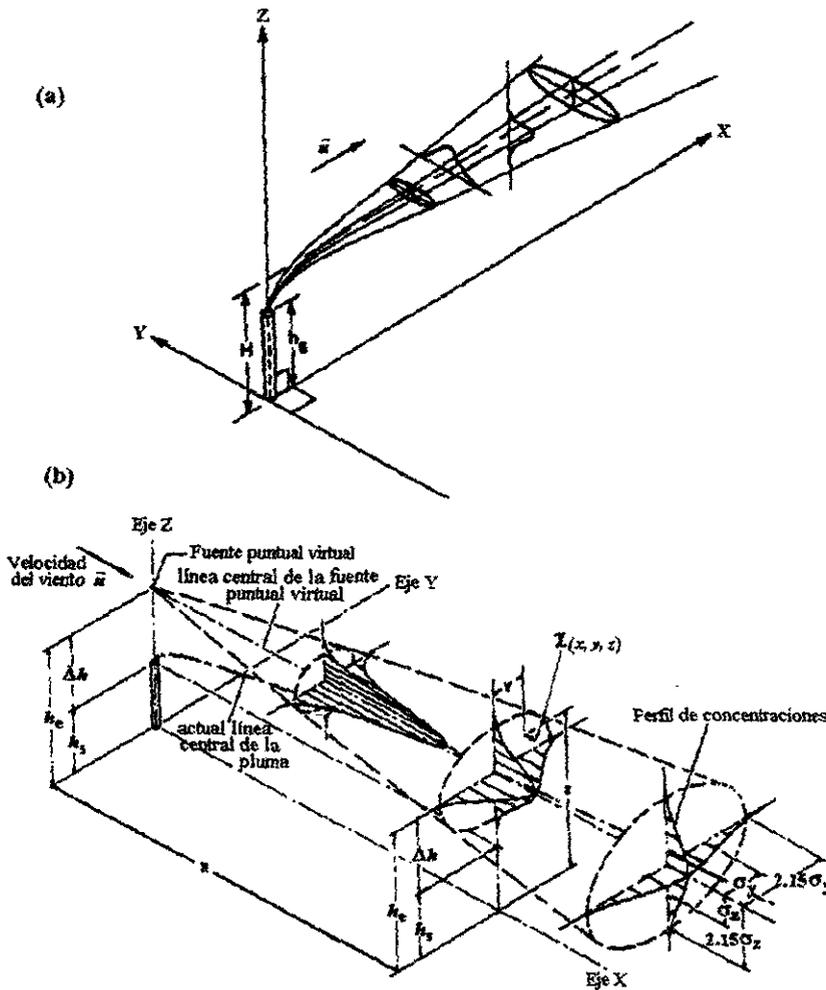
Si se usa la aproximación de Slender<sup>[8]</sup> para encontrar una solución particular de la ecuación (4.11), la concentración media de una especie química que se emite continuamente a partir de una fuente puntual, suponiendo que  $K_{ij} \neq K_{kk}$ , puede escribirse de la siguiente manera para un sistema en  $\mathbb{R}^3$ :

$$\langle C_\alpha(x, y, z) \rangle = \frac{Q}{4\pi x \sqrt{K_{jj} K_{kk}}} \exp \left[ -\frac{\bar{u}}{4x} \left( \frac{y^2}{K_{jj}} + \frac{z^2}{K_{kk}} \right) \right] \quad (4.14)$$

La aproximación de Slender dice que una pluma puede visualizarse como un conjunto de fumarolas, las cuales poseen una distribución de la concentración muy pronunciada alrededor de su centroide, sea en las direcciones  $x$ ,  $y$  ó  $z$ . Por lo tanto, el ancho de cada fumarola es pequeño comparado con la distancia recorrida por efecto del transporte debido al viento medio. Esto trae como consecuencia el considerar únicamente el perfil de concentraciones en las direcciones  $y$  y  $z$  en la línea central de la pluma, como puede notarse en la figura 4.1.

Para concluir este apartado, resta mencionar que la teoría  $K$  es muy aplicada en la modelación matemática de plumas reactivas<sup>[2]</sup>, debido a que los coeficientes de difusión turbulenta, la  $K$

en las ecuaciones (4.11) y (4.14), ofrecen una buena simplificación para el problema de la cerradura de la turbulencia, mencionado anteriormente.



**Fig. 4.1. Perfil de concentraciones a lo largo de la línea central de una pluma** [2]

(a) fuente elevada en la posición  $(0,0,H)$ ; (b) perfiles de concentración en tres dimensiones.  $h_c$ : altura de la chimenea,  $h_e$ : altura efectiva;  $H$ : altura de la pluma;  $\sigma_y$  y  $\sigma_z$  son las desviaciones estándar de las concentraciones en las direcciones  $y$  y  $z$ , respectivamente,  $\chi$  es la concentración en un punto en el espacio

#### 4.2.2. DESCRIPCIÓN LAGRANGIANA DE LA DISPERSIÓN TURBULENTA.

Esta formulación está basada en el estudio del comportamiento individual de las partículas representativas de un fluido, que en este caso sería el de las especies químicas que constituyen una pluma. La expresión matemática que representa a esta teoría es la siguiente:

$$\langle C(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) \langle C(\mathbf{r}_0, t_0) \rangle d\mathbf{r}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{t_0}^t \Psi(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) S(\mathbf{r}_0, t_0) dt_0 d\mathbf{r}_0 \quad (4.15)$$

donde:

- $\Psi(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0)$  : Función de densidad de probabilidad (*fdp*) de las partículas  
 $S(\mathbf{r}_0, t_0)$ : Término fuente en la posición  $\mathbf{r}_0$  al tiempo inicial  $t_0$   
 $\langle C(\mathbf{r}, t) \rangle$ : Concentración promedio al tiempo  $t$

El primer término de la derecha de la ecuación anterior representa a las partículas que se encuentran presentes inicialmente al tiempo  $t_0$ , mientras que el segundo término contabiliza a las partículas que salieron desde una fuente de emisión, al tiempo  $t_0$  y  $t$ . Si se conoce el valor de  $\Psi$  para  $\mathbf{r}_0$ ,  $t_0$ ,  $\mathbf{r}$  y  $t$ , entonces el cálculo de la concentración media de una especie química dada sería simplemente la evaluación de la integral de la ecuación (4.15). Sin embargo en la práctica, el cálculo experimental de  $\Psi$  es muy difícil de obtener. Intuitivamente se acepta que la ecuación (4.15) es aplicable sólo al transporte de las especies químicas presentes en una pluma, debido a que no se introducen términos de producción química de masa.

Analizando la ecuación (4.15) en su forma unidimensional, por ejemplo, para el eje de las abscisas  $y$ , suponiendo que no ocurren reacciones químicas en este sistema ideal y que, además, la difusión molecular es despreciable comparada con el movimiento turbulento de la atmósfera, se fijan las siguientes situaciones:

- La velocidad del viento  $u$  depende solamente del tiempo  $t$ , que es independiente de la distancia  $x$ .
- La velocidad  $u(t)$  es una variable aleatoria que depende solamente del tiempo  $t$ .
- La función de densidad de probabilidad (*fdp*) para la variable  $u(t)$  tiene la forma de la función de distribución normal, es decir:

$$fdp(u) = \frac{1}{\sigma_u \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(u - \bar{u})^2}{2\sigma_u^2}\right) \quad (4.16)$$

donde el valor medio de  $u$  es:

$$\langle u(t) \rangle = \bar{u} \quad (4.17)$$

con una desviación estándar  $\sigma_u$ .

d) También se supone que  $u(t)$  es un proceso aleatorio estacionario con la correlación:

$$\langle (u(t) - \bar{u})(u(\tau) - \bar{u}) \rangle = \sigma_u^2 \exp(-b|t - \tau|) \quad (4.18)$$

donde  $\tau$  es el tiempo requerido para viajar una distancia  $x$  dada. La ecuación (4.18) dice que la máxima correlación entre las velocidades a los dos tiempos especificados, solamente ocurre cuando ambos tiempos son iguales a  $\sigma_u^2$ . Como el tiempo de separación entre  $u(t)$  y  $u(\tau)$  aumenta, la correlación decae exponencialmente con un tiempo de decaimiento característico igual a  $1/b$ . Decir que el proceso es aleatorio sea estacionario, da a entender que las propiedades estadísticas de  $u$  en los dos diferentes tiempos  $t$  y  $\tau$ , dependen únicamente de  $t - \tau$  y no de cada valor individual.

De acuerdo a las anteriores hipótesis, la ecuación (4.15) se resuelve para una fuente de emisión  $S(t)$  que varía con el tiempo, localizada en  $x = 0$ . La solución<sup>[9]</sup> sería entonces:

$$C_\alpha(x, t) = \int_0^t \delta(x - X(t, \tau)) S(\tau) d\tau \quad (4.19)$$

$$X(t, \tau) = \int_\tau^t u(t') dt'$$

siendo  $X$  definida como la trayectoria de la especie  $\alpha$ , recorrida entre  $\tau$  y  $t$ . Con relación al inciso  $b$  del párrafo anterior, se puede decir que  $X$  es también una variable aleatoria, y consecuentemente, también lo es  $C_\alpha$ . Pero ya que se desea obtener el valor promedio de la concentración de la especie  $\alpha$ , entonces, tomando el valor esperado en la primera de las dos ecuaciones en (4.19):

$$\langle C_\alpha(x, t) \rangle = \int_0^t \langle \delta(x - X(t, \tau)) \rangle S(\tau) d\tau \quad (4.20)$$

Si se escribe la ecuación (4.16) en función de  $X$ ,  $t$  y  $\tau$ , se obtiene:

$$fdp(X; t, \tau) = P(X; t, \tau) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(X - \bar{X})^2}{2\sigma_x^2}\right) \quad (4.21)$$

donde  $P$  es la probabilidad que se ha estado manejando y reescribiendo la ecuación (4.20) en términos de la ecuación (4.21), se tiene el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \langle C_\alpha(x,t) \rangle &= \int_0^t S(t') \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - X(t,t')) P(X;t,t') dX dt' \\ &= \int_0^t S(t') P_X(x;t,t') dt' \end{aligned} \quad (4.22)$$

y si se compara a la ecuación (4.22) con la ecuación (4.15), se ve que  $P(x; t, t')$  es precisamente el valor correspondiente de  $\Psi(x, t | x_0, t_0)$ , excepto que no hay dependencia en  $x_0$  para el caso actual. Si se considera la analogía de que una fumarola producida por la fuente  $S(t)$  es una señal de longitud unitaria en el tiempo  $t = 0$ , es decir, que  $S(t) = \delta(t)$ , donde  $\delta$  es la función delta de Dirac, de la ecuación (4.22) se puede concluir<sup>[8]</sup>:

$$\langle C_\alpha(x,t) \rangle = \frac{1}{\sigma_x(t)\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma_x^2(t)}\right\} \quad (4.23)$$

Este es un resultado importante con evidencia experimental<sup>[8]</sup>, ya que la ecuación (4.23) representa a la concentración media de una especie química  $\alpha$ , la cual es descargada a una atmósfera que posee un flujo laminar y cuya velocidad del viento tiene la característica de ser un proceso aleatorio estacionario siendo su distribución del tipo gaussiano. En síntesis, la ecuación (4.23) representa el perfil de concentraciones de las especies químicas presentes en una pluma a lo largo de un eje dado, en la que solo se toma en cuenta el fenómeno físico de la dispersión turbulenta y no el fenómeno químico la cinética química. Generalizando a la ecuación (4.23) para un espacio tridimensional<sup>[8]</sup>:

$$\begin{aligned} \langle C_\alpha(x,t) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^{1.5} \sigma_x(t)\sigma_y(t)\sigma_z(t)} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{(x - \bar{x})^2}{\sigma_x^2(t)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{y^2}{\sigma_y^2(t)} + \frac{z^2}{\sigma_z^2(t)}\right)\right\} \end{aligned} \quad (4.24)$$

donde las varianzas en  $y$  y  $z$  están dadas en forma análoga a la ecuación (4.13). Si se considera una fuente continua, vista conceptualmente como aquella que empieza a emitir al tiempo  $t_0 = 0$  y continúa emitiendo hasta  $t \rightarrow \infty$ , la ecuación que describiría esta situación sería<sup>[8]</sup>:

$$\langle C_\alpha(x,t) \rangle = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (4.25)$$

donde  $Q$  se refiere a la cantidad de materia por unidad de tiempo que se descarga desde una chimenea en  $t = t_0 = 0$ . La ecuación anterior es muy importante en relación al estudio de la dispersión de contaminantes y es sumamente empleada en los denominados modelos de dispersión gaussiana ó modelos de pluma gaussiana.

#### 4.2.3. COMPARACIÓN ENTRE LA DESCRIPCIÓN LAGRANGIANA Y EULERIANA

La diferencia básica entre la formulación lagrangiana y euleriana es el sistema de referencia empleado en la estructura teórica de cada enfoque. En la figura 4.2 se muestran los sistemas de referencia para ambas formulaciones.

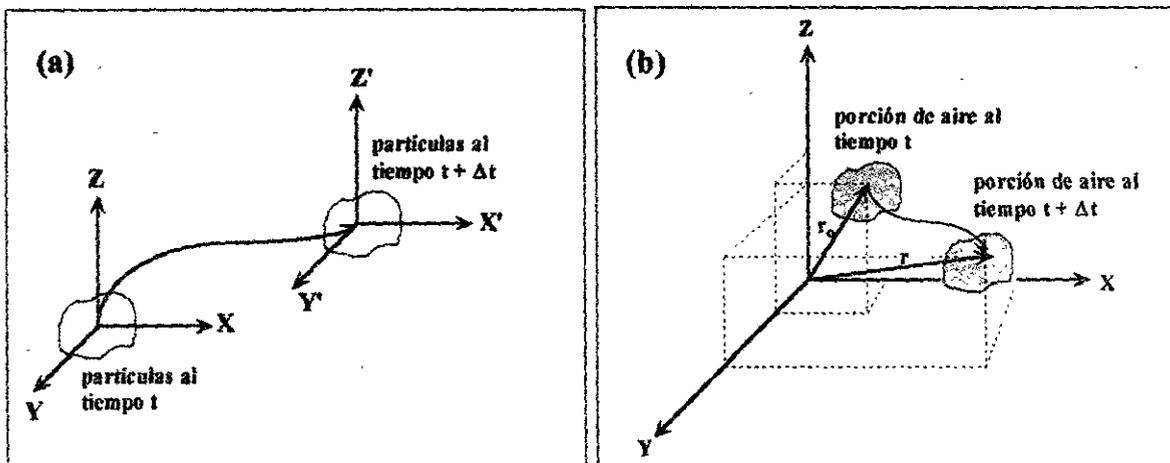


Fig. 4.2. Sistemas de coordenadas de referencia: (a) lagrangiano, y (b) euleriano<sup>[7]</sup>

Como puede verse en la figura 4.2-(a), el sistema de coordenadas lagrangiano sigue la trayectoria de un grupo de partículas del fluido, mientras que en la figura 4.2-(b), el sistema de coordenadas euleriano es fijo en el espacio.

Otra diferencia muy marcada entre ambas formulaciones, es que en la lagrangiana no posee el problema de la cerradura y sus matemáticas son más flexibles al problema de la dispersión de contaminantes, mientras que en la euleriana existe el problema de la cerradura, lo que ocasiona la creación de una nueva técnica de aproximación, la teoría K, que permite ligar a las

correlaciones turbulentas con propiedades atmosféricas fácilmente medibles. Así también, la inclusión de reacciones químicas en el problema de la dispersión turbulenta de contaminantes, especialmente las reacciones de segundo orden, no son muy fáciles de acoplar en el desarrollo lagrangiano, mientras que en la técnica euleriana se libera dicha dificultad. Sin embargo, ambas aproximaciones a la dispersión turbulenta pueden usar la teoría K para poder incluir la cinética química en el proceso del transporte turbulento<sup>[1-4]</sup>. En los modelos eulerianos, la teoría K es usada para simular la difusión atmosférica, mientras que en los modelos lagrangianos, la teoría K es implementada para poder calcular los coeficientes de difusión en y y z.

Con relación a la aplicación real de un modelo del tipo lagrangiano y euleriano, el primero posee ventaja sobre el segundo en el sentido de que el lagrangiano inherentemente tiene un bajo costo computacional en el desarrollo de sus cálculos numéricos, mientras que el euleriano no posee esta característica<sup>[5]</sup>. Esto se debe a que un modelo lagrangiano resuelve sus ecuaciones para una sola columna de aire que se mueve según la dirección y velocidad del viento, mientras que en un modelo euleriano, sus ecuaciones son resueltas simultáneamente en todos los nodos de una retícula cuadrada o rectangular, independientemente de la dirección y velocidad del viento en cada nodo de dicha malla.

#### **4.3. EFECTOS DEL MACROMEZCLADO Y MICROMEZCLADO EN PLUMAS INDUSTRIALES**

Los efectos de la turbulencia en una reacción química han sido clasificados por Builtjes y Talmon en dos tipos<sup>[9]</sup>:

- Efectos de macromezclado
- Efectos de micromezclado

El primero está vinculado con la acción de los remolinos del tamaño de la dispersión atmosférica de la pluma o de los cambios en la dirección del viento medio que tienden a modelar el desplazamiento global de una pluma (fenómenos de serpenteo y de flotación), mientras que los segundos están relacionados a los remolinos más pequeños presentes en una pluma, siendo éstos efectos los responsables de los procesos de difusión en el ámbito molecular. Por lo tanto, los efectos de micromezclado definen las fluctuaciones de las

concentraciones de las especies químicas en una pluma. Al macro y micromezclado también se les conoce como de procesos de difusión macroscópica y microscópica, respectivamente<sup>[10]</sup>. Estos efectos indudablemente influyen a los perfiles de concentración de los reactivos y de los productos de un cierto proceso cinético-químico<sup>[11]</sup>. Para probar lo anterior, se considera la siguiente reacción química:



por lo que las velocidades de reacción de A y B serían:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (4.27)$$

Si se supone que:

$$\rho x_A = PM_A C_A \quad (4.28)$$

donde (de igual forma para la especie B):

$\rho$ : Densidad de la mezcla gaseosa (se considera constante).

$C_A$ : Concentración molar de A.

$PM_A$ : Peso molecular de A

$x_A$ : Fracción másica de A ( $x_A + x_B = 1$ ).

Sustituyendo a la ecuación (4.28) en (4.27):

$$-\frac{\rho}{PM_A} \frac{dx_A}{dt} = -\frac{\rho}{PM_B} \frac{dx_B}{dt} = k \frac{\rho^2}{PM_A PM_B} x_A x_B \quad (4.29)$$

y haciendo reducciones algebraicas, se obtiene:

$$\begin{aligned} -\frac{dx_A}{dt} &= k \frac{\rho}{PM_B} x_A x_B = k' x_A x_B \\ -\frac{dx_B}{dt} &= k \frac{\rho}{PM_A} x_A x_B = k'' x_A x_B \end{aligned} \quad (4.30)$$

donde:

$$\begin{aligned} k' &= k \frac{\rho}{PM_B} \\ k'' &= k \frac{\rho}{PM_A} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Si ahora se consideran las fluctuaciones de la concentración en el ámbito microscópico ocasionadas por la turbulencia (efecto de micromezclado), usando las concentraciones promediadas en el tiempo, de acuerdo a los promedios de Reynolds, se obtiene:

$$\begin{aligned}x_A &= \overline{x_A} + x'_A \\x_B &= \overline{x_B} + x'_B\end{aligned}\quad (4.32)$$

Derivando la ecuación (4.32) con respecto al tiempo, se tiene:

$$\begin{aligned}\frac{dx_A}{dt} &= \frac{d\overline{x_A}}{dt} + \frac{dx'_A}{dt} \\ \frac{dx_B}{dt} &= \frac{d\overline{x_B}}{dt} + \frac{dx'_B}{dt}\end{aligned}\quad (4.33)$$

y ligando con la ecuación (4.30) y la (4.33)

$$\begin{aligned}\frac{dx_A}{dt} &= \frac{d\overline{x_A}}{dt} + \frac{dx'_A}{dt} = -k'(\overline{x_A} + x'_A)(\overline{x_B} + x'_B) \\ \frac{dx_B}{dt} &= \frac{d\overline{x_B}}{dt} + \frac{dx'_B}{dt} = -k''(\overline{x_A} + x'_A)(\overline{x_B} + x'_B)\end{aligned}\quad (4.34)$$

en la cual se considera lo siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{dx'_A}{dt} &= 0 \\ \overline{x'_A x'_B} &= \overline{x'_A x'_B} + \overline{x_A x'_B} + \overline{x'_A x_B}\end{aligned}\quad (4.35)$$

Desarrollando los binomios de la ecuación (4.34), se concluye:

$$\begin{aligned}\frac{d\overline{x_A}}{dt} &= -k'(\overline{x_A} \overline{x_B} + \overline{x'_A x'_B}) \\ \frac{d\overline{x_B}}{dt} &= -k''(\overline{x_A} \overline{x_B} + \overline{x'_A x'_B})\end{aligned}\quad (4.36)$$

De esta forma puede decirse que, cuando por efecto de la turbulencia ocurren correlaciones entre las fluctuaciones de las concentraciones, la velocidad de reacción estará influenciada por la expresión de correlación  $\overline{x'_A x'_B}$ , en la cual, si dicha cantidad es negativa, la velocidad de reacción disminuye, mientras que si es positiva la velocidad de reacción se incrementa. Solamente cuando esta cantidad es cero, lo cual se explica cuando no existen fluctuaciones en las concentraciones o cuando éstas no están correlacionadas, entonces la velocidad de reacción estará gobernada únicamente por el término  $\overline{x_A} \overline{x_B}$ .

