

Comunicación técnica

Comparación de resultados de experimentos exteriores en cámaras de esmog realizados en las ciudades de Los Ángeles, Cal. y México, D.F.

Julio Sandoval*, José Luis Jaimes, Víctor A. Zúñiga, Obet Marroquín, Ricardo Ortíz, Emmanuel González y Francisco Guzmán

Area de Monitoreo, Gerencia de Ciencias del Ambiente, Subdirección de Protección Ambiental. Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, Deleg. Gustavo A. Madero, 07730, Tel.: 5333-6756, Fax: 5877-988. E-mail: jsandov@www.imp.mx

Recibido el 19 de mayo del 2000 (segunda recepción); aceptado el 23 de mayo del 2000

Resumen. Se comparan los resultados obtenidos en estudios de calidad del aire con experimentos en cámaras de esmog exteriores que se realizaron utilizando la metodología CAI (Irradiación en Aire Cautivo), efectuados en la Ciudad de Los Ángeles, Cal. y en la Ciudad de México. Los experimentos consistieron (en ambas ciudades) en medir los máximos niveles de ozono (O_3 máx.) alcanzados, a partir de cambios en las concentraciones iniciales de sus precursores: los hidrocarburos no metánicos (HCNM) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Durante el experimento se monitorearon: ozono, NO , NO_2 , NO_x , HCNM, temperatura y radiación UV.

Las concentraciones iniciales de los precursores de ozono en las dos ciudades fueron muy diferentes y también, las condiciones geográficas, las estrategias derivadas de los trabajos experimentales difieren ampliamente, ya que para una disminución del 50 % del máximo de ozono, en ambas ciudades, se requiere reducir el 60 % de HCNM en Los Ángeles, Cal. y en el caso de la Ciudad de México el 66 % de los NO_x .

Palabras clave: ozono, cámaras de esmog, reacciones fotoquímicas.

Introducción

La contaminación atmosférica ha sido un problema muy importante en el ámbito mundial. Desde 1952 Haagen-Smith [1] identificó a los hidrocarburos (HCNM) y óxidos de nitrógeno (NO_x) como dos precursores del smog fotoquímico y su influencia en las altas concentraciones de ozono y otros oxidantes; en la actualidad, después de cuatro décadas, muchas ciudades en el mundo, entre ellas la Zona Metropolitana de la ciudad de México (ZMCM), continúan presentando episodios con alta concentración de ozono que afectan la salud de sus habitantes, ocasionan pérdidas agrícolas y disminuyen la productividad de los bosques [2].

En los Estados Unidos de Norteamérica se menciona que alrededor de cien ciudades no cumplieron con los Estándares Nacionales de la Calidad del Aire (NAAQS) para ozono durante el verano de 1988 [3], es por ello que se ha implantado una serie de programas para abatir las concentraciones de ozono mediante la reducción de emisiones de HCNM, pero no han sido efectivos, además de que no existe un consenso cien-

Abstract. Results achieved on air quality studies in outdoor smog chamber experiments performed using captive air irradiation methodology (CAI) carried out on Los Angeles, Cal. and Mexico City are compared. On both cities, experiments involved in measurements of maximum ozone levels (O_3 máx) reached as a consequence of changes in non-methane hydrocarbon (NMHC) and nitrogen oxide (NO_x) initial concentrations. During the experiments NO , NO_2 , NO_x , CO, NMHC, temperature and UV radiation were measured. Ozone precursor initial concentrations were so different between both cities, also geographic conditions presented differences. Strategies for reducing O_3 máx by 50 % in both cities are so different. In fact, reducing 60 % in NMHC in Los Angeles will reduce 50 % O_3 máx but in Mexico City we must reduce 66 % in NO_x . In order to obtain the same affect on the ozone reduction.

Keywords: Ozone, Smog Chambers, Photochemical Reactions.

tífico sobre la mejor estrategia para reducir el ozono [4, 5, 6, 7]. Debido a ello, es esencial que se lleven a cabo estudios experimentales para determinar la influencia de los cambios (aumento y disminución) de las concentraciones iniciales de NO_x y HCNM en la formación del smog fotoquímico orientadas a mejorar la calidad del aire en zonas contaminadas.

