



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y
Geográfica
Unidad de Posgrado

**Evolución temporal de concentración de ozono en la
troposfera**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Ciencias
Ambientales con mención en Control de la Contaminación y
Ordenamiento Ambiental

AUTOR

Lia Elis CONCEPCIÓN GAMARRA

ASESOR

Daniel Florencio LOVERA DÁVILA

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Concepción, L. (2016). *Evolución temporal de concentración de ozono en la troposfera*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
 (Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
 Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica
UNIDAD DE POSGRADO



«Año de la consolidación del Mar de Grau»

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos-Lima, a los seis días del mes de junio del 2016, siendo las 16:00 horas, se reúnen los suscritos miembros del JURADO EXAMINADOR DE TESIS, nombrado mediante Dictamen N.º 257/UPG-FIGMMG/2016 del 23 de mayo del 2016, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

TÍTULO

«EVOLUCIÓN TEMPORAL DE CONCENTRACIÓN DE OZONO EN LA TROPOSFERA»

Que, presenta la Bach. LIA ELIS CONCEPCIÓN GAMARRA, para optar el GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS AMBIENTALES con mención en CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN Y ORDENAMIENTO AMBIENTAL.

El secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente 08601-FIGMMG-2011 del 06 de diciembre del 2011, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento de los Estudios de Maestría».

Luego de la Sustentación de la Tesis, los miembros del Jurado Examinador procedieron a aplicar la escala descrita en el Art. 61 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

Bueno (15)

Habiendo sido aprobada la sustentación de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS AMBIENTALES con mención en CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN Y ORDENAMIENTO AMBIENTAL a la Bach. LIA ELIS CONCEPCIÓN GAMARRA.

Siendo las 17:00 horas, se dio por concluido al acto académico

DR. CARLOS FRANCISCO CABRERA CARRANZA
 Presidente

MG. JOSÉ JOSÉ ESPINOZA ECHE
 Secretario

MG. WALTER APARICIO AREVALO GOMEZ
 Miembro

MG. CARLOS DEL VALLE JURADO
 Miembro

MG. DANTEL FLORENCIO LOVERA DAVILA
 Asesor

DEDICATORIA

A **Dios Todopoderoso** por darme la vida y regalarme sin merecer el vivir en este bello planeta llamado "Tierra".

A mis queridos **padres Tobías Víctor y María Zoraida** por el amor recibido desde mi concepción y ser mis modelos de vida como ser humano.

Lia Elis

ÍNDICE GENERAL

CARATULA INTERNA	I
PÁGINA DE ACEPTACIÓN O VEREDICTO DE LA TESIS	II
DEDICATORIA	III
INDICE GENERAL	IV
LISTA DE CUADROS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	X
ABSTRACT	XI
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	01
1.1 Situación Problemática	02
1.2 Formulación del Problema	04
1.2.1 Problema General	04
1.2.2 Problemas Específicos	04
1.3 Justificación Teórica	05
1.4 Justificación Práctica	06
1.5 Objetivos	07
1.5.1 Objetivo General	07
1.5.2 Objetivos Específicos	07
1.6 Hipótesis	08
1.6.1 Hipótesis General	08
1.6.2 Hipótesis Específicas	08
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO	09
2.1 Marco Filosófico o Epistemológico de la Investigación	09
2.2 Antecedentes de la Investigación	10
2.3 Bases Teóricas	20
2.3.1 La contaminación atmosférica	20
2.3.2 Fuentes primarias de contaminación	21
2.3.3 Contaminantes secundarios	25
2.3.4 El ozono en la troposfera	26

2.3.5 Mecanismos de formación del ozono en la troposfera	28
2.3.5.1 Mecanismo 1: Oxidación de los Hidrocarburos en general.	30
2.3.5.2 Mecanismo 2: Oxidación de los Hidrocarburos con enlace doble	31
2.3.5.3 Mecanismo 3: Oxidación de los Aldehídos	32
2.3.5.4 Mecanismo 4: Oxidación del monóxido de carbono	32
2.3.5.5 Mecanismo 5: Oxidación del metano	33
2.3.6 El smog fotoquímico y el destino de los radicales libres	33
2.3.7 Destrucción química del ozono	36
2.3.7.1 Reacción química con oxidantes	36
2.3.7.2 Fotolisis	37
2.3.7.3 Otras fuentes y sumideros	38
2.3.8. Tiempo de permanencia media de diversos contaminantes	38
2.3.9. La dispersión de contaminantes e inversión térmica	39
2.3.9.1. Características de las emisiones	40
2.3.9.2 Condiciones atmosféricas	41
2.3.9.3 Características geográficas y topográficas	42
2.3.10. El smog industrial y mecanismo de formación del Smog fotoquímico.	45
2.3.10.1 El Smog Industrial	45
2.3.10.2 Mecanismo de formación del Smog fotoquímico	46
2.3.11 Efectos de los contaminantes a la salud y al ecosistema	49
2.3.12 Modelos de dispersión de contaminantes	51
2.3.12.1 El modelo de celda fija	51
2.3.12.2 Modelo con dispersión advectiva	52
2.3.12.3 Modelo de dispersión gaussiana	54
2.3.12.4 Otros modelos	56
CAPITULO III: METODOLOGÍA	57
3.1 Etapas de desarrollo del trabajo	57
3.2 Mecanismo Cinético Generis Reaction Set (GRS)	58

3.2.1 Modelo de celda fija	60
3.2.2 Modelo de dispersión por Advección	61
3.3 Mecanismo Cinético de la formación de Smog Fotoquímico propuesto por Seinfeld	63
3.3.1 Modelo de celda fija	65
3.3.2 Modelo de dispersión por Advección	66
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
4.1 Modelo de Celda Fija usando el Mecanismo de Reacción Generis Reaction Set (GRS)	69
4.2 Modelo de dispersión por advección usando el Mecanismo de Reacción Generis Reaction Set (GRS)	72
4.3 Modelo de Celda Fija usando el Mecanismo de Reacción de Seinfeld	73
4.4 Modelo de dispersión por Advección usando el Mecanismo de Reacción de Seinfeld	77
4.5 Análisis, Interpretación y Discusión de Resultados	80
4.6 Pruebas de Hipótesis	83
CAPITULO V: IMPACTOS	87
5.1 Propuesta para la solución del problema	87
5.2 Costos de implementación de la propuesta	88
5.3 Beneficios que aporta la propuesta	89
CONCLUSIONES	90
RECOMENDACIONES	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXO N° I	97
ANEXO N° II	99
ANEXO N° III	102
ANEXO N° IV	104
ANEXO N° V	106

LISTA DE CUADROS

Cuadro N° 1: Guía de la calidad del aire OMS-Efectos del ozono en la salud	03
Cuadro N° 2: Fuentes primarias de Contaminación	22
Cuadro N° 3: Contaminantes de la atmósfera	23
Cuadro N° 4: Contaminantes secundarios de la atmósfera	25
Cuadro N° 5: Principales efectos producidos por los contaminantes	50
Cuadro N° 6: Concentración de contaminantes del Modelo de dispersión por advección Seinfeld	78
Cuadro N° 7: Concentración de contaminantes del Modelo Estándar	85

LISTA DE FIGURAS

Figura N° 1: Tiempo de permanencia de algunos contaminantes de la troposfera	39
Figura N° 2: Mecanismos del proceso de contaminación atmosférica	39
Figura N° 3: Sistema de brisas marinas y efectos sobre la contaminación	42
Figura N° 4: Esquema de formación de las brisas de ladera y valle	43
Figura N° 5: Perfil de temperatura en un periodo normal donde no hay inversión térmica	43
Figura N° 6: Perfil de temperatura en un periodo de inversión térmica	44
Figura N° 7: Formación de la isla de calor y formación de brisas urbanas	45
Figura N° 8: Proceso de generación de contaminantes primarios y secundarios	46
Figura N° 9: Esquema de formación del smog fotoquímico	47
Figura N° 10: Vista de la niebla fotoquímica durante el periodo de inversión térmica	48
Figura N° 11: Esquema del modelo de celda fija	52
Figura N° 12: Esquema del modelo de dispersión por Advección	53
Figura N° 13: Modelo de dispersión Gaussiana	54
Figura N° 14: Esquema de la ascensión vertical de los gases provenientes de la chimenea en el modelo de dispersión gaussiana	54
Figura N° 15: Dispersión gaussiana de los contaminantes en una atmósfera estable	55
Figura N° 16: Diagrama del volumen de control donde se producen las reacciones químicas y fotoquímicas	59
Figura N° 17: Modelo de formación de smog fotoquímico propuesto por Seinfeld	64
Figura N° 18: Evolución temporal de la concentración de compuestos orgánicos (ROC)	69
Figura N° 19: Evolución temporal de la concentración de radicales libres (RP) y ozono	70
Figura N° 20: Evolución temporal de la concentración de monóxido	

de nitrógeno	70
Figura N° 21: Evolución temporal de la concentración de dióxido de nitrógeno	71
Figura N° 22: Evolución temporal de la concentración de compuestos gaseosos estables de nitrógeno (SGN) y no gaseosos estables de nitrógeno (SNGN)	71
Figura N° 23: Evolución temporal de los contaminantes atmosféricos: Compuestos orgánicos reactivos (ROC), radicales libres (RP), monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno y ozono	72
Figura N° 24: Evolución temporal de los contaminantes atmosféricos: Compuestos gaseosos estables de nitrógeno (SGN) y compuestos no gaseosos estables de nitrógeno (SNGN)	73
Figura N° 25: Evolución temporal de los contaminantes atmosféricos	74
Figura N° 26: Evolución temporal de la concentración de dióxido de nitrógeno	74
Figura N° 27: Evolución temporal de la concentración de monóxido de nitrógeno	75
Figura N° 28: Evolución temporal de la concentración de ozono	75
Figura N° 29: Evolución temporal de la concentración de radicales libres	76
Figura N° 30: Evolución temporal de la concentración de formaldehído	76
Figura N° 31: Evolución temporal de la concentración de oxígeno	77
Figura N° 32: Evolución temporal de la concentración de los contaminantes dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno y ozono	78
Figura N° 33: Evolución temporal de la concentración de los radicales libres hidroperóxido y oxidrilo	79
Figura N° 34: Evolución temporal de la concentración del formaldehído y el oxígeno atómico	79
Figura N° 35: Evolución temporal de la concentración del oxígeno molecular	80
Figura N° 36: Modelo estándar propuesto por diversos investigadores	84
Figura N° 37: Evolución temporal de los contaminantes en el modelo celda fija	86

RESUMEN

La presente tesis desarrolla un programa computacional para determinar la evolución temporal de las concentraciones de ozono y otros contaminantes en la troposfera, durante un día. Se han utilizado modelos de dispersión asociados a mecanismos de reacción y a modelos cinéticos que involucran la generación del ozono y de otros contaminantes. Se utilizó el entorno del software Polymath, dado que este permite codificar de forma sencilla las ecuaciones diferenciales provenientes de los balances de materia del ozono y de otros contaminantes, deducidos de los modelos de dispersión.

La determinación de la evolución temporal de las concentraciones de ozono y otros contaminantes permite advertir los niveles de contaminación atmosférica y por ende los posibles efectos nocivos para la salud y el ambiente.

Los perfiles de concentraciones obtenidos por el programa demostraron que para atenuar las concentraciones elevadas de ozono se deben disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos.

El programa además de ser una herramienta académica para el control de la contaminación y el ordenamiento ambiental, permitirá alertar a la población de una determinada localidad sobre los peligros a los que estarían expuestos, si las concentraciones de los contaminantes superan los límites máximos permisibles.

Palabras claves: Ozono, troposfera, calidad del aire, contaminación atmosférica.

ABSTRACT

This thesis develops a computer program to determine the temporal evolution of ozone concentrations and other pollutants in the troposphere during a day. Dispersion models have been used associated with the reaction mechanisms and kinetic models involving the generation of ozone and other pollutants. We used the Polymath software environment, it allows us to easily encode differential equations from the material balance ozone and other pollutants, deducted from the dispersion models.

The determination of the temporal evolution of ozone concentrations and other pollutants can warn the levels of air pollution and thus the possible harmful effects on health and the environment.

The concentration profiles obtained by the program showed that to mitigate the high ozone concentrations should be reduced nitrogen dioxides emissions and hydrocarbons.

The program will also be an academic tool for pollution control and environmental management, will enable alert the population of a locality about the dangers they would be exposed if the concentrations of pollutants exceed the maximum permissible limits.

Keywords: Ozone, troposphere, air quality, air pollution.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación atmosférica se ha agravado en los últimos años como consecuencia del desarrollo industrial y de las actividades urbanas, lo que ha obligado a tomar medidas de carácter local, nacional e internacional con el fin de recuperar la calidad ambiental del aire.

La concentración natural de ozono en la superficie es entre 10 y 50 ppb. (Atkinson R, 1984). Su concentración en zonas urbanas y áreas rurales de continentes industrializados es mayor que en las regiones apartadas de la actividad humana.

Las normas ambientales exigen un control y monitoreo constante, para esto se requiere de equipos especializados los cuales en muchos casos tienen un costo elevado.

Esta investigación propone desarrollar diversos programas de simulación utilizando el software Polymath, que nos permite estudiar los mecanismos de reacción que involucran la generación de ozono en base a los modelos de dispersión, codificando de forma sencilla las ecuaciones diferenciales provenientes de los balances de materia deducidos a partir de los modelos de dispersión. La disponibilidad de este software y su manual servirán de material de consulta en esta área de investigación.

1.1 Situación Problemática

La contaminación atmosférica es un problema mundial que afecta en gran medida a las ciudades densamente pobladas y que por sus propias características de su desarrollo tienen un gran parque automotor y un gran parque industrial y como consecuencia de ello generan emisiones de diversos gases contaminantes a la atmósfera.

A nivel nacional Lima es una de las ciudades que tiene estas características con un gran crecimiento poblacional y un crecimiento descontrolado del parque automotor que como consecuencia de ello, año tras año incrementa los niveles de contaminación atmosférica.

El ozono es uno de los contaminantes secundarios más importantes, su presencia en la troposfera es muy perjudicial ya que ocasiona daños en general, en todo un ecosistema, afectando gravemente a la salud, la agricultura, la industria, contribuyendo al efecto invernadero y produciendo el smog fotoquímico. Se ha observado que el ozono se genera como consecuencia de la relación existente de los óxidos de nitrógeno y otras sustancias con contenido de carbono como son los aldehídos.

A nivel internacional la información brindada por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del estado Español, en el documento Avance de la Evaluación de la Calidad del Aire 2005, indica que el ozono troposférico afecta a una población de 38,3 millones de personas, un 81% de la población total, según los valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Cuadro N° 1: Guía de la calidad del aire OMS-Efectos del ozono en la salud

	Media máxima diaria de ocho horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fundamento del nivel elegido
Niveles altos	240	Efectos significativos en la salud; proporción sustancial de la población vulnerable afectada.
Objetivo intermedio-1 (OI-1)	160	Efectos importantes en la salud; La exposición a este nivel está asociada con: <ul style="list-style-type: none"> • Efectos fisiológicos e inflamatorios en los pulmones de adultos jóvenes sanos que hacen ejercicio expuestos durante periodos de 6,6 horas. • Efectos en la salud de los niños (basados en diversos estudios de campamentos de verano en los que los niños estuvieron expuestos a niveles ambientales de ozono); • Aumento estimado de un 3-5% de la mortalidad diaria (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias).
Guía de calidad del aire (GCA)	100	Proporciona una protección adecuada de la salud pública, aunque pueden producirse algunos efectos en la salud por debajo de este nivel. La exposición a este nivel de ozono está asociada con: <ul style="list-style-type: none"> • Un aumento estimado de un 1-2% de la mortalidad diaria a (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias); • La extrapolación a partir de estudios de laboratorio y de campo, basada en la probabilidad de que la exposición en la vida real tienda a ser repetitiva y en que se excluyen de los estudios de laboratorio las personas muy sensibles o con problemas clínicos, así como los niños; • La probabilidad de que el ozono ambiental sea un marcador para los oxidantes relacionados con él.

Fuente: Guías de calidad del aire de la OMS relativas al ozono. Organización Mundial de la Salud, 2005.

1.2 Formulación del Problema

1.2.1 Problema General

¿Será posible determinar la evolución temporal de la concentración del ozono en la troposfera, mediante un programa computacional para conocer la calidad ambiental del aire en cualquier escenario?

1.2.2 Problemas Específicos

¿Cuáles son las reacciones químicas y fotoquímicas precursoras de la formación del ozono en la troposfera en cualquier escenario?

¿Cuáles son las constantes cinéticas de las reacciones químicas y fotoquímicas involucradas en la formación del ozono?

¿Cuáles son los modelos de dispersión aplicables a la evolución de la concentración de ozono, bajo las condiciones ambientales de una zona de alta densidad poblacional, que permita desarrollar un programa computacional?

1.3 Justificación Teórica

Los cambios en las proporciones normales de los componentes del aire ocasionan efectos negativos en los seres vivos, en los materiales y en los ecosistemas, que pueden valorarse a corto plazo (daños en la salud humana) o a largo plazo (como el cambio climático).

Principales efectos producidos por el ozono (Brasseur G, et. Al. 1980).

- Animales/ser humano
Por su alta capacidad oxidante:
Irritaciones en nariz y garganta.
Produce fatiga y falta de coordinación.
- Vegetales:
El ozono produce manchas blancas en la vegetación.
Necrosis de las hojas.
Disminución del crecimiento.
Disminución de la reproducción.
- Materiales
Producen desintegración del caucho y la corrosión de metales.

Esta investigación permite estudiar los mecanismos de reacción que involucran la generación de ozono, los valores de las constantes cinéticas de las reacciones químicas y fotoquímicas del ozono, los cuales son el resultado de muchos años de investigación desarrollados por los Premios Nobel en Química Crutzen P., Rowland R. y Molina M. (1995).

1.4 Justificación Práctica

Tanto a nivel poblacional, como industrial es importante conocer la concentración del ozono y la de otros contaminantes a diversas horas del día.

Este conocimiento permitiría alertar a la población de los peligros a los que estarían expuestos, si los niveles de concentración del ozono sobrepasan los límites máximos permisibles.

Esencialmente en los periodos de inversión térmica, cuando la masa del aire no puede dispersarse a nivel del suelo, haciendo que todos los contaminantes, incluidos los radicales peróxido, hidroperóxido, oxidrilo, etc. permanezcan con un tiempo de residencia más alto, causando impactos negativos.

Mediante los datos obtenidos por monitoreo en horas de la mañana, considerando los aspectos climatológicos, y el conocimiento de las constantes cinéticas y el mecanismo de reacción, con la ayuda de un programa computacional, es posible predecir la evolución temporal de los contaminantes primarios que se transforman en secundarios.

Por lo tanto, el desarrollo de un programa computacional que permitiría conocer la evolución temporal de este peligroso contaminante como es el ozono y los otros contaminantes justifican el desarrollo de esta investigación.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Predecir la evolución temporal de la concentración del ozono en la troposfera, mediante un programa computacional, que permita conocer la calidad ambiental del aire.

1.5.2 Objetivos Específicos

- 1.- Identificar las reacciones químicas y fotoquímicas precursoras de la formación del ozono en la troposfera.
- 2.- Determinar las constantes cinéticas de las reacciones químicas y fotoquímicas involucradas en la formación del ozono.
- 3.- Aplicar los modelos de dispersión a la evolución de la concentración de ozono, considerando las condiciones ambientales de una zona de alta densidad poblacional para desarrollar un programa computacional.

1.6 Hipótesis

1.6.1 Hipótesis General

La calidad ambiental del aire varía por la concentración de ozono en la troposfera como consecuencia de las reacciones químicas y fotoquímicas de los diversos contaminantes atmosféricos.

1.6.2 Hipótesis Específicas

- Las reacciones químicas y fotoquímicas precursoras del ozono que se producen en la troposfera provienen de las interacciones del oxígeno, de los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno.
- Las constantes cinéticas de las diversas interacciones químicas y fotoquímicas de los componentes atmosféricos corresponden a procesos de pseudo primer orden.
- Los modelos de reactores a considerar durante los periodos de inversión térmica son los de tipo Batch y los de tipo semicontinuo relativo al contaminante.

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 Marco Filosófico o Epistemológico de la Investigación

El aire es un conjunto de gases que forman la atmósfera, es indispensable para el desarrollo de la vida en nuestro planeta, ya que es el recurso natural que mayor intercambio tiene con la biosfera y los seres vivos somos dependientes de él. No es un recurso ilimitado, sino un bien limitado que debemos utilizar evitando alteraciones en su calidad que pongan en peligro el equilibrio biológico de la tierra, alterando el ritmo normal de los ciclos biogeoquímicos de los que dichos gases y sus mecanismos de autorregulación, forman parte.

La contaminación atmosférica es consecuencia de las interacciones químicas ocasionadas por la presencia en el aire de gases y partículas, de origen natural y antropogénico; y de una contaminación energética debida a formas de energía como las radiaciones electromagnéticas, lumínicas y sonoras (contaminación acústica). Toda esta serie de factores provocan impactos negativos sobre la salud del ser humano, los recursos naturales, la biodiversidad, el clima; alterando el desarrollo natural de los ecosistemas.

Los contaminantes del aire pueden ser primarios o secundarios, los primeros se originan en las fuentes de emisión y los segundos se forman como consecuencia de las interacciones químicas y fotoquímicas de los contaminantes primarios.

Cuando los contaminantes primarios, se dispersan en el aire, en presencia de agentes físicos como la temperatura, la radiación solar, la humedad, entre otros, generan una serie de reacciones químicas, dando origen a otros compuestos, denominados contaminantes secundarios, los cuales tienen un tiempo de vida media muy variado.

Entre los contaminantes secundarios se encuentra el ozono troposférico, el cual actualmente es el principal protagonista de la contaminación por “smog fotoquímico” y participa con un porcentaje considerable en el calentamiento global del planeta, como consecuencia de su contribución al efecto invernadero (Chicon, L.).

El ozono troposférico se produce a partir de los Compuestos Orgánicos Volátiles (*COV's*) en presencia de óxidos de Nitrógeno ($NO_x = NO_2 + NO$); así como a partir de hidrocarburos provenientes de zonas industriales y urbanas, que posteriormente son transportados por acción del viento a otras regiones.

2.2 Antecedentes de la Investigación

El ozono troposférico es un contaminante fitotóxico. Estudios han demostrado que este ozono puede ser transportado desde áreas metropolitanas a áreas rurales, generándose efectos nocivos en la vegetación, especialmente en la producción de alimentos y otros cultivos de importancia económica.

Ibáñez-Cervantes G. et al. (2013) Realizaron un estudio del efecto del ozono y peroxine en huevos de helmintos *Hymenolepis nana*, a los cuales les expusieron a diferentes *pH*, para *pH* de 5 – 7 el desarrollo de los huevos de estos helmintos es normal; sin embargo a *pH* de 10 los huevos pierden su cobertura externa, haciéndolos más vulnerables, demostrándose el impacto negativo del ozono a estas condiciones.

Sin embargo poco se conoce sobre sus efectos en plantas nativas. En este estudio se probaron en dos plantas denominadas Big Bluestem y Eastern Gamagrass en los meses de junio a setiembre (2003).

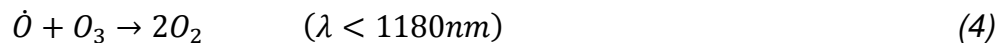
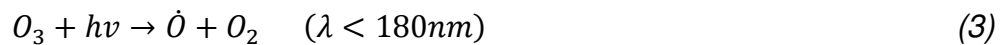
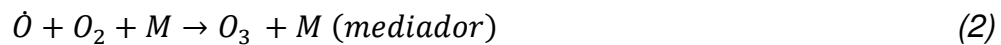
La primera planta mostro una pequeña respuesta a la exposición con ozono. Para la otra planta se encontró una disminución en la calidad nutritiva cuando se incrementa la exposición al ozono la cual se evidencia con la disminución de la concentración de ozono. También se ha mostrado una relación en el desarrollo fisiológico de la planta. (Lewis J., et al 2006)

Según los reportes de la Agencia Europea del Medioambiente (EEA, 2011) varios procesos patofisiológicos del pulmón resultan de la exposición al ozono, pues dado que es un potente oxidante, es extremadamente irritante para el sistema respiratorio. McKee D. (1993) señala que los efectos que se pueden producir son: deterioro de la función pulmonar, envejecimiento prematuro de los pulmones, mayor incidencia de ataques asmáticos y síntomas de disfunción respiratoria en asmáticos, malestar en las vías respiratorias y tos; irritación ocular, de nariz y garganta; cefaleas, nauseas, aumenta el nivel en las vías respiratorias de acetilcolina, metilcolina e histamina, alteraciones del sistema inmunológico, entre otras patologías, lo cual evidencia los impactos negativos a la salud.

Velásquez de Castro Gonzales (1997) en su tesis doctoral presenta una sesión de los mecanismos de reacción de una serie de gases que interactúan en la atmósfera, incluyendo al ozono. Además presenta una serie de datos

experimentales de la medición de concentración de diversos contaminantes primarios y secundarios.

La investigación y comprensión sobre los fenómenos químicos y fotoquímicos que ocurren en el aire tiene un periodo aproximado de 80 años. En 1930, Sydney Chapman propuso que la formación de oxígeno libre se debía a la fotólisis del O_2 por la radiación ($h\nu$) de ondas menores a $240nm$, tal como se muestra en la ecuación (1)



En 1950 David Bates y Sydney Chapman, estudiaron el papel del vapor de agua en la fotoquímica de la atmósfera.; asimismo, David Bates, Marcel Nicolet y Sydney Chapman, los grandes pioneros de la investigación fotoquímica atmosférica, propusieron que la reacción catalítica involucraba los radicales OH e hidropéroxido HO_2 y que estos podrían equilibrar la producción de O libre en la mesosfera y termosfera.

En 1965, Benson y Axworthy, hicieron reconsideraciones sobre la tasa constante de la descomposición del ozono.

Entre 1960-1965 R. Norrish y colaboradores estudiaron el papel de los átomos de oxígeno excitados y de las moléculas producidas por la fotólisis de ozono con radiación ultravioleta y la mezcla de sustancias que contenían hidrogeno.

Hasta 1960 se creyó que las reacciones (1) a (4) eran suficientes para explicar la distribución de la concentración de ozono estratosférico; sin embargo, a mediados de los años sesenta, a Benson y Axworthy les pareció que la reacción

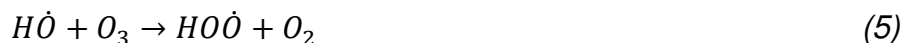
(4) era demasiado lenta para balancear la producción de oxígeno libre generado por la reacción (1).

Ellos reconsideraron los planteamientos de Bates y Nicolet de 1950; este trabajo sirvió de base para un nuevo planteamiento o, por lo menos, para su verificación en el laboratorio.

Benson y Axworthy (1965) realizaron reconsideraciones sobre la tasa constante de descomposición de ozono.

R. Norrish y colaboradores (1960, 1965) estudiaron el papel de los átomos de oxígeno excitados y de moléculas producidas por la fotólisis del ozono con radiación ultravioleta y la mezcla de sustancias que contenían hidrógeno.

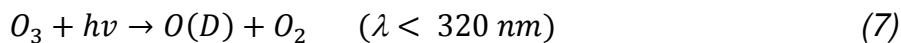
En 1967, R Norrish demostró en el laboratorio la destrucción de ozono, según las dos reacciones siguientes:



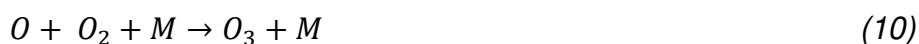
Que involucran a los radicales $O\dot{H}$ y $H\dot{O}_2$ como catalizadores según lo postulaba Hampson en 1965, y este conocimiento fue incorporado a la química atmosférica por Hunt (1966), también estudiaron las emisiones quimio luminiscentes observadas en la estratosfera y la mesosfera.

Como se observa, se requirió de ocho diferentes investigadores y sus colaboradores y de 35 para conocer que la reacción inicialmente propuesta era demasiado lenta. Entonces, se realizó una nueva propuesta o teoría de la incorporación de radicales $O\dot{H}$ pero no se pudo demostrar hasta que se involucró un Premio Nobel en química y su laboratorio en Cambridge. Después, se incorporó lo nuevo al conocimiento de la química atmosférica.

El origen primario del radical OH que propuso Hunt se resume a continuación: la aparente fotólisis del O_3 por las ondas cortas de radiación de 320 nm permiten a los átomos de O excitados ($O(D)$), que reaccionen con el vapor de agua (ecuaciones 7 y 8):



La mayoría de los $O(D)$ reaccionan rápidamente con los O_2 y N_2 (oxígenos y nitrógenos moleculares) para regenerar O_3 . (Ecuaciones 9 y 2)



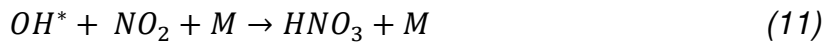
Produciendo un ciclo nulo, sin efecto sobre las concentraciones de ozono u oxígeno, como no se podía medir en el laboratorio la tasa constante de las reacciones (5) y (6), se adoptó una tasa constante para equilibrar la producción de oxígeno libre.

En 1968, Crutzen analizó esas propuestas de Hampson y Hunt y calculó que la tasa constante para las reacciones que ellos trabajaron no podía explicar la distribución vertical de ozono en la estratosfera por arriba de los 25 km. Con estos antecedentes, Crutzen creyó que realmente se perdería ozono en pocos días y de manera rápida en la troposfera. Mencionó la importancia de la reacción entre OH con CH_4 pensando que el CH_4 jugaría un importante papel en la química de la troposfera, por lo que descartó la teoría de Hampson y Hunt de 1966 y señaló que debería investigarse la influencia de los compuestos de nitrógeno.

