CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y TECNOLOGÍAS DE CERO EMISIONES DE CARBÓN

Dr. Leopoldo García Colín
Dr. Juan Ruben Varela Ham

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Contaminación Atmosférica y Tecnologías de Cero Emisiones de Carbón

Universidad Autónoma Metropolitana

Rector General
Dr. Enrique Pablo Alfonso Fernández Fassnacht

Secretaria General
Mtra. Iris Edith Santacruz Fabila

Unidad Iztapalapa

Rector
Dr. Javier Velázquez Moctezuma

Secretario
Dr. Oscar Comas Rodríguez

División de Ciencias Basicas e Ingeniería

Director
Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Secretario Académico
Dr. José Gilberto Córdoba Herrera

Contaminación Atmosférica y Tecnologías de Cero Emisiones de Carbón

Compiladores:

Dr. Leopoldo García Colín S.
UAM-I, y Miembro del Colegio Nacional
México D.F.

Dr. Juan Ruben Varela Ham
UAM-I, México D.F.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo
UNIDAD IZTAPALAPA División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Primera edición, 2011

Los derechos de reproducción de esta obra pertenecen al autor
Universidad Autónoma Metropolitana

Prolongación Canal de Miramontes No. 3855,
Col. Ex Hacienda San Juan de Dios.
Delegación Tlalpan C.P. 14387 México D.F.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

ISBN 978-607-477-504-4

Se prohibe la reproducción por cualquier medio, sin el consentimiento
de los titulares de los derechos de la obra

Impreso en México/*Printed in Mexico*

Prefacio

La contaminación atmosférica es, sin lugar a dudas, uno de los fenómenos que más preocupación han generado en los últimos años y, particularmente, en las sociedades urbanas de los países industrializados. Se trata de un fenómeno de relativamente reciente aparición y como consecuencia, casi exclusiva, de las actividades derivadas del desarrollo tecnológico, que el ser humano ha alcanzado en las últimas décadas.

La febril actividad industrial, el excesivo consumo de hidrocarburos, especialmente aquellos vinculados al transporte y la generación de materias derivadas de la petroquímica, la utilización de aerosoles, entre otros factores, han generado un violento impacto sobre nuestra atmósfera y, en muy pocos años, se han generado condiciones inéditas y adversas para la naturaleza y la salud de los seres vivos.

Se trata además de un problema global. No se trata de un problema de impacto limitado solamente a unos sectores o a unas regiones. El problema de la contaminación atmosférica ha rebasado el ámbito reducido de las grandes ciudades, para irse generalizando poco a poco, hasta representar en la actualidad una seria amenaza para la vida del planeta. Ese es el tamaño del reto que ha de enfrentarse en los próximos años. Afortunadamente, para enfrentar ese enorme reto contamos con científicos capaces, talentosos y comprometidos con su entorno. Ese es el caso de dos académicos de excepción, los Doctores Juan Ruben Varela Ham y Leopoldo García Colín. Ambos con una trayectoria muy destacada como investigadores, pero también, con una enorme capacidad para generar y dirigir actividades de grupos de investigación orientados a problemas particulares.

Ha sido así como los doctores García Colín y Varela Ham han dado vida al simposio de contaminación atmosferica que, ha lo largo de ya 15 años de actividades, ha sido lugar de encuentro para científicos nacionales e internacionales que, preocupados por el tema, se han dado a la tarea de generar alternativas de solución para este grave flagelo que amenaza a la humanidad. En estos tres lustros, se han convocado a expertos y estudiosos en temas como: Modelos de calidad de aire, Modelos de vientos, Catálisis, Micro-meteorología, Monitoreo Atmosférico y Re mediación entre otros. Esta riqueza temática y el alto nivel académico de los participantes ha hecho que la asistencia a estos simposios se haya ido acrecentando y abriéndose aún, a la cada vez más nutrida participación de estudiantes que, para nuestro optimismo en el futuro, han venido agregándose a estos esfuerzos para generar alternativas de solución a este grave problema.

Este esfuerzo académico ha sido cobijado por dos prestigiadas instituciones mexicanas; el Colegio Nacional y la Universidad Autónoma Metropolitana. Gracias a ello, las reuniones en su mayoría, han tenido como marco las espléndidas instalaciones de nuestro Colegio Nacional y, gracias también a esta colaboración interinstitucional, los trabajos que se han presentado en las diversas ediciones del simposio, han podido ver la luz como publicaciones que, rápidamente, se han convertido en material ineludible de consulta para los especialistas en el tema.

Dr. Javier Velázquez Moctezuma
Rector de la Unidad Iztapalapa
Universidad Autónoma Metropolitana

Agradecimientos

Los organizadores del VII Simposio sobre Contaminación Atmosférica y Tecnologías de Cero Emisiones de Carbón, desea agradecer al Lic. Fausto Vega y a la Maestra Rosa María Campos así también como a todo el personal de El Colegio Nacional, sitio donde se realizó este evento los días 13, 14 y 15 de Abril del 2010. En la revisión y organización del presente libro, contamos con el invaluable apoyo del candidato a Doctor Marco Antonio Mora, a quien deseamos agradecer, su colaboración.

LGCS y JRVH

Contenido

1 *Leopoldo García-Colín S.*
Los principios Físico-Químicos
detrás del Cambio Climático 13

2 *Fernándo Rojas*
Adsorción de CO_2 sobre Erionita natural
e intercambiada con iones Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ y H^+ 33

3 *Francisco Valdés-Parada*
Escalamiento de Dispersión de Contaminantes
en la Ciudad de México 55

4 *Alfredo Campos Trujillo*
Comportamiento espacial y temporal de las partículas
PST y PM_{10} en la Cd. De Chihuahua, México 75

5 *Alma Rosa Méndez*
Influencia de las fases del flujo vehicular
en la emisión de contaminantes 93

6 *Mónica Jaimes Palomera*
La Visibilidad en la Zona Metropolitana
de la Ciudad de México 111

7 *Eduardo Rincón Mejía*
Tecnologías solares de cero emisiones de carbono..... 125

8 *Marco Antonio Mora Ramírez*
Reducción del mecanismo CB05 con el método CSP 151

9 *Elba Ortiz*
Identificación de las fuentes emisoras
de PM10 en Tlaxcoapan, Hidalgo 173

10 *Luis M. Rodríguez*
Modelación de episódios de dispersión de radionúclidos
en el valle de Chihuahua, México. 197

11 *Mireya Ruíz Amelio*
Efecto de la interacción entre generadores fotovoltaicos
y contaminantes atmosféricos..... 219

12 *Héctor G. Riveros*
Fracaso del Hoy no Circula Sabatino 233

13 *L. Y. Quiñones*
Estimación del inventario de emisiones
de la Cd. De Chihuahua..... 249

14 *C.J. Navarro-Gómez*
Identificación de transformación del agua residual
tratada por la irrigación en los parques
y de los jardines en Chihuahua, México..... 259

1

Los principios Físico-Químicos detrás del Cambio Climático

Leopoldo García-Colín Scherer[1,2]

[1] Profesor Distinguido y Emerito de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México 09340, D.F.

[2] Miembro del Colegio Nacional, Luis González Obregón 23, Centro Histórico, México, 06020, D.F.

En la revista *Science*, una revista de mucho prestigio, en el número del 25 de septiembre del año pasado (2009), aparecieron toda una serie de artículos característicos de esta revista que, semana con semana, toma un tema científico de interés y hace una revisión de él. El trabajo que lleva por nombre "Limpiando el aire" y cuyo tema es la captura y secuestro del CO_2, versa, en sus cuatro primeras frases:

> *En 1895 el gran químico Sueco Svante Arrhenius, usó principios físicos básicos, bien conocidos en ese entonces, para describir cómo las variaciones en las trazas de gases atmosféricos, o gases en la atmósfera, particularmente el CO_2, deberían influenciar el presupuesto térmico de la Tierra, y como, estableciendo la conexión entre concentraciones más altas de CO_2 atmosférico y temperaturas mayores, Arrhenius dio los fundamentos de lo que hoy se conoce como la investigación del cambio climático.*

Arrhenius, junto con Ostwald y van't Hoff, fueron los creadores de la fisicoquímica moderna. Si alguien ha estudiado fisicoquímica y conoce la teoría de la disociación electrolítica, verá que es una teoría muy bella; el autor de ella fué Arrhenius, por la cual obtuvo el premio Nobel de Química en 1903.

El trabajo de Arrhenius, publicado en una revista sueca, en alemán, contenía más de 100 páginas y él mismo se encargó de hacer un extracto de 50 páginas que publicó en el Philosophical Magazine and Journal of Science de 1896. En este trabajo Arrhenius señala con toda claridad el origen del problema, asociado con lo que hoy llamamos cambio climático, el cual es un problema de termodinámica.

Los dos precursores del planteamiento del problema fueron John Tyndall y J. B. Fourier. El problema en principio simple, a que se referían estos autores estaba relacionado con el calentamiento terrestre, sin embargo nada tenía que ver con cambios climáticos ni con contaminación. La pregunta que estaba en boga en ese entonces era: ¿Cómo pudo la Tierra conservar el calor necesario para pasar de la época glacial, que duró aproximadamente un millón de años, a exhibir el clima de hoy en día (15 ºC, siglo XIX)?

La primera persona que hizo un análisis preciso sobre este tema fue J. B. Fourier, quien entre sus muchos otros atributos, se encuentra haber escrito la primera ecuación diferencial que describe un proceso irreversible, la difusión del calor. En su libro, *La Theorie Analytique du Chaleur* (1822, "La Teoría Analítica del Calor"), Fourier habla claramente sobre cuál es uno de los problemas de aplicación tecnológica y de economía civil que tiene su teoría y dice:

> *La Tierra recibe radiación del Sol. Esta radiación es en parte absorbida por la Tierra y parte es reflejada, de modo que este fenómeno debe tener una consecuencia inmediata en el presupuesto térmico de la Tierra.*

Fourier señala además, cómo la absorción del calor ocurre por difusión, por absorción en los océanos, en la biosfera, etc., para posteriormente señalar, en párrafos adicionales, el mecanismo de cada uno de ellos. De aquí surge lo que se puede considerar la semilla que comienza toda la cuestión del cambio climático. Cuando Fourier

THE

LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN

PHILOSOPHICAL MAGAZINE

AND

JOURNAL OF SCIENCE.

[FIFTH SERIES.]

APRIL 1896.

XXXI. *On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground.* By Prof. SVANTE ARRHENIUS *.

1. *Introduction : Observations of* Langley *on Atmospherical Absorption.*

A GREAT deal has been written on the influence of the absorption of the atmosphere upon the climate. Tyndall † in particular has pointed out the enormous importance of this question. To him it was chiefly the diurnal and annual variations of the temperature that were lessened by this circumstance. Another side of the question, that has long attracted the attention of physicists, is this: Is the mean temperature of the ground in any way influenced by the presence of heat-absorbing gases in the atmosphere? Fourier‡ maintained that the atmosphere acts like the glass of a hot-house, because it lets through the light rays of the sun but retains the dark rays from the ground. This idea was elaborated by Pouillet §; and Langley was by some of his researches led to the view, that "the temperature of the earth under direct sunshine, even though our atmosphere were present as now, would probably fall to −200° C., if that atmosphere did not possess the quality of selective

* Extract from a paper presented to the Royal Swedish Academy of Sciences, 11th December, 1895. Communicated by the Author.

† 'Heat a Mode of Motion,' 2nd ed. p. 405 (Lond., 1865).

‡ *Mém. de l'Ac. R. d. Sci. de l'Inst. de France*, t. vii. 1827.

§ *Comptes rendus*, t. vii. p. 41 (1838).

Figura 1. Carátula del artículo original de Arrhenius, referencia 1.

publica su trabajo, han transcurrido dos años del nacimiento de un científico irlandés, John Tyndall, quien nace en 1820.

Sin preparación universitaria formal, en 1848 se marcha a la Universidad alemana de Marburgo, en donde obtiene un Doctorado en Ciencias. A su regreso a Inglaterra estudia la transparencia y la opalescencia de la radiación por cierto tipo de gases, particularmente el vapor de agua y el CO_2, lo que se conoce como el efecto Tyndall. En efecto, fue el precursor de la teoría hoy conocida como dispersión de luz. Finalmente lo que hizo Tyndall es lo que hoy se hace con aparatos muy sofisticados en el laboratorio para medir dispersión de luz. Su trabajo está publicado en un libro llamado *Heat as a mode of motion* ("Calor como un modo de movimiento"), escrito en 1863, once años antes de que Clausius publicara su libro sobre la teoría mecánica del calor, en 1874.

Tyndall se convierte en colega de Faraday en la Royal Institution, en Inglaterra, para después sustituirlo como superintendente de esta institución, hasta su fallecimiento. Tres años después del fallecimiento de Tyndall, aparece Arrhenius, quien a partir de los trabajos de Fourier y Tyndall, decide estudiar a fondo el problema de la emisión y absorción de radiación electromagnética por los gases, en particular el CO_2 y el $H_2O(g)$, presentes en la atmósfera.

Dicho trabajo, que resulta de fácil lectura a pesar de su pequeña letra y extensión de 50 páginas, impresiona por su meticulosidad. Parafraseando lo escrito por Arrhenius:

> *Es bien conocido que el calor que proviene del Sol a la Tierra, sufre un fenómeno de difusión. Este calor que viene, se absorbe y esa difusión disminuye proporcionalmente al incremento de la longitud de onda. La radiación reflejada, la radiación infrarroja, sufre el efecto contrario.*

Arrhenius se plantea la manera de determinar los coeficientes de emisión y absorción de la radiación por el CO_2, con la finalidad de hacer cálculos que hagan notar cómo puede variar la temperatura de la superficie terrestre debido a este fenómeno. Sin embargo, a falta de datos y recursos para llevar a cabo su experimento, parte de los datos de un astrónomo norteamericano, Samuel Langley, quien

había desarrollado este trabajo para la Luna, es decir, había realizado observaciones muy detalladas de cómo influye la radiación solar en la temperatura de la Luna. Arrhenius, bajo la hipótesis de que la temperatura de la superficie terrestre fuese muy parecida a la temperatura de la Luna realizó un trabajo analítico muy preciso para ajustar los coeficientes de emisión y absorción de la radiación, obtenidos para la Luna, a la Tierra. Hecho esto, recurre a las leyes de Stephan-Boltzmann (la radiación emitida es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura) y establece cuáles son las condiciones de equilibrio que deben de prevalecer en la atmósfera terrestre para que la Tierra conserve una temperatura constante.

En una de las tablas que publica Arrhenius, a partir del trabajo de Langley, él deduce a qué latitudes en la Tierra pueden hacerse los cálculos en cuestión. Se muestran cantidades de CO_2, que son porcentajes relativos al CO_2 que en ese entonces había en la atmósfera, las cuales eran concentraciones muy bajas. Se observa también, a diferentes meses, diferentes latitudes y a diferentes concentraciones de CO_2 cómo puede haber un incremento o decrecimiento de la temperatura de la superficie terrestre. Hay que hacer notar que esto fue hecho con los métodos de 1895, no se disponía de computadoras ni de datos precisos.

Arrhenius, una vez obtenida esta información, se hace otra pregunta: ¿Qué pasa si varían estas concentraciones de CO_2 violentamente y, además, que posibles consecuencias tiene esto sobre la respuesta a la pregunta de las épocas glaciales?

Para contestar a esta pregunta, Arrhenius recurre a un colega, Arvid Högbom, geoquímico que estudia la influencia de la variación de la tasa de CO_2 (ΔCO_2) que existía en la atmósfera terrestre. Högbom muestra que el incremento de CO_2 que proviene de procesos geoquímicos naturales es más o menos igual al ΔCO_2 que se produce por actividades industriales y otras actividades humanas y que este CO_2, cuando se cede a la atmósfera, contribuye en un volumen de gas agregado que es muchísimo menor al gas ya presente en la atmósfera. Hay que hacer notar que la producción industrial en 1895, apenas en los albores de la Revolución Industrial, era muy pequeña.

Arrhenius, con los datos de Högbom y haciendo extrapolaciones, obtiene los siguientes resultados:

Si se duplica la cantidad de carbono en la atmósfera, o se reduce a la mitad, respectivamente, la primera opción redundaría en una elevación de la temperatura de Europa por 4 a 5°C; en el caso de la reducción, la temperatura de Europa disminuiría entre 4 y 5 °C.

Éste es el resultado más sobresaliente del trabajo de Arrhenius, pues mostró, con todas sus aproximaciones que, en efecto, aumentos considerables de la cantidad de CO_2 en la atmósfera pueden aumentar o disminuir la temperatura de la superficie terrestre. Este aumento se alcanzaría en más o menos 4,000 años. v

Las críticas al trabajo de Arrhenius se basaron en que no respondía a la pregunta de las épocas glaciales, se argumentaba que todo su contenido era muy aproximado y no se habían tomado en cuenta la conducción de calor de la superficie terrestre, aspectos meteorológicos, nubosidad, y sobre todo se preguntaban, ¿qué hacen los océanos? Si el 75% de la Tierra tiene agua, el CO_2 debería ser absorbido por estos océanos sin límite alguno.

Con este argumento se quería decir que, dado el ciclo del carbono cuando entra a los océanos en donde hay una mezcla del mismo, una fotohidratación, la vegetación del mar usa parte del CO_2 en fotosíntesis, se forman agregados de cierta naturaleza biológica, hay contribuciones del zooplancton que absorben y generan CO_2, existe descomposición externa y las heces desempeñan cierto papel, que dura cientos de años, después de lo cual parte de este CO_2 vuelve a ser emitido a la atmósfera. Pero habiendo la cantidad de agua que hay, decían los opositores de Arrhenius, este ciclo debe ser capaz de tomar todo el CO_2 que se produce y entonces, ¿para que preocuparse?

Las cosas permanecieron así alrededor de 30 años (ver Figura 2). No obstante en 1900, Ángstrom, a partir del trabajo de Arrhenius, hizo mediciones para determinar los espectros de absorción del CO_2 y del vapor de agua. Junto con un estudiante, llenaron un tubo con CO_2 a una cierta concentración, la cual no era igual a la concentración del CO_2 en la atmósfera, lanzaron radiación infrarroja, midieron, disminuyeron la concentración a la tercera parte y por un error del estudiante, llegaron a la conclusión de que quitar o poner CO_2 en ese tubo, no variaba para nada el poder de absorción, bastaba con

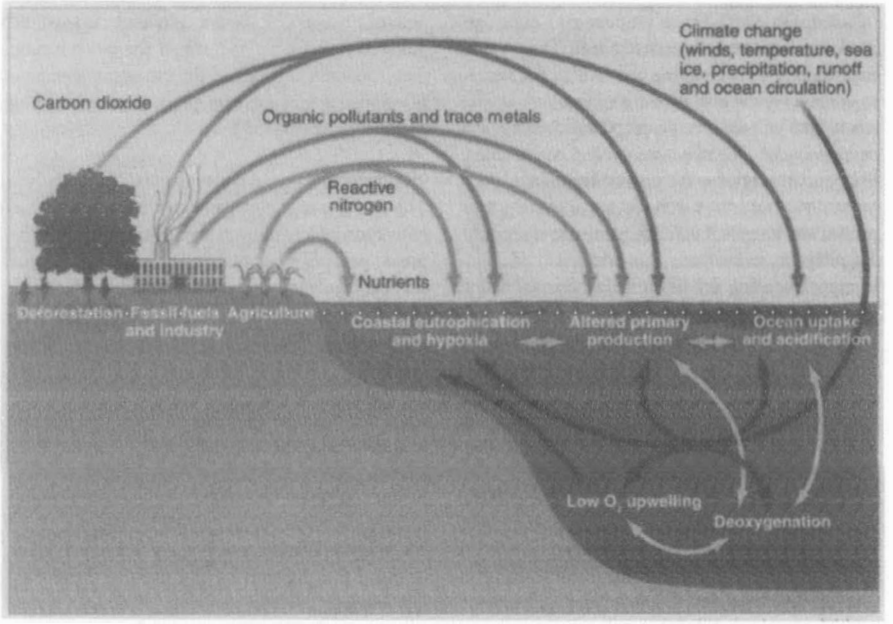


Figura 2. Impacto de actividades humanas en la oceanobioquímica por flujos de material al océano (flechas grises) o vía cambio climático y circulación océanica alterada (flechas negras). A pesar de que la dinámica océanica se ve afectada por muchos factores, por mucho tiempo se pensó que todo este ciclo era autorregulable (adaptada de la referencia 2).

trazas de CO_2 para eliminar toda la radiación infrarroja que incidiera sobre el mismo.

Estos resultados dieron pie a que la gente criticara aún más el trabajo de Arrhenius pues, si hay CO_2 en la capa superior de la atmósfera, el vapor de agua que se encuentra en las capas inferiores de ésta y el océano, se encargan de absorber al CO_2 y, si no es el océano, será la biosfera pues todos los seres vivos absorberán el CO_2. Entonces la reacción fue:

¿Para que sirve toda esta digresión sobre el CO_2 si además no contesta la pregunta sobre la duración de las épocas glaciales?. Sin embargo, en 1938, H. B. Callendar, un técnico experto en tecnología del vapor y meteorólogo aficionado, recopila los datos desde el siglo XIX hasta 1938 sobre las concentraciones de CO_2 en la atmósfera y

llega a la cifra de que el aumento de la concentración del CO_2 en cien años, había sido del orden del 10%.

Repitiendo los cálculos de Arrhenius encontró que, si el CO_2 de ese entonces se duplicaba, ΔT podía aumentar 2 ºC, pero el tiempo que le tomaría para lograrlo sería de orden de varios siglos. Para 1940 prevalecía la convicción de que el planeta era un sistema ecológicamente estable, es decir, capaz de autorregularse y por lo tanto nadie tenía que preocuparse de sobrevivir al aumento de la temperatura de la superficie terrestre. Además, la física de la radiación y su relación con el clima era todavía pobremente conocida.

Simbólicamente, subsistía la idea de que el planeta era un sistema totalmente autorregulado; el gas producido por la industria es emitido a la atmósfera, lo absorben los océanos, los animales, los árboles, las corrientes de agua, los agricultores etc.. Todo se genera y regenera, hay un reciclaje que mantiene a todo el ecosistema en equilibrio (ver Figura 3).

Ese sueño dorado comienza a derrumbarse justo después del término de la Segunda Guerra Mundial, pues la explosión de la ciencia y la tecnología que sobrevienen, es brutal. Y si por 120 años se mantuvo una actitud de indiferencia, esto se termina por razones bélicas que además implica restarle a la pregunta de la periodicidad de las épocas glaciales.

En 1950, como consecuencia de la guerra misma y de la Guerra Fría, el gobierno norteamericano, sobre todo los militares, comienzan a adquirir un interés enorme en saber cómo se comporta la atmósfera frente a la radiación infrarroja. Comenzaron por aceptar que, cualquier fenómeno que ocurra en la atmósfera y los océanos es importante para la seguridad nacional.

Por otra parte, la mecánica cuántica entra en su juventud pujante, ya para entonces se tenían las herramientas de la mecánica cuántica que permiten dilucidar con claridad el espectro de absorción de moléculas como el CO_2 o el agua. En efecto, contrario a lo que se había supuesto años antes que los espectros de estas moléculas eran franjas continuas traslapándose parcialmente entre sí, la realidad es otra. Dichos espectros son de líneas no continuas y las líneas del CO_2 y el H_2O (g) aparecen mezcladas entre sí alternándose en ciertas frecuen-

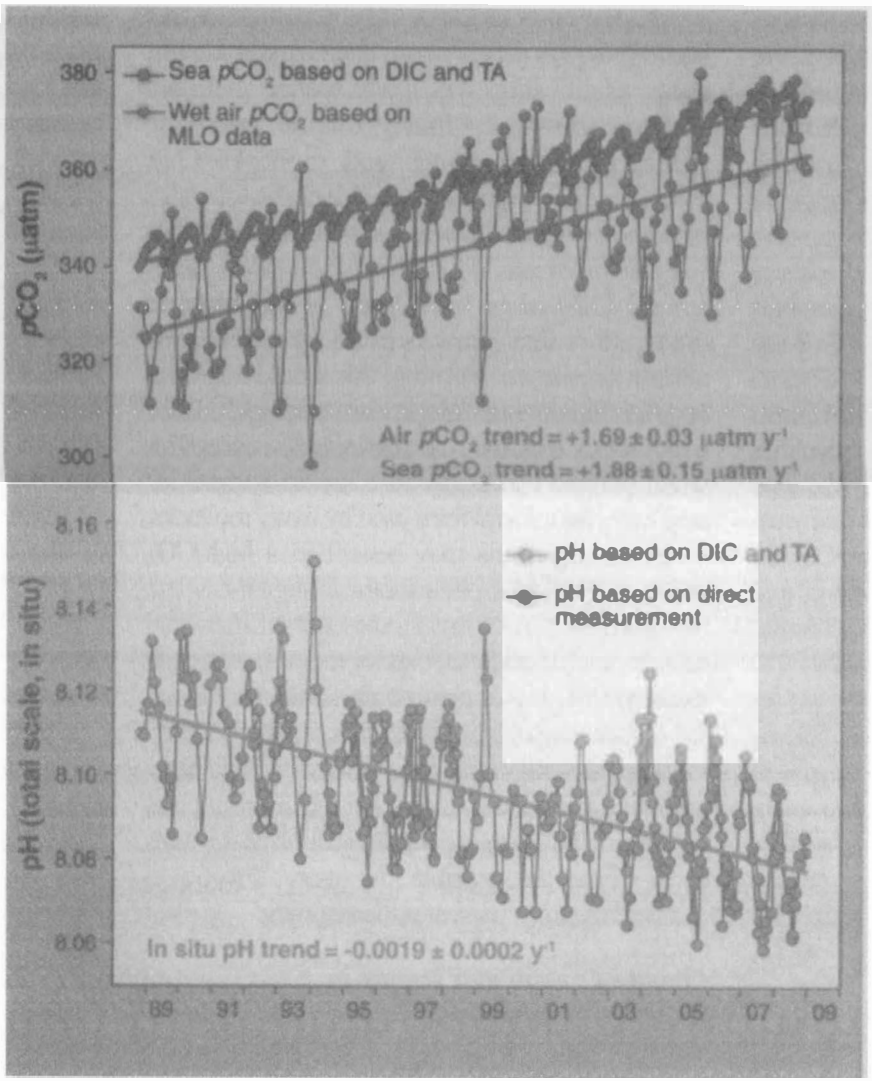


Figura 3. Series en el tiempo (arriba) de CO_2 atmosférico y de superficie océanica pCO_2 y pH superficie océanica (abajo) en el observatorio atmosférico de Mauna Loa en Hawai y la estación subtropical del pacifico norte, al norte de Hawai, 1988-2008 (adaptada de referencia 2).

cias. Esto dificulta enormemente el estudio del paso de la radiación a través de regiones conteniendo ambos compuestos en la atmósfera pues hay que proceder a tomar en cuenta los niveles discretos de cada uno de ellos.

Lo anterior conlleva a cálculos terriblemente sofisticados, afortunadamente para entonces ya había computación, por lo que, con los métodos de computación modernos, este problema se comenzó a tratar dividiendo a la atmósfera en zonas para estudiar el comportamiento de la radiación en cada una de ellas.

Gilbert Plass, físico que trabajaba para la industria de armamentos, en 1956 repite los cálculos de Arrhenius pero, ahora, tomando en cuenta que los niveles de energía son niveles discretos, no es un continuo. Llega también a la conclusión de que si el CO_2 se duplica en la atmósfera, puede incurrir en aumentos de temperatura de 3 a 4°C. Pero suponiendo que las emisiones continuaran a la tasa de ese entonces, la temperatura aumentaría por 1.1 °C/año para el año 2000. Hasta aquí hay que insistir en que no se habían tomado en cuenta la acción de los océanos, ni de otros factores.

En 1954 Willard Libby, un químico de la Universidad de Chicago, emplea el C^{14} para crear una técnica que permite determinar las edades de muchos compuestos. Así, el C^{14} se emplea para seguir el ciclo del carbono en la naturaleza. Dado que la vida media del isótopo C^{14}, son 5730 años, entonces cualquier sustancia o compuesto que tenga una edad mayor, no va a tener C^{14}, como lo son todos los combustibles fósiles, a saber, los yacimientos de carbón, petróleo, etc..

Entonces, si se determina C^{14} en la atmósfera, este proviene ya no de la quema de combustibles. Así, determinando la cantidad de C^{14} que hay en la atmósfera, contra la cantidad que no contiene C^{14} se puede establecer qué le está pasando al CO_2 en la naturaleza.

La persona que realizó el estudio anterior, fué un químico alemán, inmigrado a Estados Unidos, H. Suess. Suess fue la primera persona que detectó que en efecto sí hay C^{14} en la atmósfera, lo cual cuestiona severamente la imagen que se tenía de que los océanos pueden ser un absorbente eterno de CO_2 porque, si llega CO_2 de la biosfera o de otra región del espacio al océano, el océano lo va a regresar y en un tiempo muy corto.

La explicación de porque el agua de los oceanos no estaba absorbiendo grades cantidades de CO_2 fue dada por R. Revelle un colaborador de Suess en el Instituto Scrippts de Oceanografía. En efecto el agua de mar es una mezcla complicada de muchos compuestos químicos. Estos dan lugar al fenómeno de amortiguamiento (buffering) que estabiliza la acidez del agua.

El efecto buffering es el principio de Le Chatelier-Braun aplicado a las características de acidez de una solución. Si se tiene un ácido débil, que se pone en contacto con agua, ocurre una reacción química, en la cual se forma el ión inestable H_3O^+ y el anión A^-. Cuando esta reacción alcanza el equilibrio, como lo dicta la ley de acción de masas, la constante de reacción está dada por las concentraciones de los productos entre las concentraciones de los reactivos, en donde lo que importa es la concentración del ácido débil, HA (CO_2). De la forma de dicha constante el logaritmo del cociente de las concentraciones de ion positivo que se forma en la reacción y la concentración del ácido débil. Esto implica que si a una gran cantidad de agua se le está agregando el CO_2 las concentraciones de stas cantidades, comienzan a crecer y habrá un límite cuando dicho cociente tiende a la unidad, que es el equilibrio por lo que el PH se mantiene constante. Es lo que hace una solución amortiguadora, equilibra, impide que el PH crezca indeterminadamente. Este, el principio de Chatelier-Braun, si se perturba un sistema en equilibrio, el sistema responde de tal manera que que alcanza de nuevo el equilibrio.

Lo anterior demuestra que el oceno no absorbe CO_2 arbitrariamente porque la acidez de los oceanos no cambia como se esperaba que cambiara si esto fuese cierto. No obstante el problema de la acidez de los oceanos es hoy en día tan grave como la desaparición de los dinosaurios por el impacto de un asteroide. La acidez promedio de los oceanos se ha incrementado en un 30% en las últimas décadas (el PH ha variado de 8.2 a 7.8 y debajo de 7.0 sería desastroso) lo cual ha tenido efectos terriblemente nocivos sobre todo en estructuras calcáreas (moluscos, caracoles, etc.) que están perturbando considerablemente la vida marina.

Curiosamente Revelle mismo nunca pudo exponer claramente sus resultados hasta que en 1959 apareció un trabajo que da una expli-

cación detallada del mismo, llevada a cabo por dos meteorólogos Suecos, B Bolin y E. Eriksson. Estos autores pusieron en claro el efecto de las soluciones amortiguadoras en el oceano, que como ya dijimos, está formado por un conjunto de sales disueltas en agua, de manera que el efecto amortiguador es muy pronunciado, a grado tal que la mayor parte del CO_2 que es absorbido por el oceano rápidamente es regresado a la atmósfera. Precisamente por este efecto solo una de cada diez moléculas de CO_2 llega a residir varios siglos en el oceano. Así pues, el ciclo no es capaz de explicar la absorción del CO_2 por el oceano.

Analizadas estas medidas por tres grupos independientes su aumento empezó a ser constante alrededor de 1970. Esto ocurrió precisamente cuando los niveles de los gases de efecto invernadero llegaron a ser importantes (Adaptada de la referencia 15)

Sin embargo los opositores argumentaban que no había mediciones precisas de la concentración de CO_2 en la atmósfera. Fué hasta que C.D. Keeling, en 1960, contratado por Suess y Revelle, realiza mediciones muy precisas (en el Antártico y la punta del Mauna Loa en Hawai) de la concentración de CO_2 en la atmósfera, determinando así que el aumento consistente de volumen de las emisiones industriales, coincidía numéricamente con la inapetencia de los océanos, es decir, con la cantidad de CO_2 que no podían absorber los océanos. Con ello se comienza a reconocer el "efecto invernadero", en otras palabras, que los gases que están en la atmósfera juegan un papel muy diferente del que se pensaba años antes.

Entre 1960 y 1980 aparecen el CO_2, el metano, el vapor de agua, entre otros gases, como la clave del efecto invernadero, esto es, la acumulación de gases en la atmósfera que hacen que la radiación que emite la Tierra no salga, como debe salir, hacia el espacio exterior.

Toda la información anterior representa los principios básicos detrás de este fenómeno, por lo que a partir de ella se trató de sistematizar dicha información, hacer modelos de computadora, intercambiar datos, se modelaron finamente los ciclos del agua, del CO_2, del metano, conllevando así a la interdisciplinaridad. La gente finalmente reconoce que una persona no va a resolver este problema, se necesitan equipos de trabajo que intercambien continuamente información,

medidas e ideas. Ante la magnitud de problema se conjuntan grupos de trabajo en donde están involucrados biólogos, geólogos, geoquímicos, oceanógrafos, expertos en el estudio de la agricultura, los bosques y meteorólogos.

El planeta es un sistema termodinámico abierto, porque intercambia energía con el Sol, pero es un sistema altamente heterogéneo y cada subsistema que lo forma que son los fenómenos meteorológicos, geoquímicos, geofísicos. Son subsistemas que interaccionan entre sí de manera muy complicada y aunque los principios básicos de cada uno de estos fenómenos se entiende bien hoy, lo que es terriblemente difícil es armar todo el modelo que pueda sintetizar toda esta interacción.

En la Figura 4, que exhibe la concentración de CO_2 en la atmósfera en ppm vs. el año (1950-2010) se observa que la línea de base marca aproximadamente 315 ppm de CO_2 en 1960 (en el siglo XIX, 287ppm). Mientras que para 1980, 30 años después, aumenta a 340 ppm. Casi 3 ppm de incremento, por década, lo que comenzaba a preocupar a la gente. Actualmente, en 2010, nos encontramos con

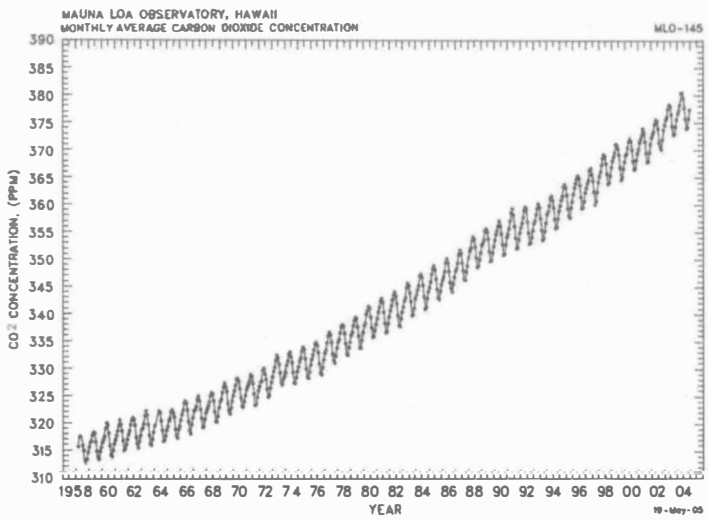


Figura 4. Nivel de CO_2 en la atmósfera 1958-2007. La cantidad de gas agregada a la atmósfera se duplica cada 30-35 años (Adaptada de la referencia 16).

una concentración de 387 ppm de CO_2. Ahora ya no se le puede echar la culpa a las malas mediciones, pues estos son datos que han corroborado cientos de grupos de investigación.

Otro de los factores que se descubrieron en esta década, es el balance entre fuentes y sumideros de CO_2. La vegetación utiliza alrededor de 57 gigatones de carbono al año; la concentración de carbonoen el siglo XIX era de unos cuantos millones de toneladas, ahora son gigas, 10^9 toneladas. El océano absorbe 92 gigatones y los sumideros de la Tierra 2.3 gigatones (ver Tabla 1).

Tabla 1. Balance del Carbón (Gigatones/año)*

	Fuentes	Sumideros
Vegetación (producción y respiración)	55.5	57.0
Oceanos (emisión y absorción)	90.5	92.2
Terrestres (uso de los suelos)	1.2	2.3
Factor Humano (combustión y otros)	6.4	----

* Programa científico cambio climático de los EUA.

Respecto a las emisiones se tiene que, la fotosíntesis genera 55.5 gigatones, la cantidad de CO_2que no se queda en el océanos es casi igual a lo que el océano absorbe, lo cual demuestra que el océano no absorbe la cantidad de CO_2 que debería absorber. Finalmente, las emisiones que vienen del cemento y los combustibles fósiles son 6.4 gigatones por año. Cuando se suman ambas cantidades, fuentes y sumideros, hay un déficit enorme entre ambas. Se están produciendo enormes cantidades de CO_2, ¡gigatones!, no cantidades despreciables.

Ante todo este cúmulo de datos todavía a fines del siglo XX se ponía en duda la gravedad del problema. La mejor manera de resumir

la opinión de los científicos hasta fines del siglo pasado es (nótese el tiempo de los verbos, son muy cautos todavía para hablar):

"Los efectos del CO_2pueden no ser detectables hasta quizás alrededor de principios de siglo (siglo XXI). Para este tiempo, la concentración atmosférica de CO_2 probablemente sea lo suficientemente elevada (lo cual puede estar acompañado por aumentos posteriores) tal que, un cambio climático lo suficientemente mayor que cualquiera que haya ocurrido en el siglo pasado, llegue a ser inevitable. Para evitar tal cambio, es posible que deban tomarse ciertas decisiones (por ejemplo, reducir las emisiones antropogénicas de CO_2) en algún momento antes de la prueba observacional inequívoca de los efectos del CO_2 sobre el clima, sean inminentes.

El párrafo anterior emplea condicionales, no son afirmaciones tajantes. Sin embargo, insistimos, la gente comenzaba a reconocer que la presencia del CO_2 y otros gases invernadero en la atmósfera podía tener efectos sobre el clima.

Cuando uno comienza a estudiar los dos problemas, puede haber cierta complicación en distinguirlos. Uno es el efecto invernadero, es decir, el aumento de la concentración de los gases en la atmósfera, y otro, es la repercusión que puedan tener estos gases en el cambio climático. Hay gente que aún duda de una correlación estrecha, mientras que otros sí creemos que haya una correlación estrecha, sólo de leer las cifras anteriores.

La cantidad de carbono en la atmósfera ha variado ampliamente a lo largo del tiempo geológico, debido a los efectos de las épocas glaciares, los volcanes, los impactos de asteroides y la propagación y retiro de la vegetación. Hace aproximadamente 500 millones de años, la densidad atmosférica del CO_2 pudo haber sido 20 veces más elevada de lo que es hoy en día. El CO_2 atmosférico en la mayoría de los 10 000 años pasados, rondaba las 280 ppm, sin embargo, el incremento en el uso de combustibles fósiles, desde la Revolución Industrial, ha empujado hasta el nivel actual, de 385 ppm.

Otros de los resultados se pueden resumir de la siguiente manera. Estamos bombeando más de 7 gigatones de CO_2 a la atmósfera, cada año, pero los científicos piensan que sólo alrededor del 50% permanece ahí. ¿A donde va el resto? Las posibilidades incluyen una

mayor captación de la esperada, por la vegetación, los océanos y los suelos desérticos. Resolver este misterio es más difícil debido a las incertidumbres acerca de cuánto carbono está yendo a dónde.

En un número reciente de Science, aparece fotografiado un brócoli cultivado recientemente y se observa el efecto del CO_2 en sus procesos naturales. No le resta valor al brócoli, pero la estructura botánica del brócoli es diferente, se han comenzado a identificar deformaciones en hojas y tallos, por exceso de CO_2. Esto parece ser ya un efecto generalizado en muchas especies vegetables.

Un hecho decisivo que dejó huella en el escepticismo científico todavía prevaleciente fue la compilación de todo un acervo de mediciones de la temperatura de los océanos registrada a través de décadas. El resultado fue el esperado, no es en el aire sino en los océanos donde el calor absorbido se pone de manifiesto. La Figura 5 es muy elocuente. La entalpia (contenido de calor) de los océanos ha aumentado considerablemente en los últimos 35 años. Esto es, la tierra absorbe más calor del sol que la energía que radía hacia el espacio. Un cálculo

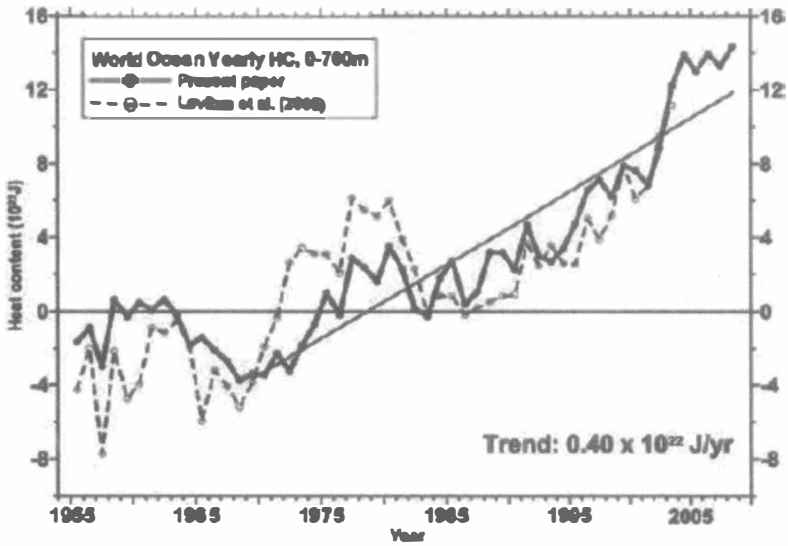


Figura 5. El contenido de calor (Entalpía) de las capas superiores del océano es la medida más elocuente de los cambios en la temperatura del planeta.

preliminar muestra que el calentamiento de los océanos equivale a tener un aumento de un vatio por metro cuadrado, promediado sobre toda la superficie terrestre. Esto significa una cantidad considerable de calor.

Estos resultados conducen a lo que se discutió en Copenhague en Diciembre del año pasado. De donde se desprende un artículo llamado "Numerología Climática", en el cual se formula la siguiente-pregunta ¿Cuál es el máximo nivel de concentración del CO_2 en la atmósfera que sea "seguro"?, es decir, que no provoque modificaciones que tengan que ver con el cambio climático, lluvias en primavera, inundaciones, desaparición de glaciares, etc..

En 100 años, desde 1896 a 1996, el incremento en la temperatura de la Tierra fue de 0.75°C. Con la información que tenemos ahora es posible predecir qué ocurrirá al año 2100, sin embargo, hay posiciones encontradas. En 1940 había 280 ppm de CO_2 en la atmósfera; hoy hay 387 ppm, lo que quiere decir que la tasa de crecimiento de CO_2 ha sido de 2 ppm por año. Por lo tanto, dentro de 30 años, se tendrán 447 ppm de CO_2 en la atmósfera, si la tasa de crecimiento sigue como hasta ahora y no aumenta, aunque todo indica que va a aumentar. Esto implica que el aumento de 0.75 °C, llegaría a los 2°C. Según los expertos, esto es catastrófico, los cambios que se tendrían en el sistema ecológico serían terribles. Para 2100, tendríamos 560 ppm de CO_2 y otros gases, para ellos, esto haría al planeta inhabitable.

¿Cuáles son las soluciones teóricas?

La más razonable parece ser bajar el CO_2 a 350 ppm a todo costo, lo cual implicaría que del total de las reservas de combustibles fósiles que nos quedan, sólo quemar la cuarta parte en los próximos 90 años. Sin embargo, esto a su vez sugiere, una revolución socioeconómica muy difícil de imaginar. En efecto, ¿estamos dispuestos- la sociedad, los empresarios, los fabricantes- a sacrificar nuestro nivel de vida para poder establecer una regla tal que nos permita lograr la reducción de CO_2 en la atmósfera?

Los países que llevan una vida más lujosa se niegan a tomar decisiones, de manera que es cuestionable lo que va a pasar en el futuro

y, más aún, cuando se habla del nivel máximo de concentración de CO_2 en la atmósfera, realmente estos niveles son los causantes de los cambios climáticos?

Por ejemplo, el problema de las épocas glaciales se resolvió, siendo un problema completamente astronómico, mediante los ciclos de Milankovitch. La Tierra en su movimiento alrededor de Sol, periódicamente sufre pequeños corrimientos en direcciones tales que, hay épocas en las cuales ciertos hemisferios reciben más radiación solar que otros y cuando se corrige esa perturbación, ocurre lo contrario. Los ciclos en los cuales ocurre este fenómeno, coinciden con los ciclos en los cuales ocurren las épocas glaciales. Con lo que nada tuvo que ver el CO_2 con las épocas glaciales. Hay gente que espera que algún ciclo de Milankovitch nos salve de la catástrofe del cambio climático. Por otra parte, parece ser un hecho establecido que, las personas que hoy en día refutan, critican o no creen que hay una correlación estrecha entre las concentraciones de gases atmosféricos, principalmente el CO_2 y el cambio climático son personas que no han estudiado todo lo que hay alrededor de este fenómeno. Sin embargo, la pregunta subsiste. ¿A donde vamos?

Referencias

1. Ahrrenius S.; "On the influence of carbonic acid in the air upon the temperatura of the ground" Phil. Magazine and J. of Science 41,238(1896)
2. Smith H.S., J. Fahrenkamp-Uppenbrink, R. Coonitz (coord); "Carbon capture and sequestration" Science 325,1641(2009)
3. Hogue C., C&EN News; March 8,34(2010)
4. Trenberth K.E., J. T. Fasulio; "Tracking Earth ´s Energy"; Science 328,316(2010)
5. Jiménez J. L., et al. "Evolution of Organic Aerosol in the Atmosphere" ,Science 326, 1525(2010).

6. S. Weart; "The Carbon Dioxide Greenhouse Effect"; http://www.alp.org/history/climate/CO2.htm Dec 2009 |(y referencias alli citadas)
7. Church J. A. (Ed) "Changing Oceans" Science 328,1497(2010)
8. Katey W. A. "Methane; A Menace Surfaces", Sci. Am. 301,44(2009).
9. Fox D.; "Cold east Antartica be headed a big melt?, Science 328,1630(2010)
10. Hardt M. J., Carl Safina; "Threatining Ocean Life from Inside Out", Sci. Am. 303, 53(2010)
11. Biello D.; "Climate Numerology"; Sci. Am. 302(1), 7(2010)
12. Townsend A. R., B.H. Tsou; "Fixing the Global Nitrogen Problem" , Sci. Am. 302(2), 50(2010)
13. Wullschleger S. D., M. Strahl "Climate Change: A controlled Experiment", Sci. Am. 302(3), 60(2010)
14. Daily G. C., R. Howarth, D. Vaccari, A. C. Morris, E. F. Lambin,; "Solution to the Environmental Threat", Sci. Am. 302(4),42(2010)
15. Levitus S., J. I. Antonov, T. P. Boyer, R. A. Locarnini, H. E. Garcia and A. V. Mishonov," Global ocean heat content 1955–2008 in light of recently revealed instrumentation problems" Geophys. Research Letters 36, L07608, 2009
16. http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/programs/coop /scripps/img/img_scripps_co2_record.gif

2

Adsorción de CO_2 sobre Erionita natural e intercambiada con iones Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ y H^+

F. Rojas[1], I. Kornhauser[1], G. Aguilar[2], R. Portillo[2], M. A. Hernández[3]

[1] Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México 09340 D.F.

[2] Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, México.

[3] Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias, Universidad Autónoma de Puebla, México.

e-mail: lfernando@xanum.uam.mx

Resumen

Erionitas, naturales y modificadas iónicamente, procedentes de Agua Prieta, Sonora en México fueron empleadas para adsorber CO_2. Las isotermas de adsorción sobre los diferentes substratos erioníticos se determinaron a temperaturas de 298 y 258 K por medio de un aparato volumétrico de vidrio. Los datos obtenidos a estas temperaturas fueron analizados convenientemente mediante las ecuaciones de adsorción de Langmuir y de Dubinin-Astakhov. El volumen total adsorbido fue función de la temperatura, de la interacción atractiva entre las moléculas de CO_2 y el sólido y de los cationes que se encuentran en las bocas de los microporos que forman la estructura hueca de las erionitas. La interacción entre las moléculas de CO_2 y los substratos fue medida en términos del calor isostérico de adsorción. La mayor energía de interacción ocurrió con el substrato natu-

ral y con otro tratado suavemente con HCl diluido, después continuó con las erionitas que fueron intercambiadas con iones divalentes y en grado menor con las erionitas que contenían iones monovalentes. Asimismo, el calor isostérico de adsorción aumentó con la cantidad adsorbida de CO_2 como consecuencia de las interacciones cohesivas entre las moléculas de adsorbato. Las zeolitas intercambiadas con iones Na^+, K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+} homogeneizan la superficie de los microporos y en consecuencia los valores del calor isostérico de adsorción de CO_2.

Introducción

El calentamiento global de nuestro planeta es causado, esencialmente, por la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero tales como N_2O, CH_4, SO_2, CO, CO_2[1] y otros. Como parte de los esfuerzos para reducir la concentración de estos gases, se han comenzado a utilizar adsorbentes microporosos para remover selectivamente el CO_2 (u otro tipo de gas contaminante) de mezclas gaseosas móviles o estacionarias. La liberación de CO_2 desde plantas de energía eléctrica ocasionada por el quemado de combustibles fósiles es una fuente mayor de contaminación de la atmósfera por CO_2[2]. En este caso, la adsorción de gases puede jugar un papel decisivo para lograr la separación, purificación o captación selectiva de gases y ser una alternativa para atrapar el CO_2 emitido [3].

Los sólidos microporosos, tales como las zeolitas naturales o sintéticas, son substratos excelentes para atrapar fuertemente diversos gases en su interior. Estudios recientes [4,5] han demostrado, por ejemplo, que las zeolitas 13X y 4A pueden adsorber CO_2 a temperatura ambiente con preferencia al H_2 y N_2. Zeolitas del tipo erionita, tanto naturales como sintéticas [5], ya han sido utilizadas para adsorber CO_2. Otros estudios sobre zeolitas se han concentrado en la adsorción de gases con moléculas no polares (Ar) o cuadupolares (CO_2) tomando en cuenta el potencial de interacción adsorbible-adsorbente [4]. La adsorción de gases en zeolitas cristalinas microporosas es la base de muchos procesos de purificación y separación de mezclas gaseosas [6].Zhang et al. [3] han escrito una revisión actualizada sobre el problema del calentamiento global ocasionado por gases de

efecto invernadero. Las zeolitas de los tipos clinoptilolita, mordenita y erionita se encuentran en vetas naturales de gran extensión y ofrecen la posibilidad de atrapar gases de baja masa molecular tales como el CO_2 [7].La erionita (tipo de estructura ERI conforme al código de la Asociación Internacional de Zeolitas, IZA) es una zeolita con la apariencia de la lana de oveja, siendo muy utilizada en catálisis y procesos de separación.La erionita está dotada de un sistema poroso tridimensional hecho de canales microporosos los cuales están conformados por anillos elípticos de 8 miembros. Estos canales son equidimensionales y son perpendiculares al eje cristalográfico *c* o plano [001]. La estructura cristalina esta formada por celdas (cajas) alternadas de cancrinita y de prismas hexagonales arreglados en columnas interconectadas. Estas celdas y estos prismas encierran una cavidad porosa (o supercaja) con una longitud de 1.51 nm a lo largo del eje *c* y un ancho de 0.66 nm [8]; las moléculas de adsorbible que poseen un diámetro adecuado pueden entrar a cada una de estas cavidades a través de seis anillos elípticos de ocho miembros. Las cavidades o supercajas se conectan entre sí a través de aperturas elípticas con semiejes de 0.36×0.51nm de tal manera que se forma un sistema poroso interconectado de tres dimensiones. Las moléculas de adsorbato se difunden a manera de zigzag de una cavidad a otra a lo largo del eje *c*. i.e. la trayectoria de una molécula no es lineal sino que oscila al pasar de una cavidad a otra [8].

La composición química de un prototipo general de erionita es: $(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4.5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27\, H_2O$, con una relación molar Si/Al = 3. La celda unitaria contiene los siguientes parámetros: $a = b = 1.33$; $c = 1.51$ nm, $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$. La substitución por intercambio iónico de iones Na^+ en la erionita natural por iones Ca^{2+} o H^+ aumenta la capacidad (i.e. volumen poroso accesible) de esta zeolita. Estos tratamientos de intercambio iónico (con sales) y los de dealuminación (con ácido) conducen a la formación de una porosidad secundaria (i.e. se crean mesoporos o se destruyen microporos) con una distribución de tamaños relativamente amplia [9].

En este trabajo se realiza un estudio experimental sobre la adsorción de CO_2 en erionitas naturales e intercambiadas con diferentes especies catiónicas. La adsorción de CO_2 a 258 y 298 K se efectúa

en un aparato volumétrico estático de vidrio operado manualmente. A partir de las isotermas de sorción de N_2 a 76 K sobre estos mismos adsorbentes, se determinan por diversos métodos algunos de los parámetros texturales más útiles como son el área superficial, el volumen de microporos, el volumen total de poros y, en caso posible, la distribución de tamaños de los huecos microporosos. El manuscrito se divide de la siguiente manera: primero se detallan los aspectos experimentales para el tratamiento de intercambio catiónico de las muestras de erionita y la manera de medir las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2. A continuación se calculan varios de los parámetros estructurales más importantes de los substratos, finalmente se discuten los resultados y conclusiones obtenidos en términos de la captura de CO_2 por las erionitas utilizadas.

Sección Experimental

Materiales. HCl (38% vol.), y las sales $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2$, KCl y NaCl fueron de grado analítico (Aldrich, 99.9%) y empleados para los diversos tratamientos de intercambio iónico con la zeolita natural de partida. Esta zeolita fue denominada como ERI-NAT y es un material mexicano procedente de Agua Prieta, Sonora. ERI-NAT sirvió como material de referencia dado que no fue sujeta a ningún tratamiento químico.

Muestras de erionita parcialmente dealuminizadas fueron preparadas por tratamiento ácido de ERI-NAT con HCl; este proceso ocasionó el intercambio de iones monovalentes (e,g. Na^+) o polivalentes (e.g. Al^{3+}) por H^+ así como una remoción concomitante de iones Al^{3+} y materiales que acompañaban a la ERI-NAT como impurezas. El tratamiento ácido incluyó varios ciclos de contacto con una muestra granular de ERI-NAT (malla 60-80); cada ciclo consistió primero en poner en contacto a la muestra de ERI-NAT con HCl 1 N a 50°C durante seis horas y en seguida decantar el ácido remanente y lavar con un volumen igual de agua destilada por el mismo tiempo y a la misma temperatura. Los tratamientos se llevaron al cabo en un embudo de separación de 250 cm^3 provisto en su extremo con una llave de teflón para decantar el líquido una vez realizado el intercambio iónico o lavado correspondiente. Una muestra, etiquetada como

ERI-H1, fue preparada a partir de ERI-NAT y un único lavado con HCl y agua (i.e. el numero 1 en H1 se refiere al número de exposiciones al ácido). De la misma manera, una muestra marcada como ERI-H2 se obtuvo al tratar la zeolita natural con dos tratamientos de HCl y agua. Las muestras ERI-Ca, ERI-Mg, ERI-K y ERI-Na fueron preparadas a partir de ERI-NAT después de que muestras de esta zeolita fueron intercambiadas con soluciones 0.5 N de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2$, KCl y NaCl a 50 °C durante 6 h, cada uno de estos intercambios se hizo por separado.

Gases de ultra alta pureza CO_2, N_2 y He (> 99.999%, INFRA) fueron empleados en el aparato volumétrico de vidrio para obtener las isotermas de sorción de las diversos adsorbentes zeolíticos.

Técnicas experimentales de caracterización

(i) Difracción de rayos X (DRX). Patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro SiemensD-500 que empleaba una radiación Cu-Kade 1.54 Å de longitud de onda la cual era modulada en su intensidad a través de placas de níquel.

(ii) Microscopía eletrónica de barrido (MEB). Microfotografías de las erionitas fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Vega Tescan, modelo JSM-5300 equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), el cual permitió una determinación de la composición local a nivel nanoscópico sobre la superficie de las diferentes muestras de zeolita.

(iii) Adsorción de N_2. Las isotermas de sorción de N_2 fueron medidas a la temperatura de 76K (temperatura de ebullición a las condiciones de altitud de la Ciudad de Puebla, México) en un instrumento volumétrico automático de sorción Quantachrome AutoSorb-AS1. Las isotermas se determinaron en el intervalo de presiones relativas $p / p^0 = [10^{-5}, 0.995]$; la presión de saturación p^0 fue registrada continuamente durante el curso de las medidas de adsorción. Antes de la adsorción, las partículas de erionita de malla 60-80 fueron desgasificadas meticulosamente

a 623 K durante 20 h a una presión inferior a 10^{-6} Torr la cual fue proporcionada por la bomba turbomolecular del instrumento.

(iv) Adsorción de CO_2. Las isotermas de CO_2 sobre erionitas fueron medidas a las temperaturas de 258 y 298 K en un aparato volumétrico de adsorción de alto vacío equipado con válvulas libres de grasa [10]; se utilizó un baño termostático (298 K) o una mezcla de hielo y NaCl (258 K) para controlar la temperatura deseada del experimento de adsorción.

Métodos de cálculo empleados para obtener algunas propiedades texturales

La distribución de tamaño de microporos se obtuvo por medio del método de Dubinin-Asthakhov(DA) [11]. Los datos experimentales de adsorción de CO_2 se ajustaron a los modelos de adsorción de Langmuir [12] y DA para obtener los parámetros pertinentes de ambas teorías. El modelo de Langmuir permitió calcular las constantes de Henry, K_H, para la adsorción de CO_2 a bajas presiones y a la temperatura seleccionada mediante la ecuación:

$$K_H = \lim_{p \to 0} \left(\frac{a}{a_m p} \right) \tag{1}$$

Donde a respresenta la cantidad adsorbida (en moles) a la presión p y $a_m$es el número de moles requerido para completar una monocapa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del substrato.

El llenado de microporos con CO_2 puede ser descrito por la ecuación DA:

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \tag{2}$$

Donde W es el volumen microporoso lleno con adsorbato a una p/p^0 dada, W_0 es el volumen total del espacio microporoso; a su vez, $-A = RT \ln\left(\frac{p_0}{p} \right)$ es el negativo de la energía libre molar de

Gibbs debida a la transferencia isotérmica de un mol de líquido, a la temperatura T y presión de saturación p^0, hacia la capa de adsorbato a la misma temperatura y a la presión de equilibrio p. β es un factor de escala, E_0 es la energía característica de adsorción y refleja la influencia de la naturaleza del substrato sobre la cantidad adsorbida, finalmente n es un parámetro exponencial. Un gráfico DA se construye al graficar $\ln W$ vs. $\ln^n(\frac{p_0}{p})$ y W_0 puede ser obtenido de la ordenada al origen. El calor isostérico de adsorción, q_{iso}, pudo ser evaluado a diferentes cantidades adsorbidas (a) por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron [13]:

$$\left[\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right] = \frac{q(a)}{RT^2} \qquad (3)$$

Resultados y Discusión

DRX. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de erionita se muestran en la Figura 1 y son típicos de estos materiales [14].

Los picos que aparecen en los patrones son agudos y esto es un reflejo de la buena cristalinidad de la mayoría de los substratos. Las erionitas ERI-H1 y la ERI-H2 son las que presentan menor cristalinidad; el tratamiento con HCl afecta sensiblemente la estructura cristalina de estos sólidos; esto es un indicio de una desaluminización progresiva de la estructura con el número de tratamientos ácidos. Los picos más característicos de la erionita cristalina aparecen a los valores de ángulo de difracción 2Θ siguientes: 7.7°, 9.7°, 11.76°, 13.34°, 19.44°, 20.7°, 21.3°, 22.48°, 23.48°, 25.17°, 27.05°, 28.00°, 30.43°, 31.42°, 32.02°, 33.41° y 35.89°. *MEB.* En la Figura 2 se presentan microfotografías de MEB que revelan las microstructuras de muestras de erionitas tanto naturales como tratadas con HCl y con $CaCl_2$. En cada caso, la estructura es esencialmente cristalina y se pueden observar prismas, placas, agujas e incluso glóbulos amorfos hechos de fibras enredadas de erionita [14].

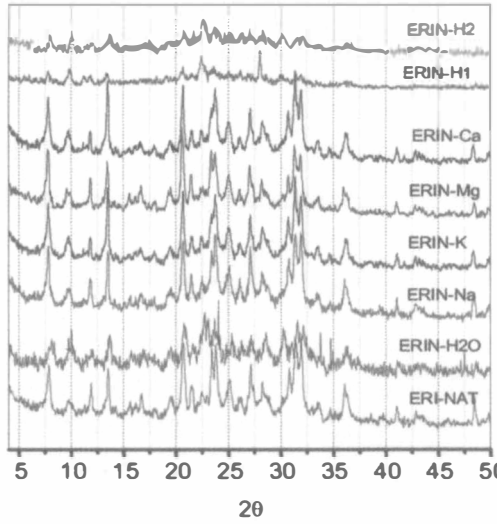


Figura 1. Patrones de DRX de erionitas naturales e intercambiadas catiónicamente.

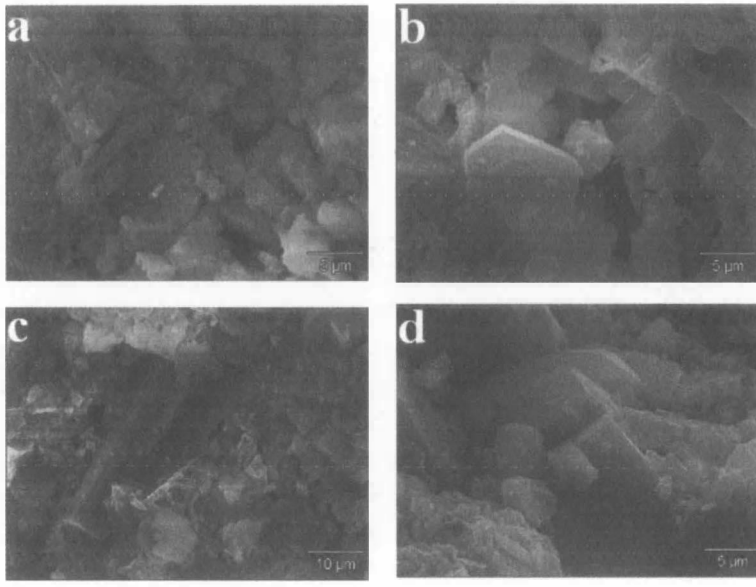


Figura 2. Imágenes MEB de zeolitas ERI-NAT (a) antes y (b) después de tratamiento con HCl, y (c) antes y (d) después de intercambio iónico con una solución de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Sorción de N_2

Las isotermas de sorción de N_2 a 76 K sobre las muestras de erionita estudiadas aquí se muestran en la Figura 3 y pueden ser comparadas entre sí.