La metodología CAI (Irradiación en Aire Cautivo) ha sido aplicada por varios investigadores, entre ellos se cuentan a: Ripperton [8], Jeffries [9], Jaffe [10], Kelly [11], Kelly y Gunst [12], Gunst y Kelly [13], quienes han realizado este tipo de experimentos en diferentes áreas urbanas, encontrando que los resultados obtenidos pueden ser útiles para establecer estrategias de control tendientes a mejorar la calidad del aire.

Los experimentos con cámaras de esmog exteriores, en los cuales el aire ambiente es la fuente principal de reactantes, permiten conocer en forma experimental la respuesta del máximo de ozono de acuerdo a cambios inducidos en las concentraciones de sus precursores; en éstos se utiliza luz natural y la temperatura ambiental, ya sea utilizando o no mezclas artificiales de contaminantes. Las cámaras que se usan actualmente

Tabla 1. Resumen estadístico de condiciones ambientales en los experimentos de Los Ángeles, Cal. y México, D.F.

Condición	Los Ángeles	México, D.F.
T _{prom.} (°C)	20.0 +/- 1.1	26.98 +/- 1.8
U.V. prom. máx (W / m ²)	24.8	28.5
*U. V. prom. (%)	81 +/- 9	5.01 +/- 3.69
HCNM (ppb C)	560 +/- 220	2867.2 +/- 1302.6
NO _x (ppb)	82 +/- 36	150.7 +/- 75.5
**HCNM / NO _x (ppbC / ppb)	7.4 +/- 2.2	24.56 +/- 12.29
Ozono _{max.} (ppb)	268 +/- 69	460.2 +/- 136.9
HCHO (ppb)	14.1 +/- 4.8	190 +/- 127.5
CH ₃ CHO (ppb)	10.7 +/- 5.0	153.5 +/- 102.2

$$* \text{UV prom.} = \frac{\text{flujo de UV promedio durante las horas de insolación}}{28.5}$$

Donde 28.5 W/m² fue la radiación promedio máxima observada durante el período de experimentación.

** Promedio de la relación inicial por día.

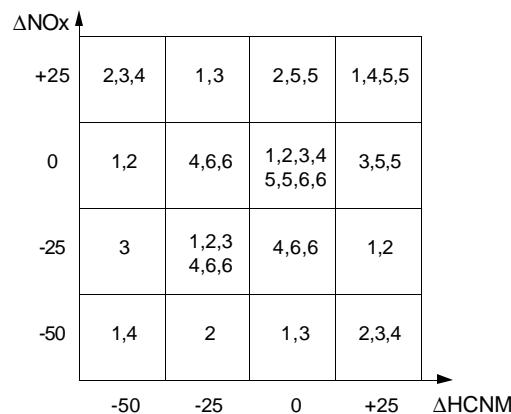


Fig. 1. Cambio en porcentaje de concentraciones iniciales de precursores.

están hechas de película de teflón con un espesor de dos milésimas de pulgada y se soportan sobre redes de fibra natural.

En este trabajo se comparan los resultados obtenidos por Gunst y Kelly [13] en Los Ángeles y los realizados en la ciudad de México. La metodología y el diseño de experimentos son similares en ambas ciudades y se describen en el desarrollo experimental.

Resultados y discusión

Base de datos

La medición de ozono, NO_x e HCNM iniciales en la cámara de control, temperatura y flujo de luz ultravioleta en el aire ambiente externo de las cámaras, se recolectaron para todos los experimentos. Esta información constituye la base de datos del experimento para ambos estudios.

Las variables independientes del experimento fueron las concentraciones iniciales de HCNM, NO_x, temperatura y flujo de luz ultravioleta. La variable dependiente fue el máximo de ozono.