Para conocer más a fondo el efecto del micromezclado y del macromezclado en una reacción química, se presenta el siguiente análisis. Remitiéndose a la ecuación (4.4), puede escribirse para las concentraciones  $x'_A$  y  $x'_B$ :

$$\frac{\partial x'_A}{\partial t} = D_A \nabla^2 x'_A = D_A \frac{\partial^2 x'_A}{\partial y_i \partial y_i} \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial x'_B}{\partial t} = D_B \nabla^2 x'_B = D_B \frac{\partial^2 x'_B}{\partial y_i \partial y_i}$$

donde se supone que la dirección de la difusión molecular está dada para el eje horizontal transversal. Multiplicando la ecuación (4.37) por  $x'_A$  y  $x'_B$ , respectivamente, sumando y promediando en el tiempo se obtiene:

$$\frac{\overline{\partial x'_A x'_B}}{\partial t} = D \frac{\overline{\partial^2 x'_A x'_B}}{\partial y_i \partial y_i} - 2D \frac{\overline{\partial x'_A}}{\partial y_i} \frac{\overline{\partial x'_B}}{\partial y_i} \quad (4.38)$$

Aquí se supone que  $D_A \approx D_B$ , consistente con la suposición de que  $PM_A \approx PM_B$ <sup>[11]</sup>. Como puede verse en la ecuación (4.38), el primer término del lado derecho, es una cantidad que mide la transferencia de la correlación  $\overline{x'_A x'_B}$  con sus alrededores, mientras que el segundo término mide la disminución local de  $\overline{x'_A x'_B}$  por acción de la difusión molecular, el cual puede aproximarse mediante la siguiente igualdad<sup>[11]</sup>:

$$2D \frac{\overline{\partial x'_A}}{\partial y_i} \frac{\overline{\partial x'_B}}{\partial y_i} = 2D \frac{\overline{x'_A x'_B}}{l_c^2} \quad (4.39)$$

En esta expresión, al parámetro  $l_c$  se le conoce como longitud de escala de Corrsin<sup>[12]</sup>. Para estos propósitos,  $l_c^{-2}$  puede aproximarse como:

$$\frac{1}{l_c^2} \cong \frac{0.05 \rho q}{\mu \Lambda} \quad (4.40)$$

donde<sup>[11]</sup>:

- $\mu$ : Viscosidad del aire =  $1.7 \times 10^{-4}$  g/cm-s
- $\rho$ : Densidad del aire =  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>
- $\Lambda$ : Longitud de escala ( $\sim 10^3$  cm para la capa límite atmosférica)
- $q$ : Norma del vector velocidad del viento (ecuación 3.1)

Si se suponen valores típicos de  $D$  y  $q$ , es decir<sup>[11]</sup>  $D = 0.17$  cm<sup>2</sup>/s y  $q = 30$  cm/s, sustituyéndolos en la ecuación (4.40), se tiene finalmente:

$$l_c \approx 10 \text{ cm}$$

$$\frac{2D}{l_c^2} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (4.41)$$

entonces, la velocidad de desaparición de  $\overline{x_A x_B}$  por difusión molecular (ecuación 4.38) es del orden de  $3.4 \times 10^{-3} \overline{x_A x_B}$ , lo cual tiende a ser igual a cero, y si este término es dominante, entonces la correlación de las fluctuaciones de las concentraciones en la ecuación (4.36) serán aproximadamente igual a cero y la reacción química procede de acuerdo al producto de las concentraciones medias. De esta forma, la velocidad de reacción química de las especies A y B estará controlada por la constante de velocidad de reacción y por las concentraciones medias de A y de B. Sin embargo, si esta correlación no tiende a cero y tiene magnitud positiva, la velocidad de reacción procede más rápidamente que la difusión de las especies químicas A y B; si su magnitud es negativa, la velocidad de reacción será suprimida y será dependiente de otros parámetros diferentes a la constante de velocidad de reacción y de las concentraciones medias de las especies químicas.

De aquí surge una pregunta: ¿Cómo saber en una situación real si una reacción es dominada por el macromezclado ó por el micromezclado? Pues bien, existen dos indicadores importantes que responden a la anterior interrogante. Ellos son:

- > El índice de segregación ó de mezclado no homogéneo,  $I_s$ .
- > El número de Damköler,  $N_{Da}$ .

El primero, analizado experimentalmente por Komori et al. <sup>[13]</sup>, se obtiene a partir de la ecuación (36), mediante la siguiente simplificación algebraica:

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{x_A}}{dt} &= -k' \left( 1 + \frac{\overline{x_A x_B}}{x_A x_B} \right) \overline{x_A x_B} = -k'(1 + I_s) \overline{x_A x_B} \\ \frac{d\overline{x_B}}{dt} &= -k'' \left( 1 + \frac{\overline{x_A x_B}}{x_A x_B} \right) \overline{x_A x_B} = -k''(1 + I_s) \overline{x_A x_B} \end{aligned} \quad (4.42)$$

definiendo al índice de segregación como:

$$I_s = \frac{\overline{x_A x_B}}{x_A x_B} \quad (4.43)$$

para las especies A y B. Dicho índice oscila en el intervalo  $[-1, 0]$  y dice que tanto influyen las fluctuaciones de las concentraciones en las concentraciones medias. En la tabla 4.1 se muestran las características del índice de segregación en relación con el micro y macromezclado.

**Tabla 4.1. Índice de segregación,  $I_s$ , y sus efectos en la velocidad de reacción<sup>[13,15]</sup>**

Valor de $I_s$	Efectos en el micro y macromezclado
-1	Corresponde a condiciones de segregación total, es decir, las reacciones químicas no se llevan a cabo
$-1 > I_s > 0$	Corresponde a un estado no homogéneo de la mezcla reactiva, por lo que las correlaciones de las concentraciones hacen disminuir la velocidad de reacción, misma que queda dependiente del grado de mezclado macroscópico de las especies químicas
0	Las especies químicas están mezcladas homogéneamente debido a la ausencia de correlaciones entre las fluctuaciones de las concentraciones

El número de Damköler,  $N_{Da}$ , relaciona a dos escalas de tiempo: La escala turbulenta,  $\tau_t$ , y la escala química,  $\tau_c$ :

$$N_{Da} = \frac{\text{escala de tiempo de la turbulencia}}{\text{escala de tiempo de la química}} = \frac{\tau_t}{\tau_c} \quad (4.44)$$

En la tabla 4.2 se muestran las características del número de Damköler y sus efectos en el macro y micromezclado.

**Tabla 4.2. Número de Damköler,  $N_{Da}$ , y sus efectos en la velocidad de reacción<sup>[13,15]</sup>**

Valor de $N_{Da}$	Efectos en el micro y macromezclado
$N_{Da} \gg 1$	El mezclado turbulento se debe a la difusión molecular, por ello, la mezcla gaseosa no es homogénea y las reacciones químicas no se llevarán a cabo completamente
$N_{Da} \approx 1$	La transformación química de A y B toma lugar con la misma rapidez que el proceso de mezclado. Las fluctuaciones de las concentraciones están correlacionadas, induciendo con ello variaciones en la velocidad de reacción
$N_{Da} \ll 1$	Se alcanzan condiciones de mezclado homogéneo antes de que la reacción química pueda iniciarse, siendo así despreciables las correlaciones de las concentraciones

Como se ha visto hasta ahora, todas las aproximaciones revisadas con relación al macro y micromezclado, están destinadas a los estudios de la dispersión turbulenta de contaminantes con la descripción Euleriana. Sin embargo, modelos híbridos que consideran a la descripción lagrangiana, pueden también hacer uso de las anteriores aproximaciones de la difusión macro y microscópica<sup>[12,14]</sup>.

Como conclusión a todo lo revisado en este apartado puede decirse que, *después de la descarga de contaminantes a la atmósfera a través de una chimenea, las especies químicas tienden a no estar totalmente mezcladas, de manera que la turbulencia atmosférica*

gradualmente diluye a los contaminantes presentes en la pluma, deduciendo con ello que la mayoría de las reacciones químicas proceden a distancias lejanas de la chimenea.

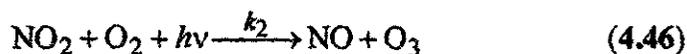
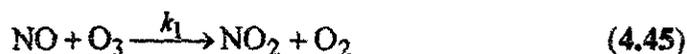
El argumento anterior resume al fenómeno denominado "fenómeno a escala de submalla" (*subgrid scale phenomena*). De acuerdo a dicho fenómeno, Burton et al. [16] consideran un esquema general de cómo tratar la química de los modelos de plumas reactivas, el cual se muestra en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3. Clasificación de los modelos de plumas reactivas con relación al tratamiento teórico de la cinética química y del mezclado en la pluma**<sup>[12,14]</sup>

Clase	Características	Ejemplos <sup>[14]</sup>
I	Consideran un volumen de dispersión inicial reducido, el cual es ocupado por las emisiones de las fuentes puntuales mismas que son más pequeñas que la resolución de la malla computacional. Se supone un mezclado uniforme en dicho volumen reducido	McRae et al. (1982), Forney et al. (1981), Cocks y Fletcher (1979)
II	Se supone que en cualquier sección transversal (circular) de la pluma, solamente una fracción del afluente está bien mezclada con el ambiente, mientras que el resto forma un núcleo rodeado por el material que está perfectamente mezclado. Este núcleo disminuye conforme la pluma se aleja de la fuente. La ventaja de esta concepción en relación con la clase I, es que aquí se emplean constantes empíricas vinculadas con el proceso de mezclado que se lleva a cabo en la pluma	-----
III	Toman en cuenta un volumen de dispersión inicial reducido y campos de concentraciones promedio:	
(a)	Suponen campos seccionalmente homogéneos. El volumen de la pluma es dividido en cajas rectangulares o bien en anillos elípticos concéntricos donde se considera que las especies químicas presentes en cada subvolumen están perfectamente mezcladas	Steward (1981) Seigneur (1983) Lusis (1976)
(b)	Suponen campos de concentración gaussianos en la parte interna de la pluma, además de que las fluctuaciones en las concentraciones son prácticamente despreciables, por lo que también se supone también una química con velocidad infinita	Lamb (1973) Corrsin (1974) Hegg (1977)
IV	Estos modelos toman en cuenta a las fluctuaciones atmosféricas, pero no consideran los gradientes de las concentraciones promedio	Hilst (1972) Bilger (1978)
V	Consideran los gradientes del campo medio y las fluctuaciones a escala fina	Borgi (1974) Donaldson (1976)
VI	Estos modelos tratan, en principio, una caracterización completa del sistema reaccionante a través de la estimación de funciones de densidad de probabilidad ( <i>fdp</i> ) de las concentraciones de todas las especies químicas. Por lo tanto, las ecuaciones de evolución están basadas en métodos de la Mecánica Estadística y son construidas precisamente para las <i>fdp</i> .	O'Brien et al. (1976), Dopazo (1976), O'Brien (1980)

#### 4.4. ESCALAS DE TIEMPO ENTRE LOS PROCESOS FÍSICOS Y QUÍMICOS QUE SE LLEVAN A CABO EN PLUMAS REACTIVAS

Básicamente, existen dos tipos importantes de escalas de tiempo que dominan a los procesos físicos y químicos en las plumas: La escala de tiempo de la cinética química, la cual define el tiempo máximo en que se llevará a cabo una reacción química en la atmósfera y la escala de tiempo del transporte turbulento, la cual define el tiempo máximo en que un remolino moverá un volumen gaseoso dado de una posición a otra. Por ello, en este apartado se ve cómo deducir estas escalas de tiempo para una pluma. Principalmente se ven las reacciones químicas no lineales que transcurren en tiempos relativamente cortos comparados con las escalas de tiempo de la turbulencia y, para hacerlo notar, se toman como patrón las reacciones del ciclo fotoquímico de los NO<sub>x</sub>, representado mediante el siguiente mecanismo de reacción<sup>[17]</sup>:



donde las constantes de velocidad de reacción están dadas por<sup>[17]</sup>:

$$k_1 = \frac{9.2 \times 10^5}{T} \exp\left(-\frac{1450}{T}\right), \quad \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1} \quad (4.47)$$

$$k_2 = 0 - 0.55, \quad \text{min}^{-1} \quad (4.48)$$

Así, las escalas de tiempo,  $\tau_c$ , para las anteriores reacciones químicas se definen como:

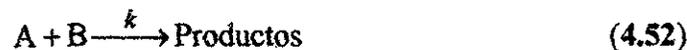
$$\tau_c = \frac{1}{k_1[\text{O}_3]} \quad (4.49)$$

$$\tau_c = \frac{1}{k_2} \quad (4.50)$$

En general, la escala de tiempo para cualquier proceso químico está dada por:

$$\tau_c = \frac{1}{k} \quad (4.51)$$

para cualquier reacción química que tenga la siguiente forma:



Si se considera ahora la escala de tiempo para los procesos físicos,  $\tau_p$ , la cual puede ser obtenida a partir de la velocidad de crecimiento de una pluma y si se supone que la forma de la pluma es descrita por un perfil Gaussiano y que su ancho está dado por los parámetros de dispersión de Pasquill,  $\sigma$ , entonces, la concentración de NOx (= NO + NO<sub>2</sub>), se obtiene con la siguiente expresión:

$$C_{\text{NO}_x} = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{(H-z)^2}{2\sigma_z^2} - \frac{(H+z)^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (4.53)$$

donde:

- $Q$ : Flujo másico
- $u$ : Velocidad del viento
- $y, z$ : Coordenadas cartesianas ( $y$  es perpendicular a la dirección del viento)
- $\sigma_y, \sigma_z$ : Parámetros de dispersión de Pasquill<sup>[5]</sup>
- $H$ : Altura efectiva de la chimenea.

Si la velocidad de dilución de material en la pluma es directamente proporcional a la velocidad con la cual se incrementa la superficie ó sección transversal de dicha pluma, la cual es perpendicular a la dirección del viento, entonces puede decirse que:

$$\tau_p^{-1} \approx \frac{1}{\sigma^2} \frac{d\sigma^2}{dt} \quad (4.54)$$

Si se supone que el coeficiente de dispersión puede aproximarse por la siguiente expresión:

$$\sigma = ax^b \quad (4.55)$$

donde  $x$  es la distancia recorrida desde la fuente de emisión,  $a$  y  $b$  son coeficientes empíricos; y si además se supone que los valores de  $a$  y  $b$  son iguales a 0.2 y 0.83, respectivamente<sup>[18]</sup>, entonces la escala de tiempo del proceso físico estará dado por  $\tau_p \approx 0.6t$ . Bajo condiciones normales ambientales diurnas, puede suponerse que la ecuación (4.49) es aproximadamente igual a 5 min<sup>[18]</sup> (considerando una concentración de ozono igual a 10 ppm), entonces, como puede verificarse, el proceso de mezclado turbulento en las cercanías de la pluma es más rápido que el proceso químico; en otras palabras,  $\tau_p/\tau_c < 1$  en los primeros 5-10 minutos después de la descarga de contaminantes de la chimenea a la atmósfera.

Así entonces en conclusión general, como ya se había comprobado en el apartado anterior, los procesos físicos de dispersión y difusión atmosférica son los que dominan el espaciamento temporal en la modelación de la química y transporte de plumas reactivas turbulentas. No

obstante, hay que considerar que para el presente caso se empleó un mecanismo de reacción constituido por dos reacciones químicas rápidas, describiendo una cinética de reacción no lineal y que por lo tanto, al tomar en cuenta otro tipo de mecanismo de reacción, se tendría que considerar un nuevo esquema completo de reacción <sup>[19]</sup>.

## REFERENCIAS

- 1 Strobe, M.A. 1973. **Orígenes y control de la contaminación ambiental**. CECSA. México, D.F. México.
- 2 Zanneti, P. 1990. **Air pollution modelling**. Van Nostrand Reinhold. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 3 Peters, L.K.; Berkowitz, C.M.; Carmichael, G.R.; Easter, R.C.; Fairweather, G.; Ghan, S.J.; Hales, J.M.; Leung, L.R.; Pennell, W.R.; Potra, F.A.; Saylor, R.D. y Tsang, T.T. (1995). **The current state and future direction of eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species: A review**. Atmos. Environm. 29(2):189-222.
- 4 Gyr, A. y Rys, F-S. 1995. **Diffusion and transport of pollutants in atmospheric mesoscale flow fields**. Kluwer Academic Publishers. Holanda.
- 5 Pasquill, F. y Smith, F.B. 1983. **Atmospheric diffusion**. 3a edición. John wiley & Sons. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 6 Bird, R.B.; Steward, W.E. y Lightfoot, E.N. 1997. **Fenómenos de transporte**. 4a. reimpression. Editorial Reverté. Madrid, España.
- 7 Dobbins, R.A. 1979. **Atmospheric motion and air pollution**. John Wiley & Sons. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 8 Seinfeld, J.H. 1986. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. John Wiley & Sons. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 9 Galmarini, S.; Vilà del Arellano, J. y Duynkerke, P. G. 1995. **The effect of micro-scale turbulence on the reaction rate in chemically reactive plume**, Atmos. Environm. 29(1):87-95.
- 10 Laidler, K.J. y Meiser, J.H. 1997. **Fisicoquímica**. CECSA, 1a. edición. México, D.F. México.
- 11 Donaldson, C. duP. y Hilst, G. R. 1972. **Effect of inhomogeneous mixing on atmospheric photochemical reactions**. Environ. Sci. Technol. (6):812-816.
- 12 Georgopoulos, G.P. y Seinfeld, J. H. 1986. **Mathematical modeling of turbulent reacting plumes-I. General theory and model formulation**. Atmos. Environm. 20(9):1791-1807.
- 13 Komori, S.; Hunt, J.C.R.; Kanzaki, T. y Murakami, Y. 1991. **The effects of turbulent mixing on the correlation between two species and on concentration fluctuations in non-premixed reacting flows**. J. Fluid Mech. 228:629-659.
- 14 Seinfeld, J.H. 1988. **Ozone air quality models: a critical review**. JAPCA, 38(5):616-645.
- 15 Galmarini, S.; Vilá De Arellano, J. y Duynkerke, P.G. 1995. **The effect of micro-scale turbulence on the reaction rate in chemically reactive plume**. Atmos. Environm. 29(1):87-95.

- 16 Burton, C.S.; Liu, M.K.; Roth, P.M.; Segneur, C. y Whitten, G.Z. 1983. **Chemical transformation in plumes**. En: Air pollution modeling and its applications II, Plenum Press. Pp: 3-58. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 17 Georgopoulos, G.P.; Seinfeld, J.H. 1986. **Mathematical modeling of turbulent reacting plumes-II. Application to the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system**; Atmos. Environm. 20(9):1809-1818.
- 18 De Arellano, Vilà-Guerau J.; Talmon, A.M. y Builtjes, P.J.H. 1990. **A chemically reactive plume model for the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system**. Atmos. Environm. 24A(8):2237-2246.
- 19 Salcido, A.; Celada, A.T.; Díaz, M.L. y Rodas, A. 1996. **Modelación matemática del impacto de plumas reactivas**. En: Mexico Power Conference Proceedings, Octubre. 8-10. Monterrey, México.