Aún no se podía medir el NO_x estratosférico para hacer confirmaciones, así que esas propuestas permanecieron así hasta 1969, cuando se midió la presencia

de HNO_3 estratosférico con un balón, incluyendo la idea de la distribución vertical propuesta por Crutzen.

Por lo tanto se sabe que el NO_x puede estar presente en la estratosfera como resultado de las reacciones:



Esto le dio confianza a Crutzen para proponer la destrucción catalítica de ozono por NO y NO_2 y acepta la propuesta de Bates y Hays de 1967 sobre el origen de NO_2 y NO (por fotólisis del 20% de N_2O).

Trabajos posteriores (de Davis y colaboradores en 1973) demostraron que esto era un error y que el NO podía formarse por oxidación de óxido nitroso y por oxígeno excitado:



Y que las reacciones eran 3.5 veces más rápidas de lo que Crutzen había propuesto en 1970 ya que se había sobreestimado la producción de ozono por las primeras reacciones. Así que era suficiente la producción de NO por la reacción anterior, de tal manera que las reacciones



Indicaban la pérdida más importante de ozono en la estratosfera en las altitudes de 25-45 km. El descubrimiento del papel del N_2O de las actividades antropogénicas y de los procesos microbiológicos sobre las concentraciones

atmosféricas, estimuló el interés para el trabajo conjunto de químicos y de los científicos de la atmósfera.

En 1970, Crutzen encontró un artículo en el que se consideró el impacto potencial de los aviones supersónicos sobre la atmósfera y recabó la primera información cuantitativa sobre el impacto de NO_x estratosférico que podría resultar de esos vuelos. Al comparar las reacciones aportadas por Davis, Crutzen se dio cuenta que podría causarse un daño ambiental a escala global, idea que llegó a publicar pero a la cual la comunidad científica no le dio la suficiente importancia.

Así que estudió con más detalle la química de los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_5) y del hidrógeno (OH , HO_2) y HNO_3 , basándose en los estudios previos de Nicolet. Crutzen no mencionó su preocupación por la depleción de ozono porque no podía realizar los cálculos y sólo mencionó que se podían tener cambios observables en regiones de tráfico de alta densidad. Johnston, experto en cinética y mecanismos de reacción de los compuestos NO_x , publicó que el papel de los NO_x había sido subestimado pues podría reducir la capa de ozono y permitiría el paso de mayor radiación a la atmósfera baja. Esa novedad generó controversias entre industriales y científicos, y entre químicos y meteorólogos.

En su disertación doctoral "*La fotoquímica del ozono en la estratosfera y troposfera y la contaminación de la estratosfera por los vuelos altos de las aeronaves*", Crutzen propuso el papel catalítico del NO_x en la estratosfera. Su teoría se demostró en 1972, gracias a un evento solar de protones durante el cual se generaron en pocas horas grandes cantidades de NO en las altas latitudes geomagnéticas, ocasionando la depleción de ozono esperada.

En 1971, Levy propuso que los radicales OH podrían producirse en la troposfera por la acción de los rayos ultravioleta sobre el ozono (ecuaciones 7 y 8), y que ellos serían los responsables de la oxidación del CH_4 y CO , idea que fue

rápida adoptada por Jack Mc Conell, Michael Mc Elroy y Esteve Wofsy de la Universidad de Harvard (1972).

El reconocimiento del papel del OH aun a pesar de sus bajas concentraciones fue el paso principal para entender la química atmosférica y no el O_2 que es responsable de la oxidación de los componentes emitidos a la atmósfera por procesos naturales y actividades antropogénicas.

Los tiempos de vida media de la mayoría de los gases atmosféricos están determinados por las concentraciones del OH y por sus coeficientes de reacciones correspondientes. Los gases que no reaccionan con el OH tienen una larga residencia en la atmósfera, son destruidos en la estratosfera y tienen una influencia notable en la química del ozono. Estos últimos son $CFCl_3$, CF_2Cl_2 y N_2O . Partiendo de esos datos, Crutzen propuso que por arriba de los 25 km se produce la degradación de ozono por el bajo volumen de los NO_x pues el radical HO_2 reacciona principalmente con ozono:



La participación de las reacciones



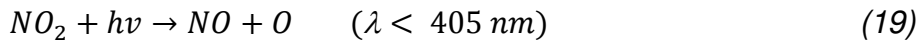
Y las altas concentraciones de O que permiten la oxidación de CO dan como resultado la destrucción de ozono:



Es similar a lo que ocurre con:



En cambio, en la troposfera domina la producción de ozono por las reacciones (17 + 18 + 2), y los episodios de smog en donde CO y $CH_3\bullet$ sirven como fuente de ozono:



Esta idea no fue muy bien aceptada por los miembros de la comunidad científica, pero al paso de los años Crutzen logró que la aceptaran debido a que apoyó su hipótesis con evidencias observacionales.

Posteriormente Howard y Evenson (1976) realizaron mediciones en el laboratorio que confirmaron dicha idea.

También se demostró que las concentraciones de $OH\dot{}$ en los trópicos son más altas debido a la intensidad de la radiación ultravioleta, como consecuencia de un mínimo en la vertical de la columna de ozono. Consecuentemente, la eficiencia de la oxidación atmosférica está fuertemente determinada por los procesos tropicales.

En los experimentos de laboratorio se producen observaciones y el cálculo de los modelos atmosféricos de las reacciones que ocurren con las partículas de las nubes de estratosferas polares, las cuales están formadas de ácido nítrico trihidratado. Los estudios de laboratorio indicaron que las gotas de ácido sulfúrico podrían absorber cantidades significativas de ácido nítrico y vapor de agua bajo condiciones estratosféricas polares, lo que juega un papel central en la depleción polar de ozono. Esas reacciones tienen dos efectos separados relacionados con la activación de cloro y desactivación de nitrógeno:

1. El cloro es transferido de su reservorio relativamente inerte de los compuestos HCl y $ClONO_2$ a las formas que eran rápidamente fotolisadas (principalmente Cl_2).
2. Los óxidos de nitrógeno son removidos de la fase gaseosa por medio de la incorporación de ácido nítrico en las nubes polares estratosféricas; se previene así la formación de $ClONO_2$, una especie que interfiere con los ciclos catalíticos del cloro que destruye el ozono.

Esta teoría es la que se comprobó mediante las mediciones hechas por James Anderson y colaboradores en la región polar. Encontraron que las concentraciones de ClO en el vortex polar eran muy elevadas y más de la mitad del cloro estaba como radical libre: era el cloro que había sido liberado en la estratosfera a bajas latitudes por la descomposición de $CFCs$.

Esas medidas se igualaron con las observaciones de la tasa de desaparición de ozono indicando que el ciclo del peróxido de cloro era el responsable de la pérdida de $2/3$ del ozono; la mayoría del resto que se había perdido resultaba de la química del bromo.

Esto último corroboró los planteamientos de Crutzen y Rowland (1995) sobre los compuestos industriales $CFCs$ y la luz ultravioleta que incide sobre ellos, generando la descomposición en cloro. Afortunadamente no fue peor, pues no se usó tanto el bromo; sin embargo, es importante mencionar el tiempo de vida media de los $CClF$ que señala este último autor: de 40 a 55 años, para otros compuestos semejantes, de 75 a 150 años.

Anderson coincidió con Molina en las importantes transformaciones que se dan entre las especies inorgánicas de cloro y en que la depleción de ozono ocurre con las formas de Cl y ClO . Realizó mediciones que hicieron ver las

variaciones estacionales del agujero de ozono en la Antártida y ayudó a corroborar las teorías propuestas mediante mediciones químicas precisas.

Por otro lado, Rowland señaló la importancia de contrarrestar el hecho de que el agujero de ozono está permitiendo mayor exposición de radiación ultravioleta (UV) (50% de disminución en el contenido de ozono aumenta 150% la radiación UV) con el consiguiente posible daño biológico.

2.3 Bases Teóricas

2.3.1 La contaminación atmosférica

El aire, conjunto de gases que forman la atmósfera, es indispensable para el desarrollo de la vida en nuestro planeta, ya que es el recurso natural que mayor intercambio tiene con la biosfera, y los seres vivos aerobios somos más dependientes de él.

Se entiende por contaminación atmosférica a la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad que implique molestias o riesgos para la salud de las personas y de los demás seres vivos, así como que pueden atacar distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables.

El término de contaminación atmosférica se aplica por lo general a las alteraciones que tiene efectos perniciosos en los seres vivos y los materiales y no a otras alteraciones inocuas. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los provenientes de procesos industriales que implican

combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro u otros hidrocarburos que no han realizado combustión completa.

La contaminación atmosférica puede tener carácter local, cuando los efectos ligados a la fuente de emisión se sufren en las inmediaciones del mismo, o planetario, cuando por las características del contaminante, se ve afectado el equilibrio del planeta y zonas alejadas a las que contienen los focos emisores.

2.3.2 Fuentes primarias de contaminación

Los principales contaminantes primarios del aire son:

- Las partículas, los iones, aerosoles y humos.
- Los compuestos de azufre como el dióxido de azufre, el trióxido de azufre, el trióxido de azufre y el sulfuro de hidrogeno.
- Los óxidos de nitrógeno como el monóxido de dinitrógeno, el monóxido de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno.
- Los óxidos de carbono como el monóxido de carbono y el dióxido de carbono.
- Los compuestos orgánicos como son los hidrocarburos, los compuestos orgánicos volátiles, los policlorobifenilos, las dioxinas y los furanos.
- Los compuestos halogenados como son el cloruro de hidrogeno, el fluoruro de hidrogeno, los halocarburos y los clorofluorocarbonos.
- Los metales pesados como son el plomo, mercurio y cadmio
- Los olores

Todos ellos constituyen más del 90% de los contaminantes del aire

Cuadro N° 2: Fuentes primarias de Contaminación.

Contaminantes	Características	Origen	Evolución en la atmósfera
Partículas <ul style="list-style-type: none"> • Polvo • Aerosoles • Nieblas • Humos 	<ul style="list-style-type: none"> • Sustancias sólidas o líquidas. • Tamaño: 0,1 a 1 000μ. • Composición química variada. • Se clasifican por su tamaño: finas, medias y sedimentables o gruesas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Aerosoles marinos. • Erosión eólica. • Incendios forestales. • Pólenes de vegetales. • Combustiones industriales y domésticas. • Actividades extractivas (canteras y minas). • Incineración de residuos agrícolas, ganaderos y urbanos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Depósito en el suelo por sedimentación. (deposición seca), o por arrastre de la lluvia (deposición húmeda). • Constituyen núcleos de condensación en la formación de gotas de lluvia. • Tiempo de residencia: días, meses o años, según su tamaño.
Compuestos de azufre Óxidos de azufre (SO_2 y SO_3)	<ul style="list-style-type: none"> • Gases incoloros. • El SO_2, olor picante y con alto poder corrosivo y muy estable. • El SO_3 es muy reactivo. 	<ul style="list-style-type: none"> • El SO_2 se forma por oxidación del H_2S. • Erupciones volcánicas. • Oxidación del S en combustión de combustibles fósiles en centrales térmicas, calefacciones y vehículos. 	<ul style="list-style-type: none"> • El SO_2, tiempo de residencia de 1 horas a 6 días. • Puede fotooxidarse a SO_3. • Reacciona con el agua de lluvia pasando a ácido sulfúrico. • Depósito sobre la vegetación o el suelo.
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	<ul style="list-style-type: none"> • Gas incoloro con fuerte olor desagradable. 	<ul style="list-style-type: none"> • El H_2S en la degradación anaeróbica de la materia orgánica en los pantanos y océanos. • Escapes de refinería de petróleo. • Erupciones volcánicas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación fotoquímica a SO_2.
Óxidos de nitrógeno <ul style="list-style-type: none"> • N_2O • NO_2 y NO 	<ul style="list-style-type: none"> • Gas incoloro con fuerte olor y sabor dulce, soluble en agua, benceno y alcohol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de desnitrificación del suelo. • Empleo de abonos nitrogenados. • Oxidación fotoquímica. • Combustibles en vehículos automóviles. • Descargas eléctricas en tormentas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación formando nitritos y nitratos que son arrastrados por la lluvia.
	<ul style="list-style-type: none"> • NO_2: gas pardo rojizo, tóxico, olor asfixiante. • NO: gas incoloro, tóxico. • Abundantes en zonas urbanas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Erupciones volcánicas. • Oxidación de N_2 atmosférico en combustiones a elevadas temperaturas en vehículos, centrales térmicas y calefacciones. 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación fotoquímica (<i>smog fotoquímico</i>).

Oxidos de Carbono • CO • CO_2	<ul style="list-style-type: none"> Gas incoloro, inodoro, insípido, tóxico, inflamable. Muy abundante en atmósfera urbana. 	<ul style="list-style-type: none"> Proviene de la oxidación del CH_4 atmosférico. Disociación de CO_2 a altas temperaturas. Emisiones oceánicas. Combustiones incompletas de gasolinas, gasóleo en vehículos. Refinerías de petróleo y plantas de tratamiento de combustibles fósiles. Transporte por carretera. 	<ul style="list-style-type: none"> Se oxida al reaccionado con radicales hidroxilo ($-OH$) y con el O_2, sobre todo en la estratósfera. Incorporación al suelo por las acciones de ciertos hongos y plantas superiores.
	<ul style="list-style-type: none"> Gas incoloro e inodoro. No tóxico. 	<ul style="list-style-type: none"> Por oxidación del CO. 	<ul style="list-style-type: none"> Se acumula en la atmósfera, incrementando el efecto invernadero.

Fuente: *Atmospheric Chemistry and Global Change, Brasseur G, 1980.*

Cuadro N° 3: Contaminantes de la atmósfera.

Contaminante	Características	Origen	Evolución en la atmósfera
Compuestos orgánicos • Hidrocarburos o compuestos orgánicos volátiles (COV) > de 5 átomos de carbono. • Metano (CH_4) • Policlorobifenilos (PCB) • Dioxinas y furanos	<ul style="list-style-type: none"> Abundantes en ciudades y zonas industriales. <ul style="list-style-type: none"> Son gases a temperatura ambiente. 	<ul style="list-style-type: none"> Refinerías de petróleo. Combustiones en motores de gasolina. Empleo de disolventes. Incendios forestales. <ul style="list-style-type: none"> El CH_4 de zonas pantanosas, arrozales, pozos petrolíferos. 	<ul style="list-style-type: none"> Transformación en oxidantes fotoquímicos, al reaccionar con radicales libres. <ul style="list-style-type: none"> Tiempo de residencia, años (los de bajo peso molecular), días o meses (los de alto peso molecular).
	<ul style="list-style-type: none"> Líquidos inertes, insolubles en agua. Muy estables. Aislantes eléctricos. <ul style="list-style-type: none"> Tóxicos. 	Tratamiento de productos químicos clorados.	Tiempo de residencia, años.
	<ul style="list-style-type: none"> Poco solubles en agua. No volátiles. Se descomponen por la acción de la luz y en presencia de hidrógeno. <ul style="list-style-type: none"> Tóxicos. 	Incineración de residuos	<ul style="list-style-type: none"> Depósito en el suelo y agua. <ul style="list-style-type: none"> Bioacumulación a través de las cadenas tróficas.

<p>Compuestos halogenados</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cl_2 • HCl • HF <ul style="list-style-type: none"> • CFC (freones y halones) 	<ul style="list-style-type: none"> • El Cl_2 gas o formando partículas. Tóxico. Irritante. • El HF corrosivo. <ul style="list-style-type: none"> • CFC compuestos sintéticos. Gases estables, no tóxicos e inflamables. 	<ul style="list-style-type: none"> • El Cl_2 de gases de automóviles. • Erupciones volcánicas. • El HCl industrias del aluminio. • El HF de industrias del vidrio y cerámica. <ul style="list-style-type: none"> • CFC fluidos refrigerantes . Propelentes de aerosoles y agentes espumantes en espumas aislantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • El Cl_2 interviene en reacciones fotoquímicas de destrucción del ozono. • El HCl retiene el Cl impidiendo su reacción con el ozono. • Los CFC permanecen cerca de un siglo en la atmósfera. <ul style="list-style-type: none"> • Liberan átomos de Cl que destruyen la capa de ozono.
<p>Metales pesados</p> <ul style="list-style-type: none"> • Plomo (Pb) • Cadmio (Cd) <ul style="list-style-type: none"> • Mercurio (Hg) 	<ul style="list-style-type: none"> • Densidad alta. • Son muy tóxicos. • Presentes en cantidades muy pequeñas. <ul style="list-style-type: none"> • No son metabolizados ni degradados por los seres vivos. 	<ul style="list-style-type: none"> • El Pb en gases de escape en vehículos que emplean gasolina con plomo como antidetonante. (En la actualidad prohibidas.) • El Cd en industrias metalúrgicas, extracción de metales. • Incineración de residuos. • El Hg en minería del carbón y actividades agrícolas 	<ul style="list-style-type: none"> • Deposición seca por sedimentación como partículas al suelo en atmósferas urbanas. <ul style="list-style-type: none"> • Se integran en el suelo, agua y se acumulan en las cadenas tróficas
<p>Olores</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Estímulos captados por el olfato y que producen malestar físico. • Partículas de distintas sustancias. 	<ul style="list-style-type: none"> • Erosiones volcánicas. • Vertederos. • Aguas y suelos contaminados. • Industrias alimenticias. • Industrias de papel. 	<p>Difusión por la atmósfera.</p>

Fuente: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Brasseur G, 1980.

2.3.3 Contaminantes secundarios

Se originan a partir de los contaminantes primarios mediante reacciones químicas, formando otros contaminantes nuevos por transformación de los ya existentes. Los más importantes son el trióxido de azufre, el ion amiduro, el sulfato, el ácido nítrico, el ozono, etc.

En el cuadro N° 4 se muestran los tipos de contaminantes, sus características, su origen y su evolución en la atmósfera

Cuadro N° 4: Contaminantes secundarios de la atmósfera.

Contaminantes	Características	Origen	Evolución en la atmósfera
<ul style="list-style-type: none"> Trióxido de azufre (SO_3). 	<ul style="list-style-type: none"> Gas incoloro, se condensa fácilmente. 	<ul style="list-style-type: none"> Se forma a partir de SO_2. 	<ul style="list-style-type: none"> Reacciona con el ion hidroxilo y pasa a ácido sulfúrico.
<ul style="list-style-type: none"> Trióxido de nitrógeno (NO_3). 	<ul style="list-style-type: none"> Gas fácilmente oxidable. 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidación por el ozono a partir de NO_2. 	<ul style="list-style-type: none"> Interviene en reacciones fotoquímicas de formación de <i>smog</i>.
<ul style="list-style-type: none"> Ácido sulfúrico (H_2SO_4). Ácido nítrico (H_2NO_3). 	<ul style="list-style-type: none"> Son sustancias con un elevado poder corrosivo. Son agentes oxidantes. 	<ul style="list-style-type: none"> Productos finales de la oxidación de compuestos atmosféricos que contienen azufre o nitrógeno 	<ul style="list-style-type: none"> Precipitan como lluvia ácida.
<ul style="list-style-type: none"> Oxidantes fotoquímicos Ozono troposférico (O_3). Nitratos de peroxiacetilo (PAN) 	<ul style="list-style-type: none"> Gas de color azul pálido, irritante y picante. Elevado poder oxidante. Sustancias de gran poder oxidante. 	<ul style="list-style-type: none"> Intrusiones estratosféricas. Erupciones volcánicas. Descargas eléctricas en tormentas. Fermentaciones. Reacciones fotoquímicas a partir de óxidos de nitrógeno y <i>COV</i> generados por el tráfico urbano. Reacciones fotoquímicas a partir de <i>COV</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> Reacciona con otros contaminantes. Componentes del <i>smog</i> fotoquímico

Fuente: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Brasseur G, 1980.

Como se observa en el cuadro N° 4; El ozono es producido por intrusiones estratosféricas, erupciones volcánicas, descargas eléctricas en tormentas, procesos de fermentación, reacciones fotoquímicas a partir de óxidos de nitrógeno y *COVs* como consecuencia de la actividad industrial entre otras.

2.3.4 El ozono en la troposfera

En la segunda mitad del siglo XIX el ozono troposférico fue uno de los principales temas de estudio debido a que se creía (erróneamente) que evitaba la propagación de epidemias debido a su papel desinfectante (Carrasco, 2014)

El origen clásico del ozono troposférico era el ozono transportado desde la estratosfera y que era destruido en la superficie (Regener, 1949). La producción fotoquímica como fuente de ozono en la atmósfera no se reconoció hasta que Crutzen (1973) y Chameides (1973) propusieron que la oxidación del metano y el monóxido de carbono, en presencia de óxidos de nitrógeno daban lugar a una considerable producción de ozono.

Actualmente, el ozono es, entre los oxidantes fotoquímicos presentes en el aire, el de mayor importancia, el mejor estudiado y cuyos efectos son mejor comprendidos. A pesar de que el ozono se encuentra en la atmósfera en pequeñas trazas, es de suma importancia, puesto que es el compuesto iniciador de las cadenas de oxidación en la troposfera, ya que indirectamente produce OH^* y HO_2^* , que son especies altamente oxidantes. El ozono y sus derivados fotoquímicos OH^* y HO_2^* , son los principales oxidantes para la mayoría de los gases reducidos. Por lo tanto, el ozono juega un papel importante controlando la capacidad oxidativa de la atmósfera. Sin el ozono los gases reducidos como el monóxido de nitrógeno, el sulfuro de hidrogeno, los hidrocarburos y los compuestos de nitrógeno, se acumularían considerablemente en la atmósfera (Carrasco 2014).

Históricamente el término “oxidante fotoquímico” ha definido aquellos contaminantes atmosféricos (ozono, peroxiacetilnitrilo, dióxido de nitrógeno, etc.) que son productos de reacciones fotoquímicas y son capaces de oxidar al ioduro en solución neutra.

Desde el punto de vista ambiental elevadas concentraciones de ozono en la superficie hacen que el ozono troposférico sea considerado como un contaminante puesto que tienen efectos en la salud humana y la flora.

La concentración natural de ozono en la superficie es entre 10 y 50 ppb. (Atkinson R, 1984). Su concentración en zonas urbanas y áreas rurales de continentes industrializados es mayor que en las regiones apartadas de la actividad humana.

En los últimos años se ha observado un aumento en su concentración debido a la intensificación de esas actividades (industriales, agrícolas, generación de energía, quema de bosques). Según fuentes bibliográficas, en regiones europeas el nivel actual de ozono duplica al conocido hace un siglo y en algunos lugares se han registrado episodios con concentraciones de 200 ppb.

El ozono troposférico actúa también como gas de efecto invernadero como consecuencia de la fuerte banda de absorción centrada en 9.6 μm particularmente en la alta troposfera donde la temperatura es baja.

La concentración de ozono troposférico en aire es el resultado neto de una gran diversidad de procesos atmosféricos que incluyen su producción fotoquímica a partir de otros contaminantes primarios, su transporte a otras regiones, la intrusión en la troposfera de aire estratosférico rico en ozono y su destrucción en la atmósfera (por fotólisis o reacción química) o sobre la superficie terrestre (por deposición sobre superficies reactivas biológicas o no, tales como vegetación, suelo o ciertos polímeros (Brasseur et al., 1999).

Origen del ozono

El ozono suele ser considerado como un contaminante secundario ya que por lo común no es vertido directamente de la atmósfera sino que se forma a partir de contaminantes primarios (precursores) a través de reacciones provocadas por la luz solar. El fenómeno en el cual se emiten y acumulan los precursores y se dan reacciones fotoquímicas necesarias para la formación del ozono se denomina smog fotoquímico. La producción fotoquímica de ozono es un paso crítico en un episodio de smog fotoquímico, puesto que el resto de reacciones fotoquímicas que ocurren deben su origen o su importancia a la producción de ozono (Baird, 2001)

2.3.5 Mecanismos de formación del ozono en la troposfera

El ozono es estable a elevada temperatura. Puede obtenerse a partir del oxígeno a 1500 °C. Por el contrario, en frío es un gas relativamente inestable y tiende a descomponerse para formar oxígeno según la reacción:

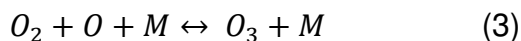


Con desprendimiento de calor equivalente a 24.75 Kcal/mol.

El ozono se forma en la atmósfera a partir del oxígeno y por la absorción de radiación ultravioleta. La única reacción química significativa que produce ozono en la atmósfera es la que ocurre entre el oxígeno molecular y atómico. A altitudes por encima de los 20 Km. El oxígeno se foto disocia según

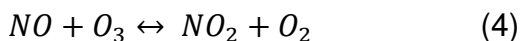


El oxígeno atómico se combina luego con el oxígeno molecular dando:



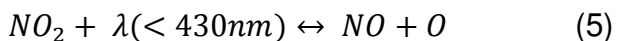
Esta reacción es exotérmica y no requiere de la absorción de un fotón, donde M es un tercer compuesto como el N_2 u O_2 , que elimina la energía de la reacción y estabiliza el ozono.

Debido al largo alcance de los contaminantes primarios y secundarios incorporados en las corrientes de aire, muchas áreas que por ellas mismas generan pocas emisiones de precursores están sujetas a episodios regulares de niveles de ozono a nivel del suelo y de otros oxidantes formados en el smog. De hecho, algunas áreas rurales y ciudades pequeñas que se encuentran en el camino de las masas de aire contaminado, experimentan niveles de ozono incluso más altos que los correspondientes a áreas urbanas vecinas mayores, ya que en las grandes ciudades, parte del ozono transportado de otras partes es eliminado por reacción con el óxido nítrico emitido localmente al aire por los automóviles: (Baird, 2001)

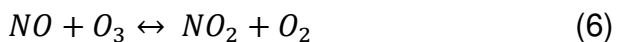


En la estratosfera la producción de ozono se debe a la foto disociación de una molécula de oxígeno para dar oxígeno atómico, este se combina luego con el oxígeno molecular para dar ozono, tal como se indica en las reacciones (1) y (2).

Sin embargo, en la troposfera, donde solo están presentes radiaciones $\lambda > 280nm$, la única producción significativa de oxígeno monoatómica es la fotólisis del dióxido de nitrógeno. Su foto disociación por radiación solar en el ultravioleta cercano es un proceso clave



En ausencia de otras reacciones competitivas, la rápida reacción del monóxido de nitrógeno con el ozono, completa el ciclo regenerando el dióxido de nitrógeno, tal como se indica en la siguiente ecuación:



Las tres últimas reacciones se producen rápidamente, lo cual permite establecer la concentración de ozono, dada por la relación de un estado foto estacionario:

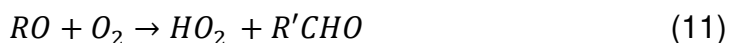
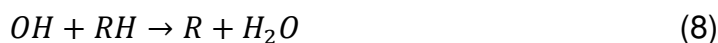
$$[O_3] = k \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad (7)$$

De modo que la concentración de ozono dependerá de las constantes de reacción de las ecuaciones (5) y (6), que a su vez dependen de la radiación solar.

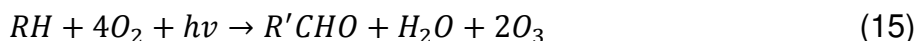
2.3.5.1 Mecanismo 1: Oxidación de los Hidrocarburos en general.

Las reacciones básicas que conducen a la formación del ozono han sido identificadas y suelen expresarse integrando el mecanismo que se presenta a continuación. En este mecanismo, los hidrocarburos se representan por RH , los productos carbonílicos (aldehídos y cetonas) se abrevian por $R'CHO$, donde R' denota un fragmento orgánico que contiene un átomo de carbono menos que R .

El mecanismo mayoritario de formación de ozono en un episodio de smog fotoquímico es el siguiente:



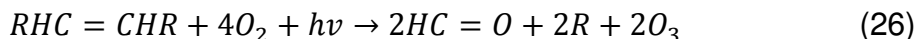
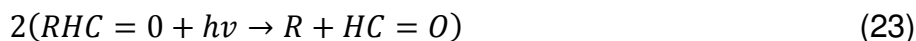
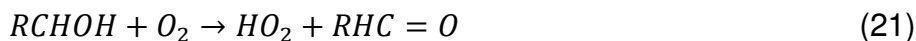
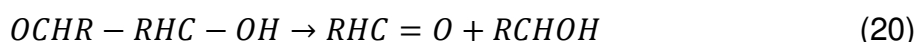
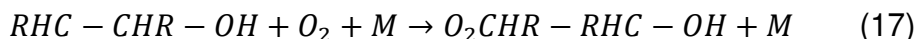
Sumando las ecuaciones anteriores, obtenemos la reacción global



Donde R y R' representan a los radicales alquilo

2.3.5.2 Mecanismo 2: Oxidación de los Hidrocarburos con enlace doble

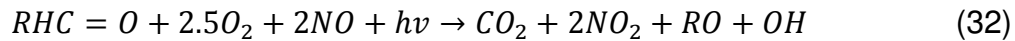
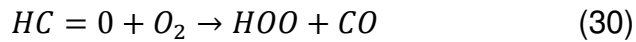
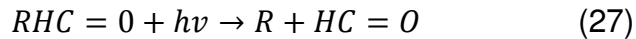
Comienza con el ataque del radical oxidrilo sobre el hidrocarburo.