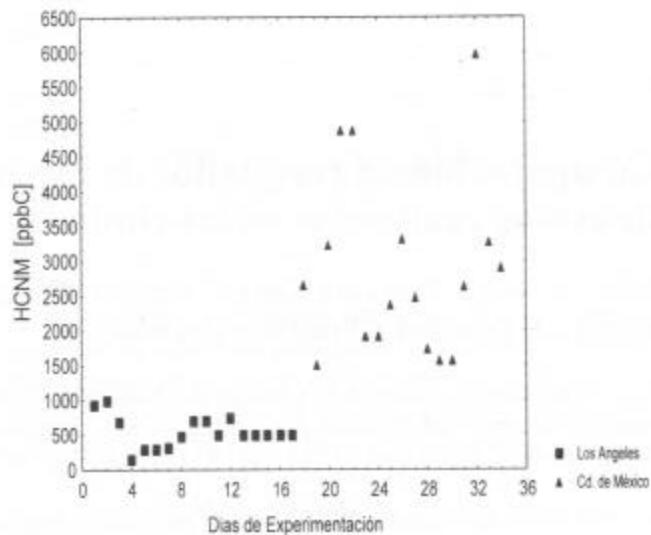


Fig. 2. Concentraciones iniciales de HCNM en la cámara de referencia.

La Tabla 1 y las figuras 2, 3 y 4 muestran las condiciones ambientales iniciales encontradas durante la experimentación y las respuestas a la formación de ozono en las cámaras de smog en Los Angeles y en la Ciudad de México.

En la tabla se muestra la gran diferencia existente entre las condiciones ambientales de los sitios donde se llevaron a cabo los estudios, con respecto a los precursores de ozono. Esto explica el porqué de los valores más altos en el máximo de ozono alcanzados en nuestra ciudad con respecto a la de Los Angeles.

Experimentos con réplica

Los experimentos con réplica se hicieron para comprobar la repetibilidad de los experimentos; como se muestra en la figura 5.

Esta corresponde al 7 de abril de 1995, la cual presenta resultados similares en la formación de ozono de cada experimento replicado. Del análisis de los datos de todas las réplicas realizadas en México D.F., se encontró que la diferencia en el máximo de ozono promedio fue de 4.27 %. Esto resulta similar a lo encontrado en el estudio hecho en Los Angeles.

Perfiles de formación de ozono

Los perfiles de concentración de ozono se muestran en la figura 6, donde se puede ver el efecto de las mezclas experimentadas el 6 de abril en la ciudad de México.

Las concentraciones de ozono para todas las mezclas siguieron una curva del tipo reacción autocatalítica, y al igual que en experimentos realizados en otras ciudades [5-8] se tiene un período de inducción en las primeras horas de la mañana, siguiendo un repentino incremento hacia el máximo y luego un lento decremento. El máximo de ozono ocurrió entre las 14:00 h y las 16:30 h. Las mezclas que contienen altas composiciones de NO_x, tienen un período de inducción mayor que las otras mezclas.

Las figuras 6 y 7 muestran las curvas de concentración de ozono para experimentos realizados en ambas ciudades. En la

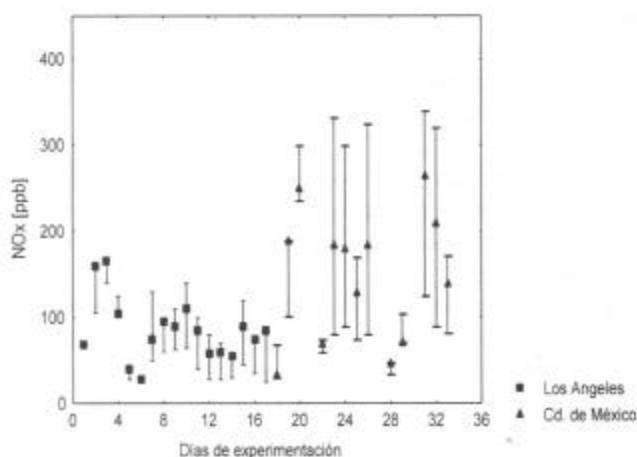


Fig. 3. Concentraciones iniciales de NO_x en la cámara de referencia y concentraciones máximas y mínimas en los experimentos por día.