---

# C A P Í T U L O 5

---

## FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE UN MODELO DE PLUMAS REACTIVAS TURBULENTAS

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Como se vio en capítulos anteriores, los modelos de calidad del aire que actualmente se aplican, comúnmente están basados en la ecuación de la difusión turbulenta:

$$\frac{\partial \langle C_i \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \langle C_i \rangle \langle \mathbf{V} \rangle + \nabla \cdot \langle \mathbf{V}' C_i' \rangle \right] = \langle r_i \rangle \quad (5.1)$$

donde  $C_i$  es la densidad de masa de la  $i$ -ésima especie química,  $\mathbf{V}$  es el vector de la velocidad del viento, y  $r_i$  es la producción química de masa de la  $i$ -ésima especie química. Como puede observarse, esta ecuación incluye un término de correlación entre las fluctuaciones de la velocidad del viento y la densidad de masa, el cual es difícil de evaluar experimentalmente y, de acuerdo con en el capítulo anterior, a la evaluación o determinación de este tipo de correlaciones se le conoce como problema de la cerradura de la turbulencia, el cual se resuelve generalmente suponiendo diversas hipótesis empíricas, tales como la teoría K o teoría del gradiente de transporte<sup>[1,2]</sup>, donde este término de correlación queda expresado en función de parámetros fácilmente medibles, tales como los conocidos parámetros de dispersión de Pasquill<sup>[2]</sup>. Sin embargo, aún resolviendo el problema de la cerradura de la turbulencia, la solución numérica de la ecuación (5.1) es muy laboriosa y difícil de llevar a cabo (pero no imposible), la cual se hace muy a menudo mediante la aplicación de los métodos de diferencias finitas o algunas de sus variantes, como el método de Crank-Nicholson, entre otros<sup>[3-5]</sup>. Estos métodos consumen demasiado tiempo de CPU por el hecho de que son métodos iterativos que resuelven comúnmente un número significativamente grande de ecuaciones algebraicas lineales simultáneas en cada punto nodal de una malla de cálculo.

A diferencia de las formulaciones de los modelos convencionales que se encuentran en la

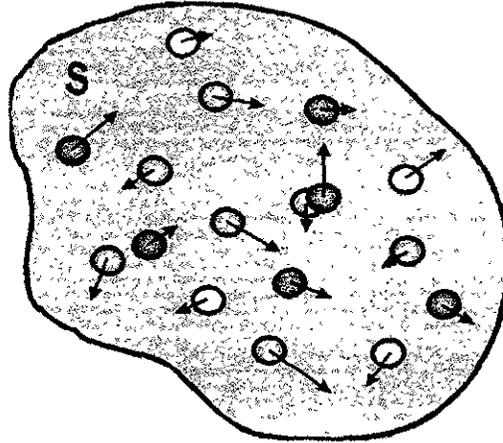
literatura, en el presente capítulo se propone la formulación matemática de un modelo de dispersión turbulenta de contaminantes reactivos, la cual tiene como punto de partida la forma integral de la ecuación de balance de materia con reacción química, y no su forma diferencial como en la ecuación (5.1). Para dicha formulación debe empezarse entendiendo al sistema como una mezcla gaseosa de especies químicamente reactivas que evolucionan en una región fija del espacio, misma que es considerada desde un principio como un conjunto finito de celdas, cada una de las cuales a su vez es vista como un reactor químico abierto respecto al intercambio de masa con sus alrededores. Las ecuaciones básicas del modelo se establecen aplicando a cada celda del sistema la forma integral de la ecuación de balance de masa para cada especie química, bajo la hipótesis de que las propiedades fisicoquímicas en cada una de las celdas presentan uniformidad espacial local.

Una característica importante de este modelo es que no involucra la solución numérica de ecuaciones en diferenciales parciales, y por lo tanto, como se ve en los siguientes capítulos, los cálculos no presentan las dificultades típicas de los métodos numéricos convencionales para este tipo de ecuaciones. La implementación computacional de este modelo, la cual tendrá por nombre MOTTQUIP (Modelo de Transporte Turbulento y Química de Plumas), será mediante la codificación en FORTRAN90 de un sistema bidimensional del modelo que a continuación se describe, mismo que se proporciona en el apéndice uno de la presente tesis.

## 5.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MODELO

Imaginando que se tiene una región fija  $S$  en el espacio, tal como se muestra en la figura 5.1, por donde circula una mezcla gaseosa constituida por  $n$  especies químicas (o simplemente especies), las cuales se mueven con la velocidad del viento  $V$  y que algunas de estas especies forman una atmósfera que se mueven en el dominio de interés  $S$ , mientras que el resto de las partículas son inyectadas dentro de esta región, se forman las especies ajenas al sistema o especies contaminantes. Por esta razón se supondrá que todas las especies son distinguibles y se etiquetarán como del tipo 1, 2, 3, 4, ...,  $\alpha$ , ...,  $n$ . La densidad de masa de la especie  $\alpha$  será denotada por  $C_{\alpha}$ , y es una función de su posición en el espacio y del tiempo. En general, todas las especies presentes en el dominio  $S$  evolucionan con el tiempo mediante los procesos de

dispersión, de transporte de masa producido por el viento, y químicos, las cuales están gobernadas por las condiciones dinámicas del sistema.



**Fig. 5.1. Región de interés para la modelación del transporte turbulento de masa**

Suponiendo que los campos de velocidad del viento y de temperatura son conocidos y establecidos, de manera que el problema que interesa es el de poder determinar las distribuciones espacio-temporales de todas las especies involucradas en el sistema, en otras palabras, se quiere conocer las densidades de masa de las  $n$  especies químicas que participan en los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en la región  $S$ , y que dependen de la posición y del tiempo.

De la teoría del fenómeno de transporte, la forma integral de la ecuación de continuidad que describe a los procesos de dispersión, transporte por el viento y transformación química, para una subregión  $R$  del espacio  $S$ , tiene la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt} \int_R C_\alpha(\mathbf{x}, t) dV_S + \oint_{\partial R} \mathbf{J}_\alpha(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA = \int_R r_\alpha(\mathbf{x}, t) dV_S \quad (5.2)$$

El primer término del lado izquierdo de la ecuación anterior, calcula la rapidez de cambio de masa de la especie  $\alpha$  contenida en la subregión  $R$ , mientras que el segundo término, representa el flujo neto de masa de la especie  $\alpha$  a través de la frontera de la subregión  $R$ . El término del lado derecho calcula la rapidez de producción química de masa para la especie  $\alpha$  en la subregión  $R$ .

El flujo neto de masa de la especie  $\alpha$  puede desglosarse en la sumatoria del flujo másico por difusión molecular,  $(\mathbf{J}_\alpha)_{\text{dif. molec.}}$  y el flujo másico por difusión atmosférica,  $(\mathbf{J}_\alpha)_{\text{atmos.}}$ . Así, el

flujo neto de masa puede calcularse con la siguiente expresión:

$$\mathbf{J}_\alpha(\mathbf{x}, t) = (\mathbf{J}_\alpha)_{\text{dif. molec.}} + (\mathbf{J}_\alpha)_{\text{atmos.}} = (C_\alpha \mathbf{V}_\alpha)_{\text{dif. molec.}} + (C_\alpha \mathbf{V})_{\text{atmos.}} \quad (5.3)$$

donde  $\mathbf{V}_\alpha$  es la velocidad promedio de la especie  $\alpha$  en la mezcla gaseosa, a nivel molecular. Debido a que los procesos por difusión molecular son mucho más cortos que los procesos por difusión atmosférica ( $10^{-1}$  y  $10^4$  s respectivamente<sup>[6]</sup>), el término de flujo por difusión molecular puede despreciarse en la ecuación (5.3), de manera que se puede reescribir en la siguiente forma:

$$\mathbf{J}_\alpha = (\mathbf{J}_\alpha)_{\text{atmos.}} = (C_\alpha \mathbf{V})_{\text{atmos.}} = C_\alpha \mathbf{V} \quad (5.4)$$

Si se divide la región  $S$  de interés en un conjunto finito de celdas, de tal manera que constituyan una partición del dominio  $S$  y tomando en cuenta una celda en particular, por ejemplo la  $i$ -ésima celda,  $c_i$ , el promedio espacial de una propiedad  $F$  en dicha celda puede expresarse como sigue:

$$[F](\mathbf{r}_i, t) = \frac{1}{V_i} \int_{c_i} F(\mathbf{x}, t) dV_S \quad (5.5)$$

donde  $V_i$  es el volumen de la  $i$ -ésima celda y  $[F]$  es el promedio espacial de  $F$  sobre el volumen de  $c_i$ , el cual depende del vector de posición  $\mathbf{r}_i$  de dicha celda y del tiempo. Este vector de posición puede fijar un punto en el espacio que se define convenientemente para situar la posición de cualquiera de las celdas  $c_i$ .

Si se sustituye la ecuación (5.4) en la ecuación (5.2) y luego se aplica la ecuación (5.5) al resultado obtenido, se tiene lo siguiente:

$$\frac{d}{dt} [C_\alpha](\mathbf{r}_i, t) + \frac{1}{V_i} \oint_{\partial c_i} \mathbf{V}(\mathbf{x}, t) C_\alpha(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA = [r_\alpha](\mathbf{r}_i, t) \quad (5.6)$$

Si se considera el intervalo que va desde  $t$  a  $t+\delta t$ , suponiendo que  $\delta t$  es suficientemente pequeño, se puede entonces aproximar la ecuación anterior a la siguiente expresión:

$$[C_\alpha](\mathbf{r}_i, t+\delta t) = [C_\alpha](\mathbf{r}_i, t) + \delta t \Phi_\alpha(\mathbf{r}_i, t) + \delta t [r_\alpha](\mathbf{r}_i, t) \quad (5.7)$$

siendo  $\Phi_\alpha$  expresado como:

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}_i, t) = -\frac{1}{V_i} \oint_{\partial c_i} \mathbf{V}(\mathbf{x}, t) C_\alpha(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA \quad (5.8)$$

La ecuación (5.8) se refiere al flujo neto de la especie  $\alpha$  entre la celda  $c_\beta$  con sus celdas vecinas, y se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Phi_{\alpha}(\mathbf{r}_i, t) = \Phi_{\alpha}^e(\mathbf{r}_i, t) - \Phi_{\alpha}^s(\mathbf{r}_i, t) \quad (5.9)$$

donde  $\Phi_{\alpha}^e$  es el flujo másico de la especie  $\alpha$  que recibe la celda  $c_i$  de sus alrededores, y  $\Phi_{\alpha}^s$  es el flujo másico de la especie  $\alpha$  que sale de la celda  $c_i$  y que reciben sus vecinos. De las ecuaciones (5.8) y (5.9), se puede ver que el flujo de entrada depende sólo de la velocidad y de la densidad de masa de la especie  $\alpha$  en las celdas vecinas, mientras que el flujo de salida depende únicamente de la velocidad y de la densidad de masa de la especie  $\alpha$  presente en la celda  $c_i$ .

De acuerdo con lo anterior y, suponiendo además que las celdas que componen el dominio de interés son cubos uniformes con arista de longitud  $L$  y, fijando el vector de posición  $\mathbf{r}_i$  en el centro geométrico de cada celda, pueden entonces calcularse los flujos de salida y de entrada,  $\Phi_{\alpha}^s$  y  $\Phi_{\alpha}^e$ , respectivamente, como:

$$\Phi_{\alpha}^s(\mathbf{r}_i, t) = \frac{1}{L} [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i, t) \{ |u(\mathbf{r}_i, t)| + |v(\mathbf{r}_i, t)| + |w(\mathbf{r}_i, t)| \} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha}^e(\mathbf{r}_i, t) = & \frac{1}{2L} \{ [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_1 L, t) \{ |u(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_1 L, t)| + |u(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_1 L, t)| \} + \\ & + [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_1 L, t) \{ |u(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_1 L, t)| + |u(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_1 L, t)| \} - \\ & - [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_2 L, t) \{ |v(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_2 L, t)| + |v(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_2 L, t)| \} + \\ & + [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_2 L, t) \{ |v(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_2 L, t)| + |v(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_2 L, t)| \} - \\ & - [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_3 L, t) \{ |w(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_3 L, t)| + |w(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_3 L, t)| \} + \\ & + [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_3 L, t) \{ |w(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_3 L, t)| + |w(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_3 L, t)| \} \} \end{aligned} \quad (5.11)$$

donde  $u$ ,  $v$  y  $w$  son las tres componentes ortogonales de la velocidad del viento  $\mathbf{V}$ . Las dos ecuaciones anteriores son válidas si se cumple la siguiente restricción para cada celda:

$$\| \mathbf{V}(\mathbf{r}, t) \| < \frac{L}{\delta t} \quad (5.12)$$

No es complicado demostrar que las ecuaciones (5.10) y (5.11) son válidas bajo la hipótesis de que cada celda es suficientemente pequeña, de modo que puede suponerse uniformidad espacial local de las propiedades del sistema. El efecto derivado de las correlaciones espaciales que surgen debido a la no-uniformidad espacial de las propiedades en el interior de cada celda es un problema digno de ser estudiado, pero que no será abordado en el presente trabajo ya que representa otra línea de investigación.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### 5.3. MODELACIÓN DEL PROCESO DE CINÉTICA QUÍMICA EN FASE GASEOSA

Bajo la misma hipótesis de uniformidad espacial local, puede mostrarse que para cada celda del sistema, la media espacial de la rapidez de transformación química de las especies químicas presentes en el sistema (por unidad de volumen de celda) puede expresarse, en primera aproximación, de la siguiente forma:

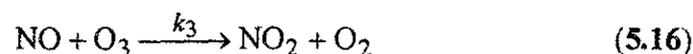
$$[r_\alpha](r_i, t) = \lambda_\alpha \sum_{q=1}^m E_{\alpha q} k_q \prod_{v=1}^n C_v^{-E_{vq}} \quad (5.13)$$

donde:

- $k_q$ : Constante de velocidad de reacción para la  $q$ -ésima reacción química
- $C_v$ : Concentración en ppm de la  $v$ -ésima especie química ( $v = 1, 2, 3, \dots, \alpha, \dots, n$ )
- $E_{\alpha q}$ : Matriz de los coeficientes estequiométricos de la  $q$ -ésima reacción química
- $E'_{vq}$ : Matriz de los coeficientes estequiométricos de los reactivos
- $\lambda_\alpha$ : Factor de conversión para la especie  $\alpha$  (de ppm a  $g/m^3$ )

La convención de signos para los coeficientes estequiométricos es, como se vio en capítulos anteriores, negativo para los reactivos y positivo para los productos. Si el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas (EDO), descritas en forma resumida por la ecuación (5.13) no es muy grande en número, lo cual quiere decir que el número de especies involucradas en la química del sistema es pequeño, entonces, dicho conjunto de EDO pueden resolverse por el método de Runge-Kutta de cuarto orden<sup>[3,7]</sup>, si por el contrario, el conjunto de EDO es grande en número, lo cual quiere decir que el número de especies involucradas en la química del sistema es cuantioso y, por lo tanto, el mecanismo de reacción es muy complejo. Entonces se puede hacer uso de algún método de integración de EDO del tipo multipaso con un predictor-corrector en cada paso de integración, como los métodos de Adams-Moulton, Adams-Bashforth o el de Gear<sup>[3,7]</sup>.

Para ejemplificar el uso de la ecuación (5.13), se empezará con el conocido mecanismo de reacción del ciclo fotoquímico de los NO<sub>x</sub>, y que se describe mediante las siguientes reacciones químicas<sup>[4]</sup>:



con las siguientes constantes de velocidad de reacción<sup>[4]</sup>:

$$k_1 = 0 - 0.6 \left[ \text{min}^{-1} \right] \quad (5.17)$$

$$k_2 = \frac{0.246}{T^2} \exp\left\{ \frac{510}{T} \right\} \left[ \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1} \right] \quad (5.18)$$

$$k_3 = \frac{9.2 \times 10^5}{T} \exp\left\{ -\frac{1450}{T} \right\} \left[ \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1} \right] \quad (5.19)$$

donde M es una especie química apolar que absorbe la energía liberada en la reacción (5.15) y que generalmente se supone igual a la concentración de nitrógeno atmosférico<sup>[4]</sup>. Aplicando entonces la ecuación (5.13) al sistema de reacciones (5.14)-(5.16), se obtiene:

$$[r_\alpha] = \lambda_\alpha \sum_{q=1}^3 E_{\alpha q} k_q \prod_{v=1}^5 C_v^{-E'_{vq}} \quad (5.20)$$

donde las matrices  $E_{\alpha q}$  y  $E'_{vq}$  están dadas como:

$$E_{\alpha q} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

$$-E'_{vq} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

La primera, segunda, tercera, cuarta y quinta columna de estas matrices están dadas para el  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , y  $\text{O}$ , respectivamente. Cada renglón en dichas matrices corresponde a las reacciones 5.14, 5.15 y 5.16, respectivamente. Por lo tanto, el desglose de la ecuación (5.20), como ya se vio en capítulos anteriores, produce el siguiente conjunto de EDO:

$$[r_{\text{NO}}] = k_1 C_{\text{NO}_2} - k_3 C_{\text{NO}} C_{\text{O}_3} \quad (5.23)$$

$$[r_{\text{NO}_2}] = -k_1 C_{\text{NO}_2} + k_3 C_{\text{NO}} C_{\text{O}_3} \quad (5.24)$$

$$[r_{\text{O}_2}] = -k_2 C_{\text{O}} C_{\text{O}_2} C_{\text{M}} + k_3 C_{\text{NO}} C_{\text{O}_3} \quad (5.25)$$

$$[r_{\text{O}_3}] = k_2 C_{\text{O}} C_{\text{O}_2} C_{\text{M}} - k_3 C_{\text{NO}} C_{\text{O}_3} \quad (5.26)$$

$$[r_{\text{O}}] = k_1 C_{\text{NO}_2} - k_2 C_{\text{O}} C_{\text{O}_2} C_{\text{O}_3} \quad (5.27)$$

La deducción de un mecanismo de reacción para la simulación de la dispersión atmosférica de

contaminantes, es complicada de llevar a cabo<sup>[3]</sup>. Sin embargo, dependiendo de la identificación experimental cualitativa y cuantitativa de las emisiones fijas o móviles de contaminantes para una zona de interés dada (proceso denominado inventario de emisiones), pueden incluirse o excluirse especies y reacciones químicas a un mecanismo de reacción propuesto en una primera aproximación<sup>[8]</sup>. Después, a dicho mecanismo se le puede aplicar dos técnicas de reducción, una de ellas es el análisis de sensibilidad<sup>[9-11]</sup>, que tiene como finalidad la de observar cuáles son las variables más relevantes (constantes de velocidad de reacción, especies y reacciones químicas) para algún mecanismo de reacción dado; la segunda técnica es meramente comparativa, en la que se cotejan los cálculos de concentraciones obtenidos con el esquema químico propuesto con las concentraciones experimentales de otros mecanismos validados y reportados en la literatura especializada. Otra vía alterna para seleccionar un mecanismo de reacción que será aplicado a la simulación de la contaminación atmosférica, es mediante la elección directa de un esquema químico de reacción implícito reportado en la literatura<sup>[3]</sup>, por ejemplo, alguno de los mecanismos de reacción mencionados en la tabla 3.2. Como puede verse, todo lo expuesto hasta el momento proporciona los elementos necesarios para calcular numéricamente las densidades de masa de todas las especies químicas involucradas en el sistema, para cada una de sus celdas, en función del tiempo. Para ello, sólo se requiere adicionalmente la especificación del mecanismo de reacción que describe la química del sistema. No obstante, el conocimiento de los campos de viento y de temperatura (en régimen turbulento) para el dominio de interés, hasta el momento no se han especificado. Este problema se resolverá en el siguiente punto.

#### **5.4. EL PROBLEMA DE LOS CAMPOS DE VIENTO Y DE TEMPERATURA TURBULENTOS**

Generalmente, los efectos de la turbulencia atmosférica se introducen en los modelos convencionales de dispersión de contaminantes mediante la especificación de coeficientes de difusión turbulenta, de acuerdo con la teoría K. En el caso actual esto no es posible, ya que los flujos turbulentos no se han considerado explícitamente en las ecuaciones básicas del modelo, es decir en las ecuaciones (5.6)-(5.13). Por ello, aquí se introduce el efecto de la turbulencia atmosférica de la siguiente manera: Suponiendo que la velocidad del viento,  $V(x,t)$ , es el

campo real de la velocidad del viento en el dominio de interés, este campo puede expresarse, aplicando los promedios de Reynolds, para un punto  $x$  al tiempo  $t$ , como:

$$V(x,t) = \langle V(x,t) \rangle + V'(x,t) \quad (5.28)$$

Ahora bien, si se miden en un punto dado del espacio las tres componentes de la velocidad del viento ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ), usando un anemómetro triaxial o ultrasónico, se encuentra que las fluctuaciones turbulentas (alrededor del valor medio) de cada componente de la velocidad del viento se distribuyen de acuerdo con una cierta función de distribución, la cual depende del estado de desarrollo de la turbulencia atmosférica en el sitio de medición, pero que no se desvía, en general, de manera considerable respecto a la función de distribución normal o de Gauss.