La descomposición de los aldehídos y el ozono inducida por la luz solar conduce a un enorme aumento del número de radicales libres en el aire de una ciudad que sufre el proceso de smog fotoquímico, aunque, en términos absolutos, la concentración de radicales es muy pequeña.

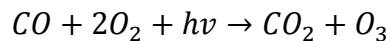
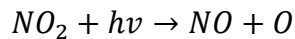
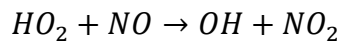
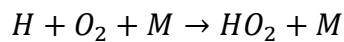
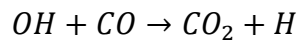
El efecto neto de la oxidación del óxido nítrico y el $RHC = CHR$, es la producción de dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno y más radicales hidroxilo. Así pues, la reacción es autocatalítica, su velocidad neta se incrementa con el tiempo, ya que uno de sus productos, el OH^* , cataliza la reacción de otras moléculas reactivas (Baird, 2001)

2.3.5.3 Mecanismo 3: Oxidación de los Aldehídos



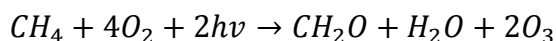
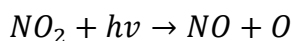
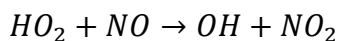
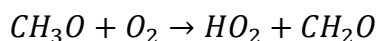
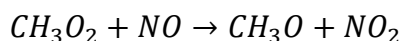
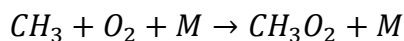
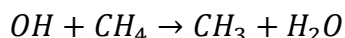
2.3.5.4 Mecanismo 4: Oxidación del monóxido de carbono

El mecanismo de oxidación del monóxido de carbono, es uno de los mecanismos de importancia, cuando los niveles de este son elevados por emisiones puntuales.



En este caso, se consume el CO para formar dióxido de carbono y ozono. El monóxido de carbono y el metano, se encuentran en cantidades suficientes, de tal forma que el precursor es el NO_x , que actúa como reactivo limitante para su formación. (Brasseur, 1999)

2.3.5.5 Mecanismo 5: Oxidación del metano

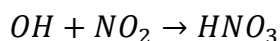


El metano se oxida a aldehído, agua y ozono. Como se forman dos radicales peroxi (CH_3O_2 y el HO_2) se pueden formar dos moléculas de ozono. La oxidación del formaldehído por los radicales oxidrilos (OH) o la fotólisis puede llevar a la formación de ozono en presencia del NO_x .

2.3.6 El smog fotoquímico y el destino de los radicales libres.

La palabra inglesa *Smog* (de *smoke*: y *fog*: niebla) se usa para designar la contaminación atmosférica que se produce en algunas ciudades como resultado de la combinación de determinadas circunstancias climatológicas y unos contaminantes específicos.

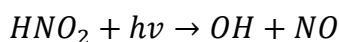
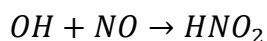
En los procesos de formación del smog fotoquímico, las reacciones entre radicales libre no pueden ser despreciados. En general, las reacciones entre radicales da productos no radicalarios y muy estables.



Esta reacción es el principal sumidero del radical OH . El tiempo promedio de permanencia del HNO_3 es de varios días; y es disuelta por el agua, o es revertido a la atmósfera por fotólisis.

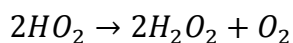
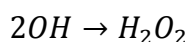
De forma similar, el OH y el NO forman el HNO_2 . Bajo la luz solar, el ácido nitroso rápidamente se descompone en OH y NO ; sin embargo, en las noches es muy estable.

El considerable aumento de OH observado al amanecer en las ciudades que sufren smog fotoquímico, se debe a la descomposición del HNO_2 que fue originada el día anterior.

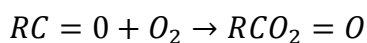


Es característico que en los episodios de smog fotoquímico, se formen oxidantes fuertes como el HNO_3 .

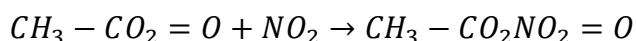
La reacción entre dos radicales oxidrilo y radicales hidropéroxido reaccionan para dar otro agente oxidante, como es el peróxido de hidrogeno (H_2O_2)



El destino de los radicales $RC = O$, producidos por la eliminación del H a partir del aldehído, por medio de un radical OH , se combina con el oxígeno para dar un nuevo radical.

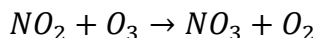


En la tarde, cuando la concentración de NO es muy baja, este reacciona por adición al NO_2 para dar nitrato. Para el caso común de $R = CH_3$, se forma el nitrato de peroxiacetilo (PAN), potente irritante de los ojos humanos y también perjudicial para las plantas

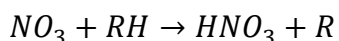


Globalmente, la etapa que ocurre por la tarde de un episodio de smog fotoquímico, se caracteriza por el incremento de agentes oxidantes como el peróxido de hidrogeno, ácido nítrico y el PAN, así como el ozono.

Otra especie que está presente en las últimas etapas de episodios de smog fotoquímico es la formación, es la formación del radical nitrato, producido cuando ocurre simultáneamente dióxido de nitrógeno y ozono.

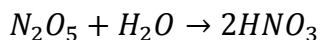
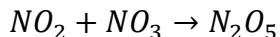


Aunque el NO_3 se disocia foto químicamente a NO_2 y O de forma rápida en el día, es una especie estable en la noche y juega un papel similar a la del OH en el ataque a los hidrocarburos en las horas que siguen a la puesta del sol.



Disminuye hasta casi anularse, si pues, en la noche, cuando la concentración de radicales hidroxilo de vida corta debido a que no se producen nuevos radicales por la ausencia del O , el NO_3 en lugar del OH es el que inicia la oxidación de los gases reducidos en la troposfera.

El radical nitrato también se combina con el dióxido de nitrógeno para dar el N_2O_5 , que después se une a una molécula de agua para dar ácido nítrico.



En resumen, un episodio de smog fotoquímico empieza al amanecer, cuando la luz solar inicia la producción de radicales oxidrilo a partir del óxido nitroso y el ozono que subsisten el día anterior.

La aportación inicial de óxido nítrico y de hidrocarburos reactivos a causa del tráfico en horas punta, produce en primer lugar aldehídos, cuya fotólisis aumenta la concentración de radicales libres y de este modo se acelera la reacción global.

El aumento de radicales libres en la mañana sirve para oxidar el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno; la fotólisis de este último produce el característico aumento de ozono al medio día. Los oxidantes como el PAN y el peróxido de hidrogeno, también se producen en la tarde, debido al aumento de la concentración de radicales libres. Al atardecer, el tráfico de hora punta produce más óxido nítrico e hidrocarburos, los cuales, presumiblemente, reaccionan rápidamente bajo condiciones de concentración elevada de radicales libre.

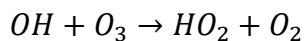
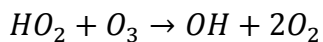
Las reacciones de smog, cesan prácticamente al anochecer, por falta de luz solar, aunque algo de oxidación de hidrocarburos continua habiendo a causa del radical NO_3

El ácido nitroso que se forma en la noche es estable hasta el amanecer, momento en el que su descomposición ayuda a iniciar el proceso de smog de las horas del día (Baird, 2001)

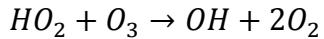
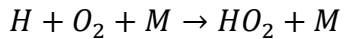
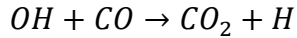
2.3.7 Destrucción química del ozono

2.3.7.1 Reacción química con oxidantes

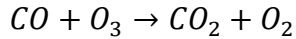
En ausencia de NO_x o muy bajas concentraciones de NO_x no se forma ozono en ninguno de los mecanismos expuestos previamente. De hecho, a concentraciones cercanas a cero las reacciones de los radicales compiten con las siguientes reacciones:



Estas reacciones interconvierten las especies HO_x y conducen a una pérdida catalítica de ozono: En ausencia de NO_x , la oxidación del CO puede llevar a un proceso de destrucción del ozono, eficiente a través de las siguientes reacciones:



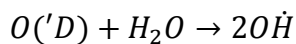
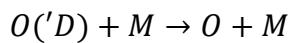
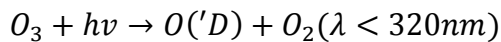
Sumando se obtiene:



Si el radical peroxi reacciona con otro igual en lugar de reaccionar con el ozono, entonces no habría cambio en las concentraciones de ozono.

2.3.7.2 Fotolisis

Otro mecanismo importante de destrucción del ozono, es la fotolisis del ozono. De hecho, este es el proceso predominante en las regiones remotas a baja altitud donde la concentración de agua puede ser importante. El mecanismo de reacción predominante, que da como producto el radical OH , es el que sigue:



Muchos átomos de oxígeno electrónicamente excitados $O(^1D)$ se convierten a átomos de oxígeno no excitados, los cuales llevan a una recombinación inmediata para volver a formar ozono, pero unos pocos de los a excitados reaccionan con el vapor de agua para producir radicales oxidrilo, OH (Warneck, 1998).

2.3.7.3 Otras fuentes y sumideros.

Además de la producción fotoquímica de ozono previamente expuesta y de la destrucción por fotólisis en el ultravioleta visible y por la acción de especies como el NO_2 , HO_2 e hidrocarburos insaturados, el ozono troposférico tiene otras fuentes y sumideros que proporcionan y eliminan ozono a la troposfera.

Entre las fuentes naturales que generan ozono troposférico encontramos la producción de ozono en la estratosfera e inyección a la troposfera por el movimiento de aire y la conversión natural de NO a NO_2 . Las fuentes antropogénicas, son la producción fotoquímica de ozono a través de la oxidación de los hidrocarburos en presencia de óxidos de nitrógeno. Estas reacciones fotoquímicas aportan el 80% del ozono troposférico, mientras que la estratosfera aporta el resto. (Wayne, 2000)

Los procesos físicos que eliminan el ozono troposférico se dividen entre deposición seca en la cual el ozono es absorbido irreversiblemente en el suelo, el agua o la superficie de las plantas y la deposición húmeda en la cual se incorpora el ozono a elementos de precipitación (nubes, gotas de lluvia y aerosoles). Esta última etapa es de poca importancia, debido a la baja solubilidad del ozono en el agua. (Warneck, 1988)

2.3.8. Tiempo de permanencia media de diversos contaminantes

El tiempo de permanencia de los diversos contaminantes presentes en la troposfera es muy variada desde tiempos muy pequeños para los radicales oxidrilo e hidropéroxido, hasta tiempos muy largos de alrededor de 100 años para los compuestos cloro fluoro carbonados, principal causante de la disminución del espesor de la capa de ozono. Estos tiempos de permanencia media en la troposfera se observan en la Figura 1.

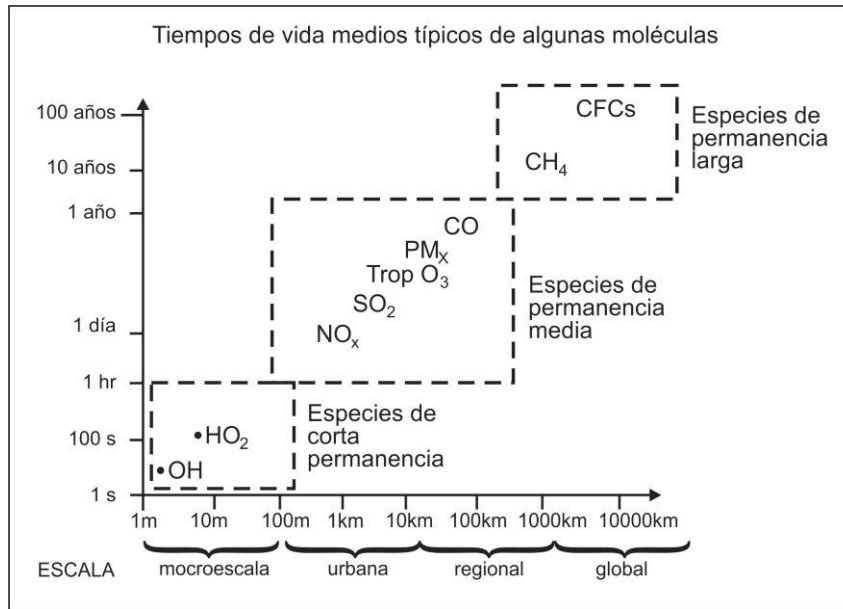


Figura N° 1: Tiempo de permanencia de algunos contaminantes de la troposfera

Fuente: Calvo Flores, 2008

2.3.9. La dispersión de contaminantes e inversión térmica

Existen una serie de elementos que intervienen en los procesos de contaminación del aire. La Figura N° 2 nos muestra los mecanismos de este proceso de contaminación.

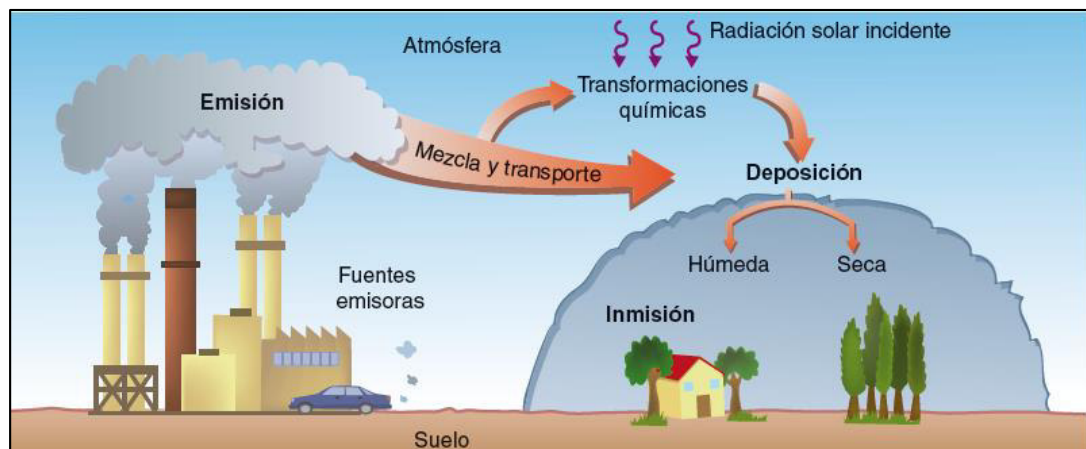


Figura N° 2: Mecanismos del proceso de contaminación atmosférica

Fuente: Orozco, 2012.

Así podemos observar que el primer proceso corresponde a la emisión de contaminantes, cuyo nivel es variable en función de las características de los focos emisores y de las condiciones en que dicha emisión se produce.

Los valores de emisión se miden a la salida de la fuente emisora: La evolución de los contaminantes en la atmósfera continúa a través de su transporte, difusión, mezcla o acumulación (mecanismos sumidero), procesos llevados a cabo por los fenómenos meteorológicos que determinan la capacidad dispersante de la atmósfera (Diaz, 2013)

Por otro lado, tenemos el conjunto de reacciones químicas que dan lugar a la transformación de los contaminantes, puesto que la atmósfera es un medio oxidante, que recibe energía solar y contiene sustancias químicas de alto poder oxidante (radicales oxidrilo, hidroperóxido y otros). El resultado final de estos procesos, permite establecer los valores de inmisión de los contaminantes, que nos indicaran la calidad del aire. La inmisión es la cantidad de contaminantes presentes en una atmósfera determinada, una vez que han sido transportadas, difundidos, mezclados en ella y a los que están expuestos los seres vivos y los materiales que se encuentran bajo su influencia. Si los niveles de inmisión no son adecuados, disminuye la calidad del aire y se originan los efectos negativos sobre los distintos receptores: el ser humano, los animales, los vegetales, los ecosistemas en su conjunto. Los factores que influyen en la dinámica de dispersión de contaminantes, y por tanto en su concentración, son las características de las emisiones, las condiciones atmosféricas, las características geográficas y topográficas (Diaz, 2013)

2.3.9.1. Características de las emisiones

Este factor viene determinado por la naturaleza del contaminante (si es gas o partícula, puesto que las partículas pueden depositarse con mayor facilidad), su concentración y características fisicoquímicas (la temperatura de emisión y la

velocidad de salida, dado que a una mayor velocidad existe más posibilidad de atravesar las capas de inmersión) (Muñoz, 2010).

En este punto podemos incluir también la altura del foco emisor (por ejemplo, una chimenea), ya que, a mayor altura hay mayor posibilidad de superar las capas de inversión térmica y hay mayor facilidad para la dispersión del contaminante (Muñoz, 2010)

2.3.9.2 Condiciones atmosféricas

La situación de la atmósfera determina el estado y movimiento de las masas de aire, lo que a su vez, condiciona la estabilidad o inestabilidad atmosféricas, que facilitan o dificultan la dispersión de la contaminación.

Entre los factores atmosféricos que se deben tener en cuenta, destacan:

Temperatura del aire y sus variaciones con la altura (gradientes verticales de temperatura), que determinan los movimientos de las masas de aire y, por tanto, las condiciones de estabilidad o inestabilidad atmosféricas. Asimismo estas variaciones verticales de temperatura pueden dar lugar a situaciones de inversión térmica, lo que dificulta la dispersión de la contaminación.

Vientos, relacionados con la dinámica horizontal atmosférica, elementos de gran importancia en la dispersión de contaminantes, en función de sus características: dirección, velocidad y turbulencia. La dirección nos señala la zona hacia la que se pueden desplazar los contaminantes; la velocidad está en relación directa con la capacidad de dispersión: a mayor velocidad, mayor dispersión de contaminantes, mientras que la turbulencia provoca una acumulación de contaminantes (Finlayson, 1995).

Precipitaciones, que producen un efecto de lavado sobre la atmósfera al arrastrar parte de los contaminantes al suelo. Las condiciones atmosféricas de bajas

presiones que suelen acompañar a las precipitaciones favorecen la dispersión de contaminantes (Finlayson, 1995).

Insolación que favorece las reacciones entre los precursores de los contaminantes secundarios, aumentando la concentración de los mismos.

2.3.9.3 Características geográficas y topográficas

La situación geográfica y el relieve tienen una influencia en el origen de las brisas (movimiento de las masas de aire de origen local), que arrastran los contaminantes o provocan su acumulación. La incidencia de este fenómeno es diferente según las zonas en que se produzca y sus características (Finlayson, 1995).

- En las zonas costeras se originan sistemas de brisas marinas que durante el día se desplazan los contaminantes hacia el interior. Durante la noche, en cambio, al invertirse la circulación de las mismas, la contaminación se desplaza hacia el mar, en un movimiento cíclico que se repite cada día, tal como se muestra en la Figura N°3.

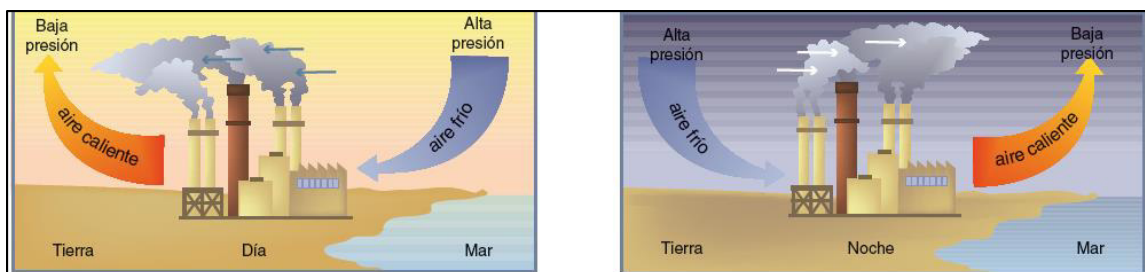


Figura N° 3: Sistema de brisas marinas y efectos sobre la contaminación

Fuente: Finlayson, 1995.

- En las zonas de montaña se generan las llamadas brisas de ladera de valle, como consecuencia del diferente calentamiento de las laderas y valles y del periodo día-noche. Durante el día, la radiación solar calienta las laderas y estas calientan a su vez las masas de aire, generándose una corriente ascendente de aire caliente que se desplaza por las laderas

desde el valle hacia las cumbres (brisas de ladera), mientras que en el fondo del valle se acumula una masa de aire frío y se origina una situación de inversión térmica que impedirá el movimiento de las masas de aire y dificultará la dispersión de los contaminantes. Durante la noche, la temperatura de las laderas es menor y se origina una corriente descendente de aire frío desde las cumbres hacia el valle (brisas de valle), que da lugar a la misma situación en relación con la concentración de los contaminantes. Además, las laderas de las montañas son un obstáculo para el movimiento de las masas de aire, favoreciendo la concentración de contaminantes, tal como se observa en la Figura N° 4.



Figura N° 4: Esquema de formación de las brisas de ladera y valle

Fuente: Finlayson, 1995.

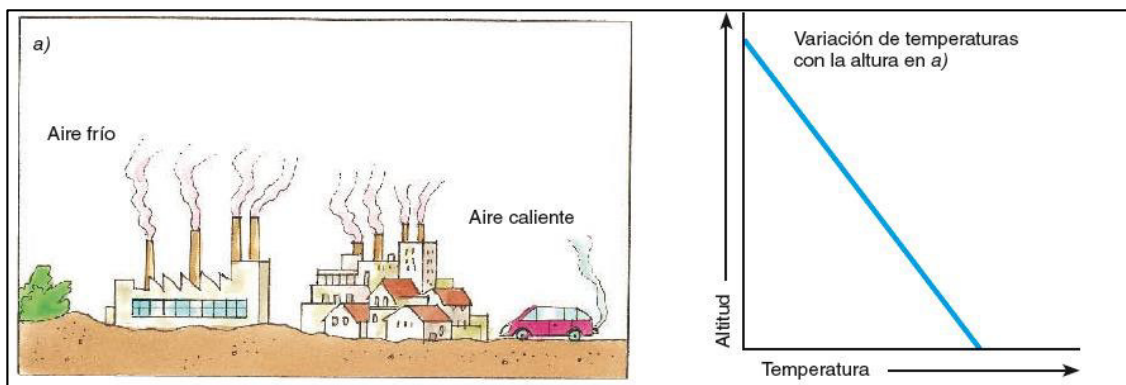


Figura N° 5: Perfil de temperatura en un periodo normal donde no hay inversión térmica.

Fuente: Manahan, 1994.

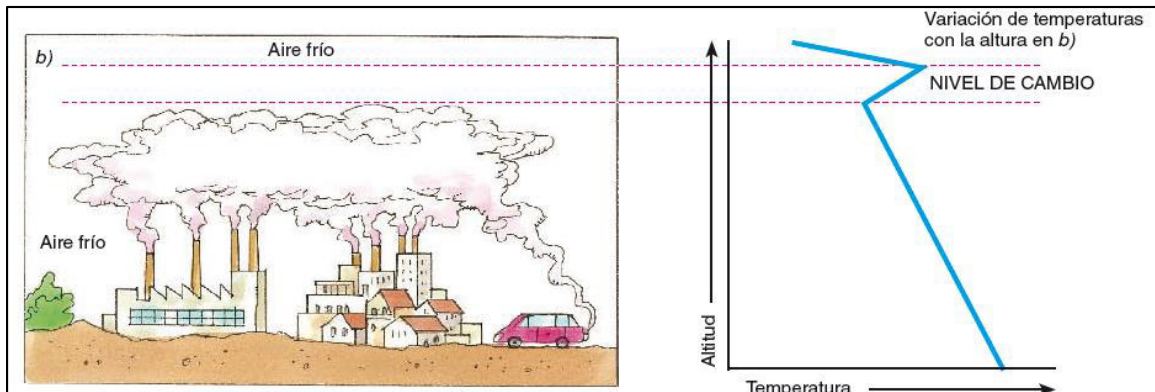


Figura N° 6: Perfil de temperatura en un periodo de inversión térmica.

Fuente: Manahan, 1994.

- La presencia de masas vegetales disminuye la cantidad de contaminación en el aire, al frenar la velocidad del viento, facilitando la deposición de partículas retenidas en las hojas, de forma mayoritaria. Además, la vegetación absorbe CO_2 para realizar la fotosíntesis, actuando como un sumidero, y por tanto con una función reguladora del mismo.
- La presencia de núcleos urbanos influye en el movimiento de las masas de aire, disminuyendo o frenando su velocidad (presencia de edificios) y formando turbulencias (disposición de las calles). Además, aparece el efecto denominado isla de calor, tal como se muestra en la figura N° 7, que hace que la temperatura en el interior de la ciudad sea más alta que en su periferia por el calor que se produce en la combustión interna de los automóviles, calefacciones y el desprendido por los edificios y pavimento. Ello favorece la aparición de las brisas urbanas, circulaciones cíclicas de las masas de aire frío de la periferia (se deben al ascenso del aire caliente del interior de la ciudad, provocando una situación de bajas presiones que atraen las masas de aire frío desde la periferia hasta el interior). Estos hechos contribuyen a dificultar la dispersión de los contaminantes, favoreciendo su concentración y originando la típica formación denominada cúpula de contaminantes, que se ve incrementada por situaciones anticiclónicas y que puede ser eliminada por la llegada de frentes fríos que aporten vientos y lluvias a la ciudad (Fernandez, 2000)

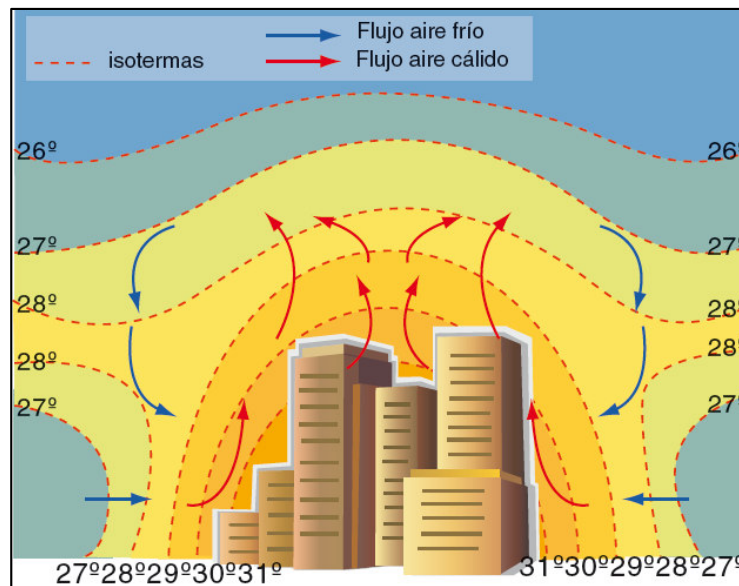


Figura N° 7: Formación de la isla de calor y formación de brisas urbanas

Fuente: Fernandez, 2000.

2.3.10. El smog industrial y mecanismo de formación del smog fotoquímico

2.3.10.1 El Smog Industrial

El llamado smog industrial o gris fue muy típico en algunas ciudades grandes, como Londres o Chicago, con mucha industria, en las que, hasta hace unos años, se quemaban grandes cantidades de carbón y petróleo pesado con mucho azufre, en instalaciones industriales y de calefacción. En estas ciudades se formaba una mezcla de dióxido de azufre, gotitas de ácido sulfúrico formado a partir del anterior y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión, que originaba una espesa niebla cargada de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas y para la conservación de edificios y materiales (Flores, 2010)

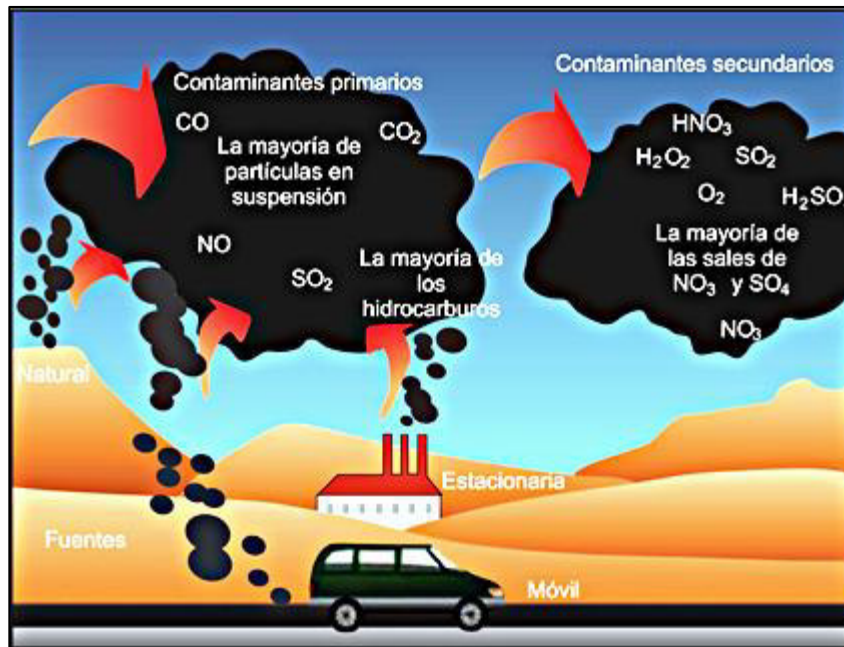


Figura N° 8: Proceso de generación de los contaminantes primarios y secundarios

Fuente: Calvo Flores, 2008

En la actualidad en los países desarrollados los combustibles que originan este tipo de contaminación se queman en instalaciones con sistemas de depuración o dispersión mejores y raramente se encuentra este tipo de polución, pero en países en vías de industrialización como China o algunos países de Europa del Este, todavía es un grave problema en algunas ciudades (Flores, 2010)

2.3.10.2 Mecanismo de formación del Smog fotoquímico

El smog fotoquímico, tal como se muestra en la Figura N° 9 tiene su origen por la presencia en la atmósfera de oxidantes fotoquímicos (O_3 , PAN y aldehídos) que surgen de las reacciones de los óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y oxígeno con la energía proveniente de la radiación ultravioleta. Esta situación se ve favorecida por situaciones anticiclónicas, fuertes insolaciones y vientos débiles que dificultan la dispersión de los contaminantes. El smog fotoquímico se caracteriza por la formación de bruma, formación de O_3 , irritación ocular, daños en la vegetación y materiales como cuero y fibras sintéticas.