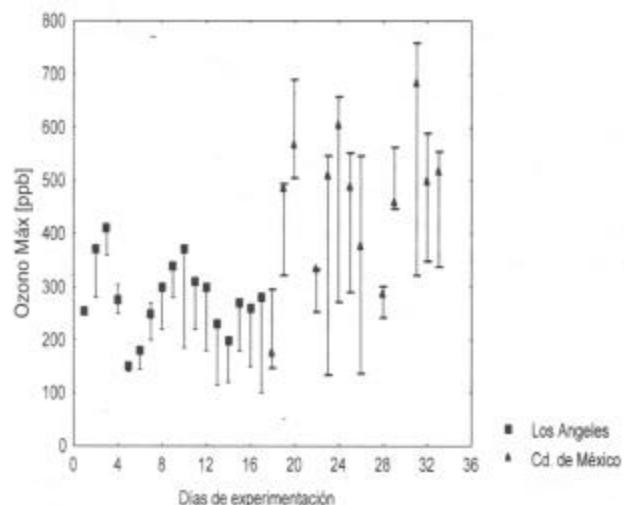


Fig. 4. Concentraciones máximas de ozono en la cámara de referencia y máxima y mínima en todos los experimentos.

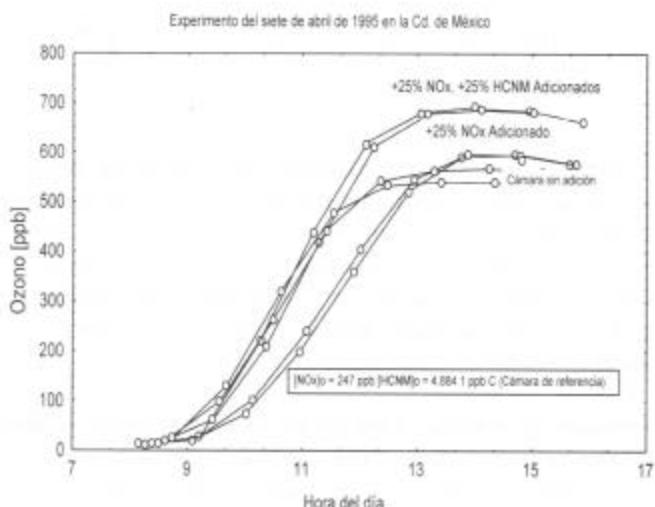


Fig. 5. Variación de la concentración de ozono en experimentos con réplica.

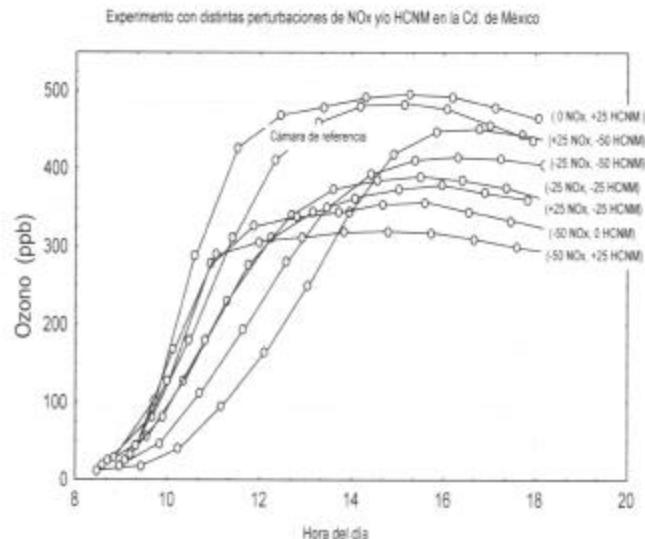


Fig. 6. Experimento del 6 de abril de 1995 en la Ciudad de México.

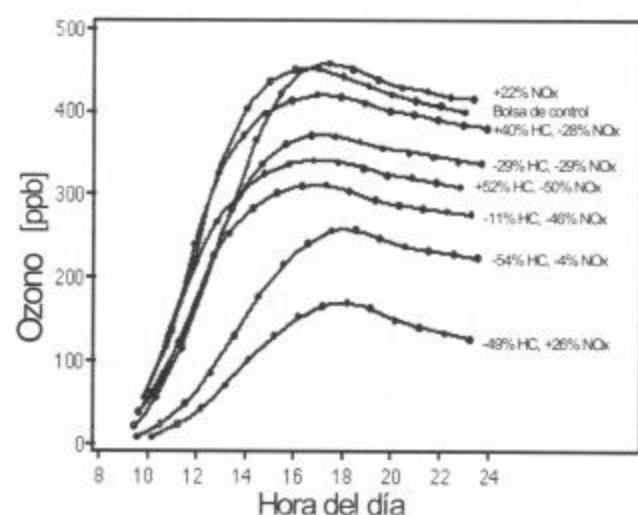


Fig. 7. Curvas de concentración de ozono de un experimento realizado en la Ciudad de Los Ángeles.