Todas estas isotermas corresponden al Tipo I de la clasificación de la IUPAC [15]. Las propiedades texturales más relevantes de las muestras de erionita, calculadas a partir de las isotermas de N_2, se pueden ver en la Tabla 1. Los valores del área superficial específica BET obedecen la siguiente tendencia decreciente: ERI-Na > ERI-

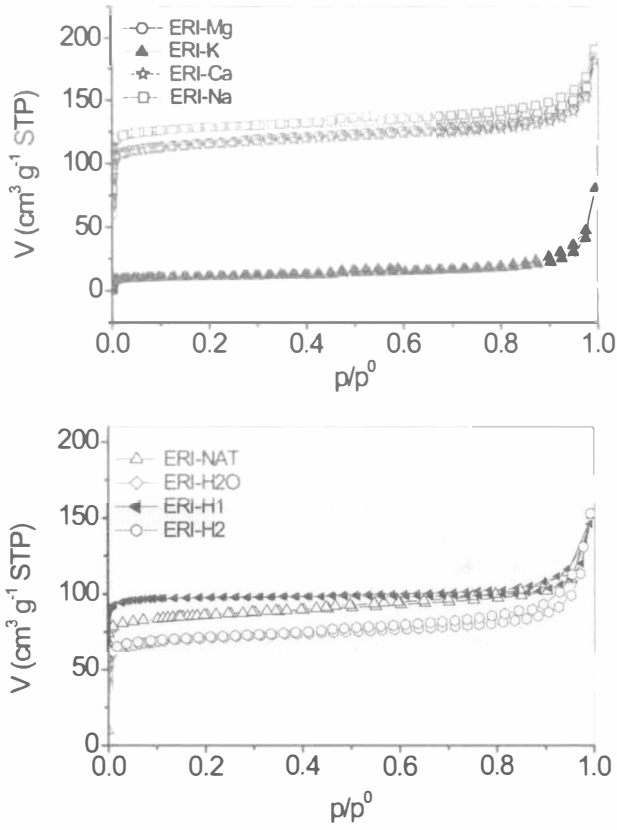


Figura 3. Isotermas de sorción de N_2 a 76 K sobre erionitas naturales e intercambiadas con: (a) sales de Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+} y Na^{+} y con (b) HCl.

Mg > ERI-Ca > ERI-H1 > ERI-NAT > ERI-H2 > ERI-K. La misma tendencia es seguida tanto por V_Σ (volumen total de poros) como por W_0 (volumen de microporos). As_B, es el área superficial BET; As_L es el área superficial de Langmuir; As_t es el área de la superficie externa (mesoporos + macroporos) calculada a partir del gráfico *t*; V_Σ, el volumen total de poros calculado a una $p/p^0 = 0.95$ y expresado como volumen de N_2 liquido retenido a esa presión (regla de Gursvitch) y $W_{0\alpha}$, es el volumen de microporos estimado por el método α_s [16].Las funciones de distribución de tamaño de poros (FDTP) de las erionitas bajo estudio fueron obtenidas por medio del método de Dubinin-Astakhov (DA) [11]. El llenado de las supercavidades de la erionita de longitud 1.51 nm (ancho 0.63 nm) y conectadas ente sí a través de una trayectoria de zigzag constituye la principal contribución al volumen adsorbido. La estructura porosa de la erionita puede suponerse de manera simple como un arreglo de poros cilíndricos; el ancho de las supercavidades (0.66 nm) es el diámetro aproximado de estos poros.

Tabla 1. Parámetros estructurales de erionitas naturales.

Erionita	A_{SB} $m^2\ g^{-1}$	A_{SL} $m^2\ g^{-1}$	A_{St} $m^2\ g^{-1}$	V_Σ $cm^3\ g^{-1}$	$W_{0\alpha}$ $cm^3\ g^{-1}$	$W_{0\,DA}$ $cm^3\ g^{-1}$	Diámetro medio de poro DA Å
ERI-NAT	305	373	48	0.169	0.129	0.14	6.6
ERI-H1	320	424	217	0.170	0.150	0.15	6.8
ERI-H2	248	297	247	0.153	0.104	0.11	7.7
ERI-Ca	345	444	25	0.219	0.153	0.15	6.7
ERI-Mg	353	526	40	0.222	0.171	0.20	7.4
ERI-K	35	53	19	0.046	0.001	0.08	6.7
ERI-Na	377	574	35	0.232	0.188	-	-

La Figura 4 muestra las curvas FDTP de algunas erionitas obtenidas de acuerdo al método DA y asumiendo una forma cilíndrica de los canales microporosos; las FDTP proporcionan diámetros medios muy parecidos al ancho de las cavidades porosas de la erionita (última columna Tabla 1).

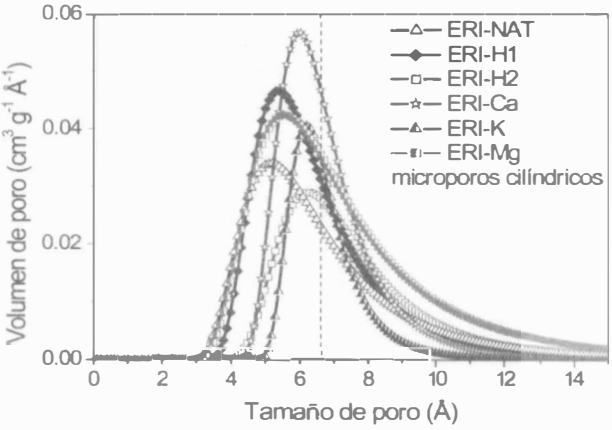


Figura 4. Curvas FDTP de erionitas calculadas de acuerdo al modelo DA y asumiendo poros cilíndricos. La línea punteada señala el ancho de las cavidades o supercajas de la erionita.

Adsorción de CO_2

En la Figura. 5 se presenta la isoterma (1) de adsorción de CO_2 en ERI-NAT a 298 K. A fin de establecer qué fracción de la cantidad total de CO_2 adsorbido corresponde a una adsorción de tipo irreversible, se llevó a cabo la evacuación (10^{-3} Torr) a 298 K del adsorbente previamente saturado con CO_2. Inmediatamente después, se dosificó de nuevo este gas al sistema a presiones crecientes y se determinó a cada una de ellas la cantidad de CO_2 adsorbida. Los resultados obtenidos se presentan en la isoterma (2) de la misma Figura 5. En esta figura se ve que no fue posible evacuar toda la cantidad de CO_2 preabsorbida, ya que la isoterma 2 no coincide con la isoterma 1. De acuerdo a cálculos realizados con base en estas isotermas, se encuentra que existe aproximadamente un 16% de CO_2 adsorbido irreversiblemente. Los puntos experimentales de estas isotermas pueden ser adecuadamente descritos por la ecuación de Langmuir en todo el intervalo de presiones estudiado. Una vez realizada la serie anterior de experimentos, el adsorbente ERI-NAT fue reactivado a 373 K y expuesto varias horas a un vacío de 10^{-4} Torr obteniéndose entonces la isoterma 3, la cual fue prácticamente coincidente con la isoterma

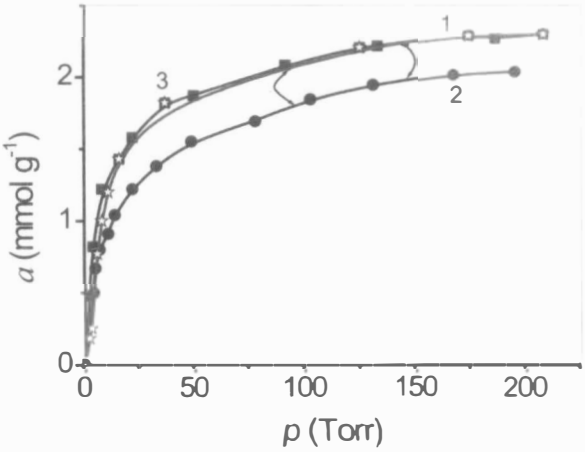


Figura 5. (1) Isoterma de adsorción de CO_2 en ERI-NAT a 298 K (■); (2) isoterma de re-adsorción de CO_2 obtenida después de haber completado la isoterma (1) y de haber desgasificado el adsorbente a 298 K (●) por varias horas; (3) isoterma de adsorción de CO_2 obtenida después de terminar la isoterma (2) y de haber desgasificado al adsorbente a 373 K y 10^{-4} Torr (⊙).

1. Estos resultados indican que el adsorbente posee una determinada cantidad de centros de adsorción altamente activos con los cuales las moléculas de CO_2 interaccionan relativamente fuerte, así que sólo pueden ser desorbidas a una temperatura suficientemente alta (i.e. 373 K).

Es decir, aproximadamente el 16% de las moléculas de este gas se adsorben por el mecanismo de adsorción activada. Estos resultados indican que el método de medición de las isotermas es confiable, en virtud de que los valores de las cantidades adsorbidas, después de la reactivación del adsorbente a 373 K, coinciden con la isoterma original. Se estudió, asimismo, la capacidad que presenta ERI-NAT para adsorber CO_2 a T=258 K (mezcla de hielo + NaCl). Estos resultados corresponden a la isoterma 2 de la Figura 6.

Como era de esperarse, la disminución de la temperatura provocó un aumento de la cantidad de CO_2 adsorbido. Los puntos experimentales de la isoterma estimada a 258 K fueron obtenidos en dos series de

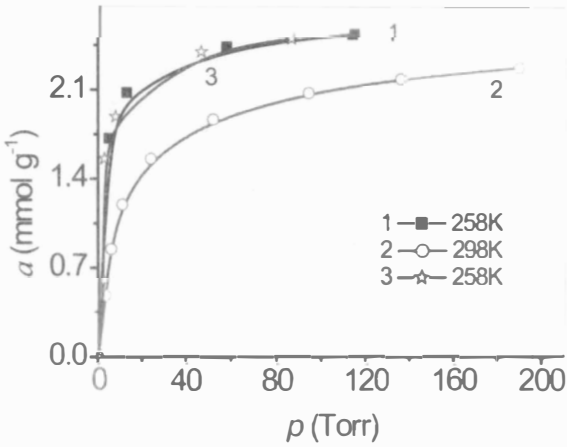


Figura 6. Isotermas de adsorción de CO_2 en ERI-NAT. (1) Adsorción de CO_2 a 258 K; (2) adsorción de CO_2 a 298 K y (3) readsorción de CO_2 a 258 K. En todos los casos el substrato fue previamente desgasificado a 373 K bajo vacío de 10^{-4} Torr.

medición (isotermas 1, 3), las cuales indican una alta reproducibilidad. Las cantidades de substancia adsorbida fueron descritas favorablemente por la ecuación de Langmuir en sus gráficos lineales. Los valores de las constantes a_m y K_H están dados en la Tabla 2. Comparando estos valores con los obtenidos para la isoterma 1 de la Figura. 6 se establece que, a pesar de que la cantidad máxima adsorbida es prácticamente la misma para ambas temperaturas, ésta se logra a 298 K cuando se alcanzan presiones de equilibrio mayores a 200 Torr, en cambio a 258 K la cantidad máxima adsorbida se alcanza a presiones de equilibrio menores a 100 Torr. La adsorción inicial (a bajas presiones) de la isoterma 2 es más marcada que la de la isoterma 1; lo anterior obedece a que las moléculas de CO_2 bajo estas condiciones (258 K) interaccionan más intensamente con los cationes de las erionitas. Esto se refleja en el hecho de que K_H (258 K) > K_H (298 K).

Es necesario indicar que el volumen de microporo de ERI-NAT se puede también obtener a partir de la adsorción de CO_2 (W_0 = 0.150 $cm^3\ g^{-1}$) y de N_2 W_0 = 0.162 $cm^3\ g^{-1}$, existe una concordancia bastante aceptable entre estos valores a pesar de que la adsorción de CO_2 fue

Tabla 2. Parámetros estructurales de muestras de ERI-NAT respecto a la adsorción de CO_2

Temperatura K	a_m mmol g^{-1}	K_L $Torr^{-1}$	$K_H \times 10^2$ mmol g^{-1} $Torr^{-1}$
298	2.5	0.052	13.00
258	2.51	0.286	71.7

estudiada a una temperatura (258 K) mucho mayor que la temperatura normal de ebullición del N_2 (76 K). El diámetro de la molécula de CO_2 es igual a 3.1 Å, mientras que el de la molécula de N_2 es de 3.5 Å. El momento cuadrupolar del CO_2 es mayor que el del N_2, por lo que la molécula del primero se ve influenciada en mayor grado por el campo eléctrico que crean los cationes presentes en los poros de la erionita, que la molécula de N_2. Las polarizabilidades del CO_2 y del N_2 son 2.9 y 1.74 $Å^3$[8] respectivamente. Es muy probable que estas diferencias en las propiedades de estos dos gases sean las responsables del hecho de que el CO_2 se adsorba en sitios poco accesibles para el N_2 por un lado, y por otro lado, que la molécula del CO_2 interaccione más específicamente con el campo eléctrico del sólido.

Influencia del Pretratamiento de ERI-NAT con Soluciones de HCL en la Adsorción de CO_2

En la Figura 7 se muestran las isotermas de adsorción del CO_2 a 298 K sobre ERIN-NAT, el cual fue intercambiado una y dos veces con soluciones 1N de HCl para generar los substratos ERI-H1 y ERI-H2, respectivamente. Con fines de comparación la Figura 7 incluye la isoterma correspondiente a la muestra natural sin tratamiento químico. De estos resultados se concluye que el tratamiento ácido ocasiona una disminución de la capacidad adsorbente total de la zeolita original. Los lavados ácidos de de ERI-NAT con HCl (ERI-H1, ERI-H2) provocan que protones H^+ desplacen a los otros otros iones monovalentes o polivalentes de los sitios en que se encuentran y una

disminución cada vez mayor de la cantidad total de CO_2 adsorbido. Se realizó el análisis de composición química (Tabla 3, EDS) obteniéndose que para las muestras ERI- H1 y ERI-H2 el contenido (en % en masa) de K^+ baja desde 1.72 (ERI-NAT) hasta 1.01 (ERI-H1) y 0.766 (ERI-H2, mientras que el contenido de Na^+ baja de 1.28 hasta 0.24 (ERI-H1) y 0.143 (ERI-H2 y finalmente el contenido de Ca^{2+} baja de 1.446 hasta 0.62 (ERI-H1) y 0.533 (ERI-H2). Esto indica que los cationes monovalentes y bivalentes constituyen sitios aptos para adsorber CO_2. La disminución de la capacidad de adsorción de la erionita tiene que ver con una desaluminización (o incluso una destrucción parcial) de su estructura cristalina, i.e. el contenido de Al^{3+} (en % en masa) baja de 6.60 (ERI-NAT) a 4.3 (ERI-H1) y 3.4 (ERI-H2).

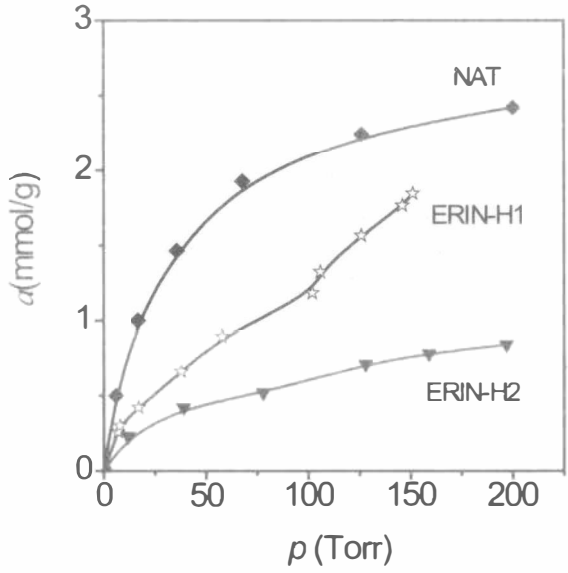


Figura 7. Isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K en muestras de ERI-NAT tratadas con HCl (ERI-H1 y ERI-H2).

Tabla 3. Composiciones químicas (% masa) de las erionitas empleadas obtenidas por EDS

ERI	NAT	H1	H2	Ca	Mg	K	Na
O	59.95	59.65	41.49	61.54	-	-	-
Na	1.28	0.24	0.143	0.373	0.42	0	2.73
Mg	0.713	0.386	0.366	0.50	0.29	0	0
Al	6.60	4.303	3.433	6.55	4.87	4.77	5
Si	27.11	33.01	32.29	26.70	27.26	25.73	26.72
K	1.72	1.01	0.766	1.54	1.01	6.55	1.01
Ca	1.446	0.623	0.533	2.46	0.91	0	0.26
Fe	1.163	0.85	0.533	0.343	0.75	0.51	0.6
Si/Al	4.107	7.671	9.405	4.076	5.6	5.4	5.3

Calor Isostérico de Adsorción

En la Figura 8 se presentan los resultados de la variación del calor isostérico de adsorción q_{iso} de CO_2 en función de la cantidad adsorbida sobre ERI-NAT, ERI-H1 y ERI-H2. En esta figura se observa, que el calor isostérico de adsorción de ERI-NAT primero disminuye al aumentar la cantidad de CO_2 adsorbido, y llega a un mínimo en 1.1 mmol g^{-1} en donde comienza a crecer continuamente hasta los 2.2 mmol g^{-1}. El comportamiento de q_{iso} en ERI-NAT para $a \leq 1.1$ mmol g^{-1} es un fenómeno que se observa frecuentemente al estudiar la adsorción de gases y vapores en distintos adsorbentes naturales; la explicación clásica se fundamenta en que existen distintos sitios de adsorción desde un punto de vista energético, los cuales son ocupados jerárquicamente por las moléculas del adsorbato (desde los de mayor energía hasta los de menor energía), es decir la superficie es energéticamente heterogénea [17].

El aumento paulatino que experimenta q_{iso} después de alcanzar un mínimo ocurre al irse depositando cada vez más moléculas de CO_2 sobre la superficie y se debe al surgimiento de interacciones atractivas (cohesivas) entre las moléculas, cuyo aporte sobre la energía total de interacción empieza a ser tan importante como la energía de interacción adhesiva adsorbato↔adsorbente. Esta última energía se

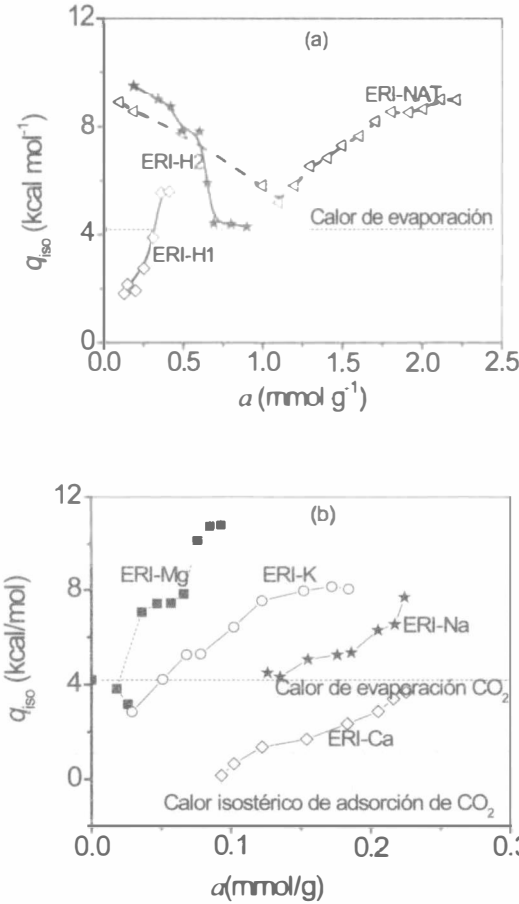


Figura 8. Calores isostéricos de adsorción de CO_2 sobre: (a) ERI-NAT, ERI-H1 y ERI-H2, (b) ERI-Mg, ERI-K, ERI-Na, ERI-Ca.

debe a que el campo electrostático del sólido induce un dipolo instantáneo en las moléculas de CO_2.

Considerando lo anterior y tomando en cuenta que la adsorción de CO_2 se lleva a cabo sobre sitios en los que se ubican los cationes (i.e. Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}) del sólido, es de gran interés el investigar el comportamiento del sistema adsorbente adsorbato respecto a la adsorción de CO_2 al someter a la zeolita a un intercambio con diversos cationes.

La variación del calor isostérico con respecto a la cantidad adsorbida de CO_2 sobre las zeolitas ERI-H1 y ERI-H2 se muestran en la Figura 8a. Al tratar el adsorbente ERI-NAT con una solución de HCl a la concentración 0.1N (ERI-H1) el calor isostérico de adsorción decae más rápidamente que para el caso de ERI-NAT. Sin embargo, para cantidades de CO_2 adsorbidas menores de 0.4 mmol/g se encuentran valores de q_{iso} para ERI-H1 que son ligeramente superiores a los registrados para ERI-NAT. Es necesario hacer notar que en esta zona la diferencia entre los valores de q_{iso} es mayor que el error experimental de las mediciones (± 0.5 kcal/mol). Cuando los valores de q_{iso} de ERI-H1 se encuentran por arriba de los q_{iso} de ERI-NAT esto puede ser explicado al proponer que el tratamiento ácido provoca un aumento de la accesibilidad de las moléculas de CO_2 hacia ciertas cavidades en el interior del sólido, las cuales eran inaccesibles en el adsorbente original.

Para el caso de ERI-H2, el comportamiento de q_{iso} es completamente distinto al presentado por ERI-H1. Se observa que al aumentar la cantidad de CO_2 adsorbida los valores de q_{iso} aumentan.

Este fenómeno es probablemente debido a que la eliminación de cationes se ha llevado a cabo en forma heterogénea durante el ataque ácido; es decir, que en algunas regiones de la estructura cristalina fueron intercambiados una gran cantidad de cationes, mientras que en otras zonas de la microestructura no se eliminaron cantidades apreciables de los mismos.

Intercambio iónico de ERI-NAT con Soluciones Acuosas de Sales

En las Figuras 9a-9b se presentan las isotermas de adsorción a 298 K y 258 K del CO_2 sobre las muestras de erionita intercambiada iónicamente con soluciones acuosas de KCl, CaCl, $CaCl_2$ y $MgCl_2$, respectivamente. La finalidad de este estudio consistió en establecer la influencia de los distintos cationes de estas sales en el proceso de adsorción de CO_2. Comparando el comportamiento de cada sólido hacia la adsorción de CO_2, con respecto al observado para la zeolita ERI-NAT (Figura 6) se puede ver que la erionita natural presenta una

mayor capacidad de adsorción de CO_2. De acuerdo a las Figuras 9a y 9b se observa que los iones monovalentes de Na^+ y K^+ se comportan de manera similar de la cantidad de CO_2 adsorbido, tanto a 298 como a 258 K. Para el caso de cationes bivalentes, el intercambio con iones Ca^{2+} muestra una mayor capacidad de adsorción a 258 K que a 298 K; un comportamiento análogo se presenta con Mg^{2+}.

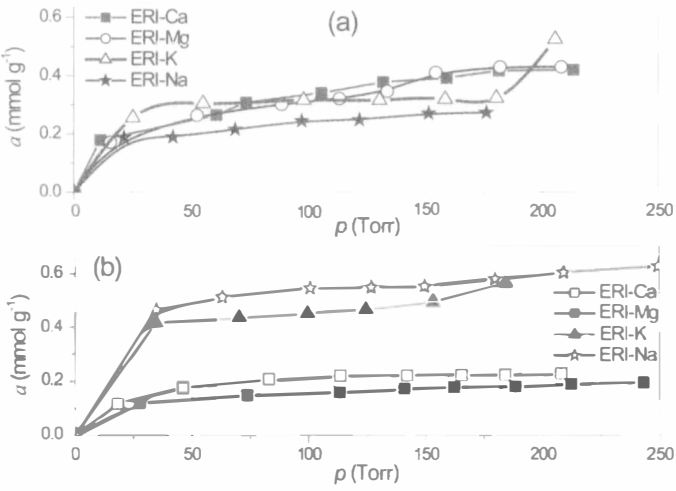


Figura 9. Isotermas de adsorción de CO_2 sobre erionitas intercambiadas con iones Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ y Na^+, (a) 258 K y (b) 298 K.

Influencia de los Pretratamiento de Erin con Soluciones Acuosas de Sales en los Calores Isotericos de Adsorción de CO_2.

Los resultados de este estudio se citan en la Figuras 8b. Se observa que a esta concentración Hl/(0.01N) los calores isostéricos de adsorción no solo superan al calor de condensación del CO_2, sino que además sufren incrementos considerables al aumentar la cantidad de substancia adsorbida, excepto para el Ca^{2+}. Del estudio de la influencia del intercambio en la energía de interacción del CO_2 con determinados cationes del producto zeolítico natural ERIN se establece, que para lograr una adsorción selectiva de este gas se necesita aumentar el contenido de K^+ o de Mg^{2+} en este adsorbente.

Se puede suponer en base a las interacciones de estos cationes con el CO_2, que debe existir una determinada relación del contenido de estos cationes en ERIN que asegure interacciones más fuertes que la que presenta el adsorbente original.

Conclusiones

CO_2 puede ser adsorbido eficientemente en una zeolita de poro pequeño como la erionita. La erionita natural despliega una capacidad de adsorción mayor que las erionitas tratadas con HCl; el ácido afecta negativamente la cristalinidad de la erionita desalumizándola de acuerdo a resultados de EDS. Tanto la zeolita natural como las erionitas intercambiadas con Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ y Na^+ poseen un tamaño de poro calculado por el modelo Dubinin-Astakhov de alrededor de 0.66 nm, valor que prácticamente coincide con el ancho de las cavidades de la erionita.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por su apoyo mediante el Proyecto No. 83659 "Estudio Fisicoquímico de la obtención y de las propiedades de los sólidos mesoporosos". Se agradece también a la SEP por el apoyo otorgado al Cuerpo Académico "Fisicoquímica de Superficies".

Referencias

1. Buczec, B.; Zietkiewicz, J. Adsorption of CO_2 on Carbonaceous Adsorbents, en: Characterisation of Porous Solids VIII, Kaskel, S., Llewellyn, P., Rodriguez-Reinoso, F. Edits. RSC Publishing, Cambridge, Reino Unido, 2008, pp. 256-262.
2. Goj, A.; Sholl, D. S.; Demet Akten, E.; Kohen, D. Atomistic Simulations of CO_2 and N_2 Adsorption in Silica Zeolites: The Impact of Pore Size and Shape, *J. Phys. Chem. B* 2002, *106,* 8367-8375.

3. Zhang, K.; Eliasson, B; Kogelschatz, U. Direct Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and C4Hydrocarbons over Zeolite HY Promoted by a Dielectric-BarrierDischarge *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, *41,* 1462-1468.
4. Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. *Energy Fuels* 2001, *15*, 279.
5. Hernández, R.; Dıaz, L.; Aguilar, G. G. *Sep. Purif. Technol.* 1999, *15*, 163-173.
6. Kikkinides, E. S.; Yang, R. T.; Cho, S. H. Concentration and Recovery of CO_2 from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res*. 1993, *32*, 2714-2720.
7. Hernandez, M. A.; Corona, L.; Gonzalez, A. I.; Rojas F.; Lara, V. H..Quantitative Study of the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons(Benzene, Toluene, and *p*-Xylene) on Dealuminated Clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, *44,* 2908-2916.
8. Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*; John Wiley and Sons: Nueva York, EUA 1974.
9. Anderson, M. W.; Occelli, M. L.; J. Klinowski,'^{13}C and ^{1}H Magic-Angle-Spinning NMR Studies of the Conversion of Methanol overOffretite/Erionite Intergrowths.*J. Phys. Chem.*1992, 96, 388.
10. Aguilar, G.; Patiño, M. E. Adsorption Equilibria and Kinetics of Propylene and Propane on Natural Erionite and on Erionite Exchanged with $K^{+}$and Ag.*Langmuir*2002, 18, 7456-7461
11. Stoeckli, F; Lavanchy, A; Hugi-Cleary, D. Dubinin's Theory: A Versatile Tool en Adsorption Science. In *Fundamentalsof Adsorption VI*; Meunier, F. A., Ed.; 1998, Elsevier: Amsterdam, Holanda.
12. Ruthven, D. M; Kaul, B. K. Adsorption of Aromatics Hydrocarbons in NaX Zeolite. 1. Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.*1993, *32*, 2047.
13. Pan, H.; Ritter, J.A.; Balbuena, P.B. Examination of the approximations usedin determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius–Clapeyron equation,*Langmuir* 14 (1998) 6323–6327.
14. Tsitsihvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. N.; Filizova, L. D. *Natural Zeolites*; Ellis Horwood: Chichester, Reino Unido, 1992.

15. Sing, K. S. W; Everett, D. H; Haul, R. A. W; Moscou, L; Pierrotti, R; Rouquerol, J; Siemienieswka; T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Applied Chemical.* ***1985***,*57*, 603.
16. Sing, K. S. W. en *Third International Conference on Fundamentals of Adsorption*, Mersmann, A. B.; Scholl, S. E; Eds.: Engineering Foundation, Neueva York, EUA 1989.
17. Gregg, S. J; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed.; Academic Press: Londres, Reino Unido, 1982.

3

Escalamiento de Dispersión de Contaminantes en la Ciudad de México

Francisco J. Valdés-Parada[1] y J. R. Varela[2]

[1,2] Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Área de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340, México D.F.

e-mail : [1]iqfv@xanum.uam.mx, [2]jrvh@xanum.uam.mx

Resumen

El modelado de la dispersión de contaminantes en zonas urbanas densamente pobladas es un tema de interés en actividades de planeación, diseño, monitoreo, entre otras. En la ciudad de México, las afectaciones ambientales causadas por contaminantes provenientes de fuentes fijas y móviles constituyen un serio problema que requiere de la interacción de diversas disciplinas para su análisis y potencial solución. Uno de los parámetros más importantes en el estudio de la dispersión de contaminantes es la capa de mezclado, la cual está relacionada con la distribución de vientos y la estabilidad atmosférica. El espesor de dicha capa cambia a lo largo del día y está determinado, entre otros factores, por la temperatura. En este trabajo se utiliza el método del promedio volumétrico para escalar las ecuaciones de transporte de masa por difusión y convección en diferentes regiones de la ciudad de México. Este método consiste en promediar las ecuaciones de transporte válidas a

nivel puntual en una región representativa de promediado para obtener los modelos macroscópicos correspondientes al imponer ciertas suposiciones y restricciones de escala. Los modelos macroscópicos contienen coeficientes de medio efectivo, los cuales se pueden determinar a partir de la solución de los problemas de cerradura asociados en celdas unitarias representativas de la estructura local del sistema. Los resultados de esta investigación servirán para mejorar las predicciones del espesor de la capa de mezclado en la ciudad de México y sientan las bases para estudios subsecuentes de otros tipos de transporte e incluso en otras zonas densamente urbanas.

Introducción

En la ciudad de México habitan alrededor de 20 millones de personas en un valle localizado a una altura de 2240 metros sobre el nivel del mar, el cual está rodeado por formaciones montañosas con concentraciones de contaminantes en el aire por encima de los estándares de salud la mayoría del año. En un día típico, el tiempo de residencia de los contaminantes es de menos de 12 h con poca recirculación de aire (de Foy *y col.*, 2006). En días de primavera, las corrientes de aire pueden llevar a un mezclado vertical eficiente, lo que da lugar a una pluma diluida de contaminantes que viaja a otras entidades federativas (principalmente hacia el Golfo de México). La meteorología en la ciudad de México juega un papel fundamental en la dispersión de contaminantes, pues son los vientos los que en última instancia son capaces de mover grandes cantidades de aire contaminado a lo largo del día (Velasco y Varela, 2003). La parte más baja de la atmósfera se conoce como *capa límite atmosférica* y su espesor varía continuamente (con la posición y el tiempo) entre cientos de metros hasta algunos kilómetros (Stull, 1988). En un ciclo diurno, después del amanecer la capa límite atmosférica se conoce como *capa de mezclado* y envuelve completamente a la ciudad. El espesor de la capa de mezclado crece con el tiempo y por la tarde decrece rápidamente (ver, por ejemplo la Fig. 1 en [2]). La dirección del viento en la capa de mezclado se ve afectada por numerosas factores como son los gradientes de presión y temperatura, la rotación de la tierra, la topografía de la región, entre otras. De acuerdo con

la referencia [1], los ciclos diurnos de calentamiento y enfriamiento que inducen la estratificación térmica tienen un efecto determinante en la capa de mezclado. Como se mencionó anteriormente, la velocidad del viento está directamente relacionada con la potencialidad de contingencias ambientales. De esta forma, si la velocidad vespertina de los vientos no es suficiente para acarrear los contaminantes emitidos (producidos) durante el día, tiene lugar una acumulación indeseable de los mismos, la cual lleva por lo regular a afectaciones notables en la población y su ambiente.

En días hábiles, la actividad vehicular más intensa en calles y avenidas de la ciudad de México se inicia a las 6:00 hs (tiempo local) y se prolonga por aproximadamente 3 o 4 horas. Este periodo se denota como Recarga Indeseable Matutina (RIM) y se asocia con una intensa inyección de contaminantes en la atmósfera (del orden de cientos de toneladas por hora), provenientes de la actividad vehicular. Desafortunadamente, el periodo RIM coincide con un periodo de calma atmosférica, conocida como estabilidad atmosférica hidrostática (EAH) y cuyas causas son de origen meteorológico. La combinación de ambos eventos genera un impacto ambiental de amplias proporciones, que se manifiesta por aumentos desmesurados en la concentración de contaminantes y en su tiempo de permanencia a pocos metros del suelo.

La asociación perniciosa entre RIM y EAH termina cuando la capa de mezclado inicia su crecimiento. Eso ocurre a las 10 hs aproximadamente, cuando el suelo adquiere suficiente calor para provocar movimientos convectivos ascendentes en la atmósfera. El aumento del espesor de la capa de mezclado representa un alivio porque a mayor volumen, los contaminantes se diluyen. Sin embargo, a esa hora (10 hs) los monitoreos atmosféricos de CO, NO_2, NO_x y SO_2, ya marcaron los máximos del día (SIMAT, 2010; SINE, 2010). La distribución de contaminantes durante el día presenta tres momentos característicos a saber (ver Fig. 1):

a) El primer periodo está relacionado con las entradas a colegios y a oficinas de trabajo. En este periodo, se observa un máximo en las emisiones alrededor de las 8:00 hs y un mínimo alrededor del medio día (tiempo civil).

b) El segundo periodo está centrado a las 18:00 hs y coincide con la salida laboral de los empleados. El máximo de emisiones en este periodo es inferior al primero.

c) En el último periodo se observa una contribución asociada a los movimientos normales de la ciudad como lo son: el transporte público, repartidores de mercancías, visitantes foráneos, etc.

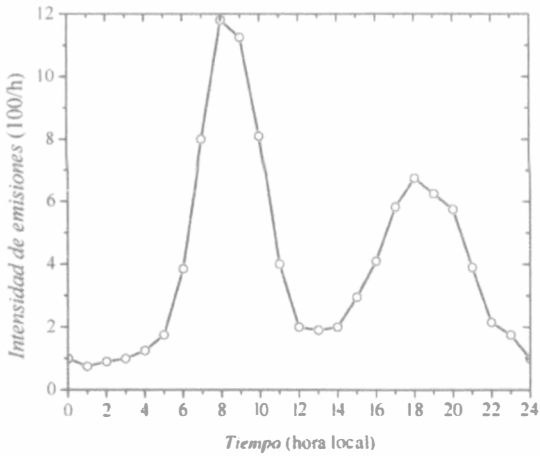


Figura 1. Distribución de emisiones de CO a lo largo de un día típico en la ciudad de México (tomado de Varela *y col.*, 2009).

Para un periodo RIM de 4 horas y tomando las dimensiones geográficas de la ciudad de México, bien puede considerarse una escala regional para su estudio. En este trabajo, consideraremos de manera invariable, una capa de mezclado con un espesor mínimo de entre 100m y 150m. A esta escala, las calles y avenidas pueden considerarse como conductos de distribución de vehículos y que forman una red de canales comunicados, en donde es posible establecer una dinámica gobernada por ecuaciones de transporte. Por otra parte, las dimensiones de calles y manzanas en escala regional, nos permite imaginarlas como un sistema de "poros", para el cual nos disponemos estudiar la transferencia de masa en los flujos de contaminantes. Este estudio está directamente relacionado con el análisis de la capa

de mezclado y permite sentar las bases para estudios posteriores. El documento está organizado como sigue: en la Sección 2 se describe brevemente el proceso de escalamiento a seguir para obtener las ecuaciones de medio efectivo de transferencia de masa. Más adelante, en la Sección 3 se presentan algunos resultados preliminares sobre la predicción de las componentes del tensor de dispersión total en diversas regiones de la ciudad de México. Finalmente, se expondrán las conclusiones y perspectivas del trabajo.

Metodología

Ecuaciones puntuales.

La emisión de contaminantes está directamente relacionada con la velocidad media de los vehículos y con el tiempo que pierden los mismos debido a la circulación a bajas velocidades y altas densidades de flujo (Mendez y Velasco, 2007). Al respecto, Velasco y Marques (2005) mostraron que pueden utilizarse ecuaciones similares a las usadas en flujo de fluidos en medios porosos (i.e., ecuaciones tipo Navier-Stokes) para modelar el flujo vehicular. Estos resultados sugieren que la siguiente suposición es razonable:

> *Suposición 1: Es posible extender el uso de ecuaciones puntuales (al nivel del continuo) al nivel de escala de calles y vialidades.*

Para tener una idea más clara de lo anterior, considere el transporte difusivo y convectivo de un soluto (especie A) en un fluido (fase-γ) que satura un medio poroso rígido (fase-κ), como el mostrado en la Fig. 2a. Las ecuaciones que gobiernan el transporte de masa y cantidad de movimiento a la escala puntual son

$$\frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} + \mathbf{v}_\gamma \bullet \nabla c_{A\gamma} = \nabla \bullet \left(\mathscr{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma} \right), \text{ en la fase-}\gamma \qquad (1)$$

$$\nabla \bullet \mathbf{v}_\gamma = 0, \text{ en la fase-}\gamma \qquad (2)$$

$$0 = -\nabla p_\gamma + \rho_\gamma \mathbf{g} - \mu_\gamma \nabla^2 \mathbf{v}_\gamma, \text{ en la fase-}\gamma \tag{3}$$

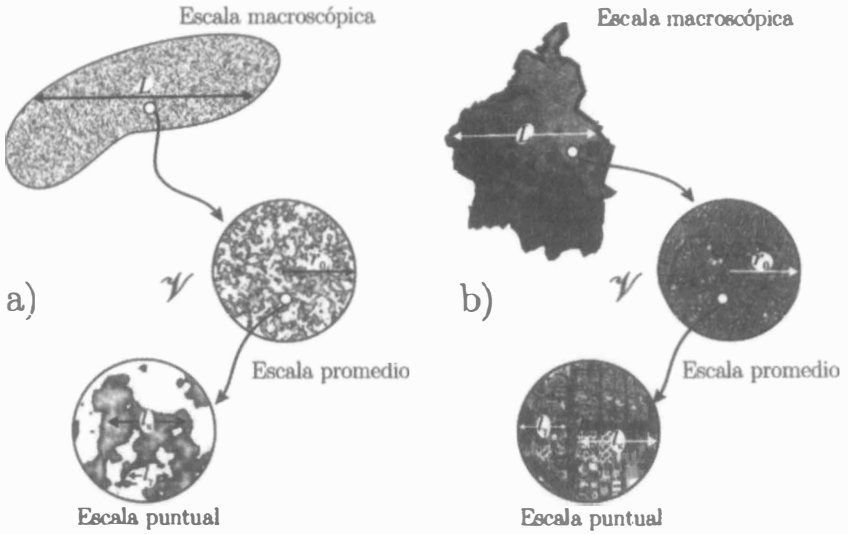


Figura 2. Niveles de escala y longitudes características en a) un medio poroso, b) la ciudad de México.

Al escribir estas ecuaciones se ha supuesto que la fase fluida es Newtoniana e incompresible, que los efectos inerciales son despreciables respecto a los efectos viscosos y que la especie *A* forma una solución diluida. Si la fase sólida es impermeable a la transferencia de masa, la siguiente condición de frontera aplica en la interfase sólido-fluido ($A_{\gamma\kappa}$)

$$\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \bullet \mathscr{D}_\gamma \nabla c_{A\gamma} = 0, \text{ en } A_{\gamma\kappa} \tag{4}$$

Adicionalmente, en la misma frontera se impone la condición de no deslizamiento para la velocidad. De acuerdo a la *Suposición I*, es aceptable considerar como nivel del continuo una calle o vialidad

(nivel de escala puntual en la Fig. 2b). De esta forma, la especie A puede representar ahora algún contaminante (e.g., CO, NO_2, NO_x, SO_2) que se encuentra en solución diluida en el aire (fase-γ); mientras que los edificios, aceras, casas, etc., constituyen la fase-κ. En los siguientes párrafos se discutirá brevemente el escalamiento de las ecuaciones puntuales al nivel macroscópico utilizando el método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999).

Escalamiento

En este momento debe ser evidente que no se tiene intención de resolver las ecuaciones puntuales en todo el dominio macroscópico ilustrado en la Fig. 2b. Incluso si dicha tarea fuera realizable, es probable que la cantidad de información proporcionada por el modelo puntual no sea necesaria en la práctica. De hecho, a menudo es suficiente contar con información *promedio* que sea representativa de los procesos que tienen lugar a la escala puntual. Para ello, se define una región de promediado V de volumen $\mathcal{V}$ que contenga porciones de las fases del sistema (i.e., $V = V_\gamma + V_\kappa$). Para obtener resultados útiles, la longitud característica de la región de promediado (r_0) debe ser lo suficientemente grande respecto a la longitud característica de la escala puntual (ℓ_γ), de manera que se reduzcan considerablemente los grados de libertad involucrados en dicha escala. Sin embargo, r_0 debe, al mismo tiempo, ser lo suficientemente pequeño respecto a la longitud característica de la escala macroscópica (L) para no perder la información esencial del sistema. Estas condiciones suelen expresarse en la forma de la siguiente restricción de escala (Whitaker, 1999)

$$\ell_\gamma \ll r_0 \ll L \tag{5}$$

En términos de la región de promediado se introducen, para una variable definida y continua en la fase-γ (ψ_γ), los operadores de promediado superficial

$$\langle \psi_\gamma \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{V_\gamma} \psi_\gamma dV \tag{6}$$

y de promedio intrínseco

$$\langle \psi_\gamma \rangle^\gamma = \frac{1}{\mathscr{V}_\gamma} \int_{V_\gamma} \psi_\gamma dV \tag{7}$$

Ambos operadores están relacionados de acuerdo a la siguiente expresión

$$\langle \psi_\gamma \rangle = \varepsilon_\gamma \langle \psi_\gamma \rangle^\gamma \tag{8}$$

siendo ε_γ la fracción volumétrica de la fase-γ en la región de promediado (i.e., $\varepsilon_\gamma = \mathscr{V}_\gamma / \mathscr{V}$). En la literatura es común encontrar que el promedio de la velocidad se expresa como un promedio superficial en la ley de Darcy (Whitaker, 1986),

$$\langle \mathbf{v}_\gamma \rangle = -\frac{\mathbf{K}_\gamma}{\mu_\gamma} \cdot \left(\nabla \langle p_\gamma \rangle^\gamma - \rho_\gamma \mathbf{g} \right) \tag{9}$$

mientras que para otras variables como la temperatura y concentración, se suele preferir el promedio intrínseco. La aplicación del operador de promedio superficial [Ec. 6] a la Ec. 1 lleva, después de algunos pasos algebraicos (los detalles están disponibles en el Cap. 3 de Whitaker, 1999), a

$$\underbrace{\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t}}_{\text{acumulación}} + \underbrace{\langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \cdot \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}_{\text{convección}} = \underbrace{\nabla \cdot \left[\mathscr{D}_\gamma \left(\nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma + \frac{1}{\mathscr{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A\gamma} dA \right) \right]}_{\text{difusión}} - \underbrace{\nabla \cdot \langle \tilde{c}_{A\gamma} \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \rangle^\gamma}_{\text{dispersión}} \tag{10}$$

donde $\tilde{c}_{A\gamma}$ y $\tilde{\mathbf{v}}_\gamma$ representan las desviaciones espaciales de la concentración y la velocidad respecto a sus promedios intrínsecos, respectivamente; en general se tiene que (Gray, 1975)

$$\psi_\gamma = \langle \psi_\gamma \rangle^\gamma + \tilde{\psi}_\gamma \tag{11}$$

En su forma actual, la Ec. 10 es de poca utilidad pues no se encuentra expresada exclusivamente en términos de propiedades promedio, i.e., no está cerrada. Para atender este problema se resta la Ec. (10) a la Ec. (1) para obtener la ecuación diferencial que gobierna el campo de $\tilde{c}_{1\gamma}$. Dicha ecuación se resuelve en una región representativa de la geometría puntual (celda unitaria), en cuyas fronteras se imponen condiciones de periodicidad. En la Fig. 3 se muestran dos modelos de celda unitaria periódica. Note que, debido a la geometría de la celda unitaria II, es probable que los resultados obtenidos en la celda unitaria I sean comparables a los correspondientes para la celda unitaria II. En la Sección 3 se discutirá más a fondo la influencia de la geometría de las celdas unitarias en diferentes muestras de la ciudad de México. Por el momento, es pertinente escribir la solución formal del problema para las desviaciones de la concentración como sigue

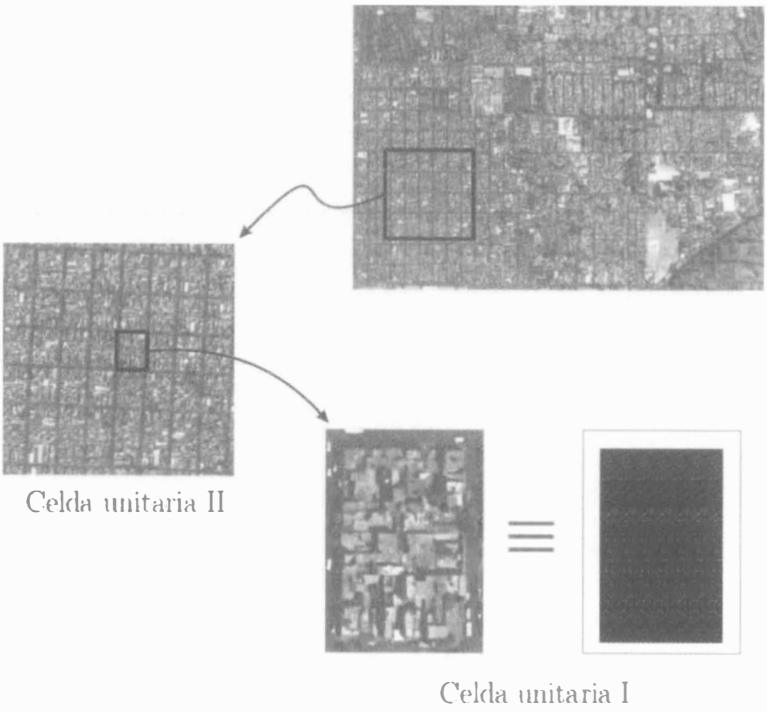


Figura 3. Ejemplos de modelos de celda unitaria para la solución de problemas de cerradura bidimensionales en la ciudad de México.

$$\tilde{c}_{A\gamma} = \mathbf{f}_\gamma \bullet \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \tag{12}$$

donde la variable $\mathbf{f}_\gamma$ resuelve el siguiente problema de valor a la frontera

$$\tilde{\mathbf{v}}_\gamma + \mathbf{v}_\gamma \bullet \nabla \mathbf{f}_\gamma = \mathscr{D}_\gamma \nabla^2 \mathbf{f}_\gamma, \text{ en la fase-}\gamma \tag{13}$$

C.F.1 $$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \bullet \nabla \mathbf{f}_\gamma = \mathbf{n}_{\gamma\kappa}, \text{ en la interfase } \gamma\text{-}\kappa \tag{14}$$

$$\mathbf{f}_\gamma(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{f}_\gamma(\mathbf{r}), \text{ en } A_{\gamma e}, \qquad i = 1,2,3 \tag{15}$$

$$\langle \mathbf{f}_\gamma \rangle^\gamma = \mathbf{0} \tag{16}$$

Este problema fue resuelto numéricamente por Eidsath *y col.* (1983) utilizando celdas unitarias periódicas conteniendo cilindros en línea y alternados. Como se puede notar de párrafos anteriores, para obtener el campo de la velocidad en la fase fluida se utiliza la ecuación de Stokes [Ec. 3], por lo que los resultados del problema de cerradura estarán limitados a cierto tipo de condiciones de flujo. Sin embargo, el proceso de escalamiento no está de ninguna manera limitado a condiciones de flujo reptante. De hecho, recientemente, Wood (2007) llevó a cabo la solución numérica de este problema considerando efectos inerciales en las ecuaciones de transporte de cantidad de movimiento, obteniendo buena correspondencia con datos experimentales.

Para cerrar la Ec. (10), sustituya a la Ec. (12) en los términos integrales y se llevan a cabo los arreglos correspondientes para obtener

$$\frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} + \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \bullet \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma = \nabla \bullet \left(\mathbf{D}^* \bullet \nabla \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma \right) \tag{17}$$

donde $\mathbf{D}^*$ es el tensor de dispersión total, el cual es el resultado de sumar el tensor de difusividad efectiva,

$$\frac{\mathbf{D}_{eff}}{\mathcal{D}_\gamma} = \mathbf{I} + \frac{1}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{A_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \mathbf{f}_\gamma \, dA \tag{18}$$

y el tensor de dispersión hidrodinámica,

$$\mathbf{D}_\gamma = -\langle \mathbf{f}_\gamma \tilde{\mathbf{v}}_\gamma \rangle^\gamma \tag{19}$$

i.e., $\mathbf{D}^* = \mathbf{D}_{eff} + \mathbf{D}_\gamma$ (Whitaker, 1999). Note que los tensores de difusión y de dispersión hidrodinámica están expresados en términos de la variable de cerradura, $\mathbf{f}_\gamma$, de manera que para determinar dichos coeficientes es suficiente resolver por las Ecs. (13)-(16) y llevar a cabo los pasos de integración correspondientes. En la siguiente sección se presentarán predicciones numéricas de las componentes del tensor de dispersión total, $\mathbf{D}^*$, para diferentes zonas representativas de la ciudad de México.

Resultados

El problema de cerradura definido por las Ecs. (13)-(16) se resolvió utilizando el programa de elemento finito comercial Comsol Multiphysics 3.5a, en celdas unitarias simples y complicadas como las mostradas en la Fig. 3. Para ello se utilizó el siguiente algoritmo numérico: primeramente se escogió una dirección sobre la cual se impone un gradiente de presión determinado para poder resolver la Ec. (3) y de ahí obtener el campo de velocidad y sus correspondientes desviaciones espaciales. Dichos campos se utilizan para resolver la Ec. (13), de donde se obtiene la variable de cerradura, $\mathbf{f}_\gamma$. Por último, esta solución se sustituye en las Ecs. (18) y (19) para así determinar $\mathbf{D}^*$.

Como primer caso de estudio se consideró la avenida de los insurgentes, la cual es la avenida más extensa de la ciudad de México, con una longitud de 28.8 km sirve como uno de los principales ejes viales del Distrito Federal. En la Fig. 4 se muestran las celdas unitarias que se consideraron a lo largo de esta avenida. Las fracciones vacías en las celdas variaron desde 0.17 (Tlalpan) hasta 0.35

(Viaducto). Cada celda unitaria fue tomada bajo las mismas condiciones de orientación geográfica y tienen dimensiones de 1 km por 1.5 km. Por supuesto, el esquema de análisis utilizado permite considerar mas muestras representativas del sistema. En la Fig. 5 se presentan las predicciones de las componentes longitudinal (es decir, en la dirección en la que se aplicó el gradiente de presión) y transversal (respecto a la dirección del flujo) del tensor de dispersión total correspondientes a las celdas unitarias de la Fig. 4. Los resultados se presentan como función del número de Péclet de partícula, *Pep* el cual se define como

$$Pep = \frac{\left\| \langle \mathbf{v}_\gamma \rangle^\gamma \right\| d_p}{\mathcal{D}_\gamma} \left(\frac{\varepsilon_\gamma}{1-\varepsilon_\gamma} \right) \tag{20}$$

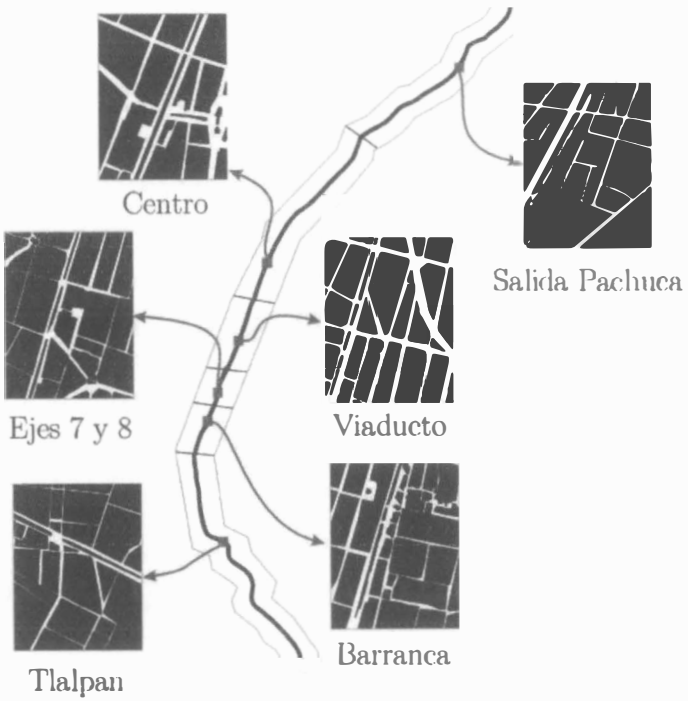


Figura 4. Celdas unitarias para la solución de los problemas de cerradura a lo largo de la avenida de los insurgentes.

De esta forma, valores de $Pep \ll 1$ indican que el transporte se da principalmente por difusión, mientras que para $Pep \gg 1$, compiten la convección y la dispersión. Es interesante notar que, a pesar de las diferencias en las geometrías de las celdas unitarias de la Fig. 4, las predicciones de los coeficientes de dispersión son, en general, muy similares pues presentan cambios dentro del mismo orden de magnitud. La única serie de resultados que es notablemente distinta al resto corresponde a la celda para Viaducto, la cual tiene el valor

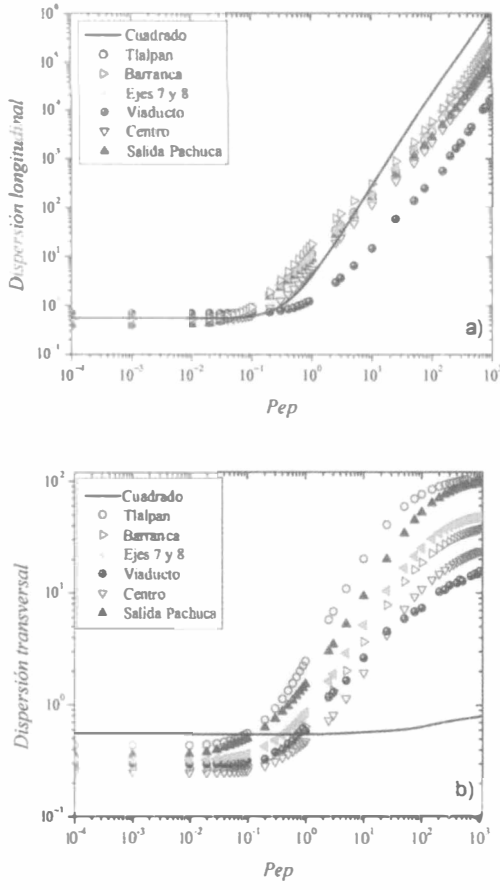


Figura 5. Componentes a) longitudinal y b) transversal del coeficiente de dispersión total a lo largo de la avenida de los insurgentes.

más alto de porosidad y por tanto la componente longitudinal del tensor de dispersión es inferior al resto. Por otro lado, para las situaciones de transporte aquí estudiadas, las predicciones de la componente transversal cambian más notablemente para *Pep*> 10. Sin embargo, estos resultados son aún dos o tres órdenes de magnitud inferiores a los correspondientes a la componente longitudinal. Esto sugiere que en situaciones en las que el transporte pueda considerarse unidireccional, es probable que las predicciones tomando una sola serie de valores del coeficiente de dispersión sean razonables. Sin embargo aún se está trabajando en estos cálculos y los resultados serán presentados en una publicación futura.

El siguiente paso en la investigación consiste en ampliar el dominio a toda la ciudad de México. Con este fin se tomaron celdas unitarias en diversas regiones homogéneas en el Distrito Federal, las cuales se muestran en la Figura 6. Es decir, aquellas donde los cambios espaciales de la fracción volumétrica de alguna de las fases es despreciable. En este caso el interés radicó en estudiar la influencia de la geometría local únicamente. Para ello se tomaron muestras de 1 km por 1 km con porosidad constante de 0.22. Los resultados de las simulaciones se muestran en la Fig. 7. Es de notarse la buena concordancia entre las predicciones para la componente longitudinal del tensor de dispersión utilizando un cuadrado en la celda unitaria y las que resultan de las celdas unitarias de la Fig. 6. Al contrastar las Figs. 7a y 7b resulta claro que los efectos de la geometría local son percibidos en mayor grado por la componente transversal que por la componente longitudinal del tensor de dispersión. Por tanto, los resultados de la Fig. 7b no pueden ser bien representados por una celda que sólo considera un obstáculo cuadrado.

Estos resultados son relevantes pues dan una idea de la influencia que tienen aspectos geométricos puntuales sobre coeficientes de medio efectivo para el transporte de contaminantes en la ciudad de México. Los resultados están limitados a sistema bidimensionales, por lo que su aplicación está restringida al último periodo de descargas de contaminantes mencionado en la Introducción. Durante este periodo, el transporte de contaminantes se da principalmente en las direcciones paralelas a la superficie. Sin embargo, para po-

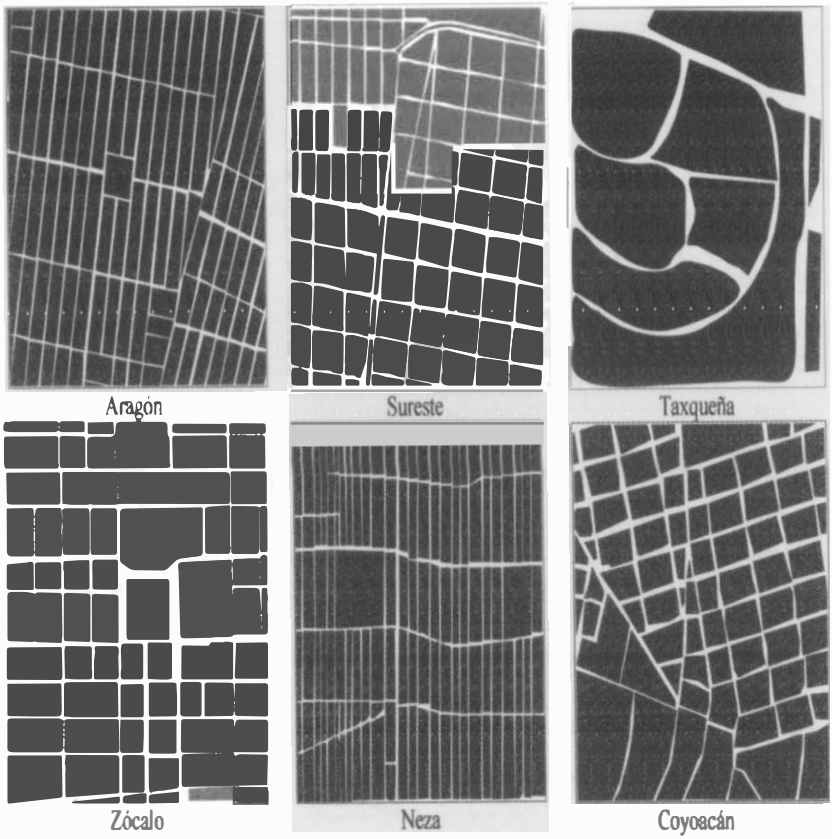


Figura 6. Celdas unitarias para la solución de los problemas de cerradura en diversas regiones de la ciudad de México.

der extender nuestros resultados a las otras etapas de la emisión de contaminantes es necesario tomar en cuenta la componente vertical (respecto a la superficie) del tensor de dispersión total. Debido a la considerable demanda computacional que implican estos cálculos, se presentarán los resultados en un trabajo posterior. Sin embargo, los resultados actuales proporcionan información relevante, pues indican que en condiciones en las cuales el transporte convectivo domina sobre el difusivo $(Pep \gg 1)$, los efectos de la estructura puntual son determinantes para la componente transversal de flujo.

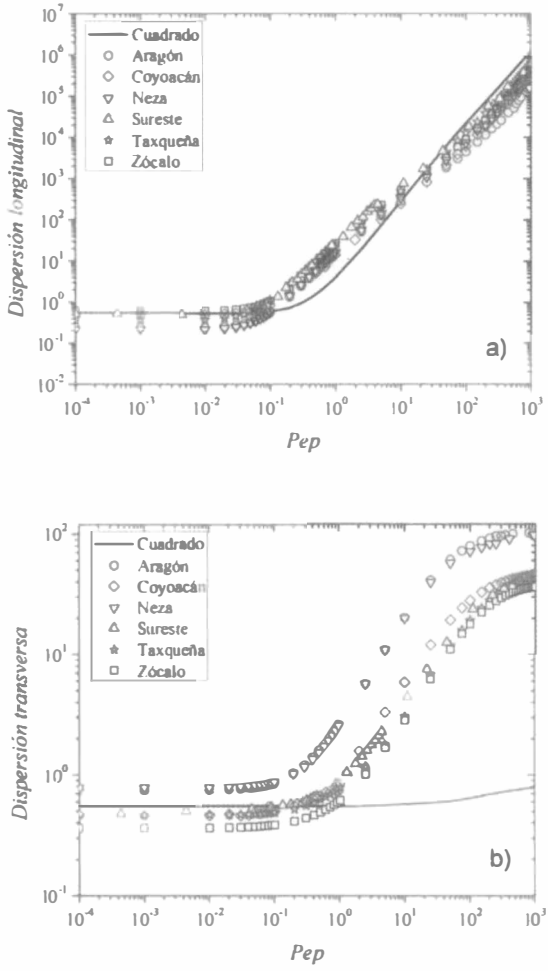


Figura 7. Componentes longitudinal y transversal del coeficiente de dispersión total en diversas regiones de la ciudad de México.