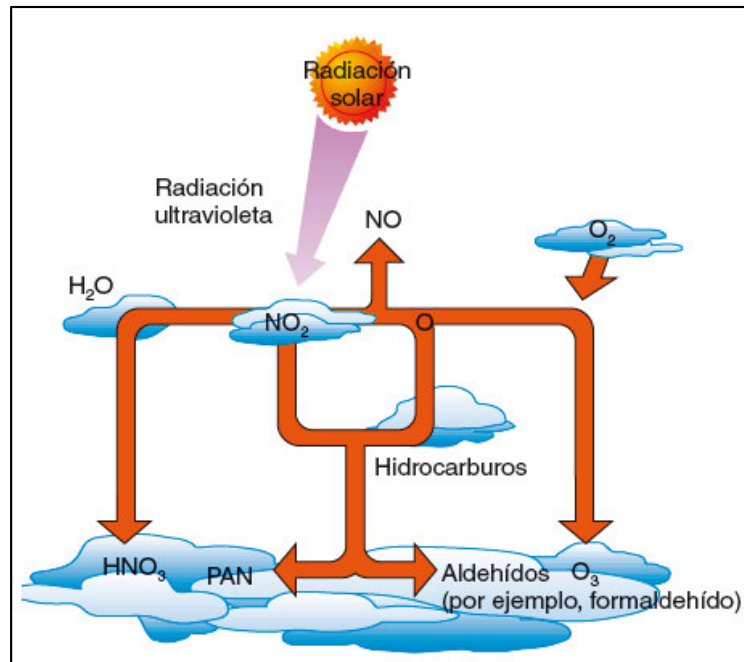
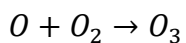
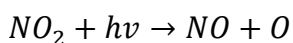


Figura N° 9: Esquema de formación del smog fotoquímico

Fuente: Orozco, 2008.

Las reacciones fotoquímicas responsables de la producción de los oxidantes fotoquímicos son numerosas y muy complejas y no conocidas en su totalidad. Se puede resumir en:

1.- Formación de ozono a partir del ciclo fotolítico del NO_2 , de acuerdo a:



Si no están presentes los hidrocarburos, el O_3 reacciona con el NO para formar de nuevo el NO_2 . No se desequilibra el ciclo y no se acumula el O_3 .

2.- Formación de radicales libres activos a partir de radicales de hidrocarburos, que producen la oxidación del NO a NO_2 . Si existen hidrocarburos (HC), el ciclo fotolítico se desequilibra al reaccionar sus radicales orgánicos oxidados (formados en su reacción con el oxígeno) con el NO , oxidándolo y originando

radicales libres activos. Así aumenta la concentración de ozono (O_3), puesto que no participa en la oxidación del NO a NO_2 .

3.- Formación de PAN (nitrato de peroxiacetilo). Los radicales libres reaccionan entre sí, con contaminantes primarios u otros constituyentes del aire, formando una mezcla compleja de oxidantes, entre los que se destacan el PAN y los aldehídos.

El resultado final es la concentración en la atmósfera de sustancias con gran poder oxidante, como el O_3 , que es el más destacado y, por tanto, nos sirve como medida de la gravedad de la contaminación fotoquímica (Fritz, 2008).



Figura N° 10: Vista de la niebla fotoquímica durante el periodo de inversión térmica

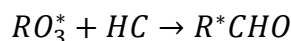
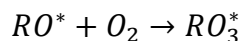
Fuente: Fritz, 2008

Un resumen de uno de los procesos de formación del smog fotoquímico, es mostrado a continuación:

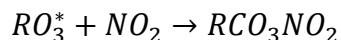
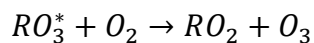
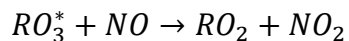
Formación de los radicales libre

$RH + O \rightarrow RO^*$ Radicales libres con alto poder oxidante

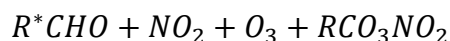
Oxidación de hidrocarburos y formación de aldehídos



Formación del dióxido de nitrógeno, el ozono y el PAN



El resultado neto permite obtener el smog fotoquímico dado por la mezcla de los siguientes compuestos químicos.



2.3.11 Efectos de los contaminantes a la salud y al ecosistema

Los cambios en las proporciones normales de los componentes del aire ocasionan efectos negativos en los seres vivos, en los materiales y en los ecosistemas a corto y que pueden valorarse a corto plazo (daños en la salud humana) o a largo plazo (como el cambio climático) (Brasseur G, et. Al. 1980).

Si tenemos en cuenta el radio de acción, podemos hablar de efectos locales (los ocasionados por cada uno de los contaminantes), efectos regionales (la lluvia acida) globales o efectos globales que afectan todo el Sistema terrestre (el cambio climático).

Los factores que influyen en el grado y tipo de efectos son la clase de contaminantes, su concentración y el tiempo de exposición a los mismos; sensibilidad de los receptores y las posibles reacciones de combinación entre contaminantes (sinergia) que provocan el aumento de los efectos. Un resumen de los efectos, se presentan en el cuadro N° 5

Cuadro N° 5: Principales efectos producidos por los contaminantes

Tipo de contaminante	Animales/ser humano	Vegetales	Materiales
Partículas	Irritación de las membranas internas en las vías respiratorias. Disminución de la capacidad respiratoria.	Obstrucción de las estomas. Reducción de la fotosíntesis. Necrosis y caída de hojas.	Erosión por abrasión en edificios. Deposición sobre edificios.
Compuesto de azufre: <i>SO₂, SO₃, H₂S</i>	El <i>SO₂</i> produce irritación en las mucosas y en los ojos. El <i>H₂S</i> produce malos olores.	El <i>SO₂</i> produce pérdida de color en las hojas (clorosis) y necrosis. Reduce el crecimiento y rendimiento de vegetales.	El <i>SO₂</i> en la caliza provoca su demolición. En el papel causa su amarilleo y en el cuero pérdida de flexibilidad y resistencia.
Compuestos orgánicos: - Hidrocarburos: <i>COV</i> - <i>PCB</i> - Dioxinas y furanos	Producen irritación de los ojos y de las vías respiratorias. <i>PCB</i> y dioxinas alteran el sistema reproductor. Dioxinas y furanos poseen efectos cancerígenos y mutagénicos.	Los efectos son menores que los que ocasionan los oxidantes de los que son precursores.	Efectos en menor grado que los ocasionados por los oxidantes fotoquímicos.
Óxidos de nitrógeno: <i>NO₂, NO, N₂O</i>	El <i>NO₂</i> produce enfermedades de las vías respiratorias, agravamiento de procesos asmáticos. Es tóxico para algunas especies. Irritaciones oculares, de garganta, cefaleas.	El <i>NO₂</i> anula el crecimiento de algunos vegetales (tomates, judías, etc.).	El <i>NO₂</i> produce pérdida de color en los tejidos de la ropa.
Óxidos de carbono: <i>CO₂, CO</i>	El <i>CO</i> es tóxico, interfiere en el transporte de oxígeno a las células.	Poco probable un impacto significativo del <i>CO</i> .	Efectos poco significativos.
• Compuestos halogenados: <i>Cl₂, HCl, HF, CFC</i>	<ul style="list-style-type: none"> • El cloro es tóxico y provoca irritación en las mucosas. • El <i>HF</i> se acumula en los huesos. 	<ul style="list-style-type: none"> • El <i>HF</i> se acumula en la hierba, pasando al resto de la cadena trófica. • El <i>HF</i> provoca pérdida de color en las hojas. 	• Efectos no determinados o encontrados.

Tipo de contaminante	Animales/ser humano	Vegetales	Materiales
<ul style="list-style-type: none"> • Metales pesados 	<ul style="list-style-type: none"> • El plomo produce insuficiencia respiratoria, alteraciones neurológicas y renales. • El cadmio ocasiona problemas respiratorios y cardiovasculares. • El mercurio, daños en el sistema nervioso central y riñones. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioacumulación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efectos no determinados encontrados.
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidantes fotoquímicos: Ozono (O_3) 	<ul style="list-style-type: none"> • Por su alta capacidad oxidante, provoca irritaciones en nariz y garganta; asimismo produce fatiga y falta de coordinación. 	<ul style="list-style-type: none"> • El O_3 y los PAN producen manchas blancas en la vegetación. • Necrosis de las hojas. • Disminución del crecimiento. • Disminución de la reproducción. 	<ul style="list-style-type: none"> • Producen desintegración del caucho y corrosión de metales.

Fuente: Atmospheric Chemistry and Global Change, Brasseur G, 1980.

2.3.12 Modelos de dispersión de contaminantes

Dependiendo del tipo de contaminante y las condiciones ambientales (estabilidad atmosférica), existen varios modelos de dispersión de contaminantes, dentro de los cuales podemos destacar los siguientes:

2.3.12.1 El modelo de celda fija

En este modelo, se asume que los gases que están expuestos a la radiación solar, durante el periodo de inversión térmica, tiene dificultades para dispersarse y se produce su turbulencia y mezcla por debajo de la capa de inversión térmica y/o en las zonas donde se producen olas del calor como son las zonas donde hay grandes edificios, de tal forma que su variación (acumulación o des acumulación del contaminante), se produce como consecuencia solo de las

reacciones químicas y/o fotoquímicas, mas no así del transporte en sí. Por este motivo, este tipo de modelo de “caja fija”, puede ser asociada a un modelo de “reactor batch”, visto desde la óptica de la ingeniería química, por lo tanto, la ecuación de conservación de materia para cualquiera de los componentes presentes dentro de este volumen de control, llamada “caja fija”, está dada por:

$$\begin{bmatrix} \text{velocidad} \\ \text{de acumulacion} \\ \text{de materia} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{velocidad de consumo} \\ \text{o generacion de materia} \\ \text{por reaccion quimica} \end{bmatrix}$$

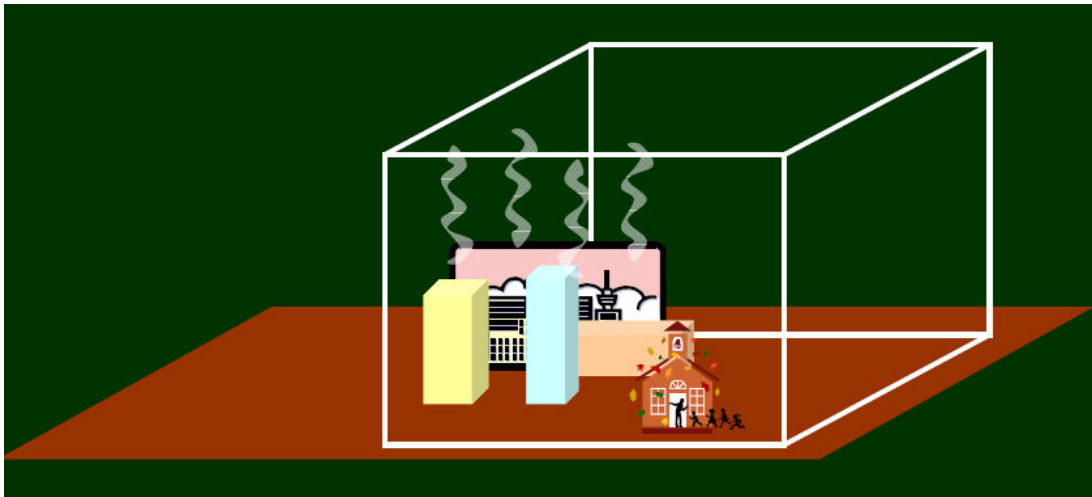


Figura N° 11: Esquema del modelo de celda fija

Fuente: Calvo Flores, 2008.

2.3.12.2 Modelo con dispersión advectiva

Se considera que además de las reacciones químicas que se producen en el modelo de “caja fija”, hay transporte de contaminantes hacia el volumen de control y desde esta, fuera de los límites de este volumen de control, tal como se muestra en la Figura N° 12.

La ecuación de balance de masa este caso, esta dada por:

$$\left[\begin{array}{c} \text{acumulacion} \\ \text{de las especies} \end{array} \right] = \pm \left[\begin{array}{c} \text{generacion o} \\ \text{consumo} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{emisiones de} \\ \text{conta min antes} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{dispersion de} \\ \text{conta min antes} \end{array} \right]$$

De tal forma que este sistema, en realidad se considera como un sistema semicontinuo referido a los contaminantes involucrados en los procesos químicos y fotoquímicos.

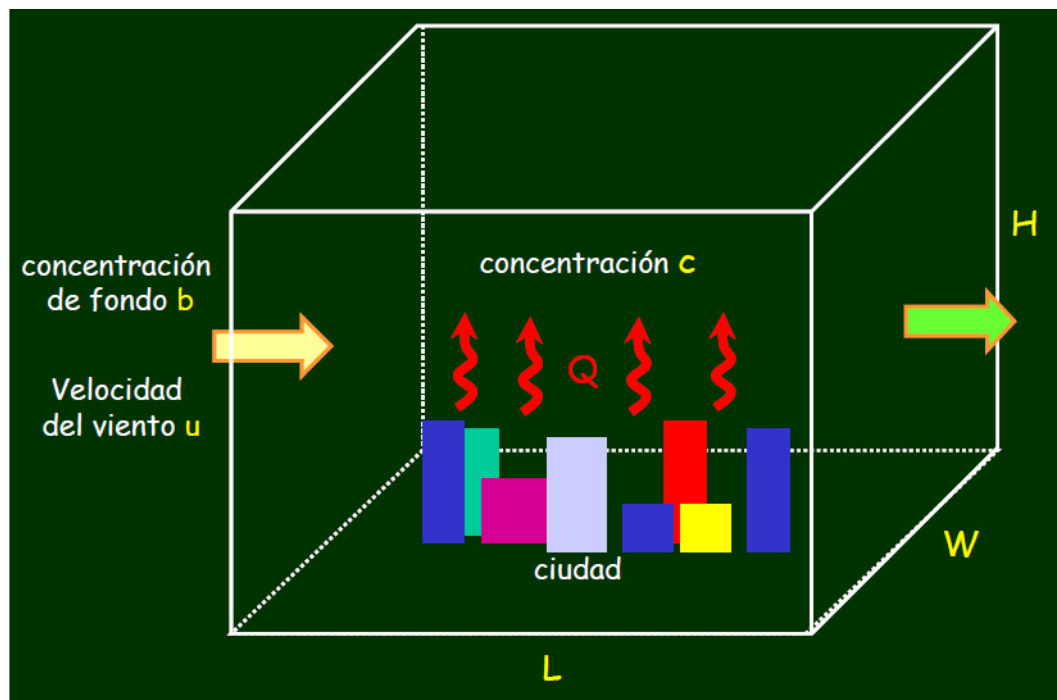


Figura N° 12: Esquema del modelo de dispersión por Advección

Fuente: Calvo Flores, 2008.

2.3.12.3 Modelo de dispersión gaussiana

Son los que se utilizan para estimar la concentración de contaminante producida por una fuente puntual, por ejemplo, la chimenea de una fábrica, o el escape producido por un depósito.

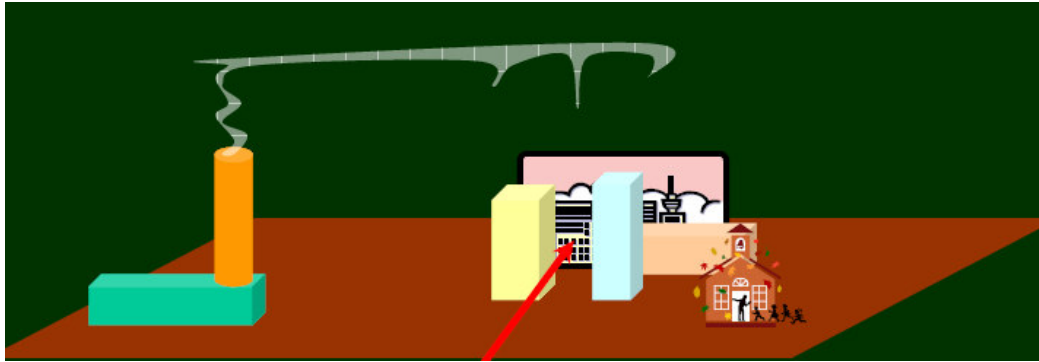


Figura N° 13: Modelo de dispersión Gaussiana

Fuente: Calvo Flores, 2008.

El objetivo es el conocimiento de la concentración del contaminante a cierta distancia de la fuente, para lo cual se usa la fórmula de Holland para estimar la elevación de la pluma.

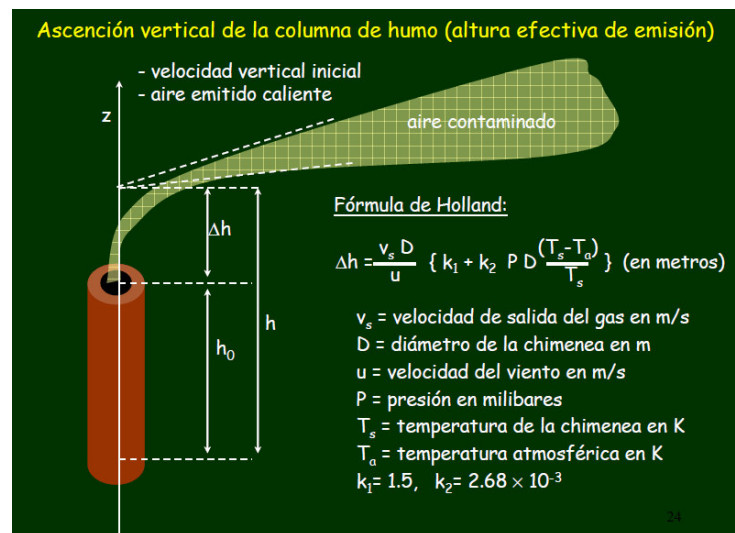


Figura N° 14: Esquema de la ascensión vertical de los gases provenientes de la chimenea en el modelo de dispersión gaussiana

Fuente: Calvo Flores, 2008

Luego, la pluma se dispersa hacia la izquierda, derecha y arriba y abajo respectivamente, tal como se observa en la figura adjunta.

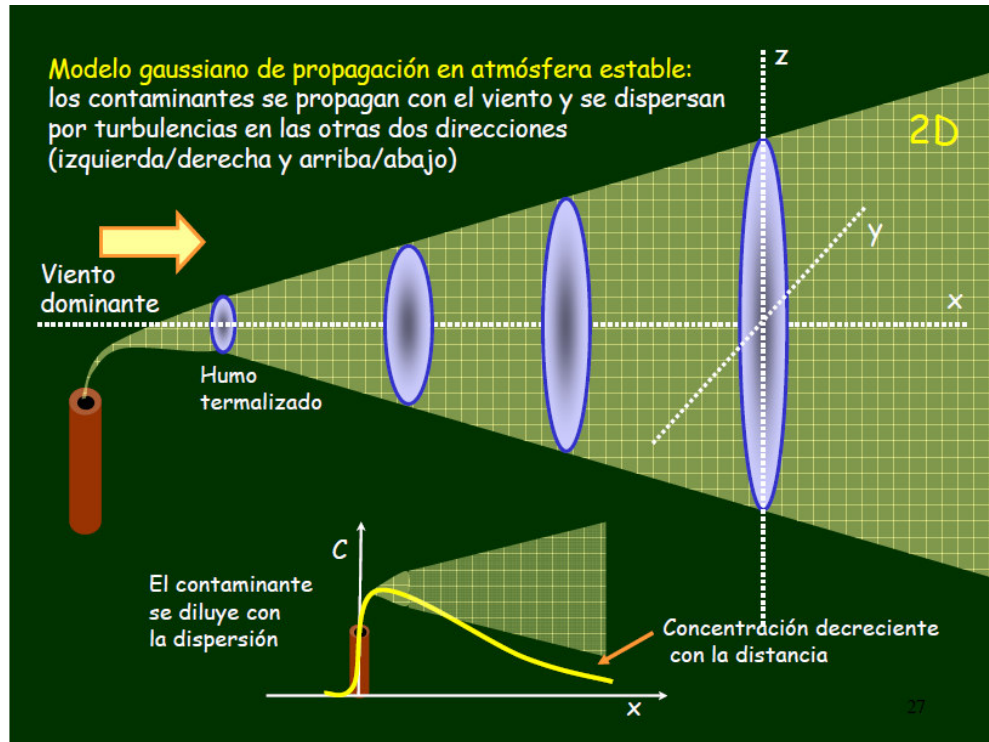


Figura N° 15: Dispersión gaussiana de los contaminantes en una atmósfera estable.

Fuente: Calvo Flores, 2008

Este modelo de dispersión gaussiana, tiene solución analítica; sin embargo, tiene una gran debilidad, pues no considera el término de reacción, aspecto muy importante y determinante en nuestro estudio.

En realidad, existe muchos más modelos, y estos se plantean en función de los modelos cinéticos disponibles, sus constantes de velocidad de reacción, de la capacidad del software y obviamente, dependiendo del conocimiento de las condiciones de frontera y condiciones iniciales (Flores, 2008).

2.3.12.4 Otros modelos

En función de las características climatológicas del lugar, su configuración geográfica, se pueden plantear otros modelos específicos que impliquen solo la dispersión como es el caso del modelo gaussiano, reacciones químicas y fotoquímicas con transporte por advección (por flujo) y por turbulencia (diferencia de concentraciones de pequeñas masas de aire originado por los movimientos al azar en todas direcciones).

CAPITULO III: METODOLOGÍA

3.1 Etapas de desarrollo del trabajo

Para cumplir con los objetivos de la presente investigación, consistente en el conocimiento de la evolución temporal de los contaminantes de la troposfera, específicamente los óxidos de nitrógeno, los radicales libres, el ozono entre otros, que son los indicadores de la calidad del aire.

1.- A partir de los Mecanismos cinéticos “Generis Reaction Set” (GRS) y formación de smog fotoquímico (Seinfeld) se han desarrollado los modelos: a. Modelo de la celda fija y b) Modelo de dispersión por Advección.

Se ha elegido los modelos cinéticos más importantes que se produce dentro de una zona urbana principalmente.

Los modelos cinéticos antes indicados, son aplicados para la realización de los programas, que describen el proceso de evolución de los contaminantes, siguiendo el modelo de dispersión de la celda fija y el modelo de dispersión, siguiendo la dirección predominante del viento.

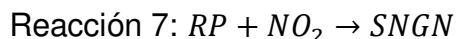
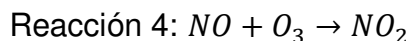
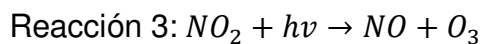
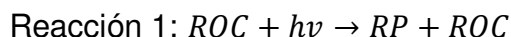
2.- Se ha obtenido de la literatura especializada las constantes cinéticas de velocidad de reacción. El conocimiento de estas constantes en condiciones

isotérmicas o dependientes de la temperatura, es la clave para la aplicación de diversos modelos mecanismos de formación de los contaminantes secundarios.

3.- Con el conocimiento de los ítems indicados, se aplican los diversos modelos de dispersión de los contaminantes, producido como consecuencia del transporte convectivo y de las reacciones químicas y fotoquímicas, que a su vez dependen de las condiciones medioambientales.

3.2. Mecanismo Cinético Generis Reaction Set (GRS)

El sistema simplificado que se emplea es el llamado Generis Reaction Set (GRS) formulado a partir de los datos cinéticos obtenidos en cámaras de reacción controlada, agrupando los radicales libres producidos por los gases, los hidrocarburos reactivos o compuestos nitrogenados estables y utilizando datos para las constantes de reacción. Las reacciones consideradas son las siguientes: (Sáenz J; 2005)



Dónde:

ROC , representa los compuestos orgánicos que reaccionan en el sistema

RP , es el conjunto de radicales libres activos,

SGN y $SNGN$, representan los compuestos estables del nitrógeno (gaseoso y no gaseoso), respectivamente.

Constantes cinéticas del modelo

Reacción 1: $k_1 = 1 \times 10^5 \exp(-4710/T) \times k_3$

Reacción 2: $k_2 = 3.79 \times 10^{-12} \exp(242/T)$

Reacción 3: $k_3 = 1.45 \times 10^{-2} \exp(-0.4/\cos \theta)$

Reacción 4: $k_4 = 1.79 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$

Reacción 5: $k_5 = 6.7673 \times 10^{-12}$

Reacción 6: $k_6 = 1 \times 10^{-13}$

Reacción 7: $k_7 = 1 \times 10^{-13}$

Se puede observar que las constantes cinéticas de reacción k_1 y k_3 dependen de la temperatura y de la hora del día, y en aquellos casos en la que los aspectos fotoquímicos juegan un papel importante mediante el coseno del ángulo cenital. Se toma un volumen de control de dimensiones L_x , L_y y h , tal como se muestra en la figura siguiente:

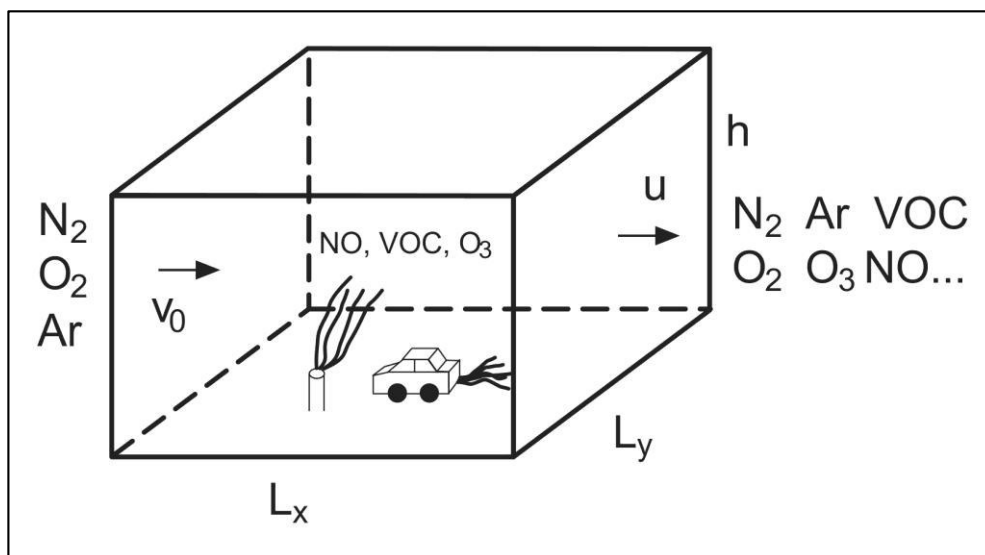


Figura N° 16. Diagrama de volumen de control.

Fuente: *Introducción a la Química Ambiental: Manahan, 2007*

La temperatura se considera constante respecto a la posición espacial; sin embargo, es función de la hora del día.

$$T(t) = 290 + 5 \text{ sen}(7.27 \times 10^{-5} t - 1.96)$$

Con la variable t medida en segundos a partir de la medianoche (00 horas). La presión Ps se considera constante en la superficie del suelo e igual a 1 atm. (Sáenz, J; 2005)

$$\cos \theta = \text{sen } \phi \text{ sen } \delta + \cos \phi \text{ cos } \delta \text{ cos } \chi_h$$

ϕ : Latitud del volumen de control

δ : Ángulo de declinación solar

χ_h : Angulo horario

$$\chi_h = \pi x \left(1 - \frac{t}{43200} \right)$$

3.2.1 Modelo de celda fija:

Se considera que los cambios químicos ocurren dentro de un volumen de control, donde los reactantes se mezclan totalmente con gran turbulencia; por ejemplo, dentro de una zona urbana densa, de tal forma que las masas de aire permanecen durante un gran periodo sin producirse la dispersión fuera de este volumen considerado, de tal forma que la ecuación de conservación de materia para este proceso es que la velocidad de acumulación de materia es igual a la velocidad de cambio por las reacciones químicas y/o fotoquímicas generadas, tal como se muestra a continuación:

$$\frac{d[ROC]}{dt} = -k_1 x [ROC]$$

$$\frac{d[RP]}{dt} = k_1 x [ROC] - k_2 x [RP][NO] - k_5 x [RP]^2 - k_{67} x [RP][NO_2]$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -k_2x[RP][NO] + k_3x[NO_2] - k_4x[NO][O_3]$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2x[RP][NO] - k_3x[NO_2] + k_4x[NO][O_3] - k_{67}x[RP][NO]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_3x[NO_2] - k_4x[NO][O_3]$$

$$\frac{d[SGN]}{dt} = k_6x[RP][NO_2]$$

$$\frac{d[SNGN]}{dt} = k_7x[RP][NO_2]$$

$$k_{67} = k_6 + k_7$$

3.2.2 Modelo de dispersión por Advección.

En este modelo, además de las reacciones generadas en el volumen definido, ocurren ingresos y salidas en la dirección predominante del viento, por transporte convectivo. En tal sentido, se pretende determinar las concentraciones de los productos generados y/o consumidos a la salida del volumen, en función del tiempo, de tal forma que la velocidad de acumulación de un determinado contaminante, es igual a la entrada menos la salida y la generación y/o consumo.