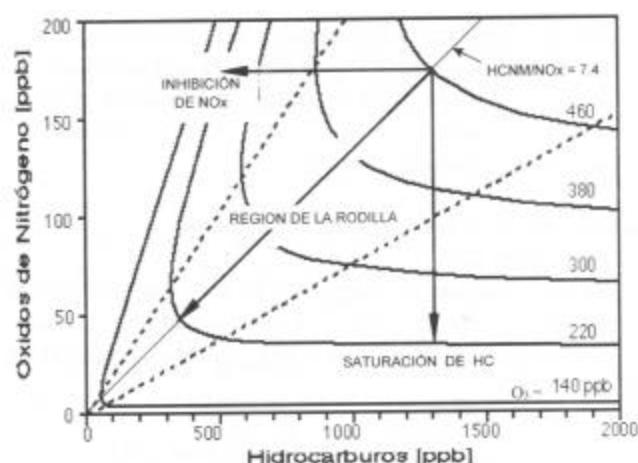


Fig. 8. Isoplechas de ozono predichas por el modelo empírico.

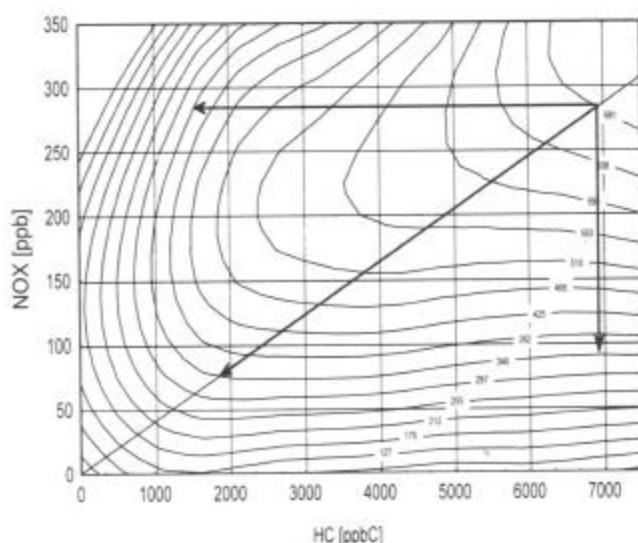


Fig. 9. Isoplejas experimentales con aire de la Ciudad de México.

ciudad de México, la cámara en la que se diluyeron en un 50 % los NO_x y se le adicionaron 25 % de HCNM, mostró la mayor reducción en el máximo de ozono; sin embargo para el experimento de Los Angeles la mayor reducción se presentó en la cámara con un decremento del 49 % en HC y un decremento del 26 % en NO_x . Esto implica que las estrategias a seguir en el control de la contaminación por ozono no pueden ser iguales.

En contraposición a lo anterior, en la cámara en la que se aumentaron un 25 % de HCNM en la ciudad de México, aumentó ligeramente la concentración máxima de ozono, en tanto que en Los Angeles, este efecto se presentó en la cámara en la que se incrementaron un 22 % los NO_x , lo que pone de manifiesto la diferencia radical en cuanto a la reactividad hacia la formación de ozono de las atmósferas de las dos ciudades.

En el caso del experimento con reducción de 49 % de HC y aumento de 26 % de NO_x en Los Angeles se presentó una reducción significativa de ozono, mientras que en un experimento similar en la Ciudad de México, con una reducción del 50 % de HC y un aumento de 25 % de NO_x , solo se obtuvo una reducción pequeña de ozono.

Por otra parte, en el experimento con disminución del 29 % tanto en HC como en NO_x , se presentó una reducción moderada en Los Angeles y un experimento similar en la Ciudad de México, con reducción de 25 % en ambos precursores, se tuvo un comportamiento parecido.