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se utilizó el método del promedio volumétrico (Whitaker, 1999) para llevar a cabo el escalamiento de las ecuaciones de transferencia convectiva y difusiva de contaminantes en

regiones representativas de la ciudad de México [Ec. (17)]. Esta técnica de escalamiento proporciona además las restricciones de escala [Ec. (5)], bajo las cuales es válido el modelo promedio. Además, se determinaron las componentes longitudinal y transversal del tensor de dispersión total involucrado en la ecuación de medio efectivo a partir de la solución del problema de cerradura asociado [Ecs. (13)-(16)]. Para reducir el dominio de solución de dichos problemas de valor a la frontera, se propusieron celdas periódicas bidimensionales que tomaran en cuenta la estructura puntual de calles y avenidas de la ciudad de México. Nuestro análisis mostró que cuando se fija la porosidad y se deja como grado de libertad la geometría puntual en la celda unitaria, las predicciones de la componente longitudinal del coeficiente de dispersión se colapsan en una sola curva (Fig. 7a). Esta curva puede representarse adecuadamente utilizando una celda unitaria cuadrada conteniendo en un obstáculo cuadrado en su centro y que tenga la misma porosidad que las celdas unitarias de la estructura real (Fig. 6). Por otro lado, cuando se dejan como grados de libertad a la geometría y porosidad de la celda unitaria, sólo en determinados casos es posible representar adecuadamente los datos mediante una celda simple (Fig. 5a). En todos los casos estudiados, las predicciones de la componente transversal del tensor de dispersión mostraron una marcada dependencia con la geometría puntual y sólo en casos en los que la difusión es el mecanismo de transporte predominante pueden ser representados por una celda simple.

El análisis presentado hasta el momento aplica a sistemas homogéneos (es decir, con porosidad y propiedades promedio constantes); sin embargo, no es difícil concebir a la ciudad de México como un medio heterogéneo y que, por tanto, puede exhibir cambios significativos en los valores de los coeficientes efectivos. El análisis de medios heterogéneos puede llevarse a cabo mediante el uso de coeficientes promedio con coeficientes dependientes de la posición, o bien, desarrollando las correspondientes condiciones de salto entre medios homogéneos. Dado que la segunda alternativa depende de la primera (Valdés-Parada, 2007), en trabajos futuros se estudiarán los cambios espaciales de coeficientes promedio en regiones heterogéneas de la ciudad de México. Además, es necesario extender

el análisis utilizando celdas tridimensionales para poder tomar en cuenta los efectos de transporte en la capa de mezclado que afecta el transporte de contaminantes durante la mayor parte del día en la ciudad de México. Por último, cabe insistir en que este trabajo sienta las bases para estudios futuros más complejos que tomen en cuenta los efectos mencionados arriba e incluso extender el estudio a la transferencia de calor asociada con la dispersión de contaminantes, la cual está directamente relacionada con el espesor de la capa de mezclado.

Referencias

1. S.P. Arya. *Introduction to Micrometereology*. Academic Press, 2001.
2. A.A. Bidokhti, M. Khoshsima, S. Sabetghadam, y H.M. Khalesifard. Estimation of urban mixed layer height in Zanjan using lidar observations and numerical modeling. *J. Earth Syst. Sci.*, 117(6):925–934, 2008.
3. B. de Foy, J.R. Varela, L.T. Molina, y M.J. Molina. Rapid ventilation of the Mexico city basin and regional fate of the urban plume. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:2321–2335, 2006.
4. A. Eidsath, R.G. Carbonell, S. Whitaker, y L.R. Herrmann. Dispersion in pulsed systems. III. Comparison between theory and experiments for packed beds. *Chemical Engineering Science*, 38:1803–1816, 1983.
5. W. Gray. A derivation of the equations for multiphase flow. *Chemical Engineering Science*, 30:229–233, 1975.
6. A.R. Mendez y R.M. Velasco. El tráfico vehicular y la emisión de contaminantes. En Leopoldo García Colín y Juan Rubén Varela-Ham, editores, *Contaminación Atmosférica VI*, 287–311. El Colegio Nacional, México, D.F., 2007.
7. SIMAT. Sistema de monitoreo atmosf'erico. http://www.sma.df.gob.mx/simat/, 2010.
8. SINE. Sistema nacional de emisiones. http://www.aplicaciones.semarnat.gob.mx/sine/2010.

9. R.B. Stull. *An introduction to boundary layer meteorology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988.
10. F.J. Valdés-Parada. *Condiciones de frontera para el transporte entre medios multifásicos*. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2007.
11. J.R. Varela, M.A.Mora, y J. Ogarrio. Análisis de la evolución temporal de cajas fotoquímicas. En *Memorias del XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, Mazatlán, Sinaloa, 19 al 22 de Mayo 2009.
12. R.M. Velasco y W. Marques. Navier-Stokes-like equations for traffic flow. *Phys. Rev. E*, 72: 046102, 2005.
13. R.M. Velasco y J.R. Varela. Algunos aspectos de la micrometeorología en la ciudad de México. En Leopoldo García Colín y Juan Rubén Varela-Ham, editores, *Contaminación Atmosférica IV*, capítulo 1, 1–19. El Colegio Nacional, México, D.F., 2003.
14. S. Whitaker. Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1:3–25, 1986.

    S. Whitaker. *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
15. B. D. Wood. The role of scaling laws in upscaling. *Advances in Water Resources*, 32:723–736, 2009.
16. B. D. Wood. Inertial effects in dispersion in porous media. *Water Resources Research*, 43: doi:10.1029/2006WR005790, 2007.

    Porosity. 2nd Ed.; Academic Press: Londres, Reino Unido, 1982.

4

Comportamiento espacial y temporal de las partículas PST y PM_{10} en la Cd. de Chihuahua, México

Alfredo Campos Trujillo[1], Jorge Iván Carrillo Flores, Ramón Gómez Vargas, Eduardo Herrera Peraza y Elías Ramírez Espinosa

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
e-mail: alfredo.campos@cimav.edu.mx

Resumen

La ciudad de Chihuahua ha experimentado en las últimas décadas un acelerado desarrollo económico e industrial que trae como consecuencia el deterioro de la calidad del aire. La región tiene además un clima desértico y condiciones meteorológicas propicias para presentar altas concentraciones de partículas suspendidas en la atmósfera. En estas condiciones, las partículas son uno de los problemas de contaminación más frecuentes, al ser escasos los mecanismos naturales para mantener la humedad en los suelos y para lavar la atmósfera. Diversos estudios han revelado motivos de preocupación con respecto a la calidad del aire en varios sectores de la ciudad, principalmente por partículas suspendidas. El objetivo del presente trabajo fue estudiar la distribución espacial y el comportamiento temporal de las partículas suspendidas totales (PST) y fracción res-

pirable (PM_{10}) en la ciudad, en base a los datos de 3 campañas de monitoreo.

Introducción

La rápida urbanización ha resultado en un incremento de las emisiones contaminantes al aire debido al transporte, producción de energía y actividad industrial concentrada en áreas densamente pobladas (García y Fernández, 1999; Kim *et al.*, 2005; Gurjar *et al.*, 2008). Esta contaminación representa una seria amenaza a la salud humana, las propiedades y el ambiente.

Las partículas suspendidas o material particulado (MP o PM por sus siglas en ingles) es uno de los contaminantes atmosféricos más importantes, ya que a diferencia de otros contaminantes presentes en las atmósferas urbanas, no están formadas por un solo tipo de compuesto, sino que son una mezcla de materiales de diferentes tamaños, composiciones y propiedades.

Las partículas son un componente natural de la atmósfera e incluyen productos de procedencia variada: condensación de procesos naturales (incendios forestales, volcanes), de reacción de trazas de gases (cloruro de amonio, sales de sulfatos y nitratos) y materiales dispersados desde la superficie de la tierra (sales de los océanos y polvo mineral de los continentes). A todas ellas hay que sumar las introducidas por el hombre como resultado de la combustión y procesos industriales, emisiones fugitivas de procesos industriales, fuentes fugitivas no industriales (polvo de caminos pavimentados y sin pavimentar, erosión de campos de cultivo, etc.), y vehículos de transporte, combustiones y procesos de incineración.

Las partículas revisten toxicidad para el hombre interfiriendo frecuentemente los procesos respiratorios, ya sea por el tamaño (cuanto más pequeñas, más afectan al proceso de intercambio de gases en los pulmones), concentración, naturaleza de las mismas o porque estén asociadas a otros tóxicos. Afectan a las plantas formando depósitos sobre las hojas, llegando a veces a penetrar en la cadena trófica. Hacen disminuir la visibilidad, la radiación solar total recibida (de

un 15 a un 30% menos en zonas urbanas fuertemente contaminadas) y alteran los niveles de precipitación.

Desde principios de los años 70's cuando la necesidad de mejorar sustancialmente la calidad del aire fue reconocida y se crearon regulaciones más estrictas y efectivas, ha habido un mejoramiento de la calidad del aire. Sin embargo, evidencias epidemiológicas en los Estados Unidos, sugieren que todavía existen efectos a la salud que han sido causados por niveles de contaminación por debajo de los estándares nacionales y por lo tanto se han propuesto nuevas regulaciones para partículas (Hopke, 1997).

En México, la Secretaría de Salud ha observado un exceso de mortalidad asociada a niveles elevados de contaminación por Partículas Suspendidas Totales (PST), en especial en la población mayor a 65 años. Estudios realizados en el Distrito Federal muestran que las Partículas Fracción Respirable (PM_{10}) se asocian con una mayor presencia de síntomas respiratorios, así como con el desarrollo de crisis asmáticas (CAM, 1996).

Si bien la incidencia de enfermedades crónicas degenerativas no se ha investigado suficientemente en el estado de Chihuahua, la asociación entre partículas y casos de asma han sido documentados en Ciudad Juárez, encontrándose una correlación entre altos niveles de concentración de PM_{10} y los casos de asma reportados como urgencias en clínicas del Instituto Mexicano del Seguro Social (SEMARNAP-CENICA, 1997).

En la ciudad de Chihuahua el desarrollo económico e industrial de las últimas décadas ha traído como consecuencia el aumento de los niveles de contaminación, deteriorando la calidad del aire y alcanzando concentraciones que pueden llegar a sobrepasar los límites máximos permisibles. La zona, además cuenta con un clima desértico y condiciones meteorológicas propicias para las altas concentraciones de MP. En estas condiciones, el MP constituye uno de los problemas de contaminación más frecuente, al no existir mecanismos naturales para mantener la humedad en los suelos y para lavar la atmósfera (Campos *et al.*, 2005).

Un estudio de modelación de dispersión de contaminantes realizado en la ciudad de Chihuahua (SENES y UACJ, 1997) concluyó que

existen motivos de preocupación respecto a la calidad del aire en varios sectores de la ciudad, sobre todo en lo referente a las PST, lo cual puede ser una fuente significativa de riesgos a la población en las áreas de altas concentraciones.

A partir de este estudio, se iniciaron los monitoreos de la calidad del aire en la ciudad. Los resultados en lo referente a MP de tres diferentes campañas de monitoreo se presentan en el presente trabajo.

Materiales y Métodos

Área de Estudio. La ciudad de Chihuahua se ubica en el centro del Estado de Chihuahua, en los 28º39' de latitud norte y los 106º 05' de longitud oeste. El valle donde se asienta la ciudad se encuentra rodeado de tres sierras: la Sierra de la Haciendita, al oeste de la ciudad; la Sierra de Nombre de Dios, al este y la Sierra Pastorías, al sur (figura 1).

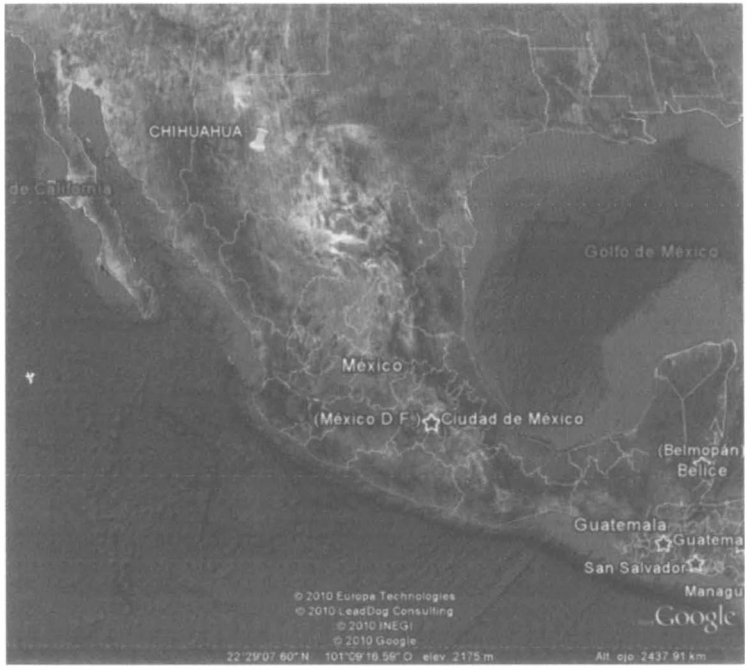


Figura 1. Localización de la ciudad de Chihuahua.

El clima prevaleciente en la zona es de tipo seco estepario con régimen de lluvias en verano, con una precipitación promedio anual de 385 mm, una temperatura media anual de 18.0 ºC y una humedad relativa promedio anual de 50%. (INEGI, 1995; CONAGUA, 2008). Se presenta una época seca de 7 a 9 meses y período libre de heladas de 210 a 250 días. Por sus características climatológicas, se considera que la zona es de clima extremoso. Según la clasificación climática de Köeppen, modificada por E. García para las condiciones particulares de la República Mexicana, le corresponde Bso w(w) h(e), donde Bso se refiere a un clima seco o estepario muy seco; w(w) a un régimen de lluvias en verano; h, semicálido con invierno fresco, temperatura media anual entre 18 y 22 ºC; (e) clima muy extremoso, y una oscilación anual de las temperaturas medias mensuales mayor de 14 ºC (COTECOCA, 1978).

La ciudad tiene una población aproximada de 760,000 habitantes (INEGI, 2005). Los usos de suelo dominantes dentro de la ciudad son el industrial, residencial, comercial y de servicios. Se tienen cinco tipos de uso residencial, diferenciados por densidad, los cuales van desde 50 a 200 personas por hectárea.

Campañas de monitoreo

Estación Móvil de Monitoreo Atmosférico (UMMA).Esta campaña se realizó mediante una estación móvil, la cual se instaló sucesivamente en 8 sitios de la ciudad, de agosto del 2001 a mayo del 2004. Los periodos de muestreo para cada sitio fueron de alrededor de tres meses. El equipo utilizado fue un monitor de partículas PM_{10} de bajo volumen (16.7 L/min) marca Met One modelo BAM 1020, cuyo principio de operación es la atenuación de rayos beta.

Red Manual de Monitoreo de Partículas (RMMP). Para esta campaña se eligieron siete sitios distribuidos en la ciudad. El periodo de monitoreo fue de agosto del 2004 a septiembre del 2005. Se instalaron en cada sitio dos muestreadores de alto volumen (1.1 a 1.7 m^3/h) marca Graseby Andersen, con cabezal PST y PM_{10} respectivamente. La concentración se determinó por gravimetría de acuerdo al método EPA 1O.2.1 (EPA, 1999) y a la NOM-035-ECOL-1993 (SEDESOL-INE, 1993), con muestreos de 24 horas cada 6 días.

Estación de Monitoreo CIMAV (EMC). Esta estación también cuenta con un monitor de partículas PM_{10} Met One BAM 1020, de características similares al utilizado en la UMMA. El periodo analizado comprende de enero del 2007 a diciembre del 2009.

La Figura 2 muestra una imagen de satélite de la ciudad de Chihuahua, con la localización de los sitios de monitoreo de las tres campañas. La Tabla 1 presenta las características de los sitios y las fechas de monitoreo en cada uno de ellos.

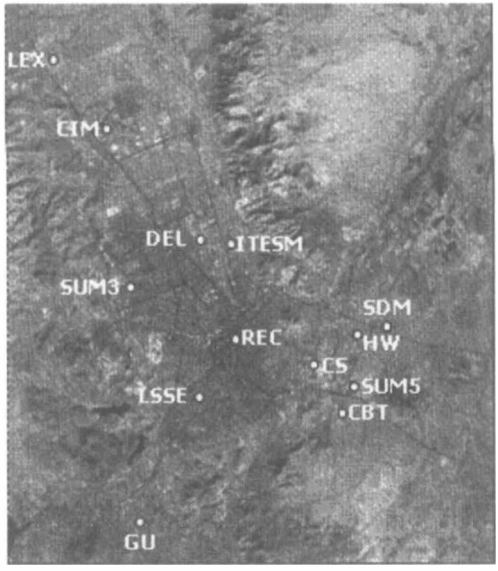


Figura 2. Sitios de muestreo.

Resultados y Discusión

Comportamiento Espacial del MP

Campaña UMMA. Dado que solo se contaba con una estación, las muestras no fueron tomadas de manera simultánea en todos los sitios, por lo que una comparación rigurosa entre ellos no fue posible. Sin embargo, ya que no existían estudios previos, éste sirvió como piloto para identificar las zonas con mayores problemas de contaminación atmosférica en la ciudad.

Tabla 1. Ubicación de los sitios y fechas de monitoreo

Sitio	Ubicación	Características del área	Campaña	Periodo de muestreo
SUM5	Zona Ávalos	Maquiladoras, industria ligera	UMMA	10 Ago 01 – 18 Oct 01
SDM	Parque Industrial Aeropuerto	Maquiladoras, industria ligera	UMMA	30 Oct 01 – 24 Ene 02
ITESM	Zona Industrial Nombre de Dios	Industria pesada, bancos de material pétreo, cementera	UMMA	2 Abr 02 – 29 Nov 02
HW	Zona Industrial Aeropuerto	Fundición de aluminio, quema de biomasa	UMMA	22 Ene 03 – 24 Mar 03
			RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
SUM3	Parque Industrial Américas	Maquiladoras, industria ligera	UMMA	11 Abr 03 – 30 Jul 03
LEX	Parque Industrial Impulso	Maquiladoras, industria ligera	UMMA	18 Jul 03 – 29 Sep 03
CS	Comandancia Sur de Policía Zona Ávalos	Fabricación de cerámica, habitacional	UMMA	7 Oct 03 – 18 Feb 04
LSSE	Laboratorio de los Servicios de Salud del Estado	Habitacional, corredor comercial y de servicios	UMMA	20 Feb 04 – 17 May 04
			RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
DEL	Zona Industrial Nombre de Dios	Industria pesada	RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
REC	Centro Histórico	Zona comercial	RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
CBT	Ranchería Juárez Zona Ávalos	Zona habitacional	RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
GU	Parque Huizaches	Zona habitacional de baja densidad	RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
CIM	Complejo Industrial Chihuahua	Maquiladoras, industria ligera	RMMP	Ago 2004 – Sep 2005
			EMC	Ene 07 – Dic 09

Para efectos de protección a la salud de la población más susceptible, la Norma de Salud Ambiental en México establece los valores de concentración máxima en el aire ambiente de 210 μg/m³ promedio de 24 h para PST y 120 μg/m³ percentil 98 de los promedios de 24 h para PM_{10} respectivamente, además de 50 μg/m³ promedio anual para PM_{10} (SSA, 2005). Los promedios diarios de las concentraciones en 5 de los 8 sitios (HW, SDM, SUM5, CS e ITESM) presentaron niveles por arriba de los 120 μg/m³.

También se presentaron medias por arriba de los 50 μg/m³ en todos los sitios excepto en LEX. Debido a que los periodos de monitoreo fueron relativamente cortos, los resultados no pueden ser comparados directamente contra la norma. Sin embargo, basados en estos resultados, es muy probable que estos sitios hayan incumplido con los límites que establece la norma durante el año correspondiente a las observaciones (Figura 3).

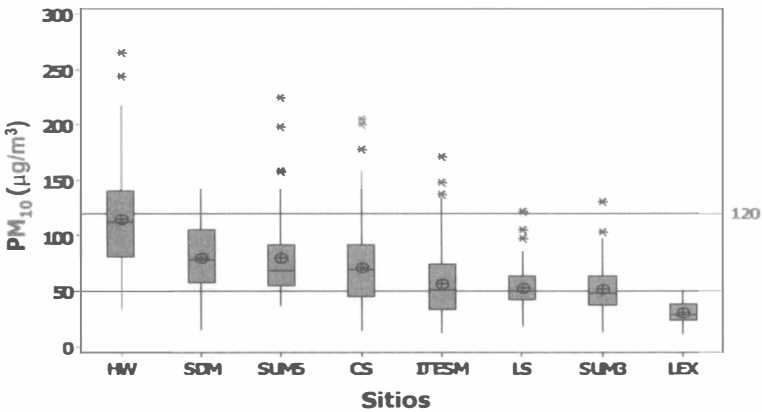


Figura 3. Gráfico de cajas y bigotes de las concentraciones promedio diarias observadas en 8 sitios de la ciudad de Chihuahua durante la campaña UMMA.

Este estudio reveló además que una de las áreas con mayores problemas de contaminación por MP es la Zona Ávalos-Aeropuerto (ZAA), localizada al sureste de la ciudad, la cual incluye a los cuatro sitios con mayores concentraciones (HW, SDM, SUM5 y CS). Lo anterior concuerda con los modelos de dispersión de PST elaborados

por SENES y UACJ (1997), realizados a partir de inventarios de emisiones.

Campaña RMMP. Durante esta campaña, los sitios HW y CBT presentaron las concentraciones de MP más altas, llegando incluso a rebasar los límites máximos establecidos en la norma de salud citada anteriormente, tanto para el promedio de 24 horas de PST (HW: 405 mg/m^3, CBT: 318 mg/m^3) como para PM_{10} (HW percen-til 98: 134 mg/m^3; HW promedio anual: 69 mg/m^3; CBT promedio anual: 55 mg/m^3). El resto de los sitios se mantuvo por debajo de la norma, aunque el sitio REC estuvo muy cerca del límite anual para PM_{10}, con 47 mg/m^3 (Figura 4).

Los sitios HW y CBT se ubican en la ZAA, lo que corrobora las observaciones de los estudios previos en el sentido de que esta área es la que presenta mayores problemas de contaminación por MP.

Con los valores de los promedios anuales de PST y PM_{10} de cada sitio, se construyeron curvas de isoconcentración hipotéticas de este contaminante sobre la imagen de satélite de la ciudad. Las concentraciones de estos contaminantes mostraron un gradiente descendente de este a oeste, con franjas de igual concentración que corren paralelas al valle de Chihuahua y a las sierras que lo flanquean. Estos gradientes muestran la influencia de la zona industrial Ávalos-Aeropuerto y posiblemente del tráfico vehicular que en el centro de la ciudad (REC) llega a ser muy intenso. Los intervalos de confianza al 95% para las medias (IC_{95}) también reflejan en forma estadística este comportamiento (Figura 5).

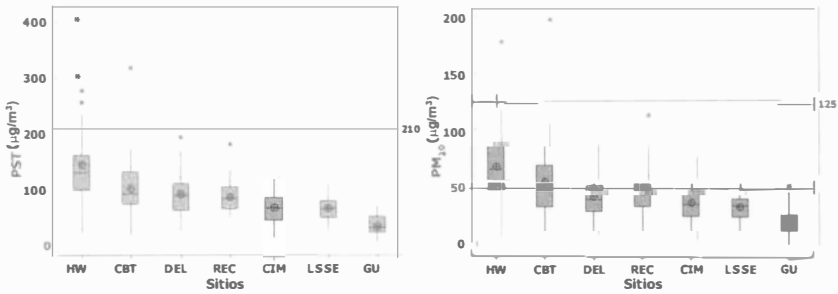


Figura 4. Gráfico de cajas y bigotes de las concentraciones de PST y PM_{10} observadas en 7 sitios de la ciudad de Chihuahua durante la campaña RMMP.

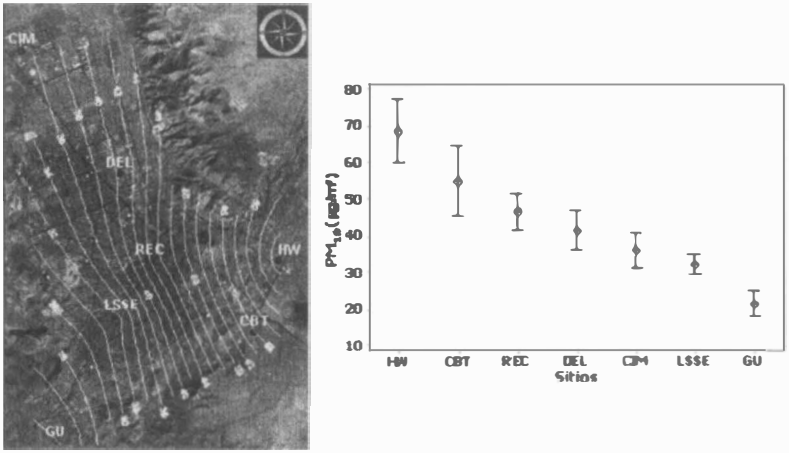


Figura 5. Curvas de isoconcentración de los valores promedio anuales de PM_{10} (mg/m^3) en los 7 sitios de monitoreo de la campaña RMMP y sus intervalos de confianza (95%).

Con la finalidad de tener un sitio control o de referencia, el sitio GU se ubicó en un área suburbana, alejado de fuentes importantes de partículas, con muy baja densidad poblacional y escaso flujo de vehículos. De acuerdo a lo esperado, este sitio presentó las concentraciones más bajas de PST (promedio anual: 34 mg/m^3) y PM_{10} (promedio anual: 21 mg/m^3). Este sitio también tuvo la razón PM_{10}/PST más alta (promedio anual: 0.72), mientras que en DEL se observó la más baja (promedio anual: 0.44) (Figura 6). Esto concuerda con las observaciones de otros estudios (Brook et al., 1997), en el sentido de que la variabilidad diaria en la masa de las partículas finas tiene una influencia más fuerte que las partículas gruesas en las variaciones de MP total en los sitios rurales y aquellos que no han sido fuertemente impactados por la urbanización (tráfico y construcción).

La relación entre estas dos variables se aprecia más claramente mediante una regresión lineal (Figura 7), la cual muestra que existe una buena correlación entre ellas (72%) y que términos generales, los sitios presentaron concentraciones de PM_{10} que representan alrededor del 50% de las PST, lo cual es consistente con lo reportado por para ciudades localizadas en zonas áridas (Haller et al.,1999).

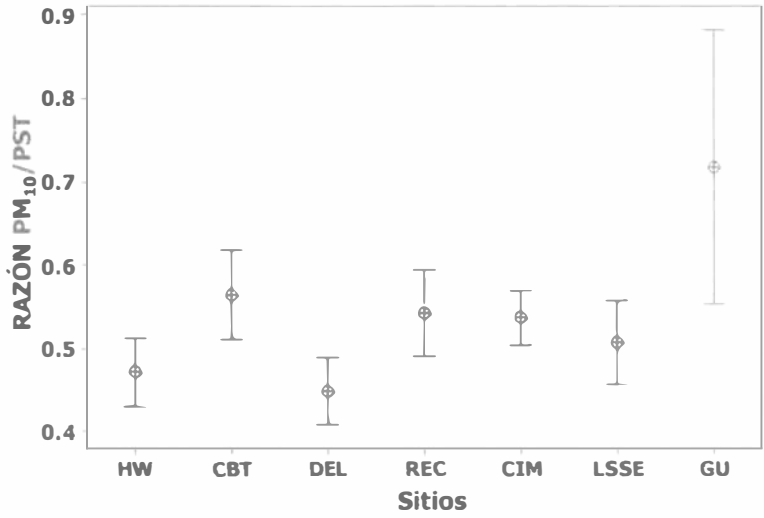


Figura 6. Intervalos de confianza (95%) de los valores promedio anuales de la razón PM_{10}/PST en los 7 sitios de monitoreo de la campaña RMMP.

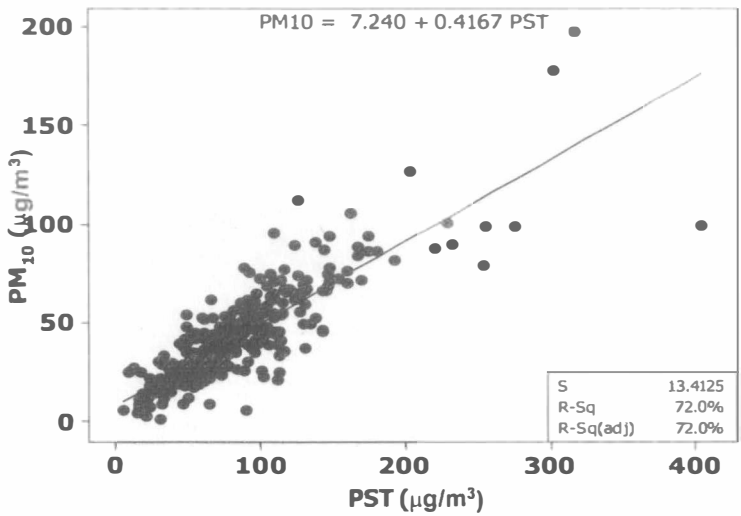


Figura 7. Grafica de regresión lineal de los promedios diarios de PM_{10} vs. PST en los 7 sitios de monitoreo de la campaña RMMP y sus intervalos de confianza (95%).

Comportamiento Temporal del MP

Comportamiento horario. Durante la campaña UMMA, se observó en todos los sitios que los promedios horarios de las concentraciones de PM_{10} tuvieron dos incrementos (picos) en su concentración durante el día; el primero durante las primeras horas de la mañana, dando inicio alrededor de las 6:00, cuando las concentraciones están en los niveles más bajos, y alcanzando su máximo entre las 9:00 y las 11:00, para después descender durante las horas de la tarde. El segundo pico se presentó poco antes de la medianoche.

En los sitios HW, SUM5 (Figura 8), SDM y CS se observaron los mayores picos matutinos (134, 103, 93 y 84 mg/m^3 respectivamente), sin embargo presentaron picos nocturnos aun mayores que los matutinos (152, 160, 144 y 96 mg/m^3 respectivamente), siendo la ZAA una de las zonas donde la disminución de visibilidad por las mañanas es más notoria.

El sitio CIM (campaña EMC) también mostró mismo comportamiento bimodal observado durante la campaña UMMA (figura 8). Raga y colaboradores (2001) analizaron concentraciones horarias de dos sitios de la Ciudad de México (SW y NE), los cuales difieren entre si en los horarios en los que se presentan los picos durante el día, así como en el número de éstos. Estos sitios también mostraron un comportamiento muy diferente a lo observado en Chihuahua. Al parecer estos comportamientos son característicos de cada región y están muy relacionados a los ciclos circadianos de actividad de las mismas.

Debido a las características del muestreo, en la campaña RMMP no se analizó el comportamiento horario del MP.

Comportamiento de los días de la semana. Para la definición de algunas políticas ambientales para mejorar la calidad del aire, resulta importante conocer el comportamiento de los contaminantes durante los diferentes días de la semana.

Tanto para la campaña UMMA como para la RMMP se analizaron los datos de todos los sitios juntos, en el caso de EMC se analizaron los datos de los tres años de monitoreo.Una comparación de medias de los datos de PM_{10} de la UMMA, mostró que no existen diferen-

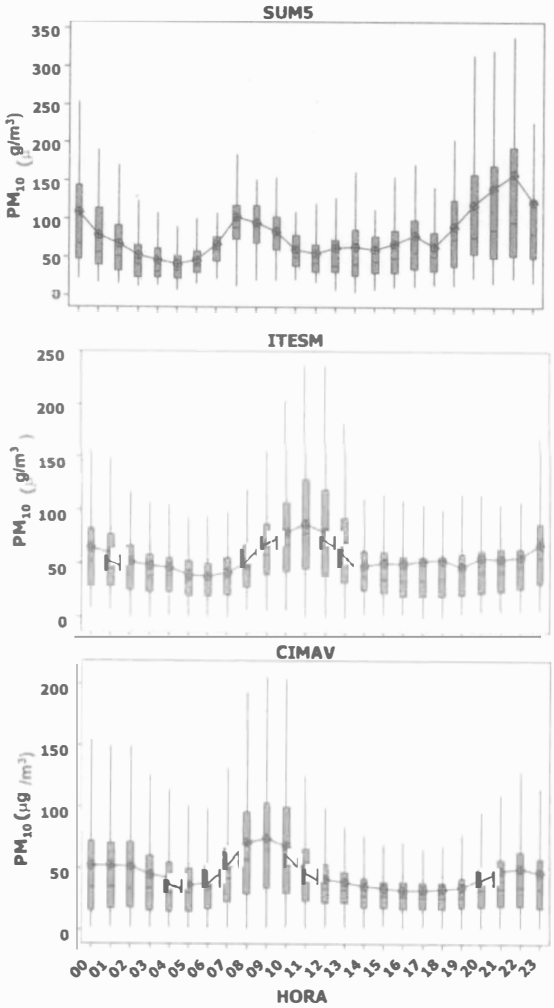


Figura 8. Gráfico de cajas y bigotes de las concentraciones horarias observadas en los sitios SUM5 e ITESM (campaña UMMA), y CIM (campaña EMC).

cias significativas entre los diferentes días de la semana, ya que sus IC_{95} se encuentran traslapados (figura 9). Sin embargo, los domingos tuvieron la media más baja (61, intervalo 52-69 mg/m³); mientras que los viernes la más alta (71, intervalo 62-79 mg/m³).

Un comportamiento muy similar se observó para PST y PM_{10} durante al campaña RMMP (figura 9). Para PST se tuvieron medias para los domingos de 73 mg/m³ y un intervalo de 58-89 mg/m³, y para los viernes 104 mg/m³ y un intervalo de 86-122 μg/m³. Para PM_{10} la media de domingos fue de 40 μg/m³ y un intervalo de 32-48 μg/m³,y para viernes de 50 μg/m³ con un intervalo de 42-58 μg/m³; aunque en este caso los lunes tuvieron una media ligeramente más baja de los domingos (39 μg/m³, intervalo de 33-45 μg/m³).

En el caso de la campaña EMC las diferencias entre los días fueron más marcadas. Los domingos tuvieron las concentraciones más bajas, sin traslapes con otros días. Los lunes y sábados no mostraron diferencias entre si, pero sí con el resto de los días. Los martes, miércoles, jueves y viernes formaron el grupo de concentraciones más altas (Figura 9).

Aunque solo en EMC hubo diferencias significativas entre los días de la semana, en general los domingos parecen tener un patrón de

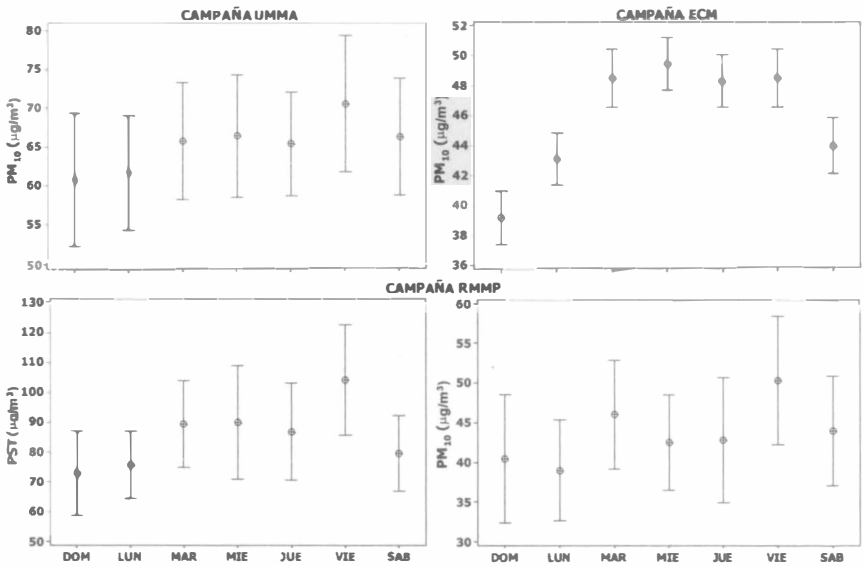


Figura 9. Intervalos de confianza (95%) para las medias de las concentraciones diarias observadas en los días de la semana en las campañas UMMA, RMMP (todos los sitios) y EMC.

comportamiento al presentar concentraciones medias más bajas que el resto de los días.

Comportamiento mensual.

En la ciudad se presentaron las mayores concentraciones de MP durante la temporada fría-seca del año (octubre a marzo), descendiendo paulatinamente hacia los meses de julio a agosto, que corresponden a la época calida y lluviosa del año, tal como se muestra en las Figuras 10 y 11A. A este respecto, la ciudad de México (Raga *et al.*, 2001) presenta similitudes con la ciudad de Chihuahua, pero con una temporada lluviosa más prolongada y una reducción en el número de meses pico.

El análisis de los datos de la temporada RMMP, no mostró con claridad el comportamiento mencionado anteriormente (figura 10). Esto puede deberse a que el tipo de muestreo (24 h cada 6 días) no brinda la suficiente resolución para evidenciar este patrón, tal como se muestra en la comparación de datos diarios (figura 11A) contra datos tomados cada 6 días (figura 11B) en la campaña EMC.

La escasez de datos provoca intervalos de confianza más amplios, con más traslapes entre ellos, lo que oculta las diferencias entre los meses comparados, y genera una curva o patrón menos definido.

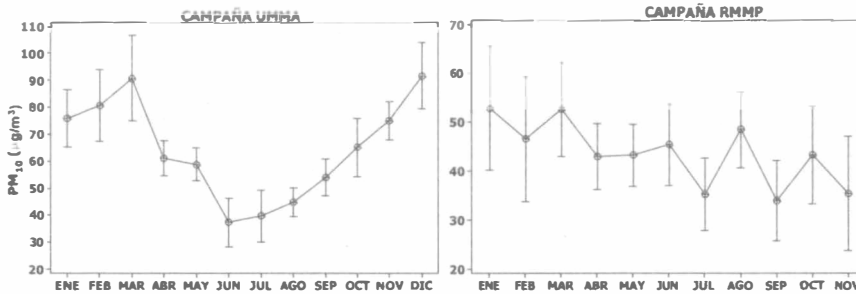


Figura 10. Intervalos de confianza (95%) para las medias mensuales de las concentraciones diarias observadas en las campañas UMMA y RMMP (todos los sitios).

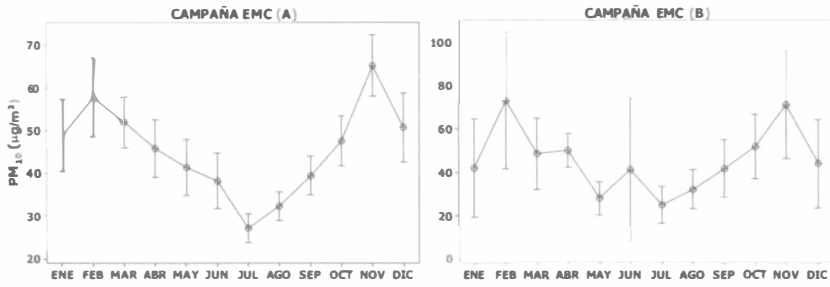


Figura 11. Intervalos de confianza (95%) para las medias mensuales de las concentraciones observadas en la campaña ECM (A) todos los días, (B) cada 6 días.

Conclusiones

La ciudad de Chihuahua presenta problemas de contaminación por partículas suspendidas, sobre todo en la zona este y sureste de la mancha urbana. Así mismo, durante las primeras horas de la mañana se presentan elevaciones en la concentración de las partículas, las cuales llegan a ser mayores durante los meses invernales, debido a presencia de inversiones térmicas y la escasa humedad en la atmósfera durante esa temporada.

Aunque durante la semana, las partículas no mostraron un patrón de comportamiento bien definido, existen indicios de que los domingos presentan en general las concentraciones más bajas.

Se requiere continuar y ampliar el monitoreo de partículas, de preferencia con estaciones automáticas que funcionen como una red bajo el mismo sistema de gestión de calidad de los datos.

Referencias

1. Brook, J.R., Dann T.F. y Burnett R.T. (1997). The relationship among TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, and inorganic constituents of atmospheric particulate matter at multiple Canadian locations. Journal of Air and Waste Management Association. 47: 2-19.

2. CAM, Comisión Ambiental Metropolitana. 1996. ¿Dónde Causa Daño? Respuesta a preguntas sobre contaminación y salud. Folleto informativo. México, D.F.
3. Campos, A., Manzanares L., Keer A., Ramírez E., Ramos V.H., Carrillo J.F., 2005. Evaluación de la calidad del aire en la ciudad de Chihuahua en base a la concentración de contaminantes a nivel de piso. Informe Final. Preparado para la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología del Gobierno del Estado del Chihuahua. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México.
4. CONAGUA. Comisión Nacional del Agua, 2008. Normales climatológicas. Chihuahua, Chihuahua. Periodo 1980-2000.
5. COTECOCA. Comisión Técnico Consultiva de Coeficiente de Agostadero, 1978. Estudio para el Estado de Chihuahua. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. México.
6. EPA. U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Compendium Method IO-2.1. Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using high volume sampler. EPA/625/R-96/010a. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Center for Environmental Research Information. Washington D.C.
7. Garcia, J.F. y Fernández, R., 1999. The environmental control of atmospheric pollution. The Framework directive and its development. The new European approach. Sensors and Actuators B, 59: 69-74.
8. Gurjar, B.R., Butlen, T.M., Lawrence, M.G., y Leviele, J., 2008. Evaluation of emissions and air quality in megacities. Atmospheric Environment, 42:1593-1606.

   INEGI. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 1995. Anuario Estadístico del Estado de Chihuahua.
9. Haller, L., C.S. Claiborne, T.V. Larson, J. Koening, G. Norris, y R. Edgar. 1999. Airborne particulate matter size distributions in an arid urban area. J. Air and Waste Manage. Assoc. 49:161-168.
10. Hopke, P. K. 1997. Receptor Modeling for Air Quality Management en Issues en Environmental Science and Technology 8: Air Quality Management. Ed. R.E. Hester y R.M. Harrison. The Royal Society of Chemistry.

11. INEGI. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2005. Segundo Conteo de Población y Vivienda 2005.
12. Raga, G.B., Baumgardner, D., Castro, T., Martinez, A. y Navarro, R., 2001 Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000). Atmospheric Environment, 35: 4041:4058.
13. SEDESOL-INE. 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-035-ECOL-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición. Diario Oficial de la Federación, 18 de octubre de 1993. México, D.F.
14. SENES y UACJ. Senes Consultants Limited y Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.1997. Sistema de Monitoreo de la Calidad del Aire en la Ciudad de Chihuahua. Reporte preparado para el Instituto Nacional de Ecología y el Departamento de Ecología del Gobierno del estado de Chihuahua.
15. SEMARNAP-CENICA. 1997. Segundo Informe sobre Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas para 1997, México, D.F.
16. SSA. Secretaría de Salud. 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterios para evaluar el valor límite permisible para la concentración de material particulado. Valor límite permisible para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM_{10} y partículas menores de 2.5 micrómetros $PM_{2.5}$ de la calidad del aire ambiente. Criterios para evaluar la calidad del aire. Diario Oficial de la Federación, 26 de septiembre del 2005. México, D.F.

5

Influencia de las fases del flujo vehicular en la emisión de contaminantes

A.R. Méndez[1], R. M. Velasco[2]

[1] Departamento de Matemáticas Aplicadas, Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, México, D.F.

[2] Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México 09340 D.F.

e-mail: [2] rmvb@xanum.uam.mx

Resumen.

En este trabajo se presentan tres modelos de tránsito vehicular en carreteras y su influencia en la emisión de contaminantes atmosféricos. Se discute la influencia de las fases del tránsito en dicha emisión.

Introducción

El problema de tránsito vehicular ha causado gran interés desde hace más de cincuenta años. Tanto científicos como ingenieros se han esforzado en construir modelos que describan el comportamiento del flujo vehicular. Este interés se debe principalmente, a la enorme cantidad de problemas que surgen a raíz de la formación de conges-

tionamientos viales. Entre muchos otros podemos contar con que se vierten una enorme cantidad de sustancias contaminantes a la atmósfera, se genera contaminación auditiva y además son la causa de gran frustración y accidentes.

Como resultado de una combustión incompleta, los vehículos vierten a la atmósfera una gran cantidad de contaminantes como CO_2, NO_2, NO, CO, HC. Las emisiones provenientes de los vehículos contribuyen de manera muy significativa al problema de contaminación atmosférica. Estas emisiones están caracterizadas por un factor de emisión (FE) que describe la masa de contaminantes emitidos por unidad de longitud. Pese a la implementación de convertidores catalíticos, la emisión proveniente del tránsito de vehículos es una de las mayores fuentes de contaminación del aire. Es importante contar con información de la contaminación causada por el tránsito para una evaluación general del problema.

La cantidad y características de los gases provenientes del escape de un vehículo depende, entre otros factores, del estilo de conducción (aceleración, velocidad), condiciones de mantenimiento del vehículo, gradientes del camino, temperatura del motor, tipo de combustible, configuración del vehículo (peso, resistencia aerodinámica, etc.).

Todo lo anterior muestra que estimar las cantidades de contaminantes vertidos a la atmósfera por el tránsito es una tarea difícil. En el presente estudio estimamos la cantidad de contaminantes provenientes de los vehículos automotores considerando solamente su velocidad promedio. Ya emitidos los contaminantes en la atmósfera; en función de su naturaleza, de las condiciones meteorológicas y topográficas del entorno, éstos se transportan, se dispersan, se depositan y experimentan reacciones químicas, estos complejos procesos determinan la calidad del aire, aunque éste ya es tema de otros muchos estudios.

El estudio de tránsito en carreteras es un proceso dinámico extremadamente complejo, por lo tanto, no es sorprendente, que no se cuente con una teoría unificada del tránsito vehicular. Hace más de cincuenta años que la comunidad científica trata de entender las leyes fundamentales del tránsito y obtener un modelo matemático. Por

otro lado a ingenieros y autoridades lo que les interesa es poder planear, diseñar e implementar redes de transporte y sistemas de control de tránsito. A finales de los años noventa Boris S. Kerner introduce su teoría de las tres fases del tránsito que publica de forma unificada en su libro *The physics of traffic* [1]. Recientemente, Helbing [2] ha publicado un artículo donde pone de manifiesto una serie de subdivisiones de las fases propuestas por Kerner.

Ahora bien, ¿cómo estudiar el tránsito en carreteras? La gente de ciencias ha tratado de desarroliar modelos matemáticos de tránsito con la finalidad de entender este fenómeno tan complejo. Se ha planteado el problema pensando que cada vehículo es una partícula elemental restringida a moverse en una dimensión y que tiene que obedecer ciertas reglas. Es claro que los modelos desarrollados deben estar basados en el comportamiento del sistema real y sus soluciones deben mostrar fenómenos que se observan en el tránsito real. Como el tránsito, por naturaleza, es un fenómeno que ocurre en el espacio y el tiempo, los fenómenos observados en una posición están estrechamente relacionados con lo que sucedió anteriormente en otro lugar. Para entender la dinámica del tránsito es necesario estudiar el comportamiento espacio-temporal del mismo. Teniendo un modelo de flujo vehicular podemos aprovecharlo para tratar de observar cómo influyen las diferentes fases del tránsito en la emisión de contaminantes.

El presente artículo está organizado de la siguiente manera; en la sección 2 hablamos del diagrama fundamental y su importancia en la modelación del tránsito vehicular, en la sección 3 presentamos la teoría de las tres fases de Kerner. En la sección 4 presentamos brevemente los modelos usados para la simulación de los factores de emisión de las tres fases que se presentan en la sección 5. Finalmente en la sección 6 se dan algunos comentarios y conclusiones.

Diagrama Fundamental

Muchas de las características del tránsito de vehículos pueden entenderse a partir de algunas variables promediadas tales como la densidad vehicular $\rho(x,t)$, la velocidad media $V(x,t)$ y el flujo vehicular $J(x,t)$. En las teorías de tránsito un método empírico importante

es el estudio de lo que se conoce como diagrama fundamental. Por diagrama fundamental se conoce a la relación ajustada a los datos empíricos que relaciona a las variables flujo-densidad y velocidad-densidad. Estas dos relaciones se obtienen a partir de la medición de algunas variables promediadas en algún punto en la carretera.

Relación velocidad-densidad

Las observaciones de la relación de velocidad-densidad muestran que cuando la densidad es pequeña los conductores pueden manejar a altas velocidades lo cual conduce a que para densidades pequeñas la velocidad promedio sea grande. Conforme aumenta la densidad los vehículos comienzan a estorbarse por lo que es necesario que disminuyan su velocidad y por lo tanto la velocidad promedio comienza a disminuir hasta que finalmente cuando la densidad es muy cercana a la máxima, en la que los vehículos están defensa contra defensa, la velocidad promedio es prácticamente cero. Una propuesta de ajuste de esta relación es

$$V(\rho) = V_{\max}\left[\left(1+\exp\left\{\frac{\rho/\rho_{\max}-0.25}{0.06}\right\}\right)^{-1} - 3.72\times10^{-6}\right],$$

donde $\rho_{\max}$ y $V_{\max}$ son la densidad y velocidad máximas respectivamente. En la Figura 1 puede verse la relación empírica entre estas variables (puntos) así como una ajuste de los datos (línea sólida).

Relación flujo-densidad

A la otra relación que también se le da el nombre de diagrama fundamental es a la relación flujo-densidad. El flujo vehicular es el número de vehículos que pasan un detector por unidad de tiempo. Es claro que a densidades bajas el flujo también debe serlo, sin embargo conforme la densidad crece comienza a aumentar el flujo vehicular, esto sucede de forma lineal hasta cierta densidad crítica, donde los vehículos ya han tenido que reducir significativamente su velocidad dando lugar a una reducción en el flujo. Alrededor de este punto se

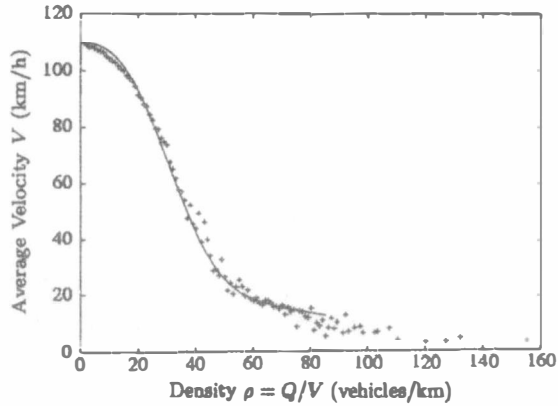


Figura 1. Tomada de: D. Helbing; Revs. Mod. Phys. **73** (2001), 1067-1141.

observa una gran dispersión de los datos que da lugar al fenómeno de histéresis. Posteriormente es común encontrar que un aumento de densidad va acompañado de un decremento en el flujo, ya que en las regiones congestionadas la velocidad promedio es muy baja. En la Figura 2 puede verse esta relación de datos recolectados por Bando y sus colaboradores.

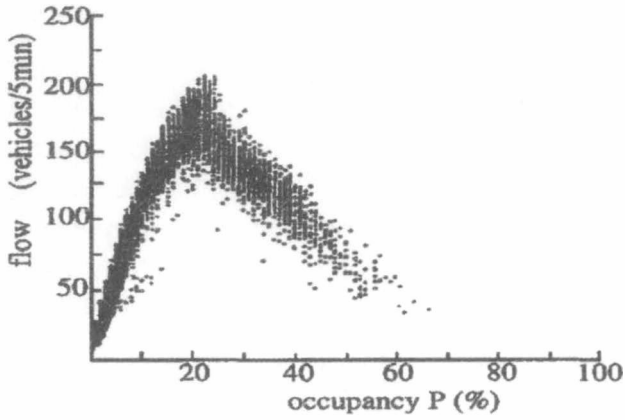


Figura 2. Tomada de: M. Bando et al.; J. Phys. I 5 (1995), 1389-1399.

Teoría de tres fases

Intuitivamente es clara la diferencia entre tránsito libre y tránsito congestionado. En el tránsito libre los conductores pueden manejar a la velocidad que deseen mientras que en el tránsito congestionado la velocidad del flujo de tránsito es por lo regular pequeña. El tránsito congestionado ocurre como resultado de una combinación de varios factores, entre los principales están: un volumen grande de tránsito, posibles inhomogeneidades de la carretera y una perturbación temporal del flujo de tránsito. En las teorías de flujo vehicular una *fase de tránsito* es un estado del tránsito que posee ciertas características espacio-temporales empíricas específicas. Estas características son únicas para cada fase de tránsito. Como es de suponer un estado del tránsito estará caracterizado por sus variables de tránsito $(J(x,t), V(x,t), \rho(x,t)$. Entre 1996 y 1999 B. S. Kerner [1] introduce su *teoría de las tres fases*. Kerner subdivide la región de flujo congestionado en dos subfases: flujo sincronizado y congestionamientos móviles ensanchados (wide moving jams) resultando una teoría con tres fases. De acuerdo con Kerner las fases del tránsito están caracterizadas de la siguiente manera:

Flujo libre: Abarca el tramo lineal del diagrama fundamental. Estando los vehículos en esta fase pueden rebasar libremente. Por lo general, un incremento en la densidad estará acompañado de un incremento en el flujo y un decremento en la velocidad.

Flujo sincronizado: Está fase se desarrolla en la región congestionada del diagrama fundamental. En esta fase la velocidad en los diferentes carriles está sincronizada, es decir que aunque en los diferentes carriles se maneje una velocidad promedio diferente, un aumento (decremento) en la velocidad de un carril implica un aumento (decremento) en la velocidad de los demás carriles. Estando en esta fase, los vehículos difícilmente pueden rebasar debido a que en esta fase la densidad es generalmente grande. En la región de flujo congestionado pueden observarse flujos grandes a densidades grandes. También se observa el fenómeno de histéresis que en el diagrama fundamental se refleja como un área bidimensional del mismo, ver

Figura 3. Otra característica importante de esta fase es que el frente de un congestionamiento se encuentra fijo en un punto de la carretera.

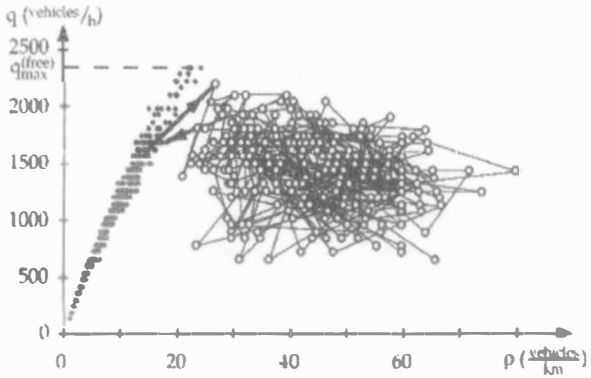


Figura 3. Tomado de: Chowdhury D. and Santen L. and Schadschneider A., Computing in Science and Engineering sept/oct (2000).

Wide moving jams: También pertenecen a la fase congestionada, son congestionamientos que mantienen la velocidad del frente del mismo. A diferencia de la región sincronizada los flujos son pequeños e incluso cero. Es importante mencionar que los *wide moving jams* aparecen de forma espontánea en el tránsito libre sino que antes debe suceder la transición de tránsito libre a sincronizado.

Para distinguir entre flujo sincronizado y *wide moving jams* se considera lo siguiente, un *wide moving jam* es un congestionamiento que se mueve y mantiene constante la velocidad del frente del mismo. En cambio, la fase de flujo sincronizado se presenta fija en algún punto en la carretera, regularmente un cuello de botella (reducción de carril, entradas y salidas de carretera). De modo que los vehículos que logran salir del frente aceleran hacia el tránsito libre. Por otra parte, el flujo congestionado sucede a densidades entre medias y altas con la característica de que en la fase sincronizada el flujo es grande, mientras que en los *wide moving jam* el flujo puede ser cero o muy pequeño. Con frecuencia el flujo sincronizado se sostiene por largos periodos de tiempo, del orden de horas.

Modelos macroscópicos de tránsito vehicular

En esta sección se introducen los modelos macroscópicos de tránsito ya que con este tipo de modelos se construirá el modelo de emisión. Los modelos macroscópicos de tránsito se limitan a la descripción colectiva del flujo de vehículos, las variables relevantes son la densidad ρ, la velocidad media V, etcétera. Los vehículos individuales no aparecen de manera explícita en la teoría, sino que se considera al tránsito como un fluido. Este tipo de modelos están basados en las ecuaciones de la dinámica de fluidos. El primer modelo de este tipo lo desarrollan Lighthill y Whitham en 1995 [4] y se basa en la conservación de vehículos en la carretera, de manera que usan la ecuación de continuidad en una dimensión

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho V)}{\partial x} = 0,$$

y como hipótesis de cerradura el diagrama fundamental $V(\rho)$. A partir de las ideas de la teoría cinética de los gases también es posible construir modelos macroscópicos [5,6,7]. Con la idea de analizar la cantidad de contaminantes vertidos a la atmósfera, proveniente de los vehículos automotores vamos a usar tres modelos de tránsito, uno para cada fase de la teoría de Kerner. Para el flujo libre usaremos el modelo propuesto por Velasco y Marques en [6] (M1), para la región de flujo sincronizado el modelo Méndez-Velasco desarrollado en [7] (M2) y finalmente para el tránsito congestionado el modelo de Kerner y Konhäuser [8] (M3). Estos tres modelos corresponden a una descripción macroscópica del tránsito, en términos de las variables promediadas. Su diferencia radica fundamentalmente en su origen y por ende en su intervalo de validez. Desde el punto de vista matemático la diferencia se manifiesta a través de la presión de tránsito.

Esquema General

Los tres modelos macroscópicos que usaremos consideran una carretera unidimensional y tránsito unicarril, considerando que el nú-

mero de vehículos en la carretera se conserva. Estos modelos tienen el siguiente esquema general y difieren entre si por los términos de presión P y el término de fuente s

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V^2 + P)}{\partial x} = s(\rho, V)$$

Solución numérica

La solución numérica de los tres modelos se obtiene usando un esquema explícito de diferencias finitas [9], condiciones de frontera periódicas

$$\rho(0,t) = \rho(L,t) \qquad V(0,t) = V(L,t)$$

y la siguiente condición inicial

$$\rho(x,0) = \rho_e \qquad V(x,0) = V_e\left\{1 + \delta V sen\left(\frac{2\pi x}{L}\right)\right\},$$

que implica una distribución homogénea en la densidad a lo largo de la carretera y que algunos vehículos van ligeramente más rápido que otros. En la Figura 4 vemos un mapa del comportamiento espacio-temporal de la velocidad media para las tres fases. La primera lámina de la figura tiene las características del flujo libre, en la segunda puede observarse un congestionamiento con el frente fijo en el kilómetro doce (flujo sincronizado), mientras que en la última se observa un congestionamiento móvil. En la Figura 5 vemos una comparación en los perfiles de densidad, velocidad y flujo para los tres modelos.

Factores de Emisión

En la unión europea (UE) se ha clasificado a los vehículos de la siguiente manera. A los vehículos que están en circulación en la UE desde antes de 1971 se les denomina Pre-ECE.

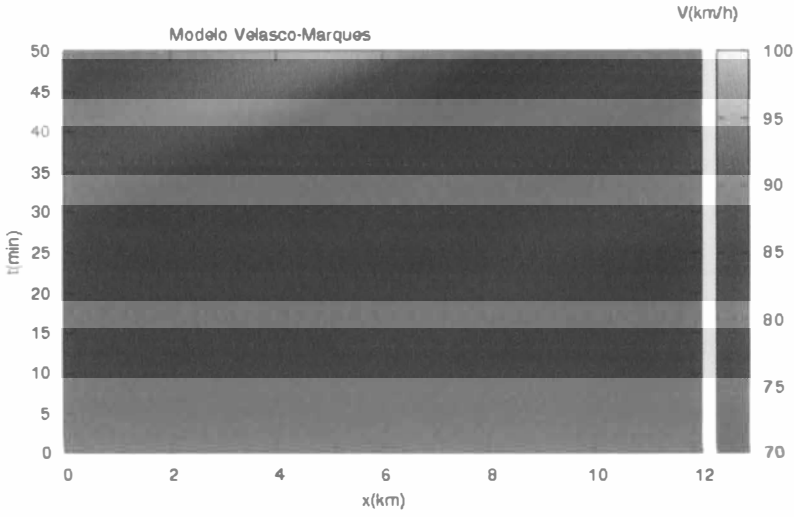


Figura 4a. Mapa del comportamiento espacio temporal de la velocidad media para las tres fases, de acuerdo el tres modelo Velasco-Marques [6].

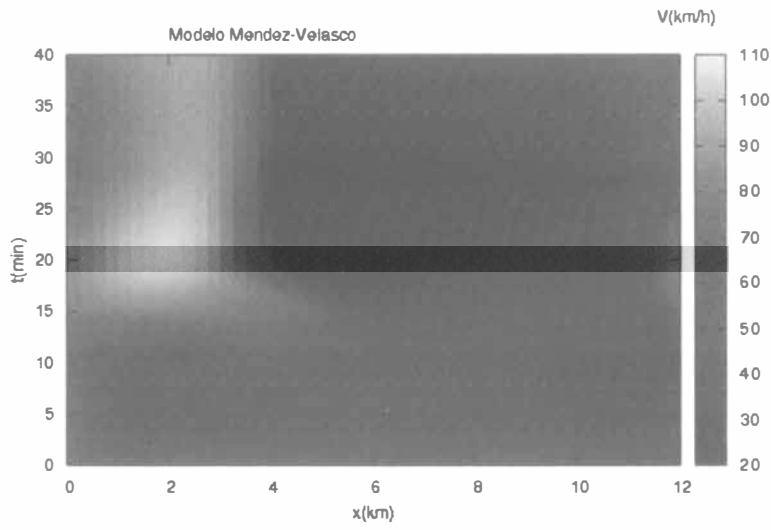


Figura 4b. Mapa del comportamiento espacio temporal de la velocidad media para las tres fases, de acuerdo el tres modelo Méndez-Velasco [7].