Para dar soporte a lo antes mencionado, se hicieron pruebas experimentales empleando un anemómetro-termómetro ultrasónico<sup>[12]</sup>, en la refinería "Graí. Lázaro Cárdenas", en Minatitlán, Veracruz<sup>[13]</sup>. En la figura 5.2. se muestran las gráficas de 36,000 datos de las tres componentes de la velocidad del viento (m/s), y de la temperatura ambiente (°C). Los histogramas de esta figura muestran en la parte superior las ecuaciones interpoladas de la curva normal, mismas que tienen el siguiente formato:

$$y = (Nh)Normal(x, \bar{x}, s) \quad (5.29)$$

donde  $N$  es el número de datos analizados,  $h$  el tamaño de paso de categorización,  $x$  la variable analizada, y  $\bar{x}, s$  son la media aritmética y desviación estándar de  $x$ , respectivamente.

En la tabla 5.1. se dan las características más importantes del sensor empleado en las mediciones experimentales, el USA-1, así como de las condiciones del muestreo y en la figura 5.3 se muestra la fotografía de dicho sensor y su montaje en una torre micrometeorológica. Cabe mencionar que la campaña experimental fue realizada por el grupo de Contaminación Ambiental de la Unidad de Materiales y Procesos Químicos, División de Fuentes Alternas, del Instituto de Investigaciones Eléctricas, en Temixco, Morelos.

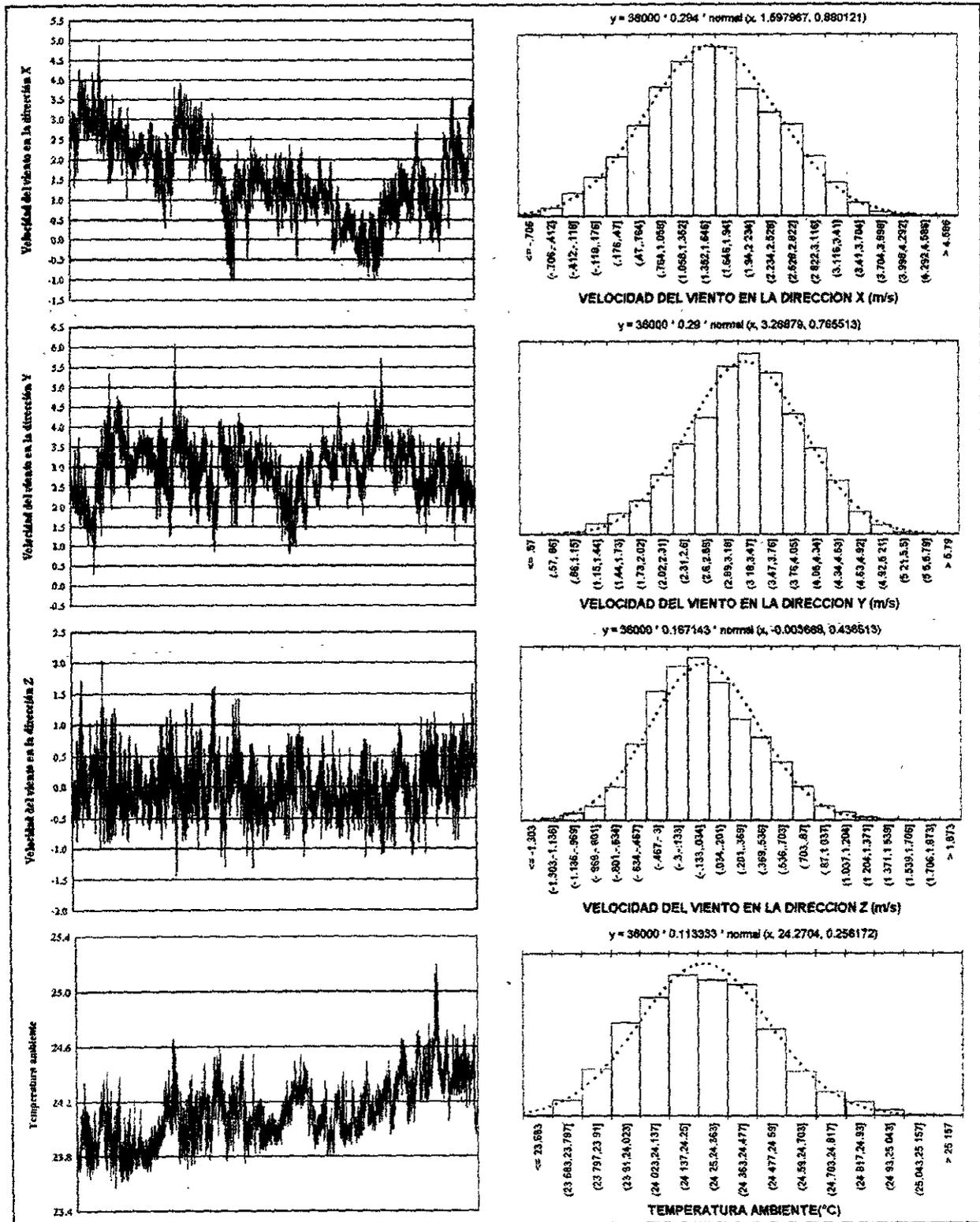
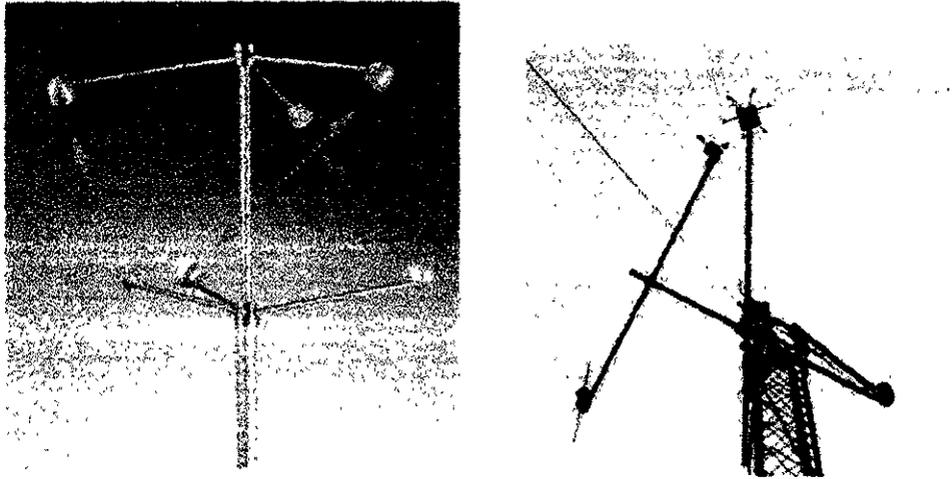


Fig. 5.2. Información obtenida en campaña experimental realizada en Minatitlán, Ver<sup>[13]</sup>



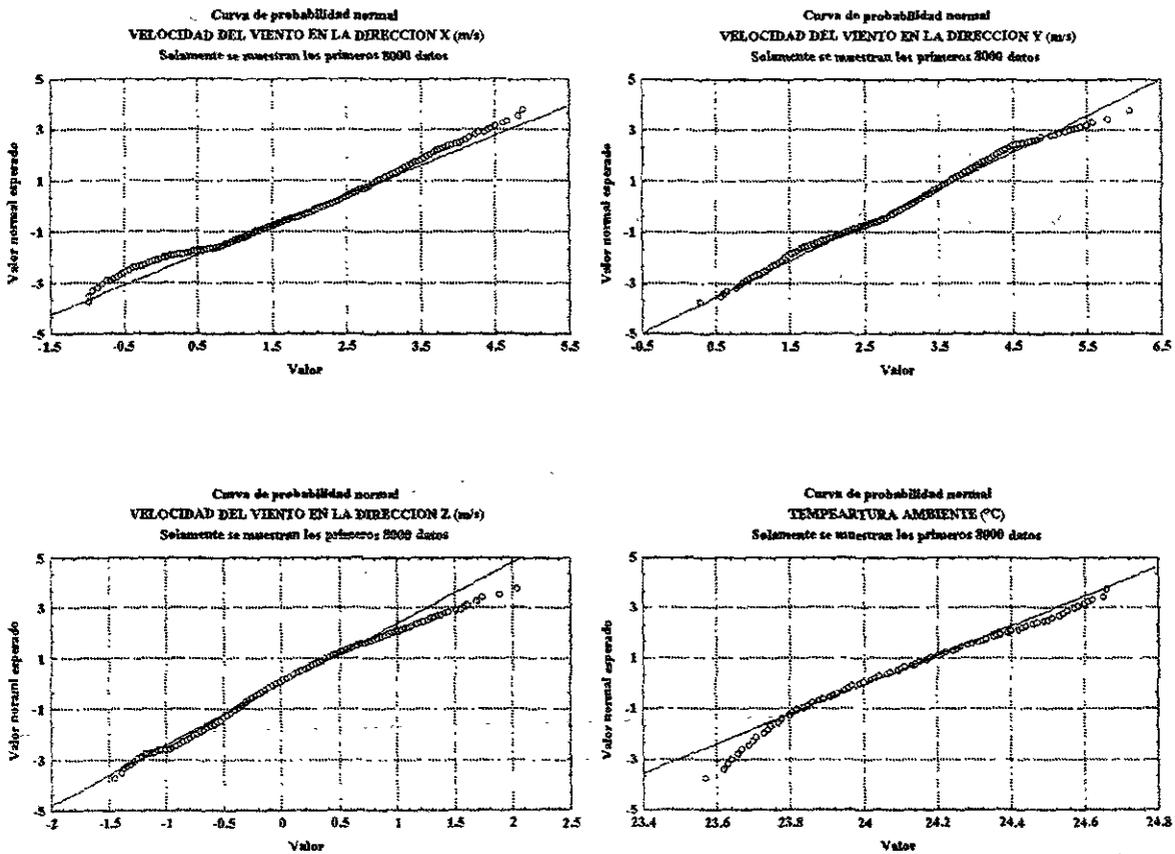
**Fig. 5.3. Vista del sensor ultrasónico USA-1 (izquierda) y su montaje en la torre micrometeorológica (derecha)**

**Tabla 5.1. Características del sensor ultrasónico y del sitio de muestreo**

<b>Características básicas del sensor USA-1<sup>[12]</sup></b>	
Marca y modelo:	METEK; USA-1
País de fabricación:	Alemania
Intervalo de la velocidad de muestreo:	1/300 Hz - 10 Hz
Dimensiones (mm):	120x120x120
Intervalos de medición:	
velocidad del viento (m/s):	0 - 60
dirección del viento (grados):	0 - 360
temperatura (°C)	-30 - +50
<b>Características básicas del sitio de muestreo<sup>[13]</sup></b>	
Altura de medición:	10 m
Parámetros medidos:	3 componentes del viento ( $u$ , $v$ , $w$ ) y temperatura ambiente
Frecuencia de medición:	10 Hz (promedio de 10 datos por segundo)
Fecha y horario de medición:	04/09/98; Diurno (sólo para los datos aquí analizados)

A los datos de la figura 5.2, se les hizo dos pruebas de normalidad. La primera consiste en la elaboración de histogramas de los datos muestreados y observar la tendencia de los mismos que, como puede verse en la figura 5.2., los datos muestreados de velocidad del viento y temperatura sí poseen una tendencia normal (o casi normal). La segunda prueba de normalidad se realiza mediante la denominada gráfica de probabilidad normal, cuyo procedimiento se explica detalladamente en los libros de estadística<sup>[14]</sup> y que en la sección

A2.1 del apéndice dos, se explica a grandes rasgos. Los resultados obtenidos aplicando esta prueba a la velocidad del viento y temperatura se muestran en la figura 5.4.



**Figura 5.4. Prueba de la normalidad a los datos de la figura 5.2**

De aquí se ve que de acuerdo al método empleado puede inferirse que para todos los casos, los datos adquiridos experimentalmente provienen de una población que se distribuye de manera aproximadamente normal. Cabe mencionar que todos los cálculos fueron realizados con el software STATISTICA<sup>®</sup> para MS Windows<sup>®</sup>.

Existen otras técnicas estadísticas no paramétricas<sup>[15-17]</sup> que permiten inferir con más confianza si una base de datos proviene de una población que posee una distribución normal, tales como la prueba de Kolmogorov-Smirnov y de la Ji-cuadrada. Sin embargo, estas técnicas alternas son muy sensibles a pequeñas desviaciones respecto a la normal, es decir, tienden a rechazar la hipótesis de normalidad para cualquier distribución que no sea perfectamente simétrica y con forma de joroba. Debido a que sólo se desea mostrar al lector que los datos de

velocidad del viento y temperatura adquiridos experimentalmente, para un sitio dado, se distribuyen aproximadamente de forma gaussiana, no se entrará en demostraciones exhaustivas de la hipótesis de que bajo ciertas condiciones ambientales las fluctuaciones turbulentas de la velocidad del viento y de la temperatura se distribuyen normalmente, ya que esta hipótesis es tratada con detalle en la literatura especializada<sup>[1,2,18,19]</sup>. Por todo lo anterior, el campo de viento que se introducirá en el modelo lo haremos de la siguiente manera. Tomando en cuenta que la turbulencia es un proceso estocástico, la velocidad del viento  $[V](r_i, t)$ , en cada celda del sistema, puede calcularse mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones:

$$[V](r_{\beta}, t) = \overline{V(x, t)} \pm sz \quad (5.30)$$

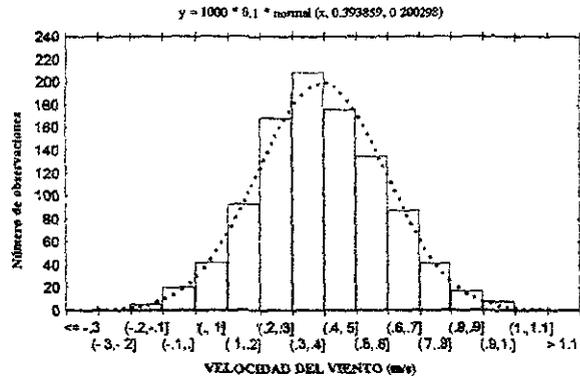
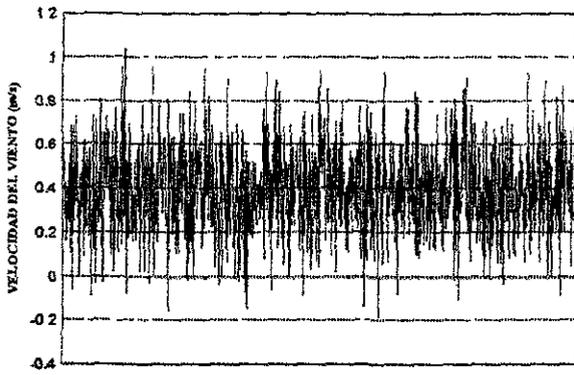
$$z = \left[ -2 \ln \left( fdp([V]) \sqrt{2\pi} \right) \right]^{0.5} \quad (5.31)$$

donde  $fdp$  es la función de densidad normal que varía desde cero a uno, y puede ser expresada de la siguiente forma:

$$fdp([V](r_i, t)) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{([V] - \overline{V})^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (5.32)$$

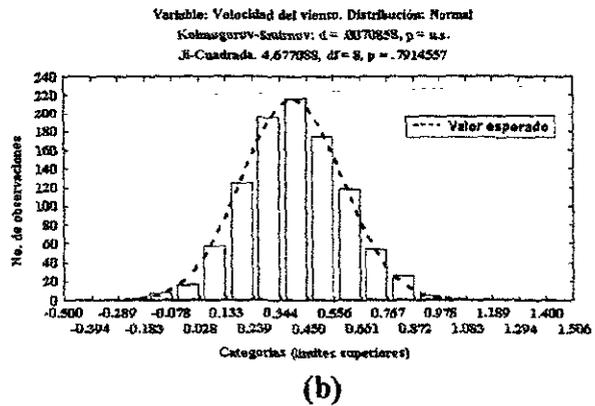
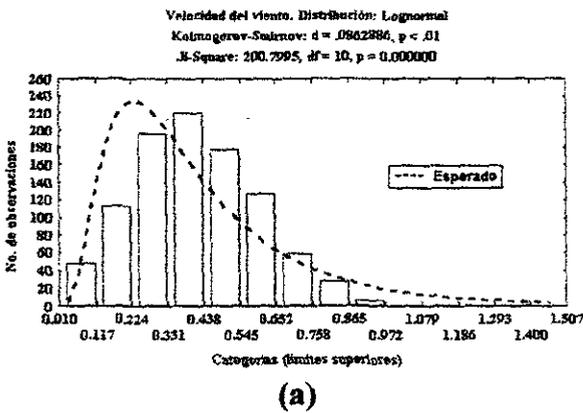
En esta ecuación,  $\overline{V}$  es el valor medio estadístico y  $\sigma$  es la desviación estándar de la velocidad del viento. Nótese que las ecuaciones (5.30) y (5.31) se derivan de la ecuación (5.32), por lo que para poder calcular  $[V]$ , lo único que se requiere para el modelo de turbulencia es el valor de la media y de la desviación estándar de cada componente de la velocidad del viento, y un generador de números aleatorios para conocer la  $fdp$ .

Para poder comprobar que el modelo matemático de turbulencia para la velocidad del viento, es válido y congruente con la evidencia experimental de la campaña de mediciones realizada en Minatitlán, Ver., se hizo un análisis estadístico de 1000 datos de velocidad del viento generados por el modelo de turbulencia implementado, mismos que se muestran en la figura 5.5. Este conjunto de datos tiene una media de 0.4 m/s y una desviación estándar de 0.2 m/s. Las pruebas estadísticas que se ensayaron para 1000 datos generados por el modelo de turbulencia, fueron las pruebas de Kolmogorov-Smirnov y de la Ji-cuadrada que se describen en la sección A2.2 y A2.3 del apéndice dos y sus resultados se muestran en la figura 5.6.



**Fig. 5.5. Datos generados con el modelo de turbulencia construido**

Desde el punto de vista estadístico, en la figura 5.6(a) se supone la hipótesis nula de que los datos de velocidad de viento generados con el modelo de turbulencia propuesto tienen una distribución lognormal, mientras que en la figura 5.6-(b) se supone la hipótesis nula de que los datos de velocidad del viento se distribuyen normalmente.



**Fig. 5.6. Resultados del análisis estadístico aplicado a los datos del modelo de turbulencia, suponiendo (a) una distribución lognormal y (b) una distribución normal**

**Nomenclatura:** d.f.: grados de libertad, p: probabilidad asociada a un valor estadístico, d: desviación máxima, Ji-Square =  $\chi^2$ : parámetro de estimación. Para más detalles véase el apéndice dos

Aplicando los procedimientos del apéndice dos para las pruebas estadísticas mencionadas, en el caso de suponer una distribución lognormal se llega a la conclusión de que se rechaza la hipótesis nula, debido a que la distribución de los datos generados por el modelo de turbulencia difieren de la distribución lognormal, tal como se muestra en la figura 5.6-(a). Para el caso de suponer una distribución gaussiana se llega a la conclusión de que se acepta la hipótesis nula, ya que como puede verse en la figura 5.6-(b), los datos generados con el

modelo de turbulencia se acercan a una distribución tipo normal.

En resumen se puede decir que los datos obtenidos con este modelo de turbulencia para el campo de viento, provienen de una población que se distribuye normalmente lo cual concuerda satisfactoriamente con la evidencia experimental.