Modelo empírico derivado del experimento en Los Ángeles [12]

Utilizaron el modelo de regresión de múltiple variable para determinar una relación funcional entre el máximo de ozono y sus precursores: hidrocarburos y NO_x iniciales, temperatura y radiación UV.

$$\text{O}_3 \text{ máx} = f[\text{HC}, \text{NO}_x, \text{Temp.}, \text{Rad. UV}]$$

Determinaron la combinación óptima de las variables predictoras para un modelo empírico. Utilizando las relaciones entre el máximo de ozono y los hidrocarburos y NO_x iniciales, incluyendo términos en el modelo matemático, tales como HC^x y NO_x^y , donde x y y se probaron con valores de 0.5, 1, 2 y 3.

El procedimiento les proporcionó un medio eficiente para la determinación de modelos de regresión con altos coeficientes de determinación R^2 , para varios subconjuntos de variables predictoras.

De todos los modelos que probaron, los que contenían el término $\text{NO}_x^2 / \text{HC}$, fueron los que ajustaron mejor sus datos experimentales; resultando una ecuación que contiene el efecto de la temperatura, como se muestra a continuación:

$$\text{O}_3 \text{ máx} = 129 + 2.8 * \text{NO}_x - 6.8 [\text{NO}_x^2 / \text{HC}] + 19 [\text{T}_{\text{prom.}} - 21.1]$$

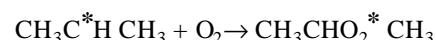
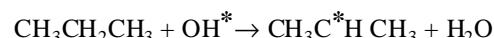
Diagrama de isoplejas de ozono a partir del modelo empírico

La figura 8 muestra las isoplejas que se generaron al graficar el modelo empírico para la temperatura promedio de 21.1 °C. El modelo predice la curvatura en la parte superior izquierda, que es característico de la región de inhibición de los NO_x , la cual ocurre cuando HC / NO_x es menor de 5.

El máximo de ozono bajará al incrementarse los NO_x dentro de esta región para la ciudad de Los Angeles. Este efecto de inhibición de los NO_x es causado por la reacción terminal de radicales libres:



El modelo también predice el aplanamiento horizontal en la parte inferior derecha que caracteriza la región de saturación de hidrocarburos, que ocurre cuando HC / NO_x es mayor a 13. Dentro de esta región los cambios en los HC prácticamente no tienen efecto sobre el máximo de ozono. Este efecto es causado por el dominio de reacciones de propagación de radicales libres, tales como:



Entre las dos regiones descritas, hay una región denominada de la rodilla, donde no dominan ni las reacciones de propagación ni de terminación. El máximo de ozono corresponderá a los cambios de los HC y los NO_x dentro de la región. Las características de las tres regiones mostradas en la figura 8 proveen las bases para la discusión de estrategias de control de ozono.

Diagrama de isoplejas a partir de un ajuste Spline Smooth de datos experimentales en la Ciudad de México

Con los datos obtenidos en los experimentos realizados en la Ciudad de México, se construyó una base de datos a la que se hizo un ajuste tipo Spline Smooth en el paquete de software

denominado Statistica y se construyeron las isopletas de ozono experimentales, que se presentan en la figura 9 como una gráfica de contornos.

Discusión de las estrategias de control

Las estrategias de control de ozono pueden ser evaluadas a partir de los experimentos en cámaras de smog. Tomando en cuenta que no son simulaciones exactas de la atmósfera real, debido a que en esta hay emisiones de HC y NO_x al aire a lo largo del día. Sin embargo, utilizando un modelo fotoquímico (Dunker, 1989), se demostró que prácticamente no había diferencia en los efectos de las estrategias de control cuando todos los contaminantes fueron añadidos en la mañana o a lo largo del día.

Otra diferencia entre la atmósfera real y las cámaras de esmog es que en la primera hay dilución con los vientos del aire que contiene ozono, acumulándose una cantidad menor de ozono debido a la dilución y dispersión.

Para comparar las estrategias que dieran como resultado una disminución de aproximadamente 50 % del máximo de ozono formado en los experimentos de cámaras para Los Angeles y la Ciudad de México, se partió de la isopleta de ozono mayor encontrada en las figura 8 y 9.