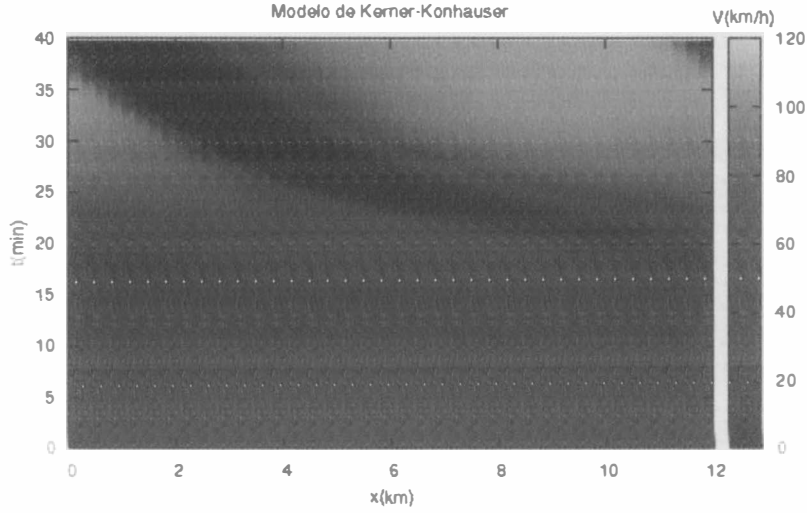


Figura 4c. Mapa del comportamiento espacio temporal de la velocidad media para las tres fases, de acuerdo el modelo Kerner-Konhäuser [8].

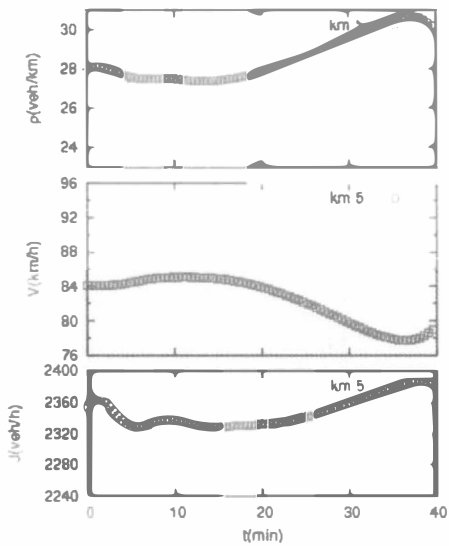


Figura 5a. Perfiles de densidad, velocidad y flujo para los tres modelos en situación de flujo libre.

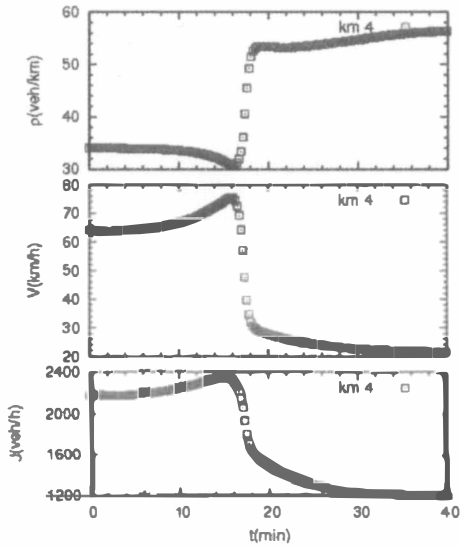


Figura 5b. Perfiles de densidad, velocidad y flujo para los tres modelos en situación de flujo sincronizado.

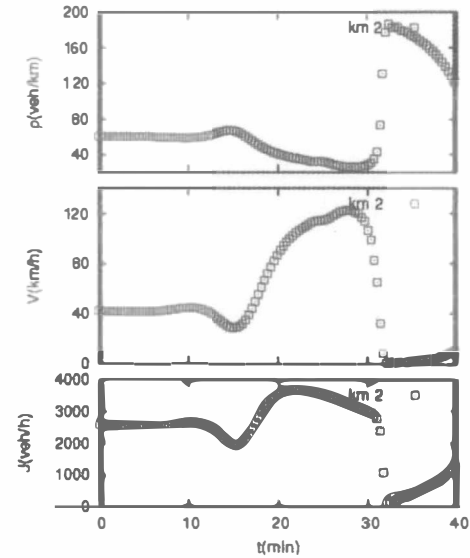


Figura 5c. Perfiles de densidad, velocidad y flujo para los tres modelos en situación de flujo congestionado.

Tabla 1. Coeficientes de la función factor de emisión.

Pre-ECE	*a*	*b*	*c*	*g*	*h*	*x*
CO	13.6	-0.169	-	9.26×10^{-6}	1.58	2.62
NOx	1.173	0.0225	-0.00014	-	-	1
HC	1.85	-0.0197	-	6.77×10^{-7}	-	1.58
Euro-IV	*a*	*b*	*c*	*g*	*h*	*x*
CO	0.385	-7.3×10^{-4}	-	-	44.2	0.6
NOx	0.25	-0.00283	-	1.72×10^{-7}	0.182	0.32
HC	0.185	-0.00331	1.89×10^{-5}	-	-	0.53

Los vehículos clasificados como Euro I cumplen con los estándares de emisión impuestos en la UE a partir de 1992, Euro II desde 1995, Euro III desde 1999, Euro IV desde 2005, y Euro V desde 2009. Para la obtención de los factores de emisión hemos usado la siguiente base de datos [11] que nos proporciona el factor de emisión de contaminantes como función de la velocidad media. Según la base de datos consultada el factor de emisión está dado por

$$E=\left(a+bV+cV^2+gV^3+hV^{-1}\right)x\,,$$

donde los coeficientes de esta expresión pueden verse en la Tabla 1. Una comparación de los factores de emisión así obtenidos, con datos para los factores de emisión en México, muestra que los vehículos tipo *Pre-ECE* tienen emisiones del mismo orden de magnitud [10]. Por lo que para esta simulación usaremos vehículos tipo *Pre-ECE* para los vehículos en la Ciudad de México.

Los modelos de tránsito antes descritos, nos permiten calcular los factores de emisión de manera dinámica para las tres diferentes situaciones de flujo que tenemos. En la Figura 6 vemos que el factor de emisión del CO decrece conforme aumenta la velocidad de los vehículos mientras que el FE de NO_x muestra un aumento conforme se incrementa la velocidad, ver Figura 7.

Claramente el flujo libre es la fase de tránsito que menos contamina, aunque es muy difícil que esta fase ocurra en la Ciudad de México.

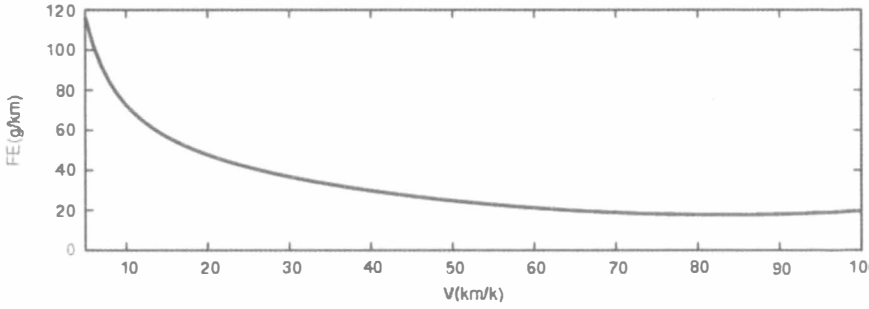


Figura 6. Factor de emisión para el CO.

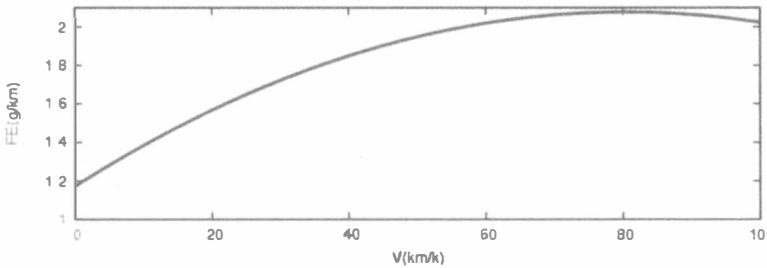


Figura 7.Factor de emisión para NO_x.

De las dos fases congestionadas (sincronizada y *wide moving jams*) la fase de flujo sincronizado es muy interesante ya que en esta fase los flujos son grandes, y los vehículos contaminan mucho menos que en la fase de congestionamientos móviles.

Para esquematizar usaremos los modelos dinámicos de tránsito para calcular la variación temporal del factor de emisión de NO_x en dos puntos de la carretera. Los resultados pueden verse en las Figuras 8.

En la Figura 9 vemos que en regiones donde el flujo sincronizado y en el congestionamiento móvil tienen la misma velocidad el factor de emisión es menor para el flujo sincronizado, esto se debe a que en el mismo se observa un menor volumen de vehículos.

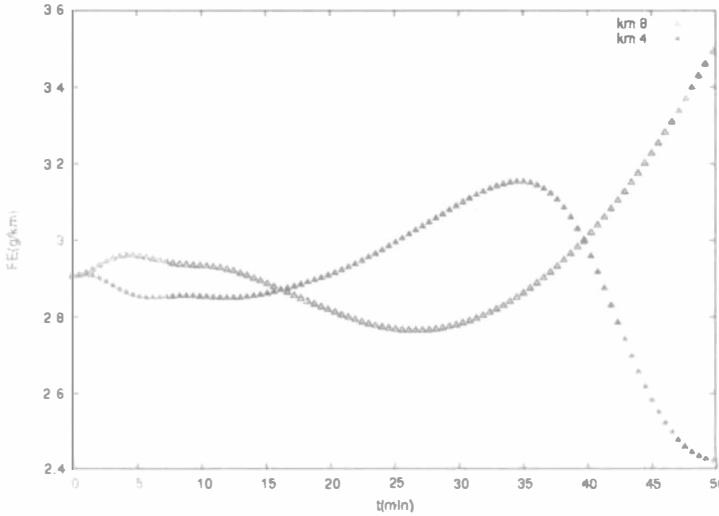


Figura 8a. Variación temporal del factor de emisión de NO_x en la carretera para los kilómetros 8 (triángulos huecos) y 4 (triángulos llenos); de acuerdo con el modelo M1.

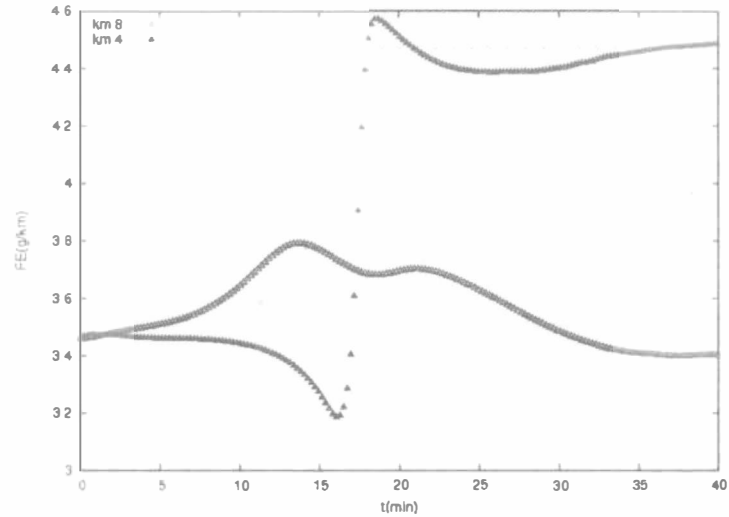


Figura 8b. Variación temporal del factor de emisión de NO_x en la carretera para los kilómetros 8 (triángulos huecos) y 4 (triángulos llenos); de acuerdo con el modelo M2.

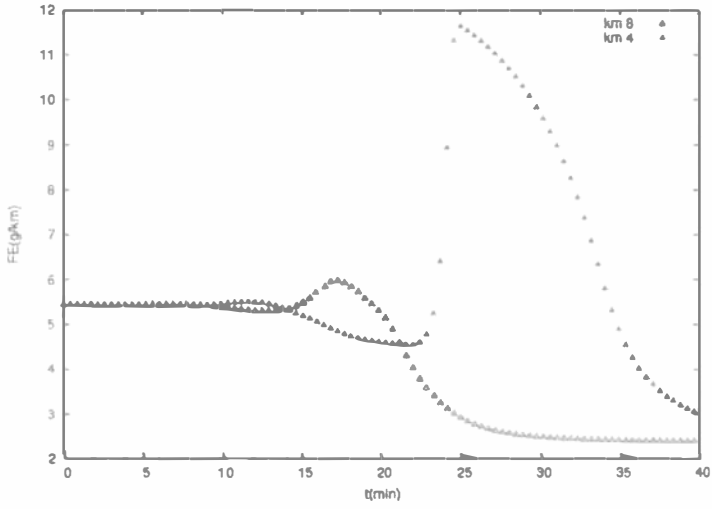


Figura 8c. Variación temporal del factor de emisión de NO_x en la carretera para los kilómetros 8 (triángulos huecos) y 4 (triángulos llenos); de acuerdo con el modelo M3.

Comentarios

La aparición de la teoría de Kerner ha motivado un interés creciente en el estudio de la fase sincronizada. Desde el punto de vista de las ciencias básicas, esta motivación se debe a que aún no están claras las causas de la aparición de esta fase. Por otro lado no se conocen tampoco los mecanismos de evolución a otros estados. Desde el punto de vista práctico ya vimos que la fase sincronizada arroja una menor cantidad de contaminantes a la atmósfera.

Los modelos estudiados en este trabajo nos proporcionan una buena descripción del flujo vehicular y son de gran utilidad para el estudio de las diferentes fases. Por lo que la modelación matemática del flujo vehicular puede determinar las emisiones provenientes de los vehículos automotores en una carretera.

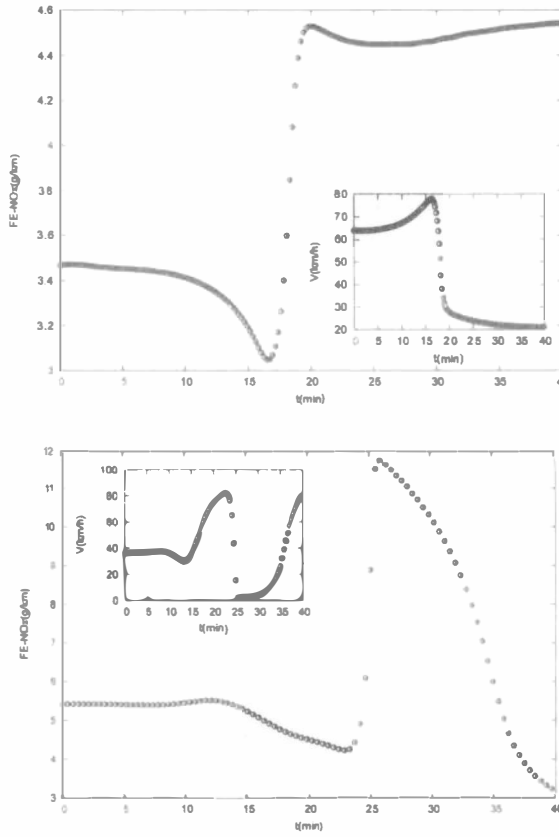


Figura 9. Comparación del factor de emisión de NO_x y la velocidad media de los vehículos a cada tiempo en la simulación. Primera gráfica para flujo sincronizado y segunda para congestionamientos móviles.

Aunque el comportamiento del factor de emisión como función de la velocidad para diferentes contaminantes es diferente, en general los congestionamientos móviles arrojan mucha mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera, ya hemos visto que existe una menor emisión de contaminantes en la fase de flujo sincronizado.

Finalmente un modelo más realista para estudiar las emisiones contaminantes debe tomar en cuenta otros factores como la composición de la flota vehicular, diferentes tipos de vehículos contaminantes, gradientes del camino, etcétera.

Referencias

1. B. S. Kerner, *The Physics of traffic*, Springer, 2004.
2. D. Helbing, M. Treiber, A. Kesting and M. Schönhof, *Eur. Phys. J. B*, 68, 2009.
3. D. Chowdhury, L. Santen and A. Schadschneider, *Computing in Science and Engineering*, sep/oct, 2000.
4. M. J. Lighthill and G. B. Whitham, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 229 (1178) 1995.
5. D. Helbing, *Phys. Rev. E*. 53 (3), 1996.
6. R. M. Velasco and W. Marques Jr., *Phys. Rev. E.*72(046102), 2005.
7. A. R. Méndez and R. M. Velasco, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2010 (in Press).
8. B. S. Kerner and P. Konhäuser, *Phys. Rev. E*. 48 (4), 1993.
9. D. Helbing and M. Treiber, *Computing in Science and Engineering* 1, 1999.
10. A. R. Méndez and R. M. Velasco, en Contaminación Atmosférica VI. El Colegio Nacional, 2007,
11. NAEI's Data Warhouse http://www.naei.org.uk/other/vehicle_emissions_v8.xls

6

La Visibilidad en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México

Mónica Jaimes Palomera[1], Gabriela Domínguez Lima, Cristina Ortuño Mojica, Armando Retama Hernández.

[1] Dirección de Monitoreo Atmosférico, Secretaría del Medio Ambiente, D. F. Agricultura No. 21, PB. Col. Escandón, D. F., 11800,
e-mail:[1] mjaimes@sma.df.gob.mx

Resumen

La atmósfera en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México se ha caracterizado por presentar altas concentraciones de contaminantes, principalmente de ozono y partículas, que exceden los valores límites establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas de Salud Ambiental. En este sentido la reducción de la visibilidad es una de las manifestaciones más obvias de la contaminación del aire. Esta reducción se debe a la absorción y dispersión de luz ocasionada por gases y partículas. Generalmente las partículas suspendidas en el aire son las responsables de la extinción de la luz y en consecuencia de la reducción de la visibilidad. La visibilidad se define como la máxima distancia a la que puede verse y reconocerse un objeto negro de dimensiones adecuadas situado cerca del suelo, cuando se observa contra un fondo difuso de niebla, cielo, etc. Sin embargo, la

visibilidad es algo más que la capacidad de ver un objeto a la distancia, está asociada con las condiciones que permiten la apreciación de la forma, el contraste, el detalle y el color de objetos cercanos y distantes. La visibilidad incluye procesos de juicio y percepción subjetiva del impacto visual por parte del observador, además de la interacción física de la luz con las partículas y gases en la atmósfera. En regiones donde la concentración de partículas fluctúa alrededor de 20 μg/m³, la visibilidad media es de 50 a 60 Km. Por el contrario, en las áreas urbanas donde la concentración de partículas excede los 100 μg/m³, la visibilidad promedio se reduce a 8 ó 10 Km. Cuando se produce el smog fotoquímico, las partículas duplican su concentración y la visibilidad se reduce a 5 ó 7 Km. En la Ciudad de México la visibilidad promedio en enero de 1937 era de 10 a 15 Km y al principio de la década de los años 70 disminuyó entre 2 y 4 km, en 2009 el 61% de las horas tiene una mala visibilidad de menos de 10 km y solo el 13% tiene buena visibilidad mayor a 20 km. Uno de los métodos para evaluar la visibilidad es a través de la vista, que incluye procesos de juicio y percepción subjetiva del impacto visual por parte del observador. En el presente trabajo se empleó este método para determinar la visibilidad en la ZMCM.

Introducción

La apreciación del paisaje es un concepto que se puede asociar directamente con el confort y bienestar de las personas. En la Ciudad de México la vista de un cielo despejado con un paisaje rodeado de montañas, vincula a los habitantes con la naturaleza y la belleza que aún se puede apreciar en el valle, por el contrario, la percepción de un cielo contaminado y opaco puede causar malestar emocional o depresión en las personas. Primordialmente existen tres factores que influyen en la alteración de la visibilidad: la meteorología local, la fisiología del ojo del ser humano y las características del objeto a visualizar respecto al fondo circundante.

En los grandes centros urbanos es común asociar la contaminación del aire con la disminución de la visibilidad. En el caso de la Ciudad de México, durante los días más contaminados la visibilidad se reduce notablemente debido al efecto de la mezcla de vapor de agua, partículas suspendidas y gases que se perciben como "bruma".

De forma simple se puede definir a la visibilidad como "la apreciación de las características de un paisaje a cierta distancia", sin embargo, el término más común y el que se emplea en la metodología de este documento define la visibilidad como "la mayor distancia a la cual un observador es capaz de distinguir un objeto negro contra el horizonte". La visibilidad en el aire depende no sólo del estado de la atmósfera y de la persona que realiza la observación, también del objeto observado. De modo que los objetos oscuros y negros sobre fondos blancos o blanquecinos se observan mejor que objetos que contrasten poco con el fondo. No obstante, la visibilidad es algo más que la capacidad de distinguir un objeto a la distancia; si bien está asociada con las condiciones que permiten la apreciación de la forma, el contraste, el detalle y el color de objetos cercanos y distantes, la visibilidad incluye también procesos de juicio y de percepción subjetiva del impacto visual por parte del observador, además de la interacción física de la luz con las partículas y gases en la atmósfera. En consecuencia el valor que se le otorga a la visibilidad incluye tanto las condiciones físicas y fisiológicas como la valoración humana.

¿Qué provoca la disminución de la visibilidad?

Cuando las partículas y los gases presentes en la atmósfera interactúan con la luz, se presentan dos fenómenos que pueden disminuir la visibilidad: la dispersión y la absorción. En el primero la energía es dispersada, es decir, re-irradiada en diferentes direcciones y con diferentes intensidades por las partículas que tienen un tamaño similar a la longitud de onda. En el segundo, la energía es absorbida por las partículas y puede transformarse en otras formas de energía tales como calor o energía química. La dispersión se asocia con la presencia de partículas finas y de algunos gases, que pueden presentarse tanto en el día como durante la noche, mientras que la absorción se asocia principalmente a la presencia de dióxido de nitrógeno y carbón negro.

Durante el día, la disminución de la visibilidad impide que los objetos se vean claramente a la distancia, este fenómeno es el que frecuentemente se usa para juzgar el estado de la calidad del aire. Durante la noche, la luz proveniente de las lámparas de las calles y

casas es reflejada por las partículas en el aire e impide observar las estrellas en el cielo.

La contaminación por partículas suspendidas, principalmente $PM_{2.5}$, tiene un fuerte impacto en la visibilidad, ya que a medida que el número de partículas se incrementa, absorbe y/o dispersa mayor cantidad de luz, provocando menor claridad, color y rango visual. Las $PM_{2.5}$ ó partículas finas están formadas principalmente por cinco tipos de componentes que contribuyen de manera directa a disminuir la visibilidad: sulfatos, nitratos, carbono orgánico, carbono elemental y el polvo del suelo. Algunos factores naturales y ópticos que influyen en la disminución de la visibilidad son un alto contenido de humedad en el aire, la formación de niebla y neblina, la presencia de nubes bajas, el ángulo del sol, la intensidad de la luz y el ángulo de reflexión. Cuando se combinan niveles altos de partículas y un elevado contenido de humedad relativa (mayor que 60%), se observa una notable reducción en la visibilidad.

Bajo condiciones de estabilidad atmosférica o de inversión térmica, los aerosoles quedan atrapados en ciertos niveles de la atmósfera y forman una capa densa de bruma sobre la ciudad. A medida que transcurre el día y se calientan la atmósfera y el suelo, se produce un movimiento vertical que engrosa la capa y la diluye, este movimiento junto con el desplazamiento horizontal del viento contribuye a dispersar las partículas y gases mejorando gradualmente la visibilidad.

La visibilidad y la calidad del aire

El deterioro de la visibilidad es la característica principal de una atmósfera contaminada, tanto por la apariencia visual de las emisiones de la industria (chimeneas), como por la degradación del paisaje (Molenar and Malm, 1994). En algunas áreas remotas del mundo en un día claro se puede tener una visibilidad de 300 km en climas secos y de 100 km en climas húmedos. Desafortunadamente, en la mayoría de las áreas urbanas la experiencia normal de visibilidad es mala y de menos de 20 km (Hyslop, 2009). La visibilidad es de lo más valorado y deseado de las condiciones ambientales para los habitantes de

las zonas metropolitanas y debe tomarse en consideración durante la cuantificación del costo y beneficio de la gestión ambiental.

Los compuestos presentes en la bruma de una ciudad contaminada están relacionados con serios efectos en la salud y con el daño ambiental. La exposición a partículas finas, principales responsables del deterioro de la visibilidad, está asociada con el incremento de enfermedades respiratorias, decremento en la función pulmonar y la muerte prematura. Los nitratos y sulfatos presentes en las partículas, contribuyen en la formación de la lluvia ácida, la cual daña los bosques, reduce la población de especies acuáticas, altera la composición de los suelos y erosiona edificios y monumentos históricos.

La relación entre la disminución de la visibilidad y la contaminación es el fenómeno más evidente en ciudades muy contaminadas. Existen diversos estudios que confirman una relación directa entre la visibilidad y las concentraciones de partículas y contaminantes gaseosos. En la ciudad de Shangai se encontró una fuerte correlación entre la visibilidad y los niveles de $PM_{2.5}$ y PM_{10}, y una correlación moderada con dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno. Los resultados son similares a los reportados en ciudades de Estados Unidos, Tel Aviv y Pekín (Ozkaynak et al., 1985; Dayan and Levy, 2005; Wei et al., 2009; Zhang et al., 2010). Debido a esta asociación entre la disminución de la visibilidad y la calidad del aire, existe una hipótesis razonable que plantea que la visibilidad puede ser un sustituto de los niveles de contaminación atmosférica para evaluar los efectos sobre la salud en lugares donde no existe una red de monitoreo atmosférico (Wei, et al, 2009).

Para un sector importante de la población de la Ciudad de México la referencia inmediata de un día contaminado es un día con un cielo gris y con bruma, mientras que la mejora en la visibilidad es un indicador de una "buena" calidad del aire. De acuerdo con una encuesta sobre la percepción social de la contaminación publicada en el 2001, el 33.2% de los entrevistados asociaba una contaminación baja con la opción "Se ve despejado", un 22.9% con la opción "Hay visibilidad" y un 17.7% con la opción "No tiene molestias en los ojos" (Gobierno del Distrito Federal et al., 2000).

El objetivo de este trabajo fue determinar la visibilidad en la Ciudad de México en 2009.

Metodología

En enero de 2009 el Sistema de Monitoreo Atmosférico inició un programa para el monitoreo continuo de la condición de visibilidad en la Ciudad de México empleando una cámara fotográfica. Cada diez minutos se obtiene una imagen instantánea de la región central de la ciudad que es transmitida vía digital al Centro de Información de la Calidad del Aire para su difusión. Cada una de las fotografías se analiza para interpretar la condición de visibilidad, definida como el rango visual al cual se puede percibir un objeto distante contra el horizonte.

Las imágenes permiten evaluar los cambios en la visibilidad de la ciudad y asignarle un valor numérico, a partir de la identificación de puntos de referencia dentro del campo de visión de la cámara (Figura 1).

A partir de la imagen de referencia, que contiene las condiciones favorables para observar la cantidad máxima de objetos en un fondo limpio (es decir, un día completamente claro y de preferencia sin nubes que impidan la visibilidad de los objetos) se realizó la selección de un número máximo de objetos negros o casi negros a diferentes distancias, de tal modo que resalten con el cielo sobre el horizonte. Se identifican los objetos seleccionados y su distancia es determinada por medio de GPS.

La imagen de referencia es comparada con las imágenes tomadas con una cámara digital equipada con zoom óptico de 10x y una resolución de 1600 x 1200 pixeles. La cámara se localiza en las faldas del Ajusco en el Centro de Ecoguardas de la Dirección de Educación Ambiental de la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal a una altura de 15 metros.

La evaluación de la visibilidad consistió en observar cada una de las fotografías tomadas de enero a diciembre del año 2009 para cada hora del día, desde las 06:00 hasta las 18:00 h. Se utilizaron diferentes códigos establecidos para evaluar los escenarios de bruma (que van desde bruma ligera superficial, hasta neblina total) y la nubosi-

dad (desde cielo despejado hasta cielo totalmente nublado o con lluvia). Se identificó también el objeto más visible previo a la capa de bruma asignándole un código el cual ya tiene asignada su distancia. Con esta información se creó una base de datos para el análisis de la información obtenida y permitió evaluar la visibilidad en la ZMCM.

Figura 1. Puntos de referencia para la evaluación de la visibilidad en la Ciudad de México.

Resultados y discusión

Empleando los resultados del primer año de trabajo se puede observar que durante la mayor parte de los días, la visibilidad desde el sur de la ciudad es menor a 10 kilómetros. Solo en el 13% de las horas del día se puede lograr una visibilidad "buena", con un rango visual mayor a 19 kilómetros. La visibilidad a lo largo del día es "mala" durante la mañana y mejora a medida que avanza la tarde. Entre las 16:00 y 18:00 se presenta la mejor condición de visibilidad en la ciudad.

En las mañanas es frecuente observar una capa claramente definida de contaminación cerca del suelo, provocada por la presencia de una atmósfera estable. La imagen de la Figura 2 se obtuvo el día 25 de febrero, en ella se puede apreciar claramente la acumulación de contaminantes sobre la ciudad, la falta de dispersión asociada a una inversión térmica provoca una capa densa que disminuye notablemente la visibilidad. Dentro de la capa de contaminantes se pueden encontrar partículas orgánicas, inorgánicas, carbono negro y dióxido de nitrógeno, todos ellos capaces de absorber o dispersar la luz del sol provocando una disminución de la visibilidad.

Figura 2. Imagen del 25 de febrero de 2009 a las 9:00 horas, en la fotografía se observa una densa capa de contaminación atrapada bajo una inversión térmica que contrasta con el azul del cielo por encima de ella. La concentración de $PM_{2.5}$ reportada en la zona centro fue de 35 $\mu g/m^3$.

La información obtenida en 2009 indica que las $PM_{2.5}$, la humedad relativa y el dióxido de nitrógeno son los principales responsables de la disminución de la visibilidad en la Ciudad de México. La disper-

sión de la luz por las partículas es la causa dominante de la reducción en la visibilidad, ya que en el proceso son más eficientemente que los gases, sin embargo, no todos los tamaños de partículas dispersan la luz uniformemente en toda las direcciones, las partículas con diámetros iguales o mayores a la longitud de onda de la luz visible tienen mayor capacidad para dispersar y lo hacen preferentemente hacia delante, por lo que la bruma es brillante cuando el sol se encuentra frente al observador y oscura cuando el sol se encuentra detrás del observador. Estas partículas son las responsables de que la vista hacia el horizonte tenga una apariencia blanquecina.

Por otra parte, algunas partículas absorben agua, particularmente aquellas que contienen sulfatos y nitratos. A medida que aumenta la humedad relativa las partículas crecen en diámetro y en la misma medida se incrementa su habilidad para dispersar la luz. La presencia de partículas higroscópicas en la atmósfera incrementa la probabilidad de reducir la visibilidad, intensificando el problema de la visibilidad en una atmósfera contaminada.

Durante 2009 se observó que el 72% de las horas diurnas (entre las 7:00 y las 19:00) registran una condición "mala" de visibilidad (menor o igual a 10 km) y el 61% de estas horas presentaron "pésima" visibilidad con menos de 4 km. Únicamente el 13% de horas se pueden clasificar con "buena" visibilidad (mayor o igual a 19 km) y el 15% restante se clasifica con una visibilidad "regular" entre 10 km y 18 km. El mayor número de horas con "buena" visibilidad se observaron en diciembre con más del 30% de las horas. El mes de mayo fue el mes con la peor visibilidad con sólo el 3% de las horas (Figura 3). Durante el día, la mejor visibilidad se presenta entre las 17:00 y 18:00 horas cuando los vientos de la tarde han favorecido la dispersión de contaminantes y la emisión de estos disminuye significativamente. En las primeras horas de la mañana, entre las 7:00 y las 11:00 horas, se registra la peor visibilidad (Figura 4). Para ejemplificar la relación que existe entre la contaminación del aire, la humedad relativa y la visibilidad en la Figura 5 se presenta una secuencia en donde se analiza la condición de la visibilidad durante el día junto con el comportamiento de los componentes del aire responsables de su deterioro.

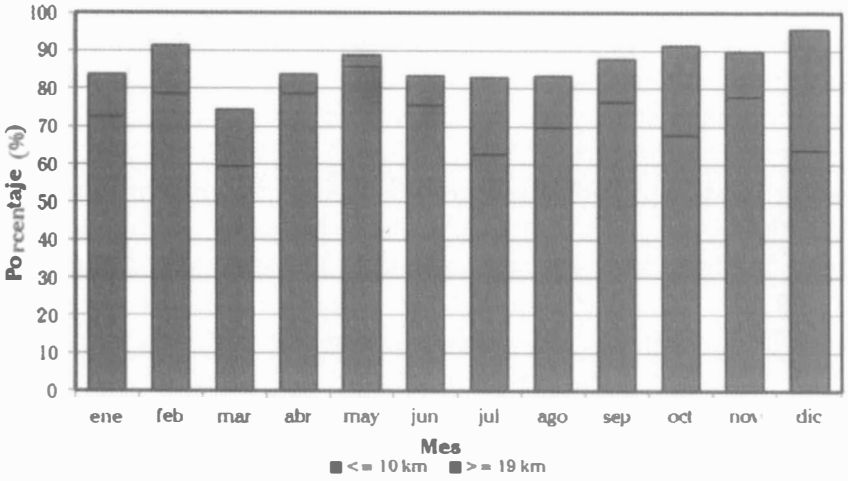


Figura 3. Distribución mensual del porcentaje de horas con visibilidad mala (menor o igual a 10 km) y buena (mayor o igual a 19 km).

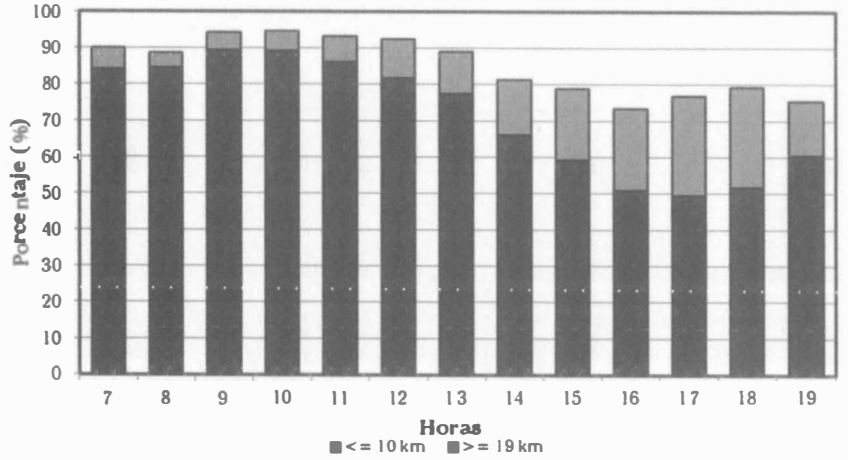


Figura 4. Distribución del porcentaje de visibilidad mala (igual o menor a 10 km) y buena (igual o mayor a 19 km), por hora del día.

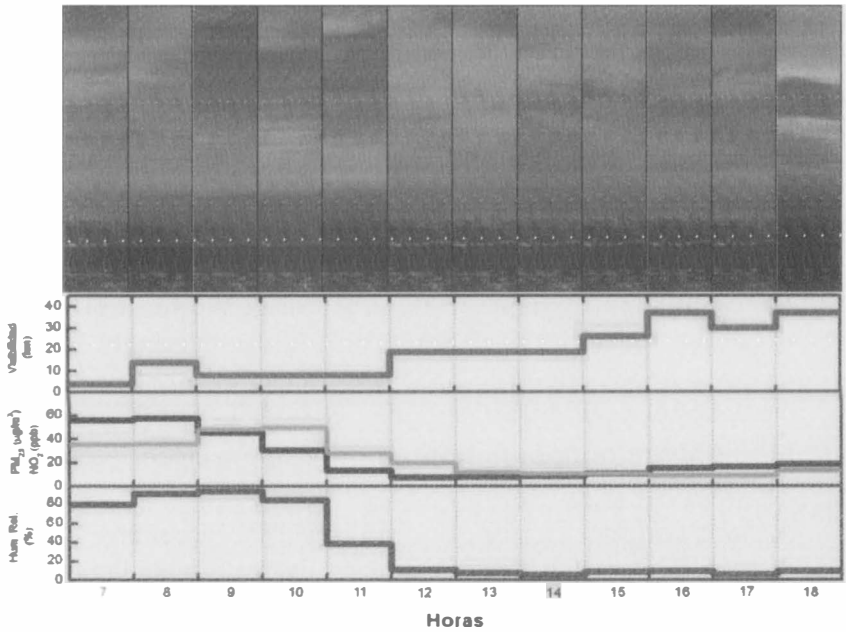


Figura 5. Ejemplo de un día con una condición mala de visibilidad durante la mañana provocada por un alto porcentaje de humedad relativa y altas concentraciones de PM2.5 y dióxido de nitrógeno y una condición que va mejorando durante el día, hasta la tarde con una buena visibilidad por la dispersión de los contaminantes. La secuencia de imágenes corresponde al día 25 de diciembre de 2009.

Agradecimientos

La información presentada en este trabajo es el resultado de un trabajo de equipo realizado por el personal técnico-operativo de la Dirección de Monitoreo Atmosférico, quienes diariamente con su esfuerzo, dedicación y compromiso permiten contar con un sistema de monitoreo de calidad. Se agradece a todo el personal de la Subdirección de Análisis, Subdirección de Monitoreo, Subdirección de Sistemas y Subdirección de Meteorología.

Referencias.

1. Bäumer D., Versick S., Vogel B. (2008). "Determination of the visibility using a digital panorama camera". Atmospheric Environment 42: 2593-2602.
2. Gobierno del Distrito Federal, World Bank, Organización Panamericana de la Salud, Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, Secretaría del Medio Ambiente (2000). Ecosistema urbano y salud de los habitantes de la Zona Metropolitana del Valle de México. México, D. F.
3. Huanga W., Tanb J., Kanc H., Zhaod N., Songc W., Songe G., Chenf G., Jiange L., Jiange Ch., Chenc R. and Chen B. "Visibility, air quality and daily mortality in Shanghai, China". (2009). Science of the Total Environment, 407 (10), pp. 3295-3300.
4. Hyslop N. P. (2009). Imparied visibility: the air pollution people see. Atmospheric Environment. 43, pp 182-195.
5. Malm W.C.(1999). "Introduction to Visibility". Cooperative Institute for Research in the Atmosphere. NPS Visibility Program, Colorado State University. USA.
6. Malm E., Kelley K., Molenar J. (1981). Human Perception of visual air quality (uniform haze). Atmospheric Environment Vol. 15. No. 10, pp 1875-1890.
7. Molenar J.V. and Malm W.C. (1994). Visual Air Quality Simulation Techniques. Atmospheric Environment Vol. 28. No 5. Pp. 1055-1063.
8. Ozkaynak H., Schatz A.D., Thurston G.D., Isaacs R.G., Husar R.B. (1985). Relationships between aerosol extinction coefficients derived from airport visual range observations and alternative measures of airborne particle mass. J. Air Poll. Contr. Assoc. 35, 1176-1185.
9. Uri Dayan U., Levy I. (2005). The Influence of Meteorological Conditions and Atmospheric Circulation Types onPM10 and Visibility in Tel Aviv. Journal of Applied Meteorology. Vol 44:pp606-618.
10. US EPA. (1999). Visibility Monitoring Guidance. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC; report No. EPA-545/R-99-003.

11. World Meteorological Organization. (2008). Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation. No. 8 Seventh edition.
12. Zhang Q., Zhang J., and Xue H. (2010). The challenge of improving visibility in Beijing. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 6199–6218.

7

Tecnologías solares de cero emisiones de carbono

Eduardo A. Rincón Mejía*

* Universidad Autónoma de la Ciudad de México y Universidad Autónoma del Estado de México e-mail: rinconsolar@hotmail.com

Resumen

El actual sistema energético mundial basado en combustibles fósiles ha ocasionado graves trastornos ambientales y sociales, entre ellos: el calentamiento atmosférico y alteraciones climáticas, el envenenamiento del aire, el agua y el suelo por diversos contaminantes, guerras e invasiones por el control del petróleo, justificadas por armas de destrucción masiva o cualquier otro pretexto, derrames de crudo en los océanos, fugas enormes —no reportadas— en depósitos y embarcaciones que transportan gas natural (que está compuesto mayoritariamente de metano, un gas unas veinticinco veces más efectivo que el dióxido de carbono en el efecto de invernadero), explosiones en gasoductos, etcétera.

El Dr. James Hansen y otros expertos, han hecho notar que el valor seguro para la estabilidad climática es de cuando mucho 350 partes por millón (ppm) de CO_2 equivalente en la atmósfera. Actualmente la concentración de CO_2 ha rebasado las 390 ppm, es decir, estamos en gran riesgo.

Como la masa de la atmósfera es de aproximadamente 5.1×10^{18} kg, cada ppm de CO_2equivale, en términos másicos, aproximadamente a 7.7488921 mil millones de toneladas de este gas. Habría que retirar de la atmósfera una cantidad superior a trescientos mil millones de toneladas de CO_2 equivalente para que la atmósfera recuperara su estabilidad. En lugar de ello se pretende, de acuerdo con el Plan Especial de Acción Climática, que las emisiones continúen, si bien reduciendo su tasa de crecimiento, para que, "si se toman medidas extraordinarias a nivel planetario, se estabilice en no mucho más de 450 ppm el CO_2 atmosférico". Obviamente este tipo de "metas" conducen al desastre.

La alternativa para salvar a la atmósfera es una transición rápida hacia un sistema energético mundial basado en la energía solar y otras fuentes "renovables", como el viento, las biomasas, la geotermia, entre muchas otras, aunado con una deforestación cero con recuperación de bosques y selvas, para reducir la concentración a las 350 ppm. En su órbita alrededor del Sol, la Tierra intercepta una cantidad de energía proveniente de éste más de siete mil veces mayor que la que se consume a nivel planetario. Es evidente que la energía solar podría satisfacer cualquier necesidad energética de la presente y las futuras generaciones, si se desarrollan los sistemas para su aprovechamiento a gran escala de manera económica. De hecho, todas las fuentes energéticas, con excepción del uranio y la geotermia, tienen su origen en el Sol.

Sin embargo, aún el empleo de sistemas para el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía puede tener un impacto ambiental que incluye la emisión, si bien reducida, de dióxido de carbono, metano, u otros gases de efecto invernadero. El objetivo de esta presentación es mostrar cómo es posible reducirlas y aún eliminarlas por completo empleando "tecnologías solares de cero emisiones de óxidos de carbono".

Muchas de estas tecnologías pueden ser desarrolladas en México en nuestras Universidades públicas para aprovechar de la mejor manera los recursos renovables con las particularidades con que se presentan en nuestro país.

Introducción

El mundo enfrenta una compleja problemática que involucra inextricablemente aspectos ambientales, energéticos, económicos, de disponibilidad de agua potable y alimentos, de inequidad social, de pobreza extrema en amplias capas poblacionales, de flujos migratorios no deseables, de violencia en todas las escalas, desde guerras hasta violencia callejera. Se plantea que una condición *sine qua non* para resolver esta inaceptable situación es, por sorprendente que parezca, un tránsito hacia un sistema energético mundial basado en las fuentes renovables de energía, que son la radiación solar y sus manifestaciones secundarias como el viento, la hidroenergía, la bioenergía, entre muchas otras. La razón es muy sencilla: el actual sistema mundial está basado en energéticos no renovables (petróleo, gas, carbón, uranio) que son extraídos de muy contados puntos del planeta, desde donde se pretende que se distribuyan a todos los centros de población mundiales [1].

Este sistema es muy ineficiente: de análisis "del pozo a las ruedas" para vehículos que consumen gasolinas, y análisis similares para generación de energía eléctrica, transporte y otros usos finales de energía, se concluye que menos del 5% de la energía de estas fuentes no renovables es aprovechada [2]; el restante 95% es desperdicio que agrava el incontrovertible calentamiento global. Es además inicuo, ya que la gran mayoría de países se ven obligados a importar estos energéticos; es terriblemente contaminante y destructor de ecosistemas y, finalmente, es incapaz de satisfacer las necesidades energéticas de la humanidad en el mediano plazo.

Por el contrario, el Sol sale para todos, es una fuente energética inagotable en miles millones de años –nuestra especie lleva menos de un millón de años de existencia– y da lugar a vientos, lluvias, formación de hidratos de carbono, proteínas y otros nutrientes por la acción fotosintética en las plantas verdes –que además retiran dióxido de carbono de la atmósfera en estos procesos. Estos vientos, lluvias, biomoléculas, corrientes oceánicas, etcétera, constituyen fuentes energéticas limpias con potenciales suficientes para satisfacer muy sobradamente todas las necesidades energéticas de la presente gene-

ración y de las innumerables generaciones por venir, con emisiones netas nulas de gases de efecto invernadero, o abreviadamente, GEI. La transición energética hacia un sistema mundial basado en las fuentes renovables de energía, en el que la eólica será dominante en el corto plazo, y la solar en el mediano y largo plazos, ya se ha iniciado, a pesar del discurso de organismos multinacionales (AIE, AIEA,..), ministerios de energía de diversos países, etcétera, que proclaman que los energéticos no renovables continuarán prevaleciendo durante las próximas décadas.

Las emisiones de gases de efecto invernadero.

La atmósfera terrestre está constituida por alrededor de 99% de nitrógeno y oxígeno diatómicos, que prácticamente son transparentes a la luz solar en todo su espectro. Sin embargo, gases naturales como el dióxido de carbono (actualmente el más importante de los GEI), el ozono, el metano y el óxido nitroso (N_2O), y otros muchos gases artificiales (que no existían en la época preindustrial) como los clorofluorocarbonos y demás freones, son opacos a ciertas porciones del espectro solar, principalmente en el infrarrojo, disminuyendo la capacidad emisiva de la Tierra hacia el espacio exterior, con el consecuente "calentamiento por efecto de invernadero". La Tabla 1 presenta algunos de los principales GEI y sus concentraciones en la época preindustrial (1750) y en abril de 2010, en que se realiza el presente congreso. Asimismo, se dan las equivalencias en términos másicos de los potenciales de calentamiento de estos gases, comparados con el del dióxido de carbono, llamados "potenciales de calentamiento global" o GWP por sus siglas en idioma inglés. De acuerdo con ésta, un kilogramo de metano equivale a 25 kg de dióxido de carbono en su efecto de calentamiento atmosférico global. Con base en esto se estima su contribución presente al efecto de invernadero en términos porcentuales (última columna) [3]. El vapor de agua, que a diferencia de los GEI, cambia fácilmente a las fases líquida o sólida en la atmósfera, aunque en fase gaseosa absorbe parte del infrarrojo, no se incluye en esta lista.

Tabla 1. Concentraciones, vida media y contribuciones de los principales GEI. No se incluye el agua en fase gaseosa, por ser un "vapor", más que un "gas atmosférico". (ppm: "partes por millón" en términos volumétricos, ppb: "partes por milésimas de millón", en términos volumétricos, ppt: "partes por billón" en términos volumétricos).

Gas de Efecto Invernadero	GWP (Potencial de calentamiento global)	Concentración en el año 1750	Concentración en abril de 2010	Vida media en la atmósfera (años)	Contribución porcentual al efecto invernadero
CO_2	1	280 ppm	390 ppm	100	62.5 %
CH_4	25	700 ppb	1865 ppb	12	17.2 %
N_2O	298	270 ppb	322 ppb	114	6.25 %
O_{3trop}	---	25 ppb	34 ppb	horas o días	n.a.
CFC-12	10 900	0(gas artificial)	538 ppt	100	6,25 %
CFC-11	4 750	0(gas artificial)	244 ppt	45	2,2 %
CF-113	6 130	0(gas artificial)	77 ppt	85	< 1%
HFC-134a	1 430	0(gas artificial)	54 ppt	14	< 1 %
H_6S	22 800	0(gas artificial)	6.7 ppt	3 200	< 1 %

En la Tabla 2 se presentan las emisiones de CO_2 de los 10 países más emisores, con datos de 2008, en tanto que la Tabla 3 muestra las emisiones de los cuatro países más emisores de Nuestra América,

además de otros dos países con emisiones similares a las de México, de acuerdo con mongabay.com [4].

Estimación de las emisiones de CO_2

Tabla 2. Emisiones de CO_2 de los 10 países con mayores emisiones en 2008 [4]. (10^{12} kg = mil millones de toneladas métricas).

China	USA	India	Rusia	Japón
7.049852	5.675120	1.7565	1.5955	1.31096
Alemania	Canadá	UK	Corea	Irán
0.771760	0.56342	0.5457	0.52151	0.4912

Tabla 3. Emisiones de los cuatro países más emisores de dióxido de carbono en Nuestra América [4], y dos países con emisiones similares a la de México, en miles de millones de toneladas métricas de CO_2.

México	Brasil	Argentina	Venzuela	Sudáfrica	Saudi Arabia
0.456317	0.406388	0.197347	0.192606	0.441907	0.437704

La repuesta a la pregunta de cuánto CO_2 se emite anualmente puede buscarse por al menos dos caminos: consultar los datos de emisiones declaradas por los países, comenzando por los de mayores emisiones, o medir los incrementos en su concentración en la atmósfera y agregar los sumideros estimados .

La primera opción seguramente conducirá a estimaciones que pueden diferir de la realidad en porcentajes inaceptables. La segunda opción puede realizarse porque se dispone de:

(a) Mediciones sistemáticas exactas del CO_2 atmosférico, (b) se conoce bien la composición del aire y la masa de la atmósfera, y (c) se dispone de buena información acerca del consumo mundial de combustibles fósiles y la deforestación, que son las principales fuentes de este gas a la atmósfera.

Mediciones exactas de la concentración del CO_2 atmosférico. Desde 1958, el programa de CO_2 del Instituto Scripps de Oceanografía con sede en La Jolla, California, ha venido realizando mediciones sistemáticas ininterrumpidas de la concentración de CO_2 en el volcán Mauna Loa, ubicado en la isla Kona, la más grande del archipiélago hawaiano. Estas mediciones fueron iniciadas por el Prof. Charles David Keeling, quien hasta su muerte en 2005 defendió el proyecto de las mediciones de CO_2, y fue autor de numerosas publicaciones [5]. La famosísima Curva de Keeling, que se muestra en la figura 1, indica claramente la creciente concentración, con oscilaciones estacionales que presentan picos hacia el inicio de la primavera en el hemisferio boreal (debido a la escasez invernal de hojas de plantas verdes) del CO_2 atmosférico, registrado en su observatorio a 3000 m de altitud. Nótese que a inicios de mayo del presente año (2010), se registró una concentración de 393.62 ppm. En mayo de 2009 la concentración medida fue de 390.18 ppm, de modo que en este periodo de un año se tuvo un incremento, si precedente alguno, de 3.44 ppm.

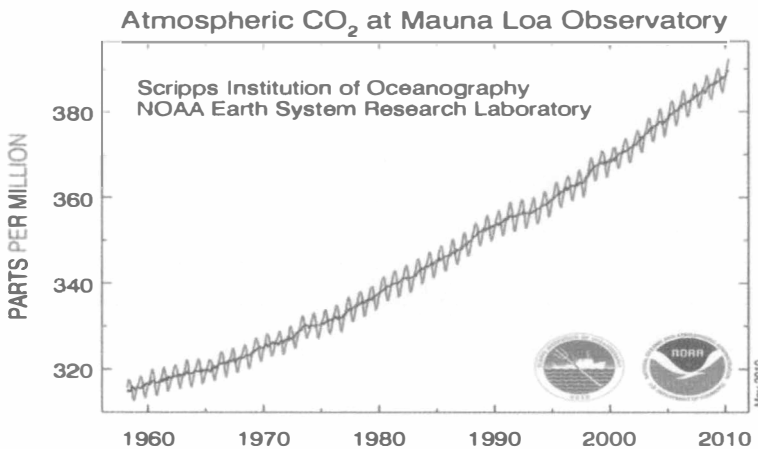


Figura 1. Curva de Keeling mostrando las fuertes variaciones estacionales en la concentración del CO_2 atmosférico, así como su creciente incremento en su valor medio en el transcurso de los años [6].

Masa y composición de la atmósfera terrestre.

Es un buen ejercicio para los estudiantes de mecánica de fluidos estimar la masa de la atmósfera terrestre, conociendo la variación de la temperatura con la altura, así como la variación de la presión y la densidad. Asimismo, pueden consultarse numerosas fuentes para conocer su composición. El resultado, con una incertidumbre menor a 3%, indica que la masa de la atmósfera es de 5.1×10^{18} kg, con la composición mostrada en la tabla 4, que incluye a los 10 gases más abundantes, exceptuando el vapor de agua. Unas operaciones muy sencillas nos permiten conocer que cada parte por millón de CO_2, en términos volumétricos, como las indicadas en las ordenadas de la curva de Keeling, equivale a 7.748892 miles de millones de toneladas de este gas.

Si la concentración es hoy 393 ppm y el valor seguro para que la atmósfera sea térmicamente estable es de no más de 350 ppm, como afirman el Dr. James Hansen y sus colegas [7], entonces habría que retirar más de 333 mil millones de dióxido de carbono de la atmósfera para que ésta recuperase su estabilidad térmica.

De la Tabla 4 se obtiene lo siguiente.Masa molar media del aire seco: $M = \Sigma\ Yi\ Mi \sim$ **28.96556 kg/kg-mol**, fracción másica del i-ésimo componente: $Xi = Yi\ Mi/\ M$, y $Y_{CO2} \sim 0.00039$. Pero $X_{CO2} = Y_{CO2}\ M_{CO2}\ /\ M = Y_{CO2} \times (44.010\ /\ 28.96556) = 1.5193906\ Y_{CO2} = 0.0005925$.

Así pues, la reciente concentración de CO_2 de 390 ppm volumétricas, equivale a 595.56 ppm másicas.

Cada parte por millón de CO_2 en términos volumétricos equivale a 1.5193906 partes por millón en términos másicos. Como la atmósfera tiene una masa de aproximadamente 5.1×10^{18} kg, cada parte por millón, medida en términos volumétricos, equivale a $(1.5193906)(5.1 \times 10^{12})$ kg o sea, unos 7.7488921 miles de millones de toneladas métricas de dióxido de carbono.

Consumo mundial de combustibles fósiles.

Debido a que la economía mundial es fuertemente dependiente de los combustibles fósiles, son bien conocidos la producción y el con-

Tabla 4. Composición de la atmósfera en abril 2010, excluyendo al agua. Masa molar de aire: Σ Yi Mi = 28,96556 kg/kg-mol.

Componente	Fracción Volumentrica. Yi	Masa Molar Mi kg / kg-mol	Yi Mi kg / kg-mol
N_2	0.7807953	28.013	21.8724187
O_2	0.2094480	32.000	6.702336
Ar	0.0093395	39.950	0.37311303
CO_2	**0.0003900**	**44.010**	**0.01716390**
Ne	0.00001818	20.183	0.000366927
He	0.00000524	4.003	0.000020976
CH_4	0.00000187	16.043	0.000029920
Kr	0.00000114	83.798	0.000095530
H_2	0.00000055	2.016	0.000001109
N_2O	0.00000033	44.013	0.000014612

sumo de éstos. Más del 97% del transporte actual en Estados Unidos, el país más energívoro, depende del petróleo, y la producción agrícola e industrial también dependen de éste. Se tienen detallados registros acerca de la producción y el consumo del petróleo crudo, el gas natural y el carbón. La Figura 2 muestra el consumo histórico de petróleo, así como sus descubrimientos de yacimientos hasta el año 2002. Nótese que desde 1983 el consumo ha sido mayor a los descubrimientos de nuevos yacimientos, de modo que las reservas probadas han descendido desde entonces. La Figura 3 muestra el consumo y las proyecciones hasta el año 2050, hechas en 2002 por el Dr. Colin J. Campbell [8].

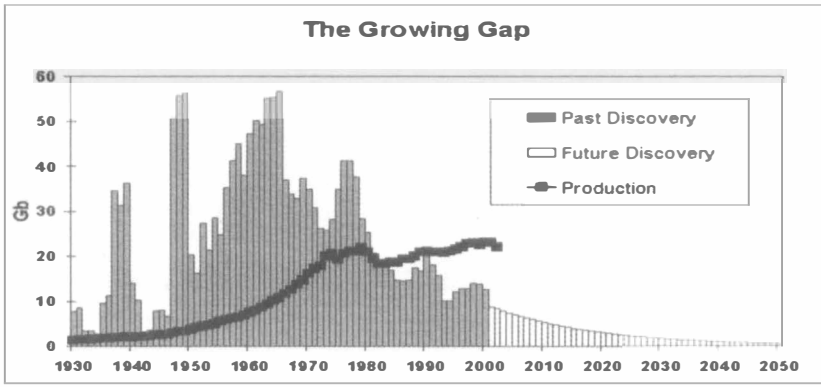


Figura 2. Consumo histórico de petróleo crudo, incluyendo los descubrimientos de yacimientos, en giga barriles [8].

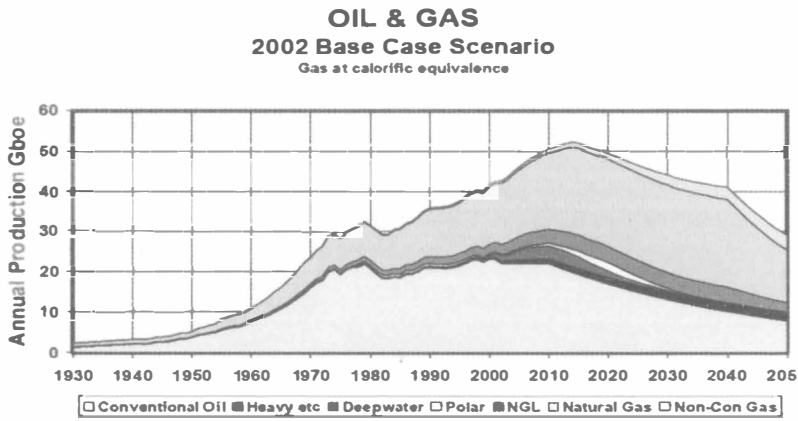


Figura 3. Consumo histórico y proyección al 2050, hecha en 2002, de todos los hidrocarburos, en giga barriles equivalentes de petróleo. Nótese el Pico de Hubbert alrededor de 2014, según Campbell [8].

Hay que resaltar el pronóstico de que la producción máxima de todos los hidrocarburos se alcanzará hacia el año 2014. A este valor máximo se le conoce como el "Pico de Hubbert", en reconocimiento al Dr. M. King Hubbert, quien en 1956 predijo, con base en un modelo dinámico sencillo, que la producción de petróleo de los Estados Unidos llegaría a su máximo a principios de la década de los años

70 [9], como efectivamente ocurrió. Antes de esto, la mayoría de los "expertos" de la industria petrolera y la academia rechazaron su modelo y sus conclusiones. Varios países productores de petróleo, entre ellos México, han alcanzado ya su pico en la producción petrolera. La Figura 4 corresponde a la producción petrolera de México, de acuerdo con datos oficiales [10].

La producción máxima se alcanzó a inicios de 2004, y a partir de entonces el declive en la producción es alarmante y ha agravado la crisis económica del país.

Figura 4. Producción petrolera de México [10]. La producción va en declive desde 2004.

Al contar con mediciones precisas de la concentración de dióxido de carbono atmosférico, que registran incluso variaciones estacionales, y del consumo de combustibles fósiles, se encontró que los incrementos en la concentración de CO_2 se correlacionan durante décadas casi perfectamente con el consumo de combustibles fósiles, considerando un factor de 0.57 de las emisiones como lo que se acumula en la atmósfera [11].

En otras palabras, conociendo el consumo mundial de combustibles fósiles, y las cantidades de CO_2 que su quemado producirían, los incrementos medidos en la atmósfera coincidían con el 57% de estas emisiones. El restante 43% sería absorbido por los océanos, los bosques y otros sumideros.

En las últimas dos décadas, la creciente deforestación ha aportado emisiones crecientes que se aproximan al 25% de las emisiones debidas a la quema de combustibles fósiles. Suponiendo que todavía el 57% de las emisiones permanecen en la atmósfera, y sabiendo que de marzo de 2009 a marzo de 2010 la concentración de dióxido de carbono creció 2.37 ppm, se puede estimar que las emisiones de dióxido de carbono en el último periodo anual de (2.37 x 7.7488921) / 0.57 = 32.22 miles de millones de toneladas métricas. Como referencia, la organización Climate Interactive [12], que se precia de construir (y hacer públicos) modelos muy avanzados para pronosticar las emisiones de GEI y los consecuentes incrementos en la temperatura de la atmosfera, reporta una emisión actual de 34 G toneladas métricas, como se muestra en la Figura 5, en donde además se indican las concentraciones de CO_2 equivalente hacia el año 2100 para cuatro escenarios: el más de lo mismo (*business as usual*), que conduciría a una concentración cercana a 965 ppm, con un incremento en la temperatura de unos 5 °C por encima del valor preindustrial; el escenario correspondiente al que se tendería de respetarse los paupérrimos "acuerdos" de Copenhague 2009 (*confirmed proposals*), con una concentración de 770 ppm y un incremento en

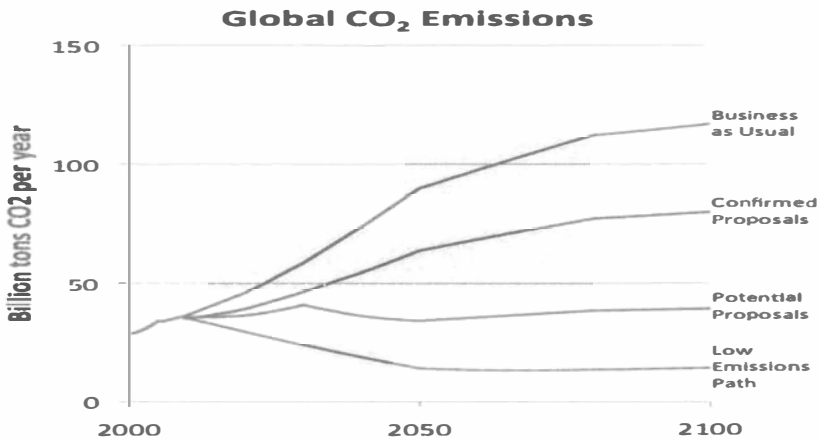


Figura 5. Cuatro escenarios para las emisiones de GEI, las concentraciones al 2100, y los incrementos en las temperatura media correspondientes, de acuerdo con Climate Interactive [12].

la temperatura de unos 4 °C; otro escenario que contempla acuerdos que preparan los gobiernos de naciones para Cancún 2010, con un consecuente aumento de 3 °C, y finalmente el llamado de "bajas emisiones", contemplado como meta ideal en el Plan Especial de Cambio Climatico del gobierno mexicano y otros similares, que llevarían a 450 ppm con unos 2 °C de incremento en la temperatura, de acuerdo con Climate Intercative. Ninguno de los estos escenarios conlleva a una concentración alrededor de las requeridas 350 ppm para recuperar la estabilidad térmica de la atmosfera, y por lo tanto SON INACEPTABLES. Se requieren medidas más radicales, que implican esencialmente tres condiciones: un cambio en la forma de vida, un tránsito hacia un sistema energético basado en fuentes renovables y adoptar prácticas agrícolas y silvícolas (permacultura, deforestación cero, recuperación de bosques y selvas) que capturen el dióxido de carbono de la atmósfera

Ninguno de éstos es aceptable si se atienden las recomendaciones del Prof. Hansen y sus colegas [7].