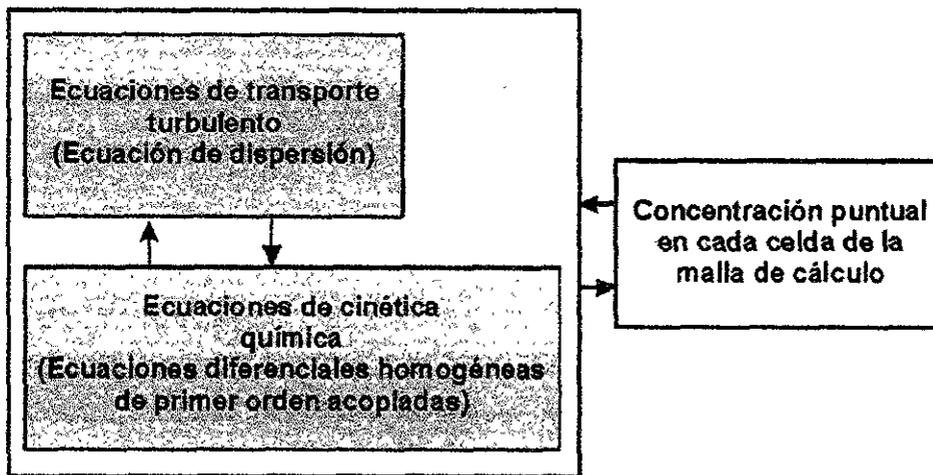
Para poder resolver el problema del campo de temperaturas, éste se trató de igual forma que el campo de velocidad del viento, pudiendo obtenerse para dicho campo de temperaturas expresiones similares a las ecuaciones (5.30)-(5.32), las cuales fueron validadas con la información obtenida en la campaña experimental realizada en Minatitlán, Ver.

## **5.5. IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL DEL MODELO MATEMÁTICO**

La formulación del modelo matemático descrito anteriormente, en general, está construido para un sistema en tres dimensiones. Sin embargo, para poder hacerlo eficiente y rápido, se ha optado por implementarlo para un sistema bidimensional, codificándolo en FORTRAN90 y llamándolo "modelo de transporte turbulento y química de plumas" (MOTTQUIP). El código completo del MOTTQUIP se muestra en el apéndice uno. Un esquema de forma en que este modelo realiza los cálculos numéricos de concentraciones puede verse en la figura 5.7. Todas las ecuaciones matemáticas que conllevan a la implementación computacional en dos dimensiones del modelo matemático formulado anteriormente (ecuaciones (5.2) - (5.13)), se señalan en el apéndice tres.

Cabe mencionar que la implementación de este modelo a un sistema cartesiano bidimensional, también se debió a que la validación del MOTTQUIP (misma que se describe en el siguiente capítulo), no requiere que sea construido para un sistema en tres dimensiones, aunque como puede notarse de las ecuaciones (5.7)-(5.12) y de su base teórica, su implementación tridimensional no presenta un esquema de difícil complejidad matemática, siendo la principal restricción las características físicas de la computadora donde MOTTQUIP fuera ejecutado, ya que como pudo notarse en la formulación de este modelo, el cálculo puntual de las concentraciones para un número finito de celdas de volumen finito, empleando únicamente el balance local de materia con reacción química (nótese que el modelo no resuelve numéricamente ecuaciones en diferenciales parciales), consume un gran porcentaje

de memoria de acceso aleatorio (RAM) de la computadora personal y, como consecuencia, también existe un consumo significativo de la memoria del disco duro para dicha máquina.



**Fig. 5.7. Esquema constitutivo del modelo de transporte turbulento y química de plumas, MOTTQUIP**

## REFERENCIAS

- 1 Batchelor, G.K. 1982. **The theory of homogeneous turbulence**. Cambridge University Press. Pp:169-187. Londres, Reino Unido.
- 2 Brodkey, R.S. 1967. **The phenomena of fluid motions**. Addison-Wesley Publishing Co. Pp:281. Reading, Massachusetts. EEUUA.
- 3 Seinfeld, J.H. 1988. **Ozone air quality models: a critical review**. JAPCA, 38(5):616-645.
- 4 Seinfeld, J.H. 1986. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. John Wiley & Sons. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 5 Smith, G. D. 1985. **Numerical solution of partial differential equations: finite difference methods**. Oxford University Press. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 6 Gyr, A.; Rys, F-S. 1995. **Diffusion and transport of pollutants in atmospheric mesoscale flow fields**. Kluwer Academic Publishers. Holanda.
- 7 Steinfeld, J.I.; Francisco, J.S. y Hase, W.L. 1999. **Chemical kinetics and dynamics**. Prentice Hall. Pp: 55-65. New Jersey. EEUUA.
- 8 Karamchandani, P.; Koo, A. y Seigniur, C. 1998. **Reduced gas-phase kinetic mechanism for atmospheric plume chemistry**. Environ. Sci. Technol. 32:1709-1720.
- 9 Wang, S.W.; Georgopoulos, P.G.; Li, G. y Rabitz, H. 1998. **Condensing complex atmospheric chemistry mechanisms. 1. the direct constrained approximate lumping (DCAL) method applied to alkane chemistry**. Environ. Sci. Technol. 32(13):2018-2024.
- 10 Li, G. y Rabitz, H. 1990. **A general analysis of approximate lumping in chemical kinetics**. Chem. Eng. Sci. 45(4):977-1002.
- 11 Millord, J.B.; Gao, D.; Rusell, A.G. y McRae, G.J. 1992. **Use of sensitivity analysis to compare chemical mechanisms for air-quality modeling**. EST. 26:1179-1189.
- 12 **USA-1 User's manual**; Metek meteorologische Messtechnik. GmbH. Hamburgo, RFA.
- 13 Salcido, A. 1998. **El centro de gestión ambiental de Minatitlán**. Boletín IIE, julio-agosto, No. 4. Pp:154-158. México.
- 14 Mendenhall, W. y Sincich, T. 1997. **Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias**. 4a. edición. Prentice Hall. México, D.F. México.
- 15 Afifi, A.A. y Azen, S.P. 1972. **Statistical analysis. A computer oriented approach**; Academic Press. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 16 Siegel, S. 1956. **Nonparametric statistics for the behavior sciences**. McGraw-Hill. Tokyo, Japón.
- 17 Bowker, A. H.; Lieberman, G. J. 1972. **Engineering statistics**. Prentice-Hall, Inc. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 18 Pasquill, F. y Smith, F. B. 1983. **Atmospheric diffusion**. 3a. edición. John Wiley & Sons. Nueva York, N. Y. EEUUA.
- 19 Plate, E.J. 1982. **Engineering meteorology**. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, Holanda.

---

# C A P Í T U L O 6

---

## VALIDACIÓN Y APLICACIÓN DEL MODELO DE TRANSPORTE TURBULENTO Y QUÍMICA DE PLUMAS (MOTTQUIP)

### 6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestra cómo el MOTTQUIP es capaz de simular numéricamente un sistema reactivo muy estudiado en el campo de la química de plumas industriales. Fundamentalmente, la manera en que se validará el MOTTQUIP será mediante la simulación del sistema reactivo  $O_3$ -NO- $NO_2$ , realizado en un túnel de viento y reportado por Builtjes et al.<sup>[1]</sup> Estos resultados también serán comparados con el modelo TRPM (*Turbulent Reactive Plume Model*), de Georgopoulos y Seinfeld<sup>[2,3]</sup> y con el modelo propuesto por Lipphardt et al.<sup>[4]</sup>, quienes también simularon el mismo evento llevado a cabo en el túnel de viento de Builtjes, que básicamente, consistió en simular una pluma reactiva bajo una atmósfera neutra. Después, como segunda parte del presente capítulo, se hará una aplicación del MOTTQUIP a una situación real de campo, de acuerdo al trabajo reportado por Janssen<sup>[5]</sup>, el cual consiste de un estudio tanto experimental como de modelación, de la pluma de una central termoeléctrica europea, simulando la dispersión de los óxidos de nitrógeno en una atmósfera neutra y con un alcance horizontal de hasta 12 km.

Así pues, este capítulo se dividirá en dos secciones. En la primera que sigue a continuación, se valida el modelo de transporte turbulento y química de plumas con el experimento de Builtjes y con los modelos de Georgopoulos-Seinfeld y de Lipphardt et al. La segunda parte será una aplicación del MOTTQUIP para una situación de campo, en el que se simula la dispersión turbulenta de los  $NO_x$  a distancias lejanas de la fuente, de manera que pueda visualizarse el impacto ambiental de la pluma de una CTE formada principalmente por óxidos de nitrógeno.

## 6.2. VALIDACIÓN DEL MODELO DE TRANSPORTE TURBULENTO Y QUÍMICA DE PLUMAS

En esta sección se dará la descripción del experimento de Bultjes que, junto con los modelos de Seinfeld y Lipphardt et al ayudarán a validar al MOTTQUIP. Primeramente se explicará el experimento de Bultjes y después se da una breve descripción de los modelos antes mencionados.

### 6.2.1. EL EXPERIMENTO DE BUILTJES

En la tabla 6.1 se muestran los parámetros más importantes del experimento realizado por Bultjes, el cual consiste de mediciones puntuales de concentraciones promediadas de NO, NO<sub>x</sub> (= NO<sub>2</sub> + NO) y O<sub>3</sub>, a lo largo del eje central de una pluma que se descarga al ambiente desde una fuente elevada estacionaria, y que se dispersa sin considerar el efecto de flotación, simulando en un túnel de viento a una capa límite atmosférica neutra, la cual se localiza por arriba de un pastizal con una escala espacial y temporal de 1:500 y 1:35, respectivamente<sup>[1,3]</sup>.

Tabla 6.1. Principales parámetros del experimento de Bultjes<sup>[1,3]</sup>

PARAMETRO	VALOR
<b>Dimensiones del túnel de viento:</b>	
Longitud (m):	10.0
Área transversal (m <sup>2</sup> ):	2.65x1.2
Flujo volumétrico de la fuente (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ):	0.0110
Altura de la fuente (m):	0.1400
Velocidad de salida de la pluma (m s <sup>-1</sup> ):	0.4000
Diámetro de la chimenea (m):	0.0030
Espesor de la capa límite (m):	0.8000
Velocidad promedio del viento (m s <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup> :	0.4000
Intensidad de la turbulencia (adim.) <sup>a</sup> :	0.1000
Concentración inicial de cada especie química (ppm):	O <sub>3</sub> = 0.350 <sup>(b)</sup> NO <sub>2</sub> = 0.000 NO = 3900 <sup>(c)</sup> O <sub>2</sub> = 0.000
Presión en el túnel de viento (atm):	1.0
Temperatura ambiente (K):	291.15

Notas: (a) Mediciones realizadas a la altura de la fuente de emisión y a lo largo de toda la pluma  
 (b) Única especie química presente inicialmente en el ambiente del túnel  
 (c) Única especie presente en la fuente de emisión (certificado químico es 100%)

Básicamente, el ciclo  $O_3$ -NO- $NO_2$  contempla el grupo de reacciones químicas (5.14)-(5.16), con sus respectivas constantes de velocidad de reacción, expresadas por las ecuaciones (5.17)-(5.19). Ya que el experimento de Bultjes se realizó en ausencia de luz con la apropiada longitud de onda (200-420 nm)<sup>[6]</sup>, suficiente para poder inicializar a la reacción fotoquímica (5.14), entonces la única reacción que se tomó en cuenta fue la reacción (5.16), por lo que el sistema en total se redujo a considerar solamente a cuatro especies químicas. Cabe mencionar que en el túnel de viento, no se pudieron encontrar trazas medibles de hidrocarburos o de algún otro compuesto químico, capaz de introducir "ruido" al experimento<sup>[3]</sup>. La fuente estacionaria que emite únicamente óxido nítrico, NO, se difunde y reacciona con ozono,  $O_3$ , el cual inicialmente cubre completamente la atmósfera del túnel de viento, de tal suerte que se lleva a cabo la reacción (5.16), en la que se consumen el óxido nítrico y el ozono para producir dióxido de nitrógeno,  $NO_2$  y oxígeno molecular,  $O_2$ .

### **6.2.2. SIMULACIONES NUMÉRICAS CON LOS MODELOS DE GEORGOPOULOS Y SEINFELD Y LIPPARDT ET AL**

El modelo de Georgopoulos-Seinfeld<sup>[2,3]</sup> y el modelo de Lipphardt et al.<sup>[4]</sup>, ambos simulan numéricamente el estudio realizado por Bultjes<sup>[1]</sup>, ya explicado anteriormente. Sin entrar en detalles técnicos, la tabla 6.2 describe las características más relevantes de los dos modelos matemáticos.

### **6.2.3. RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL MOTTQUIP**

El escenario considerado por MOTTQUIP es el de una malla cuadrada que simula a una región de 5 m de longitud por 5 m de altura. Se consideraron pasos espaciales y temporales uniformes de 0.2 m y 0.05 s, respectivamente. A la fuente que emite óxido nítrico puro se le asignó un flujo volumétrico de 0.011 m<sup>3</sup>/s, con una concentración de salida de 3900 ppm. A cada una de las celdas de la malla se fijó una concentración de 0.35 ppm de ozono, lo que constituye el ambiente del túnel de viento de Bultjes. A la salida de la fuente de emisión se le consideró una intensidad de la turbulencia de 0.1 y una velocidad de salida de 0.4 m/s. El

viento medio se le asignó un valor de 0.4 m/s en la dirección positiva del eje de las abscisas y uniforme en toda la región de la malla, mientras que una velocidad media del viento en la dirección del eje Y, se fijó igual a cero, con una desviación estándar de 0.04 m/s.

**Tabla 6.2. Características más importantes del modelo de Georgopoulos-Seinfeld<sup>[2,3]</sup> y de Lipphardt et al<sup>[4]</sup>**

<b>Modelo de Georgopoulos y Seinfeld</b>	
<b>Tipo de modelo:</b>	Euleriano
<b>Teoría de la turbulencia considerada:</b>	Teoría K
<b>Método numérico empleado:</b>	Esquema de diferencias finitas implícita de dirección alternante <sup>[2,6]</sup>
<b>Tiempo de simulación (s):</b>	12.5
<b>Parámetros de dispersión:</b>	$\sigma_y=0.072x^{0.907}$ $\sigma_z=0.5\sigma_y$
<b>Modelo de Lipphardt et al</b>	
<b>Tipo de modelo:</b>	Euleriano
<b>Teoría de la turbulencia considerada:</b>	Teoría K
<b>Método numérico empleado:</b>	Diferencias finitas
<b>Tiempo de simulación (s):</b>	12.5
<b>Parámetros de dispersión:</b>	$\sigma_y=0.072x^{0.907}$ $\sigma_z=0.5\sigma_y$
<b>Otros:</b>	Emplea el modelo de Freiberg <sup>[7]</sup> y Lusi <sup>[8]</sup> para simular el experimento de Bultjes

La reacción química simulada es la expuesta por la ecuación (5.16), por lo que solamente se consideraron cuatro especies químicas. La temperatura y presión consideradas en esta simulación fueron de 18°C (291.15 K) y 1 atm, respectivamente. Así, MOTTQUIP simuló 12.5 s del sistema explicado en el párrafo anterior y este mismo evento fue ejecutado diez veces en una computadora personal Pentium a 100 MHz. El tiempo real en cada simulación fue de alrededor de un minuto, por lo que las diez simulaciones numéricas completaron un tiempo aproximado de 10 minutos. Los datos de concentración de las especies químicas que dio MOTTQUIP fueron posteriormente promediados sobre el número de simulaciones, celda a celda, para toda la retícula cuadrada.

De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto para los NO<sub>x</sub>, especificado por la reacción química (5.16), las ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas que se resolverán en el MOTTQUIP son las siguientes:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = -k_3 C_{NO} C_{O_3} \quad (6.1)$$

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -\frac{dC_{NO}}{dt} \quad (6.2)$$

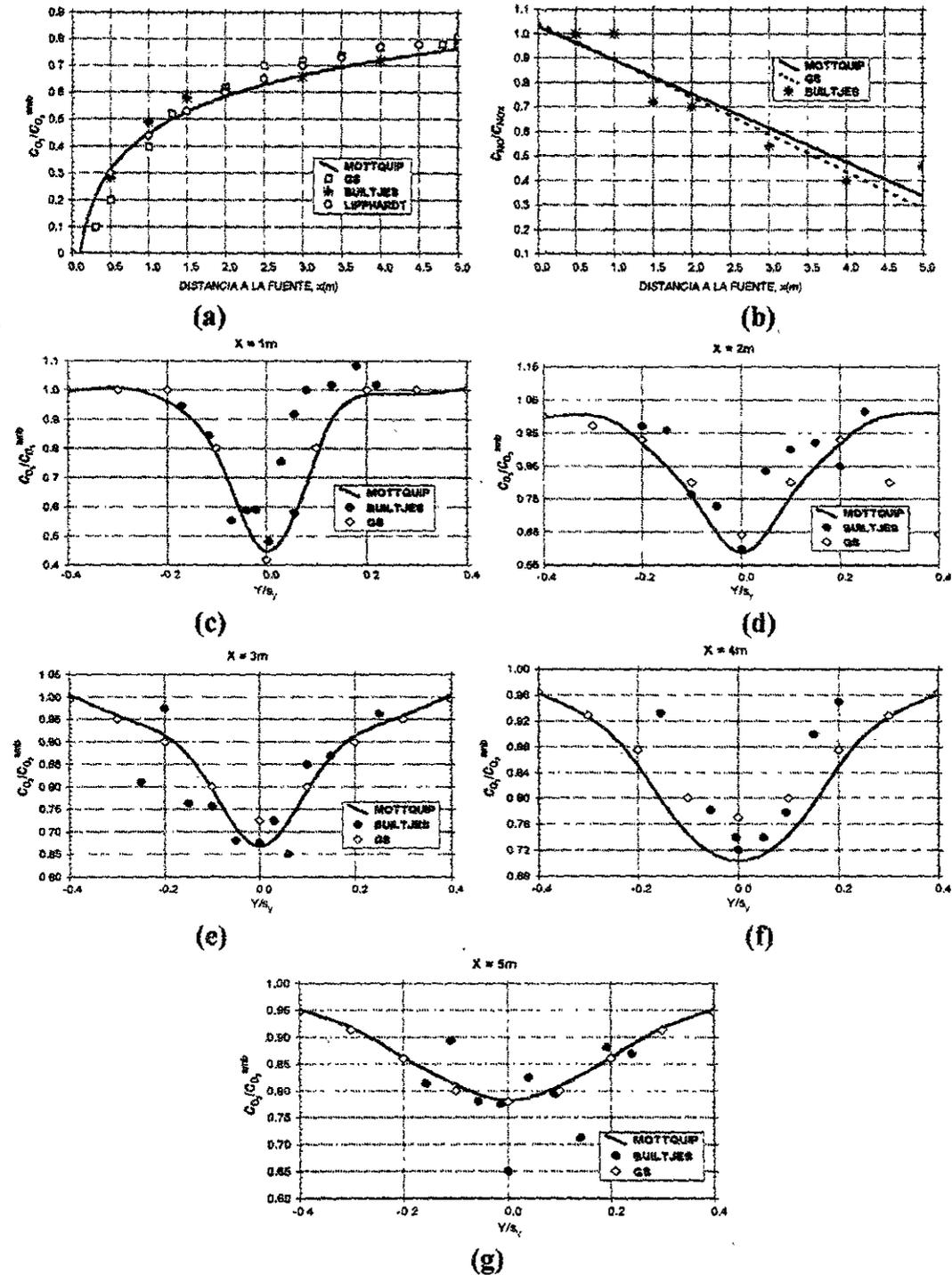
$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = \frac{dC_{NO}}{dt} \quad (6.3)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = -\frac{dC_{NO}}{dt} \quad (6.4)$$

En resumen, la tabla 6.3. muestra los parámetros de entrada para el MOTTQUIP. En la figura 6.1 se muestran los resultados obtenidos e incluye la comparación de la información experimental obtenida por Builtjes<sup>[1]</sup> y por los modelos de Georgopoulos-Seinfeld<sup>[2,3]</sup> y de Lipphardt et al<sup>[4]</sup>, etiquetados en la figura 6.1 como Builtjes, GS y Lipphardt, respectivamente. Es importante mencionar aquí que en el trabajo que publican Lipphardt et al.<sup>[4]</sup>, únicamente reportan el perfil de la relación de  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a lo largo de la pluma (fig. 6.1-(a)) y por esta razón, no aparece este autor en el resto de las gráficas.