Se puede observar que en Los Angeles los HC deben disminuir un 60 % para reducir de 460 a 220 ppb de ozono, en tanto que en la Ciudad de México sería necesario reducir un 78 % de HC para reducir el ozono de 680 a 340 ppb.

Para disminuir las mismas cantidades de ozono en Los Angeles se tendrían que reducir los NO_x en un 78 %; y en la Ciudad de México se requiere únicamente el 66 %.

Si se quisieran disminuir ambos precursores simultáneamente para obtener una reducción similar de ozono, en Los Angeles se requeriría reducir los HC en un 73 % y los NO_x un 72 %; mientras que en la Ciudad de México se requeriría reducir 73 % de HC y 71 % de NO_x .

Parte experimental

Lugar de monitoreo

Los experimentos en la ciudad de México, D.F. se llevaron a cabo del tres al veintitrés de abril de 1995, en la azotea de un edificio localizado en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo, donde además se cuenta con una caseta de monitoreo atmosférico. Este sitio se encuentra al norte de la ciudad, rodeado de importantes fuentes de precursores de ozono.

En la ciudad de Los Angeles, el estudio se llevó a cabo en el centro de la ciudad, cerca de fuentes de emisión de HCNM y NO_x , durante diecisiete días, entre el quince de junio y el tres de julio de 1987, todos los detalles de este estudio se presentan en el artículo de Kelly y Gunst [12].

Diseño de experimentos

El programa experimental se diseñó con el objeto de determinar la influencia de los contaminantes en la formación de ozono.

El diseño experimental consistió en cuatro niveles de HCNM y NO_x ; dos niveles de reducción respecto al nivel ambiental (- 25 % y - 50 %), el nivel ambiental y un nivel de incremento sobre el nivel ambiental (+ 25 %). Esto corresponde con el diseño llevado a cabo por Kelly y Gunst en Los Angeles [12], donde ocho combinaciones de HCNM- NO_x se probaron para un día determinado y fueron seleccionadas de forma tal que cumplieran con los objetivos de:

- 1 Simular una estrategia de control.
2. Disponer de un número de réplicas (experimentos con mezclas idénticas) que permitieran estimar adecuadamente el error experimental.

Los cambios en la concentración de los precursores de ozono considerados se planearon de manera que el error experimental esperado, no pudiera encubrir los resultados.

Matriz experimental

La figura 1 muestra la matriz de 4×4 que lista el número de experimentos con los cambios en porcentaje de las concentraciones iniciales de HCNM y NO_x . Los experimentos realizados en la ciudad de México fueron similares a los realizados por Kelly y Gunst [12] en Los Angeles, Cal.

Dentro de los días de prueba, se realizaron experimentos con adición y/o dilución de precursores de ozono en aire ambiente.

Preparación de mezclas en las cámaras

Las mezclas de HCNM- NO_x , se prepararon de la siguiente manera: (1) En el caso de las diluciones de HCNM y/o NO_x , se llenó la cámara con aire matutino y se reemplazó una parte con aire ultracero de un cilindro y/o añadiendo HCNM y/o NO_x , dependiendo del tipo de experimento programado para tal cámara, en el caso de diluciones iguales no se le inyectó ningún contaminante. (2) Para los casos en los que se aumentó la concentración de HCNM y/o NO_x la inyección de contaminantes se hizo durante el llenado con aire ambiente. El aire ultracero utilizado fue de la marca MG que contiene sólo menos de 100 ppbC de hidrocarburos reactivos. El NO_x inyectado tenía una concentración de 10,000 ppm de NO en balance de nitrógeno. El gas de hidrocarburos inyectados fue una mezcla de 39,060 ppm C de los siguientes compuestos: propano, *n*-butano, tolueno y propileno con las proporciones 40.6:30.1:27.4:1.9 en ppm C. Esta proporción de alcanos: aromáticos: olefinas, es representativa de la ZMCM [9].

La inyección de los gases se realizó utilizando jeringas Hamilton, de 5-100 ml., el gas de los cilindros se inyectó a la corriente de aire ultracero o ambiente con que se llenaron las cámaras. Esta técnica es segura y reproducible para la adición de HCNM y NO_x .