La transición hacia un sistema energético basado en fuentes renovables

La transición energética hacia un sistema mundial basado en las fuentes renovables de energía, en el que la eólica será dominante en el corto plazo, y la solar en el mediano y largo plazos, ya se ha iniciado, a pesar del discurso de organismos multinacionales (AIE, AIEA,..), ministerios de energía de diversos países, etcétera, que proclaman que los energéticos no renovables continuarán prevaleciendo durante las próximas décadas. Ese discurso es insostenible por los siguientes hechos, ignorados por muchos.

La magnitud del recurso solar.- En su órbita alrededor del Sol, la Tierra intercepta una cantidad de energía proveniente de éste más de siete mil veces mayor que la que se consume a nivel planetario. Es decir, si se aprovechara tan sólo la milésima parte de esa energía interceptada, se dispondría de una cantidad 7.5 veces superior a la que actualmente se consume en todo el mundo. Si adicionalmente se duplica la eficiencia del aprovechamiento energético –lo cual es

técnicamente muy viable, ya que la eficiencia actual es ínfima-, estaremos hablando de un potencial de 15 mil veces el consumo actual. Es evidente que la energía solar podría satisfacer cualquier necesidad energética de la presente y las futuras generaciones sin impactar negativamente al ambiente, si empleasen tecnologías de cero emisiones de GEI. La Tabla 5 muestra los potenciales brutos y los sustentables, con base en el estado tecnológico y económico actual, de las fuentes renovables de energía, construida a partir de diversas fuentes [13].

Tabla 5. Potenciales netos y sustentables de las fuentes renovables de energía [13].

Fuente energetica	Potencial neto(EJ /año)1 EJ = 10^{18} J	Potencial Sustentable (EJ / año)	Potencial Sustentable. Consumo mundial (530 EJ en 2010)
Solar	3 900 000	3 900 (0,1 % de aprovechamiento)	7.36
Viento	111 000	1 110 (1 % de aprovechamiento)	2.09
Hidrica	166	23,2 (14 % de aprovechamiento)	0.04
Biomasas	5 490	302 (5,5 % de aprovechamiento)	0.57
Oleajes y corrientes marinas	27 500 ?	27,5 (0,1 % de aprovechamiento)	0.05
Geotermia	600 000	5 000 (0.83 % de aprovechamiento)	9.43
TOTAL	4 644 156	10 362,7 (0,22 % de aprovechamiento)	19.55

Las limitaciones de las fuentes no renovables.- Todas las reservas probadas de energéticos no renovables son insignificantes cuando se les compara con la energía solar interceptada en tan sólo un año. Ninguna de las fuentes no renovables podría garantizar el abasto energético mundial en el largo plazo, hasta donde el conocimiento científico actual permite dilucidar.

Hay que observar que cualquier recurso no renovable que se consume, más temprano que tarde comienza a escasear, sobre todo si se le usa voraz e irracionalmente, como ha sucedido con el petróleo. Además, ningún crecimiento en el consumo de recursos no renovables puede sostenerse por siempre, mucho menos si este crecimiento es de tipo casi-exponencial. El planeta encara ya el pico en la producción de petróleo predicho por King Hubbert hace algunos lustros. Al incrementarse la demanda y disminuir la oferta, su precio se volverá a disparar, a pesar de forzar la extracción en los países productores, de toda la especulación que se realice, de los despojos y guerras que se hagan, y aún de continuar la recesión económica mundial. En consecuencia, el cuento de que seguirá creciendo el consumo de combustibles fósiles durante las próximas tres, cuatro, cinco, o más décadas, es una engañifa insostenible. Más aún, aunque los combustibles fósiles fuesen inagotables y baratos, no puede seguir su quema debido al siguiente punto.

El problema ambiental.- El actual sistema energético basado en combustibles fósiles ha ocasionado graves trastornos ambientales y sociales, entre ellos: el calentamiento atmosférico y alteraciones climáticas, el envenenamiento del aire, el agua y el suelo por diversos contaminantes, guerras genocidas por el control del petróleo, justificadas por *armas de destrucción masiva* o cualquier otro pretexto, derrames de crudo en los océanos, fugas enormes –no reportadas- en depósitos y embarcaciones que transportan gas natural (que está compuesto mayoritariamente de metano, un gas veinticinco veces más efectivo que el dióxido de carbono en el efecto de invernadero), explosiones en gasoductos, etcétera, etcétera.

El Premio Nobel de La Paz 2007 fue concedido al Sr. Albert Gore y al Prof. Rajendra Pachauri, líder del Panel Intergubernamental para

el Cambio Climático (IPCC), pero no al Dr. James Hansen, asesor de Gore, y quien, entre otros expertos, ha hecho notar que el valor seguro para la estabilidad climática, es de cuando mucho 350 partes por millón (ppm) de CO_2 en la atmósfera, como se mencionó en párrafos anteriores. Actualmente la concentración de CO_2 ha rebasado las 390 ppm, es decir, estamos en gran riesgo. Que nadie se extrañe de inundaciones catastróficas, huracanes cada vez más intensos, ondas de calor mortíferas -sobre todo para los ancianos y niños- el retorno de enfermedades que se creían erradicadas. Ahora bien, como la masa de la atmósfera es de aproximadamente 5.1×10^{18} kg, cada ppm de CO_2equivale, en términos másicos, a poco más de 7.748892 mil millones de toneladas de este gas. ¡Habría que retirar de la atmósfera una cantidad superior a los **333 mil millones de toneladas de CO_2** equivalente para que la atmósfera recuperara su estabilidad! En lugar de ello se espera, de acuerdo con el Plan Especial de Acción Climática, que las emisiones continúen, si bien reduciendo su tasa de crecimiento, para que, "si se toman medidas extraordinarias a nivel planetario, se estabilice en 450 ppm el CO_2 atmosférico". Obviamente este tipo de "metas" conducen al desastre. Aunque los precios de los combustibles fósiles se pudiesen reducir a menos de la mitad (por supuesto que esto no sucederá), sería suicida seguir con su quema indiscriminada.

El mito nuclear.- Algunas voces invocan la energía nuclear como "parte de la solución" al problema energético y ambiental. Sin embargo, las reservas de uranio son muy pequeñas comparadas con las de gas natural o carbón, que a su vez son insignificantes comparadas con el recurso solar. Como recurso energético es el más pobre de todos. Además la minería, el procesamiento, el consumo y la disposición del uranio conllevan gravísimos problemas ambientales NO resueltos. Existen más de 440 plantas nucleares en operación, con incidentes y accidentes graves, como el de la planta sueca de Forsmark, en julio de 2006, o el de la planta japonesa que en un movimiento telúrico el año antepasado se dañó el reactor nuclear y liberó al ambiente material radiactivo. Ni que decir de la catástrofe de Chernobil, cuyas consecuencias afectaron incluso a millones de

mexicanos que consumieron leche radiactiva proveniente de zonas afectadas. La tecnología nuclear es costosísima y no está al alcance de los países en desarrollo, es esencialmente la misma que se emplea para fines bélicos, la construcción de una planta nuclear es lenta – no menos de cinco años- y extremadamente costosa, éstas podrían ser el blanco de ataques terroristas y son plantas súper centralizadas cuya energía sólo sirve a mega consumidores. En resumen, la energía nuclear es carísima, inaceptablemente riesgosa, insuficiente para reducir los niveles de emisión de gases de invernadero y suministrar energía en el largo plazo, ocasiona absoluta dependencia tecnológica y energética y gastos militares. Es pues, la peor opción energética posible.

La dependencia tecnológica.- Además de la capacidad de generación de energía eléctrica y térmica, el desarrollo socioeconómico y el bienestar de la población de un país y suindependencia política y económica están correlacionados con su avance tecnológico. Puede verse una clara diferenciación entre "países avanzados", que son finalmente países que desarrollan tecnología, y "países subdesarrollados" que son, cuando bien les va, exportadores de materias primas y agrícolas (petróleo, gas, cobre, plata y plátanos) e importadores de tecnologías desarrolladas en los primeros. El desarrollo de sistemas para el aprovechamiento de las fuentes energéticas locales constituye una enorme oportunidad para un avance científico y tecnológico y salir del atraso y la miseria. No bastará con emplear las fuentes renovables de energía, se requiere además desarrollar tecnología propia para poder hacer un aprovechamiento sustentable de éstas y mejorar la calidad de vida de toda la población, vía empleos permanentes bien remunerados de ingenieros, operarios, trabajadores y una amplísima gama de profesionales. Esto es así porque existen diferencias muy grandes en la forma en que se presentan los recursos renovables en cada parte del mundo. Por ejemplo, México recibe una irradiación solar (energía solar por metro cuadrado de territorio) dos veces superior que Alemania o Austria, por ejemplo. El territorio austriaco es casi 25 veces más pequeño que el mexicano (1 967.183 km^2 contra 83.858 km^2), de modo que el recurso solar es casi 50 veces superior

en México que en Austria. Sin embargo, Austria tiene instalados por cada habitante 290 watts térmicos en calentadores solares de agua, mientras que México sólo tiene 6 watts térmicos, es decir, casi 50 veces menos. ¡Con un recurso 50 veces mayor tenemos un índice de aprovechamiento 50 veces menor! a pesar de que las condiciones climáticas permiten desarrollar calentadores solares igual de efectivos aquí en México, pero a una fracción del costo de los calentadores solares austriacos. Hay que revertir esas cifras y las oportunidades son enormes, pero si se opta por importar los sistemas y no desarrollar tecnología propia, en lugar de beneficiarnos nos volveremos aún más dependientes y pobres. En recursos eólicos la situación es aún más dramática; la potencia que puede proporcionar un aerogenerador, dotado de una turbina de un determinado tamaño, es proporcional al cubo de la velocidad del viento. De modo que en una zona como el Istmo de Tehuantepec, en donde la velocidad media del viento es del doble de una buena zona europea, ¡la potencia que podría obtenerse es ocho veces mayor! Para aprovechar de la mejor manera posible el recurso eólico de La Ventosa, en Oaxaca (o La Rumorosa, en Baja California, o La Virgen, en Zacatecas, etcétera), deberían diseñarse los aerogeneradores para operar ventajosamente a las velocidades de viento de cada sitio. Importar aerogeneradores diseñados para velocidades de viento menores implica, además del riesgo de que no resistan ráfagas intensas, un aprovechamiento mucho menos eficiente y una oportunidad desaprovechada para desarrollar tecnología propia. Estos argumentos son extensibles a la geotermia y las demás fuentes renovables de energía.

La inequidad social. - La energía, al igual que el ingreso, está muy mal distribuida. Al tiempo que existe un puñado de súper millonarios y mega consumidores de energía, dos mil de millones de personas están en la miseria alimenticia, energética, educativa y demás. Diariamente mueren de hambre –sin mayor escándalo en los medios masivos de comunicación- alrededor de cuatro mil personas -bastante más de las que fallecieron en el poco esclarecido atentado al WTC de Nueva York en 2001. En México alrededor de seis millones de paisanos no disponen de energía eléctrica por habitar lejos de

las grandes líneas de distribución. No es técnica ni económicamente viable el suministrarles el servicio de energía eléctrica por medios convencionales, ya que se requeriría de transformadores, líneas de transmisión, subestaciones y demás aditamentos para comunidades muy dispersas, con costes de decenas de miles de pesos por vivienda. No hay recursos suficientes para esta opción. Sin embargo, el empleo de sistemas basados en fuentes renovables, por ejemplo módulos fotovoltaicos y pequeños aerogeneradores, sí es una opción enteramente viable para la electrificación de comunidades alejadas de las líneas de transmisión. Al no contar con energéticos para vivir y mejorar su calidad de vida y trabajo, millones de habitantes de zonas marginadas migran hacia las ciudades –e incluso a otros países– buscando subsistir, abandonando sus tierras de cultivo, creando en las ciudades cinturones de miseria y agudizando los problemas urbanos. Paradójicamente, en los países ricos, cada vez más personas pudientes van a vivir cómodamente a regiones rurales, proveyéndose de pequeños sistemas basados en energía solar, viento, y alguna otra fuente renovable, para alimentar con éstos sus computadoras, refrigeradores, televisores, luminarias y demás. Un hipotético "desarrollo sustentable" requiere acabar con la inequidad, la marginación y la miseria.

Generación de empleos aprovechando las fuentes renovables

La nueva industria de las energías renovables genera mucho más empleos que la obsoleta tecnología del petróleo o la nuclear. En el muy reciente informe intitulado: "*energy [revolution. A sustainable world energy outlook, 3rd edition 2010 world energy scenario*" [14], elaborado por el Consejo Europeo para las Energías Renovables (EREC) y Greenpeace, se señala que el empleo en el sector de energías renovables puede proporcionar 12.5 millones de puestos de trabajo para el año 2015, más otros 6 millones de empleos nuevos para el año 2020. Los sistemas energéticos basados en fuentes renovables conllevan muchos más empleos permanentes y bien remunerados que aquellos basados en combustibles fósiles o nucleares. Este es un punto que no podrá perderse de vista en un mundo con escasez de empleos.

Nuevas instalaciones solares y eólicas

En tanto la industrias petrolera y nuclear, en vías de obsolescencia y responsables del deterioro mundial van en declive (los Estados Unidos alcanzaron su pico en la producción petrolera a inicios de los años 70), la industria eólica ha crecido a tasas cercanas a 30% anual. Al final del año 2008, en el que se instalaron más de 27 mil MW eléctricos, se tenían 121 mil MW eléctricos de capacidad instalada en casi 50 países. Aunque ahora apenas genera el 2% de la producción mundial de energía eléctrica, la capacidad instalada se ha decuplicado en los últimos ocho años, ¡el crecimiento en la capacidad eoloeléctrica instalada **sí** es de tipo exponencial! Ahora se espera tener más de 205 mil MW instalados para fines de 2010, y una meta del 20% de la electricidad mundial a ser producida en el año 2020 por aerogeneradores está al alcance de la mano. Los países con mayor capacidad instalada son estados Unidos, con más de 37 mil MW, Alemania, con más de 27 mil MW, y España, con más de 20 mil MW. La Figura 6 muestra el crecimiento de tipo exponencial de la capacidad eólica instalada [15]. Con base en ésta puede pronosticarse que la capacidad eólica alcanzará a la gran hidroeléctrica alrededor del año 2018, en esta misma década.

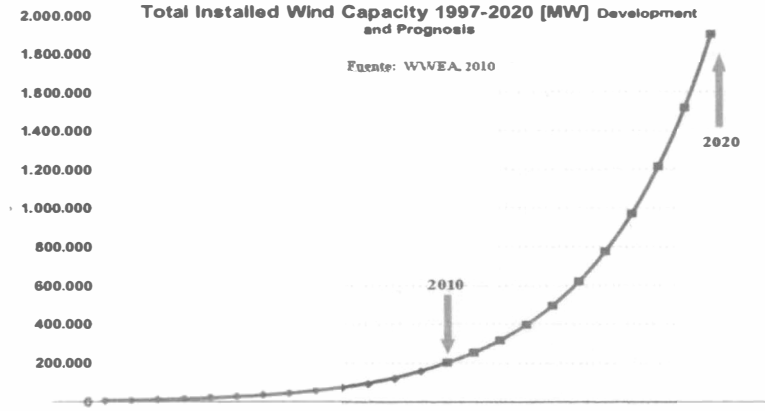


Figura 6. El crecimiento histórico y la proyección de crecimiento de la capacidad eólica [15].

En la Tabla 6 se muestran las tasa de crecimiento en la capacidad instalada para generación de electricidad a partir de fuentes renovables. Sus altos valores permiten inferir que el mundo está ya inmerso en una transición hacia un sistema energético mundial basado en las fuentes renovables [16].Si Alemania, con un territorio cinco veces menor que el de México, con sólo mil km de costas contra más de 11 mil de México, sin zonas como La Ventosa, La Rumorosa, y muchas otras, ya ha instalado más de 26 mil MW eoloeléctrico, México en menos de 15 años podría instalar más de 60 mil MW, empleando una gran componente tecnológica nacional, si hubiese la visión y la voluntad política de hacerlo.

Tabla 6. Electricidad de fuentes renovables: tasa mundiales de crecimiento [16]. Fuentes: *Estimación de la ANES, ** WWEA [15], *** REN 21 [17].

Tecnología	Capacidad agregada durante 2008 (GW)	Capacidad existente al final de 2008 (GW)	Tasa anual de crecimiento
Solar fotovoltaica *	5.7	16.8	51.4 %
Turbinas eólicas **	27.0	120.9	28.7 %
Pequeña hidro ***	6	85	7.6 %
Biomasas ***	2	50	4.2 %
Geotermia ***	0.4	10.2	4.1 %
Gran hidro *	13.8	800	1.8 %
Concentración solar	0	0.4	0 %

Esto sería mucho más que la capacidad actual instalada, de unos 56 mil MW, que incluye las termoeléctricas, hidroeléctricas, geotérmicas y nucleoeléctricas. La industria eólica está llamada a superar a la industria automotriz en el mediano plazo.

Por su parte, la industria fotovoltaica duplica su tamaño en periodos menores a dos años. Con un valor de US 3.5 mil millones de dólares en 2002, puede crecer a más de US 35 mil millones de dólares para el año 2011. La capacidad instalada fotovoltaica conectada a la red creció 74% durante 2008. Ninguna industria ha crecido tanto en tan poco tiempo, ni la telefonía celular, ni los equipos de cómputo, ni el resto de la industria electrónica.

Pero quizás la tecnología más prometedora sea la generadora de electricidad vía ciclos termodinámicos, empleando luz solar concentrada con espejos de sección parabólica. En junio de 2007 fue la planta solar *Nevada Solar One*, que llega a generar 75 MW con 64 MW de capacidad nominal. Cubre una superficie de 121 hectáreas, con 184 mil espejos parabólicos. Esta planta solar está ubicada cerca de Boulder City, Nevada, y evita la emisión de 130 mil toneladas de CO_2 al año. Asimismo, con 300 MW de potencia, el complejo solar de San Lúcar, en Andalucía, España, producirá energía suficiente para abastecer a 180 mil hogares, tantos como los que existen actualmente Sevilla. Su primera planta se inauguró el 30 de marzo de 2007. El complejo evitará la emisión de 600 mil toneladas de CO_2 anuales. Si bien en 2008 no se puso en operación ninguna nueva planta, tan sólo en España hay unas 48 plantas termosolares en proyecto, 8 en construcción y 5 ya en operación [18], por lo que su tasa de crecimiento será espectacular en el corto plazo.

Otras tecnologías para aprovechar las FRE

La transición energética hacia un sistema mundial basado en las fuentes renovables de energía (FRE) requerirá de la aplicación sinérgica de todas las fuentes renovables disponibles en cada región. Con esto se soslayará la principal limitación de la energía solar y eólica, que es su intermitencia, y se garantizará capacidad firme sin necesidad de grandes sistemas de almacenamiento energético. Además de la solar y la eólica, la energía geotérmica, incluyendo la microgeotérmica con bombas de calor, que hace del suelo una fuente de calor en el invierno y un sumidero en el verano, es un recurso energético principal para 58 países, y 39 de ellos podrían ser 100% energizados con energía geotérmica. México está particularmente bien dotado de

recursos geotérmicos y cuenta ya con una considerable experiencia en su aprovechamiento, que debería incrementarse para incluir aplicaciones de baja y mediana temperaturas, además de la generación eléctrica.

Por su parte, el potencial mundial de la bioenergía para el año 2050 podría igualar al consumo mundial de energía actual. Sin embargo, no es sustentable establecer sembradíos energéticos en detrimento de los alimenticios, como se ha hecho con el bioetanol a partir de maíz, o el biodiesel a partir de aceite de palma proveniente de grandes plantaciones. La generación de biogás con residuos orgánicos y excremento de animales sigue siendo la opción más sustentable.

Tecnologías solares de cero emisiones de GEI

Finalmente, para que una tecnología, solar o no, conlleve cero emisiones de carbono, toda la energía empleada en su manufactura, transporte, instalación, desmantelamiento y reciclado de sus materiales, debería provenir de sistemas cuya operación fuese hecha con energía proveniente de fuentes limpias. Actualmente, para fabricar, por ejemplo, un módulo fotovoltaico de silicio monocristalino, se requiere de mucha energía para fundir y extrapurificar el silicio, formar lingotes, cortarlos, doparlos,y demás procesos requeridos antes de que el módulo fotovoltaico comience a convertir la energía radiante en eléctrica. Aunque al final de su vida útil haya generado mucho más energía de la consumida en su desarrollo (del orden de 30 veces más), mientras se continúen fabricando con combustibles fósiles, la energía eléctrica proveniente de los módulos fotovoltaicos no estará exenta de emisiones de GEI. Lo mismo puede decirse de todas las demás tecnologías para aprovechar las fuentes renovables.

Conclusiones

1. El mundo está inmerso en una inminente transición energética hacia un sistema mundial basado en las fuentes renovables, en el que la eólica será dominante en el corto plazo, y la solar en el mediano y largo plazos, pero que requerirá del aprovechamiento sinérgico de todas las fuentes renovables disponibles.

2. El desarrollo y uso de nuevas tecnologías para el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía constituye una gran oportunidad para un nuevo desarrollo empresarial y de negocios en nuestro país, además de generar una importante fuente de empleos y de avance tecnológico.
3. Los sistemas para aprovechar las FRE en general, y en especial la eólica y la solar, son sumamente rentables, lo que se manifiesta en las enormes tasas de crecimiento anual de sus mercados.
4. El aprovechamiento de las fuentes limpias de energía con las tecnologías actualmente disponibles, puede ayudar a satisfacer en gran medida la demanda creciente de energía eléctrica y térmica sin impactar negativamente al ambiente.
5. Solamente el uso de las energías renovables puede garantizar un Desarrollo Sustentable para México, pero es importante el desarrollo de tecnologías más económicas para garantizar su uso masivo.

Referencias

1. Rincón E. (2010) *La inminente transición hacia fuentes renovables*, Energía a Debate, No.37, Marzo-Abril de 2010, pp. 42-46, México.
2. Ruiz Hernández V. (2009) *La electricidad solar térmica, tan lejos, tan cerca*, Junta de Andalucía & Gas Natural Fundación, Sevilla, España.
3. Tabla construida con datos de diversas fuentes, en especial del Carbon Dioxide Analysis Center, USA, report DOI: 10.3334/CDIAC/atg.032, Dec. 2009.
4. http://mongabay.com, Dec 2009.
5. C.D. Keeling, R.B. Bacastow, A.E. Bainbridge, C.A. Ekdahl, P.R. Guenther, and L.S. Waterman (1976) *Atmosferic carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii*, Tellus, vol. 28, 538-551.

6. Dr. Pieter Tans (2010), NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)
7. James Hansen, Makakiko Sato, Pushker Kharecha, David Beerling, Valerie Masson-Delmotte, Mark Pagani, Maureen Raymo, Dana L. Royer, James C. Zacho (2008) *Target Atmospheric CO_2: Where Should Hummanity Aim ?* The Open Atmospheric Science Journal, 2, 217-231. Puede verse en: (www.columbia.edu/~jeh1/2008/TargetCO2_20080407.pdf)
8. Campbell C. J. (2003) *Oil depletion: the heart of the matter*, (www.oilcrisis.com/campbell/TheHeartOfTheMatter.pdf).
9. Hubbert M.King (1956) *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, presented before the Spring Meeting of the Southern Division of Production, American Petroleum Institute, San Antonio, Texas, March 8, 1956. Publication No. 95, Houston, Shell Development Company, Exploration and Production Research Division (http://www.hubbertpeak.com/hubbert/1956/1956.pdf)
10. http://Economagic.com , a partir de datos oficiales.
11. http://scrippsco2.ucsd.edu/program_history/keeling_curve_lessons_3.html
12. http://climateinteractive.org
13. E. Rincón (2010), (http://mexiko.ahk.de/index.php?id=481&L=43)
14. EREC & Greenpeace (2010) *energy [r]evolution. A sustainable world energy outlook*, 3rd edition 2010 world energy scenario (http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/climate/2010/fullreport.pdf)
15. WWEA (2010), (http://www.wwindea.org/home/images/stories/worldwindenergyreport2009_s.pdf)
16. Rincón E. (2010) *Combining Solar and Wind in Sustainable Energy Systems*, in Wind Energy International 2009/2010, WWEA, p.383-385.
17. REN 21 (2009) *Renewables Global Status Report: 2009 Update* (http://www.ren21.net/pdf/RE_GSR_2009_Update.pdf)
18. SolarPACES, ESTELA, & Greenpeace (2009) *Global Concentrating Solar Power, Outlook 09*, Brussels.

8

Reducción del mecanismo CB05 con el método CSP

M. A. Mora-Ramírez[1], R. M. Velasco[2]

[1,2] Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México D.F.
e-mail: [1]mamr@xanum.uam.mx, [2]rmvb@xanum.uam.mx

Resumen

En este trabajo, presentamos el estudio y desarrollo de una herramienta útil para reducir la complejidad del los mecanismos químicos utilizados en diversos modelos de calidad del aire. Se realizo una comparación entre dos métodos, empleados para identificar las especies que sepueden considerar como rápidas en la aproximación de estado cuasi-estacionario. El primer método, se basa en el criterio de los tiempos de vida media. El segundo, es el método llamado Computational Singular Perturbation (CSP). Ambos métodos proveen de información útil que permite lograr algún grado de simplificación del mecanismo de reacción. En este trabajo consideramos la parte principal del mecanismo conocido como Carbon Bond en un modelo de caja fotoquímica; ésto bajo un conjunto de condiciones, como la temperatura, las tasas fotolíticas y condiciones iniciales para representar un escenario en la Ciudad de México. A través de los apuntadores integrados, el método CSP permite tener un criterio

robusto para seleccionar el número e identidad de las especies que se pueden considerar como estacionarias. A pesar de que el mecanismo Carbon Bond es per se un mecanismo agrupado (lumped), es posible obtener un mecanismo con un menor número de especies y reacciones que logra reproducir con buena precisión las concentraciones de las especies en el intervalo de simulación.

Introducción

Es bien conocido que diversos mecanismos de reacción se emplean en diversas disciplinas, como ejemplos tenemos: problemas de combustión [1], química atmosférica [2], cinética enzimática y bioquímica [3], entre otros. Dichos mecanismos involucran un gran número de especies y reacciones en un espectro muy amplio de escalas de tiempo, de hecho, pueden variar de nanosegundos a minutos. El gran número de especies y la presencia de dichas escalas de tiempo, constituyen una fuente de complejidad por el tamaño y rigidez del sistema.

En el ámbito de la química atmosférica, existe actualmente el interés por desarrollar mecanismos detallados, tales como el MCM [4], que incorporen la mayor cantidad de detalles cinéticos con el fin de lograr una mejor concordancia con los datos experimentales. Estos mecanismos constituyen una parte fundamental en los modelos de calidad de aire, que se utilizan actualmente para predecir las concentraciones de algunos contaminantes así como de sus precursores. Los mecanismos detallados pueden construirse utilizando protocolos o métodos de generación que incorporan el conocimiento actual y métodos de estimación, es por esta razón que en principio este tipo de mecanismos poseen una estrecha relación con los datos experimentales y la teoría. Sin embargo, los mecanismos detallados enfrentan algunos inconvenientes, la esencia del proceso químico frecuentemente puede ser enmascarada por un gran número de especies y reacciones redundantes, que hacen del análisis del camino principal de la cinética una tarea sumamente complicada. También, la solución numérica de los mecanismos detallados en algunas aplicaciones del estudio de la atmósfera, puede representar costos elevados de

memoria y tiempo de computo. Por último, cabe mencionar que no siempre se cuenta con una especificación suficientemente detallada en cuanto a las especies que participan, como requieren estos mecanismos complejos, o extensivos. En la práctica, la mayoría de las veces es necesario calcular de manera indirecta las concentraciones iniciales de una gran cantidad de especies, teniendo como consecuencia un aumento en las incertidumbres.

La motivación de este trabajo, se centra en la construcción de un mecanismo reducido que contemple un menor número de especies y reacciones, de manera que reproduzca adecuadamente las características principales, o deseadas, del mecanismo detallado. Para ello, existen varios métodos que permiten reducir los mecanismos detallados. Uno de ellos es el análisis de sensibilidad [5], que se utiliza para encontrar las especies y reacciones redundantes que pueden ser removidas. La aproximación cuasi estacionaria [6], QSSA, puede aplicarse también en algunos casos para reducir el número de especies "agotadas" presentes en el mecanismo, y se basa en la identificación de las especies cuyas concentraciones cambian muy poco en relación al resto de las especies en el mecanismo detallado. El agrupamiento [7], constituye otra herramienta, cuya propuesta consiste en agrupar en una sola especie las especies con reactividades o estructuras químicas similares. Todas estas técnicas implican algún grado de simplificación que permite extraer información relevante del mecanismo, así mismo una reducción en el esfuerzo computacional.

Aquí consideramos un modelo de caja fotoquímica bajo un conjunto de condiciones; concentraciones iniciales, perfil de temperatura, presión, tasas fotolíticas, adecuadas para la zona metropolitana del valle de México (ZMVM). Se introduce el mecanismo CB05 como modulo químico. El mecanismo químico de reacción CB05, corresponde a la última versión actualizada [8] del mecanismo Carbon-Bond [9]. Cabe mencionar que no obstante que el mecanismo CB05 es per se un mecanismo reducido (lumped approach) éste resulta atractivo para poder explorar una reducción aun mayor, que nos permita establecer las reacciones y especies más importantes de la química en el caso particular de las condiciones de la

Zona Metropolitana del Valle de México. Empleamos la QSSA para simplificar el mecanismo CB05. El éxito de la aproximación QSSA depende de la selección adecuada de las especies estacionarias. Las especies estacionarias se seleccionan con información que provee el método Computational Singular Perturbation, CSP, a través de los llamados apuntadores integrados, IP. Tal selección se valida al comparar con el criterio de los tiempos de vida de las especies, LT, para ello es necesario discretizar el intervalo temporal de simulación y en cada paso, el método CSP nos provee de una nueva representación de la cinética del mecanismo, por medio de un conjunto de vectores base, que permite construir un mecanismo reducido localmente. Finalmente comparamos las soluciones numéricas del mecanismo reducido y el mecanismo original, CB05, para diferentes números de aproximaciones estacionarias.

El modelo

Consideramos un modelo de caja fotoquímica, donde todas las especies están bien mezcladas y se desprecian los efectos de deposición y transporte. Se establece un conjunto de datos para las condiciones de operación del modelo con el mecanismo CB05 como modulo químico. Se escogen las concentraciones iniciales, que mantienen una proporción VOCx/NOx=0.5 de manera que representen un escenario urbano. También se especifican, un perfil de temperatura, presión y el cálculo de las tasas termoquímicas y fotoquímicas. Todos estos parámetros adecuados para la ZMVM. Se considera un tiempo de simulación de 5-19 horas, en un día típico.

El mecanismo Carbon-Bond fue desarrollado a finales de los ochentas para incluirlo en modelos de calidad del aire a nivel regional [9], y ha sufrido diversas modificaciones, hasta llegar a la última versión actualizada en el 2005 [8]. En la Tabla 1 se muestran algunas características de la parte principal del mecanismo CB05.

Tabla 1. Características del mecanismo CB05.

Reacciones	Reacciones Fotoquímicas	Reacciones Inorgánicas	Reacciones orgánicas	Especies
156	23	60	96	51

En ésta han sido incorporadas las últimas actualizaciones de las tasas de rapidez de reacción para las reacciones de CB05. Entre otros mecanismos, el Carbon-Bond ha sido utilizado para simular escenarios en áreas contaminadas y se han obtenido algunos resultados para la ZMVM. En fecha reciente se incorporo en el modelo WREF-Chem [10] para caracterizar el comportamiento de los agentes oxidantes en la química de la Ciudad de México [11].

En el mecanismo CB05 la gran mayoría de las tasas varían con la temperatura y se consideran fórmulas tipo Arrhenius, por ejemplo:

$$K = A\left(\frac{T}{300}\right)^{B} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (1)$$

Con los parámetros correspondientes para su estimación, donde la temperatura está en Kelvin, B es una constante adimensional y A es una constante dada en cm^3/molec s, ambos parámetros en cada caso se ajustan con los datos experimentales correspondientes. La energía de activación se representa por E_a y R es la constante universal de los gases.

En este trabajo consideramos un perfil de temperatura que se consigue a través de mediciones experimentales en la ZMVM, con datos de la red automática de monitoreo atmosférico, RAMA. El perfil se calculó para el mes de Julio con el fin de desestimar el efecto de las nubes. La Figura 1 muestra que la máxima temperatura (296.15K) se alcanza aproximadamente a las 15 horas. La mejor interpolación se logra con un polinomio de 4 orden y los coeficientes correspondientes se pueden ver también en la Figura 1. Entre las reacciones del mecanismo CB05 también hay varias reacciones fotolíticas y para éstas las tasas fotoquímicas representan un parte importante a

considerar, estas dependen de la situación geográfica y del tiempo. Las condiciones de radiación dependen de la localidad y, para las latitudes de la ZMVM es necesario tomar en cuenta las correcciones pertinentes. En la Figura 2, se muestra la variación diurna de las tasas fotolíticas para el *O3* y el *NO3*.

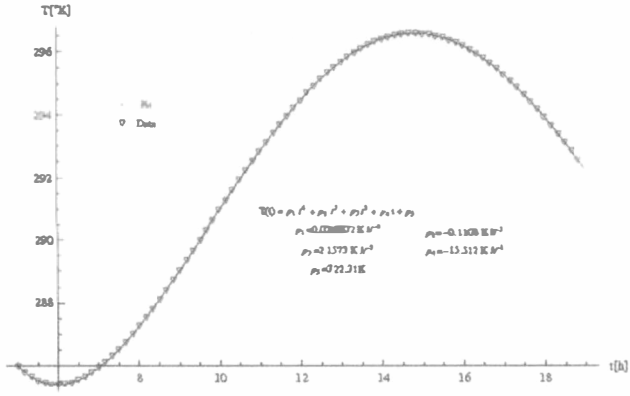


Figura 1. Perfil de temperatura y coeficientes de la interpolación de polinomio de cuarto grado. Este promedio corresponde al mes de Julio del 2006 con datos de la RAMA.

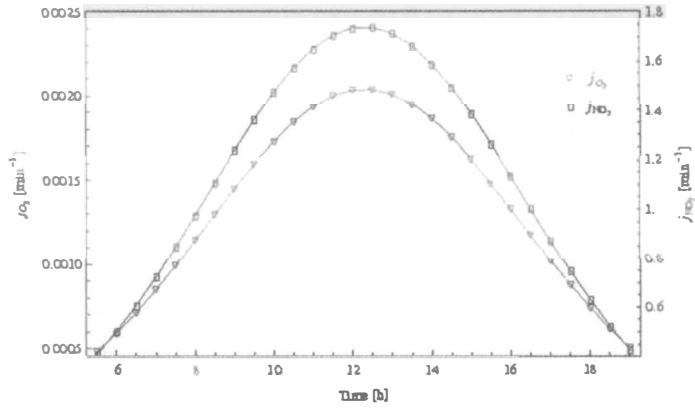


Figura 2. Variación de las tasas fotolíticas en el mecanismo CB05 para condiciones de la Ciudad de México, julio 2006 de 5 a 19 horas, la longitud de onda de 290nm hasta 700nm. Las tasas fotoliticas del O3 (triángulos) y NO3 (rectángulos) se leen en el eje de la izquierda y derecha respectivamente.

En la Figura 3, se muestra la variación temporal de la tasa fotoquímica del *NO2* y del *H2O2*. Como se observa en las figuras 2 y 3, existe una correlación de las tasas fotolíticas con la tasa fotolítica de la especie NO_2, ver Tabla 2.

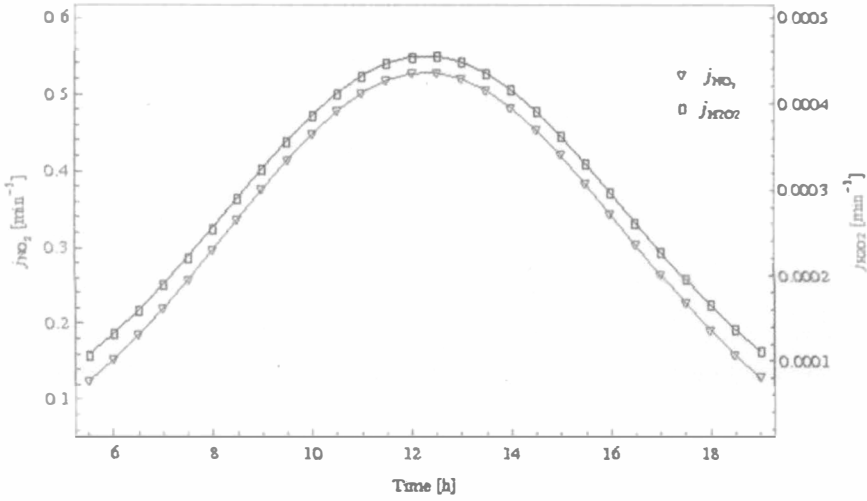


Figura 3. Variación diurna de las tasas fotolíticas en el mecanismo CB05 para condiciones de la Ciudad de México, Julio, 2006 de 5 a 19 horas, la longitud de onda de 290 nm hasta 700 nm. Las tasas fotolíticas del NO_2 (triángulos) y H_2O_2 (rectángulos) se leen en el eje de la izquierda y derecha respectivamente.

Tabla 2. Factor de correlación con la tasa fotolítica del NO2 para algunas reacciones.

Tasa Fotolítica [min^{-1}]	j(*HONO*)	j(*NO3*)	j(*H2O2*)	j(*OPEN*)
Factor de Correlación	0.197	33.9	8.33	$2.96x10^{-2}$

Selección de las especies estacionarias: Criterio de los tiempos de vida y apuntadores integrados.

El mecanismo CB05 se representa matemáticamente a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales de la forma,

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{g}, \tag{2}$$

donde $\mathbf{Y}$ representa el vector de concentraciones y $\mathbf{g}$ el término de producción neta, ambos son vectores columna de dimensión N (N es el número de especies). Debemos recordar que para el caso del modelo de caja fotoquímica el transporte está ausente, de manera que el conjunto de ecuaciones representadas en (2) sólo contiene la cinética apropiada. Los tiempos de vida de las especies se definen como,

$$\tau_i = \left[\frac{\partial g_i}{\partial Y_i}\right]^{-1} \tag{3}$$

y contemplan todas las contribuciones provenientes del término de producción neta, los términos de producción y destrucción, en todas las reacciones donde la i-ésima especie aparece.

En la Tabla 3 se muestra la variación en órdenes de magnitud de los tiempos de vida para algunas de las especies del mecanismo CB05. Notamos que existe una variación en ordenes de magnitud en los tiempos de vida de las especies, hecho que dificulta la selección de los candidatos a ser considerados dentro de la aproximación estacionaria y promueve utilizar un criterio diferente para la selección de las especies estacionarias.

Por otra parte el método CSP, en cada paso temporal, provee de información que permite construir los llamados *apuntadores locales*, $D_i(t)$, [12]. Los cuales proporcionan información acerca de cuando una especie es importante o no, en las escalas de tiempo rápidas del sistema ec.(2). Sin embargo, este criterio no soluciona del todo el problema de la identificación de las especies estacionarias, ver Tabla 4, dado que se presentan una amplia gama de escalas.

Pero permite, la construcción de los apuntadores integrados, IP, definidos como,

$$\overline{D}_i = \frac{1}{\Delta t}\int_{t0}^{tf} D_i(t)\frac{|g_i|}{|g_i^{\max}|}\overline{D}_i \qquad i = 1,..,N \tag{4}$$

Tabla 3. Variación en órdenes de magnitud de los tiempos de vida τ [min] de las especies en el mecanismo CB05, considerando un intervalo de simulación de 5-19 horas. (a:b=10^a-10^b).R=Intervalo

Especie	R	Especie	R	Especie	R
NO	*-2:-4*	*NO2*	*-3:0*	*O3*	*-1*
O	*-7*	*H2O2*	*-1:3*	*HNO3*	*0:5*
O1D	*-11*	*OH*	*-6*	*HO2*	*-4:-3*
NO3	*-4*	*N2O5*	*-1:0*	*HONO*	*-1:1*
ALD2	*-2:3*	*CXO3*	*-4:-3*	*NTR*	*0:5*
PNA	*-1*	*CO*	*0:5*	*FORM*	*-2:1*
C2O3	*-4:-3*	*PAN*	*1*	*ALDX*	*-2:2*
PANX	*0:1*	*XO2*	*-4:-1*	*XO2N*	*-3*
ETOH	*-1:3*	*CH4*	*2:6*	*MEO2*	*-3:-1*
MEOH	*-1:4*	*ROOH*	*-2:-1*	*ROR*	*-6*
ETHA	*0:5*	*MGLY*	*-2:2*	*SO2*	*-1:4*
SULF	*49*	*CRES*	*-2:2*	*TOL*	*-3:2*
TO2	*-3*	*OPEN*	*-2:2*	*ISOP*	*-3:2*
ISPD	*-2:2*	*TERP*	*-3:2*	*XYL*	*-2:2*

donde g_i y g_i^{max} corresponden a la producción neta y producción máxima de la i-ésima especie respectivamente. El apuntador integrado, $\overline{D_i}$, promedia los apuntadores locales con una función de peso en el intervalo de tiempo de interés. Esto último ha resultado ser, en otros casos [13], el mejor criterio para tener información de carácter global, válida en todo el intervalo de tiempo de la simulación. Ahora, los M valores más grandes IP se asocian a las M primeras especies estacionarias. En la Tabla 5, se muestran los IP encontrados bajo las condiciones que hemos escogido para la ZMVM considerando tres casos , M=6, M=11 y M=16.

Tabla 4. Variación en ordenes de magnitud de los apuntadores locales D_i en el caso de M=11 especies estacionarias para las especies en el mecanismo CB05, considerando un intervalo de simulación de 5-19 horas. (a:b=10^a-10^b). R=Intervalo.

Especie	R	Especie	R	Especie	R
NO	*-5:-4*	*NO2*	*-2:-3*	*O3*	*-6:-5*
O	*0*	*H2O2*	*-6:-8*	*HNO3*	*-6:-12*
O1D	*0*	*OH*	*0*	*HO2*	*0:-1*
NO3	*0*	*N2O5*	*-6:-7*	*HONO*	*-10:-6*
ALD2	*-3:-7*	*CXO3*	*0*	*NTR*	*-14:-6*
PNA	*-3:-6*	*CO*	*-13:-7*	*FORM*	*-3:-6*
C2O3	*0*	*PAN*	*-5:-6*	*ALDX*	*-8:-4*
PANX	*-5:-7*	*XO2*	*0:-3*	*XO2N*	*0:-2*
ETOH	*-31:-27*	*CH4*	*-18:-14*	*MEO2*	*0:-5*
MEOH	*-13-:12*	*ROOH*	*-2:-6*	*ROR*	*0*
ETHA	*-30:-34*	*MGLY*	*-8:-11*	*SO2*	*-31:-27*
SULF	*-40*	*CRES*	*-7:-8*	*ISPD*	*-24:-28*
TO2	*0:-5*	*OPEN*	*-12:-7*	*TERP*	*-24:-29*
TOL	*-13:-8*	*ISOP*	*-25:-29*	*PACD*	*-4:-10*
XYL	*-12:-7*	*CRO*	*0:-8*	*PAR*	*-10:-6*
ETH	*-9:-12*	*OLE*	*-11:-7*	*MEPX*	*-5:-7*
IOLE	*-4:-7*	*AACD*	*-5:-9*	*FACD*	*-14:-17*

El algoritmo CSP

Para construir un mecanismo reducido, el usuario debe especificar el número de aproximaciones estacionarias, M, y el algoritmo CSP, por medio de los apuntadores integrados selecciona las especies más rápidas. Adicionalmente, en cada paso temporal, el método CSP construye un conjunto de vectores, que contienen información acerca de las escalas de tiempo en que reaccionan las especies, permitiendo tener una nueva representación de la cinética del mecanismo, bajo la cual el término de producción neta se puede separar en distintas en escalas de tiempo,

Tabla 5. Se muestran los valores y las especies correspondientes a los primeros veinte apuntadores integrados $\overline{D_i}$ en los casos de M=6, M=11 y M=16 especies estacionarias en el mecanismo CB05. a:b=10^a-10^b.

	M=6		M=11		M=16	
1	*CXO3*	1.411×10^{-1}	*CXO3*	1.412×10^{-1}	CXO3	1.412×10^{-1}
2	*O*	1.251×10^{-2}	*O*	1.251×10^{-2}	PNA	3.789×10^{-2}
3	*O1D*	1.246×10^{-2}	*O1D*	1.246×10^{-2}	O	1.251×10^{-2}
4	*C2O3*	1.211×10^{-2}	*HO2*	1.192×10^{-2}	O1D	1.246×10^{-2}
5	*NO3*	1.192×10^{-2}	*NO3*	1.192×10^{-2}	*NO3*	1.192×10^{-2}
6	*ROR*	1.191×10^{-2}	*ROR*	1.191×10^{-2}	*HO2*	1.191×10^{-2}
7	*OH*	1.190×10^{-2}	*OH*	1.190×10^{-2}	*ROR*	1.191×10^{-2}
8	*MEO2*	1.537×10^{-3}	*XO2*	1.173×10^{-2}	*TO2*	1.191×10^{-2}
9	*HO2*	1.147×10^{-3}	*C2O3*	1.166×10^{-2}	*ISOP*	1.191×10^{-2}
10	*NO*	5.966×10^{-4}	*MEO2*	1.151×10^{-2}	*OH*	1.191×10^{-2}
11	*NO2*	3.207×10^{-4}	*NO*	6.626×10^{-3}	*NO2*	1.190×10^{-2}
12	*XO2*	9.101×10^{-5}	*NO2*	5.838×10^{-3}	*XO2*	1.190×10^{-2}
13	*PANX*	1.671×10^{-5}	*ROOH*	1.057×10^{-3}	*XO2N*	1.189×10^{-2}
14	*FORM*	2.539×10^{-6}	*PNA*	4.367×10^{-4}	*C2O3*	1.188×10^{-2}
15	*IOLE*	1.608×10^{-6}	*XO2N*	2.020×10^{-4}	*NO*	1.187×10^{-2}
16	*ALDX*	9.233×10^{-7}	*ALD2*	1.907×10^{-5}	*CRO*	1.186×10^{-2}
17	*XO2N*	3.201×10^{-7}	*PANX*	1.673×10^{-5}	*MEO2*	1.186×10^{-2}
18	*ROOH*	3.154×10^{-7}	*FORM*	1.536×10^{-5}	*O3*	6.329×10^{-3}
19	*N2O5*	1.460×10^{-7}	*ALDX*	6.833×10^{-6}	*ROOH*	5.619×10^{-3}
20	*PAR*	6.093×10^{-8}	*PACD*	2.547×10^{-6}	*N2O5*	2.148×10^{-3}

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{g}_r + \mathbf{g}_s + \mathbf{g}_c \ . \qquad (5)$$

Si suponemos que la parte rápida del sistema se agota, (aproximación cuasi-estacionaria QSSA), entonces las primeras M especies llegan al equilibrio más rápido que el resto. Adicionalmente, existen E especies constantes cuya concentración no cambia dado que son especies que están en abundancia o cumplen leyes de conservación de masa. Esto permite reescribir la ecuación (2) como un conjunto de

ecuaciones diferenciales algebraicas, DAE, compuesto por *N-M-E* ecuaciones diferenciales y *M+E* ecuaciones algebraicas,

$$\mathbf{g}_r \approx 0, \mathbf{g}_c \approx 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{g}_s \tag{6}$$

La ecuación (6) representa un conjunto menor de ecuaciones diferenciales que el sistema original (2), sujeto a *M+E* restricciones dadas por las ecuaciones algebraicas.

Discusión

Hasta ahora comentamos que en este trabajo hemos tomado dos métodos para identificar las especies estacionarias en el mecanismo CB05. Primero, notamos que existe una variación en órdenes de magnitud en los tiempos de vida de las especies, hecho que dificulta la selección de los candidatos a ser considerados dentro de la aproximación estacionaria, como se mostró el la Tabla 3.Se puede apreciar por ejemplo, que las especies *O1D*, *O* y *OH* poseen los tiempos de vida más pequeños. Estas especies se agotan rápidamente en relación al resto, ello concuerda con el hecho de que típicamente el radical OH se considera una especie estacionaria. La especie *SULF* representa el caso opuesto, con el tiempo de vida más grande de todas las especies en CB05, y significa que esta especie prácticamente permanece constante durante toda la simulación. La dificultad con este criterio surge cuando se desee caracterizar al resto de las especies, como especies rápidas, moderadas o constantes. Por ejemplo para la especie HNO3, se presenta una variación de 5 ordenes de magnitud lo que dificulta su caracterización.

Por otra parte los apuntadores locales, se construyen tomando en cuenta las escalas de tiempo con que reaccionan las especies. Sin embargo, también en este caso se presenta una variación en órdenes de magnitud, ver Tabla 4. Como ya se mencionó, esta característica dificulta la selección de las especies estacionarias. No obstante los apuntadores locales son de gran utilidad, como un paso previo hacia la construcción de los apuntadores integrados, éstos no pueden ser

considerados por si solos como un criterio adecuado para la selección de las especies estacionarias. En cambio los apuntadores integrados, toman en cuenta el comportamiento de las especies en CB05 durante toda la simulación y mejoran la selección de las especies estacionarias [13]. En la tabla 5, mostramos los primeros veinte valores de los apuntadores integrados ordenados en forma descendente, las tres columnas corresponden a distintos números de aproximaciones estacionarias, M=6, M=11 y M=16. Cabe mencionar que en este trabajo, la selección del número de aproximaciones estacionarias es totalmente arbitraria, sin embargo existe la posibilidad de la selección del número de especies estacionarias bajo un criterio que satisfaga la precisión deseada con que se quieran reproducir las concentraciones de algunas especies en particular.

En el caso correspondiente a M=6 aproximaciones, encontramos que para las 51 especies, los valores de los apuntadores integrados están entre 10^{-1} a 10^{-32}. En la Tabla 5, se puede ver el caso de las primeras siete especies que poseen valores del apuntador integrado entre 10^{-1} y 10^{-2}, todas las demás especies poseen valores mas pequeños. Por lo tanto es adecuado seleccionar estas especies como estacionarias en el mecanismo de reacción. En ocasiones puede darse el caso que el investigador esté interesado en seguir con cierto detalle alguna especie en particular, de manera que es más conveniente que este tipo de especies de interés estén fuera de la lista de las especies rápidas. Por ejemplo, el caso particular de las especies ROR y OH las cuales esencialmente poseen el mismo valor del apuntador integrado. Estrictamente en el caso M=6, las primeras seis especies deben ser consideradas como rápidas, sin embargo si el usuario está interesado en seguir con mayor detalle la evolución en la concentración de la especie OH, es posible intercambiar el lugar con la especie ROR dado que poseen prácticamente el mismo valor del apuntador integrado. En ambos casos estamos siendo consistentes con el criterio de selección de los apuntadores integrados. También en la tabla 5 se puede ver que las primeras especies típicamente son altamente reactivas en la atmósfera debido a su estructura electrónica. Esto es consistente con su selección como especies estacionarias.

La construcción del mecanismo reducido requiere la solución numérica del mecanismo detallado. Sin embargo, después de construir el mecanismo reducido no es necesario repetir nuevamente el procedimiento. Como se mencionó previamente, la solución aproximada se obtiene resolviendo un conjunto de ecuaciones diferenciales algebraicas ec. (6). La solución se calcula en cada paso temporal, este corresponde a 10 minutos de la simulación. En las Figuras 4a-4d se muestra una comparación de la solución numérica del mecanismo reducido, considerando diferentes aproximaciones estacionarias, contra la solución numérica del mecanismo detallado para algunas especies, a saber NO, OH, O3 y HNO3.

Se consideran M=6, M=11 y M=16 especies estacionarias que representan alrededor del 12%, 21% y 31% de reducción respecto al numero total de especies en el mecanismo CB05. Las diferencias entre las soluciones numéricas del mecanismo reducido y el mecanismo detallado, se muestran en las Figuras 5a-5c. En estas figuras el error relativo porcentual disminuye después de cierto periodo de tiempo, debido a que la influencia de las escalas de tiempo rápidas disminuye. No obstante que el método CSP desacopla las escalas de tiempo rápidas de las lentas persiste algún grado de acoplamiento menor que el del sistema original, ecuación (2).

Nuestros resultados muestran por ejemplo, que en el caso de la especie *NO*, el error relativo es de aproximadamente 0.6% para M=6 y incrementa hasta un 40% cuando M=16, como se muestra en la Figura 4a y 5a.

Las concentraciones obtenidas para las especies *OH* y *HNO3* se reproducen bastante bien con el mecanismo reducido, ver Figuras 4b y 4d. El error relativo porcentual para estas especies se muestra en las Figuras 5b y 5d. En particular, la especie *HNO3* presenta en una primera etapa de la simulación, un error relativo porcentual menor del 3%, al considerar una reducción de alrededor del 35% (M=18) en el número de especies. De manera que un valor intermedio en el número de especies estacionarias como M=11 podría ser lo suficientemente "bueno" para simular las concentraciones de *NO*, ver Figura 4a.

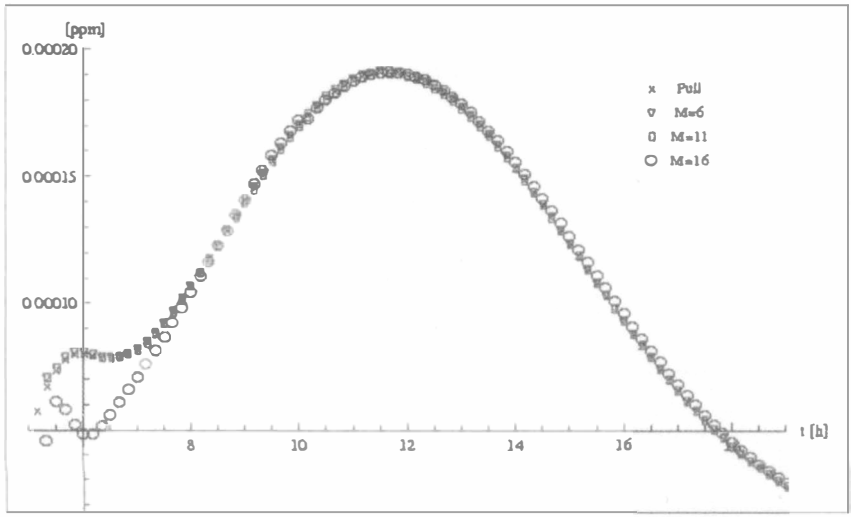


Figura 4a. Muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo, (las cruces) y el mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=16 especies estacionarias, para la especie *NO*.

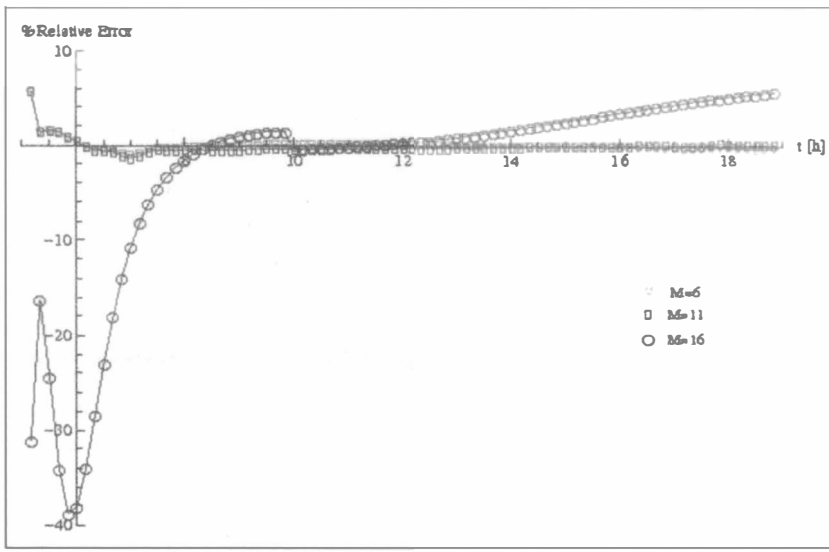


Figura 5a. Muestra el error relativo porcentual en la solución numérica del mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=16 especies estacionarias, para la especie *NO*.

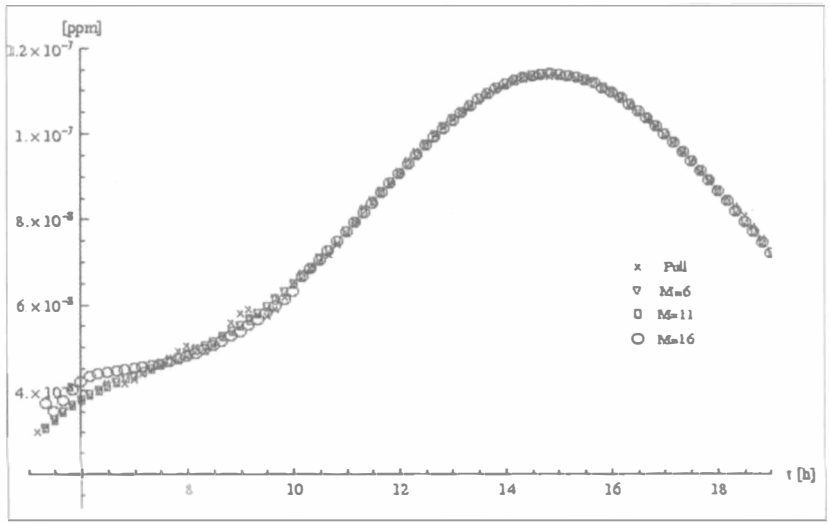


Figura 4b. Muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo, (las cruces) y el mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=16 especies estacionarias, para la especie *OH*.

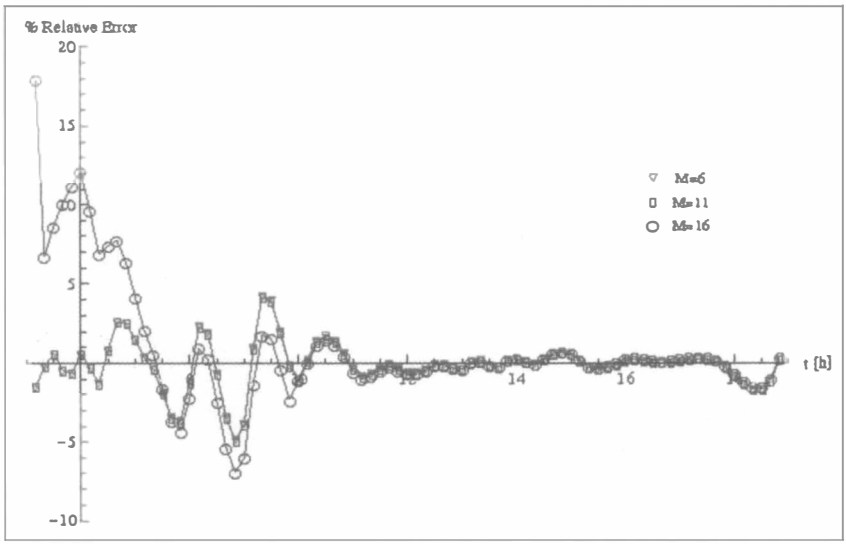


Figura 5b. Muestra el error relativo porcentual en la solución numérica del mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=16 especies estacionarias, para la especie *OH*.

Dentro de ellos encontramos las especies HO2, NO2 y O3 donde se pueden apreciar diferencias dependiendo del grado de reducción. En particular, el caso del NO2 y HO2 el acuerdo entre las soluciones numéricas incrementa después de cierto periodo de tiempo, aproximadamente 2.5 horas, que corresponde a 15 pasos en la simulación, y la reproducibilidad de la concentración de esta especie no depende tan fuertemente del grado de reducción.

Esto quiere decir que después de superar cierta etapa de tiempo, el mecanismo reducido se acopla bien a las soluciones del mecanismo detallado. En contraste, la concentración del O3, depende fuertemente del grado de reducción en todo el intervalo de la simulación. Nuestros resultados muestran, un error relativo del 2% para $M<14$, si consideramos $M=15$ tenemos un error relativo en las primeras dos horas de alrededor del 40% y para $M>17$ un error relativo mayor o igual al 100%, ver Figura 5c. En este caso es importante tener suficientes datos experimentales en las condiciones de la simulación para validar los resultados mostrados por la simulación del mecanismo reducido. Cabe mencionar que la especie *SO2*, independientemente del número de aproximaciones, M, siempre es una de las especies más lentas. Por lo tanto depende muy poco del grado de reducción, y en este caso el error relativo porcentual es siempre menor que 0.0003%. Sin embargo, existen otros casos menos favorables. En ellos es posible ver diferencias entre la solución numérica del mecanismo reducido y la solución numérica del mecanismo detallado. A partir de nuestros resultados, mostrados en las figuras 4a-4c y 5a-5c podemos llegar a las siguientes conclusiones. En general se observa que la concordancia entre la solución numérica del mecanismo reducido y el mecanismo detallado se reduce cuando el número de aproximaciones estacionarias aumenta. Sin embargo, existen especies más sensibles que otras al número de aproximaciones estacionarias, por lo que la selección adecuada de las especies estacionarias es muy importante. De ahí la relevancia del método CSP para seleccionar los mejores candidatos para la aproximación estacionaria.