Las ecuaciones que describen este proceso son:

$$\frac{d[ROC]}{dt} = -k_1x[ROC] + E_{ROC} - D_{ROC}$$

$$\frac{d[RP]}{dt} = k_1x[ROC] - k_2x[RP][NO] - k_5x[RP]^2 - k_{67}x[RP][NO_2] - D_{RP}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = -k_2x[RP][NO] + k_3x[NO_2] - k_4x[NO][O_3] + E_{NO} - D_{NO}$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2x[RP][NO] - k_3x[NO_2] + k_4x[NO][O_3] - k_{67}x[RP][NO] + E_{NO_2} - D_{NO_2}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_3x[NO_2] - k_4x[NO][O_3] - D_{O_3}$$

$$\frac{d[SGN]}{dt} = k_6x[RP][NO_2] - D_{SGN}$$

$$\frac{d[SNGN]}{dt} = k_7 x [RP][NO_2] - D_{SNGN}$$

Dónde:

E: emisión de contaminantes en el volumen de control en kg/m² día, los cuales deben ser transformados a moléculas/cm³.s, considerando el peso molecular de los hidrocarburos igual a 75.

D: Dispersión de los contaminantes, está dado por la concentración de salida en moléculas/cm³, dividido por el tiempo de residencia en segundos.

El tiempo de residencia, es una función del volumen y el flujo volumétrico, tal como

Se describe en las siguientes ecuaciones:

$$\tau = \frac{v}{Q}$$

$$v = L_x \times L_y \times h$$

$$Q = \rho \times V \times A$$

$$A = L_y \times h$$

$$\rho = \frac{P_r \times PM}{R \times T}$$

$$P_r = \frac{P_s \times H}{h} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{h}{H}\right) \right]$$

$$H = \frac{R_d \times T}{g}$$

Dónde:

τ : Tiempo de residencia en segundos

v : Volumen de control, m³

Q : Flujo volumétrico, m³/s

L_x L_y h Dimensiones del volumen de control, m.

V : Velocidad del viento, m/s

A : Área de flujo, m²

P_r : Presión media, atm

P_s : Presión en la superficie del suelo, atm.

PM : Peso molecular del aire

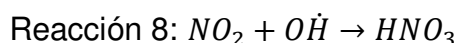
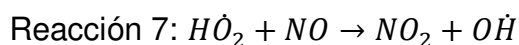
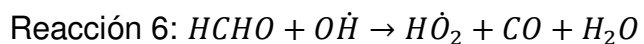
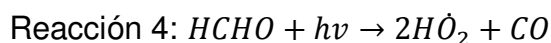
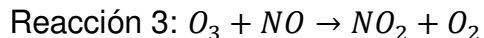
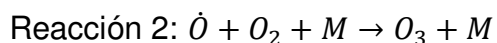
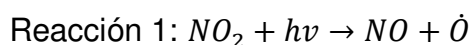
R : Constante universal de los gases, 0.082 L.atm/mol.K

R_d : Constante universal de los gases, 287J/Kg.K

g : Constante gravitacional, m/s²

3.3. Mecanismo Cinético de la formación de Smog Fotoquímico propuesto por Seinfeld

Cutlip M. y Shacham M. (2005), basadas en los trabajos de Seinfeld, definieron las reacciones químicas y fotoquímicas precursoras de la formación del smog fotoquímico, las cuales son las siguientes:



Se observa que en el proceso de reacción de los principales contaminantes nitrogenados, el oxígeno del aire y el acetaldehído, existen 3 reacciones fotoquímicas y 5 reacciones químicas.

Las reacciones fotoquímicas, requieren de la radiación solar para que se produzca, por tanto su acción estará comprendida entre las 6am y 6pm Mientras que el resto de las reacciones procederán aun en ausencia de luz solar; sin embargo su efecto será mínimo, debido a que están acopladas con las reacciones fotoquímicas.

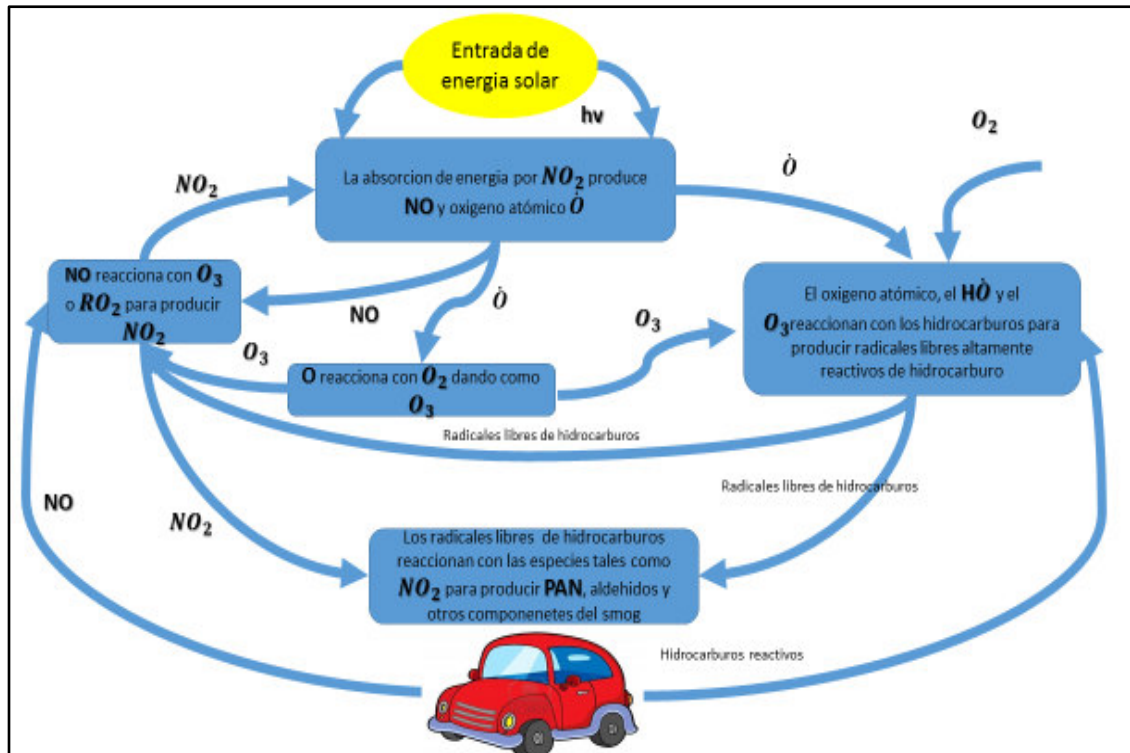


Figura N° 17: **Modelo de formación de smog fotoquímico propuesto por Seinfeld.**

Fuente: *Introducción a la Química Ambiental: Manahan, 2007*

Las constantes cinéticas para cada una de las reacciones expuestas

Reacción 1: $k_1 = 0.533 \text{min}^{-1}$

Reacción 2: $k_2 = 2.21 \times 10^{-5} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$

Reacción 3: $k_3 = 26.7 \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$

Reacción 4: $k_{4A} = 1.6 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$

Reacción 5: $k_{4B} = 2.116 \times 10^{-3} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$

Reacción 6: $k_5 = 1.62 \times 10^4 \text{min}^{-1}$

Reacción 7: $k_6 = 1.22 \times 10^4 \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$

Reacción 8: $k_7 = 1.62 \times 10^4 \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$

Dado que las reacciones 1, 4 y 5, están catalizadas por la radiación solar UV-Visible, sus respectivas constantes dependen de la hora del día, cuya expresión, está dada por:

$$k_i = k_{im} \sin \left[\frac{2\pi(t-6)}{24} \right] \text{ para } \sin \left[\frac{2\pi(t-6)}{24} \right] > 0$$

Siendo k_{im} el valor de las constantes de las reacciones 1, 4 y 5 al medio día

$k_i = 0$, para los demás valores de t .

3.3.1 Modelo de celda fija

$$\frac{dNO_2}{dt} = -k_1xNO_2 + k_3xO_3xNO + k_6xH\dot{O}_2xNO - k_7xO\dot{H}xNO_2$$

$$\frac{dO_3}{dt} = k_2xOxO_2xM - k_3xO_3xNO$$

$$\frac{dNO}{dt} = k_1xNO_2 - k_3xO_3xNO - k_6xH\dot{O}_2xNO$$

$$\frac{dH\dot{O}_2}{dt} = 2k_{4A}xHCHO + k_5xHCHOxO\dot{H} - k_6xH\dot{O}_2xNO$$

$$\frac{dO\dot{H}}{dt} = -k_5xHCHOxO\dot{H} + k_6xH\dot{O}_2xNO - k_7xO\dot{H}xNO_2$$

$$\frac{d\dot{O}}{dt} = k_1xNO_2 - k_2x\dot{O}xO_2xM$$

$$\frac{dHCHO}{dt} = k_{4A}xHCHO - k_{4B}xHCHOxO\dot{H} - k_5xHCHOxO\dot{H}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = -k_2xOxO_2xM + k_3xO_3xNO$$

k_1, k_{4A} y k_{4B} , son las constantes que dependen de la incidencia de la radiación solar, por lo que sus valores dependerán de la hora del día.

$$k_1 = \text{If} (\text{sign} (\sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.533 * 60) * \sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$$

$$k_{4A} = \text{If} (\text{sign} (\sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.0016 * 60) * \sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$$

$$k_{4B} = \text{If} (\text{sign} (\sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.00211 * 60) * \sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$$

$$k_1 = 0.533 \text{ Valor a medio día}$$

$$k_{4A} = 0.0016 \text{ Valor a medio día}$$

$$k_{4B} = 0.00211 \text{ Valor a medio día}$$

$$k_2 = 0.0000221$$

$$k_3 = 26.7$$

$$k_5 = 16200$$

$$k_6 = 12200$$

$$k_7 = 16200$$

$$M = 1000000$$

k_2, k_3, k_5, k_6, k_7 , Son constantes que no dependen de la radiación solar

3.3.2 Modelo de dispersión por Advección

Se usan los mismos valores de las constantes del modelo de reactor batch

$$\frac{dNO_2}{dt} = \frac{NO_2E}{\tau} - \frac{NO_2}{\tau} - k_1xNO_2 + k_3xO_3NO + k_6xH\dot{O}_2NO$$

$$\frac{dNO_2}{dt} = \frac{NO_2E}{\tau} - \frac{NO_2}{\tau} - k_1xNO_2 + k_3xO_3NO + k_6xH\dot{O}_2NO - k_7xO\dot{H}xNO_2$$

$$\frac{dO_3}{dt} = \frac{O_3E}{\tau} - \frac{O_3}{\tau} + k_2xOxO_2xM - k_3xO_3NO$$

$$\frac{dNO}{dt} = \frac{NOE}{\tau} - \frac{NO}{\tau} + k_1xNO_2 - k_3xO_3NO - k_6xH\dot{O}_2xNO$$

$$\frac{dH\dot{O}_2}{dt} = \frac{H\dot{O}_2E}{\tau} - \frac{H\dot{O}_2}{\tau} + 2k_{4A}xHCHO + k_5xHCHOxO\dot{H} - k_6xH\dot{O}_2NO$$

$$\frac{dO\dot{H}}{dt} = \frac{O\dot{H}E}{\tau} - \frac{O\dot{H}}{\tau} - k_5xHCHOxO\dot{H} + k_6xH\dot{O}_2xNO - k_7xO\dot{H}NO_2$$

$$\frac{d\dot{O}}{dt} = \frac{\dot{O}E}{\tau} - \frac{\dot{O}}{\tau} + k_1 x N O_2 - k_2 x \dot{O} x O_2 x M$$

$$\frac{dHCHO}{dt} = \frac{HCHOE}{\tau} - \frac{HCHO}{\tau} + k_{4A} x HCHO - k_{4B} x HCHO x O\dot{H} - k_5 x HCHO x O\dot{H}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{O_2E}{\tau} - \frac{O_2}{\tau} - k_2 x O x O_2 x M + k_3 x O_3 x NO$$

Los términos que contienen la letra E, indican las concentraciones de entrada de los diversos componentes al volumen de control.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados de la simulación del programa de la evolución temporal de los contaminantes atmosféricos generadores del smog fotoquímico, dentro de los cuales se ha considerado al ozono como el componente clave, por ser el causante de diversos problemas medioambientales que comprometen a la salud de las personas y al ecosistema en general. Este programa no solo permite rastrear este componente clave, sino también a otras moléculas y radicales libres que están involucrados en el mecanismo cinético considerado en los modelos. La simulación fue llevada a cabo, mediante la realización de 04 programas correspondiente a los mecanismos de reacción cinética y sus respectivos modelos de transporte de masa.

Dichos programas fueron desarrollados en el software Polymath, que contiene una librería de soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias, que son la herramienta matemática principal para el desarrollo de este trabajo.

4.1 Modelo de Celda Fija usando el Mecanismo de Reacción Generis Reaction Set (GRS)

Se ha desarrollado el programa respectivo considerando el modelo denominado de celda fija conjuntamente con el mecanismo de reacción Generis Reaction Set. Se han obtenido los perfiles de concentración de los diversos contaminantes que participan en el mecanismo, como función del tiempo, a partir de los valores iniciales de concentración estimados a las 6 am, hora en que amanece y comienzan a darse los procesos fotoquímicos, que son los iniciadores de toda la cadena reactiva.

El programa desarrollado se denomina: MODELO1.POL (Ver anexo I)

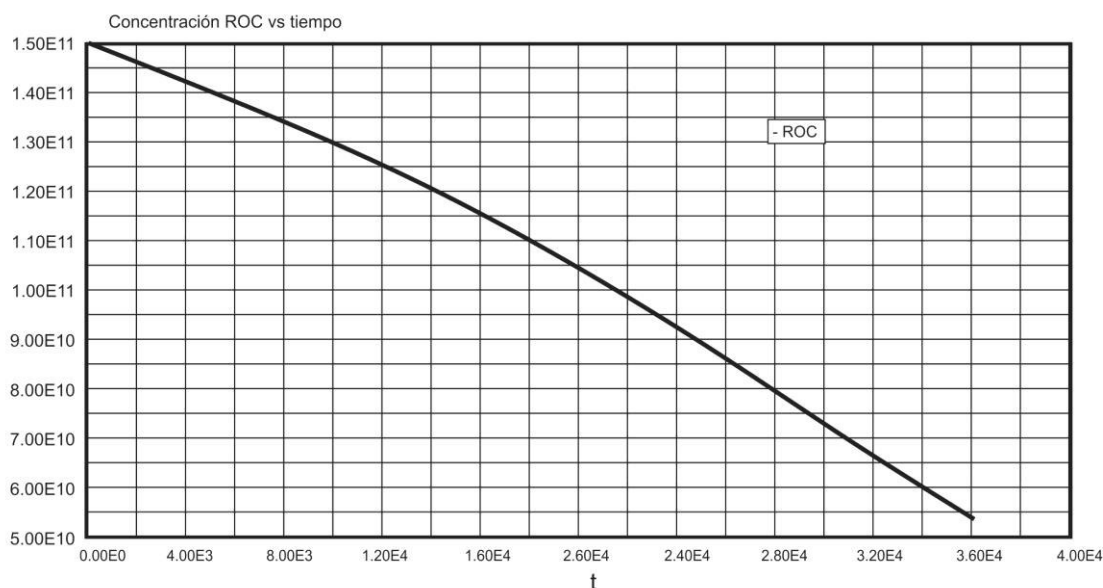


Figura N° 18: Evolución temporal de la concentración de compuestos orgánicos (ROC), que reaccionan en el sistema (mol/cm³)

Fuente: Elaboración propia

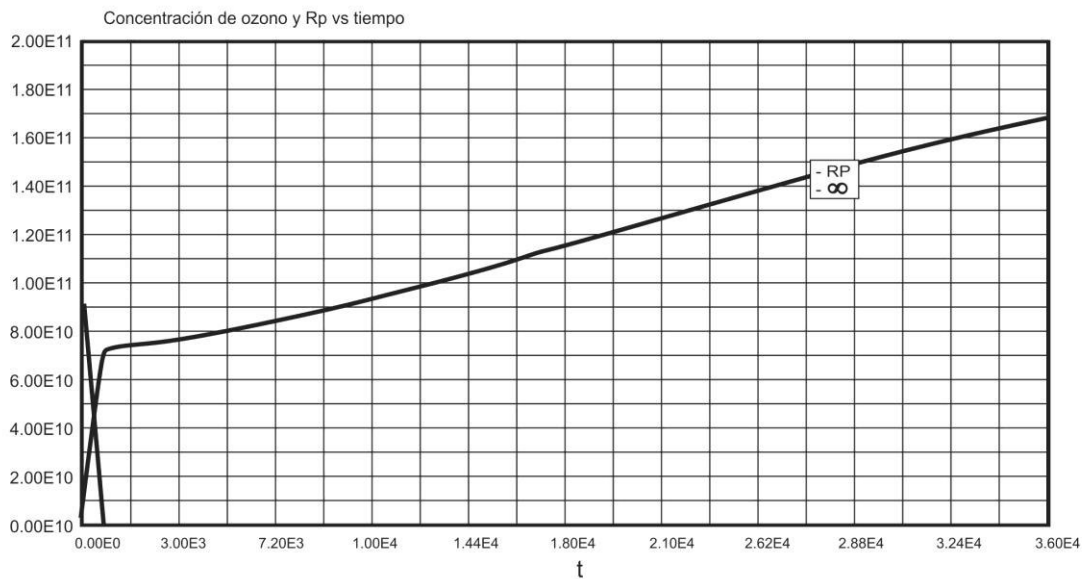


Figura N° 19: Evolución temporal de la concentración de radicales libres (RP) y ozono, que reaccionan en el sistema (mol/cm³)
 Fuente: Elaboración propia

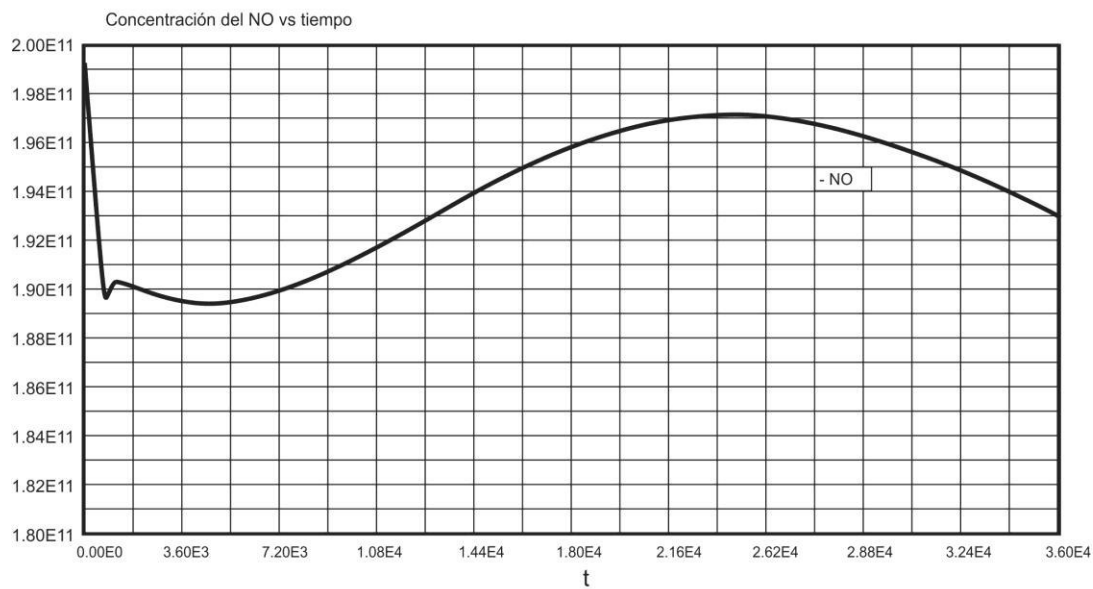


Figura N° 20: Evolución temporal de la concentración de monóxido de nitrógeno que reacciona en el sistema (mol/cm³).
 Fuente: Elaboración propia

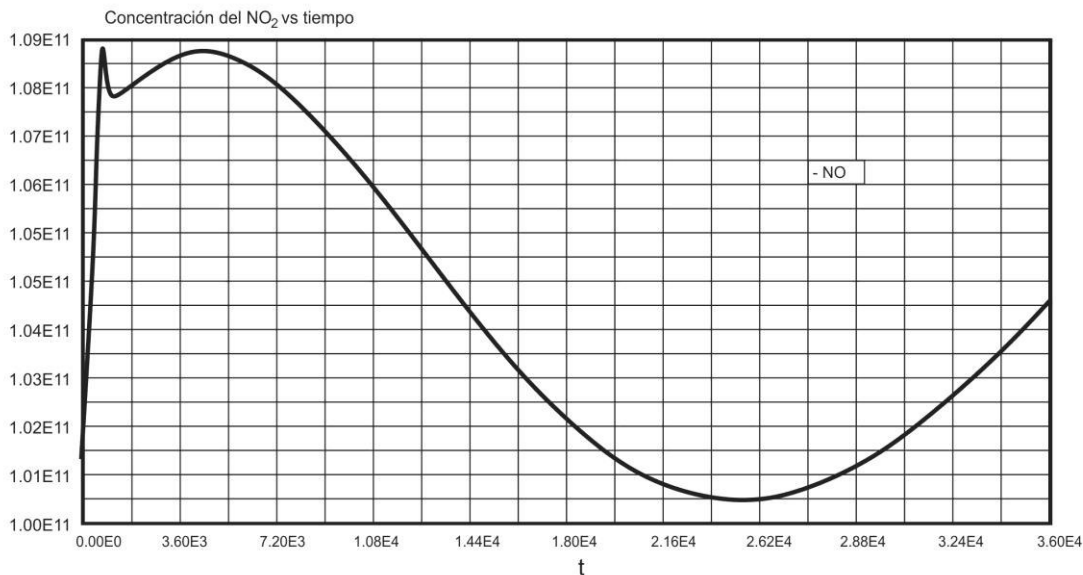


Figura N° 21: Evolución temporal de la concentración de dióxido de nitrógeno que reacciona en el sistema (mol/cm^3).

Fuente: Elaboración propia

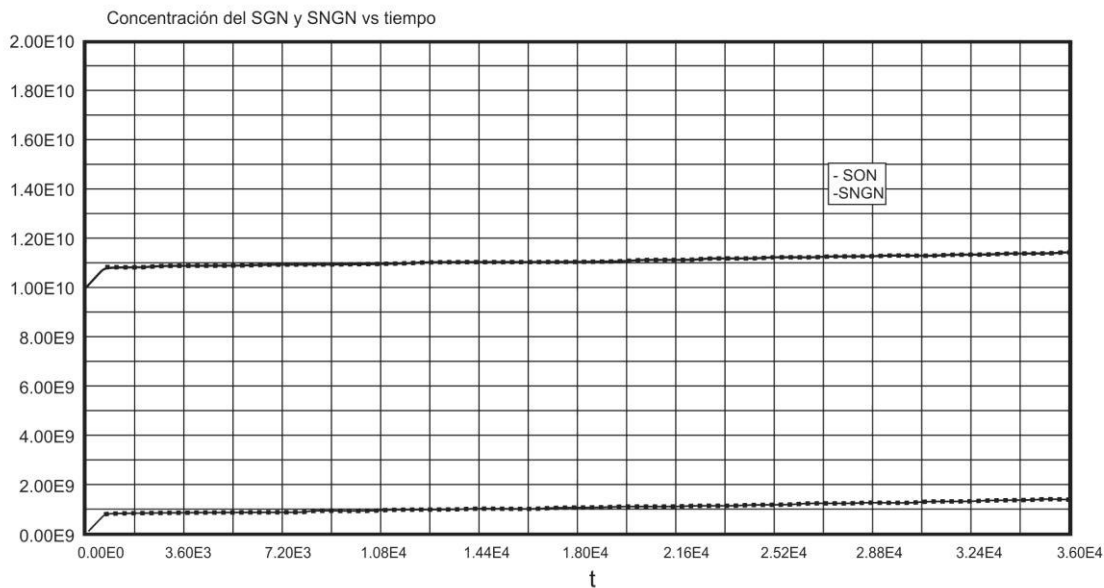


Figura N° 22: Evolución temporal de la concentración de compuestos gaseosos estables de nitrógeno (SGN) y no gaseosos estables de nitrógeno (SNGN) que reaccionan en el sistema (mol/cm^3).

Fuente: Elaboración propia

4.2 Modelo de dispersión por advección usando el Mecanismo de Reacción Generis Reaction Set (GRS).

En este caso, se tiene en consideración, que los contaminantes secundarios generados a partir de los contaminantes primarios, son dispersados por advección en la dirección del desplazamiento del viento, así que los contaminantes contenidos dentro de la celda, tienen un tiempo de residencia mucho más corto.

El programa desarrollado se denomina: MODELO2.POL (Ver Anexo II)

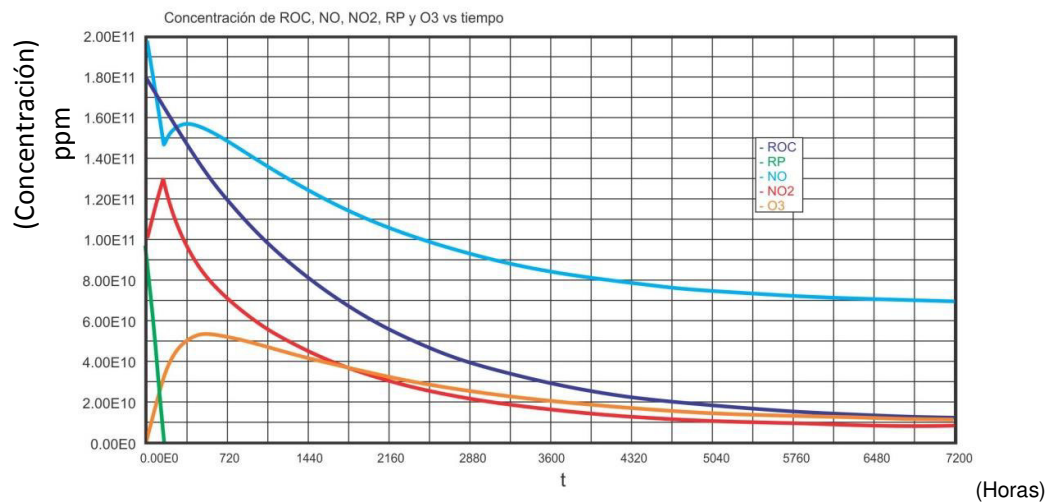


Figura N° 23: Evolución temporal de los contaminantes atmosféricos: Compuestos orgánicos reactivos (ROC), radicales libres (RP), monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno y ozono.

Fuente: Elaboración propia

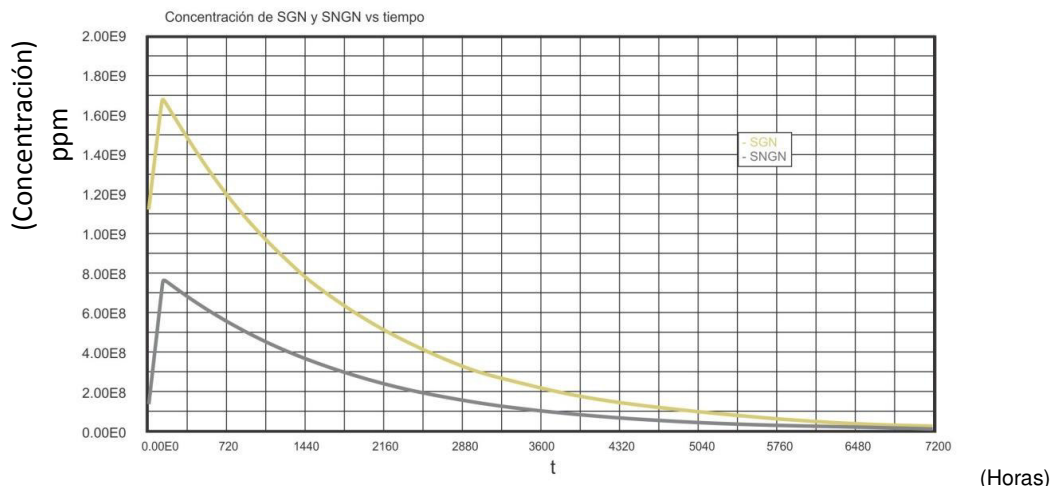


Figura N° 24: Evolución temporal de los contaminantes atmosféricos: Compuestos gaseosos estables de nitrógeno (SGN) y compuestos no gaseosos estables de nitrógeno (SNGN).

Fuente: Elaboración propia

4.3 Modelo de Celda Fija usando el Mecanismo de Reacción de Seinfeld

En base a los trabajos desarrollados por Crutzen, Rowland y Molina, Seinfeld propuso un mecanismo de formación del ozono a partir de sus precursores denominados contaminantes primarios, los cuales propician la generación de los denominados contaminantes secundarios, que se mantienen por un periodo, hasta la desaparición del periodo de inversión térmica. Los resultados se muestran en los siguientes gráficos.