Operación del sistema experimental y mediciones

Se usaron cámaras de quinientos litros hechas con películas de teflón FEP tipo A de dos milésimas de pulgada (0.05 mm). Se utilizaron nueve cámaras, colocadas en una matriz de tres por

tres, a un metro de altura sobre una plataforma de madera. La concentración de la cámara número nueve, colocada al centro de la matriz, no fue perturbada y sirvió como cámara de control, para las mediciones de compuestos orgánicos volátiles y compuestos carbonilos. Las ocho cámaras restantes se utilizaron para determinar el máximo de ozono de acuerdo al diseño de experimentos.

Después de cada jornada se llenaron las cámaras con aire ultracero y se dejaron durante toda la noche, para ser revisadas a las 6:00 h del día siguiente con el objetivo de localizar posibles fugas. Las cámaras desinfladas se reemplazaron y las que permanecieron llenas se evacuaron para llenarse con treinta litros de aire limpio para lavarlas. Después se llenaron con aire ambiente.

Enseguida, se determinó la composición inicial de hidrocarburos totales y NO_x en cada cámara, para hacer los cálculos de las concentraciones de contaminantes a inyectar para la preparación de la mezcla correspondiente. Las mediciones de O_3 , NO_x , CO comenzaban entre 8:30 h y 9:30 h.

Las muestras de compuestos orgánicos volátiles (COV's) de la cámara nueve se analizaron en el Laboratorio de Química Ambiental de IMP por cromatografía de gases. Las concentraciones de C2-C10 se sumaron para obtener la concentración total de hidrocarburos.

Los NO_x se midieron con un analizador Thermo Environmental Inc. modelo 42 equipado con filtro de nylon para remover ácido nítrico.

El ozono se midió utilizando un analizador Thermo Environmental Inc. modelo 49. El ozono máximo se tomó como la lectura mayor proporcionada por las mediciones horarias del mismo.

La temperatura de las cámaras, se midió con un termopar por aspiración y el flujo ultravioleta se midió con un radiómetro Eppley de luz UV.

Conclusiones

1. Las condiciones de las atmósferas de ambas ciudades son completamente diferentes, resultando la Ciudad de México con mayores concentraciones de precursores de ozono, lo que explica la mayor formación de ozono respecto a la Ciudad de Los Angeles.
2. La Ciudad de Los Angeles tiene como mejor estrategia la disminución de HC, en tanto que en la Ciudad de México lo más conveniente sería disminuir los NO_x .
3. En el caso de que la estrategia fuera disminuir ambos precursores de ozono, el resultado sería similar en ambas ciudades.

Agradecimientos

A PEMEX-Refinación por el financiamiento para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

1. Haagen-Smit, A. J. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1342-1346.
2. Heck, D. J. *Air Pollut. Control Assoc.* **1984**, 34, 810-817.
3. *Environmental Protection Agency (EPA)*. March **1990**. Rep. EPA-450/4-90-002.
4. Chock, D. P.; Heuss, J. M. *J. Environ. Sci. Tech.* **1987**, 21, 1146-1153.
5. Friedman, J. "Urban ozone and Clean Air Act: Problems and Proposals for change". 160. Office of Technology Assessment. United States Congress. Washington D. C. **1988**.
6. Lindsey, A. *J. Air Pollution Control Assoc.* **1989**, 39, 40-43.
7. Seinfel, J. H. *Science*. **1989**, 243, 745-752.
8. Ripperton, A.; Sickes, J. E.; Eaton, W. C. *Environmental Protection Agency*. November 1976. EPA-600 / 3-76-107
9. Jeffries, Fox, D.; Kamens, R. *Environmental Protection Agency*. June **1975**. EPA-650 / 3-75-011.
10. Jaffe, J. *Air Pollution Control Assoc.* **1967**, 7, 460.
11. Kelly, A. Presentation to *Air Pollution Control Assoc.* June, **1980**. Montreal, Quebec, Canada.
12. Kelly, A.; Gunst, R. F. *Atmospheric Environment*. **1990**. 24A. 12, 2991-3005.
13. Gunst, F.; Kelly N. A. *Technometrics*. August **1993**, 35, No. 3, 256-267.