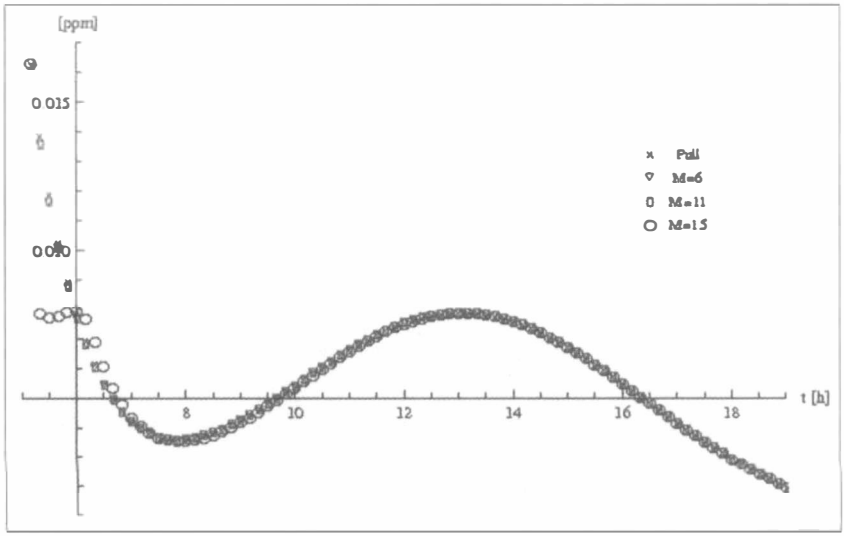


Figura 4c. Muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo, (las cruces) y el mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=15 especies estacionarias, para la especie *O3*.

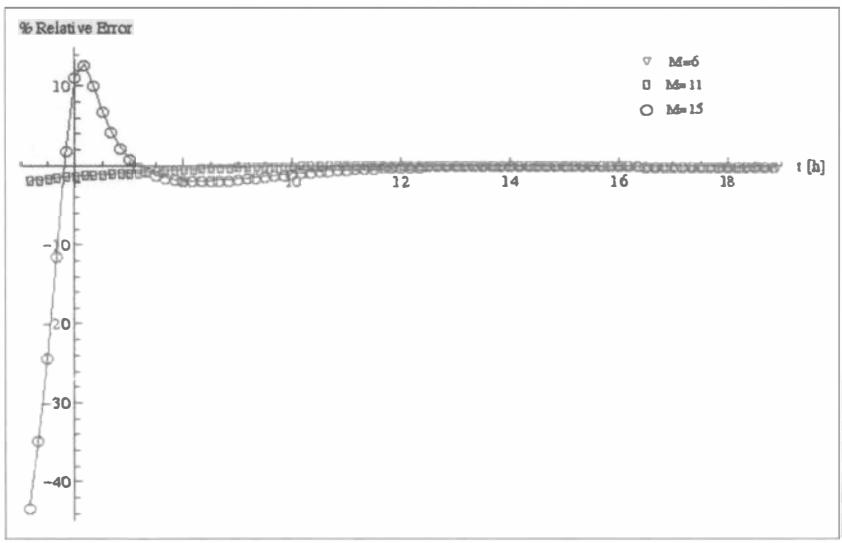


Figura 5c. Muestra el error relativo porcentual en la solución numérica del mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=15 especies estacionarias, para la especie *O3*.

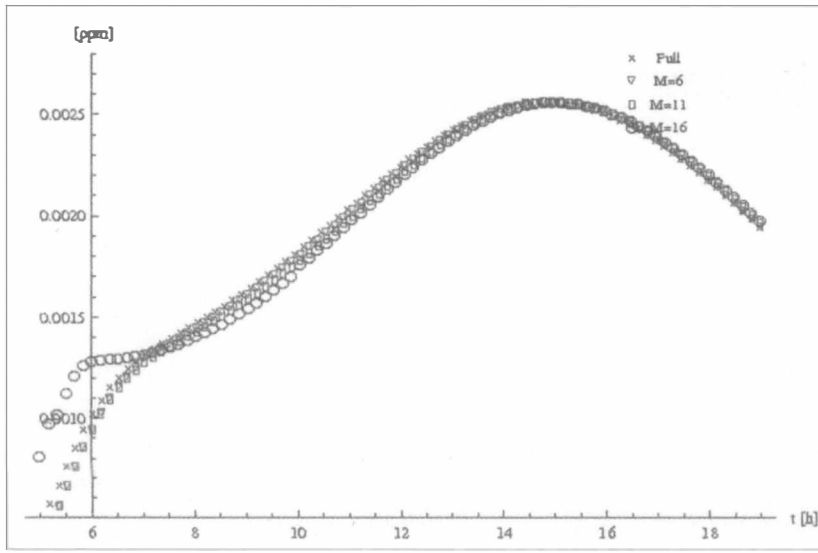


Figura 4d. Muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo, (las cruces) y el mecanismo reducido, considerando M=6, M=11 y M=15 especies estacionarias, para la especie *HNO3*.

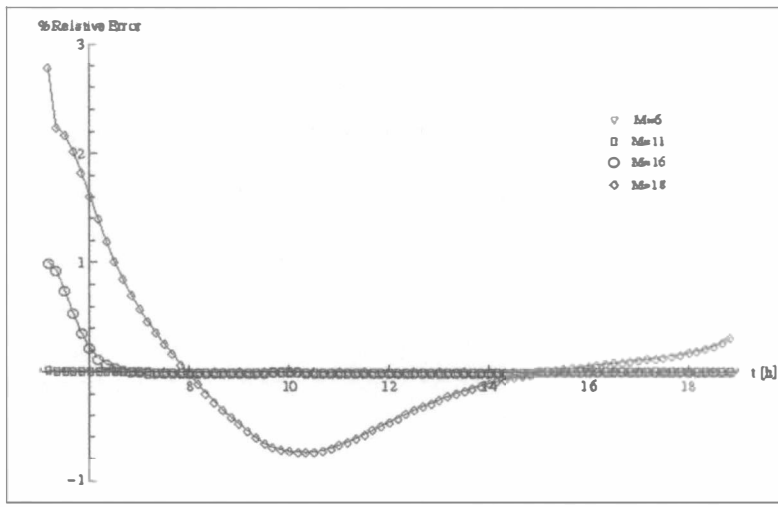


Figura 5d. Muestra el error relativo porcentual en la solución numérica del mecanismo reducido, considerando M=6, M=11, M=16 y M=18 especies estacionarias, para la especie HN*O3*.

Conclusión

En este trabajo comparamos dos métodos para la identificación de las especies estacionarias en el mecanismo CB05, sujeto a las condiciones de operación de la ZMVM. El primer criterio corresponde a los tiempos de vida de las especies, en éste se presenta una amplia gama de escalas de tiempo, lo cual dificulta la selección de las especies estacionarias. En contraste, el segundo método es una técnica que permite la identificación sistemática de las especies estacionarias a través de los apuntadores integrados. Adicionalmente se muestra una comparación entre las soluciones numéricas del mecanismo detallado y el mecanismo reducido. En donde se discuten las implicaciones correspondientes a distintos grados de reducción. Se exploran distintos números de especies estacionarias, para ilustrar el efecto de las aproximaciones en las concentraciones de algunas especies relevantes. El método CSP actúa sistemáticamente como procedimiento para reducir la complejidad de los mecanismo atmosféricos.

Referencias

1. T. Lu, C. K. Law, "*A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species: A reduced mechanism for methane oxidation with NO chemistry*", Comb. and Flame, 154. 2008. pp:761-774.
2. D. J. Fish, *"The automatic generation of reduced mechanisms for tropospheric modelling"*, Atmos. Env., 34, 2000, pp:1563-1574.
3. R. R. Vallabhajosyula and H. M. Sauro, "*Complexity Reduction of Biochemical Networks*", Proceedings of the 2006 Winter Simulation Conference,Keck Graduate Institute, 535 Watson, Drive, Claremont, CA 91711, U.S.A.
4. http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/
5. L. E. Whitehouse and A. S. Tomlin and M. J. Pilling, "*Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanims, Part I: sensitivity and time-scale*", Atmos. Chem. Phys. 4. 2004. pp: 2025-2056.

6. L. E. Whitehouse and A. S. Tomlin and M. J. Pilling, "*Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanims, Part II: Lumping using a time-scale based approach*", Atmos. Chem. Phys. 4. 2004. pp: 2057-2081
7. Jacobson, M., *Fundamentals of Atmospheric Modelling*. 1999. Cambridge University Press.
8. Yarwood, G., Yocke, M.,Whitten, G. Z., "*Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05*". Tech. 428 rep., U. S. Environmental Protection Agency. December 2005
9. M. W. Gery and G. Z. Whitten and J. P. Killus, "*Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling*". Systems Applications, Inc. Atmospheric Research Laboratory office of research and development, U. S. Environmental Protection Agency. 1988.
10. G.A. Grell et al., *"Fully coupled online chemistry within the WRF model"*, Atmos. Env., 39, pp: 6957-6975.
11. X. Tie et al. , *"Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study"*, Atmos. Env., 41, 2007, pp:1989-2008
12. S. H. Lam and D. A. Goussis, "*The CSP Method for Simplifying Kinetics*". Int. J. of Chem. Kinetics. 26. 1994. pp: 461-468.
13. A. Massias and D. Diamantis and E. Mastoakos and D.A. Goussis, "*An Algorithm for the Construction of Global Reduced Mechanisms With CSP Data*". Combustion and Flame. 117. 1999. Pp: 685-708

Nomenclatura

jNO2 tasa fotolítica del *NO2* (min^{-1}), *jO3* tasa fotolítica del *O3* (min^{-1})
LT tiempos de vida (min), *LP* apuntadores locales (adimensional)
IP apuntadores integrados (adimensional)

NO - Oxido Nítrico	*MEPX* - Metil hidro peroxy
NO2 - Dióxido de Nitrógeno	*FACD* - Acido formico
O3 - Ozono	*ETHA* - Etano
O - Átomo de Oxigeno en el estado electrónico O^3(P)	*XO2* - Conversión de NO a NO2 a partir del radical alquil peroxy (RO2)
O1D - Átomo de Oxigeno en el estado electrónico O^1(D)	*XO2N* - Conversión de NO a nitrato orgánico a partir del radical alquil peroxy (RO2)
OH - Radical Hidroxilo	*ROOH* - Peroxido orgánico mayor
HO2 - Radical Hidroperoxil	*AACD* - Ácidos aceticos y carboxil mayores
H2O2 - Peróxido de Hidrógeno	*ISOP* – Isopreno
PACD - Ácidos peroxiacetico y peroxicarboxilicos mayores	*IOLE* - Enlace de carbon olefinico interno (R-C=C-R)
N2O5 - Pentoxido dinitrogeno	*NO3* - Nitrato
HONO - Acido Nitroso	*PAR* - Enlace carbon parafinico(C-C)
HNO3 - Acido Nítrico	*ROR* - Radical alcoxy secundario
PNA - Acido peroxinitrico (HNO4)	*ETH* - Eteno
ISPD - Isopreno producto (Metacroleina lumped, metil vinil cetona R1-C(O)-R2, etc.)	*OLE* - Enlace de carbon olefinico terminal *(R-C=C)*
FORM - Formaldehído	*TERP*- Terpeno
ALD2 - Acetaldehído	*CO* - Monóxido de Carbono
C2O3 - Radical acetil peroxi	*TOL* - Tolueno y otros aromáticos monoalquilicos
PAN - Peroxi acetil nitrato	*XYL* - Xileno y otros aromáticos polialquilicos
ALDX - Propionaldehido y aldehidos mayores	*CRES* - Cresol y fenoles de peso molecular alto
CXO3 - C3 y radicales acil peroxi mayores	*TO2* - Adducto radical tolueno-hidroxilo
PANX - C3 y peroxi acil nitratos mayores	*OPEN* - Producto de aromático con anillo abierto
NTR - Nitrato orgánico (RNO3)	*CRO* - Radical Metilfenoxil
ETOH - Ethanol	*MGLY* - Metil Glioxal y otros productos aromáticos
CH4 - Metano	*SULF* - Acido sulfúrico gaseoso
MEO2 - Radical metil peroxy	*SO2* - Dióxido de azufre
O2 - Oxígeno	*H2* - Hidrógeno
CO2 - Dióxido de Carbono	*XO* - Radical alcoxy

9

Identificación de las fuentes emisoras de PM10 en Tlaxcoapan, Hidalgo: Estudio de caso

E. Ortiz[1*], C. Solís[2], A. Vivier-Bunge[3], M. A. Martínez Carrillo[2], C. Iuga[1], C.A. Lucho Constantino[4], R. I. Beltrán-Hernández[5]

[1] Departamento de Ciencias Básicas Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 02200, México D.F. meorv@correo.azc.uam.mx

[2] Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apdo. Postal 20-364. 01000 México D. F., México.

[3] Departamento de Química Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C. P. 09340, Iztapalapa, México, D. F.

[4] Universidad Politécnica de Pachuca, Carretera Pachuca-Cd. Sahagún Km. 20. Hidalgo, México.

[5] Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5. 42067. Pachuca, Hidalgo.

Introducción

En el medio ambiente se presentan infinidad de procesos físicos, químicos y biológicos que interactúan entre sí. A fin de entender este sistema complejo y hacer predicciones, frecuentemente se emplean modelos. Un modelo es una representación simplificada de la realidad, diseñado para responder a una pregunta específica, y por lo

tanto no contiene todos los atributos del sistema complejo ya que se enfoca en la información y procesos que son relevantes.

Algunos modelos matemáticos de calidad del aire se ocupan del transporte, dispersión y transformaciones químicas y emplean información meteorológica, generando predicciones acerca de la concentración de los contaminantes en la región a modelar: son los "modelos de dispersión". En contraste, los modelos que buscan estudiar el comportamiento del ambiente en el punto del impacto se denominan "modelos de receptores".

Los modelos de receptores se definen como los procedimientos matemáticos para la identificación de la contribución de las fuentes emisoras y su aporte relativo a las concentraciones de los contaminantes recibidos en un sitio receptor. Las concentraciones medidas se refieren a aquellos compuestos químicos o propiedades físicas que son particulares de cada fuente de emisión, y se denominan "huella digital" de la fuente de emisión.

El corredor industrial Tula-Vito-Apasco, ubicado en el Estado de Hidalgo, es considerado una de las zonas industriales más contaminadas en México. A partir de la información de PM_{10} obtenida en este corredor, se presentan aquí los resultados obtenidos en un estudio de campo como un estudio de caso para ejemplificar el alcance y utilidad de diferentes modelos de receptores en la identificación de fuentes contaminantes.

Zona de estudio

En el corredor industrial Tula-Vito-Apasco se asientan importantes fuentes emisoras de contaminantes atmosféricos, como la Refinería Miguel Hidalgo (RMH), considerada como la más grande del país, y la Planta Termoeléctrica Francisco Pérez Ríos (PTFPR), así como industrias cementeras y caleras.

Está localizado aproximadamente a 70 km al norte de la ciudad de México en el estado de Hidalgo, en una cuenca situada a 2100 msnm en la plataforma central de México (20.05°N y 99.27°O). Esta cuenca está rodeada de cerros con una altitud de entre 200 y 300 m sobre la superficie que abren hacia el sureste. Ocupa un área total

de 873.3 Km^2, cubriendo los municipios: Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tepeji del Río, Tlaxcoapan, Tlahuelilpan y Tula de Allende (Ver Fig. 1). El uso del suelo es predominantemente agrícola aunque existen pequeñas zonas de pastizales y bosques.

Los vehículos en circulación, representan una fuente importante de contaminación. Particularmente en la zona del corredor industrial Tula-Vito-Apasco, los vehículos constituyen el 13.8% de la flota estatal, con un aproximado de 68,465 vehículos.

El corredor industrial aloja 31 grandes establecimientos industriales. Además de la Refinería Miguel Hidalgo, que procesa 291.9 miles de barriles diarios (mbd) (en datos del 2005, constituye el 22% del crudo procesado a nivel nacional), se encuentran la Central Termoeléctrica Francisco Pérez Ríos y Ciclo Combinado Tula que representan cerca del 7% del total de la generación de energía eléctrica nacional; siete industrias del cemento y cal, así como industria metalúrgica y automotriz. En su mayor parte la industria utiliza combustóleo como combustible.

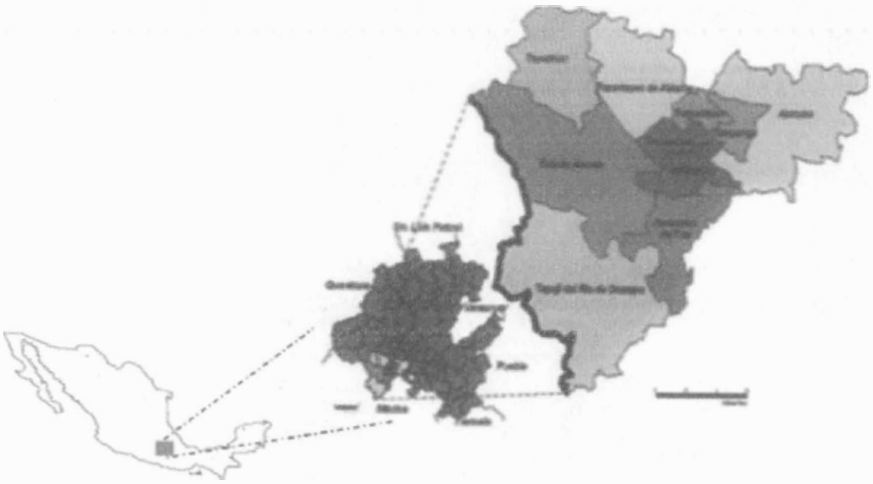


Figura 1. El corredor Tula-Vito-Apasco comprende los municipios de Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tepeji del Río, Tlaxcoapan, Tlahuelilpan y Tula de Allende.

Inventario de emisiones

La Tabla 1 presenta el inventario de emisiones del corredor industrial Tula-Vito-Apasco. Destaca la contribución de SO_2 como el contaminante más emitido por las fuentes fijas.

Tabla 1. Inventario de emisiones. (SEMARNAT 2006.

EMISIONES (ton/año)					
Sector	PM_{10}	SO_2	CO	NO_x	HC
Fijas	16,565	346,205	5,694	35,644	173
Móviles	150	97	60,455	4,407	5,743
Área	390	25	2,024	240	4,117
Naturales	0	0	0	85	3,108
Total	17,105	346,327	68,173	40,376	13,141

Un desglose más detallado de este inventario muestra que la industria del petróleo y la petroquímica contribuyen con cerca del 50% de las emisiones totales de SO_2, mientras que la generación de energía eléctrica aporta el 44% y la industria del cemento y cal el 6% de este contaminante (Ver Figura 2).

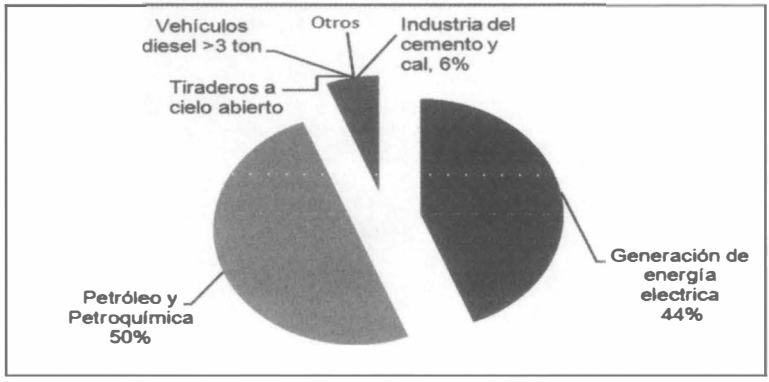


Figura 2. Emisiones Totales de SO_2.

Las emisiones industriales de PM_{10} provenientes de la refinación de petróleo y petroquímica y de la generación eléctrica participan con el 47 y 42%, respectivamente. Otras fuentes de emisión de partículas en la región son la industria del cemento y cal (7%), los vehículos de carga de más de tres toneladas que se mueven a diesel (1%), y los tiraderos de basura a cielo abierto (2%) (Ver Figura 3).

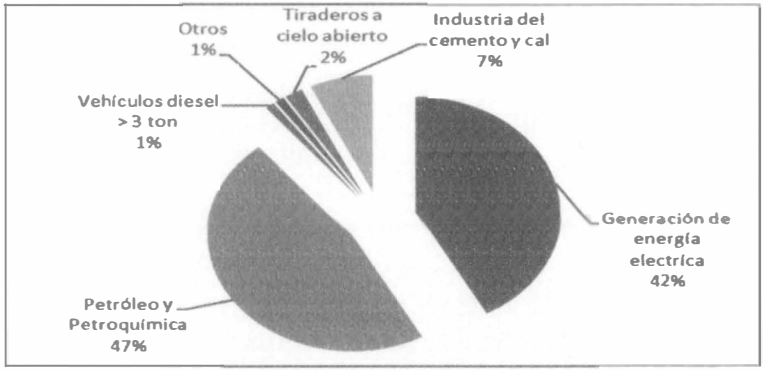
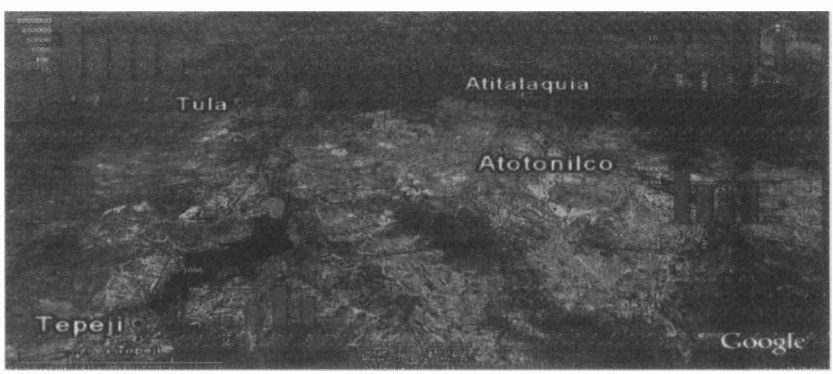


Figura 3. Emisiones Totales de PM_{10}.

La Figura 4 muestra la distribución espacial de las emisiones de PM_{10}, en donde se puede observar que aproximadamente el 90% de éstas son vertidas a la atmósfera en el municipio de Tula de Allende, seguido por contribución un poco menor en Atotonilco.

Figura 4. Distribución Espacial de las Emisiones de PM_{10}.



Fuente: Inventario de emisiones del 2002, SEMARNAT y COEDE, 2006.

Meteorología

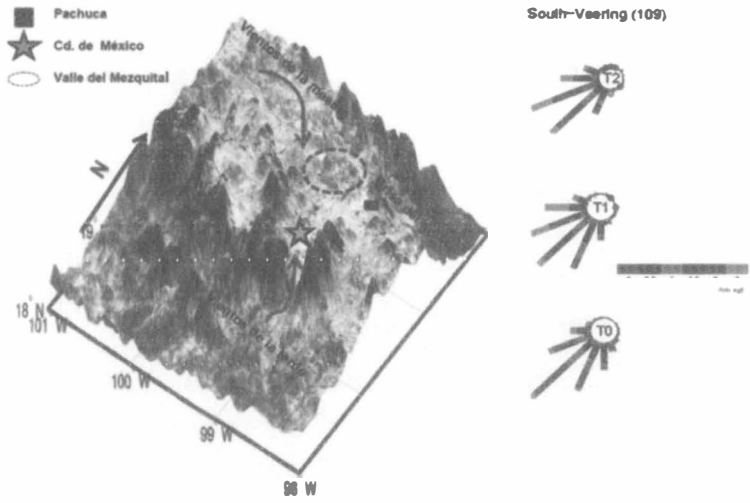
Las mediciones meteorológicas en superficie y en la vertical acopladas con mediciones de gases traza y aerosoles indican que el transporte de contaminantes a escala sinóptica está predominantemente dirigido desde el noreste, aunque la circulación a escala regional trasporta los contaminantes alrededor de las cuencas y valles que rodean la ciudad de México. Una característica en la región son las habituales inversiones térmicas durante las primeras horas del día. Sin embargo, el crecimiento convectivo diario de la capa de mezcla es entre dos y cuatro km de profundidad, por la tarde-noche lo que permite la ventilación de la zona arrojando a los contaminantes a la tropósfera media.

Por otra parte, se han identificado seis tipos de circulación atmosférica que se asocian con los diferentes episodios de contaminación mediante el análisis de la relación de la información de calidad del aire histórica y meteorológica, retroalimentada con la información obtenida en diferentes campañas de medición. La condición más frecuente en la zona es la denominada O_3-Sur, o convección sur, que se muestra en la Figura 5. Bajo esas condiciones la dirección del viento es desde el noreste, lo que ocasiona que se presenten episodios con concentraciones altas de contaminantes en el sureste de la ciudad de México (Pedregal). En la Figura 5 se muestran las correspondientes rosas de vientos. El acoplamiento del flujo sinóptico en altura transporta altas cargas de contaminantes a las zonas de convergencia, lo que ocasiona una pobre calidad del aire.

Concentraciones ambientales

La variación anual de las concentraciones de PM_{10} indica que, en la región de Tlaxcoapan, se rebasó la norma para protección de la salud durante 2004 (Ver Fig. 6). La variación mensual de las concentraciones de PM_{10}, en Tula, Tlaxcoapan, UTTT y Pachuca, para el año de 2004, se encontraron por debajo de los 80 mg/m^3 para cada uno de los meses estudiados, excepto el mes de noviembre en donde hubo registros superiores al valor de 120 mg/m^3 señalado por la norma (127 en UTTT, 139 en Tula de Allende y 160 mg/m^3 en Tlaxcoapan) (Ver Fig. 7).

Figura 5. Convección Sur y Rosa de Vientos.



Fuente: de Foy, et al 2008. Atmos. Chem. Phys., 8, 1209–1224.

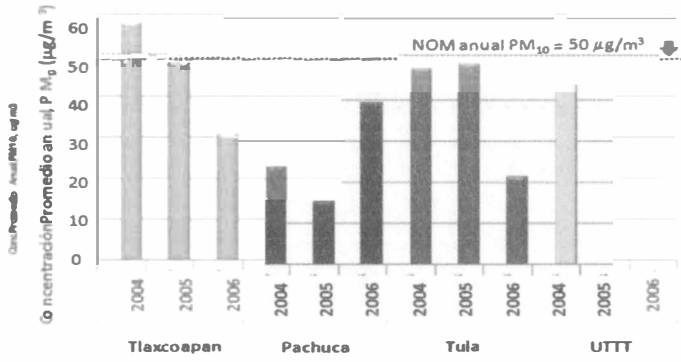


Figura 6. Concentración Promedio Anual de PM_{10}.

En la época de lluvias, durante el verano de 2004, se registraron las concentraciones más bajas de PM_{10} en Tula, UTTT, Tlaxcoapan y Pachuca (Ver Fig. 8). Esta figura también indica que la norma de 120 mg/m^3 se rebasó solamente en el mes de octubre en Tula, UTTT y Tlaxcoapan.

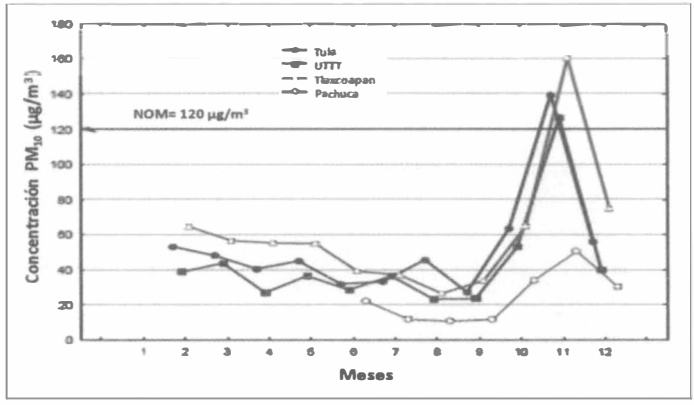


Figura 7. Concentración Promedio mensual de PM_{10} en el año 2004.

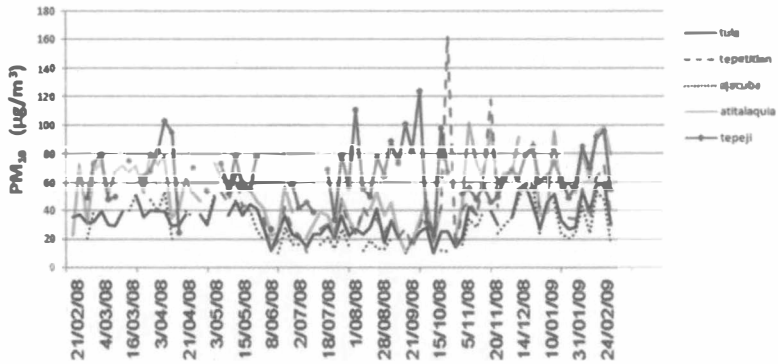
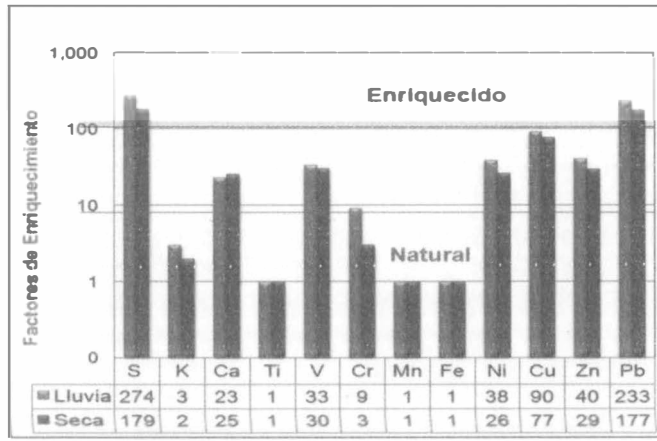


Figura 8. Variación diaria de PM_{10} de febrero 2008 a febrero 2009.

Tula es el municipio donde se asientan la mayor parte de las fuentes industriales emisoras de PM_{10}. Sin embargo, mediciones realizadas por la estación de monitoreo ambiental de la zona durante los años 2004, 2005 y 2006 indican que, aunque se presentaron niveles cercanos a la norma, ésta no fue rebasada.

La variación diaria de PM_{10} de Febrero 2008 a Febrero 2009 se presenta en la Figura 9. Se puede observar que los valores más altos se presentan en Tepetitlan, seguido por Tepeji y Atitalaquia. Los valores más bajos se registran en épocas de lluvia.

Figura 9. Factores de Enriquecimiento de suelo en Tlaxcoapan.



	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Lluvia	274	3	23	1	33	9	1	1	38	90	40	233
Seca	179	2	25	1	30	3	1	1	26	77	29	177

Fuente M.Á. Martínez-Carrillo et al. Microchemical J 94 (2010) 48–52

Metodología

Muestras ambientales

Para obtener el conjunto de datos requeridos en los modelos de receptores se necesita conocer las concentraciones ambientales medidas en el sitio receptor y, en ocasiones, también los perfiles de fuente. Los perfiles de fuente o huella digital de la fuente de emisión se refieren a aquellos compuestos químicos o propiedades físicas que son particulares de cada fuente de emisión. La composición elemental se determina empleando técnicas como PIXE, XFR, INNA, Absorción Atómica, entre otros. La metodología seguida para las muestras ambientales presentadas en este análisis se describe en M. A. Martínez *et al* 2009.

Los resultados del estudio de campo sirven para ejemplificar el uso de los modelos de receptores en la identificación y aporte de fuentes contaminantes.

Modelos de receptores

Los modelos de receptores se enfocan al análisis del comportamiento de los contaminantes ambientales en el punto de impacto, en

contraste con los modelos de dispersión, que estudian el transporte, dilución y transformación de los contaminantes, comenzando en la fuente y siguiéndolos hasta alcanzar al sitio receptor o de muestreo. Así con los modelos de receptores se identifica y cuantifica la contribución de las concentraciones de los diversos tipos de fuentes en el sitio receptor. El fundamento de todos los modelos basados en receptor para asignar el aporte de las fuentes de contaminantes, es un argumento simple de conservación de masa:

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^{P} g_{ip} f_{pj} + e_{ij} \qquad (1)$$

donde:

x_{ij} es la concentración medida de la j-ésima especie en la i-ésima muestra

f_{pj} es la concentración en la j-ésima especie emitida por la fuente p

g_{ip} es la contribución de la p-ésima fuente a la i-ésima muestra

e_{ij} es la porción de la medición que no puede ser ajustada por el modelo (error generado por el modelo).

Existe un conjunto de restricciones físicas naturales que necesitan ser consideradas en el desarrollo de cualquier modelo de receptor. Estas restricciones son:

1. El modelo debe explicar las observaciones.
2. Las composiciones predichas deben ser positivas, una fuente no puede tener concentraciones elementales negativas.
3. La contribución predicha de las fuentes debe ser positiva, ya que una fuente no puede emitir masas negativas.
4. La suma de la contribución de la masa elemental predicha debe ser menor o igual que la masa medida total para cada elemento: el total es mayor que, o igual, a la suma de sus partes.

Muchos de los modelos de receptores son soluciones de la Ec 1. La cantidad de técnicas para su estudio es relativamente grande e incluyen métodos en donde se conoce, o no, la composición de las fuentes emisoras. Los métodos más comúnmente usados son: (i), el análisis de componentes principales (PCA, Thurston and Spengler, 1985), (ii) la varianza efectiva (CMB balance químico de masa, US-EPA, 1987), (iii) la factorización por matriz positiva (PMF, Paatero and Tapper, 1994), (iv) las técnicas de detección de bordes empleando el principio de PCA (UNMIX ME, Paatero, 1999). Los métodos de FA y PMF se eligen cuando no se tienen identificados todos los perfiles de fuentes ya que permiten trabajar con información limitada.

Métodos de receptores basados en trazadores

Un "marcador" o "trazador" de una fuente particular es una especie abundantemente enriquecida en la fuente de emisión en comparación con otras especies y otras fuentes. Existen tres métodos basados en trazadores: el del factor de enriquecimiento (EF), el de mínimos cuadrados no negativos (MCNN), y el del coeficiente fraccional de aerosol (CFA). Estos métodos se describen a continuación.

Factores de Enriquecimiento

Los factores de enriquecimiento (FE) comparan relaciones de concentraciones en la atmósfera con las mismas relaciones en un material de referencia asociado a una fuente estable y bien caracterizada, como por ejemplo, la composición promedio del suelo de una región, la concentración de sales marinas, o en el caso de fuentes de combustión, la relación carbono orgánico a carbono elemental. Esas relaciones son frecuentemente normalizadas en aire y suelo a las concentraciones de Silicio, ya que es el elemento más abundante en el suelo suspendido. Las relaciones de referencia varían sustancialmente entre el suelo y las partículas suspendidas.

En el caso de factores de enriquecimiento, la concentración del i-ésimo contaminante en un sitio receptor al tiempo t (i.e., $C_{i,t}$), puede ser expresada como:

$$C_{i,t} = \sum_{j} \frac{1}{FE_{i,pj}} + Z_{i,t} = \sum_{i} \frac{F_{ij}}{F_{pj}} C_{pj,t} + Z_{i,t} \qquad (2)$$

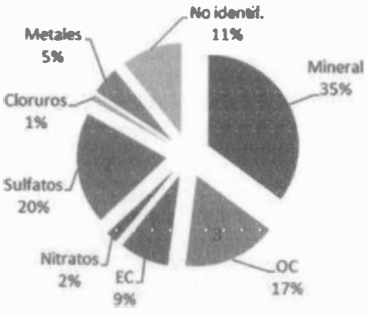
donde el factor de enriquecimiento $FE_{i,pj}$ es la relación entre la rapidez de emisión del contaminante de interés F_{ij} y la especie trazadora F_{pj} desde la fuente *j*; la constante $C_{pj,t}$ es la concentración de la especie trazadora para la fuente *j* al tiempo *t*; y $Z_{i,t}$ es la contribución de todas las otras fuentes (incluyendo fuentes de fondo).

La cantidad $FE_{i,pj}$ es usualmente desconocida pero puede ser estimada a partir de los perfiles de la fuente o de la relación $C_{i,t}$ a $C_{pj,t}$ para un periodo particular.

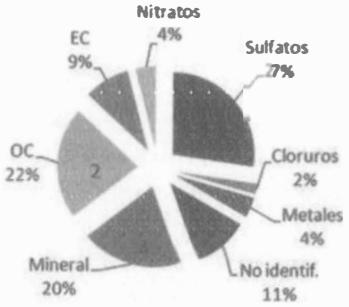
En la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos para los FE de suelo en Tlaxcoapan, normalizados a Silicio. Se observa que K, Ti, Cr, Mn y Fe, muestran FE menores a 10, por lo que se consideran no enriquecidos, pero Ca, cuyo FE es de 42 ilustra la contribución moderada de las cementeras y caleras de la región en Tlaxcoapan (sitio receptor). Elementos como S, V, Ni, Cu, Zn y Pb se asocian a actividades antropogénicas mostrando FE moderados, ya que presentan valores mayores a 10 pero menores a 500.

El enriquecimiento por metales pesados es usualmente atribuido a emisores industriales. El enriquecimiento en azufre se debe a fuentes secundarias que contienen sulfatos, $SO_4^=$, formadas a partir de emisiones de SO_2. El enriquecimiento de carbono orgánico no es atribuido a emisores primarios, sino más bien, a aerosoles orgánicos secundarios. El K, y algunas veces el Cl, se relacionan con quemas agrícolas y cocimiento de alimentos. El enriquecimiento en V y Ni se asocia al uso de combustóleo pesado o a emisiones originadas en los procesos de refinación, mientras que el azufre se asocia a las actividades de las termoeléctricas. El enriquecimiento por plomo, hierro, cobre y zinc indica la presencia de fundidoras e industria metal mecánica.

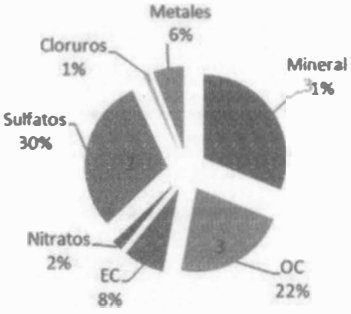
Figura 10. Balance de materiales en el corredor Tula-Vito-Apasco.



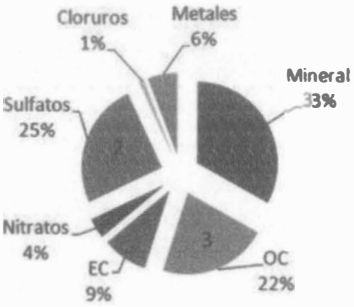
Antitalaquia



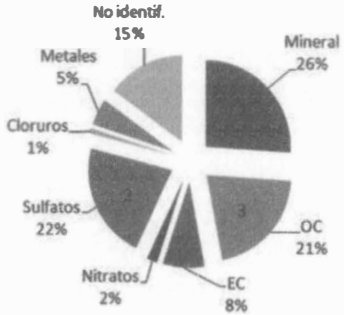
Tepeji



Tepetitlan



Tula



Ajacuba

Adaptado de Campos Ramos Oct. 2009
Cenica http://*ambiental.uaslp.mx/docs/PM2.5_ArturoCamposRamos.pdf*.

Balance de Componentes

Un método preliminar en la asignación de fuentes en un sitio receptor es el balance de componentes, que requiere del conocimiento de la composición elemental, iónica, y análisis de carbono. Sin ser un método de aporte de fuentes, provee de una idea inicial acerca de cuáles son las fuentes que causan las concentraciones excesivas en las muestras ambientales. De mediciones realizadas por CENICA en cinco sitios receptores en el corredor Tula-Vito-Apasco se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 10. Se puede observar que la contribución mineral originada por el aporte de suelos es la fuente más abundante en la mayoría de los municipios estudiados, seguida por la contribución de los sulfatos y posteriormente por el carbón orgánico (OC). No obstante, en Tepeji del Río esta situación se invierte, siendo los sulfatos y el carbón orgánico las contribuciones más abundantes. Esto debido a que los contaminantes vertidos en Tula se fumigan sobre Tepeji a causa de los vientos predominantes.

Análisis de Factores

El Análisis de Factores (AF) se usa para explicar la relación entre un número muy grande de variables intercorrelacionadas, en términos de un número más pequeño de variables totalmente independientes llamados factores, los cuales son combinaciones lineales de las variables originales. Cuando el objetivo del análisis estadístico es extraer la varianza máxima de los datos, el análisis se denomina análisis por componente principal (PCA). A partir de la matriz de correlación de las variables originales es posible calcular la matriz de coeficientes de las componentes, también llamada matriz de componentes principales, que constituye la solución principal.

El análisis de componentes principales (PCA) busca explicar la estructura de varianzas y covarianzas de un conjunto de variables por medio de unas pocas combinaciones lineales de esas variables. Su objetivo general es reducir la dimensionalidad de los datos y simplificar la interpretación.

Las limitaciones del método de PCA son las siguienes:

- Necesita un gran número de muestras en el sitio receptor
- Se debe determinar cuántos factores mantener.
- Se debe evaluar cuáles fuentes son representativas de cada factor.
- Se pueden obtener valores negativos para los componentes químicos o para factores que no pueden ser conectados a las fuentes de manera evidente.

Con la base de datos medidos en Tlaxcoapan, Hidalgo y utilizando la información de las especies trazadoras contenida en la Tabla 2, los modelos AF y VARIMAX permiten identificar cuatro perfiles de fuente. Dos de los perfiles se asocian a las emisiones generadas por actividades industriales y permiten explicar el 23% y el 8% de la masa de los contaminantes; otro perfil se relaciona con los procesos realizados tanto en la refinería como en la termoeléctrica aportando el 31% de la masa de los contaminantes medidos; el cuarto perfil se identifica con el aporte del suelo con un 38 % de la masa (Ver Figura 11).

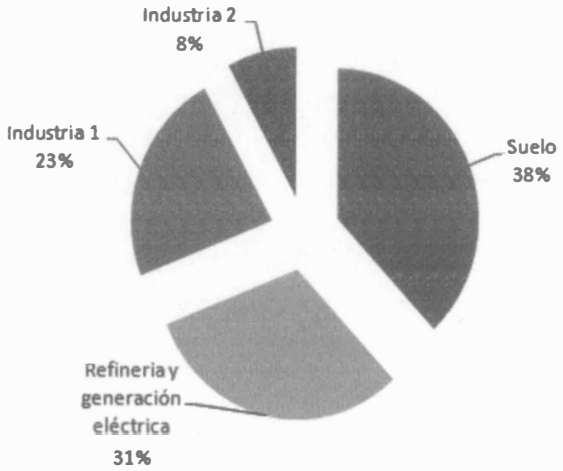


Figura 11. Contribución de las Fuentes contaminantes determinadas por Análisis de Factores y VARIMAX en muestras de PM_{10} en Tlaxcoapan Hgo.

Tabla 2. Resumen de especies trazadoras de las principales fuentes de PM_{10} (OC = Carbono Orgánico; EC = Carbono Elemental)

Fuente	Descripción	Especies trazadoras
Calles pavimentadas y no pavimentadas	Emisión de polvo por lacirculación vehicular	Al, Si, K, Ca, Fe
Polvo fugitivo por erosión del viento	Ranchos, tierras agrícolas, caminos sin pavimentar	Al, Si, K, Ca, Fe
Construcción y demolición	Obras de edificación y caminos	Al, Si, K, Ca, Fe
Operaciones agrícolas	Arado, cosecha, ganadería	OC, NH_3, NH_4^+
Móviles	Vehículos a gasolina o diesel, motocicletas, tractores, camiones	OC, EC, EC1.EC2, NH_3, S, Fe, Zn
Cocción de alimentos		OC, EC
Fuegos forestales	Incendios forestales	OC, EC, K^+, Cl^-
Tiraderos y quema de basura	Quemas de basura y agrícolas, incineración, quemas reguladas	OC, EC, K^+, As, Pb, Zn
Procesos industriales		Zn, Pb, Cu, Mn, As, Hg
Sal Marina		Na^+, Cl^-
Procesos industriales		Zn, Pb, Cu, Mn, As, Hg
Aerosoles secundarios		NO_3^-, NH_4^+, SO_3^{2-}

UNMIX

El modelo UNMIX es uno de los modelos de receptores preferidos cuando no se tienen identificadas todas las fuentes, ya que permite trabajar con información limitada sobre las fuentes. El modelo UNMIX está basado en un análisis estadístico multivariado. Usa una formulación matemática apoyada en el análisis de factores que busca, a través de la obtención de perfiles, resolver el problema de la mezcla de especies químicas en el aire. Se asume que los datos presentan una combinación lineal de un número desconocido de fuentes de composición desconocida, las cuales contribuyen con una cantidad desconocida de masa en cada muestra, y se relacionan los componentes secundarios con la fuente a través de las emisiones primarias en los perfiles. UNMIX supone que los datos y la contribución de las fuentes son estrictamente positivas (valores de cero no están permitidos). Además supone que, por cada fuente, hay muestras que contienen poca o ninguna contribución de esa fuente. Para una selección de especies dadas, UNMIX estima el número de fuentes, la composición de las fuentes y su contribución.

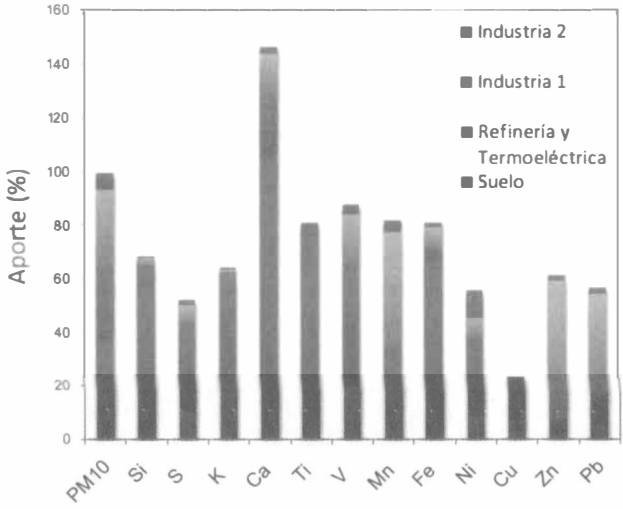
Al emplear este modelo, y con la base de datos de Tlaxcoapan, se llega a los resultados mostrados en la Figura 12. Se observa que el porcentaje de contribución de cada una de las fuentes de emisión en la zona de estudio es el siguiente: el 30% es aportado por la Industria, el 40% proviene del Suelo y el 30% restante es aportado por la Refinería.

Comparación de Modelos

En la Tabla 3 se presenta una comparación de los modelos de factor de enriquecimiento (FE), PCFA y el de bordes empleando el principio de PCA (UNMIX), utilizando los datos medidos en Tlaxcoapan, Hidalgo.

Se puede observar que el modelo PCFA asocia el 30 % de la masa a una fuente desconocida, mientras que el UNMIX suma ese 30% de la masa con el 24% que ya había de suelo. Estos resultados muestran una relación estrecha entre ambos modelos.

Figura 12. Aporte de las Fuentes emisoras en Tlaxcoapan con Modelo UNMIX.



Adaptado de M.Á. Martínez-Carrillo et al. Microchemical J 94 (2010) 48–52.

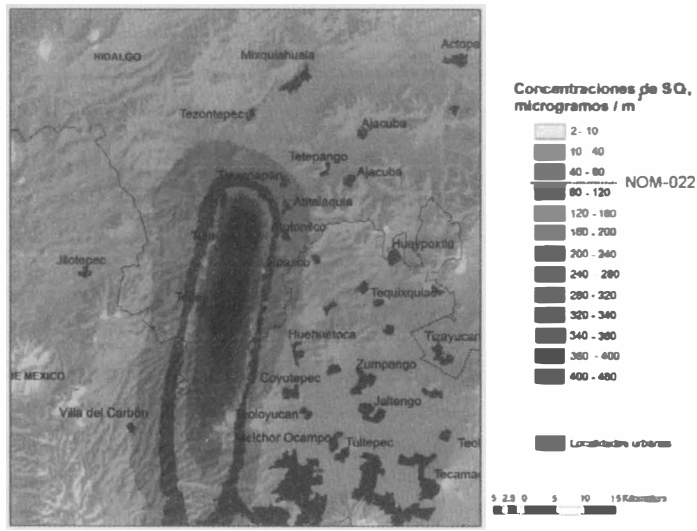
Tabla 3. Comparación de los modelos de factor de enriquecimiento, PCFA y UNMIX.

Fuentes	FE	PCFA / UNMIX Composición elemental de la fuente	
Suelo	Si, Fe , Ti, Mn (no muestran enriquecimiento)	Si, Ca, Fe y Ti (24%)	Si, Ca, Fe, Ti, Mn, Pb (49%)
Refinería	S, V, Ni (moderado)	S, V, Ni y K (20%)	S, V y Ni (21%)
Industria 1 y 2	Pb, Cu, Zn, Fe (Moderado)	Pb, Mn, Zn, Cu (26%)	K, Zn (31%)

Modelos de dispersión

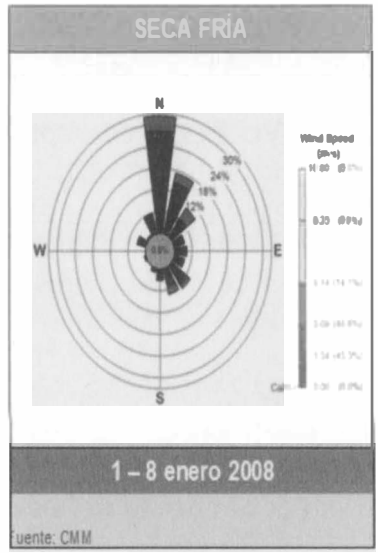
La Figura 13 muestra el transporte de la pluma de SO_2 emitida en el corredor Tula-Vito-Apasco. Se observa que la dispersión de la pluma es empujada por los vientos predominantes (de noreste a suroeste) hacia los sitios receptores (Ver Fig. 14). La concentración promedio anual estimada por el modelo de dispersión para el dominio local sobrepasa el valor establecido por la norma de calidad del aire (79 µg/m^3) en 196 sitios receptores dentro del dominio, lo cual representa un área de 784 km^2. Además, en 85 receptores (340 km^2), se excede el doble de ese valor. La pluma de contaminantes también abarca, aunque con una menor concentración (dentro de la norma) sitios receptores como Villa del Carbón, Teoloyucan y Melchor Ocampo, llegando a afectar a la Ciudad de México. Sin embargo, en ocasiones, los vientos corren de sur a norte invirtiéndose la pluma de dispersión y llegando a arrastrar los contaminantes de la ciudad de México a la zona de estudio.

Figura 13. Isolíneas de concentración de SO_2



Fuente: CEPAL SEMARNAT 2007 evaluación de externalidades ambientales del sector energía en las zonas críticas de Tula y Salamanca LC/MEX/L.788/Rev.1.

Figura 14. Viento predominante - Rosa de los vientos.



Modelo conceptual

El inventario de emisiones (Ver Fig. 3) señala que el 47% de las emisiones de PM_{10} corresponden a la industria petroquímica y del petróleo, el 42 % a la generación de energía eléctrica y el 7% a la industria del cemento y cal. Por su parte casi el total de las emisiones de SO_2 provienen de la industria petrolera y petroquímica de la región.

Las frecuentes inversiones térmicas en la región del corredor industrial Tula-Vito-Apasco permiten la acumulación de los contaminantes durante las primeras horas del día. Esta situación se modifica por el rápido crecimiento de la capa de mezcla durante las horas de mayor radiación solar y permite una buena ventilación durante la noche. Los peores escenarios de contaminación se presentan durante los meses de invierno.

Se observa la presencia de aerosoles secundarios formados a partir de las emisiones de SO_2 gaseoso. La presencia de iones de calcio neutraliza el HNO_2 presente en la atmósfera.

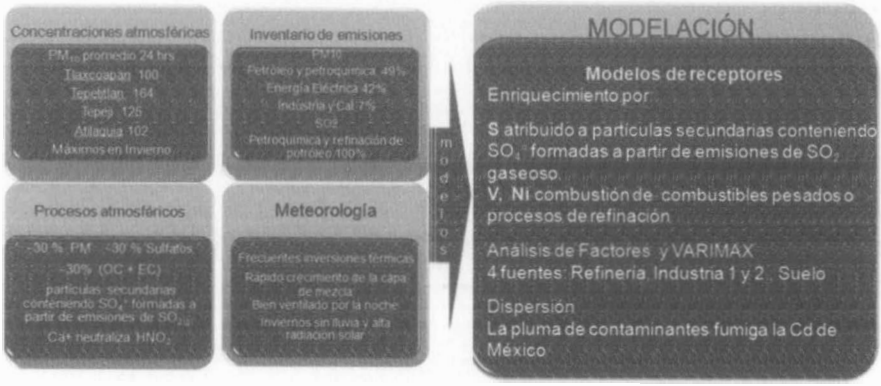
Así, la intensidad de las actividades humanas e industriales, bajo las condiciones meteorológicas que imperan en la región, empobrece

la calidad del aire, sobre todo durante el invierno, cuando las concentraciones atmosféricas no permiten la dispersión de los contaminantes y se rebasan las normas de calidad de aire para la protección de la salud de los habitantes. El municipio de Tlaxcoapan es uno de los sitios receptores en donde la carga de contaminantes es más alta.

Los resultados de los modelos de receptores identifican hasta cuatro fuentes de contaminantes principales: la industria del petróleo y la petroquímica, dos tipos de industria diferentes y otra fuente más, identificada como suelo.

Por su parte los modelos de dispersión muestran que la pluma de los contaminantes fumiga a la ciudad de México.

Figura 15. Modelo conceptual.



Conclusiones

- El entendimiento completo del ambiente atmosférico sólo es posible cuando se conjunta la información de modelos de receptores, de transporte e inventarios de emisión.
- Los modelos de receptores son útiles en la cuantificación de diferentes fuentes a las concentraciones ambientales, permiten validar inventarios de emisión y comprueban los resultados de los modelos de transporte químico.
- La comparación de modelos puede señalar inconsistencias y permite verificar la aplicabilidad de los modelos.

Referencias

1. Chow, J.C., Watson, J.G., 2002. Review of PM2.5 and PM10 apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model. Energy & Fuels16, 222-260
2. de Foy, B., Fast, J. D., Paech, S. J., Phillips, D., Walters, J. T., Coulter, R. L., Martin, T. J., Pekour, M. S., Shaw, W. J., Kastendeuch, P. P., Marley, N. A., Retama, A., and Molina, L. T. 2008. Basin-scale wind transport during the MILAGRO field campaign and comparison to climatology using cluster analysis, Atmos. Chem. Phys., 8, 1209–1224.
3. Fast, J. D., de Foy, B., Acevedo Rosas, F., Caetano, E., Carmichael, G., Emmons, L., McKenna, D., Mena, M., Skamarock, W., Tie, X., Coulter, R. L., Barnard, J. C., Wiedinmyer, C., y Madronich, S. 2007 A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns, Atmos. Chem. Phys., 7, 2233–2257, http://www.atmos-chem-phys.net/7/2233/2007.
4. Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K., Williamson, H.J., 1984. Review of receptor model fundamentals. Atmospheric Environment 18, 1507-1515.
5. Henry, R.C., 1997a. History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 37, 37-42.
6. Hopke, P.K., 1985. Receptor Modeling in Environmental Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York.
7. Hopke, P.K., 1999. An introduction to source receptor modeling. In Elemental Analysis of Airborne Particles, Landsberger, S., Creatchman, M., Eds. Gordon and Breach Science, Amsterdam, pp. 273-315.
8. Martínez-Carrillo M. A., Solís C, Isaac-Olive K, Andrade E., Beltrán-Hernández R., Martínez-Reséndiz G., Ramírez-Reyes A., Calvario Rivera C., Lucho-Constantino C. A. 2010 Atmospheric elemental concentration determined by Particle-Induced X-ray Emission at Tlaxcoapan in central Mexico, and its relation to Tula industrial-corridor emissions. Microchemical Journal 94, 48–52

9. NARSTO. 2004. Particulate Matter Assessment for Policy Makers: A NARSTO Assessment. P. McMurry, M. Shepherd, and J. Vickery, eds. Cambridge University Press, Cambridge, England.
10. Paatero, P. 1999. The Multilinear Engine a Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the N-Way Parallel Factor Analysis Model; J. Computat. Graph. Stat. 8, 854-888.
11. Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmetrics 5, 111–126.
12. SEMARNAT: 2006. Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología,.
13. Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. Atmos. Environ. 19 (1), 9–25.

10

Modelación de episodios de dispersión de radionúclidos en el valle de Chihuahua, México

Luis M. Rodríguez, Eduardo Herrera[1], Agustín García[2], Arón Jazcilevich, Emmanuel Diaz[2], Alfredo Campos[1], Jorge Carrillo[1], Elías Ramírez[1].

[1] Centro de Investigación en Materiales Avanzados. (CIMAV), Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chihuahua, México.

[2] Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA, UNAM), Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, México, D.F. México.

Resumen

La vigilancia de la calidad del aire en ciudades con un importante desarrollo industrial y humano, cobra cada vez relevancia como parte de un contexto de desarrollo sostenible. Este es el caso de la Ciudad de Chihuahua con aproximadamente 918321 habitantes, según las cifras extrapoladas de la CONAPO para el 2010. Para llevar a cabo una estricta vigilancia de la calidad del aire, esta ciudad tiene una serie de características geomorfológicas que deben ser tenidas en cuenta. La Ciudad de Chihuahua descansa sobre un manto geológico sedimentario formado por rocas intermedias del terciario superior constituido por tobas rioliticas, ignimbritas y andesitas basálticas, ricas en elementos pesados y actínidos naturales, aunque se suman otros isótopos cosmogénicos y antropogénicos debidos a los rayos

cósmicos y al fallout. Por tal razón, se ha estudiado en este trabajo el espacio y el tiempo de distribución de partículas radiactivas (que contiene elementos como el ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K, ^{7}Be y ^{137}Cs), por medio de varias campañas de muestreo durante los años de 2003, 2005 y 2007. Con el objetivo de evaluar el comportamiento de la dispersión de los isótopos mencionados mediante los fenómenos de transporte, se tomaron como ejemplo los datos de marzo 6 a 8 y de 11 hasta 13 abril 2007 usando el modelo multiescala denominado MCCM y contando para ello con la colaboración de especialistas del Centro Ciencias de la Atmósfera. Este programa se basa en el conocido modelo de mesoescala de Quinta Generación MM5. Las muestras de deposición colectadas durante el período fueron analizadas por espectrometría de rayos gamma con un detector de germanio hiper puro. Los resultados obtenidos fueron procesados mediante el SURFER, para trazar los esquemas en superficies tridimensionales, que establecen la distribución espacial de los radionúclidos en el área estudiada. Para la comparación de los resultados obtenidos mediante la observación y los obtenidos teóricamente se consideró un factor de proporcionalidad entre la concentración de las partículas PM_{10} y las actividades específicas de los isótopos. Los procedimientos de comparación entre los resultados observados y los teóricos se realizaron mediante el índice de concordancia de Willmott, de los cuales se constataron similitudes entre el ^{137}Cs y ^{7}Be, y entre el ^{238}U, ^{232}Th y el ^{40}K. El procesamiento de los datos teóricos se llevó a cabo considerando los isótopos de interés como nuevas especies o variables del programa MCCM.

Introducción

La ciudad de Chihuahua se encuentra en un valle formado por dos cuencas, la de Sacramento-Chuviscar, perteneciente al Río Sacramento y la de Tabalaopa-Aldama, perteneciente al río Chuviscar (28.8 ° de latitud, -106.2 ° longitud a 28.6 ° de latitud, -105.9 Longitud °), rodeada de montañas de poca elevación que van por toda la ciudad en sentido Norte - Sur.

Se encuentra cerca de uno de los más grandes depósitos de Uranio en México. La explotación de las minas de Uranio en Chihuahua se inició en la década de 1970 y duró hasta 1983 en los depósitos de Peña Blanca. El proceso de concentración de Uranio se llevó a cabo por Uranio de México (URAMEX) (L. Colmenero, et al 2004). Los depósitos de Peña Blanca están ubicados cerca de Aldama Chihuahua

10 kilómetros al noroeste de la Ciudad de Chihuahua. Estas actividades humanas podrían haber aumentado la concentración de algunos de los radionúclidos naturales como el Uranio-238 (^{238}U), Torio-232 (^{232}Th), y el Potasio-40 (^{40}K), en el suelo, agua y polvo aerotransportado. Además de esto, la generación de radionúclidos cosmogónicos como ^{7}Be, está constantemente entrando en la atmósfera debido a la interacción entre los rayos cósmicos y los elementos tales como el Nitrógeno en la parte alta de la tropopausa. También es importante el hecho de que en 2003 restos de ^{137}Cs en partículas de aerosol y en suelo, se detectaron en la Ciudad de Chihuahua, probablemente producidos por el fenómeno de fallout generado a partir del accidente de Chernóbil en 1986.

Se determinaron fuentes de emisión locales de radionúclidos naturales y antropogénicos aerotransportados en el Valle de Chihuahua, usando el WEPS-MCCM, sistema conjunto para el estudio de calidad del aire que acopla los modelos Wind Erosion Prediction System y el Mustiscale Climatic Chemistry Model. Para este fin, se incorporaron nuevas especies (radionúclidos naturales ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K, ^{7}Be, y antropogénicos, ^{137}Cs). Llamamos entonces a este sistema de WEPS-MCCM (Díaz, ES, et al., 2008).

Se analizaron dos episodios de concentraciones elevadas de PM_{10}: Uno de ellos comprendido entre los días 6 a 8 marzo de 2007 y el otro del 11 al 13 abril de 2007. Durante estos episodios, se detectaron importantes niveles de radiactividad.. El Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los Efectos de las Radiaciones Atómicas (UNSCEAR) estima un valor promedio de dosis anual, por radiación terrestre, correspondiente a ^{238}U, ^{232}Th y ^{40}K, de 0,5 mSv para sitios de actividad radiológica normal. Basados en este dato y en la información obtenida de la zona de estudio, se hace evidente la existencia de una actividad radiológica anormal en Chihuahua y con esto, la importancia de una supervisión constante. Para los isótopos ^{137}Cs y ^{7}Be, los valores medidos fueron: 1 mBq/m^3 y 220 mBq/m3 respectivamente. La Norma Oficial Mexicana, en la NOM-O06-NUCL-1994, establece como nivel máximo para el isótopo ^{137}Cs, 8 Bq/m^3. Para el isótopo cosmogónico, ^{7}Be, dicha norma establece una concentración máxima en el aire en 1000 Bq/m3.

Acoplamiento del MCCM a las condiciones geográficas y de uso de suelo de la ciudad de Chihuahua.

Se generaron tres dominios de estudio en el pre-procesador TERRAIN de MM5 de las siguientes dimensiones: Dominio 1, 60x60 celdas de 27 km / celda, el Dominio 2, 61x61 celdas de 9 km / celda, y de Dominio 3, 40x40 celdas de 3 km / celda, teniendo como punto central las coordenadas: 28.6166° de latitud, y -106.0666° de longitud, correspondiente al centro de la Ciudad y que establecen las condiciones de frontera para los cálculos y el procesamiento de la información meteorológica y topográfica, así como las propiedades y el uso del suelo. La Figura 1 muestra los tres dominios generados en el pre-procesador TERRAIN de MM5.