**Tabla 6.3. Parámetros de entrada al modelo MOTTQUIP**

PARÁMETRO	VALOR
Flujo volumétrico a la salida de la fuente ( $m^3 s^{-1}$ ):	0.011
Velocidad de salida en la fuente de emisión (m/s):	0.400
Longitud de simulación (m):	5.000
Tiempo de simulación (s):	12.500
Espaciamientos de la malla de cálculo (m):	$\Delta x=0.100$ $\Delta y=0.100$
Paso temporal (s):	0.050
Velocidad media del viento (m/s):	$u=0.400$ $v=0.000$
Desviación estándar del viento (m/s):	$\sigma_x=0.000$ $\sigma_y=0.040$
Intensidad de la turbulencia (adimensional):	0.100
Temperatura (K) y presión (atm), respectivamente:	291.150, 1.000
Concentración inicial de las especies químicas (ppm):	$O_3=0.350$ $NO_2=0.000$ $NO=3900$ $O_2=0.000$



**Fig. 6.1. Resultados de la validación de MOTTQUIP**

(a) Perfil de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a lo largo de la pluma; (b) Perfil de la relación  $C_{NO}/C_{NOx}$  a lo largo de la pluma; (c) Perfil transversal de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a 1 m de la fuente; (d) Perfil transversal de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a 2 m de la fuente; (e) Perfil transversal de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a 3 m de la fuente; (f) Perfil transversal de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a 4 m de la fuente; (g) Perfil transversal de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  a 5 m de la fuente

Como puede verse en las figuras 6.1 (a)-(g), los datos que arrojó el MOTTQUIP son suficientemente aceptables y presentan una buena aproximación a los resultados obtenidos con los modelos de Georgopoulos-Seinfeld y de Lipphardt et al, con un admisible apego a los datos experimentales de Bultjes. Nótese que en estas figuras se manejan cantidades adimensionales en la concentración. Esto es para una mejor comparación con los resultados obtenidos con los modelos alternos y con el MOTTQUIP. Para la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$ , mostrada en la fig. 6.1-(a), se ve que, conforme avanza la pluma, la concentración del ozono ambiental se consume, de tal manera que el cociente  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  que está en función de la distancia recorrida por la pluma, estabilizándose a distancias cercanas a los 5 m. Esto quiere decir que la reacción química a estas distancias no es muy significativo o bien, que el grado de conversión del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno llega a ser estacionario a los 5 m, aproximadamente. Para la relación  $C_{NO}/C_{NOx}$ , mostrada en la fig. 6.1-(b), los dos modelos alternos reportan una conversión del 50% a 3.6m de la fuente, MOTTQUIP también predice esta misma conversión a 9 s de recorrido de la pluma, con una velocidad promedio de 0.4 m/s. También en esta figura puede verse que la concentración de óxido nítrico disminuye conforme la pluma avanza a los 5 m de su recorrido. Este comportamiento está en acuerdo con los datos medidos por Bultjes<sup>[4]</sup>, los cuales poseen la misma tendencia lineal. Los perfiles de la relación  $C_{O_3}/C_{O_3}^{amb}$  en función de la distancia transversal de la pluma, también están en acuerdo con los datos medidos por Bultjes y cuyo comportamiento era de esperarse.

Estos resultados también pueden ser extrapolados a la situación real de campo, de acuerdo con el experimento de Bultjes, con una velocidad del viento de aproximadamente 5.7 m/s y a una distancia de 7.3 km de la chimenea.

Con todo lo anterior, es posible aplicar el MOTTQUIP a una situación real, misma que será tratada en el siguiente apartado.

### 6.3. APLICACIÓN DE MOTTQUIP A UNA SITUACION REAL DE CAMPO

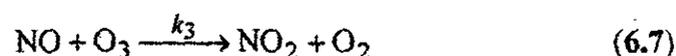
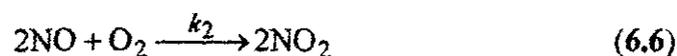
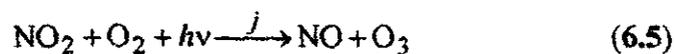
La aplicación considerada para este modelo de transporte turbulento y química de plumas, consiste en simular numéricamente la química de los NOx para la pluma de una central termoeléctrica que quema combustóleo. Dicha simulación será entonces comparada con las

mediciones experimentales de campo y con un modelo matemático de plumas reactivas, ambos reportados en el artículo de Janssen<sup>[5]</sup>. Cabe mencionar que, a diferencia del experimento de Bultjes, el cual es también una situación real pero con condiciones controladas (flujos de salida de la chimenea, velocidades del viento, concentraciones de ozono en el ambiente, entre otras), las condiciones de la siguiente aplicación del MOTTQUIP estarán manipuladas por el juego de la turbulencia atmosférica con la pluma, pero restringidas por las teorías empíricas, basadas en experiencias experimentales y revisadas anteriormente en los capítulos tres y cuatro del presente trabajo.

### 6.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO DE JANSSEN

De acuerdo al reporte de Janssen en la literatura<sup>[5]</sup>, partiendo de la información de campo obtenida por Elshout y Beilke<sup>[9]</sup>, misma que consiste en mediciones puntuales de los óxidos de nitrógeno a distancias de hasta 12 km de la fuente a lo largo de la pluma, en condiciones diurnas, para diferentes centrales termoeléctricas localizadas en Alemania y Holanda, Janssen simuló la química de los NOx en las plumas de estas centrales termoeléctricas que queman combustóleo, gas y carbón. El modelo empleado por Janssen es una versión modificada del modelo matemático de Ghodsizadem<sup>[10]</sup>, el cual trata a la porción mezclada y no mezclada de la pluma en forma separada, de tal manera que las ecuaciones diferenciales acopladas que describen a la química de la pluma, están expresadas en términos de dichas porciones en la mezcla global. Una idealización de este concepto se muestra en la figura 6.2. Para un mayor detalle en la descripción de este modelo recomendamos consultar el reporte de Carmichael y Peters<sup>[11]</sup>.

Tanto en las mediciones a lo largo de la pluma como en la modelación matemática de la misma, no se consideró algún otro contaminante distinto a los NOx, los cuales se describen mediante el siguiente mecanismo de reacción:



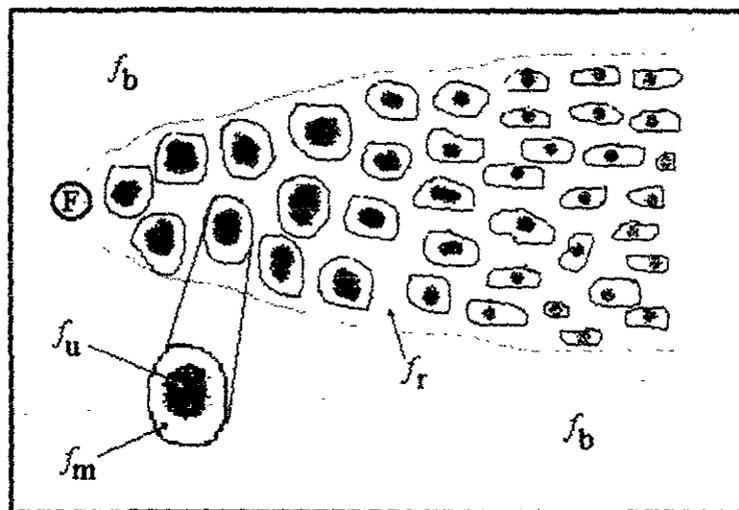
donde los valores de las constantes de velocidad de reacción están expresadas como<sup>[5]</sup>:

$$j = 0.00250 \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (6.8)$$

$$k_2 [\text{O}_2] = 5.06195 \times 10^{-6} \text{ [ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]} \quad (6.9)$$

$$k_3 = 0.48333 \text{ [ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]} \quad (6.10)$$

$j$  es la conocida constante fotolítica y se calculó experimentalmente<sup>[4]</sup>. Cabe mencionar que para la constante de reacción  $k_2$  se incluye la concentración del oxígeno atmosférico,  $[\text{O}_2]$ , que equivale a 209,460 ppm<sup>[12]</sup> a bajas altitudes.



**Fig. 6.2. Idealización de una pluma, según el modelo de Ghodsizadem<sup>[10]</sup>**  
 $f_u$ : fracción no mezclada de gas en la pluma;  $f_m$ : fracción mezclada de gas en la pluma;  $f_b$ : fracción de aire ambiente que circunda a la pluma;  $f_r$ : fracción no mezclada de aire ambiente presente en la pluma; F: fuente de emisión. Todas las fracciones están expresadas en volumen

El dióxido de azufre también fue evaluado a lo largo de la pluma pero, a diferencia de los óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , el  $\text{SO}_2$  no tuvo una importancia relevante en el trabajo de Janssen.

### 6.3.2. SIMULACIÓN NUMÉRICA DEL EXPERIMENTO DE JANSSEN CON EL MOTTQUIP

La selección del caso base para la aplicación del MOTTQUIP, tomando en cuenta la información proporcionada por Janssen<sup>[5]</sup>, fue en relación a los siguientes parámetros:

- Alta velocidad del viento
- Altos niveles de ozono en el ambiente.

- Tipo de combustible que quema la Central Termoeléctrica (o CTE)
- Carga efectiva de la CTE seleccionada.
- Mayor información disponible para la simulación.

El primer parámetro se escogió por razones de rapidez en el desplazamiento de la pluma y en el cálculo del transporte. El segundo parámetro por estar vinculado con los límites permisibles de la Norma Oficial Mexicana<sup>[13]</sup> para el mencionado contaminante altamente irritante, el cual establece un máximo de 0.11 ppm; aquí se consideró el valor medido de 0.05 ppm. Los siguientes dos parámetros se tomaron en cuenta para que sea un punto de comparación con alguna otra CTE mexicana, las cuales en su mayoría queman combustóleo<sup>[14]</sup>. El último parámetro resulta ser obvio para este análisis.

Por lo antes expuesto se selecciona el caso base, que con el criterio tomado en este trabajo fue el día 28 de abril de 1982, entre las 11:00 y 16:00 horas, para la unidad uno de la Central Termoeléctrica Flevo, mismo que se reporta en el artículo de Janssen<sup>[5]</sup>. En la tabla 6.4. se muestran las características más relevantes de esta CTE, así como las condiciones fisicoquímicas y meteorológicas locales.

**Tabla 6.4. Características de la CTE Flevo y de las mediciones fisicoquímicas y meteorológicas<sup>[5]</sup>**

Parámetro	Valor	Observaciones
Carga (MW)	150.00	
Tipo de combustible	Combustóleo	
Flujo volumétrico de los gases de combustión (m <sup>3</sup> /s)	97.22	A la salida de la chimenea
Flujo másico de NOx (kg/h)	0.07	
Clase de estabilidad de Pasquill	D	Estabilidad neutra
Altura efectiva de la chimenea (m)	230.00	
Velocidad media del viento horizontal (m/s)	10.00	A la altura efectiva
Desviación estándar. del viento transversal (m/s)	0.13	A la altura efectiva
Concentración de NO (ppm)	350.00	A la salida de la chimenea
Concentración de NO <sub>2</sub> (ppm)	0.00	A la salida de la chimenea
Fecha de realización de las mediciones:	28/Abril/1982	Las mediciones se realizaron en condiciones diurnas

Enfocándose únicamente a los óxidos de nitrógeno, debido a la importancia que se les da en el trabajo de Janssen, el mecanismo de reacción será el mismo que Janssen consideró para sus

simulaciones numéricas, y que queda especificado por las reacciones (6.5)-(6.7). Con estas condiciones puede decirse lo siguiente:

- Se considera que el ambiente circundante a la pluma está constituido únicamente por ozono,  $O_3$  y no existen concentraciones significativas de algún otro radical o compuesto orgánico o inorgánico. De aquí se desprende que, en la región limitada para la simulación no se localizan áreas densamente arboladas generadoras de hidrocarburos que no son metano (HCNM), ni tampoco zonas industriales, urbanas ó autopistas de alto tránsito vehicular.
- La turbulencia del viento es homogénea. Esto quiere decir que la desviación estándar y la media aritmética del viento permanecen invariables en toda la trayectoria de la pluma.
- El efecto de la rugosidad del terreno es despreciable, si se toma en cuenta que la altura de la fuente virtual está en el intervalo de  $100m > h < 250m$ <sup>[15,16]</sup>.
- La pluma no tendrá el efecto de flotación. Un esquema del sistema global a simular se muestra en la figura 6.3.

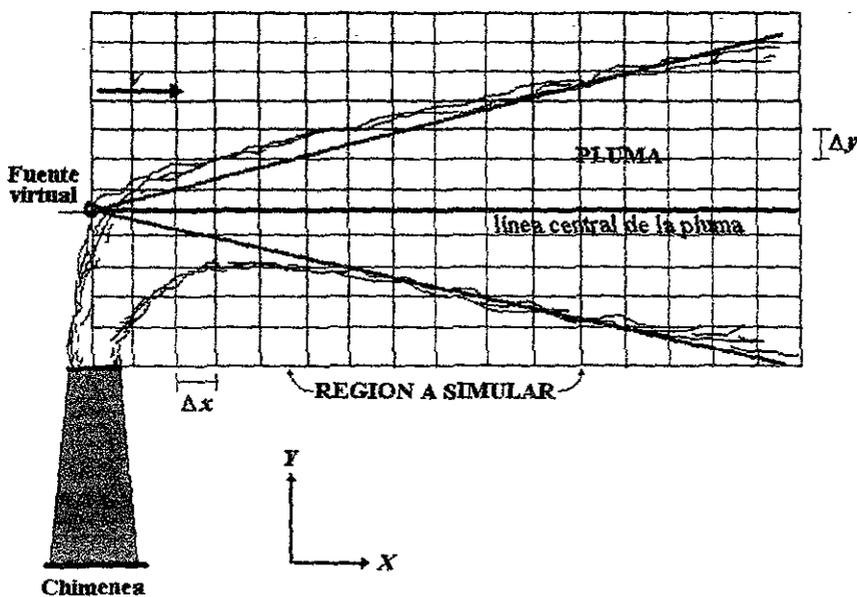


Fig. 6.3. Esquema representativo del problema a simular con el MOTTQUIP

- La humedad relativa del ambiente se considera baja ( $\ll 50\%$ ), por lo que la cantidad de agua presente en la atmósfera no interfiere con la química de la pluma y, por ende, no hay formación de ácido nítrico por la vía de reacción con radicales oxhidrilos y peroxi.

De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto para los NO<sub>x</sub>, las ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden que se resolverán en el MOTTQUIP son las siguientes:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = -fC_{NO_2} + 2k_2C_{NO}^2 + k_3C_{NO}C_{O_3} \quad (6.11)$$

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -\frac{dC_{NO}}{dt} \quad (6.12)$$

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -fC_{NO_2} + k_3C_{NO}C_{O_3} \quad (6.13)$$

Cabe mencionar que para el sistema reactivo considerado en el MOTTQUIP no se supondrá la aproximación al estado fotoestacionario, debido a que tampoco se hizo en la simulación de Janssen. Nótese que la reacción química (6.7) es la reacción inversa de la reacción química (6.5), por lo que el conjunto global de reacciones no constituye un ciclo fotoquímico. La reacción química (6.6) es importante en las cercanías de la chimenea, perdiendo su actividad conforme la pluma se aleja de la fuente de emisión. En la tabla 6.5. se muestran los parámetros de entrada al MOTTQUIP, así como las especificaciones de la malla y de las concentraciones iniciales.

**Tabla 6.5. Información de entrada para la aplicación del MOTTQUIP**

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Velocidad del viento:			
<u> (m/s):	10.00	Espaciamiento temporal (s):	1.00
<v> (m/s):	0.00		
Desviación estándar del viento (m/s):		Espaciamiento espacial (m):	
σ <sub>u</sub> :	0.00	Δx:	200.00
σ <sub>v</sub> :	0.13	Δy:	200.00
Tiempo de simulación (s):	2,000.00	Longitud a simular (m):	
		alto:	12,000.00
		largo:	12,000.00
Concentraciones iniciales (ppm):			
C <sub>NO</sub> :	350.00		
C <sub>NO2</sub> :	0.00		
C <sub>O3</sub> :	0.00		

En las figuras 6.4 y 6.5 se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones numéricas con el MOTTQUIP. Para todas ellas, las concentraciones están expresadas en partes por

millón en volumen (ppm), y los alcances horizontales en metros. Se usarán las etiquetas JANSSEN para indicar los datos obtenidos con el modelo de Janssen, MOTTQUIP servirá para indicar resultados obtenidos por este modelo, y EXPERIMENTAL para mostrar los datos de campo obtenidos por Elshout y Beilke<sup>[9]</sup>.

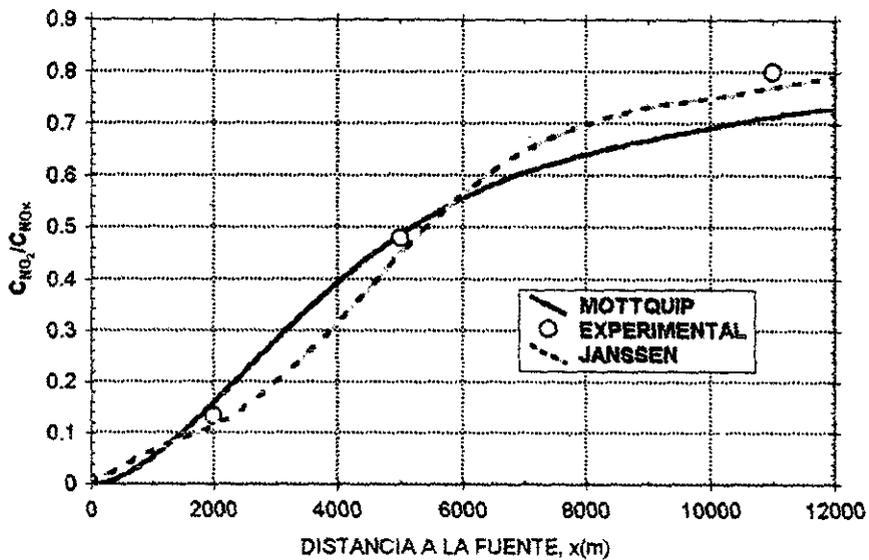


Fig. 6.4. Relación  $C_{NO_2}/C_{NO_x}$  a lo largo de la pluma de la central termoelectrica Flevo

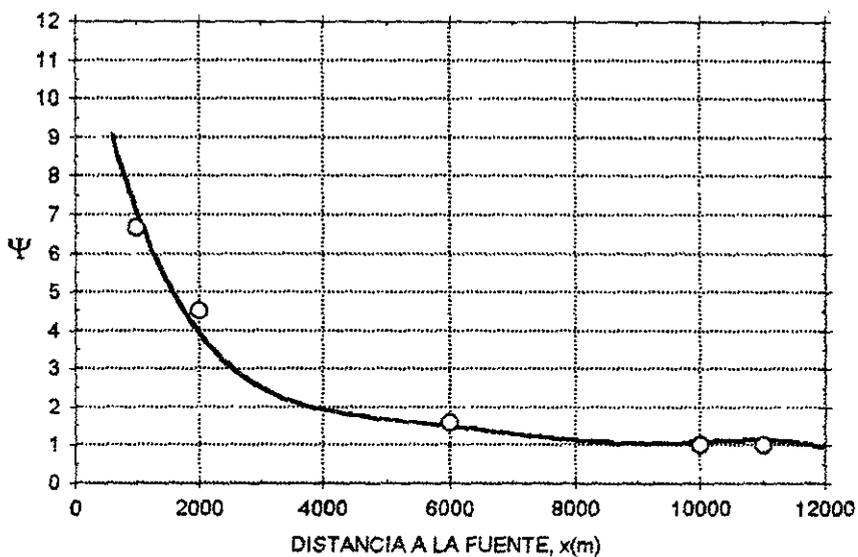


Fig. 6.5. Número del estado fotoestacionario,  $\Psi$ , a lo largo de la pluma de la central termoelectrica Flevo. La línea continua corresponde al MOTTQUIP mientras que los círculos abiertos corresponden al modelo de Janssen

### 6.3.3. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN CON EL MOTTQUIP

Se ve en la figura 6.4 que en los perfiles longitudinales de la relación  $C_{NO_2}/C_{NO_x}$  MOTTQUIP se aproxima satisfactoriamente a los datos experimentales, notándose que este modelo se aproxima a dichos datos en las cercanías de la fuente de emisión, es decir, hasta los 7 km, aproximadamente. No obstante, MOTTQUIP difiere un poco al perfil mostrado por el modelo de Janssen. La razón de esta discrepancia es posiblemente a la conceptualización del problema para ambos modelos: MOTTQUIP supone un mezclado homogéneo en todas las celdas de la malla, y el efecto del micromezclado de la pluma está implícitamente contenido en las concentraciones que calcula MOTTQUIP. En contraparte, el modelo de Janssen supone que la pluma está parcialmente mezclada y que, por lo tanto, el cálculo de las concentraciones dependen del índice de segregación. No obstante, los resultados del MOTTQUIP y del modelo de Janssen se ajustan con un buen grado de precisión a los datos de campo, ya que no se pierde la tendencia en ambos casos. La figura 6.5 muestra el perfil del número del estado fotoestacionario,  $\Psi$ , designado por la siguiente relación:

$$\Psi = \frac{k_3 C_{NO} C_{O_3}}{k_1 C_{NO_2}} \quad (6.18)$$

el cual es aproximadamente 1 arriba de los 6 km de distancia de la fuente, lo cual está en acuerdo con lo reportado en el trabajo de Janssen, tal como se aprecia en la figura 6.5. De aquí se puede deducir que las reacciones químicas predominantes son la (6.5) y (6.7), ya que a distancias lejanas de la fuente el NO y el  $O_3$  se mezclan perfectamente para producir el  $NO_2$ , alcanzando así el equilibrio a estas distancias. Lo anterior se justifica con los resultados experimentales encontrados en la literatura<sup>[2,15,16]</sup>.