El programa desarrollado se denomina MODELO3.POL (Ver Anexo III)

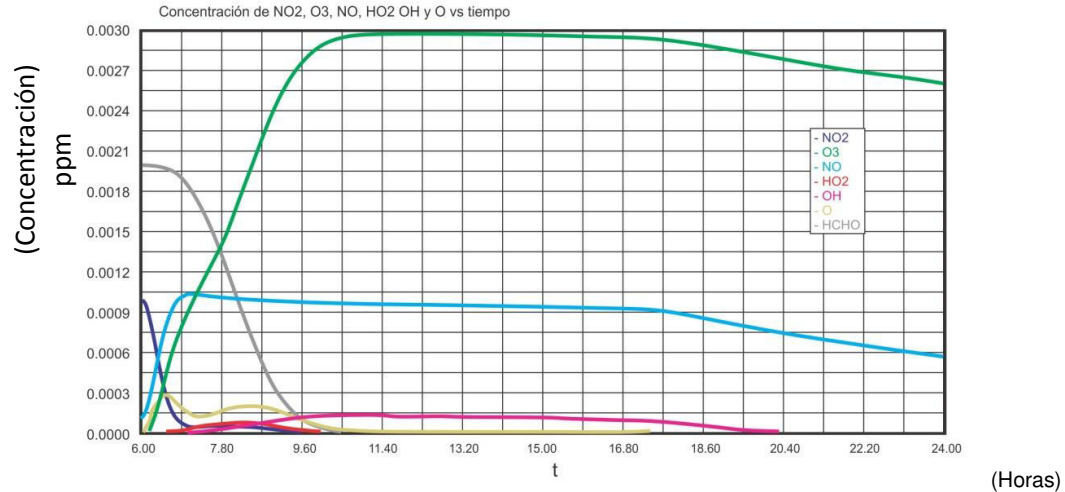


Figura N° 25: Evolución temporal de los contaminantes atmosféricos
 (dióxido de nitrógeno, ozono, monóxido de nitrógeno, radical hidropéroxido, radical oxidrilo, radical oxígeno y acetaldehído)
 Fuente: Elaboración propia

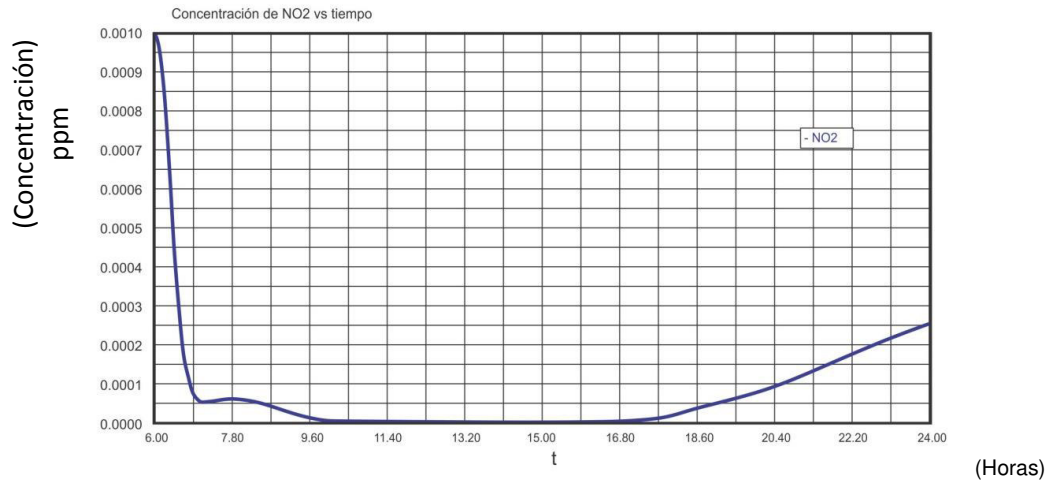


Figura N° 26: Evolución temporal de la concentración de dióxido de nitrógeno
 Fuente: Elaboración propia

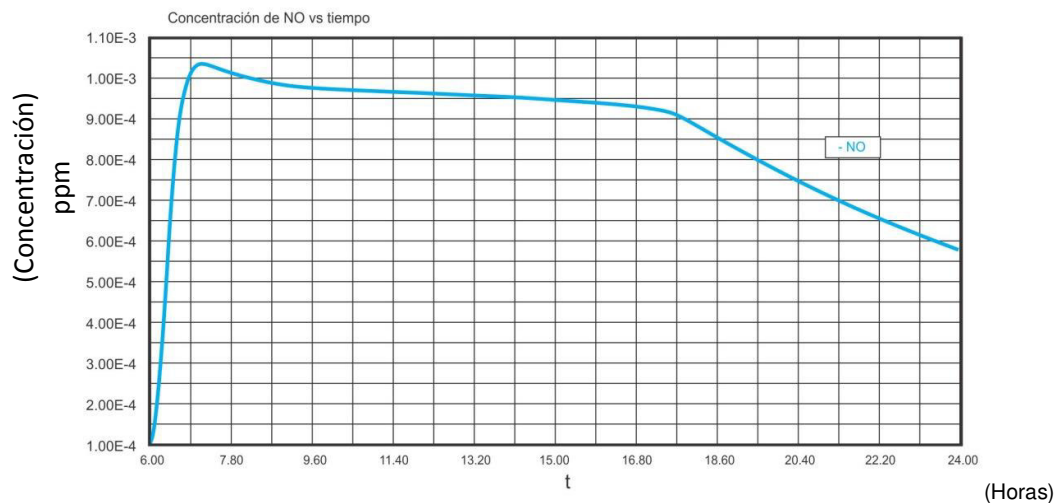


Figura N° 27: Evolución temporal de la concentración de monóxido de nitrógeno

Fuente: Elaboración propia

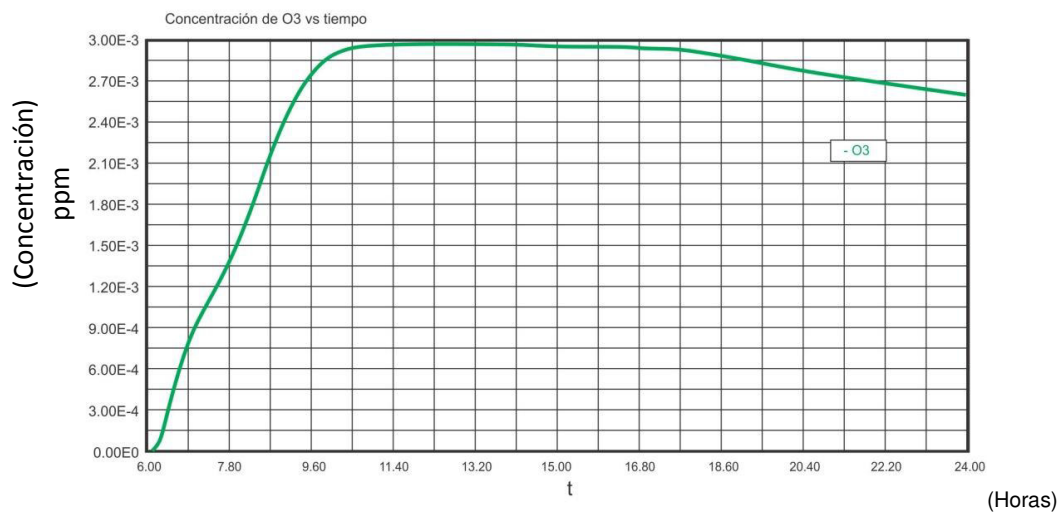


Figura N° 28: Evolución temporal de la concentración de ozono

Fuente: Elaboración propia

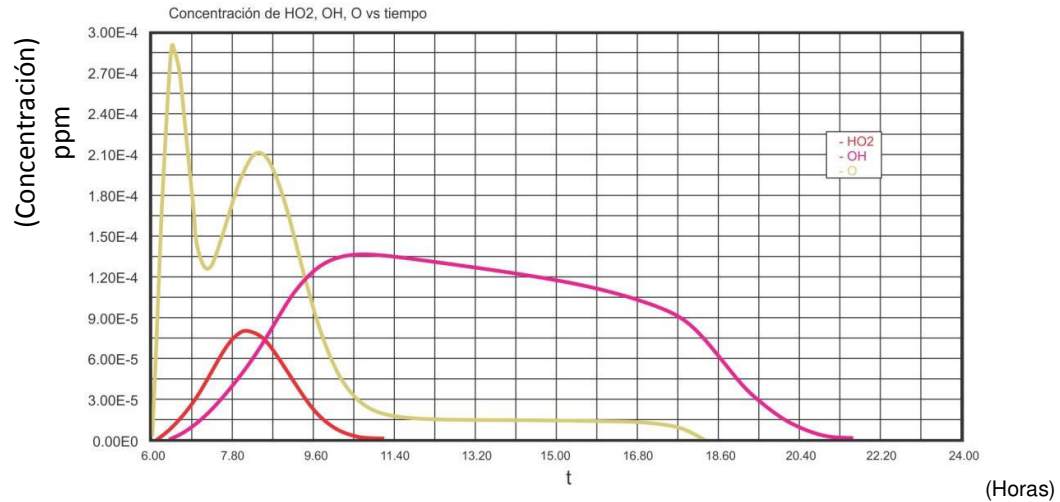


Figura N° 29: Evolución temporal de la concentración de radicales libres (hidroperóxido, oxidrilo y oxígeno)

Fuente: Elaboración propia

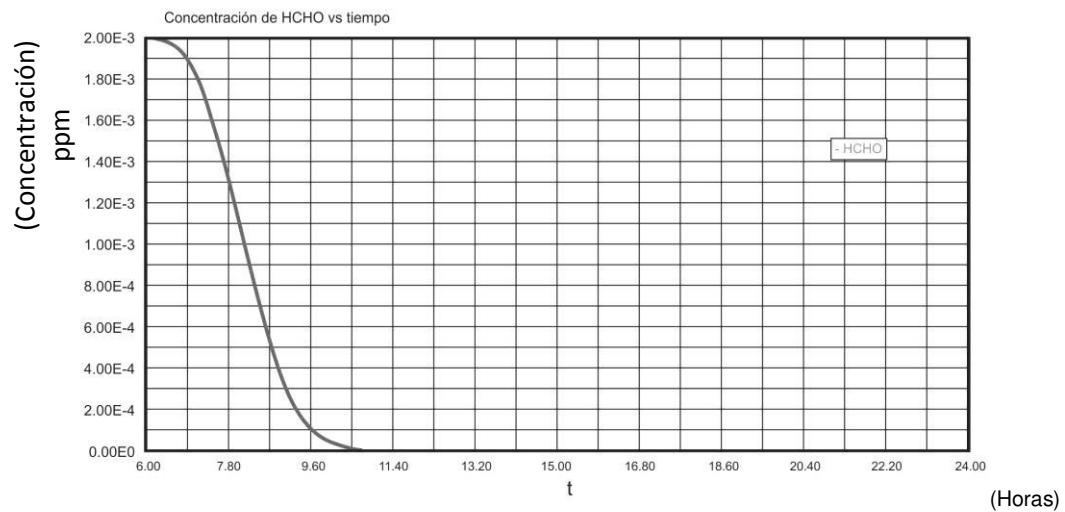


Figura N° 30: Evolución temporal de la concentración de formaldehido

Fuente: Elaboración propia

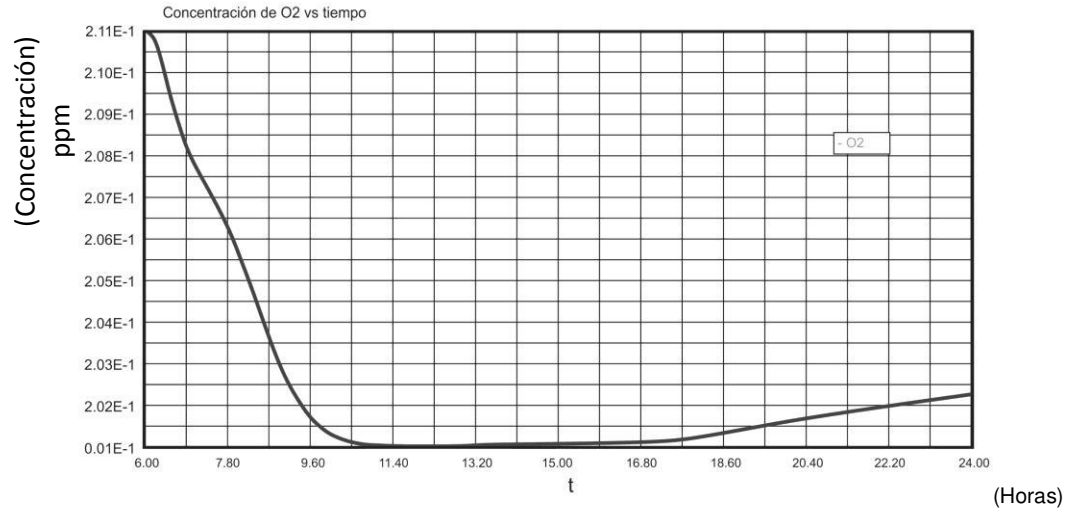


Figura N° 31: Evolución temporal de la concentración de oxígeno
 Fuente: Elaboración propia

4.4 Modelo de dispersión por Advección usando el Mecanismo de Reacción de Seinfeld.

Los contaminantes primarios reaccionan dentro de un espacio y a la vez se dispersan por Advección, de tal forma que el tiempo de permanencia de todos los productos de reacción son mucho más cortos, respecto al modelo de celda fija. Los resultados se muestran en los siguientes gráficos.

El programa desarrollado se denomina MODELO4.POL (Ver Anexo IV)

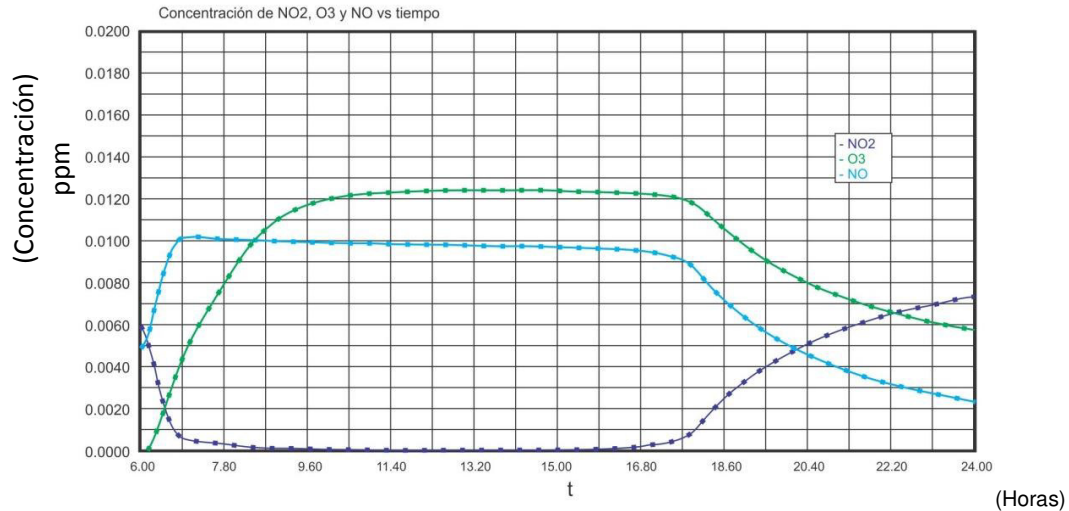


Figura N° 32: Evolución temporal de la concentración de los contaminantes dióxidos de nitrógeno, monóxido de nitrógeno y ozono.

Fuente: Elaboración propia

Cuadro N° 6: Concentración de contaminantes Modelo de dispersión por advección - Seinfeld.

HORA(horas)	6	8	10	12	14
ppm NO	0.0050	0.0101	0.0099	0.0098	0.0098
ppm NO ₂	0.0058	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000
ppm O ₃	0.0000	0.0094	0.0121	0.0124	0.0124

HORA(horas)	16	18	20	22	24
ppm NO	0.0096	0.0082	0.0052	0.0034	0.0024
ppm NO ₂	0.0000	0.001	0.0045	0.006	0.0072
ppm O ₃	0.0123	0.0114	0.0085	0.0068	0.0056

Fuente: Elaboración propia

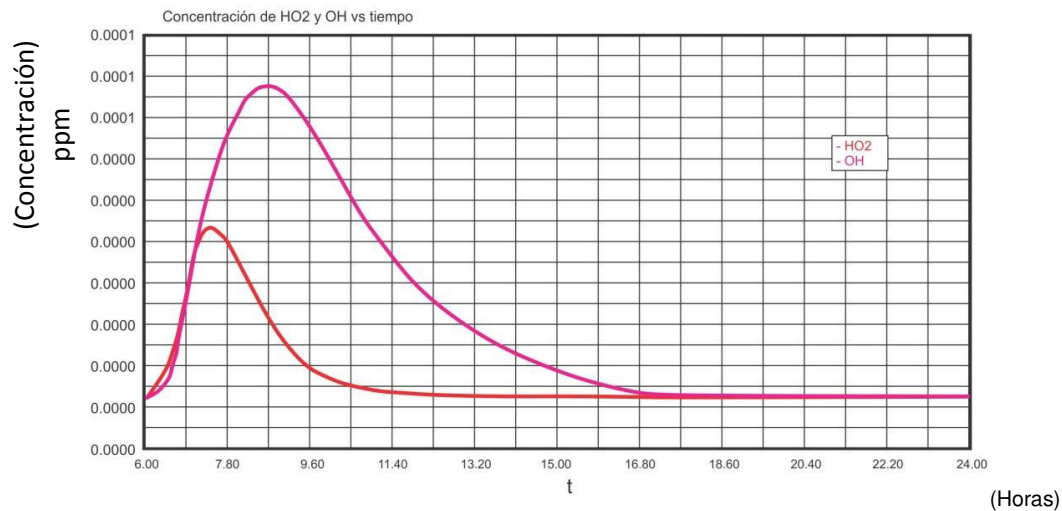


Figura N° 33: Evolución temporal de la concentración de los radicales libres hidroperóxido y oxidrilo

Fuente: Elaboración propia

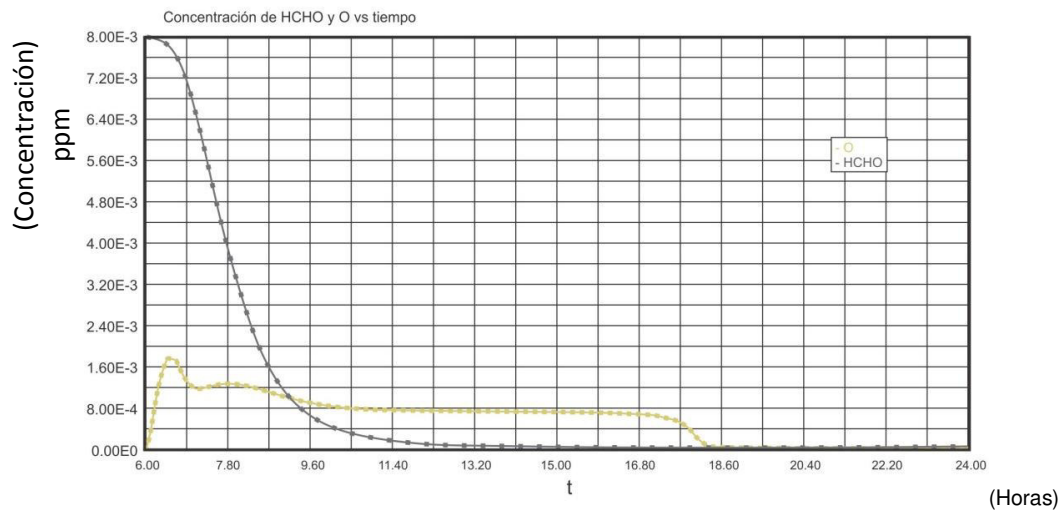


Figura N° 34: Evolución temporal de la concentración del formaldehído y el oxígeno atómico.

Fuente: Elaboración propia

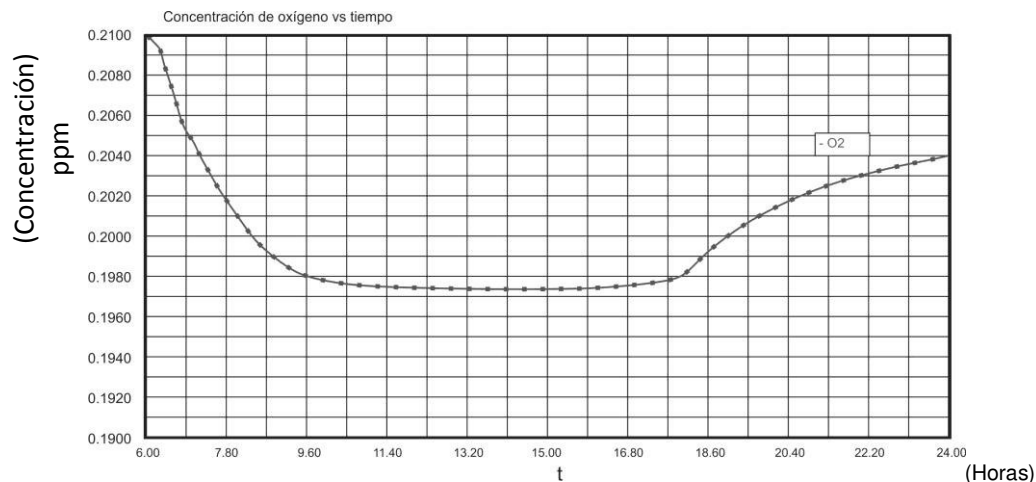


Figura N° 35: Evolución temporal de la concentración del oxígeno molecular

Fuente: Elaboración propia

4.5. Análisis, Interpretación y Discusión de Resultados

1. Los modelos propuestos 1 y 3 son aplicables en las condiciones en las cuales se presentan los periodos de inversión térmica, donde en las partes altas de la troposfera hay una capa caliente de aire, que impide que las masas de aire frío se desplacen hacia arriba, de tal forma que las masas de aire se desplazan en el límite entre la superficie terrestre y la capa de aire caliente. Se producen movimientos ascendentes y descendentes dentro de estos límites, de tal manera que podemos considerar el proceso como un sistema cerrado.
2. Los modelos 2 y 4 son aplicables a un periodo normal, donde no se presentan estos fenómenos de inversión térmica, de tal manera que hay un flujo de contaminantes hacia y desde el volumen de control, además de considerar los cambios debido a las reacciones químicas; este es el típico modelo semi continuo.
3. En la Figura N° 24, se observa, que los compuestos orgánicos reactivos (ROC), en el periodo de tiempo considerado, se consumen en forma

proporcional directa al tiempo, llegando a estabilizarse en un periodo de 20 horas.

4. En la Figura N° 19, se observa un rápido consumo de los radicales libres; estos se consumen totalmente en los primeros 45 minutos, mientras que el ozono tiene un incremento progresivo en las primeras 15 horas, luego comienza una disminución lenta de su concentración.
5. En la Figura N° 20, la concentración de *NO* disminuye drásticamente en los primeros minutos, seguido de un pequeño incremento; luego una disminución progresiva hasta llegar a un mínimo a las 2.5 horas. Posteriormente hay un incremento paulatino, hasta llegar a un máximo aproximadamente a las 7 horas. Finalmente se produce un nuevo descenso de su concentración.
6. En la Figura N° 21, se observa la evolución temporal de la concentración del dióxido de nitrógeno. Este perfil temporal, tiene un desarrollo exactamente inverso al del monóxido de nitrógeno; pues la disminución de uno de ellos provoca el aumento del otro.
7. Respecto a los contaminantes *SGN* y *SNGN*, se observa un pequeño incremento en los primeros minutos, luego exhibe incrementos muy pequeños observables durante el periodo establecido. Ambas curvas son paralelas debido a que las constantes cinéticas tienen el mismo valor, sus diferencias dependen solo de los valores iniciales asignados.
8. En la Figura N° 23, se presenta la evolución temporal de los contaminantes *ROC*, *RP*, *NO*, *NO₂*, y *O₃*. Se observa que hay una interacción fuerte en los primeros minutos por un periodo aproximado de 1 hora. Luego de este periodo predomina la dispersión, y su concentración final se estabiliza en los valores equivalentes a las emisiones.
9. Respecto a los *SGN* y *SNGN*, la Figura N° 24 reporta que en los primeros minutos hay un incremento de sus concentraciones, luego de los cuales

dichos valores para un periodo aproximado de 2 horas llega a tener un valor aproximado de cero, pues han sido dispersados por el flujo de aire.

10. La Figura N° 25, muestra el perfil de la evolución temporal de todos los contaminantes atmosféricos considerados en este modelo. En las primeras horas hay una fuerte interacción química y fotoquímica de estos contaminantes. Se observa que la concentración máxima de ozono se produce a eso de las 10 am y se mantiene dicho valor hasta las 18 horas, hora a la cual comienza una disminución de su concentración, como consecuencia del incremento de la concentración del NO_2 . Y una disminución de la concentración de NO . El otro contaminante, el $HCHO$ y los radicales libres HO_2 y O , desaparecen prácticamente a las 2 horas de iniciado el proceso. El radical OH permanece en la atmósfera hasta las 18 horas, es decir, es mucho más estable.
11. Las Figuras 26, 27, 28, 29, 30 y 31 son representaciones individuales de la concentración de cada uno de los componentes considerados en el sistema, los cuales provienen de la Figura 1, para su mejor visualización.
12. La Figura N° 32, muestra el perfil de la evolución temporal de la concentración del NO_2 , NO y O_3 . En este modelo también se observa que las interacciones fuertes aparecen durante las primeras 4 horas, es decir alrededor de las 10 am. Desde las 10 am. hasta las 18 pm, la concentración de ozono y monóxido de nitrógeno están al máximo, mientras que la concentración de NO_2 se mantiene en un valor mínimo. A partir de las 18 pm. Las concentraciones de ozono y monóxido de nitrógeno comienzan a decaer y paralelamente se incrementa la concentración de NO_2 .
13. Las concentraciones más altas de HO_2 y OH se producen aproximadamente entre las 7 am. y 10 am, hora a la cual decrecen rápidamente.
14. Finalmente en la Figura N° 34, se muestra una disminución rápida de la concentración de formaldehído, cuyo valor mínimo se da alrededor de las

12 am. Respecto al radical O , en las primeras horas se producen incrementos y descensos de la concentración. Entre las 10 horas y 18 horas tiene un valor constante. Pasada estas horas su concentración llega a ser prácticamente cero.

4.6 Pruebas de Hipótesis

Las investigaciones para el entendimiento de los procesos químicos de la atmósfera, han evolucionado con avances, estancamientos y retrocesos por muchos años. El avance tecnológico para realizar las mediciones ha sido uno de los factores más importantes para su cabal entendimiento luego de alrededor de 80 años de investigaciones hechas por diversos autores. Finalmente en 1995 por la conclusión de los estudios realizados, tres científicos P. Crutzen, S: Rowland y M. Molina, en 1995 recibieron el Premio Nobel de Química. Por tanto el desarrollo del presente trabajo de investigación está fundamentado en el desarrollo realizado por estos investigadores, que a su vez usaron los resultados de investigaciones hechas con anterioridad. El planteamiento del modelo cinético de las reacciones químicas y fotoquímicas es la clave para conocer la evolución temporal de los contaminantes, lógicamente asociado a las variables atmosféricas.

En esta investigación, la variable dependiente es la evolución temporal de la concentración de ozono en la troposfera, el cual se evaluará mediante un programa computacional de modelos cinéticos desarrollados por la autora; para las variables secundarias necesarias se requiere conocer los mecanismos de reacción de los contaminantes en la troposfera, las constantes cinéticas de las reacciones y los modelos de dispersión considerando aspectos de estabilidad atmosférica

Los investigadores P. Crutzen, S: Rowland y M. Molina (1995) han demostrado que los óxidos de nitrógeno conocidos como $NO_x(NO+NO_2)$ y los compuestos

orgánicos volátiles conocidos como *COVs*, son los responsables de la formación del ozono troposférico, que a su vez es el principal responsable de la formación del smog fotoquímico. El ozono también se forma en niveles bajos proveniente de las emisiones naturales de *COV*, NO_x y *CO*, así como del ozono estratosférico que en ocasiones desciende a la superficie terrestre. Las fuentes naturales de los precursores de ozono incluyen las emisiones de plantas y suelos, los incendios forestales y los rayos durante las tormentas eléctricas. En muchos lugares remotos de latitud media se observan altas concentraciones de ozono a finales de invierno y la primavera, sobre todo en alturas elevadas. Sin embargo, no es posible atribuir los niveles altos exclusivamente a fuentes naturales, si no que el transporte a grandes distancias y la acumulación invernal de precursores del ozono contribuyen también a estos niveles elevados en primavera.

Los niveles de ozono, con frecuencia son más elevados durante los días calurosos de verano o en dirección del viento de zonas densamente pobladas que emiten precursores necesarios. La temperatura y la intensidad de la radiación solar, son dos factores que influyen en la formación del ozono.

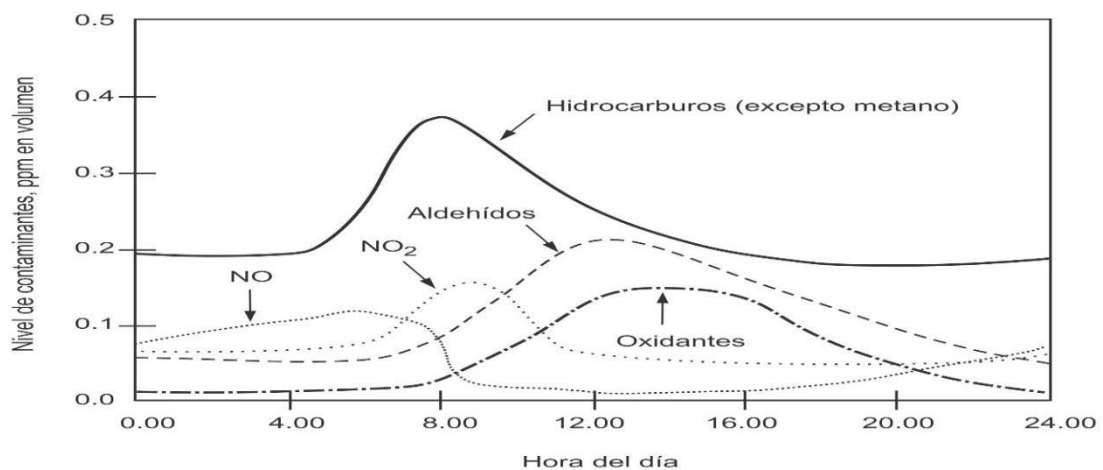


Figura N° 36: Modelo estándar propuesto por diversos investigadores.