El uso de suelo urbano fue actualizado (celdas en rojos) en el Dominio 3 para la ciudad de Chihuahua reparametrizando las celdas correspondientes a la extensión de la ciudad. La Figura 2 muestra los tipos originales de uso del suelo generado por el TERRAIN. La Figura 3 representa el tipo y el uso del uso del suelo para el TERRAIN actualizado.

Se establecieron dos sitios de estudio y análisis denominados, CIMAV, ubicado en el norte de la Ciudad en 28.716166° de Latitud y -106.13300° de Longitud, y PAPELERA, ubicado en el sur de la Ciudad en 28.654750° de Latitud y -106.06225° de Longitud. La Figura 4 muestra la ubicación de los sitios de referencia.

Dado que las especies radiactivas incorporadas al sistema tienen periodos de vida media considerablemente largo (53 días para 7Be, 1.4E10 años para Th232), fueron tratados como partículas no-reactivas. En trabajos futuros la se incorporará el decaimiento radioactivo para el análisis y descripción del comportamiento del transporte y de la desintegración de ^{137}Cs para el modelado de tiempos de transporte más largos.

Para las condiciones iniciales y de frontera, se utilizó información global de Final Analysis (FNL) (UCAR, 2007) con una resolución de 1.0 * 1.0 grados cada 6 horas (Final Analysis, 2007).

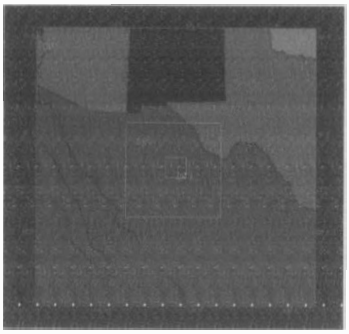


Figura 1. Dominios de estudio

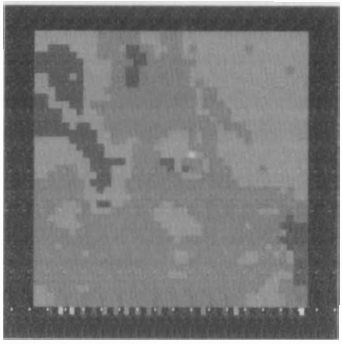


Figura 2. Uso de suelo original en el dominio 3

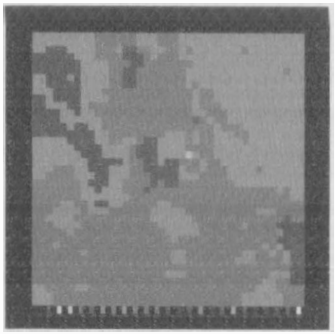


Figura 3. Uso de suelo actualizado en dominio 3.

Figura 4. Ubicación CIMAV papelera.

Descripción de los escenarios:

Se establecieron dos periodos de análisis de la dispersión de radionúclidos en el Valle de Chihuahua.

Escenario 1: Abarca el periodo del 6 al 8 de Marzo de 2007. Se incluyen ambos sitios, CIMAV y PAPELERA para el análisis estadístico del comportamiento meteorológico y de transporte de PM_{10}. Adicionalmente se tomaron en cuenta para el análisis de la dispersión de radionúclidos, 41 sitios del monitoreo de suelo superficial en la zona urbana del Valle de chihuahua y sus alrededores. El periodo

de análisis involucra la presencia de masas de aire frío y una corriente de chorro que cruza principalmente la región norte del País, causando heladas y clima seco en los estados de Chihuahua y Durango (Boletín Meteorológico Vespertino, CFE, Marzo de 2007).

Escenario 2: Abarca el periodo del 11 al 13 de Abril de 2007, también se incluyen los sitios de CIMAV y PAPELERA para el análisis estadístico de la parte meteorológica y de transporte de contaminantes. El periodo de análisis involucra la presencia del frente frio 49 junto con la presencia de masas de aire frio, ambos sistemas interactúan con una corriente de chorro que cruza principalmente por la región norte del País, causando clima de fresco a frio en la parte este del norte de la República Mexicana, y clima de templado a fresco en la parte norte durante la noche y la mañana. Se registran heladas en la parte Norte del Estado de chihuahua y los vientos soplan con una intensidad de 20 a 40 Km/h aproximadamente, con ráfagas de hasta 50 Km/h (Boletín Meteorológico Vespertino, CFE, Abril de 2007).

Campaña de muestreo de suelo superficial:

A fin de comparar los resultados del modelo, se llevó a cabo una campaña de monitoreo de suelo superficial. Se recolectaron un total de 34 muestras de suelo en un área aproximada de 600 km2. Los sitios de recolección se muestran en el mapa de la Figura 5. Estas muestras recibieron un tratamiento mecánico para separar la fracción denominada limo (partículas menores a 75 μm) y la cual fue analizada por espectrometría gamma utilizando un detector de germanio hiper puro (HPGe) (7500 CANBERRA SL), de la geometría coaxial con 80 cm3 de volumen activo, el 1,9 KeV / canal (Kilo electrón voltios por canal).

Resultados y discussion

Variables Meteorológicas y de Transporte

Escenario 1: De acuerdo a los resultados obtenidos de la evaluación estadística de los parámetros meteorológicos y de contaminantes, se puede considerar que el rendimiento del modelo para el caso de la

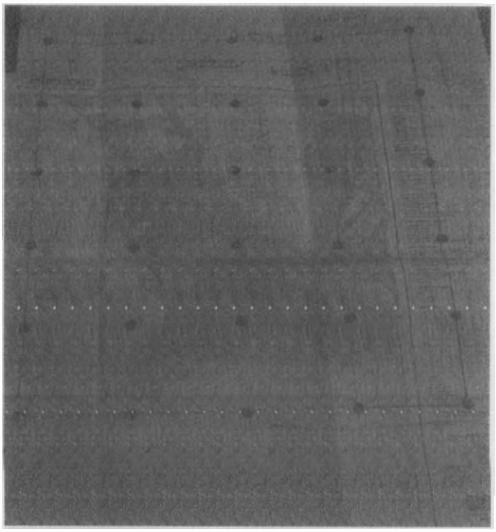


Figura 5. Área para la Campaña de Monitoreo de Suelo Superficial.

temperatura y PM_{10} es Bueno, con índices de concordancia por arriba del 86% para la variable de temperatura y por arriba de 67% para las PM_{10}, y los criterios de aproximación para la desviación estándar de los valores predichos (σ_p) y observados (σ_o), así como el valor de la Raíz de la Desviación Cuadrática Media RDCM son aceptables para ambos sitios en este escenario.

En este primer escenario, hay una variación significativa en los valores de temperatura observados durante las últimas horas de la noche y primeras horas de la mañana del día 6 de Marzo (21h5 a 07h6, 21h del día 5 Mazo y 7h del día 6 de Marzo, respectivamente) y del día 7 de Marzo (23h6 a 09h7) (UTC-7), debido a que el modelo no represento de manera adecuada los valores observados de temperatura para estos periodos.

Esto se debe a la presencia de una masa de aire frío y una corriente en chorro en altura, principalmente en el norte del país durante el periodo analizado, ocasionando heladas y clima seco en el área estudiada. La ausencia de humedad en la atmósfera conduce a un enfriamiento más marcado que es evidente en los resultados de la comparación de la variabilidad de la temperatura de los datos observados

con los predichos para este período. Después de las primeras horas de la mañana y después del efecto de la incidencia de la luz solar sobre la superficie, esta se calienta y luego, por transferencia de calor por convección en la atmósfera, la temperatura aumenta hasta llegar al punto donde la temperatura calculada por el modelo coincide con los datos observados. Debido a la baja evaporación, el aumento de la temperatura en los datos observados es mayor que el presentado por el modelo durante la tarde (17h6 y 13h6 en 13h7 a 17h7) tal como se muestra en la Figura 6. Sin embargo, el rendimiento general del modelo para esta variable en este período se considera razonablemente Bueno. La rugosidad del terreno afecta a la velocidad del viento y la turbulencia. Mientras más irregular es la superficie del terreno, menor es la velocidad del viento, pero más alta la turbulencia.

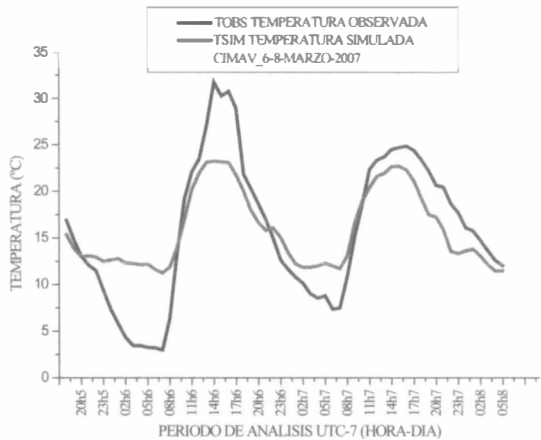


Figura 6. Comportamiento de la Temperatura –Sitio CIMAV_6-8-Marzo-2007 – Datos Predichos (Linea Roja) *Vs.* Datos Observados (Línea Negra).

El tamaño y la densidad de los objetos encontrados en la superficie, tales como edificios y árboles, impactan en la rugosidad del terreno. Estos factores no son considerados por esta versión del modelo (MM5) en la instrumentación meteorológica para las zonas urbanas, donde, en comparación con zonas con otro uso de suelo, presentan

un cambio significativo en la rugosidad del terreno. La intensidad del viento es entonces sobreestimada para las zonas urbanas, en un grado mayor o menor dependiendo de la densidad y el tamaño de los edificios en el área de análisis.

Sin embargo, para el caso de la intensidad del viento, el funcionamiento del modelo se considera aceptable ya que los índices de concordancia son superiores al 55% en todos los casos a pesar de que los valores de la RDCM son mayores que la desviación estándar de los valores observados (σ_o), la diferencia es mínima y los resultados concuerdan con los obtenidos en estudios realizados anteriormente (García, 200; Jazcilevich, et al 2003; Yolanda N. Rosoff., et al) con respecto a esta variable.

Dado que las corrientes de viento son relativamente de baja intensidad, el efecto de la sobreestimación de la fuerza del viento no es significativo para el desempeño del modelo en la dispersión de partículas, como se muestra en las Figuras 7 y 8, obteniendo índices de concordancia de hasta 71% para este período.

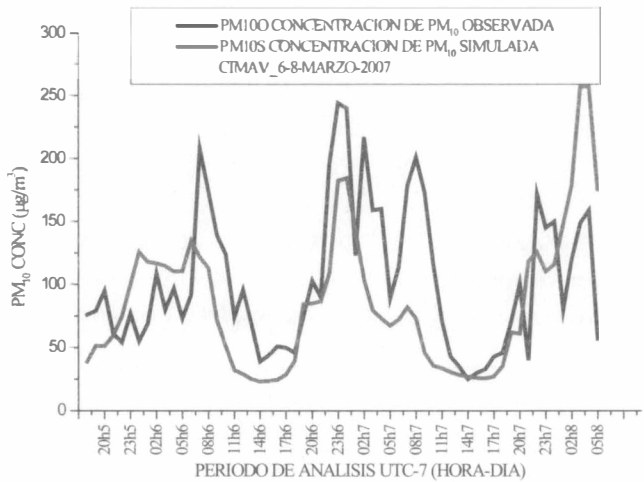


Figura 7. Concentración de PM_{10} –Sitio CIMAV_6-8-Marzo-2007– Datos Predichos (Línea Roja) *Vs.* Datos Observados (Línea Negra).

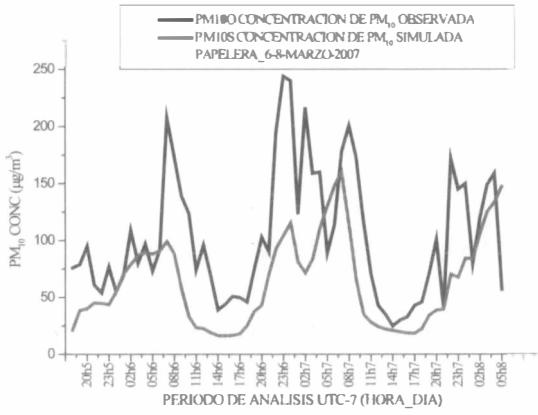


Figura 8. Concentración de PM_{10} –Sitio PAPELERA_11-13-Abril-2007– Datos Predichos (Línea Roja) *Vs*. Datos Observados (Línea Negra).

Escenario 2: El comportamiento del modelo en el caso de la Temperatura y PM_{10}, puede considerarse razonablemente bueno, con índices de concordancia por arriba del 89% para la variable Temperatura, y por arriba del 56% para PM_{10}, y con un criterio de aproximación para los valores de la desviación estándar de los valore predichos (σ_p) y observados (σ_o), así como de la RDCM, se cumplen para ambos sitios en el escenario.

Aunque en este período también se tiene la presencia de un frente frío, el frente frío número 49, las condiciones de humedad en el ambiente son ligeramente más altos que para el *escenario 1*, debido a esto, las temperaturas medias no son tan drásticamente disminuidas, obteniendo un mejor rendimiento del modelo en este escenario para la variable temperatura. A pesar de todo, el desempeño del modelo en el transporte de PM10 puede ser considerado como razonablemente aceptable, con índices de concordancia de hasta 70%. La razón principal de la variación entre los resultados de Marzo y Abril, es la diferencia en la intensidad de los vientos entre los dos escenarios. Para el *escenario 1*, la velocidad media del viento varía entre 0 m / s y 3 m / s (0 a 10,8 km / h), de viento en calma a brisa ligera de

acuerdo a la escala de Beaufort, mientras que para el *escenario 2*, la velocidad del viento se intensifica, variando desde 0 m / s a 5 m / s (0 a 18 km / h) para los datos observados, y de 0 m / s a 9 m / s (0 a 32 km / h) para los datos simulados, de vientos moderados a fuertes según la escala de Beaufort.

Vale la pena señalar que durante las primeras 40 horas del proceso en el *escenario 2* (18 horas del 10 de abril a 09 horas del 12 de abril, Fig. 9 y Fig. 10), así como en algunas horas del *escenario 1*, el modelo sobreestima las intensidades de viento, y sin embargo, alcanza a representan, de forma razonablemente aceptable, el comportamiento de la dispersión de partículas, que muestran que los picos de concentración más altos coinciden con intensidades de viento bajas. Esto provoca una acumulación de partículas en ausencia de las condiciones adecuadas de dispersión, y tienden a concentrarse en zonas con vientos en calma.

La Figura 8 Se puede observar que durante las horas en que aumenta la velocidad del viento, se hace presente una dilución de partículas en la atmósfera, reduciendo su concentración, hasta el punto

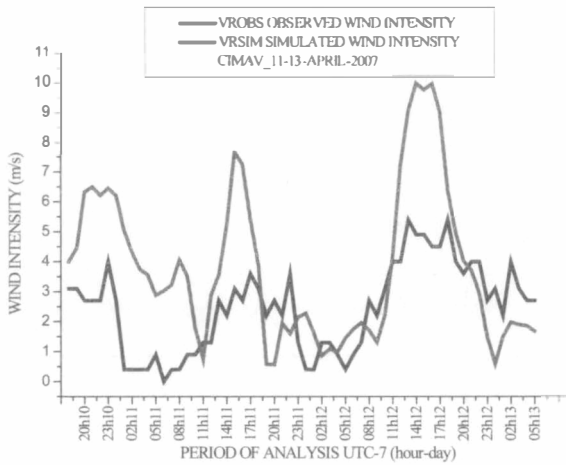


Figura 9. Intensidad de viento –Sitio CIMAV_11-13-Abril-2007– Datos Predichos (Línea Roja) *Vs.* Datos Observados (Línea Negra).

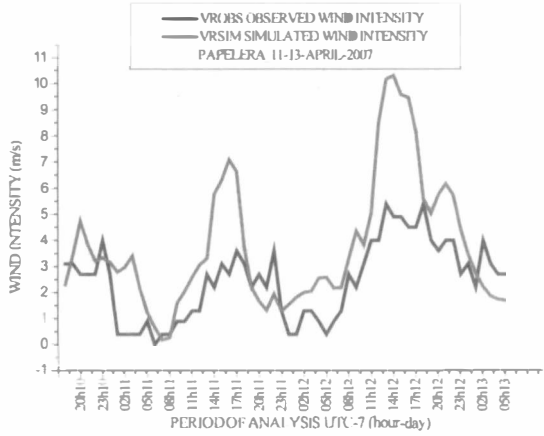


Figura 10. Intensidad del Viento –Sitio PAPELERA- 11-13-Abril-2007 –Datos Predichos (Línea Roja) *Vs.* Datos Observados (Línea Negra).

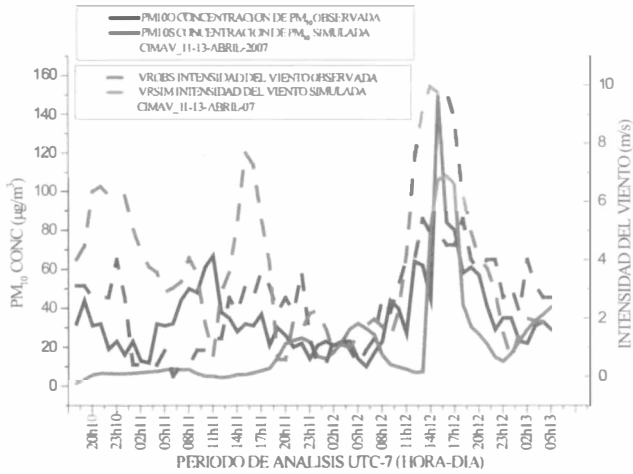


Figura 11. Comportamiento General de los Valores Observados (Líneas en Negro) y los Valores Simulados (Líneas en Rojo) para ambos factores, Intensidad del Viento (Líneas Punteadas) y para la concentración de PM10 (Líneas Continuas) para el sito CIMAV – Escenario 2.

donde la velocidad del viento supera el umbral de velocidad a la cual se empieza a desarrollar el fenómeno de la erosión, arrastrando partículas procedentes de zonas con uso de suelo susceptibles a este efecto, y siendo aerotransportadas en la dirección de los vientos; esto incrementa la concentración de partículas en la atmósfera, como se muestra en la Figura 11, durante las horas 10h12 a 16h12 del proceso.

En las Tablas 1 y 2 se muestra un resumen del análisis estadístico de las variables meteorológicas y el transporte de PM10 para los dos sitios de referencia en ambos escenarios.

Tabla 1. Resultados del Análisis Estadístico para Temperatura e Intensidad del Viento

Statistical Parameters	Temperature (°C)				Wind Intensity (m/s)			
	March 6th to 8th		April 11th to 13th		March 6th to 8th		April 11th to 13th	
	CIM	PAP	CIM	PAP	CIM	PAP	CIM	PAP
σp	4.03	4.33	5.18	5.17	1.02	0.99	2.56	2.45
σo	7.63	7.63	4.04	4.04	1.10	1.10	1.45	1.45
RMSE	4.27	4.20	3.13	2.96	1.54	1.40	2.53	2.13
Ic	**0.86**	**0.87**	**0.89**	**0.90**	**0.55**	**0.60**	**0.61**	**0.70**

Tabla 2. Resultados del Análisis Estadístico para PM_{10} en los sitios CIMAV y PAPELERA

Statistical Parameters	PM_{10} ($\mu g/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)	PM_{10} ($\mu g/m^3$)
	March 6th to 8th	March 6th to 8th	April 11th to 13th	April 11th to 13th
	CIM	PAP	CIM	PAP
σp	55.10	39.42	20.82	27.78
σo	56.31	56.31	22.12	22.12
RMSE	57.46	58.93	26.09	31.11
Ic	**0.71**	**0.67**	**0.70**	**0.56**

Análisis del Transporte de Radionúclidos

La Figura 12 muestra los resultados obtenidos durante el monitoreo de suelo superficial (fracción de limos).

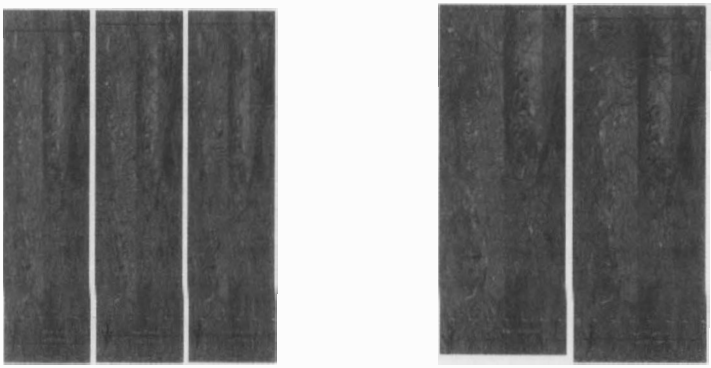


Figura 12. Distribución Especial de las Concentraciones de ^{238}U ^{232}Th, ^{40}K, ^{7}Be y ^{137}Cs En la Ciudad de Chihuahua, Obtenidas durante la Campaña de Monitoreo de Limos.

Estos datos se compararon con los obtenidos con el modelo.

En la Tabla 3 se muestra los resultados del análisis estadístico de las correlaciones existentes entre las variables de los datos observados. En la Tabla 4 se muestran los resultados de este mismo análisis para los datos predichos por el modelo.

Del análisis estadístico entre los resultados de las mediciones y los obtenidos por el modelo, podemos considerar que éste último tiene un desempeño razonablemente Aceptable, siendo consistentes las principales correlaciones existentes entre los Radionúclidos Naturales, así como entre el Cesio y el Berilio, como se muestra en las Tablas 3 y 4. La Tabla 4 muestra una probabilidad de error cero de la entre la información que se compara de las variables salidas del modelo, esto se debe a la gran cantidad de datos generados en el proceso de simulación (60 datos de cada sitio; un datos por hora de análisis. Cerca de TRES MIL datos generados en el período analizado). Debido a esto, la dispersión estadística de los datos analizados, tiende a cero.

Tabla 3. Correlation Between Radionuclide in Silts – 2007

	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	^{7}Be
^{232}Th	0.737			
P	0.000			
^{40}K	0.705	0.818		
P	0.000	0.000		
^{7}Be	0.454	0.252	0.164	
P	0.008	0.158	0.362	
^{137}Cs	0.375	0.186	0.106	0.767
P	0.031	0.301	0.557	0.0001

*P = Probability of error or deviation between the compared information

Tabla 4. Correlation Between Simulated Radionuclide – 2007

	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	^{7}Be
^{232}Th	0.872			
P	0.000			
^{40}K	0.872	.999		
P	0.000	0.000		
^{7}Be	0.197	0.197	0.197	
P	0.000	0.000	0.000	
^{137}Cs	0.197	0.197	0.197	0.999
P	0.000	0.000	0.000	0.000

*P = Probability of error or deviation between the compared information

La Figura 13 muestra la distribución espacial de los radionúclidos en el área estudiada, con base en los resultados del proceso de simulación.

Se pueden observar algunas diferencias entre los resultados predichos y los valores observados debido a una variación en las fechas de realización de cada uno de estos procedimientos. Como se muestra en los parámetros meteorológicos, las condiciones de intensidad del viento para el período de marzo son de relativa calma, aunque a partir de los últimos días de marzo, y durante varios días de los

meses de abril y mayo se hacen presentes algunas ráfagas de viento que van de los 39 Km / h, hasta 98 km / h como fue el caso del día 21 de junio de 2007 (Estación Meteorológica de 772.250, Chihuahua México), con dirección Este-Suroeste. Esta ráfaga de viento provocó un importante movimiento de las partículas superficiales del suelo, y por consiguiente, la reubicación de estas en diferentes lugares en dependencia de la dirección del viento y de la intensidad del arrastre, en los días posteriores el análisis.

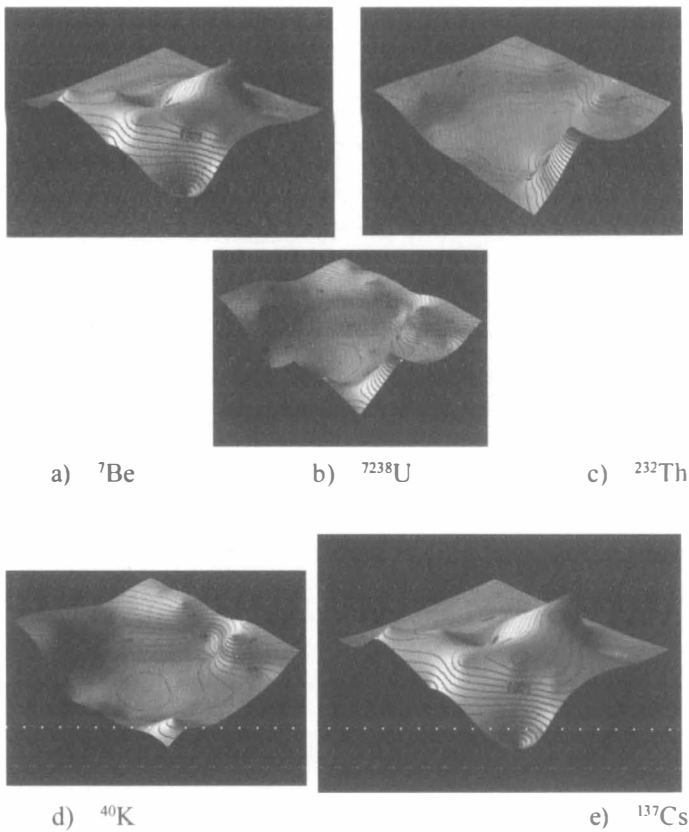


Figura 13. Distribución especial de los radionúclidos, derivada del proceso de simulación en el Valle de Chihuahua. Las líneas en gegro representan líneas de Iso-Concentración. Las elevaciones y depresiones son indicativas de mayor o menor concentración respectivamente.

Análisis gráfico de los resultados de la Dispersión de Radionúclidos utilizando una herramienta de visualización en tercera dimensión

Las Figura 14 es una pequeña parte que representa el proceso de animación para el análisis de los resultados de la simulación, utilizando la herramienta de visualización Vis5D. Podemos observar que parte de los vientos dominantes durante el período de Abril tienen dirección Noroeste, proveniente del Sur-Oeste, arrastrando cantidades de partículas con contenido de isótopos radiactivos del Valle de Chihuahua y sus alrededores, a la zona de Aldama, que es una de las zonas con mayor del área en proceso de estudio.

Los resultados muestran la posibilidad de que el viento arrastre las emisiones de partículas de la ciudad de Aldama y sus alrededores, y se depositen en el Valle de Chihuahua y en otras zonas, cuando los vientos soplan del noreste, para luego ser transportado a la ciudad de Aldama y sus alrededores cuando los vientos están soplando en la dirección opuesta.

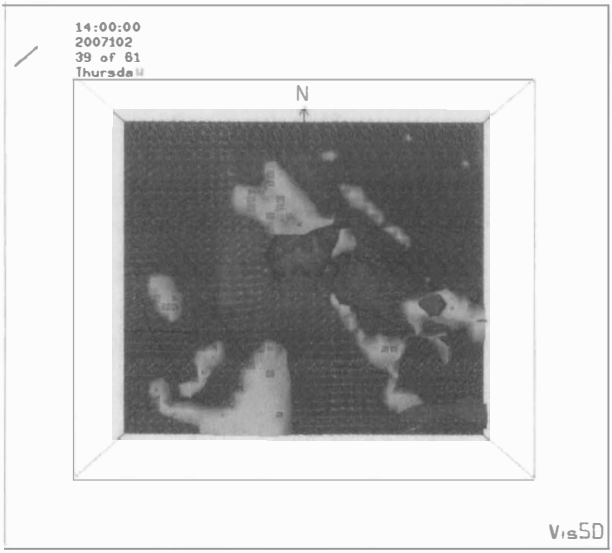


Figura 14. Dispersión de Radionúclidos - Hora 39th del proceso (08h12-UTC) – Escenario 2.

Conclusiones

Se obtuvieron resultados razonables para ambos escenarios analizados, tanto para los parámetros meteorológicos, así como para la representación del transporte de PM_{10}.

La simulación de la dispersión de radionúclidos mediante modelos de dispersión como MCCM se hizo por primera vez en México a través de este estudio, así que los resultados cualitativos obtenidos se pueden catalogar como exitosos y que puede tomarse como base para la realización de investigaciones futuras sobre este tema, además de estar en posibilidades de mejorar de los resultados obtenidos durante esta investigación. En los párrafos anteriores se presenta un desglose de los resultados del análisis, tanto para los parámetros meteorológicos, así como para la representación del transporte de PM_{10} y de radionúclidos. Dado que los datos de actividad específica recabados es aproximadamente diez veces superior a la concentración de fondo establecida para zonas con actividad radiológica normal, de todos y cada uno de los isótopos en la zona seleccionada para su estudio, es muy importante continuar con las actividades de vigilancia radiológica, así como de la aplicación de herramientas como el modelo de dispersión utilizado en este trabajo, para evaluar de forma continua la distribución espacial y temporal de radionúclidos tales como ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K, ^{7}Be y ^{137}Cs, en áreas con niveles anormales de radiactividad como la región de Aldama, el Valle Chihuahua y sus alrededores.

Agradecimientos

CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología), Por el apoyo financiero para la realización de este proyecto; CCA (Centro de Ciencias de la Atmósfera), Por su hospitalidad y soporte Técnico y Científico, y a Williams Vázquez del CCA

Parte de la información utilizada para este estudio proviene de los Research Data Archive (RDA) que son soportados por la Computational and Information Systems Laboratory (CISL) en el National Center for Atmospheric Research (NCAR). NCAR que es auspiciado por la National Science Foundation (NSF). La información original está disponible para la RDA (http://dss.ucar.edu) en bases de datos denominadas ds083.2

Referencias

1. Aron D. Jazcilevich, et al 2003: An Air Quality Modeling Study Comparing two possible Sites for the New International Airport for Mexico City.
2. Boletín Meteorológico vespertino 11 a 13 de abril de 2007, CFE
3. Boletín Meteorológico vespertino 06 a 08 de marzo de 2007, CFE
4. Colmenero L., Montero M.E., Villalba L., Rentería M., Torres E., García M., García R., Mireles F., Herrera E., and Sanchez D., 2004: Uranium-238 and thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico.
5. Diaz, E.N., Tatarko, J., Jazcilevich, A.D., Garcia, A.R. 2008. MCCM-WEPS: A computational tool to study and evaluate air pollution by dust particles over Mexico City. Meeting Abstract. Joint Assembly of the American Geophysical Union; Fort Lauderdale, FL; May 27-30, 2008.
6. Final Análisis: http://www.mmm.ucar.edu/mm5/mm5v3/data/fnl.html and http://dss.ucar.edu/datasets/ds083.2/
7. Forkel. R. (2003). Manual del Multiscale Climatic Chemistry Model (MCCM). Traducción del Dr. Agustín García Reynoso. (www.ine.gob.mx/descargas/calaire/rep_fin_proy_mccm.pdf)
8. García R. A., 2002: Evaluación de Escenarios Utilizando el Modelo Regional de Calidad del Aire Multiscale Climate Chemistry Model. Tesis doctorado
9. Garcia, R.A., Schoenemyer, T., Jazcilevich, A., Ruiz-Suarez, D.G., Fuentes-Gea, V., 2000. In: Longhurst, J.W.S., Brebbia, C.A., Power, H. (Eds.), Implementation of the Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM) for Central Mexico, Air Pollution VII, WIT Press, Southampton, pp.71–78, ISBN 1-85312-822-8.
10. Grell, G. S. Emeis, W.R. Stockwell, T. Schoenemeyer, R. Forkel, J. Michalkes, R. Knoche, W. Seidl, 2000: Application of a Multiscale, Coupled MM5/Chemistry Model to the Complex Terrain of the VOTALP Valley Campaign. Atmospheric Environment, 34, 1435-1453

11. Grell, G.A., Dudhia, J., Stauffer, D.R., 1994: A description of the fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5); NCAR Thecnical Note TN-398+SRT.
12. Hagen et al., 1999, L.J. Hagen, L.E. Wagner and E.L. Skidmore, Analytical solutions and sensitivity analyses for sediment transport in WEPS. Trans. ASAE**42** 6 (1999), pp. 1715–1721. View Record in Scopus | Cited By in Scopus (11)
13. Hagen et al., 1995, L.J. Hagen, L.E. Wagner, J. Tatarko, E.L. Skidmore, A.A. Durar, J.L. Steiner, H.H. Schomberg, A. Retta, D.V. Armbrust, T.M. Zobeck, P.W. Unger, D. Ding and I. Elminyawi, Wind Erosion Prediction System: technical description. In: Proceedings of WEPP/WEPS Symposium, August 9–11, Des Moines, IA, , Soil and Water Conservation Society, Ankeny, IA (1995).
14. INEGI, 2005: Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
15. INEGI, 2000: Censo Nacional de Población y Vivienda 2000
16. Jazcilevich, D.A., Garcia, A., Gerardo Ruiz-Suarez, L., 2002. A modeling study of air pollution through land-use change in the Valley of Mexico. Atmospheric Environment 36, 2297–2307.
17. Oyanadel, A., Painemal, D., Leon, J-F., Chiapello, I., Gallardo, L., 2006:AEROSOL LOADING OVER SANTIAGO DE CHILE (33°.3'S 70°.5'W, 500 m.a.s.l.): A COMPARISON BETWEEN SATELLITE AND IN SITU MEASUREMENTS
18. Peter Suppan and Gerd Schädler, 2004: The impact of highway emissions on ozone and nitrogen oxide levels during specific meteorological conditions
19. Stockwell, W.R., Middleton, R.P., Chang, J.S., Tang, X., 1990. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. Journal of Geophysical Research 95, 16343–16367.
20. UCAR, 2007: http://dss.ucar.edu/datasets/ds083.2/
21. UNSCEAR: Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly
22. Wagner, 1996, L.E. Wagner; An overview of the Wind Erosion Prediction System. In: International Conference on Air Pollution

from Agric. Operations, February 7–9, Kansas City, MO, , MidWest Plan Service, Iowa State Univ, Ames, IA (1996), pp. 73–78.

23. Wagner and Hagen, 2001, L.E. Wagner and L.J. Hagen, Application of WEPS generated soil loss components to assess off-site impacts. In: D.E. Stott, R.H. Mohtar and G.C. Steinhardt, Editors, Sustaining the Global Farm (2001), pp. 935–939.
24. Willmott, 1981: C.J. Willmott , On the validation of models. Phys. Geogr.**2** (1981), pp. 184–194.
25. Yolanda N. Rosoff., et al: MM5 Simulations Of Diurnal Winds And Moisture Transport In The Mt. Everest Area Of The Nepal Himalayas: Some Initial Findings.

11

Efecto de la interacción entre generadores fotovoltaicos y contaminantes atmosféricos

Mireya Ruiz Amelio*

* Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col Vicentina, Iztapalapa, 09340, México, D.F.
e-mail : myra@xanum.uam.mx

Resumen

El suministro de energía a partir de fuentes convencionales (petróleo, carbón, gas natural), así como los procesos de transformación, transmisión y distribución de la misma, son responsables de la emisión a la atmósfera de cantidades significativas de bióxido de carbono y otros contaminantes, con las deplorables consecuencias hasta ahora registradas: calentamiento global, alteración en el equilibrio ecológico, daños en los ecosistemas y en la salud. Estas circunstancias han favorecido un interés creciente en el uso de las energías renovables.

Introducción

La generación fotovoltaica es una de las opciones actuales para generar electricidad sin dañar el ambiente ya que no hay emisión de

gases de efecto invernadero ni de desechos. Entre las ventajas que aporta la tecnología fotovoltaica debe mencionarse que al no emplear fluidos ni tener partes movibles, la electricidad se genera en forma limpia y silenciosa. Los avances tecnológicos alcanzados garantizan confiabilidad y durabilidad; los gastos de operación y mantenimiento no son considerables. Debido a su carácter modular es posible ir aumentando la potencia en la medida en que se incremente la demanda. Los módulos pueden transportarse fácilmente e instalarse rápidamente. La energía generada puede usarse directamente, almacenarse localmente o alimentar la red de distribución existente. Los sistemas fotovoltaicos pueden configurarse en diferentes formas. Algunos sistemas fotovoltaicos están conectados a la red eléctrica (SFVCR) y otros son sistemas fotovoltaicos (SFV) autónomos o independientes, que funcionan en forma aislada sin conectarse a la red de distribución.

El término SFV incluye los módulos fotovoltaicos, inversores, baterías, controladores, interruptores, estructuras para sostener los módulos y todos los componentes necesarios para cada caso particular. Los SFVCR a diferencia de los SFV autónomos no requieren ni baterías ni controladores en virtud de que no almacenan energía.

Los módulos fotovoltaicos transforman la energía radiante del sol en energía eléctrica a través de celdas fotovoltaicas interconectadas entre sí en serie y en paralelo para proporcionar una tensión, una corriente y una potencia dada. La mayor parte de los equipos eléctricos se alimenta con corriente alterna, por lo que los SFV tanto los conectados a la red como los autónomos necesitan inversores para la energía que se genera como corriente directa se transforme en corriente alterna.

Hasta hace poco tiempo la producción de electricidad fotovoltaica se destinaba principalmente a sitios aislados. En los últimos años son los SFVCR, instalados en las zonas urbanas, los que predominan a nivel mundial. Estos sistemas están compuestos por un generador fotovoltaico que se encuentra conectado a la red eléctrica convencional a través de un inversor, produciéndose un intercambio de energía en ambas direcciones. Si la producción fotovoltaica supera el consumo

local, transmitirá el excedente a la red; cuando la energía generada en forma fotovoltaica es insuficiente, entonces a través de la red se proporcionará la energía faltante.

México es un país privilegiado en lo referente al alto nivel de irradiación solar incidente en gran parte de su territorio, con una irradiación promedio diaria anual estimada superior a 4.4 kWh/m^2-día en todo el territorio nacional y en algunas regiones con valores mayores de 6 kWh/m^2-día, situación que hace factible la instalación de sistemas fotovoltaicos para producir electricidad máxime si se comparan estas intensidades con las que tienen los países líderes en la implantación de la tecnología fotovoltaica como es el caso de Alemania (3.2 kWh/m^2-día) y el de Japón (4 kWh/m^2-día).

Sistema fotovoltaico en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

La Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I) ha impulsado el desarrollo de programas ambientales en sus instalaciones con la finalidad de transformar a la institución en un prototipo de universidad sustentable y de compartir esta experiencia con la comunidad universitaria y con la sociedad. Uno de esos programas corresponde al sistema fotovoltaico conectado a la red de 60 kWp, que se puso en funcionamiento en octubre de 2009, con la finalidad de explorar y experimentar el funcionamiento de sistemas alternos generadores de energía eléctrica no contaminante, de disminuir el consumo de energía eléctrica derivada de combustibles fósiles y de contribuir a la mejora de la calidad ambiental al disminuir la emisión de contaminantes.

El SFVCR se encuentra ubicado en la terraza de un inmueble de cuatro niveles, el edificio B (Figura 1). En la planta baja se ubican tres auditorios y las oficinas de la Coordinación de Sistemas Escolares; los otros tres niveles están ocupados por aulas destinadas a la docencia. El sistema está integrado por 286 módulos de silicio multicristalino, potencia nominal de 210 W, marca Tenesol modelo TE 2000. Tienen una inclinación de 19° con respecto a la horizontal y están orientados hacia el sur magnético con la finalidad de optimizar la producción de energía al captar la mayor cantidad de radiación

Figura 1. Edificio B.

solar durante todo el año. Están distribuidos en 19 subarreglos de 14 módulos (dos series conectadas en paralelo y cada serie de 7 módulos) y 2 subarreglos de 10 módulos en serie. Cada uno de los subarreglos está conectado a un inversor de 2500 W marca Tenesol, modelo El 2500. Las hileras de módulos están separadas entre sí por una distancia de 0.8 m para evitar que generen sombras entre ellos especialmente en las horas en que hay una mayor insolación, y para facilitar las operaciones de mantenimiento. Los perfiles transversales y los soportes de fijación son de acero inoxidable galvanizado en caliente, anclados en bases de concreto (Figura 2). Las estructuras de soporte de los módulos son de aluminio. Todos los tornillos son de acero inoxidable. En la Figura 3 se muestra el cuarto técnico que alberga a los inversores, cajas con los interruptores, el sistema de adquisición de datos y el tablero general. Con la finalidad de: explorar y evaluar el comportamiento de los componentes del sistema, tener control de la producción, detectar cualquier falla en el generador fotovoltaico, validar los modelos teóricos aplicados a partir de ciertos datos y conocer el desempeño del sistema a largo plazo, el SFCR tiene un

sistema de adquisición de datos que permite monitorear variables de interés como son: tensiones fotovoltaicas y de la red, corrientes fotovoltaicas y de la red, energía producida, potencia, temperatura, relación de desempeño, irradiación, tiempo de producción, etc.

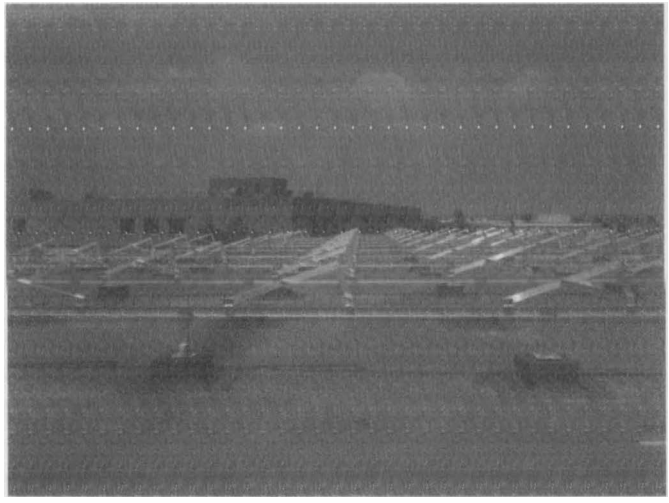


Figura 2. Bases de concreto y soportes metálicos.

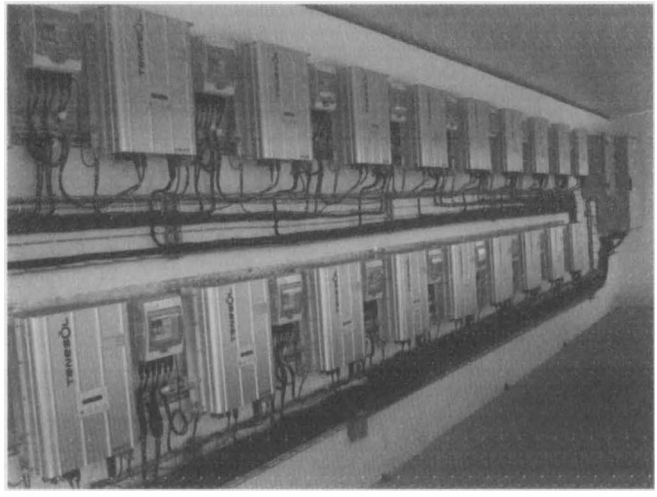


Figura 3. Cuarto técnico.

El sistema utilizado es el Energrid Data EG32, V 3.0 al que se conectan los inversores mediante un interfaz RS485.

También registra y almacena las medidas climatológicas provenientes de los sensores externos de temperatura e irradiación en el plano del arreglo.

Además de poderse consultar en tiempo real, el sistema almacena los datos que registra automáticamente: datos diarios (registro todos los días a la medianoche); datos detallados (cada 10 minutos) y datos acumulados para una semana, un mes y un año, y desde la puesta en servicio. Para la gestión y explotación de los datos registrados se utiliza el programa Gridsoft,

¿Son realmente sustentables los sistemas fotovoltaicos?

Los SFV generan electricidad a partir de la energía solar sin tener que consumir ningún combustible fósil. Sin embargo para la manufactura, instalación y eliminación de los componentes del sistema al término de su vida útil, se emplea energía proveniente de centrales termoeléctricas que al quemar petróleo, carbón o gas natural contaminan severamente el ambiente. Esto nos conduce a formularnos la pregunta: ¿son realmente sustentables los sistemas fotovoltaicos? es decir, ¿generan más energía de la que se utilizó para fabricarlos? y si la respuestas es afirmativa ¿en qué medida?

Emisiones en el ciclo de vida

Para hacer una evaluación del impacto que tiene el uso de la tecnología fotovoltaica, debe hacerse un inventario de la energía empleada en las etapas que constituyen el ciclo de vida de un sistema fotovoltaico (Figura 4).

Fabricación

En la cadena de fabricación de los sistemas fotovoltaicos comerciales a base de silicio cristalino también se considera la energía requerida para la fabricación de los inversores, estructuras de soporte y demás accesorios. De todos estos procesos es el de manufactura de los módulos el que consume más del 80% de la energía. Para hacer

una estimación de la misma, se han realizado numerosos estudios mediante los que se asigna un valor que varía entre 11 y 45 MWh_t/kW_p; las variaciones se atribuyen a diferencias tecnológicas. Para los inversores se estima un valor de 0.17 MWh_t/kW_p [1].

Figura 4. Ciclo de vida de los sistemas fotovoltaicos.

Transporte

Con frecuencia suele suceder que los módulos fotovoltaicos se fabrican en sitios alejados del lugar en el que se instalan. Usualmente se transportan por barco en tanto que otros materiales empleados en la instalación se obtienen localmente o se transportan en trailers o vagones. Existe una base de datos para estimar la energía consumida en este rubro [2].

Generación y Mantenimiento

En la fase de operación no hay ningún suministro externo de energía, todos los sistemas de control se alimentan con energía fotovoltaica por lo que no se emiten contaminantes durante el tiempo en el que funcionan estos sistemas. Se recomienda lavar con agua los módulos 2 veces al año, por lo que en esta etapa tampoco se daña el ambiente.

Recolección

La etapa denominada recolección comprende la desinstalación y el transporte al sitio en el que los materiales serán reciclados.

Reciclado

Los módulos fotovoltaicos contienen materiales que pueden ser recuperados y reutilizados en nuevos módulos o en otros productos. Con esta acción se beneficia al ambiente no sólo por diminuir el volumen de desechos sino que se reduce la energía requerida para proporcionar materias primas. El proceso de reciclado industrial de los módulos de silicio ya existe. Se han desarrollado procesos de recuperación de materiales semiconductores [3], vidrio y aluminio.

La Agencia Internacional de Energía (IEA) ha establecido una metodología para caracterizar la sustentabilidad de la tecnología fotovoltaica que permite evaluar los beneficios ambientales y el tiempo necesario para que un módulo fotovoltaico genere una cantidad de energía similar a la empleada en su fabricación [4].

En primer término hay que determinar para un país específico los combustibles fósiles que son sustituidos por la generación fotovoltaica y las tecnologías empleadas para transformar los combustibles en electricidad.

En la Figura 5 se muestra el perfil típico de carga diario para Japón, en el que se puede observar que para la demanda base se emplea energía nuclear, hidroeléctrica y geotérmica; para la demanda promedio se utiliza gas natural y carbón, en tanto que para la demanda pico es el petróleo el combustible empleado, por lo que en el caso de Japón el petróleo es el combustible sustituido.

Una vez identificado el combustible sustituido y la eficiencia promedio de generación de las plantas se cuantifica el combustible térmico remplazado en términos de energía primaria, es decir la energía primaria no consumida. A partir de este valor pueden entonces evaluarse los beneficios ambientales cuantificando la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Posteriormente se realiza un balance neto de energía en el que se resta a la energía fotovoltaica que se generará en los 30 años de vida útil del sistema la cantidad de energía empleada para la fabricación de los módulos. Por último se determina de acuerdo con las condiciones de irradiación solar del sitio en el que se ubica el sistema FV el tiempo necesario para que un módulo FV genere una cantidad de energía similar a la empleada en su fabricación.

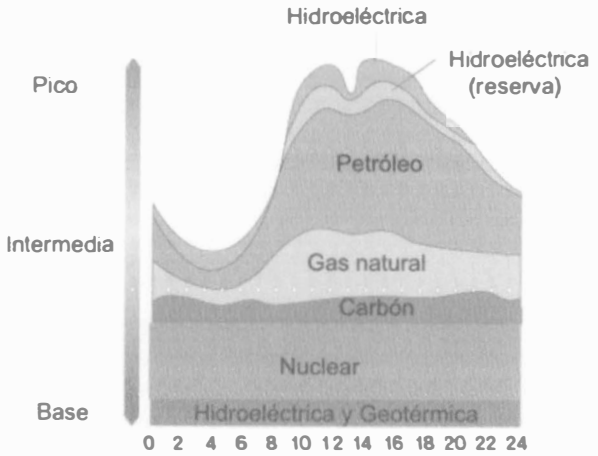


Figura 5. Suministro de energía en Japón, suministro diario. Fuente: FEPC 2006.

La IEA siguiendo esta tecnología realizó un estudio para 12 países cuyos resultados se muestran en la Figura 6. De acuerdo con esta tabla Inglaterra es un país que disminuirá en mayor cantidad los gramos de CO_2 y también de los óxidos de nitrógeno y de azufre al sustituir la quema de carbón por generación fotovoltaica. Los países que emplean gas natural como combustible emiten menos cantidades de CO_2 y de óxidos de azufre pero las cantidades emitidas de óxidos de nitrógeno son mayores que las producidas en países que emplean carbón o petróleo.

Dependiendo de la irradiación solar, de la tecnología empleada y de la eficiencia del sistema el tiempo de recuperación de la energía empleada en la fabricación de los módulos fotovoltaicos varía entre 2 y 4 años.

Existe una publicación de la IEA [5] en la que aparecen los valores estimados para otros países incluyendo a México al que se le asigna un valor de 556g por cada kWh generado con tecnología fotovoltaica, por lo que durante la vida útil del sistema FV de la UAMI se evitará que se emitan a la atmósfera 1330 toneladas de CO_2. En la Figura 7 se muestra una de las dos pantallas en las que la comunidad universitaria puede consultar en tiempo real la cantidad de potencia

instantánea generada, la energía acumulada y las emisiones de CO_2 evitadas desde la puesta en funcionamiento del sistema.

Figura 6. Balance neto de energía.

País	Combustible reemplazado (supuesto)	Factores de emisión del combustible reemplazado (g/kWh)		
		CO_2-eq	NO_x	SO_2
Austria	Carbón	949	0.85	0.82
Canadá	Carbón	1 004	1.26	5.20
Suiza	Gas natural	429	1.37	0.01
Alemania	Carbón	1 094	0.64	0.53
Dinamarca	Carbón	949	0.85	0.82
España	Carbón	960	3.81	7.00
Francia	Carbón	949	0.85	0.82
Gran Bretaña	Carbón	1 115	3.49	1.09
Japón	Petróleo	742	0.30	0.20
Países Bajos	Gas natural	411	1.50	0.01
Suecia	Gas natural	429	1.37	0.01
US,California	Gas natural	499	0.57	0.32
Austria	Carbón	949	0.85	0.82

Impacto del ambiente en los generadores fotovoltaicos

El depósito y acumulación de partículas sobre los vidrios de los módulos afecta el desempeño eléctrico de las celdas ya que disminuyen la reflectancia y la transmitancia del vidrio. Las partículas depositadas pueden ser de origen natural o industrial en las áreas urbanas. La superficie del vidrio es lisa y en consecuencia las fuerzas de adhesión entre las partículas y la superficie son grandes, por lo que

permanecerán adheridas aún cuando el viento circule a alta velocidad, además la sedimentación no ocurre homogéneamente en toda la superficie. El flujo de sedimentación de las partículas finas depende tanto de la velocidad del viento como de la concentración de polvo, a mayor velocidad del viento mayor acumulación [6]. Las partículas finas como las de cemento y carbón resultado de los procesos de combustión ocasionan una mayor reducción en la eficiencia que el depósito de partículas gruesas [7].

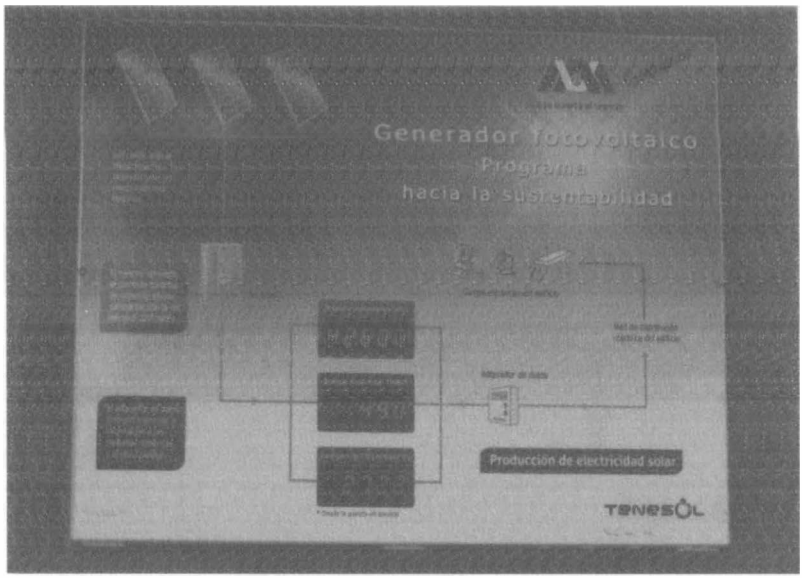


Figura 7. Viernes 9 de abril de 2010, 12:22 horas.

Como resultado del monitoreo se observó un decaimiento notable en la producción de energía el 17 de noviembre de 2009 a pesar de que las condiciones climatológicas no eran sensiblemente diferentes a las de los días previos. Visualmente se observó que los vidrios tenían una película negruzca fuertemente adherida a diferencia del polvo que con frecuencia cubre la superficie, pero que se levanta fácilmente. Cada uno de los 21 subarreglos registró una disminución similar en la eficiencia, comportamiento que se mantuvo hasta que se hizo una limpieza a todos los módulos como se muestra en la Figura 8.

Figura 8. Limpieza de los vidrios de los módulos.

Una vez concluido el lavado con agua de los vidrios de los módulos, el sistema regresó a los niveles de eficiencia previos al 17 de noviembre.

Conclusiones

Los estudios realizados muestran la sustentabilidad de la tecnología fotovoltaica para generar electricidad cuando se evalúa el ciclo de vida de los sistemas fotovoltaicos, por lo tanto es benéfico para el cuidado del ambiente utilizar la energía solar.

Para poder evaluar el impacto que tiene la generación de energía fotovoltaica en el ambiente es necesario incrementar los bancos de datos confiables a partir de la caracterización experimental de los SFV en los sitios en que se instalan.

Las mejoras tecnológicas futuras contribuirán a disminuir aún más las emisiones contaminantes al mejorar los procesos de manufactura empleando menos recursos y obteniendo celdas más eficientes.

Referencias

1. R. Kannan, K.C. Leong, R. Osman, H.K. HO and C.P. Tso, (2006) Life cycle assessment study of solar PV systems: An example of a 2.7 kW_p distributed solar PV system in Singapore. Solar Energy 80, 555-563.
2. GEMIS (2002). Global emission model for integrated systems, GEMIS 4.1 Database. Öko-Insitut Darmstads, Germany.
3. Report PV Cycle (2007) Study on the development of take back an recovery system for photovoltaic products. Grant number 03MAP092.
4. IEA PVPS Task 10 (2008), Analysis of PV System's values beyond energy by country and stakeholder.
5. IEA (2009) CO_2 Emissions from fuel combustion.
6. D. Goossens and E. van Kerschaever (1999) Aeolian dust deposition on photovoltaic solar cells: the effects of wind velocity and airborne dust concentration on cell performance. Solar Energy 66, 4, 277-289.
7. M.S. El-Shobokshy and F. M. Hussein (1993) Effect of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells. Solar Energy, 51, 6, 505-511.

12

Fracaso del Hoy no Circula Sabatino

Dr. Héctor G. Riveros*

* Cinvestav IPN Unidad Mérida

Resumen

El Hoy No Circula consiste en sacar de la circulación un día a la semana al 20% de los vehículos, es una medida aplicada para reducir la contaminación atmosférica en la Ciudad de México, que ha sido implementada en otros países y se extendió recientemente a los días sábado para todos los vehículos con holograma 2, sin importar cuáles sean sus emisiones.

Introducción

Se han realizado varios intentos para reducir la contaminación: se reformularon las gasolinas GR, se les agregó oxígeno GO, se implantó la revisión semestral de las emisiones vehiculares RO y el Hoy no Circula HNC en 1989. La venta de gasolina Magna Sin (sin plomo) permitió el uso de convertidores catalíticos, reduciendo las emisiones contaminantes. Sin embargo, las medidas de la contaminación en el aire de la Zona Metropolitana del Valle de México ZMVM parecen depender poco de los intentos para reducirla, como se muestra en la Figura 1.

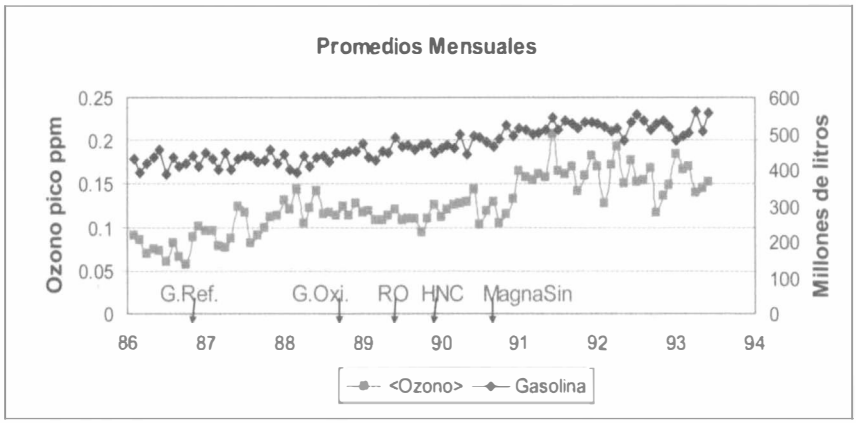


Fig. 1. Ozono y consumo de gasolina en la Zona Metropolitana del Valle de México y las fechas de aplicación de las Gasolinas Reformuladas, Oxigenadas, Revisión Obligatoria y el Hoy No Circula.

El Hoy No Circula de 1989

El HNC se aplicó después de una reunión con expertos internacionales los que recomendaron su aplicación, lo que se hizo sin publicar una estimación de las reducciones esperadas en las emisiones de contaminantes. El programa Hoy No Circula (HNC) oficialmente se considera un éxito, sin embargo, un análisis de la información disponible hace dudar sobre esta interpretación, y puede considerarse que los resultados son muy pobres comparados con los costos incurridos. Cuando en el 20 de noviembre de 1989 se implantó (como una medida temporal) el programa "Hoy No Circula" se hizo con el fin de retirar de la circulación, en los días laborables, el 20% de los autos particulares. Si los coches particulares consumen el 60 % de la gasolina, podemos esperar una reducción del 12 % en los días laborables. Si el consumo de gasolina no cambia sábados y domingos, tenemos una reducción real de 5/7 de 12% o sea 8.6%. Este cálculo implica que la población que utiliza ese transporte se queda en su casa esos días. Si por el contrario, se desplaza en algún otro vehículo

particular, o usa el transporte público, el consumo de gasolina se incrementan en un porcentaje difícil de estimar, reduciendo aún más el posible impacto del programa.

Podemos decir que una acción es un fracaso cuando no se producen los resultados esperados. El Hoy No Circula (HNC) se implementó para reducir la contaminación medida en el aire de la ciudad de México. En 1989, cuando se instauró la medida por primera vez y 5 días a la semana, NO SE OBSERVÓ NINGUNA REDUCCIÓN EN LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE DE LA CIUDAD, lo bueno que puede decirse es que mejoró la vialidad temporalmente y redujo el consumo de gasolina en un 5%. Lo malo es que parte de la población que utilizaba coches nuevos poco contaminante se vio forzada a usar el transporte público altamente contaminante, lo que ocasionó que las emisiones totales fueran prácticamente las mismas. Eskeland [1] en 1995 y Davis [2] en 2006 llegan a la misma conclusión. El Ozono es el que sobrepasa la norma de concentración en el aire y se intenta reducir sus valores medidos.

El Monóxido de Carbono CO es emitido en 99% por los vehículos a motor y su concentración en el aire la podemos usar como indicador del uso de estos.

Dado que es una variación súbita en las emisiones se debe observar mejor analizando los datos de tres semanas antes y después de aplicarla. Promediando por día de la semana, los efectos se deben mostrar de lunes a viernes, y los datos de sábado y domingo sirven como referencia de control. En la escala horizontal el lunes aparece de 1 a 24 horas, el martes de 25 a 48 y el domingo de 145 a 168 horas en las Figuras 2 y 3

Las Figuras 3 y 4 no muestran cambios significativos de lunes a viernes comparados con los datos de sábado y domingo que no se ven afectados por el HNC. Los datos son de las estaciones Tlanepantla, Xalostoc, Merced, Pedregal y Cerro de la Estrella.

En Junio del 2004, la Secretaria del Medio Ambiente SMA actualizó el programa HNC, estimando en 450 000 los vehículos retirados de la circulación evitando el consumo de 1 876 200 litros de gasolina (4.17 litros/coche) y la emisión de 920 Ton de CO, 40 Ton de Hidrocarburos HC y 15 Ton de Óxidos de Nitrógeno NOx [3]. Esta

estimación no toma en cuenta el incremento en las emisiones ocasionados por el incremento en el transporte público de los ocupantes de los coches que no pueden circular. La gente no se queda en su casa si no tiene coche.

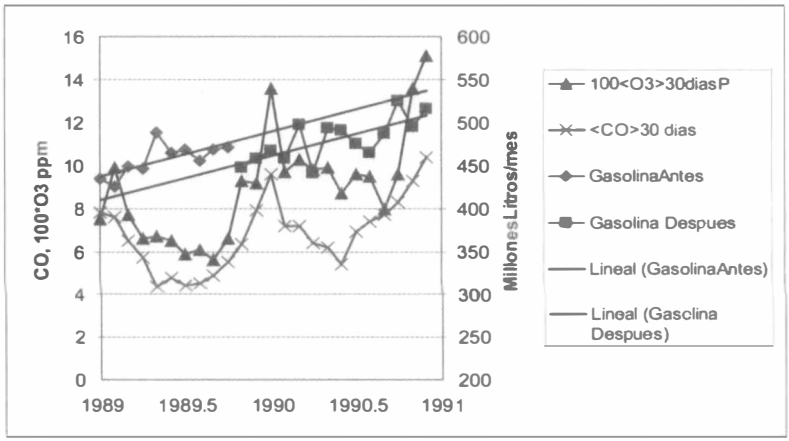


Fig. 2. Consumo de gasolinas antes y después del 20 de noviembre de 1989, promedio mensual del valor pico de Ozono ($100xO_3$ ppm) y promedio móvil (30 días) del pico de Monóxido de carbono (CO ppm) en los meses cercanos a la fecha de implementación del programa Hoy No Circula. Las líneas rectas son regresiones a los datos del consumo de gasolina y la distancia entre ellas permite estimar en 5% la de reducción en su consumo.