## REFERENCIAS

- 1 Bultjes, P.J.H. 1981a. **Chemically reacting plume experiments for the wind tunnel.** Netherlands Organization for Applied Sci. Res. Div. of Technology for Soc., Ref. No. 81-013563, File No. 8710-20330. Amsterdam, Holanda.
- 2 Georgopoulos, G.P. y Seinfeld, J.H. 1986. **Mathematical modeling of turbulent reacting plumes-I. General theory and model formulation.** Atmos. Environm. 20(9):1791-1807.
- 3 Georgopoulos, G.P. y Seinfeld, J.H. 1986. **Mathematical modeling of turbulent reacting plumes-II. Application to the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system.** Atmos. Environm. 20(9):1809-1818.
- 4 Lipphardt, M.; Salles, J.; Quandalle, Ph.; Jaecker-Voirol, A. y Martin, B. 1996. **Modelling of macro- and micro-scale mixing in a chemically reactive plume.** En: Air Pollution IV: Monitoring, simulation and control. Editors: B. Caussade, H. Power, C.A. Brebbia. CMP. Pp: 207-216. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 5 Janssen, L.H.J. 1986. **Mixing of ambient in a plume and its effects on the oxidation of NO.** Atmos. Environm. 20(12):2347-2357.
- 6 DeMore, W.B.; Sander, S.P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.; Ravshankara, A.R.; Kolb, C.E. y Molina, M.J. 1994. **Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling.** Evaluación No. 11. NASA. Pasadena, California. EEUUA.
- 7 Freiberg, J. 1976. **The iron catalyzed oxidation of SO<sub>2</sub> to acid sulphate mist in dispersion plumes.** Atmos. Environm. 10:121-130.
- 8 Lusi, M.A. 1976. **Mathematical modelling of chemical reactions in a plume.** En: Proceeding of the 7th International NATO/CCMS technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Applications, Airlie. Sept. 7-10. Pp:831-855. Virginia, EEUUA.
- 9 Elshout, A. J. y Beilke, S. 1984. **Die oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> in Abgasfahnen von Kraftwerken,** VGB Kraftwerktechnik, 7:648-654.
- 10 Ghodsizadem, Y. **Simultaneous mixing and chemical reaction.** Ph. D. dissertation. Department of Chemical Engineering. Case Western Reserve University. EEUUA.
- 11 Carmichael, C.R.; Peters, L.K. 1981. **Application of the mixing reaction in series model to NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> plume chemistry.** Atmos. Environm. 15:1069-1074.
- 12 Seinfeld, J.H. 1986. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution.** John Wiley & Sons. Nueva York, N.Y. EEUUA.
- 13 **NOM-020-SSA1-1993;** Diario Oficial, Martes 18 de enero de 1994. México, D.F. México.
- 14 **Los crudos mexicanos, sus características.** 1998. Departamento de difusión del Instituto de Investigaciones Eléctricas. Boletín IIE, 22(3):95-98.

- 15 Galmarini, S.; De Arellano, J. Vilà-Guerau y Duynkerke, P.G. 1995. **The effect of micro-scale turbulence of the reaction rate in a chemically reactive plume.** Atmos. Environm. 29(1):87-95.
- 16 De Arellano, J. Vilà-Guerau; Talmon, Arno M. y Builtjes, P.J.H. 1990. **A chemically reactive plume model for the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system.** Atmos. Environm. 24A(8):2237-2246.

---

# C A P Í T U L O 7

---

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 7.1. CONCLUSIONES.

- Se formuló matemáticamente un modelo de transporte turbulento de contaminantes atmosféricos, el cual considera la interacción cinética-química entre dichos contaminantes reactivos con su ambiente. Este modelo se fundamenta en la forma integral de la ecuación de continuidad, aplicada a un sistema finito de reactores químicos abiertos con respecto a sus alrededores. La implementación computacional de este modelo se denomina modelo de transporte turbulento y química de plumas, MOTTQUIP.
- MOTTQUIP fue validado con un experimento reportado por Builtjes, mismo que se llevó a cabo en un túnel de viento y que simuló el sistema reactivo NO-O<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>, para una pluma turbulenta no flotante en ausencia de radiación solar. Este modelo también se validó con las simulaciones numéricas de dos modelos de plumas reactivas: el modelo de Seinfeld-Georgopoulos y el modelo de Lipphardt et al. En ambos casos, el MOTTQUIP tuvo una aproximación aceptable tanto en los datos experimentales del túnel de viento como en los dos modelos alternos.
- El MOTTQUIP se aplicó a una situación real de campo presentada en la literatura especializada. En esta aplicación, el modelo representó satisfactoriamente la situación de campo estudiada, dando resultados aceptables para los datos experimentales de campo obtenidos por Elshuut y Beilke, y con un modelo alternativo reportado por Janssen. Las diferentes conceptualizaciones del transporte turbulento dentro de la pluma, tanto en el MOTTQUIP como en el modelo de Janssen, producen algunas discrepancias en los perfiles axiales para la relación

$C_{NO_2}/C_{NO_x}$ , a lo largo de dicha pluma. No obstante, los datos obtenidos en ambos modelos no pierden la tendencia de los resultados experimentales de campo.

- El MOTTQUIP, por su sencilla idealización y modelación matemática de la pluma, puede considerarse como un modelo de fácil aplicación en el ámbito industrial, el cual puede ser usado en estudios de impacto ambiental en Centrales termoeléctricas o bien, para cualquier tipo de industria que incluya el proceso termoquímico de la combustión en la elaboración de productos o de materias primas.
- MOTTQUIP presenta ventajas con respecto a otros tipos de modelos de su misma especie en el sentido de que no posee problemas de difusión y dispersión numérica, mismos que son frecuentemente comunes en los métodos numéricos de solución de ecuaciones en diferenciales parciales, por ejemplo, el método de diferencias finitas y el método del elemento finito. Esta ventaja se debe a que el MOTTQUIP no resuelve ninguna ecuación en diferenciales parciales mediante los métodos numéricos convencionales, ya que este modelo se basa fundamentalmente, en el balance de masa local para cada celda finita que constituye una partición del sistema de interés.
- La química de las plumas que se acaba de simular con el MOTTQUIP, está representada por el ciclo fotoquímico de los NO<sub>x</sub> (ecuaciones (5.14)-(5.16) y (6.5)-(6.7)) y caracteriza a un mecanismo de reacción formado por un conjunto de reacciones químicas rápidas, las cuales se ocurren en las cercanías de la chimenea de una central termoeléctrica que descarga gases de combustión a una atmósfera relativamente limpia. Estas reacciones químicas representan una cinética química no lineal que depende en gran medida de la concentración de ozono en el ambiente, de la concentración de óxido nítrico en la fuente de emisión y de la intensidad de la radiación solar presente en el sitio de interés.
- Las simulaciones que se hicieron con el MOTTQUIP fueron para una química que incluye o excluye el efecto de la luz solar, es decir, se cubren parcialmente a los eventos diurno y nocturno de la dispersión atmosférica de contaminantes. Cabe mencionar que durante la noche resulta obvio que existan especies químicas

diferentes (cualitativa y cuantitativamente hablando) a las que podrían encontrarse durante el día. No obstante, desde el punto de vista de impacto ambiental, es sumamente importante y común tener interés en las reacciones químicas que se llevan a cabo en el horario diurno, debido a que representan a los escenarios más críticos que afectan la salud pública, además de que contribuyen a la formación de contaminantes secundarios más reactivos que generalmente son formadores de ozono.

## 7.2. RECOMENDACIONES

- La modelación matemática de la dispersión turbulenta de contaminantes atmosféricos es muy compleja. Sin embargo, de acuerdo a las consideraciones prácticas y relaciones empíricas o semiempíricas tales como la distribución gaussiana, una solución ideal puede aproximarse al problema real planteado, logrando con ello un buen grado de precisión en los resultados finales.
- Sería recomendable, como trabajos a futuro, incluir en la simulación numérica de plumas reactivas un mecanismo de reacción que involucre especies orgánicas, tales como benceno, formaldehído, alcanos, alquenos, etc, las cuales están presentes en cualquier atmósfera urbana o rural contaminada. Las reacciones de los óxidos de azufre, SO<sub>x</sub>, por otra parte, debido a sus constantes de velocidad de reacción relativamente bajas (lo que hace intuir que son reacciones químicas muy lentas) y de que generalmente los SO<sub>x</sub> son descritos por mecanismos heterogéneos de reacción, llegamos a la conclusión de que estos compuestos no llegan a ser muy importantes en la química de plumas, a menos que el medio ambiente tenga un alto contenido de humedad o que el transporte de contaminantes sea a gran escala. Así, el proceso de transporte de los óxidos de azufre producido por acción del viento, considerando una escala local, puede ser representado de manera aceptable por un modelo de pluma gaussiana, sin considerar la parte de interacciones químicas de la pluma con la atmósfera que la rodea.

- El modelo de transporte turbulento y química de plumas que aquí se propone, ciertamente posee deficiencias, como la de no considerar el efecto de elevación del penacho de humo que sale de la chimenea, aunque este efecto sólo es importante cuando se toma en cuenta el gradiente vertical de temperatura con la altura, o bien, cuando se contempla la altura de la capa de mezcla. Incluyendo estos parámetros atmosféricos, entonces se podrían evaluar los efectos de la pluma en los niveles de concentración de contaminantes a nivel del suelo, o también llegar a conocer el comportamiento físico de la pluma, tal como se mostró en la figura 3.6. Otra deficiencia del modelo desarrollado en este trabajo es que la turbulencia se considera homogénea, lo cual no ocurre en la mayoría de las situaciones reales. Sin embargo, cuando la simulación de la pluma se realiza en los primeros kilómetros de su fuente de emisión, resulta ser práctico y recomendable suponer que la turbulencia es homogénea.
- Como trabajo a futuro, sería recomendable incorporar al MOTTQUIP el transporte de momentum y de energía, bajo la misma conceptualización del transporte de masa. Con ello, las simulaciones de aplicación serían más realistas, ya que como se acaba de mencionar y como se vio en capítulos anteriores, la altura de la capa de mezclado afecta también el comportamiento de una pluma reactiva industrial.

# A P É N D I C E 1

## CÓDIGO FUENTE DEL MOTTQUIP (EN FORTRAN 90)

```
C
C *****
C           M O T T Q U I P
C           MODELO DE TRANSPORTE TURBULENTO Y QUÍMICA DE PLUMAS.
C
C ESTE PROGRAMA FUE DISEÑADO PARA CALCULAR EL TRANSPORTE Y
C TRANSFORMACIÓN QUÍMICA DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN SU FASE
C GASEOSA HOMOGÉNEA, DE UNA PLUMA TURBULENTO NO FLOTANTE, EN UN
C SISTEMA DE COORDENADAS RECTANGULARES.
C
C ELABORÓ: ARTURO RODAS GRAPAÍN.
C MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS (FISICOQUÍMICA).
C INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELÉCTRICAS. UNIDAD DE RESULTADOS DE
C MATERIALES Y PROCESOS QUÍMICOS. DIVISIÓN DE FUENTES ALTERNAS
C DE ENERGÍA.
C FACULTAD DE QUÍMICA. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO. UNAM.
C
C IIIIII   IIIIII   EEEEEEE
C IIIIII   IIIIII   EEEEEEE
C   III     III     EEE
C   III     III     EEEEEEE
C   III     III     EEEEEEE
C   III     III     EEE
C IIIIII   IIIIII   EEEEEEE
C IIIIII   IIIIII   EEEEEEE
C
C VARIABLES EN EL PROGRAMA PRINCIPAL:
C NX,NY:   NÚMERO DE CELDAS EN LA MALLA DE CÁLCULO
C STEPT:  TAMAÑO DEL PASO TEMPORAL
C PX0,PY0: COORDENADAS RECTANGULARES DE LA FUENTE DE EMISIÓN
C NESP:   NÚMERO TOTAL DE ESPECIES QUÍMICAS
C T.TMAX: TIEMPO INSTANTÁNEO Y TIEMPO MÁXIMO DE SIMULACIÓN
C SV:     DESV. ESTÁNDAR DE LA VELOCIDAD DEL VIENTO
C UX,UY:  VELOCIDAD MEDIA DE LAS COMPONENTES DEL VIENTO
C STEPX:  PASO ESPACIAL
C AX,BX:  INICIO Y FIN DEL DOMINIO DE CÁLCULO EN LA DIRECCIÓN X
C AY,BY:  INICIO Y FIN DEL DOMINIO DE CÁLCULO EN LA DIRECCIÓN Y
C LAMBX:  FACTOR DE CONVERSIÓN PARA EL TRANSPORTE
C CT,CTDT: CONCENTRACIÓN AL TIEMPO t Y t+dt, RESPECTIVAMENTE
C PROM.   CONCENTRACIONES PROMEDIADAS EN EL TIEMPO
C VR:     CONCENTRACIÓN INICIAL/VELOCIDAD DE REACCION
C CNO.    CONCENTRACIÓN (ESTACIONARIA) DE ÓXIDO NÍTRICO EN LA CHIMENEA
C CNO2:   CONCENTRACIÓN (ESTACIONARIA) DE DIÓXIDO DE NITRÓGENO EN LA
C          CHIMENEA
C NVECES: NÚMERO DE VECES EN QUE SE PROMEDIAN LAS CONCENTRACIONES
C C1,C2,...: FACTORES DE CONVERSIÓN: µg/m3-->ppm
C
C           1997-1999
C *****
C
C INTEGER  NX,NY,X,Y,I,J,PX0,PY0,ESP,NESP,T,TMAX,NVEZ,NVECES
C REAL     STEPX,STEPY,STEPT,SV,UM,AX,BX,AY,BY,
C +        CNO,CNO2,Q,EPS,VELSAL,C1,C2,C3,O3,NO,NO2,NOX
C REAL*4   CX1,CX2,CY1,CY2,FLUJO,INP,OUT,UX(0:150,0:150),VR(3),
C +        LAMBX,LAMBY
C REAL*8   CT(5,-1:150,-1:150),CTDT(5,-1:150,-1:150),
C +        PROM(5,-1:150,-1:150)
```

```

C
COMMON /VIENTO/ UY(0:100,-1:100)
C
C ABRE ARCHIVO DE PARÁMETROS DE ENTRADA:
C
OPEN(5, FILE='MOTTQUIP.INP', STATUS='OLD')
C
READ(5, 10) NX, NY, NESP, PX0, PY0, NVECES
READ(5, 20) UM, SV, TMAX, VELSAL, AX, BX, AY, BY
C
PARAMETER(STEPX=(BX-AX)/NX, STEPY=(BY-AY)/NY, TMAX=22/STEPT)
C
C ABRE ARCHIVO DE SALIDA DE DATOS:
C
OPEN(6, FILE='MOTTQUIP.OUT', STATUS='UNKNOWN')
C
Q=VELSAL*STEPX**2
CNO=0.7101/Q
CNO2=0.0573104183/Q
C
C FIJA EL VIENTO MEDIO UX(X,Y):
C
UX(0:NX+1, 0:NY+1)=Um
C
C FIJA ESPACIAMIENTOS HORIZONTALES Y VERTICALES:
C
LAMBX=STEPT/STEPX
LAMBY=STEPT/STEPSY
C
C CONTROL DE CALIDAD DE LOS PASOS TEMPORALES Y ESPACIALES
C EN LA MALLA DE CÁLCULO DEL MODELO:
C
IF((STEPT*UM.GT.STEPX).OR.(STEPT*3*SV.GT.STEPSY)) THEN
STOP 'MODIFICAR LOS PASOS TEMPORALES Y ESPACIALES'
END IF
C
C FIJA CONCENTRACIONES INICIALES EN EL AMBIENTE:
C
CT=0.
VR=0.
CTDT(1, 1:NX, -1:NY+1)=686.5126103
CTDT(2:NESP, 0:NX, 0:NY)=0.
C
C INICIAN CÁLCULOS DE TRANSPORTE Y DE REACCIÓN QUÍMICA:
C
DO NVEZ=1, NVECES
DO T=0, TMAX
WRITE(*, 30) T*STEPT, NVEZ
CT=CTDT
CALL WINDY(SV, NX, NY)
DO X=0, NX
DO Y=0, NY
DO ESP=1, NESP
IF((X.EQ.PX0).AND.(Y.NE.PY0)) THEN
CT(1, X, Y)=686.5126103
END IF
CX1=ABS(UX(X-1, Y)*CT(ESP, X-1, Y))+
+ UX(X-1, Y)*CT(ESP, X-1, Y)
CX2=ABS(UX(X+1, Y)*CT(ESP, X+1, Y))-
+ UX(X+1, Y)*CT(ESP, X+1, Y)
CY1=ABS(UY(X, Y+1)*CT(ESP, X, Y+1))+
+ UY(X, Y+1)*CT(ESP, X, Y+1)
CY2=ABS(UY(X, Y-1)*CT(ESP, X, Y-1))-
+ UY(X, Y-1)*CT(ESP, X, Y-1)
IF((X.EQ.PX0).AND.(Y.EQ.PY0).AND.(ESP.EQ.2))
+ THEN
CT(2, X, Y)=CNO
INP=0.
OUT=CT(2, X, Y)*LAMBX*VELSAL
ELSEIF((X.EQ.PX0).AND.(Y.EQ.PY0).AND.(ESP.EQ.3))
+ THEN
CT(3, X, Y)=CNO2
INP=0.
OUT=CT(3, X, Y)*LAMBX*VELSAL
ELSE
INP=0.5*(LAMBX*(CX1+CX2)+LAMBY*(CY1+CY2))
OUT=CT(ESP, X, Y)*(LAMBX*ABS(UX(X, Y))+
+ LAMBY*ABS(UY(X, Y)))
+
END IF
FLUJO=INP-OUT
CTDT(ESP, X, Y)=CT(ESP, X, Y)+FLUJO

```

```

          VR(ESP)=CT(ESP,X,Y)
          CX1=0.
          CX2=0.
          CY1=0.
          CY2=0.
          INP=0.
          OUT=0.
          FLUJO=0.
      END DO                                !FIN DE CICLO PARA ESP
C
C  CALCULA PRODUCCIÓN QUÍMICA DE CADA ESPECIE:
C
          CALL REACTION(VR,STEPT)
C
C  ACTUALIZA CONCENTRACIONES:
C
          DO ESP=1,NESP
            CTD(ESP,X,Y)=CTDT(ESP,X,Y)+VR(ESP)
          END DO
          VR=0.
C
          END DO                                !FIN DE CICLO PARA Y
          END DO                                !FIN DE CICLO PARA X
          END DO                                !FIN DE CICLO PARA T
C
C  PROMEDIA CONCENTRACIONES EN EL TIEMPO:
C
          DO I=0, NX
            DO J=0, NX
              DO ESP=1, NESP
                PROM(ESP,I,J)=PROM(ESP,I,J)+CT(ESP,I,J)
              END DO
            END DO
          END DO
          IF(NVEZ.EQ.NVECES) THEN
            C1=0.0005098235                !O3
            C2=0.0008155307                !NO
            C3=0.0005319103                !NO2
            PROM=PROM/NVECES
            DO I=0, NX
              DO J=0, NX
                WRITE(6,40) (C1*PROM(1,I,J),I=0,NX)
              END DO
            END DO
            DO J=0, NX
              O3=C1*PROM(1,J,PY0)
              NO=C2*PROM(2,J,PY0)
              NO2=C3*PROM(3,J,PY0)
              NOX=NO+NO2
              WRITE(6,50)J*STEPX,O3,NO,NO2,NOX
            END DO
          STOP 'FIN DEL PROGRAMA'
          END IF
          CT=0.
          CTDT=0.
          CTD(1.1:NX,-1:NY+1)=686.5126103
      END DO                                !TERMINA EL CICLO PARA NVECES
C
C  ++++++
C  SECCIÓN DE FORMATOS
C  ++++++
C
10  FORMAT(20(2X,I5))
20  FORMAT(20(2X,F7.4))
30  FORMAT(2X,'TIEMPO= ',F7.4,5X,'NO. DE CORRIDA= ',I4)
40  FORMAT(2X,100F7.4)
50  FORMAT(10F7.4)
C
C  TERMINA PROGRAMA PRINCIPAL
C
      END
C
C  ++++++
C  SECCIÓN DE SUBROUTINAS:
C  ++++++
C
C  *****
C  SUBROUTINE WINDY(SIGMAV,NCELLX,NCELLY)
C  *****
C
      INTEGER      X,Y,NCELLX,NCELLY
      REAL         SIGMAV,Vy