Fuente: Manahan, 427.

Cuadro N° 7: Concentración de contaminantes del Modelo Estándar.

Hora	Ppm NO	Ppm NO ₂	Ppm Oxidantes	Ppm Aldehídos	Ppm Hidrocarburos
0	0.08	0.06	0.009	0.055	0.195
4	0.11	0.07	0.01	0.06	0.2
8	0.08	0.15	0.03	0.09	0.38
12	0.015	0.07	0.14	0.215	0.25
16	0.019	0.06	0.14	0.165	0.2
20	0.04	0.05	0.05	0.098	0.18
24	0.08	0.06	0.01	0.05	0.19

Fuente: Elaboración propia.

Teniendo en consideración, la presencia de los óxidos de nitrógeno y los COVs como precursores, además de los radicales libres, el modelo ha sido desarrollado en base a estos componentes y las tendencias obtenidas son las que se ilustran en la literatura especializada en el tema (Manahan, 2004; Orozco 2008) tal como se observa en la figura N° 36.

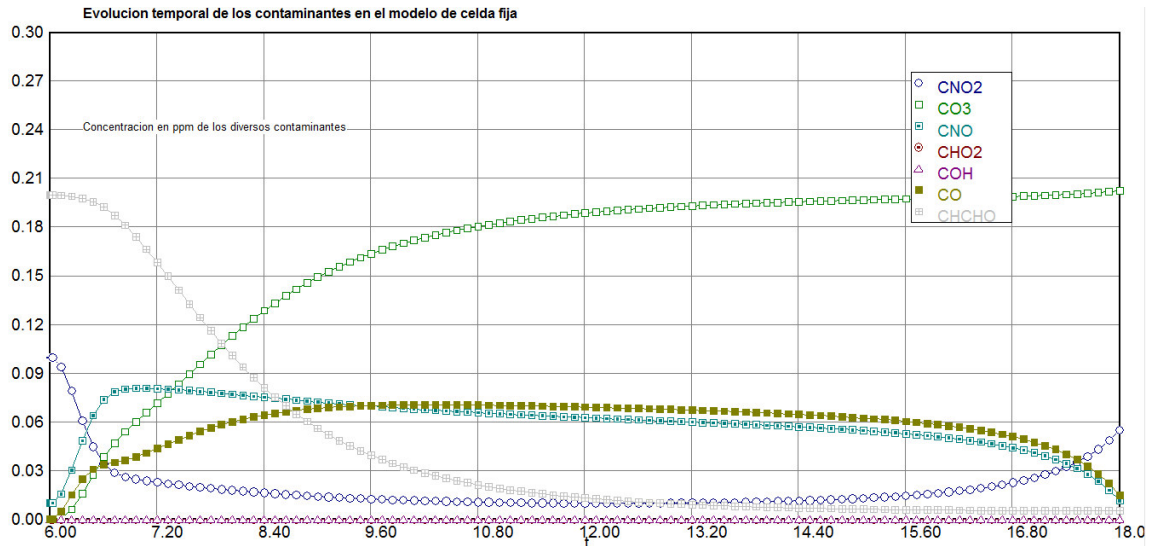


Figura N° 37: Evolución temporal de los contaminantes en el modelo de celda fija.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura N° 37, se observa la evolución temporal de los diversos contaminantes; las formas específicas de las curvas dependerán de los valores iniciales asignados a cada uno de los contaminantes primarios, un aspecto importante de los modelos propuestos en este trabajo es que también permite obtener la evolución temporal de los radicales libres considerados como muy tóxicos.

CAPITULO V: IMPACTOS

5.1 Propuesta para la Solución del Problema

Dado que los precursores más importantes para la formación de ozono y del smog fotoquímico, con sus correspondientes efectos negativos, son los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles. La atenuación de los procesos de formación de ozono y del smog fotoquímico es la disminución de la emisión de dichos componentes, mediante medidas concretas fundamentalmente en nuestra ciudad capital Lima.

1. Mejorar el parque automotor, pues nuestro país posee uno de los parques automotores más obsoletos del mundo.
2. Modificar los sistemas de combustión de los equipos industriales, pues a altas temperaturas de combustión producen óxidos de nitrógeno.
3. Reducir el uso de solventes orgánicos en la manufactura de adhesivos, pinturas, etc. reemplazando con nuevos procesos que usen agua como solvente en lugar de compuestos orgánicos.
4. Atenuar la emisión de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno, mediante una legislación adecuada.

Este es un problema que compete a todo el país en su conjunto, que se podrá minimizar mediante una correcta legislación y una continua fiscalización para el cumplimiento de esas normas. En resumen, es un problema muy grande que tendría una solución a largo plazo.

5.2 Costos de implementación de la propuesta

Dada la magnitud del problema y siendo este de carácter global por los efectos nocivos a la salud y el impacto al cambio climático; es muy complicado estimar el costo de disminuir la generación de ozono troposférico, como consecuencia de la emisión de los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles.

Sin embargo, es posible estimar los costos de implementación de programas computacionales desarrollados para evaluar la concentración de estos contaminantes.

Para su aplicación se requiere del conocimiento de la concentración inicial de los contaminantes primarios que son los precursores de la formación del ozono. Esta medición se realiza mediante equipos de monitoreo ambiental, los cuales tienen un costo aproximado de \$25000 dólares, considerando adicionalmente los costos operativos del propio monitoreo.

Asimismo se requiere la adquisición legal del programa Polymath para su apropiado uso, cuyo valor es de unos \$1000 dólares. Se debe considerar el costo de una Laptop cuyo valor aproximado es de \$1500 dólares.

Por lo tanto se requiere un costo fijo de \$27500 dólares y un costo operativo de unos \$ 1500 dólares mensuales.

5.3 Beneficios que aporta la propuesta

Dado que los problemas de formación de ozono del smog fotoquímico es un problema global, los programas implementados pueden ser usados para ser aplicados en escenarios diversos que se ajusten a los modelos propuestos en este trabajo.

Se requiere conocer las concentraciones iniciales de los diversos contaminantes primarios de cada una de las sustancias mediante un sistema de monitoreo y luego con la ayuda del programa, se predice la evolución temporal de los diversos contaminantes primarios y secundarios presentes, según el mecanismo propuesto, el cual incluye al ozono troposférico.

Esta determinación es de suma importancia, pues nos permite advertir de los niveles de concentración de ozono troposférico dado sus efectos nocivos para la salud, los materiales, las plantas y porque posee una gran capacidad de efecto invernadero muchas veces mayor a la del dióxido de carbono.

CONCLUSIONES

1. Las investigaciones sobre la comprensión de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en la atmósfera, son muy complejas, motivo por el cual su total entendimiento ha requerido un desarrollo de trabajos por un espacio de alrededor de 80 años.
2. La mayoría de los estudios, incluido el desarrollado en este trabajo, han demostrado que el smog fotoquímico se forma con mayor intensidad en los periodos de inversión térmica y en presencia de los contaminantes precursores de la formación del ozono como son los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles.
3. El modelamiento de los diversos procesos químicos y fotoquímicos de la atmósfera es bastante complejo. El éxito de una adecuada simulación radica en el conocimiento de las reacciones químicas y fotoquímicas producidas, los modelos cinéticos respectivos y principalmente el conocimiento de las constantes de velocidad de reacción.
4. Los programas desarrollados, permiten modelar diversos casos tales como estudiar la variación de la concentración inicial, la presión media, el flujo de aire, el volumen de control, la temperatura del aire, la velocidad media del aire, etc.
5. Los cuatro modelos cinéticos desarrollados muestran que los radicales libres formados, se convierten rápidamente en los primeros 60 minutos de iniciado el proceso, es decir a las 7 am. aproximadamente.

6. El presente estudio ha demostrado que la mayor concentración de Ozono se encuentra entre las 10 am. y 18 pm., periodo en el cual dichas concentraciones están en un valor máximo.

7. La concentración de Ozono en la troposfera alcanza un valor máximo cuando se encuentra en el periodo de inversión térmica. Esto es razonable pues cuando se aplica el método semicontinuo, debido al flujo hay una dispersión de los contaminantes, motivo por el cual, la concentración de todos los contaminantes tienen un valor más bajo.

RECOMENDACIONES

- Promover la disminución de emisiones de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos mediante medidas reguladas por los sectores de producción para recuperar la calidad del aire.
- Se deben modificar los sistemas de combustión de los equipos industriales, pues a altas temperaturas de combustión producen óxidos de nitrógeno contribuyendo con la concentración de ozono.
- La información obtenida con el programa desarrollado permitirá alertar a la población sobre los peligros a los que estarían expuestos, si las concentraciones de los contaminantes superan los límites máximos permisibles.
- Considerar el programa desarrollado con el software Polymath como una herramienta académica para el control de la contaminación y el ordenamiento ambiental.
- Se deben conocer las concentraciones iniciales de los diversos contaminantes primarios mediante un sistema de monitoreo para obtener la información correcta.
- Para un adecuado uso del software considerar los pasos de ejecución que se encuentran en los anexos adjuntos de la tesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Albert, L. (1990). *Toxicología Ambiental*. México: Limusa.
2. Agencia Europea de Medioambiente. (2011). *Ozono Troposférico*. Recuperado de <http://reports.es.eea.europa.eu/92-828-3351-8/es/page005.html>
3. Airinfnow. (2012). *Ozone guide for healthcare professionals*. Recuperado de <http://www.airinfnow.org/html/o3profs.html>
4. Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. España: Editorial Reverté S.A.
5. Bodeluna. (2011). *Inversión térmica*. Recuperado de <https://bodeluna.wordpress.com/2011/01/16/inversion-termica-niebla-ctm/>
6. Brasseur, G., Hitchman, M., Simon, P., and Anne, R. (1988). Ozono reduction in the 1980's: A model simulation of anthropogenic and solar perturbations. *Geophysical Research Letters*, 15(12), 1361-1364.
7. Carrasco, L., Castañeda, L., y Concepción, L. (2014). Simulación de las interacciones químicas y fotoquímicas de contaminantes troposféricos. *Cátedra Villarreal*, 2(2), 41-53.
8. Colbeck, A., y MacKenzie, R. (1994). *Air pollution by photochemical oxidants*. Elsevier, Amsterdam.
9. Cooper O. R., y Moody J. L. (2000). Meteorological Controls on Ozone at an Elevated Eastern United State Regional Background Monitoring Site. *J. Geophys*, 105, 6855 -6869.
10. Chicon, L. (s.f.). *Ozono atmosférico*. Recuperado de <http://www.ambientis.org/ozono.pdf>

11. Crutzen, P. J. (1996). My life with O₃, NO_x, and other YZO_x compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 35, 1758-1777.
12. Danielse, E. F. (1968). Stratospheric Tropospheric Exchange Based on Radioactivity. *Ozone and Potential Vorticity, J. Atmos. Sci* , 25, 502 -518.
13. Dennis R. G. and Dennis K. K. (1992). Agricultural Aircraft Calibration and Setup for Spraying. *Cooperative Extension Service*, 1059.
14. Figueruelo, J.E., y Dávila, M.M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. España: Editorial Reverté S.A.
15. Finlayson, B., and Pitts, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*. USA: Academic Press.
16. Fritz, BK. (2003). Measurement and Analysis of Atmospheric Stability in Two Texas Regions. *An ASAE Meeting Presentation*, 5, 13.
17. Fritz, BK., Hoffmann, WC., Lan, Y., Thomson, JS., and Huang, Y. (2008). Low-Level Atmospheric Temperature Inversions and Atmospheric Stability: Characteristics and Impacts on Agricultural Applications. Recuperado de <http://www.ars.usda.gov/sp2UserFiles/Place/60663500/Publications/Huang/Fritz%20et%20al%2008%20CIGR%20May08.pdf>
18. Innovación y cualificación, S.L., y Target Asesores S.L. (2013). *Experto en gestión medioambiental*. España: IC Editorial.
19. Jacob, D. J. (1999). *Introduction to Atmospheric Chemistry*. New Jersey: Princeton University Presss.
20. Jonson J. E., Simpson D., Fagerli H., and Solberg S. (2005). Can we explain the trends in European ozone levels? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 5857 – 5985.

21. Leiva, P.D. 2012. *Inversión térmica, meso meteorología aplicada a la reducción de deriva en pulverizaciones aéreas*. Recuperado de http://www.agrotec.etc.br/downloads/Inversion%20Termica_Pedro%20Dani%20Leiva_INTA.pdf
22. Londhe A. L., Jadhav D. B., Buchunde P. S., and Kartha M. J., (2008). Surface Ozone variability in the urban and nearby rural locations of tropical India. *Current Science*, 95(12), 1724 – 1729.
23. McKee D., (1994). *Tropospheric Ozone: Human health and agricultural impacts*. Florida: Lewis Publishers
24. Manahan, S. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. España: Editorial Reverte.
25. Matthews, GA. (2000). *Pesticide Application Methods* (3a ed.). Oxford: Wiley-Blackwell.
26. Molina, M. J. (1996). Polar ozone depletion. *Angewandte Chemie International Edition*, 35, 1778-1785.
27. Ordoñez C., Mathis H., Furger M., Hanne S., Huling J., Steaheling J., and Prévot A. (2005). Changes of daily surface ozone maxima in Switzerland in all season from 1992 to 2002 and discussion of summer 2003. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1187 – 1203.
28. Orozco, C., González, M N., Rodríguez, F J., Pérez, A., y Alfayate, J M. (2008). *Contaminación ambiental, una visión desde la química*. México: Thomson Paraninfo S.A.
29. Rowland, F.S. (1996). Stratospheric Ozone Depletion by chlorofluorocarbons. *Angewandte Chemie International Edition*, 35, 1786-1798.
30. Seinfeld, J.H. y Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, New York: John Wiley & Sons.

31. Senik I. A., and Elansky N. F. (2001). Surface ozone concentration measurement at Kislovodsky High-Altitude Scientific station: Temporal variation and Trends. *Izvestiya Atmospheric and Oceanic Physics*, 37(1), SI 10 – SI 19.
32. Spiro, T.G. y Stigliani, W, M. (2004). Química Medioambiental. Madrid: Pearson Educación, Madrid. S.A.
33. Solomon P., Cowling E., Hidy G., and Furiness C. (2000). Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North American and Europe, *Atmospheric Environment*, 34(12-14), 1885 – 1920.
34. Vincent T. F., Cheung T., and Wang. (2001). Observational Study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4947 – 4958.
35. United States Environmental Protection Agency. (1976). *A guide for commercial applicators*. Washington: US Environmental Protection Agency.
36. Warneck, P. (1988). *Chemistry of the natural atmosphere*. California: Academic Press Inc.
37. Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of Atmospheres: An introduction to the Chemistry of the Atmospheres of earth, the planets and their satellites*. (3a ed.). Oxford: Oxford Science Publications.
38. World Health Organization. (2005). Air quality guidelines – global update 2005. Recuperado de http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/

ANEXO N° I

1. PROGRAMA: MODELO 1

Este programa calcula la concentración de hidrocarburos reactivos : Reactive Organics

Compounds (ROCs), radicales libres (RP), monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno

(NO₂), ozono (O₃), compuestos gaseosos estables de nitrógeno (SGN) y los compuestos no gaseosos

estables de nitrógeno. El modelo es el de un "reactor batch", donde los procesos fotoquímicos y

químicos, se llevan a cabo en una atmósfera que se mueve dentro de un sistema cerrado, hecho

que se produce cuando ocurre una inversión térmica.

Este sistema está basado en el Generis Reaction Set (GRS), formulado a partir de los datos obtenidos

en cámaras de reacción. Las concentraciones están dadas en moléculas/cm³

Ecuaciones diferenciales basadas en el balance de materia: Acumulación del componente = a generación

del componente a volumen constante.

$$d(\text{ROC})/d(t) = -k_1 * \text{ROC}$$

$$\text{ROC}(0) = 1.5\text{E}11$$

$$d(\text{RP})/d(t) = k_1 * \text{ROC} - k_2 * \text{RP} * \text{NO} - k_5 * \text{RP}^2 - k_{67} * \text{RP} * \text{NO}_2$$

$$\text{RP}(0) = 1\text{E}11$$

$$d(\text{NO})/d(t) = -k_2 * \text{RP} * \text{NO} + k_3 * \text{NO}_2 - k_4 * \text{NO} * \text{O}_3$$

$$\text{NO}(0) = 2\text{E}11$$

$$d(\text{NO}_2)/d(t) = k_2 * \text{RP} * \text{NO} - k_3 * \text{NO}_2 + k_4 * \text{NO} * \text{O}_3 - k_{67} * \text{RP} * \text{NO}_2$$

$$\text{NO}_2(0) = 1\text{E}11$$

$$d(\text{O}_3)/d(t) = k_3 * \text{NO}_2 - k_4 * \text{NO} * \text{O}_3$$

$$\text{O}_3(0) = 0$$

$$d(\text{SGN})/d(t) = k_6 * \text{RP} * \text{NO}_2$$

$$\text{SGN}(0) = 1\text{E}10$$

$$d(\text{SNGN})/d(t) = k_7 * \text{RP} * \text{NO}_2$$

$$\text{SNGN}(0) = 0$$

Constantes cinéticas k1 y k3 de primer orden (1/segundo) y K2, k4, k5, k6 k7
de segundo orden
en cm³/molecula*segundo

$k1 = k3 * 1E5 * \exp(-4710 / T)$
 $k2 = 3.79E-12 * \exp(242 / T)$
 $k3 = 1.45E-2 * \exp(-0.4 / \cos_TETA)$
 $k4 = 1.79E-12 * \exp(-1370 / T)$
 $k5 = 6.7673E-12$
 $k6 = 1E-13$
 $k7 = 1E-13$
 $k67 = k6 + k7$

Dependencia de la temperatura con el tiempo
 $T = 290 + 5 * \sin(t * 7.27E-5 - 1.96)$

Coseno del ángulo cenital
 $\cos_TETA = \sin(PHI) * \sin(DELTA) + \cos(PHI) * \cos(DELTA) * \cos(Xh)$

$PHI = 60$ # latitud del punto
 $DELTA = 80$ # declinacion solar
 $Xh = \pi * (1 - t / 43200)$ # angulo horario
 $\pi = 3.1416$
 $t(0) = 0$
 $t(f) = 70000$

ANEXO N° II

2. PROGRAMA: MODELO 2

Este programa calcula la concentración de hidrocarburos reactivos : Reactive Organics

Compounds (ROCs), radicales libres (RP), monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno

(NO₂), ozono (O₃), compuestos gaseosos estables de nitrógeno (SGN) y los compuestos no gaseosos

estables de nitrógeno. El modelo es el de un "reactor batch", donde los procesos fotoquímicos y

químicos, se llevan a cabo en una atmósfera que se mueve dentro de un sistema cerrado, hecho

que se produce cuando ocurre una inversión térmica.

Este sistema está basado en el Generis Reaction Set (GRS), formulado a partir de los datos obtenidos

en cámaras de reacción. Las concentraciones están dadas en moléculas/cm³

Ecuaciones diferenciales basadas en el balance de materia: Acumulación del componente = generación

del componente a volumen constante debido a la reacción + emisiones generadas por la industria - salida

por dispersión.

$$\frac{d(\text{ROC})}{dt} = -k_1 * \text{ROC} + \text{EROc} - \text{DROc}$$

$$\text{ROC}(0) = 1.8\text{E}11$$

$$\frac{d(\text{RP})}{dt} = k_1 * \text{ROC} - k_2 * \text{RP} * \text{NO} - k_5 * \text{RP}^2 - k_{67} * \text{RP} * \text{NO}_2 - \text{DRP}$$

$$\text{RP}(0) = 1\text{E}11$$

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = -k_2 * \text{RP} * \text{NO} + k_3 * \text{NO}_2 - k_4 * \text{NO} * \text{O}_3 + \text{ENO} - \text{DNO}$$

$$\text{NO}(0) = 2\text{E}11$$

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = k_2 * \text{RP} * \text{NO} - k_3 * \text{NO}_2 + k_4 * \text{NO} * \text{O}_3 - k_{67} * \text{RP} * \text{NO}_2 + \text{ENO}_2 - \text{DNO}_2$$

$$\text{NO}_2(0) = 1\text{E}11$$

$$\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_3 * \text{NO}_2 - k_4 * \text{NO} * \text{O}_3 - \text{DO}_3$$

$$\text{O}_3(0) = 0$$

$$\frac{d(\text{SGN})}{dt} = k_6 * \text{RP} * \text{NO}_2 - \text{DSGN}$$

$$\text{SGN}(0) = 1\text{E}9$$

$$d(\text{SNGN})/d(t) = k_6 * \text{RP} * \text{NO}_2 - \text{DSNGN}$$

$$\text{SNGN}(0) = 0$$

Constantes cineticas k1 y k3 de primer orden (1/segundo) y K2, k4, k5, k6 k7 de segundo orden

en cm³/molecula*segundo

$$k_1 = k_3 * 1\text{E}5 * \exp(-4710 / T)$$

$$k_2 = 3.79\text{E}-12 * \exp(242 / T)$$

$$k_3 = 1.45\text{E}-2 * \exp(-0.4 / \cos_TETA)$$

$$k_4 = 1.79\text{E}-12 * \exp(-1370 / T)$$

$$k_5 = 6.7673\text{E}-12$$

$$k_6 = 1\text{E}-13$$

$$k_7 = 1\text{E}-13$$

$$k_{67} = k_6 + k_7$$

Coseno del angulo cenital

$$\cos_TETA = \sin(PHI) * \sin(DELTA) + \cos(PHI) * \cos(DELTA) * \cos(Xh)$$

$$PHI = 60 \# \text{ latitud del punto}$$

$$DELTA = 80 \# \text{ declinacion solar}$$

$$Xh = \pi * (1 - t / 43200) \# \text{ angulo horario}$$

$$\pi = 3.1416$$

$$\text{ERO} = \text{ERO}0 * N * 1000 / (h * 75 * 1\text{E}6 * 4 * 3600) \# \text{ Emision de hidrocarburos}$$

$$\text{EN} = \text{EN}0 * N * 1000 / (h * 30 * 1\text{E}6 * 4 * 3600) \# \text{ Emision de monoxido de nitrogeno}$$

$$\text{EN}2 = \text{EN}20 * N * 1000 / (h * 46 * 1\text{E}6 * 4 * 3600) \# \text{ Emision de dioxido de nitrogeno}$$

$$\text{ERO}0 = 0.5\text{E}-5 \# \text{ Emision inicial de hidrocarburos Kg/m}^2 \cdot \text{dia}$$

$$\text{EN}0 = 1\text{E}-5 \# \text{ Emision inicial de monoxido de nitrogeno Kg/m}^2 \cdot \text{dia}$$

$$\text{EN}20 = 0.5\text{E}-5 \# \text{ Emision inicial de dioxido de nitrogeno Kg/m}^2 \cdot \text{dia}$$

$$N = 6.023\text{E}23 \# \text{ Numero de Avogadro}$$

$$\text{DRO} = \text{RO} / \text{TAU} \# \text{ Dispersion de hidrocarburos moleculas/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\text{DRP} = \text{RP} / \text{TAU} \# \text{ Dispersion de radicales libres moleculas/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\text{DNO} = \text{NO} / \text{TAU} \# \text{ Dispersion de monoxido de nitrogeno, moleculas/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\text{DNO}2 = \text{NO}2 / \text{TAU} \# \text{ Dispersion de dioxido de nitrogeno, moleculas/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$\text{DO}3 = \text{O}3 / \text{TAU} \# \text{ Dispersion de ozono moleculas/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$DSGN = SGN / TAU$ # Dispersion de compuestos gaseosos de nitrogeno, moléculas/cm³. s

$DSNGN = SNGN / TAU$ # Dispersion de compuestos no gaseosos de nitrogeno moléculas/cm³. s

$TAU = VOL / F_V$ # Tiempo de residencia, s

$VOL = Lx * Ly * h$ # Volumen de referencia, m³

$F_V = DEN * V * A$ # Flujo volumetrico, m³/s

$A = Ly * h$ # Area de la seccion transversal, m²

$V = 1$ # velocidad del viento, m/s

$DEN = Pr * PM / (R * T)$ # Densidad del gas, m³/s

$PM = 28.84$ # Peso molecular del aire

$R = 0.082$ # Constante universal de los gases, L-atm/mol K

$T = 290 + 5 * \sin(t * 7.27E-5 - 1.96)$ # Temperatura como funcion del tiempo, K

$Pr = (Ps * H / h) * (1 - \exp(-h / H))$ # Presio promedio como funcion de la altura, atm

$Ps = 1$ # Presion en la superficie a nivel del mar, atm

$H = Rd * T / g$ # Constante, m

$Rd = 287$ # constate universal de los gases, J/Kg. K

$g = 9.81$ # Constante de lagravitacion, m²/s

$Lx = 2000$ # Longitud del elemento de volumen, m

$Ly = 4000$ # Ancho del elemento de volumen, m

$h = 400$ # Altura del elemento de volumen, m

$t(0) = 0$

$t(f) = 5000$ # tiempo de dispersion, en segundos

ANEXO N° III

3. PROGRAMA: MODELO 3

Este programa calcula la concentración de diversos contaminantes atmosféricos los cuales interactúan química y foto químicamente
 # El periodo de ejecución del programa es de las 6 am. hasta las 18 pm., periodo donde se produce la radiacion solar. Las sustancias que interactuan son:
 # Dioxido de nitrogeno, monoxido de nitrogeno, ozono, oxigeno, acetaldehido, radical hidroperoxido, radical oxigeno, radical oxidrilo y M concentracion
 # de otras especies. La concentracion de cada componente esta dada en partes por millon.