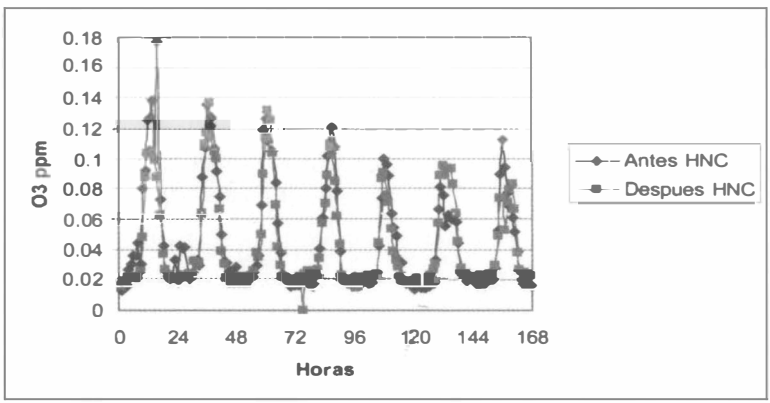


Fig. 3.- Promedio de las concentraciones de Ozono O_3 medidas cada hora en las 5 estaciones principales de la SMA del GDF, de lunes a domingo.

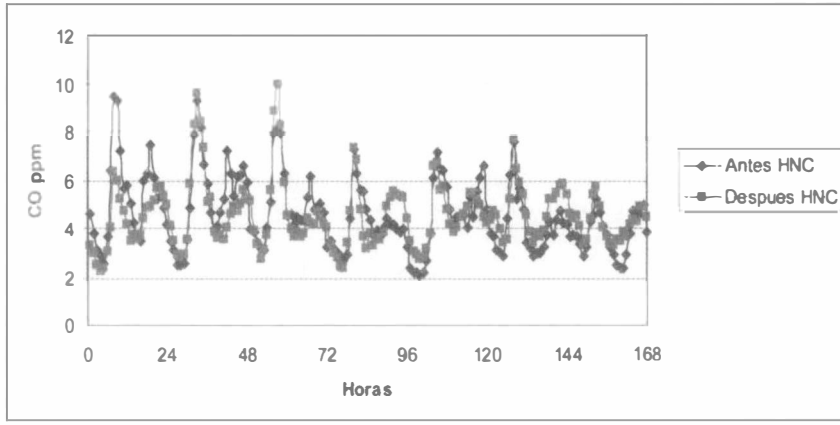


Fig. 4. Promedio de las concentraciones de Monóxido de Carbono CO medidas cada hora en las 5 estaciones principales de la SMA del GDF, de lunes a domingo.

El Hoy no circula sabatino

Para proponer el HNC sabatino se recurrió a la asesoría del Clean Air Institute CAI (2007) [4] que evaluó la propuesta original que proponía sacar de circulación a todos los vehículos sin tomar en cuenta el holograma de clasificación. La Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal afirma en su propuesta para el HNC sabatino que la contaminación atmosférica es mayor en los fines de semana. El informe del CAI incluye las siguientes figuras. La Figura 5 (2 del estudio del CAI) muestra el promedio por día de la semana para el Ozono en las 5 estaciones principales de medida de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico RAMA.

Podemos observar que aunque sábados y domingos circulan todos los vehículos la contaminación es prácticamente la misma en todos los días de la semana. El problema no era mucho peor los fines de semana. Pero el ozono es un contaminante que se forma en la atmósfera de la ciudad. Lo que los vehículos emiten en un 99% es el monóxido de carbono CO, cuyas concentraciones nos indican la actividad vehicular y las podemos ver en la siguiente Figura 6

Figura 2. Comportamiento típico semanal del ozono por estación de monitoreo en la ZMVM, enero – octubre 2007

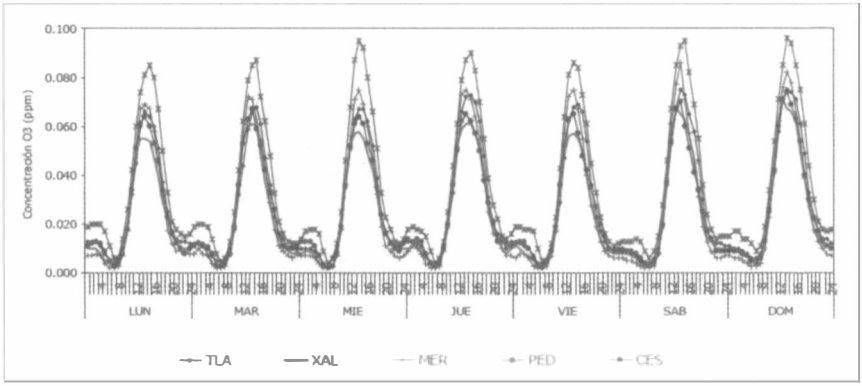


Figura 5. Los valores pico de Ozono por estación de medida muestran las variaciones de la concentración.

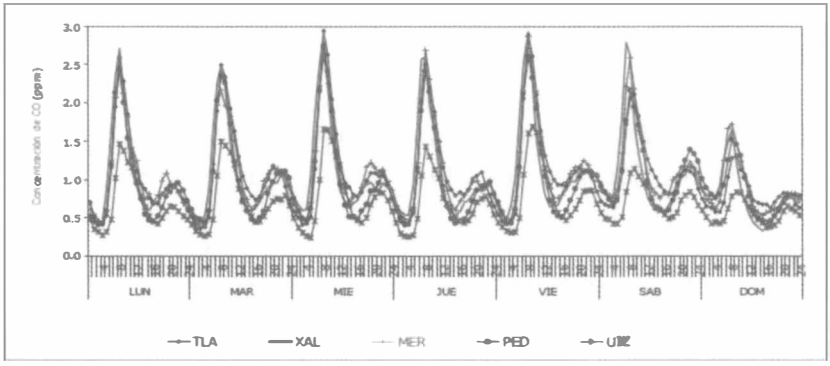


Figura 6. EL CO los sábados no es mucho mayor que otros días de la semana, a pesar de que circulan todos los coches.

El CAI calcula los consumos de gasolina para día hábil como 14 482 530 litros, sábado 14 999 366 litros y HNC sabatino 12 570 386 litros. Los sábados calcula 4 % más que en día hábil y una reducción del 19 % si se aprueba el HNC sabatino. También calculan las emisiones de CO como 1298 Ton en día hábil, 1568 Ton en sábado y

1299 Ton en HNC sabatino. Según esto, el sábado se emite un 20 % más que en día hábil, pero la figura 6 muestra menos CO los sábados contradiciendo los valores calculados. De la figura 6 podemos ver una ligera reducción los sábados y una mayor los domingos, mostrando una reducción en la actividad vehicular. Podemos concluir que no hay más actividad vehicuiar los sábados y reducir las emisiones de CO no va a reducir los valores medidos de Ozono.

Sin embargo, el CAI concluye que la medida producirá reducciones notables en las emisiones. El párrafo siguiente esta tomado del estudio [4] presentado en la pagina WEB de la SMA del GDF.

5.2.1 Conclusiones del análisis de reducción de emisiones

Actualmente, en la ZMVM, existe un incremento de contaminación los sábados comparado con días hábiles. De acuerdo con los cálculos realizados, si se aplica la restricción vehicular sabatina dejarían de circular 518,348 vehículos, y estos dejarían de emitir al día 29 toneladas de HC, 17 toneladas de NOx, 269 toneladas de CO, 2.32 toneladas de partículas PM10, 5,732 toneladas de CO2, 0.88 toneladas de CH4, 0 25 toneladas de N2O y 6.58 toneladas de compuestos tóxicos. La Tabla 17 muestra el resumen de las reducciones por entidad federativa y por tipo de contaminante si se aplica la restricción sabatina

Podemos reconstruir parte de los cálculos del CAI, basados en sus estimaciones de los recorridos diarios de los coches y los factores de emisión (gramos/kilómetro) de los contaminantes. La Tabla I muestra el resultado.

Las Ton/día son el producto del número de vehículos por los km/día y los factores de emisión en g/km, transformando gramos a Ton. En NOx el CAI menciona 17 y la Tabla I dice 18.1 Ton/día. Calculando la reducción en % en las emisiones diarias: HCT 4.8 %, NOx 3.4 % y CO 4 %. Un cálculo más completo debería incluir el incremento en las velocidades promedio en la ciudad que reducen la contaminación y el incremento en emisiones asociados a los 725 000 (1.4 personas/coche) personas que dejan de transportarse en sus vehículos. Los 518 348 vehículos incluye a los 325 521vehículos recientes, que contaminan mucho menos que el transporte público. El error de este cálculo radica en que consideran que los 725 000 personas que circulaban en coche, no utilizan otro medio de transporte. No se incluye ninguna estimación de las emisiones asociadas

al incremento de pasajeros en microbuses y taxis, como si todos viajaran en el metro o trolebús. Pagaron por un estudio incompleto y si le hubieran hecho caso se hubiera incrementado aún más la contaminación. Esto fue una predicción que llevé muchas veces a la SMA, llegando a las páginas del periódico Reforma. El hacer pública esta predicción hizo que se modificara, exentando a los vehículos de modelo reciente. Finalmente la medida aprobada solamente sacó de circulación a los vehículos que tienen holograma 2. Esto hizo difícil estimar si la contaminación iba a reducirse o a incrementarse, ya que sacando vehículos mejora el tráfico y reduce ligeramente el consumo de gasolina, pero el mayor uso del transporte público incrementa las emisiones.

Tabla 1.

Modelos años	V	Dist. km/día	HCT g/km	NOx g/km	CO g/km	HCT Ton/día	NOx Ton/día	CO Ton/día
Hasta 1983	46166	25	6.255	2.1	76.4	7.2	2.4	88.2
1984-1990	52454	25	5.684	2.1	55.6	7.5	2.8	72.9
1991-1996	94207	25	3.59	2.4	31.4	8.5	5.7	74.0
Más 1997	325521	36	0.475	0.618	2.919	5.6	7.2	34.2
Totales	518348					28.7	18.1	269.2

La predicción [5] se basó en el análisis de los datos de 1989, cuando se aplicó el HNC entre semana, sin que se observara reducción en la contaminación en el aire. En 1989 se sacaron de circulación un 20 % de los coches, todos sin convertidor catalítico; aunque mejoró la vialidad y hubo una pequeña reducción en el consumo de gasolina, no bajaron las medidas en el aire. El uso masivo del transporte público con mal mantenimiento, compensó las reducciones. Sabiendo esto, el sacar en 2008 a vehículos poco contaminantes para obligarlos a usar otros más contaminantes hubiera incrementado la contaminación. Para apoyar la nueva propuesta, calcularon que retirando de la circulación solamente 350 000 vehículos las reducciones en las emisiones [6] serían de 74 toneladas de Compuestos Orgánicos Volátiles COV, de 50 toneladas de NOx y 818 toneladas de CO (estos

valores son 5 % de las emisiones diarias para COV, 10 % para NOx y 17 % para CO; dado lo alto de estos valores tendría que notarse una reducción en el aire). Dado que se sacó de circulación a la mitad de los coches recientes, podemos quitar la mitad de su contribución en el cálculo del CAI y quedarnos con que la reducción en las emisiones de HCT serían 25.9 Ton/día (3.7 %), las de NOx de 14.5 Ton/día (2.7%) y las de CO son 252.1 Ton/día (3.7%). Este es el cálculo que debe haber hecho la SMA, pero publicaron valores mucho mayores tratando de justificarla.

Medidas a los vehículos en circulación con sensor remoto

Los valores de las emisiones totales están calculados en el inventario de emisiones 2006 [7], en donde se mencionan los factores de emisión correspondientes para vehículos con sistemas de control de misiones o sin él; aunque cabe mencionar que los taxis aparecen como menos contaminantes que los coches privados. Sin embargo, las medidas con sensor remoto [8] dicen lo contrario. El sensor remoto mide los gases del escape mientras los coches circulan por las calles de la ciudad, sin molestar a los conductores; y con los datos de la placa se localiza el tipo de coche.

Los vehículos se midieron en calles del Estado de México EM y del Distrito Federal, las Figuras 7 muestran los datos del Distrito Federal que son muy parecidos a los del EM. En el DF se midieron 12043 coches particulares, 3854 taxis, 530 de otros estados, 3222 particulares del EM, 164 a diesel y 341 microbuses. Vale la pena mencionar que en campañas anteriores con el sensor remoto no se dieron a conocer los datos del transporte público. Los 12043 datos del CO emitidos por coches particulares fueron acomodados en orden creciente por una computadora y numerados. Este número de orden fue dividido entre el número de coches y se uso para el eje horizontal. Cero es el coche con menos emisiones y uno es el que tiene mayor emisión. La curva representa mejor las emisiones que su valor promedio y su desviación normal. Solamente los microbuses emiten más CO que el resto de los vehículos y por esta razón el CO en el aire ha disminuido mucho.

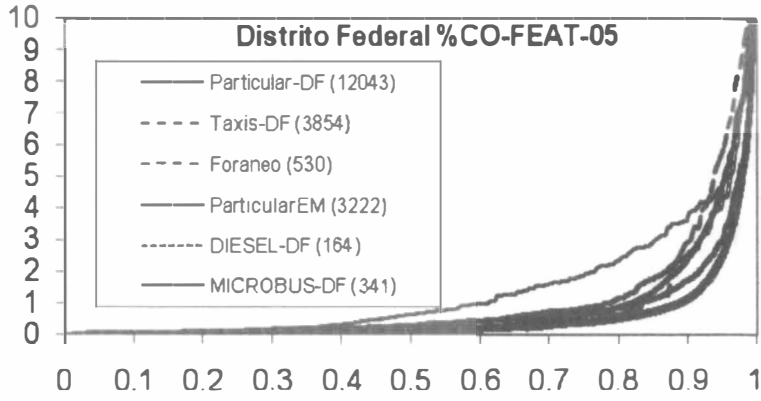


Fig. 7a.- Emisiones de CO medidas con sensor remoto, en 2005.

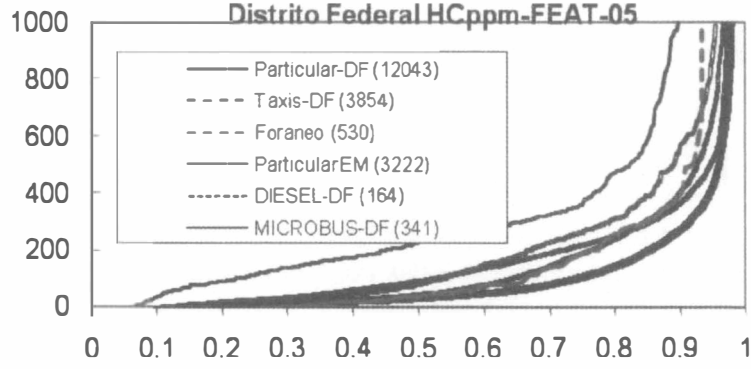


Figura 7b.- Emisiones de HC medidas con sensor remoto. Microbuses, taxis y foráneos emiten más que los coches particulares.

En las Figuras 7 se nota que el transporte público es el principal contaminador de la ciudad y que el transporte privado es el más limpio. Los NOx [8] medidos en el aire en los últimos años se mantienen constantes, los convertidores catalíticos pierden su eficiencia para

NOX mucho más rápido que para CO y los vehículos de uso intensivo circulan 6 veces más que los particulares (200 km diarios y 30 km diarios). Requieren cambiar convertidor anualmente, pero el transporte público concesionado parece no cambiarlos o no tenerlos. El Ozono ha disminuido mucho menos que el CO y esto debe estar relacionado con que los NOx son casi constantes, es necesario reducirlos.

Sacando de circulación a los vehículos con holograma 2, se saca de circulación a los vehículos sin convertidor catalítico y con convertidor con más de 8 años de edad. No se incentiva el cambio de convertidores, cambiando el número del holograma. Podemos esperar que parte de las 500 000 personas afectadas, utilicen metro y trolebuses, pero otra parte utiliza microbuses (prácticamente sin convertidor catalítico) y taxis con malos convertidores catalíticos. Lo que pudo predecirse fue que los cambios serían mínimos, no valdría la pena implementar el HNC sabatino.

¿Qué pasó los sábados del primer mes de aplicación del HNC sabatino?

Para estudiar el efecto por día de la semana [9] se acomodaron los datos medidos cada hora del 2 de junio al 30 de julio de 2008 para abarcar un mes antes de la aplicación y el registro completo de julio

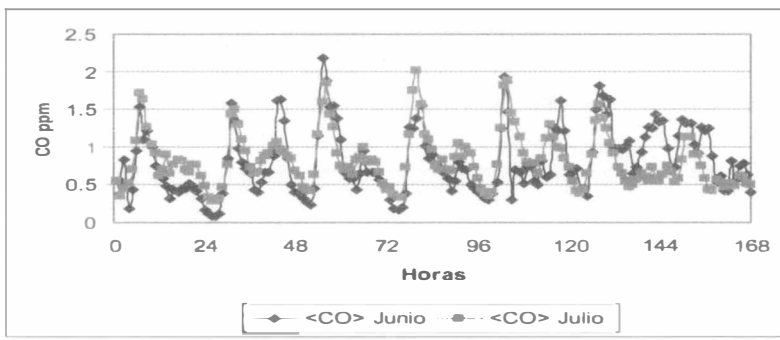


Figura 6. En Junio y Julio las concentraciones sabatinas son menores, presentan las fluctuaciones normales. No se puede decir que el HNC sabatino incrementó la contaminación el lunes y el jueves, o que la disminuyó el sábado.

en que inicia el programa, comenzando los lunes a la una de la mañana para terminar con la hora 168 del domingo a las 24 horas.

Con las concentraciones medidas se obtuvo el promedio de las 5 estaciones principales, para cada hora de la semana. Los lunes están de la hora 1 a la 24, los martes de la 25 a la 48, hasta llegar al domingo de la hora 145 a la 168.

Las concentraciones están medidas en ppm, pero se aprecia más ruido en las medidas comparadas con las de Ozono (Fig. 7). De la figura 6 no se puede afirmar que hayan disminuido los valores de los sábados, pero tampoco se puede decir que hayan crecido. Pasó lo mismo que en 1989, los efectos se compensaron sin cambio en las medidas en la atmósfera.

Los datos de Ozono son mejores, pero no se observa una reducción significativa en el Ozono sabatino. El cambio está dentro de los valores observados como fluctuación para otros días de la semana.

En el estudio de la Secretaría del Medio Ambiente [8] de las emisiones vehiculares medidas con sensor remoto, se concluye que los vehículos más contaminantes son los microbuses, seguidos de los taxis y coches de provincia. Si los microbuses y taxis cambiarán cada año sus convertidores catalíticos bajarían las emisiones en un factor considerable. Estos transportes recorren al año más de 100 000 km,

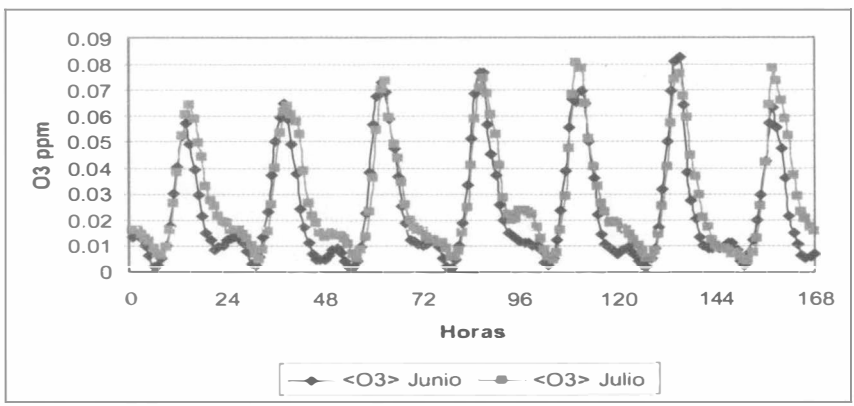


Figura 7. Los datos de Ozono son mucho mejores, no se aprecia cambio significativo en los sábados. Los máximos coinciden como se espera.

que degradan los dispositivos anticontaminantes mucho antes que los particulares.

Hay aspectos de la propuesta que sí podrían funcionar, como cambiar los vehículos de transporte público por nuevos modelos, lo que implica convertidores catalíticos nuevos mucho menos contaminantes. Lo malo es que para estos transportes el convertidor pierde eficiencia en un año, de nada sirve cambiar a modelos nuevos si no se controla que se cambien cada año los convertidores catalíticos. Idealmente, los taxis deberían tener ciertos años de vida, digamos diez, con cambios anuales de convertidor. Dado que es una concesión que se considera redituable (la compran), se deben establecer condiciones que aseguren un servicio. Por lo pronto, es mucho más sustentable regular la autorización a la circulación del transporte público a aquellos con convertidores catalíticos funcionales, y no pretender las grandes inversiones que implican obligarlos a comprar vehículos nuevos.

Defensa del HNC sabatino

La SMA del GDF dice que la calidad del aire ha mejorado sensiblemente después de su aplicación [10] y presenta los promedios anuales para un año antes y un año después de su aplicación (dice ppb pero los pone en ppm), para cada día de la semana. Aquí solamente mencionaremos la diferencia en ppb para antes y después, positiva si creció y negativa si disminuyó: lunes +4, martes -3, miércoles -1, jueves +1, viernes -6, sábado -8 y domingo +1. En los últimos años el Ozono muestra un decremento anual de 4 ppb que la SMA no toma en cuenta. Si restamos esta variación anual, los 8 ppb del sábado se reducen a 4, lo que está dentro de las variaciones normales del Ozono. La Fig. 8 construida con los datos de la SMA muestra los promedios anuales para un año antes y un año después en Imecas, observamos decrecimientos los martes y sábados; pero no podemos decir que el cambio el martes se debe al HNC sabatino. Los datos de lunes a viernes sirven para mostrar las variaciones naturales del Ozono, que se traducen en una incertidumbre en los valores promedios. Generalmente damos como incertidumbre en un valor promedio su desviación normal DN, que en la Figura 8 son las curvas en la

parte baja. Para los sábados la desviación normal es 29 Imecas antes y 24 después. Valor mucho mayor que la diferencia en los valores promedio.

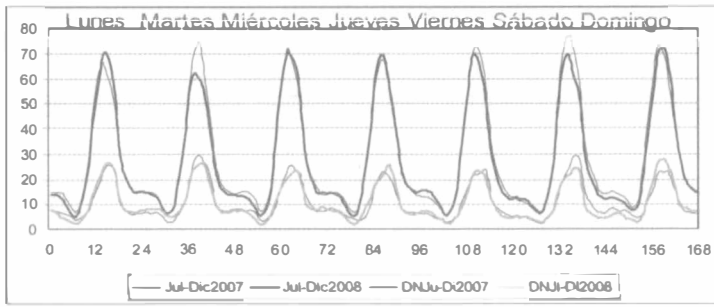


Figura 8. Valores promedio horario anual para el Ozono y su desviación normal DN. Nótese que las desviaciones normales son mucho mayores que las diferencias anuales.

Las gráficas de los valores horarios, sin promediar por hora, dando todos los datos medidos para la misma hora del día de la semana, muestran que los sábados se presentaron valores mayores que para cualquier otro día [11].

Podemos construir diferentes gráficas según la interpretación que esperamos darles. Las gráficas con todos los datos nos dan información sobre las posibles precontingencias y contingencias.

Lo anterior sin considerar el uso adicional del trasporte público que conlleva la medida. En la revista Science [12] se menciona que el exceso de peso en la población de Estados Unidos ocasiona un consumo de 10 millones de litros diarios de gasolina, basándose en que se consumen 0.0045 litros por cada kilogramo de carga transportada 100 km. Consideran que el sobrepeso en sus adultos es de 14 kg, en los adolescentes es de 3.6 kg y en los niños de 1.4 kg. En cambio la SMA del GDF considera que 490 mil pasajeros más en el transporte público no incrementan ni un litro el consumo de gasolina.

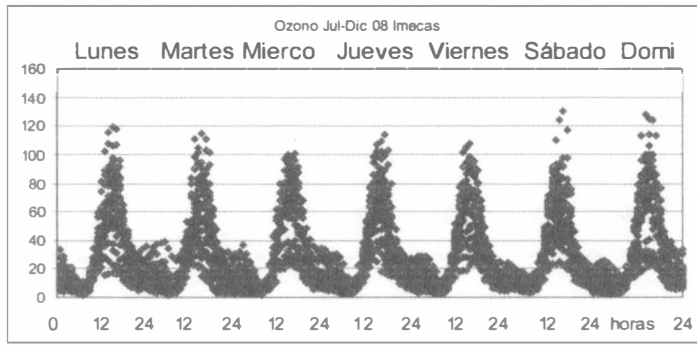


Figura 9. Valores promedio horarios para las 26 semanas del segundo semestre de 2008. Cada hora muestra los 26 valores encimados para mostrar las variaciones totales medidas en el Distrito Federal.

Recomendación

Para justificar el Hoy No Circula sabatino se muestran datos de crecimiento del flujo vehicular año tras año, que deberían compararse con los consumos de gasolina, ya que a mayor flujo anual mayor consumo de gasolina. Se nos dice que hay saturación en las vialidades, pero la saturación disminuye los flujoslo que no aparece en las cifras mostradas siempre crecientes. A todos nos consta que en cada embotellamiento, que la saturación reduce a casi cero el flujo automotriz y que esto aumenta la contaminación, sin embargo no parece razonable que los problemas de flujo se resuelvan con un trasporte público tan poco regulado en cuanto a sus emisiones contaminantes, en un día que no es particularmente problemático en comparación con los otro cinco hábiles. Cabe recordar, que hasta antes de las calcomanías "cero" y "doble cero" el HNC era un fuerte incentivo para la compra de vehículos viejos y contaminantes, pero más baratos. Las calcomanías cero y doble cero de hecho derogan el Hoy no circula, evitando que las autoridades tengan que reconocer el error de su implantación. El HNC debe usarse solamente en contingencias ambientales. NO DEBIÓ IMPLEMENTARSE LOS SABADOS para holograma 2, las reducciones son despreciables, no vale la pena molestar a la ciudadanía para tan pobres resultados [11]. Su cancela-

ción mostraría un gobierno sensible a los efectos de sus decisiones. Lamento dar malas noticias, pero es necesario aprender del pasado, para no repetir los mismos errores.

Referencias

1. Eskeland, Gunnar S., and Feyzioglu, Tarhan(1995). "Rationing Can Backfire: "The 'Day Without a Car' in Mexico" The World Bank Policy Research Working Paper 1554. December 1995. Eskeland, Gunnar S. "Attacking Air Pollution in Mexico City." Finance and Development. 29(4), Dec. 92. pp. 28-30.
2. Davis (2006), "The Effect of Driving Restrictions on Air Quality in Mexico City" en www-personal.umich.edu/~lwdavis/df.pdf
3. SMA del GDF (2004), "*Actualización del Programa Hoy No Circula*", Junio 2004, en www.sma.df.gob.mx.
4. Clean Air Institute (2007), "Revisión Crítica de Información sobre el Proyecto de Restricción Vehicular Sabatina" en www.sma.df.gob.mx
5. Periodico Reforma (2008), "No circula Sabatino", Ciudad, pag 2, 19 enero 2008.
6. SMA del GDF (2008), *Seis Medidas Metropolitanas de Calidad del Aire* Mayo 2008, Pág. 12 y 25
7. SMA del GDF, "Inventario de Emisiones 2006", en www.sma.df.gob.mx
8. Secretaría del Medio Ambiente (2006), "Campañas de monitoreo ambiental a distancia de vehículos", en www.sma.df.gob.mx
9. Riveros (Enero-Marzo 2009), "Análisis del Programa Hoy No Circula", Ciencia, Pág. 76-83.
10. SMA del GDF, "Impacto de la Aplicación del Hoy No Circula Sabatino en la Calidad del Aire de la Ciudad de México y su Area Metropolitana", en www.sma.df.gob.mx
11. Riveros (Octubre-Diciembre 2009), "¿Debe Mantenerse el Programa Hoy No Circula Sabatino?", Ciencia, Pág. 84-85.
12. Holden C., "No Free Ride for Blubber", Science 323 (Jan 2009) pag 19.

13

Estimación de inventario de emisiones de la Cd. de Chihuahua

L. Y. Quiñones,M. Ayala, M. Bojorquez, A. Campos, J.I. Carrillo, R.Gómez, E. Ramírez, L.M. Rodriguez y E.F. Herrera

* Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), Departamento de Medio Ambiente y Energía, Miguel de Cervantes 120, C.P. 31109 Chihuahua, Chih. México.

Resumen

El Programa del Inventario Nacional de Emisiones de México comenzó en 1994, con la participación del Instituto Nacional de Ecología (INE), la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos.

Dado la problemática de la contaminación atmosférica, el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C, (CIMAV) es el principal colaborador en el desarrollo del Inventario de Emisiones de la Cd. de Chihuahua con año base 2005, el cual es un conjunto de datos que caracteriza las emisiones de las fuentes emisoras: fuentes móviles, puntuales, naturales y de área, a través de las cuales se identifican los tipos de contaminantes emitidos y su grado de concentración.

El desarrollo del inventario se realizó con las siguientes técnicas: el muestreo en la fuente, modelos de emisión, encuestas y factores de emisión. Se obtuvo que las emisiones que más se generan en la

ciudad de Chihuahua son principalmente por las fuentes móviles, le sigue en orden de importancia las emisiones de COT por las fuentes naturales. En el caso de las fuentes puntuales los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y los compuestos orgánicos volátiles aparecen como los más significativos y los giros más contaminantes es la industria de cerámicos, maquilador y la industria forestal. Por último en las fuentes de área las PM_{10}, que es otro de los contaminantes que representan mayor problema, las cuales se desprenden de las vialidades no pavimentados debido al tránsito vehicular.

Introducción

Algunos de los principales contaminantes atmosféricos son sustancias que se encuentran de forma natural en la atmósfera y los consideramos contaminantes cuando sus concentraciones son notablemente más elevadas que en la situación normal (J.H. Seinfeld 1978) lo que consecuentemente altera la composición natural del aire y puede ocasionar efectos adversos en los seres humanos, los animales, la vegetación o los materiales.En cuanto al origen de los gases contaminantes, estos pueden ser producidos de forma natural o antropogénica (Finlayson-Pitts 1998) y una vez producida la emisión, los compuestos se distribuyen por la atmósfera según un proceso de difusión que depende de las características específicas del contaminante, como la velocidad de salida del foco emisor, temperatura, peso, densidad, etc.; y también va a depender de ciertos factores meteorológicos, como la velocidad y dirección del viento, gradiente vertical de temperaturas, humedad, radiación solar, etc.

Este artículo muestra la estimación de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera por parte de las fuentes móviles (automóviles) y fuentes naturales (biogénicas) producidos en la mancha urbana que forma parte de la Cd. de Chihuahua, Chih. con el objetivo de formar parte de un inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos total en el que se busca determinar las cantidades de contaminantes que se incorporan al aire provenientes de todo tipo de fuente en un cierto período de tiempo y en un área determinada, en este estudio se consideraron los principales contaminantes que abarcan a las dos fuentes antes mencionadas, los cuales son Hidrocarburos

(HC), Óxidos de Nitrógeno (NOx), Monóxido de Carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (COV) producto de los procesos naturales de las plantas tales como la fotosíntesis.

Metodología

El estudio fue desarrollado en la zona urbana municipal de Chihuahua, situado en las coordenadas 20 º 38 `817" de latitud norte 106 º 04 '39,000 de longitud oeste; aunque la base de la metodología es la misma es necesario explicar de manera individual a cada una de las fuentes.

La ecuación básica utilizada para estimar las emisiones involucra una multiplicidad de factores. Para vehículos automotores el dato de actividad consiste en los kilómetros recorridos por los vehículos (VKT) que es el total de distancia recorrido por automóviles dentro del dominio considerado en el inventario, y los factores de emisión que son expresados en gramos de contaminante emitido por kilometro recorrido. Idealmente el VKT estimado debería obtenerse directamente de datos locales como conteo vehicular en distintos tipos de ruta. En muchos casos, estos datos son difíciles de obtener y se hace necesario realizar medidas alternativas de actividad vehicular como por ejemplo el consumo estadístico de combustible en una región determinada. Los factores de emisión son estimados mediante un modelo de factores de emisión que se ajusta en cada caso a las condiciones locales.

En términos generales, la metodología empleada para el cálculo de las emisiones, responde a la ejecución de la siguiente secuencia de actividades:

- Determinación del Área Geográfica de Estudio.
- Recopilación de los datos de la actividad vehicular (VKT directos o estadísticas de consumo de combustible)
- Recopilación de los datos específicos de área (datos de temperatura ambiente, composición del parque vehicular, tasas de acumulación de kilómetros por vehículo, etc.)
- Generación de los factores de emisión utilizando un modelo de factor de emisión.

- Cálculo de las estimaciones de emisión preliminares.
- Implantación de los procedimientos de aseguramiento de calidad (AC) para finalizar las estimaciones del inventario.

El parque vehicular se estratificó de tal manera que sus características cumplieran con las requeridas por el software a utilizar, la Tabla 1 muestra la manera en que se distribuyeron las diferentes categorías.

Tabla 1. Parque vehicular de la Ciudad de Chihuahua.

Categoría	Categoría (Mobile 5)	Número de Vehículos
Autos particulares	LDGV (gasolina)	181599
Vagonetas	LDGT1 (gasolina)	137758
Pick UP	LDGT2 (gasolina)	6736
Vehículos < 3 Ton	HDGV (gasolina)	3452
Vehículos > 3 Ton	HDDV (diesel)	3862
Tractocamiones	LDDV (diesel)	1078
Autobuses	LDDT (diesel)	5267
Motocicletas	MC (gasolina)	3068
TOTAL		342820

Para la estimación de las emisiones de COV biogénicos se utilizó el modelo Globeis (Global biogénicas Sistema de Inventarios de Emisiones). Este modelo fue desarrollado por el Centro Nacional de Investigación Atmosférica (NCAR) de los Estados Unidos y la EVIRON International Corporation. La información necesaria para realizar la estimación consiste básicamente en la identificación de las especies vegetales presentes en el área de estudio, junto con los factores de emisión, la temperatura y la radiación fotosintéticamente activa (PAR). La Tabla 2 muestra las especies consideradas para el análisis y el factor de emisión, tales como el índice de área foliar (IAF).

El programa se ejecutó en tres fechas diferentes del año para lograr una emisión más real. Dependiendo de la temporada, la temperatura y la radiación fotosintéticamente activa variada y esto se reflejó en la propia actividad de la planta y así sucesivamente de la emisión de los isopreno (C_5H_8), monoterpenos ($C_{10}H_x$) y compone orgánicos también volátiles (COV).

Tabla 2. Factores de Emision [µg/m²] Model GLOBEIS (EPA).

Nombre	Isopreno	Monoterpeno	Otros VOC	NO
Quercus	29750	85	693.7	4.5
Eucalyptus	29750	1275	693.7	4.5
Coníferas	1550	1564	1036	4.5
Pastos	56.2	140.5	84.3	57.8
Scrubs	2700	349	651	31.2
Corn	0.5	0	0	577.6

Resultados

Después de llevar a cabo los cálculos de los factores de emisión por parte del Mobile5 es necesario multiplicarlos por los VKT recopilados en este caso por medio de encuestas aplicadas a los usuarios de los vehículos.

El factor de emisión se toma de los resultados obtenidos para cada una de las categorías establecidas el principio de multiplicación se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 3.

La Tabla 4 muestra los resultados de las emisiones a lo largo de un día, considerando la distribución horaria del tráfico obtenida de estudios anteriores reportados por el plan de movilidad para la Ciudad de Chihuahua.

En la Figura 1 se observa claramente como la cantidad de emisión de los contaminantes depende directamente de la temperatura del ambiente. Las emisiones obtenidas de las fuentes naturales, inclu-

Tabla 3. Emisiones Vehiculares Anuales [ton/año].

			Factores de Emisión			Emisiones		
Categoría	Número de Vehículos	KRV	HC	CO	NO_x	HC	CO	NO_x
Autos Particulares	181599	35	4.84	34.33	1.86	11228.45	79643.10	4315.06
Vagonetas	137758	35	5.55	40.52	1.79	9767.21	71309.46	3150.15
Pick Up	6736	35	6.37	58.30	1.72	548.15	5016.85	148.01
Vehículos ≤ 3 Ton	3452	60	11.14	141.73	2.61	842.17	10714.62	197.31
Vehículos > 3 Ton	3862	60	0.69	1.47	1.00	58.36	124.33	84.58
Tractocamiones	1078	100	1.58	2.86	1.49	62.17	112.53	58.63
Autobuses	5267	100	3.29	12.90	9.31	632.49	2479.97	1789.81
Motocicletas	3068	45	6.13	31.23	0.32	308.90	1573.74	16.13
TOTAL	342820					23447.90	170974.61	9759.67

yendo los tres cálculos para las diferentes estaciones del año fueron 45.878 toneladas anuales de COV biogénicos que se emiten en la ciudad de Chihuahua, del cual el contaminante principal es isopreno con 25.600 toneladas anuales, lo que demuestra el 55,8% de las emisiones de hidrocarburos en esta entidad, seguido de monoterpenos contribuyendo con 11.648 toneladas anuales, que muestra a un 25,4%. La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos para las tres fechas de las emisiones se estimaron.

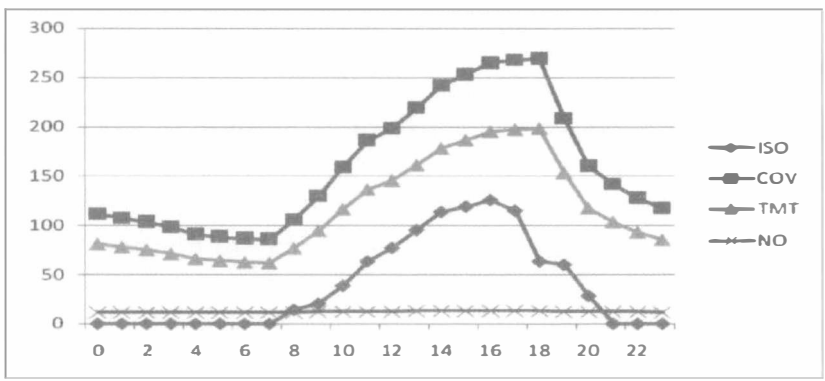


Figura 3. Distribución de emisiones biogénicas durante el día (kg/hr).

Tabla 5. Emisiones biogénicas de la Cd. de Chihuahua ton/año.

Clima	Isopreno	Monoterpeno	Otros	NO VOC
Frío- Seco	7,415	3,952	2,714	53
Lluvia	9,614	3,870	3,115	47
Seco-Caliente	8,571	3,826	2,801	57
Total	25,600	11,648	8,630	157

Las fuentes de área emitieron aproximadamente 35 mil toneladas de contaminantes, de los cuales los más abundantes son los COT que representan el 49% principalmente por las categorías de almacenamiento y distribución de derivados del petróleo, principalmente por el almacenamiento y distribución de gasolina donde la mayoría de las estaciones de servicio están equipadas para llenado por barboteo sin recuperación de vapores y también por el uso de solventes primordialmente por uso comercial y doméstico de solventes donde se engloban productos de cuidado personal y domésticos. Las PM_{10} con 44% por caminos pavimentados y no pavimentados, mientras que los NO_X, CO y el NH_3, en conjunto representan sólo el 7%, mencionando algunas de las categorías como combustión en fuentes estacionarias, operación de aeronaves y locomotoras, cabe resaltar las emisiones más abundantes de monóxido de carbono son las ladrilleras.

En las emisiones domésticas de amoniaco resultando como principales generadores de amoniaco domestico los desechos de los perros y la transpiración humana.

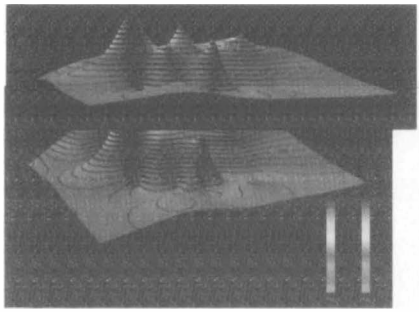
La mayor fuente de contaminación de CH_4 la constituye el relleno sanitario por la degradación de los residuos sólidos dispuestos. A continuación se muestra en los Mapas 1 y 2 la distribución de los principales contaminantes (PM_{10}-$PM_{2.5}$) y (COT-COV) respectivamente.Durante el año 2005 se obtuvo un 27% de partículas suspendidas totales , en cuanto al SO_X tenemos un 50.7 % en el año 2004

y en el año 2006 los contaminantes CO, NO_X y VOC se muestran con la mayor emisión con un 43%, 63% y 50% respectivamente. En las fuentes puntuales se generan aproximadamente 4533 toneladas anuales, siendo los giros más contaminantes la industria de cerámicos, maquilador y la industria forestal. En la mayoría de los años registrados en este inventario de fuentes puntuales los óxidos de nitrógeno, los compuestos orgánicos volátiles y el monóxido de carbono aparecen como los más significativos.

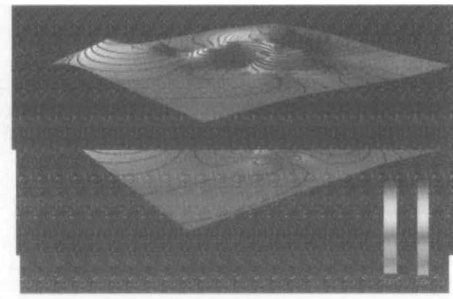
A continuación se muestran la distribución espacial de los principales contaminantes NO_X y COV.

Conclusiones

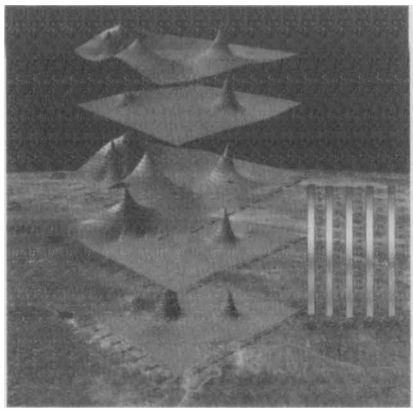
La tecnología vehicular ha ido evolucionando para cumplir con los niveles máximos permisibles de CO, NOx y COV fijados conjuntamente con la autoridad ambiental. La estructura química de los convertidores y el mecanismo que utilizan para reducir y controlar las emisiones ha ocasionado que cada vez se requieran combustibles con menor contenido de azufre. El taller oficial del Municipio de Chihuahua nos proporcionó un dinamómetro que mide las emisiones de los vehículos directamente del escape y según los resultados obtenidos se tiene que la diferencia de los gases emitidos entre un automóvil con catalizador y uno sin él es realmente notoria.El contaminante de mayor abundancia generado por las fuentes móviles es el monóxido de carbono (CO), emitiéndose a la atmósfera poco más de 170 mil toneladas al año, debido en gran parte a que más del 75% de vehículos con 10 años de antigüedad.Durante el día las emisiones biogénicas llegar a valores más altos, ya que la actividad de las plantas depende directamente de la radiación solar que reciben, así como de la temperatura ambiente. Las emisiones de VOC tienen una relación entre los otros contaminantes y es éste el compuesto con mayor emisión de monoterpenos seguido de inmediato por isoprenes y finalmente por el NO. Los contaminantes predominantes en las Fuentes de Área son los COT por las categorías de almacenamiento y distribución de derivados del petróleo y por el uso de solventes, las PM_{10} y $PM_{2.5}$ emitidas principalmente por caminos pavimentados y



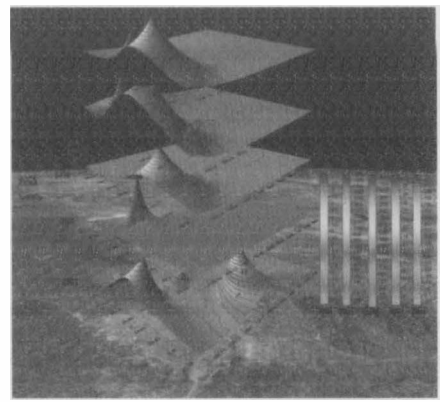
Mapa 1. Distribución de las Partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$.



Mapa 2. Distribución de emisiones de COT y COV.



Mapa 3. Comparativo por año de emisiones de NOx.



Mapa 4. Comparativo por año de emisiones de VOC.

no pavimentados por el efecto del paso de los vehículos.La mayor emisión de metano la constituye el relleno sanitario por la degradación de los residuos sólidos dispuestos. En las emisiones domésticas de amoniaco resultando como principales generadores de amoniaco domestico los desechos de los perros y la transpiración humana. En la mayoría de los años registrados en este inventario de fuentes puntuales los óxidos de nitrógeno, los compuestos orgánicos volátiles y el monóxido de carbono aparecen como los más significativos, siendo los giros más contaminantes la industria de cerámicos, maquilador y la industria forestal.

Referencias

1. Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts, Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. 1998
2. Guenther A, Zimmerman P, Harley P, Monson R, Fall R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluation and sensitivity analysis. J Geophys Res; 98:12609–17. 1993
3. Guenther A, Zimmerman P, Wildermuth M. Natural volatile organic compound emission rate estimates for United-States woodlandland-scapes. Atmos Environ; 28(6):1197–210.1994
4. Seinfeld J.H. Fundamentos Físicos y Químicos de la contaminación atmosférica, IEAL. Madrid..1978
5. Instituto Nacional de Ecología (SEMARNAT), Programa de inventario de emisiones para México, Manuales y Reportes. 2005
6. Nebel B.J. Ciencias ambientales : ecología y desarrollo sostenible 1999
7. Inventario de Emisiones a la Atmósfera Zona Metropolitana y del Valle de México 2000.
8. Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México (2004)
9. Datos Climáticos en Chihuahua Universit. 2005
10. Inventario de Emisiones de Fuentes Móviles, Chihuahua (2005)
11. Censo General de Población y Vivienda del 2005 (INEGI).
12. Inventario de Emisiones a la Atmósfera Zona Metropolitana y del Valle de México 2002.
13. Radian International, Asociación de Gobernadores del Oeste Denver, Colorado y el Comité Asesor Binacional 1997. Manuales del Programa de Inventarios de Emisiones de México: Volumen V- Desarrollo de Inventario de Emisiones de Fuentes de Área Final; LLC 10389 Old Placerville Road Sacramento, CA 95827, Marzo.

14

Identificación de transformación del agua residual tratada por la irrigación en los parques y de los jardines en Chihuahua, México

C. J. Navarro-Gómez[1],M. S. Espino-Valdés[2], Ramón Gómez Vargas[1], Claudia Fernández[1] y E. Herrera-Peraza[1]

[1] Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C (CIMAV), Ave. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih México.

[2] Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH), Facultad de Ingeniería Circuito Universitario, Campus II, Chihuahua, Chih México.

Resumen

Desde el año 2000, la ciudad de la Chihuahua tiene un sistema de distribución y conducción de Agua Residual Tratada (ART) con la cual se irriga las zonas verdes de la ciudad, tales como parques y jardines. El ART proviene del proceso secundario tipo biológico de lodos activado en dos instalaciones o plantas de tratamiento (PTAR). La construcción del sistema de conducción y distribución de ART (denominada línea morada) a partir de estas plantas es con el objetivo de sustituir la demanda de Agua Potable (AP) en usos que no requieran de esa calidad.

Esto debido a que la oferta de Agua Potable existente para satisfacer la demanda de este liquido en la Ciudad tiene un déficit im-

portante de más de 700 lps. Esto nos dispone el Agua Potable para cubrir las necesidades de más Usuarios y contar con una cobertura espacial mayor al 95%.

Sin embargo, nos enfrenta a definir y valorar los riesgos o impactos originados por la calidad del ART, ya que su uso está en zonas abiertas al contacto público donde es posible la inhalación de los gases emitidos por la evapotranspiración con este tipo de agua de la vegetación, ha si como ocasionalmente la ingesta del ART y la factibilidad de percolación al subsuelo. Es por ello que el objetivo del presente trabajo es la identificación de la transformación y los derivados que se dan a partir del Nitrógeno presente en el ART.

Los resultados que se tienen son preliminares y estos datos están alimentando a códigos de computadora como COMSOL e Hydrus y analizados con el MINITAB. La comparación entre el ùso de ART y el Agua Potable en el riego, determino que donde fue utilizada el ART se presentaron: Nitratos, Nitritos, y el Nitrógeno Amoniacal en el subsuelo: así como los gases NO_x fueron identificados en la atmósfera. Cuando el agua potable fue utilizada, no se encontró ningunos de estos compuestos. Sin embargo los compuestos identificados con compuestos Nitrogenados en ART están dentro de los límites permitidos por la norma mexicana para el uso del ART en sitios públicos.

Introducción

La ciudad de Chihuahua se localiza en el norte de México en la latitud de los desiertos más grandes del mundo, con 415 mm de precipitación media anual. Las lluvias se caracterizan por considerarse de alta intensidad y de corta duración, favoreciendo el escurrimiento inmediato y por ende el desalojo en arroyos intermitentes; es por ello que no existen en Chihuahua aguas superficiales perennes. Estas características hidrológicas del área en forma superficial a su vez limitan la infiltración y recarga del acuífero. Adicional a la forma y distribución de precipitación se tiene una oscilación importante en los gradientes de temperaturas sobre todo en época de verano, lo cual provoca una evaporación anual promedio de 2900 mm.

Dada la inexistencia de aguas superficiales que sustenten las actividades sociales y económicas de la Ciudad, el desarrollo de todas

estas actividades se abastecen de agua en su totalidad de las aguas subterráneas; esta explotación es mediante perforaciones que en promedio tienen una profundidad de 400 m. Esta explotación en forma continua e ininterrumpida ha provocado una gran presión en los acuíferos generando abatimientos de 2 y 3 metros del Nivel Estático. En tan sólo 20 años, el bombeo excesivo en el Acuífero Chihuahua Sacramento (ACHS) ha descendido la superficie freática 30 metros, siendo el volumen de la extracción de agua 2.5 veces mayor que el volumen de su recarga (NOM-011-CNA-2000).

El acelerado descenso de la superficie freática y la creciente demanda de Usuarios en la mancha urbana obligo a reemplazar el agua potable con aguas residuales tratadas (ART) en aplicaciones donde la calidad del agua potable no es necesaria. Por lo que el Organismo Operador construyó y opera desde el año 2000 un sistema de Saneamiento de las aguas servidas al sistema de alcantarillado y su posterior Re-uso del ART. Figura 1

Este sistema de ReUso de ART principalmente es usado en: el riego de las áreas verdes, en recreación (campos de golf y fútbol), en la industria de la construcción y a algunos procesos industriales. La

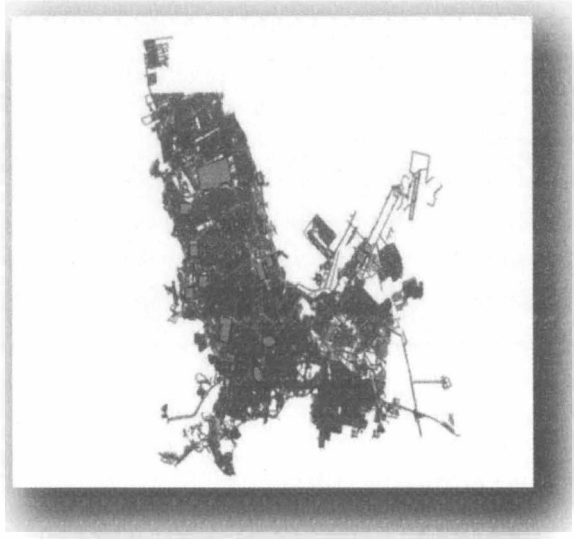


Figura 1. Superficies en la ciudad de Chihuahua con riego de ART. JMAS (2010).

utilización del ART en el riego en forma constante, supone que esa acción hace posible una recarga inducida al acuífero por el retorno de riego; así como la emisión de gases a la atmósfera a los que la población esta expuesta mediante su inhalación al asistir a las áreas verdes.

El ART ha sido utilizada por más de una década en Chihuahua sin embargo se desconoce si los compuestos derivados del Nitrógeno que se encuentran presentes en esta agua representan riesgos para el ambiente y la salud pública. Por lo tanto, para evaluar y reducir al mínimo los riesgos se realizó una caracterización de los diversos compuestos de Nitrógeno que tienen su origen el riego con ART. Esto se dividió para su mejor entendimiento y cuantificación en dos fases: en agua y en gas. Siendo en el agua: Nitrógeno amoniacal, Nitratos y nitritos y en gas los NO_x y principalmente el Oxido Nitroso (N_2O). La determinación de estos componentes derivados fue mediante la caracterización, medición y muestreo en los jardines existentes en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Norte (PTARN).

Materiales y métodos

La ciudad de Chihuahua ocupa 19000 hectáreas de las cuales 368 corresponden a verde áreas, todas ellas cuentan con riego con ART, por lo que el primer paso de la investigación fue seleccionar el área verde representativa de estas hectáreas y el área escogida se encuentra en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Norte de 1200 m^2 de superficie con riego de ART desde 1996. Figura 2

Sitio seleccionado

El segundo paso fue la caracterización del sitio para lo cual fue necesario la utilización de los siguientes equipos y técnicas de análisis.

Equipos.- Registrador electrónico para volumen y presión de agua, Voltímetro, Tensiómetro, Permeámetro Guelp, Estación meteorológica **Técnicas de análisis.-** Hatch, UV, Cromatografía de gases con Detectores de Captura de Electrones e Ionización de Flama., Difracción de Rayos X, Lamina Delgada, TGA

Figura 2. Áreas verdes de la PTARN, Chihuahua (Google Earth 2010).

Procedimiento

Para la evaluación del Sitio se dividió en los componentes principales: Suelo, Vegetación, Calidad del agua y Gas. Además de las variables meteorológicas que influyen sobre las transformaciones de Nitrógeno (Temperatura, Viento, Humedad relativa y Precipitación). Figura 3

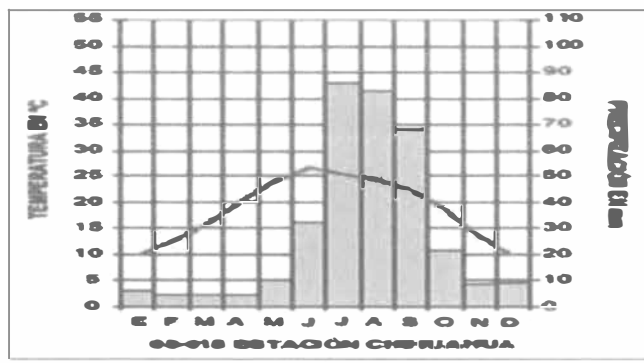


Figura 3. Anuario Estadístico del Estado de Chihuahua. INEGI (2007).

Suelo.- Este se definió mediante la realización de sondeos eléctricos verticales (SEVS), muestreo físico a diferentes profundidades, análisis de laboratorio de estas muestras e interpretación de los cortes litológicos existentes, con la finalidad de obtener el modelo tridimensional del subsuelo; así como las características geohidrológicas del sitio.Figuras 4 y 5

Figura 4. Sondeos electricos Verticales (SEV).

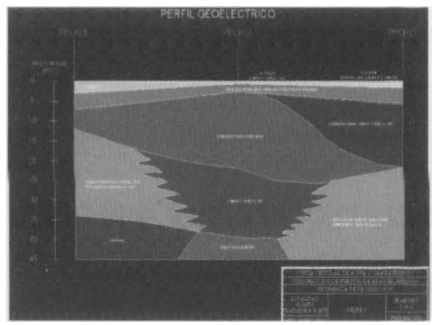


Figura 5. Interpretación de SEV.

Vegetación.- Esta se obtuvo mediante muestra compuesta de 4 puntos de sondeos físicos y enviada a su análisis al laboratorio especializado en edafología de la institución UNIFRUT.

Calidad de agua y régimen de riego.- Esto se determinó mediante el muestreo y análisis de laboratorio que la Junta Municipal de Agua y Saneamiento (JMAS) realiza, como datos operacionales con resultados promedio mensual del análisis de la calidad del ART. (JMAS 2009-2010).

Vegetación.- Esta se obtuvo mediante muestra compuesta de 4 puntos de sondeos físicos y enviada a su análisis al laboratorio especializado en edafología de la institución UNIFRUT.

Calidad de agua y régimen de riego.- Esto se determinó mediante el muestreo y análisis de laboratorio que la Junta Municipal de Agua y Saneamiento (JMAS) realiza, como datos operacionales con resul-

tados promedio mensual del análisis de la calidad del ART. (JMAS 2009-2010).

Gas.- Esto se determinó mediante el muestreo en colectores de cámara cerrada instalados en las zonas edáficas y de transición en los perfiles del suelo.

Resultados

Los resultados del comportamiento teórico de $N\text{-}NH_3$, NO_3 y NO_2 muestra la campana de Gauss. Esto se debe fundamentalmente a la temporada de calor. La función ajustada fue:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

La temperatura afecta la velocidad de eliminación de nitratos y el crecimiento microbiano. En los meses de Junio a Agosto son las temperaturas más altas y ahí la tendencia del comportamiento de los Nitratos y Nitritos derivados ART sea más alta, por lo que se da un aumento de las emisiones de Oxido Nitroso.

Otro factor que afecta la emisión de Oxido Nitroso del suelo es la textura, en la PTARN se clasifica en arenoso a poca profundidad, favoreciendo la oxigenación y el proceso de regresión a la atmósfera de los componentes del ART.

El comportamiento inverso del Nitrógeno Amoniacal con el de Nitratos y Nitritos se debe a la transformación de la des-Nitrificación y se ve favorecida por las condiciones meteorológicas en el período comprendido entre Junio a Agosto, que corresponden al 95% de la distribución. Figura 6

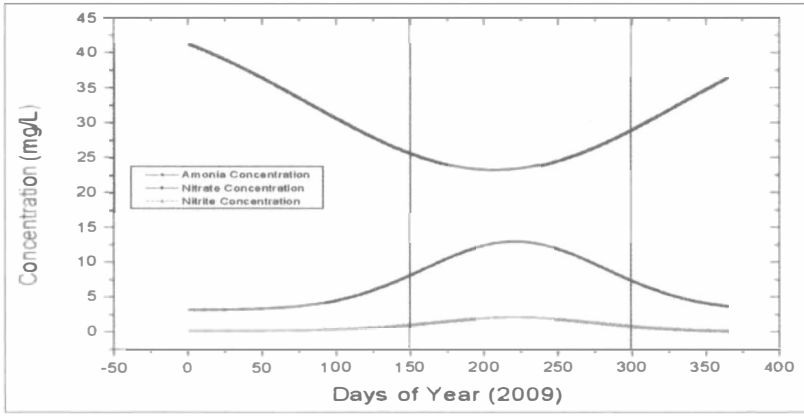


Figura 9. Valores de distintos parámetros de la función ajustada con sus correspondientes desviaciones.

Conclusiones

El ART tiene altas concentraciones de nutrientes como el fósforo y el nitrógeno amoniacal, nutrientes son susceptibles de favorecer las transformaciones de nitrógeno que llevan a su forma oxidada con el riesgo de lixiviación de estos y posibles emisiones a la atmósfera de óxido de nitrógeno, sin embargo debido a que la zona no saturada tiene una profundidad media de 100 metros, ha amortiguado la lixiviación de componentes nitrogenados; por lo cual hasta este momento no se encuentran indicios de contaminación. Además que el bajo régimen de riego y el tipo de precipitación aunado al intercalado de lentes arcillosos dan tasa de infiltración muy lenta.

El control en la calidad del ART de la PTARN es muy bueno y estable. Las emisiones de gases con componentes nitrogenados son cuantitativamente despreciables.

Referencias

1. Comisión Nacional del Agua. *Mediciones Piezometricas del Acuífero Chihuahua-Sacramento.* 2006. Reporte Técnico.
2. Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Chihuahua. *Diagnostico, Modelación y planificación de sectores en la red de distribución de agua potable de Chihuahua.* 2007. Reporte Técnico volumen 1.
3. NOM-011-CNA-2000; *Establece las especificaciones y el método para determinar la disponibilidad media anual de las aguas nacionales, para su explotación, uso o aprovechamiento.* 2002. Diario Oficial de la Federación.
4. Comisión Nacional del Agua. *Disponibilidad y balance de agua subterránea en el acuífero Chihuahua-Sacramento.* 2000. Reporte Técnico
5. B. Durham A.N., Angelakis, T. Wintgens, C. Thoeye, L.Sala; *Water Recycling And Reuse. A Water Scarcity Best Practice Solution.* 2006. European Environment Agency AQUAREC
6. Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Chihuahua. *Reglamento de construcción de instalaciones hidro-sanitarias en fraccionamientos en la ciudad de Chihuahua.* 2000. Congreso del Estado de Chihuahua.
7. M.V. Esteller; *Vulnerabilidad De Acuíferos Frente Al Uso De Aguas Residuales Y Lodos En Agricultura.* 2002. Revista Latino-Americana De Hidrogeología. 2: 103-113.
8. Intergovernmental Panel on Climate Change; *Climate Change and Water Resources: Impacts and Responses.* 2008. IPCC Technical Paper Chapter 3:35-41
9. Harter, T., Y.S. Onsoy, K. Heeren, M. Denton, G. Weissmann, J.W. Hopmans, and W.R. Horwath. *Deep Vadose Zone Hydrology Demonstrates Fate of Nitrate In Eastern San Joaquin Valley.* 2005. Journal California Agriculture. 59:124–132.
10. Selma Regina Maggioto*; Fluxes of Oxidized Nitrogen Gases from Fertilized Agricultural Field;* 2000. The University of Guelp 6-38.
11. M. V. Esteller , I. Morell ,C. Almeida. *Physico-Chemical Processes in A Vadose Zone During The Infiltration Of Treated Wastewater*

Used For Irrigation. 2001. Journal Environmental Geology 40:923-930

12. Y. Master, R. J. Laughlin, U. Shaviv, R. J. Stevens, and A. Shaviv; *Gaseous Nitrogen Emissions and Mineral Nitrogen Transformations As Affected By Reclaimed Effluent Application.* 2003. Journal Environmental Quality. 32: 1167-1172

Contaminación Atmosférica

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Impresión offset, en papel bond blanco de 90 grs., 272 páginas.
Portada en cartulina sulfatada 1 cara de 12 pts.
Medida final 16 x 22 cms., Encuadernación rústica cosida.

K ediciones e impresos
Fray Bernardino de Sahagún núm 99
Col. Vasco de Quiroga, Deleg. Gustavo A. Madero
CP 07440, México DF

La edición consta de 500 ejemplares

junio de 2011

ISBN 978-607-477-504-4