```

```

COMMON /VIENTO/ V(0:100,-1:100)
C
CALL RANDOM_SEED( )
DO X=1, NCELLX
  DO Y=-1, NCELLY+1
    CALL RAND(SIGMAV,Vy)
    V(X,Y)=Vy
  END DO
END DO
RETURN
END
C *****
SUBROUTINE RAND(SIGMA,WIND)
C *****
REAL WIND,SIGMA,Z
REAL S,R,K,ANG
C
CALL RANDOM_NUMBER(K)
CALL RANDOM_NUMBER(R)
ANG=3.141592654*(1-2*K)
S=COS(ANG)
Z=SIGMA*SQRT(-2*ALOG(R))
WIND=S*Z
RETURN
END
C *****
SUBROUTINE REACTION(C0,STEP)
C *****
INTEGER*2 I,JJ,N
REAL*4 S1,S2,STEP,PM(3)
REAL*4 C0(3),Y0(3),DYDX(3)
EXTERNAL DERIVS
COMMON /REAC/ VELPROD(3)
C
PARAMETER(N=3) !NUM. DE ESP. QUIM. Y PASO TEMPORAL
C
ORDEN DE LOS PESOS MOLECULARES=PM: O3,NO,NO2
C
DATA PM/47.997,30.005,46.004/
C
NSTEP=1
S1=0.
S2=STEP
DO I=1, N
  Y0(I)=.02447*C0(I)/PM(I)
END DO
C0=0.
CALL DERIVS(S1,Y0,DYDX)
CALL RKDUMB(Y0,N,S1,S2,NSTEP,DERIVS)
DO JJ=1, N
  C0(JJ)=40.86636698*PM(JJ)*VELPROD(JJ)*STEP
END DO
Y0=0.
RETURN
END
C *****
SUBROUTINE RKDUMB(VSTART,NVAR,X1,X2,NSTEP,DERIVS)
C *****
PARAMETER(NMAX=10)
INTEGER*2 NVAR
REAL*4 DV(NMAX),V(NMAX),VSTART(NMAX)
EXTERNAL DERIVS
C
DO I=1,NVAR
  V(I)=VSTART(I)
END DO
H=(X2-X1)/NSTEP
CALL DERIVS(X1,V,DV)
CALL RK4(V,DV,NVAR,X1,H,V,DERIVS)
RETURN
END
C *****
SUBROUTINE RK4(Y,DYDX,N,X,H,YOUT,DERIVS)
C *****
PARAMETER(NMAX=10)
INTEGER*2 N
REAL*4 YOUT(N),YT(NMAX),DYT(NMAX),DYM(NMAX),
+ Y(N),DYDX(N)
C
HH=H*0.5
H6=H/6.

```

```

XH=X+HH
DO I=1, N
  YT(I)=Y(I)+HH*DYDX(I)
END DO
CALL DERIVS(XH, YT, DYT)
DO I=1, N
  YT(I)=Y(I)+HH*DYT(I)
END DO
CALL DERIVS(XH, YT, DYM)
DO I=1, N
  YT(I)=Y(I)+H*DYM(I)
  DYM(I)=DYT(I)+DYM(I)
END DO
CALL DERIVS(X+H, YT, DYT)
DO I=1, N
  YOUT(I)=Y(I)+H6*(DYDX(I)+DYT(I)+2.*DYM(I))
END DO
RETURN
END
C *****
C SUBROUTINE DERIVS(X,Y,DYDX)
C *****
C
C SUBROUTINA SUMINISTRADA POR EL USUARIO Y QUE
C DEPENDE DEL ESCENARIO QUÍMICO A SIMULAR.
C BÁSICAMENTE, AQUÍ SE INTRODUCE EL CONJUNTO DE
C ECUACIONES DIFERENCIALES LINEALES ACOPLADAS A
C RESOLVER POR EL METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN.
C SEGÚN SE DECRIBE LÍNEAS MÁS ARRIBA.
C
RETURN
END

```

---

## A P É N D I C E 2

---

### PRUEBAS ESTADÍSTICAS DE NORMALIDAD

#### A2.1. INTRODUCCIÓN

Las pruebas estadísticas de normalidad que se mencionan aquí son de dos tipos, a decir, la prueba descriptiva de la gráfica de probabilidad normal y las pruebas no paramétricas de Kolmogorov-Smirnov y de la Ji-cuadrada que se aplican a una muestra aleatoria. Dichas pruebas serán explicadas en cuanto a procedimiento de cálculo se refiere, sin hacer mención de cualquier demostración matemática ó estadística que surja del mismo, debido a que éstas son explicadas extensivamente en los libros de Estadística y de Estadística matemática. Para más detalles teóricos de estas pruebas estadísticas, se sugiere consultar las referencias del capítulo cinco.

#### A2.2. GRÁFICA DE PROBABILIDAD NORMAL

**Paso1:** Se hace una lista de las observaciones del conjunto de datos de la muestra en orden ascendente, donde  $x_i$  representa el  $i$ -ésimo valor ordenado.

**Paso2:** Para cada observación  $x_i$ , calcular el área de cola correspondiente a la distribución normal estándar:

$$A = \frac{i - 0.375}{n + 0.25} \quad (\text{A2-1})$$

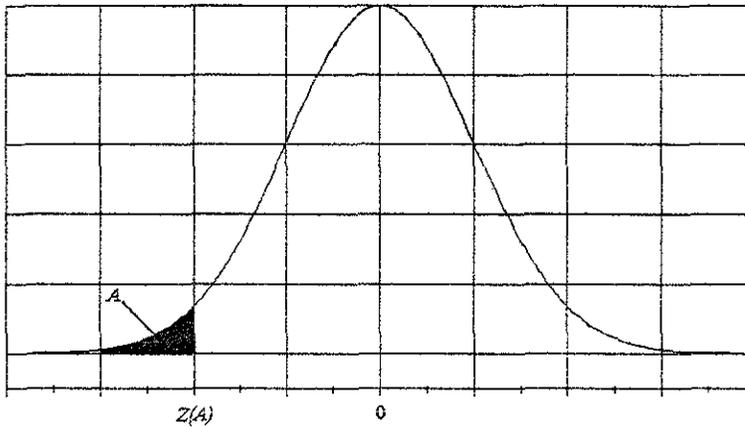
Si el tamaño de la muestra  $n$  es muy grande, entonces se obtiene:

$$A = \frac{i - 0.375}{n} \quad (\text{A2-2})$$

**Paso3:** Calcular el valor esperado estimado, suponiendo normalidad, mediante la siguiente fórmula:

$$E(x_i) = sZ(A) \quad (\text{A2-3})$$

donde  $s$  es la desviación estándar de la muestra y  $Z(A)$  es el valor de  $z$  que recorta un área  $A$  de la cola inferior de la distribución normal estándar, tal como se muestra en la figura A2.1.



**Fig. A2.1. Función de distribución normal**

**Paso4:** Graficar las observaciones ordenadas en el eje horizontal y los valores esperados correspondientes,  $E(x_i)$ , en el eje vertical. Si los datos en verdad tienen una distribución normal, una observación será aproximadamente igual a su valor esperado. Por tanto, una tendencia lineal (o aproximadamente una línea recta) en la gráfica de probabilidad normal, sugiere que los datos provienen de una distribución aproximadamente normal, en tanto que una tendencia no lineal indica que los datos no son normales.

### A2.3. PRUEBA DE KOLMOGOROV-SMIRNOV PARA UNA MUESTRA

**Paso1:** Suponer que se prueba la hipótesis nula  $H_0$ , de que cierta  $F(x)$  es la función de distribución acumulada de una población de la que se ha tomado una muestra aleatoria  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , la cual tiene la función de distribución acumulada  $G(x)$ .

**Paso2:** Se calcula la diferencia entre  $F(x_i)$  y  $G(x_i)$ .

**Paso3:** Se encuentra la máxima diferencia entre las funciones  $F(x)$  y  $G(x)$ :

$$d = \max_x |G(x) - F(x)| \quad (\text{A2-4})$$

**Paso4:** Se selecciona un nivel de significancia  $\alpha_{ns}$  (5%, 1%, o uno semejante). Generalmente se selecciona  $\alpha_{ns} = 1\%$  o 0.01. Este nivel de significancia se refiere a la probabilidad de rechazar la hipótesis nula verdadera.

**Paso5:** Se encuentra por tablas el valor crítico del valor estadístico  $d$ , mismo que depende del tamaño de la muestra  $n$ . Este valor corresponde a la probabilidad  $p$  o valor  $p$  definido como la probabilidad de obtener, cuando  $H_0$  es verdadera, un valor de la estadística de prueba tan extremo o más (en la dirección adecuada) que el valor actual calculado.

**Paso6:** La hipótesis  $H_0: G(x)=F(x)$  es rechazada, si el valor  $p$  asociada con el valor estadístico  $d$  es menor que  $\alpha_{ns}$ .

#### A2.4. PRUEBA DE LA JI-CUADRADA O DE PEARSON PARA UNA MUESTRA

**Paso1:** Suponer que se tiene una muestra aleatoria  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , de tamaño  $n$ , la que se subdivide en  $k$  intervalos de clase  $[a_1, a_2), [a_2, a_3), \dots, [a_k, a_{k+1})$ , tal que  $a_i < x_i$ , y además  $a_1 = -\infty$  y  $a_{k+1} = +\infty$ .

**Paso2:** Suponer que  $f_i$  es la frecuencia observada en el intervalo  $[a_i, a_{i+1})$ , y que además se tiene:

$$F_i = n \Pr(a_i \leq x < a_{i+1}) = n(F_o(a_{i+1}) - F_o(a_i)) \quad (\text{A2-5})$$

es la frecuencia esperada en este intervalo, donde  $F_o$  es la función de distribución acumulada teórica.  $\Pr$  es el número de permutaciones en que pueden seleccionarse  $k$  intervalos de clase en la muestra de tamaño  $n$ .

**Paso3:** Seleccionar un nivel de significancia  $\alpha_{ns}$  (5%, 1%, o uno semejante). Generalmente se selecciona  $\alpha_{ns} = 1\%$  o 0.01.

**Paso4:** Bajo la hipótesis  $H_0: F(x) = F_o(x)$ , calcular el siguiente valor estadístico:

$$\chi_o^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(F_i - f_i)^2}{F_i} \quad (\text{A2-6})$$

al que se le denomina distribución Ji-cuadrada con  $(k-1-n_p)$  grados de libertad;  $n_p$  es el número de parámetros independientes de la distribución  $F_o$ , que serán estimados a

partir de la muestra,  $k$  es el número de categorizaciones. Normalmente, a los grados de libertad (*df=degrees of freedom*, por sus siglas en inglés), se le simboliza por  $v_{gl}$ .

**Paso5:** Rechazar  $H_0: F(x)=F_o(x)$ , si  $p < \alpha_{ns}$ , donde  $p$  es el área a la derecha de la curva de  $\chi^2_o$ , bajo la curva de frecuencia  $\chi^2(v_{gl})$  que se encuentra en tablas estadísticas.

---

# A P É N D I C E 3

---

## ECUACIONES DE TRANSPORTE DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA IMPLEMENTADAS PARA EL MOTTQUIP

### INTRODUCCIÓN

En este apéndice se detallan las ecuaciones matemáticas que se desprenden del conjunto de ecuaciones formuladas en el capítulo 5 y que constituyen la médula espinal del modelo de transporte turbulento y química de plumas, MOTTQUIP. Cabe mencionar que dichas ecuaciones son construidas para un sistema bidimensional, mismas que parten de la descripción general del modelo matemático, es decir, de la ecuación (5.7) a la ecuación (5.13).

### A3.1. TRANSPORTE TURBULENTO DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA

Considerese un sistema en  $\mathbb{R}^2$  dividido por un número finito de celdas de tamaño finito y espaciadas uniformemente, tal como se muestra en la figura A3.1.

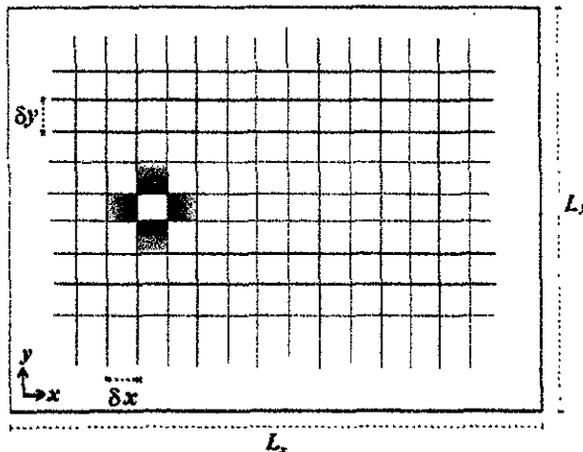


Fig. A3.1. Sistema formado por un conjunto finito de celdas

ndo que la región de interés tiene las dimensiones de  $L_x \cdot L_y$  y que cada celda tiene una  $\delta y$ , tal como se muestra en la figura A3.1, ampliando la región de las celdas adas de la figura anterior y que se muestra en la figura A3.2, se puede decir lo ite:

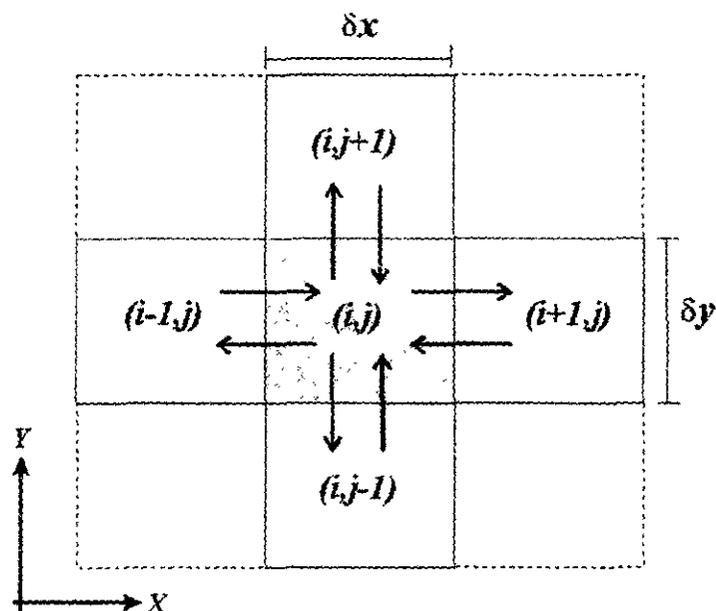


Fig. A3.2. Celda de interés y sus primeros cuatro vecinos

De la ecuación (5.7) se tiene que

$$[C_\alpha](\mathbf{r}_i, t + \delta t) = [C_\alpha](\mathbf{r}_i, t) + \delta t \Phi_\alpha(\mathbf{r}_i, t) + \delta t [r_\alpha](\mathbf{r}_i, t) \quad (\text{A3-1})$$

siendo el flujo calculado como

$$\Phi_\alpha(\mathbf{r}_i, t) = \Phi_\alpha^o(\mathbf{r}_i, t) - \Phi_\alpha^s(\mathbf{r}_i, t) \quad (\text{A3-2})$$

donde

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha^o(\mathbf{r}_i, t) = & \frac{1}{2L} \left\{ [C_\alpha](\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_1 L, t) \left\{ |u(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_1 L, t)| + u(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_1 L, t) \right\} + \right. \\ & + [C_\alpha](\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_1 L, t) \left\{ |u(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_1 L, t)| + u(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_1 L, t) \right\} - \\ & - [C_\alpha](\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_2 L, t) \left\{ |v(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_2 L, t)| + v(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_2 L, t) \right\} + \\ & + [C_\alpha](\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_2 L, t) \left\{ |v(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_2 L, t)| + v(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_2 L, t) \right\} - \\ & - [C_\alpha](\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_3 L, t) \left\{ |w(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_3 L, t)| + w(\mathbf{r}_i - \mathbf{e}_3 L, t) \right\} + \\ & \left. + [C_\alpha](\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_3 L, t) \left\{ |w(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_3 L, t)| + w(\mathbf{r}_i + \mathbf{e}_3 L, t) \right\} \right\} \quad (\text{A3-3}) \end{aligned}$$

$$\Phi_{\alpha}^s(\mathbf{r}_i, t) = \frac{1}{L} [C_{\alpha}](\mathbf{r}_i, t) \{ |u(\mathbf{r}_i, t)| + |v(\mathbf{r}_i, t)| + |w(\mathbf{r}_i, t)| \} \quad (\text{A3-4})$$

Fijando  $\mathbf{r}_i$  como el centro de la celda  $(i, j)$  y si se supone que  $\delta x = \delta y = L$ , es decir, las celdas son cuadradas, descomponiendo el vector velocidad del viento  $\mathbf{V}$  en sus dos componentes ortogonales  $u$  y  $v$ , se puede calcular el transporte de masa que se lleva a cabo en la celda  $(i, j)$  relativo a sus primeros cuatro vecinos que, para un intervalo de tiempo dado  $\delta t$  se obtiene la siguiente expresión:

$$[C_{\alpha}](i, j, t + \delta t) = [C_{\alpha}](i, j, t) + \delta t \Phi_{\alpha}(i, j, t) + \delta t [r_{\alpha}](i, j, t) \quad (\text{A3-5})$$

donde el flujo  $\Phi$  se calcula como

$$\Phi_{\alpha}(i, j, t) = \Phi_{\alpha}^e(i, j, t) - \Phi_{\alpha}^s(i, j, t) \quad (\text{A3-2})$$

donde

$$\Phi_{\alpha}^s(i, j, t) = \frac{1}{L} [C_{\alpha}](i, j, t) \{ |u(i, j, t)| + |v(i, j, t)| \} \quad (\text{A3-6})$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha}^e(i, j, t) = & \frac{1}{2L} \{ [C_{\alpha}](i+1, j, t) \{ u(i+1, j, t) - u(i, j, t) \} + \\ & + [C_{\alpha}](i-1, j, t) \{ u(i-1, j, t) + u(i, j, t) \} + \\ & + [C_{\alpha}](i, j-1, t) \{ v(i, j-1, t) + v(i, j, t) \} + \\ & + [C_{\alpha}](i, j+1, t) \{ v(i, j+1, t) - v(i, j, t) \} \} \end{aligned} \quad (\text{A3-7})$$

donde se ha fijado el vector  $\mathbf{e}_i = 1$ . El término de producción química de masa en la ecuación (A3.1), se puede calcular mediante el concepto de rapidez de reacción, dado por la ecuación (5.13) y expresado de la siguiente manera:

$$[r_{\alpha}](i, j, t) = \lambda_{\alpha} \sum_{q=1}^m \mathbf{E}_{\alpha q} k_q \prod_{v=1}^n C_v^{-\mathbf{E}_{vq}} \quad (\text{A3-8})$$

para una especie química  $\alpha$ . Un ejemplo de aplicación de la ecuación (A3-8) está dado con las ecuaciones (5-14) - (5.27), las cuales corresponden al mecanismo de reacción del ciclo fotoquímico de los NOx. Nótese que en las ecuaciones (A3-6) y (A3-7) se da por conocido el campo de viento  $\mathbf{V}(u, v)$ , por lo que aquí es donde se introduce un modelo de turbulencia del viento, el cual fue construido y validado en el capítulo cinco.