El modelo esta basado en una similitud al reactor Batch. Cuando se produce la inversion termica, no hay flujo de materiales fuera de un volumen
 # de control; se producen las interacciones quimicas y fotoquimicas dentro de este volumen, cuya evolucion temporal puede observarse al resolver
 # este sistema

$$d(\text{NO}_2)/d(t) = -K_1 * \text{NO}_2 + K_3 * \text{O}_3 * \text{NO} + K_6 * \text{HO}_2 * \text{NO} - K_7 * \text{OH} * \text{NO}_2$$

$$\text{NO}_2(0) = 0.001 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(\text{O}_3)/d(t) = K_2 * \text{O} * \text{O}_2 * \text{M} - K_3 * \text{O}_3 * \text{NO}$$

$$\text{O}_3(0) = 0 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(\text{NO})/d(t) = K_1 * \text{NO}_2 - K_3 * \text{O}_3 * \text{NO} - K_6 * \text{HO}_2 * \text{NO}$$

$$\text{NO}(0) = 0.0001 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(\text{HO}_2)/d(t) = 2 * K_4A * \text{HCHO} + K_5 * \text{HCHO} * \text{OH} - K_6 * \text{HO}_2 * \text{NO}$$

$$\text{HO}_2(0) = 0 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(\text{OH})/d(t) = -K_5 * \text{HCHO} * \text{OH} + K_6 * \text{HO}_2 * \text{NO} - K_7 * \text{OH} * \text{NO}_2$$

$$\text{OH}(0) = 0 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(\text{O})/d(t) = K_1 * \text{NO}_2 - K_2 * \text{O} * \text{O}_2 * \text{M}$$

$$\text{O}(0) = 0 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(\text{HCHO})/d(t) = -K_4A * \text{HCHO} - K_4B * \text{HCHO} * \text{OH} - K_5 * \text{HCHO} * \text{OH}$$

$$\text{HCHO}(0) = 0.002 \text{ \# Concentracion inicial}$$

$$d(O_2)/dt = -K_2 * O * O_2 * M + K_3 * O_3 * NO$$

$$O_2(0) = 0.21 \text{ \# Concentracion inicial}$$

K1, K4A y K4B, son las constantes que dependen de la incidencia de la radiacion solar, por lo que sus valores dependeran de la hora del dia

```

K1 = If (sign(sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.533 * 60) *
sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K2 = 0.0000221
K3 = 26.7
K4A = If (sign(sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.0016 * 60) *
sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K4B = If (sign(sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00211 * 60)
* sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
# K1 = 0.533 Valor de K1 a medio dia
# K4A = 0.0016 Valor de K4A a medio dia
# K4B = 0.00211 Valor de K4B a medio dia
# K5, K6, K7 son constantes que no dependen de la radiacion solar
K5 = 16200
K6 = 12200
K7 = 16200
M = 1000000 # Especie quimica con alta concentracion
t(0) = 6
t(f) = 18
# t(0) = 0
# t(f) = 24

```

ANEXO N° IV

4. PROGRAMA: MODELO 4

Este programa muestra la evolución temporal de los contaminantes troposféricos

$$d(\text{NO}_2)/d(t) = \text{NO}_2_E / \text{TAU} - \text{NO}_2 / \text{TAU} - K1 * \text{NO}_2 + K3 * \text{O}_3 * \text{NO} + K6 * \text{HO}_2 * \text{NO} - K7 * \text{OH} * \text{NO}_2$$

$$\text{NO}_2(0) = 0.006$$

$$\text{NO}_2_E = 0.002$$

$$d(\text{O}_3)/d(t) = \text{O}_3_E / \text{TAU} - \text{O}_3 / \text{TAU} + K2 * \text{O} * \text{O}_2 * \text{M} - K3 * \text{O}_3 * \text{NO}$$

$$\text{O}_3(0) = 0$$

$$\text{O}_3_E = 0.0001$$

$$d(\text{NO})/d(t) = \text{NO}_E / \text{TAU} - \text{NO} / \text{TAU} + K1 * \text{NO}_2 - K3 * \text{O}_3 * \text{NO} - K6 * \text{HO}_2 * \text{NO}$$

$$\text{NO}(0) = 0.005$$

$$\text{NO}_E = 0.0004$$

$$d(\text{HO}_2)/d(t) = \text{HO}_2_E / \text{TAU} - \text{HO}_2 / \text{TAU} + 2 * K4A * \text{HCHO} + K5 * \text{HCHO} * \text{OH} - K6 * \text{HO}_2 * \text{NO}$$

$$\text{HO}_2(0) = 0$$

$$\text{HO}_2_E = 0$$

$$d(\text{OH})/d(t) = \text{OH}_E / \text{TAU} - \text{OH} / \text{TAU} - K5 * \text{HCHO} * \text{OH} + K6 * \text{HO}_2 * \text{NO} - K7 * \text{OH} * \text{NO}_2$$

$$\text{OH}(0) = 0$$

$$\text{OH}_E = 0$$

$$d(\text{O})/d(t) = \text{O}_E / \text{TAU} - \text{O} / \text{TAU} + K1 * \text{NO}_2 - K2 * \text{O} * \text{O}_2 * \text{M}$$

$$\text{O}(0) = 0$$

$$\text{O}_E = 0$$

$$d(\text{HCHO})/d(t) = \text{HCHO}_E / \text{TAU} - \text{HCHO} / \text{TAU} - K4A * \text{HCHO} - K4B * \text{HCHO} * \text{OH} - K5 * \text{HCHO} * \text{OH}$$

$$\text{HCHO}(0) = 0.008$$

$$\text{HCHO}_E = 0.001$$

$$d(\text{O}_2)/d(t) = -K2 * \text{O} * \text{O}_2 * \text{M} + K3 * \text{O}_3 * \text{NO}$$

$$\text{O}_2(0) = 0.21$$

TAU = VOL / F_V # Tiempo de residencia, s

VOL = Lx * Ly * h # Volumen de referencia, m³

```

F_V = DEN * V * A # Flujo volumétrico, m3/s
A = Ly * h # Área de la sección transversal, m2
V = 1 # velocidad del viento, m/s
DEN = Pr * PM / (R * T) # Densidad del gas, m3/s
PM = 28.84 # Peso molecular del aire
R = 0.082 # Constante universal de los gases, L-atm/mol K
T = 290 + 5 * sin(t * 7.27E-5 - 1.96) # Temperatura como función del tiempo, K
Pr = (Ps * H / h) * (1 - exp(-h / H)) # Presión promedio como función de la
altura, atm
Ps = 1 # Presión en la superficie a nivel del mar, atm
H = Rd * T / g # Constante, m
Rd = 287 # Constante universal de los gases, J/Kg. K
g = 9.81 # Constante de la gravitación, m2/s
Lx = 2000 # Longitud del elemento de volumen, m
Ly = 4000 # Ancho del elemento de volumen, m
h = 400 # Altura del elemento de volumen, m

```

```

# Constantes de velocidad de reacción
# K1, K4A y K4B dependen de la incidencia de la radiación solar, por tanto sus
valores serán funciones de la hora del día

```

```

# K2, K3, K5, K6 y K7 son independientes de la radiación solar, por lo cual sus
valores no varían

```

```

K1 = If (sign(sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.533 * 60) *
sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K2 = 0.0000221
K3 = 26.7
K4A = If (sign(sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.0016 * 60) *
sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K4B = If (sign(sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00211 * 60)
* sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
# K1 = 0.533
# K4A = 0.0016
# K4B = 0.00211
K5 = 16200
K6 = 12200
K7 = 16200

M = 1000000
# CO2 = 0.21
t(0) = 6
t(f) = 18
# t(0) = 0
# t(f) = 24

```

ANEXO N° V

MANUAL DE SOFTWARE PARA DETERMINAR LA EVOLUCIÓN TEMPORAL DE OZONO TROPOSFÉRICO Y OTROS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.

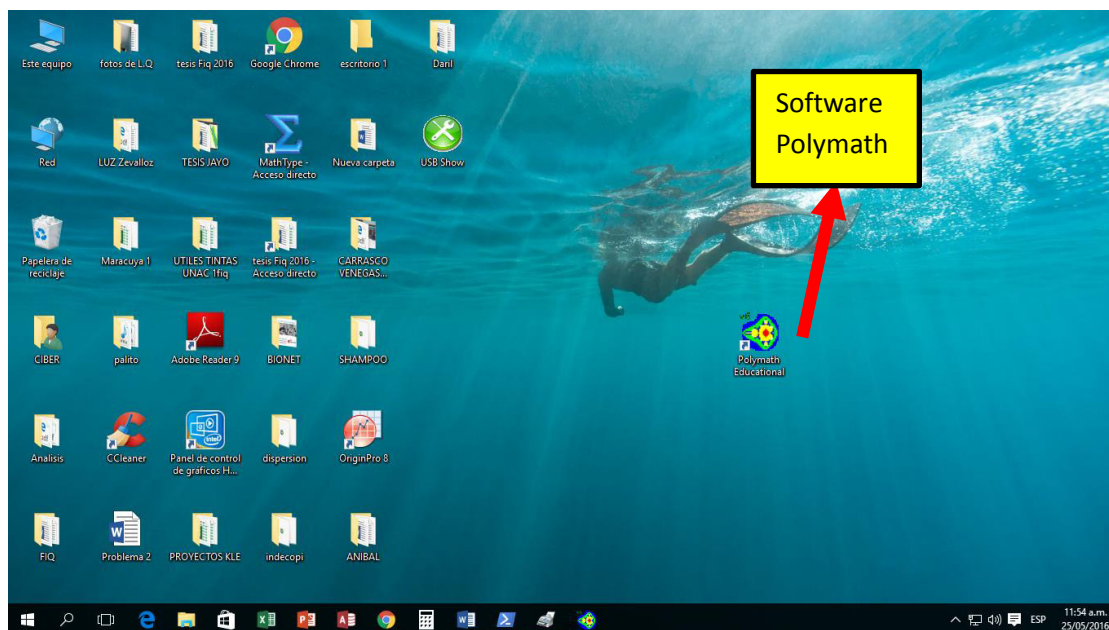
Elaborado por: Lia Elis Concepción Gamarra

El presente manual permite conocer el manejo de los cuatro programas desarrollados para medir la evolución temporal del ozono considerando dos mecanismos de reacción y dos modelos de dispersión.

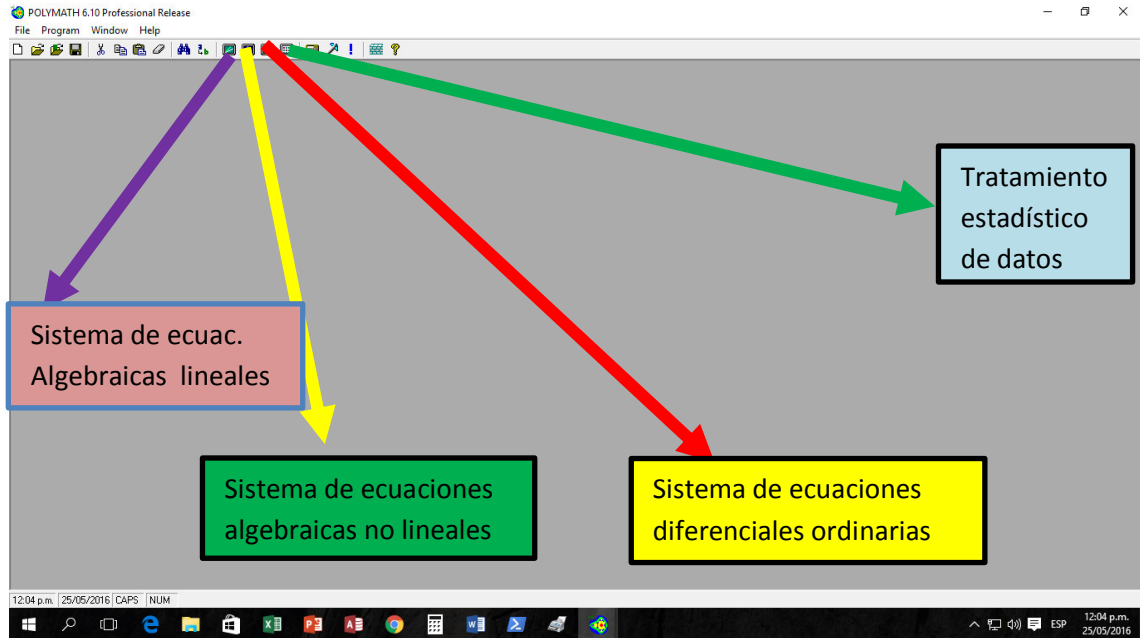
Los programas están desarrollados en el entorno POLYMATH, el cual es un software muy versátil que contiene como una de sus librerías, la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que precisamente resultan del modelamiento respectivo de los cambios químicos y fotoquímicos que ocurren en la atmósfera.

Los pasos de la ejecución del programa son los siguientes:

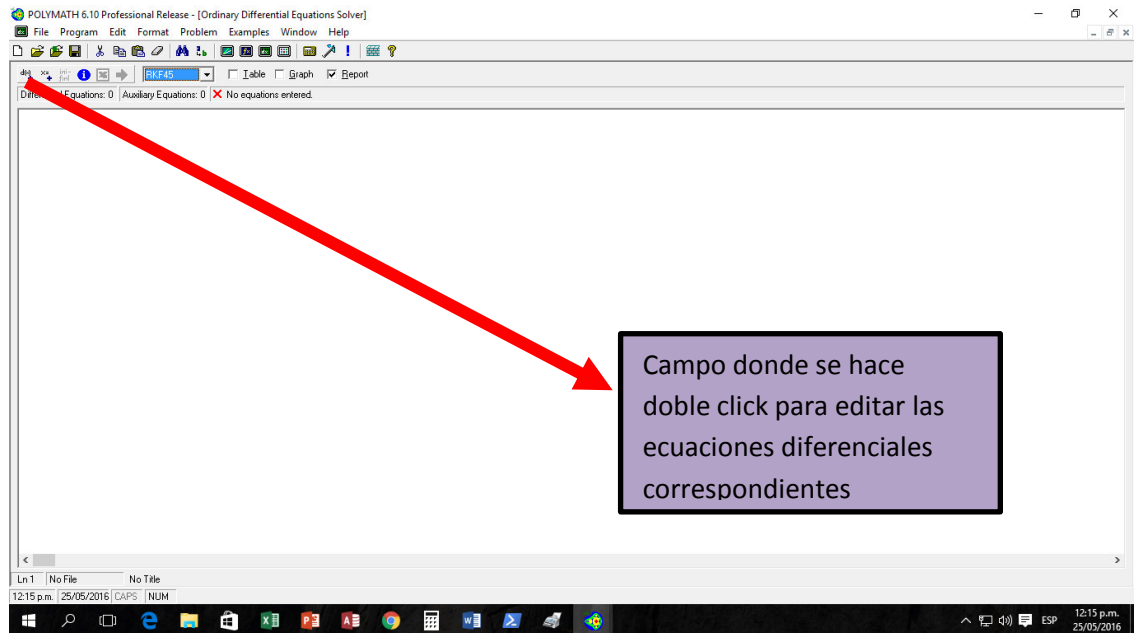
1.- Luego de instalar el programa que para fines educativos se encuentra en la red de internet, se crea un acceso directo en el escritorio tal como se observa en el gráfico adjunto.



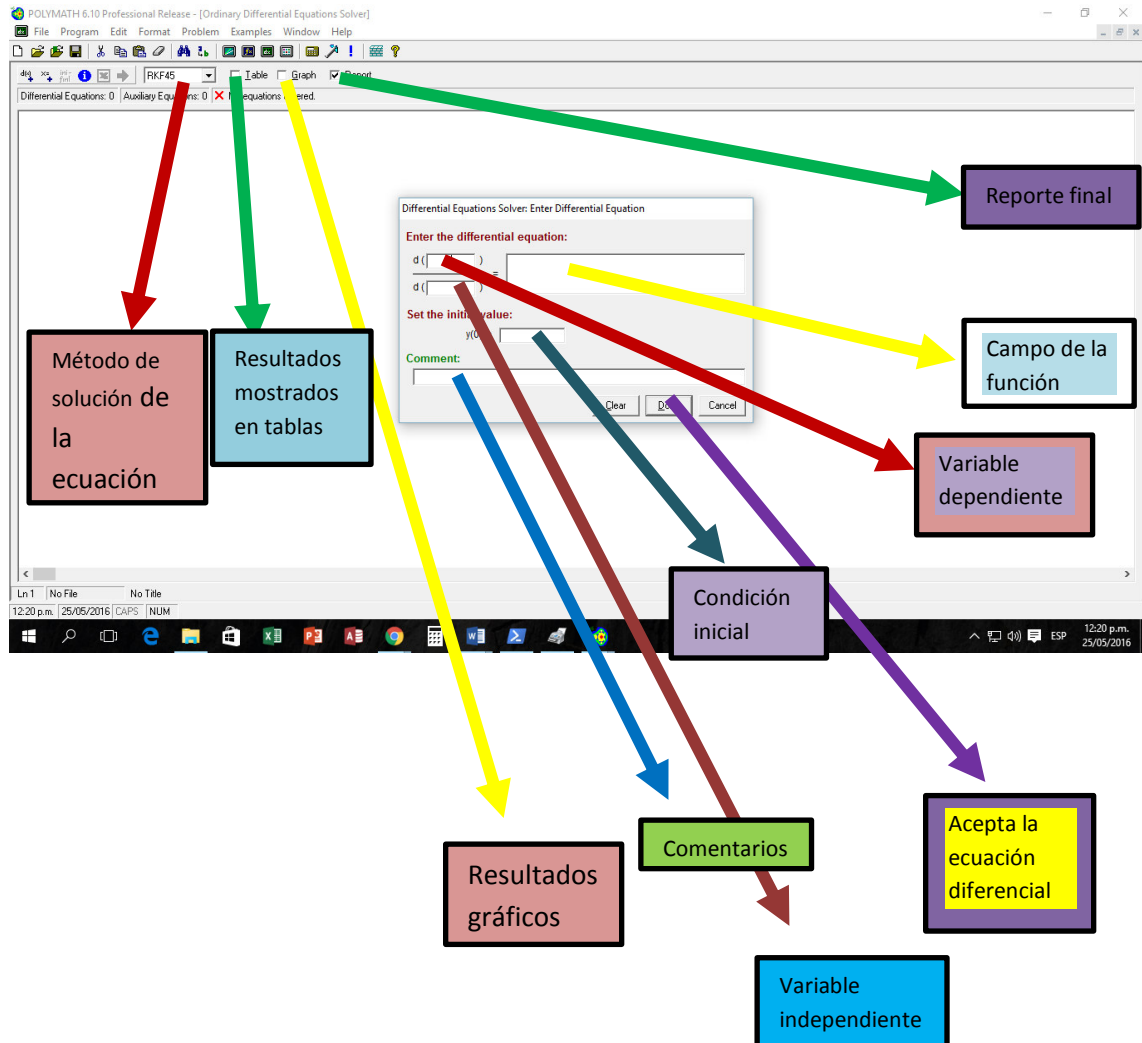
2.- Al hacer doble click en el icono señalado, se ingresa al entorno polymath que permite resolver sistemas algebraicos lineales, sistemas algebraicos no lineales, sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y tratamiento estadístico de datos.



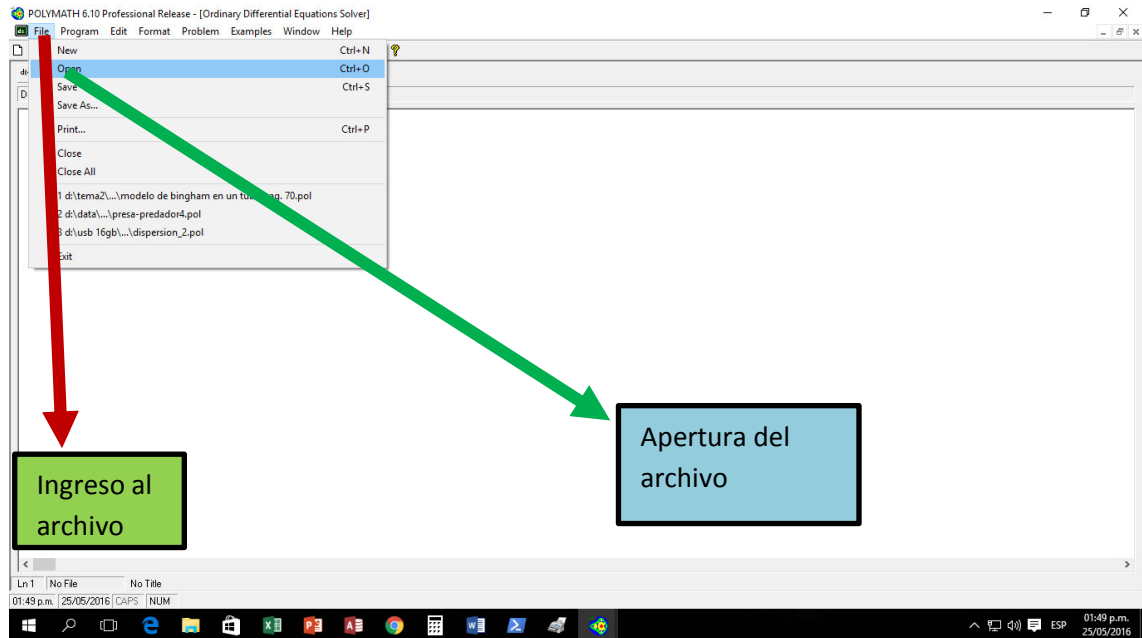
3.- Se hace doble click en el campo correspondiente al sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, lo cual permite mostrar la siguiente pantalla.



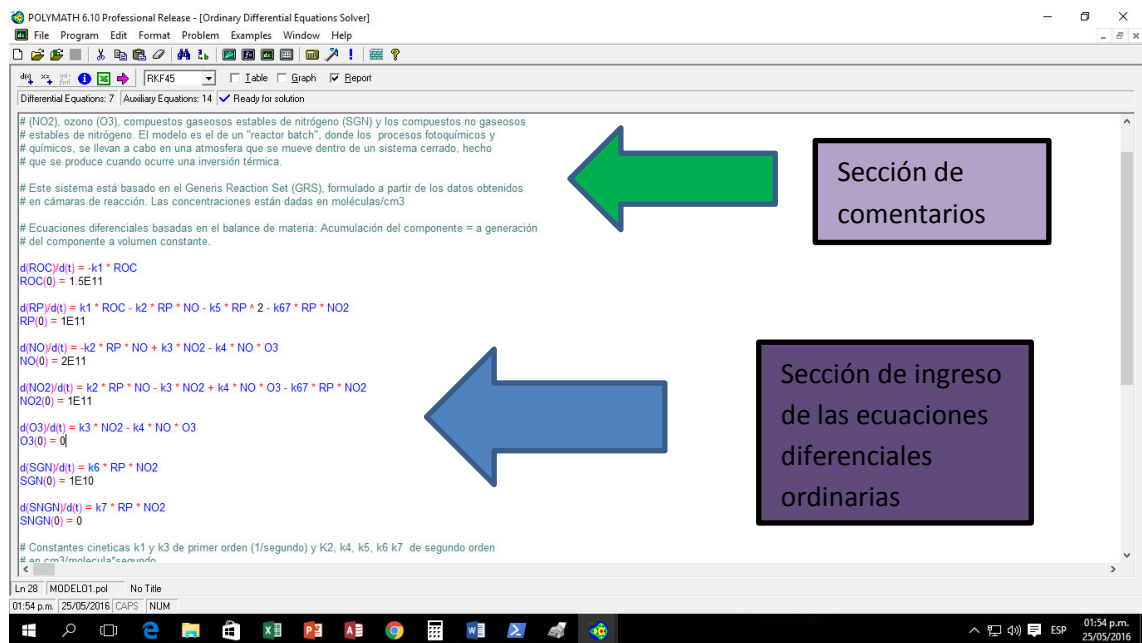
4.- Se obtiene la pantalla de edición de las ecuaciones diferenciales además los campos donde se eligen los métodos de solución de las ecuaciones diferenciales, los campos de reporte, los campos de generación de las tablas y los campos de generación de los gráficos correspondientes. Las condiciones iniciales usadas para este caso son las típicas que se dan en un ambiente urbano en horas de la mañana.



5.- Como ya se tiene el programa se abre el archivo correspondiente, por ejemplo, el programa MODELO1.pol



6.- Al abrir el archivo se ingresa directamente al programa elegido.



POLYMATH 6.10 Professional Release - [Ordinary Differential Equations Solver]

File Program Edit Format Problem Examples Window Help

RKF45 Table Graph Report

Differential Equations: 7 Auxiliary Equations: 14 Ready for solution

```

d(O3)/dt = k3 * NO2 - k4 * NO * O3
O3(0) = 0

d(SGN)/dt = k6 * RP * NO2
SGN(0) = 1E10

d(SNGN)/dt = k7 * RP * NO2
SNGN(0) = 0

# Constantes cineticas k1 y k3 de primer orden
# en cm3/molecula*segundo
k1 = k3 * 1E5 * exp(-4710 / T)
k2 = 3.79E-12 * exp(242 / T)
k3 = 1.45E-2 * exp(-0.4 / cos_TETA)
k4 = 1.79E-12 * exp(-1370 / T)
k5 = 6.7673E-12
k6 = 1E-13
k7 = 1E-13
k67 = k6 + k7

# Dependencia de la temperatura con el tiempo
T = 290 + 5 * sin(t * 7.27E-5 - 1.96)

# Coseno del ángulo cenital
cos_TETA = sin(PHI) * sin(DELTA) + cos(PHI) * cos(DELTA)

PHI = 60# latitud del punto
DELTA = 80# declinacion solar
Xh = pi * (1 - t / 43200)# angulo horario
pi = 3.1416
t(0) = 0
t(f) = 70000

```

Ln28 MODEL01.pol No Title
01:55 p.m. 25/05/2016 CAPS NUM

7.- Una vez que se ha completado el ingreso de datos y el programa no señala ningún error, se ejecuta el programa dando click en la flecha rosada ubicada en la parte superior izquierda.

POLYMATH 6.10 Professional Release - [Ordinary Differential Equations Solver]

File Program Edit Format Problem Examples Window Help

RKF45 Table Graph Report

Differential Equations: 7 Auxiliary Equations: 14 Ready for solution

```

# estables de nitrógeno. El modelo se basa en el "reactor batch", donde los procesos fotoquímicos y
# químicos, se llevan a cabo en una cámara que se mueve dentro de un sistema cerrado, hecho
# que se produce cuando ocurre una inversión térmica.

# Este sistema está basado en el Generis Reactor (GRS), formulado a partir de los datos obtenidos
# en cámaras de reacción. Las concentraciones estables se expresan en moléculas/cm3

# Ecuaciones diferenciales basadas en el balance de materia y simulación del componente = a generación
# del componente a volumen constante.

d(ROC)/dt = -k1 * ROC
ROC(0) = 1.5E11

d(RP)/dt = k1 * ROC - k2 * RP * NO - k5 * RP * 2 - k67 * RP * NO2
RP(0) = 1E11

d(NO)/dt = -k2 * RP * NO + k3 * NO2 - k4 * NO * O3
NO(0) = 2E11

d(NO2)/dt = k2 * RP * NO - k3 * NO2 + k4 * NO * O3 - k67 * RP * NO2
NO2(0) = 1E11

d(O3)/dt = k3 * NO2 - k4 * NO * O3
O3(0) = 0

d(SGN)/dt = k6 * RP * NO2
SGN(0) = 1E10

d(SNGN)/dt = k7 * RP * NO2
SNGN(0) = 0

# Constantes cineticas k1 y k3 de primer orden (1/segundo) y k2, k4, k5, k6 k7 de segundo orden
# en cm3/molecula*segundo

```

Ln28 MODEL01.pol No Title
02:11 p.m. 25/05/2016 CAPS NUM

8.- Dependiendo de los requerimientos del usuario, los resultados pueden ser expresados en forma de reporte global, tablas o gráficos tal como se muestra.

a) En forma de tablas

The screenshot shows the POLYMATH 6.10 Professional Release interface. The main window displays a table of results for 'R001: C001'. The table has columns labeled 't', 'ROC', 'RP', 'NO', 'NO2', 'O3', 'SGN', 'SNGN', 'DELTA', 'T', 'pi', 'k2', 'k5', and 'k6'. Red arrows point to the 't' column and several other columns. A text box overlay reads 'Valores de las variables dependientes'. Another text box overlay reads 'Valores de la variable independiente'. The right-hand side of the window shows the 'Regression' and 'Analysis' panels, with 'Report' and 'Store Model' options checked. The 'Polynomial Degree' is set to 'Linear'.

b) En forma de reporte.

The screenshot shows the POLYMATH 6.10 Professional Release interface displaying a report. The report is titled 'POLYMATH Report' and 'Differential equations'. It lists the differential equations and the calculated values of the DEQ variables. The report is organized into sections: 'Differential equations', 'Calculated values of DEQ variables', and 'Explicit equations'.

Differential equations

- $d(ROC)/dt = -k1 * ROC$
- $d(RP)/dt = k1 * ROC - k2 * RP * NO - k5 * RP^2 - k67 * RP * NO2$
- $d(NO)/dt = -k2 * RP * NO + k3 * NO2 - k4 * NO * O3$
- $d(NO2)/dt = k2 * RP * NO - k3 * NO2 + k4 * NO * O3 - k67 * RP * NO2$
- $d(O3)/dt = k3 * NO2 - k4 * NO * O3$
- $d(SGN)/dt = k6 * RP * NO2$
- $d(SNGN)/dt = k7 * RP * NO2$

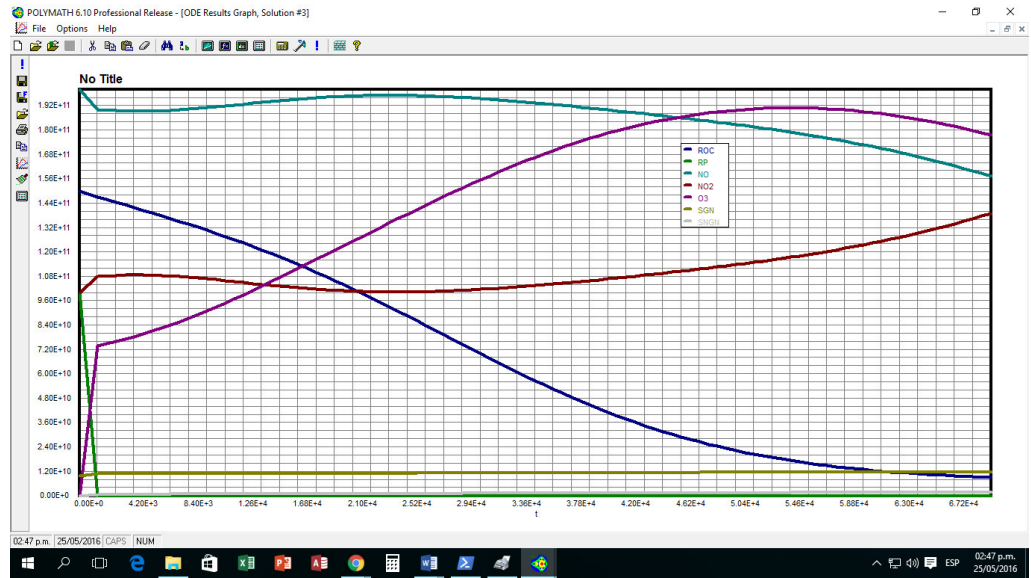
Calculated values of DEQ variables

Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1 cos_TETA	0.1978136	0.1978136	0.4080708	0.2641312
2 DELTA	80.	80.	80.	80.
3 k1	1.304E-05	1.299E-05	6.271E-05	2.829E-05
4 k2	8.85E-12	8.608E-12	8.859E-12	8.729E-12
5 k3	0.0019195	0.0019195	0.0054408	0.0031891
6 k4	1.472E-14	1.463E-14	1.722E-14	1.591E-14
7 k5	6.767E-12	6.767E-12	6.767E-12	6.767E-12
8 k6	1.0E-13	1.0E-13	1.0E-13	1.0E-13
9 k67	2.0E-13	2.0E-13	2.0E-13	2.0E-13
10 k7	1.0E-13	1.0E-13	1.0E-13	1.0E-13
11 NO	2.0E+11	1.575E+11	2.0E+11	1.575E+11
12 NO2	1.0E+11	1.0E+11	1.391E+11	1.391E+11
13 O3	0	0	1.911E+11	1.777E+11
14 PHI	60.	60.	60.	60.
15 pi	3.1416	3.1416	3.1416	3.1416
16 ROC	1.5E+11	9.066E+09	1.5E+11	9.066E+09
17 RP	1.0E+11	1.829E+05	1.0E+11	1.829E+05
18 SGN	1.0E+10	1.0E+10	1.173E+10	1.173E+10
19 SNGN	0	0	1.73E+09	1.73E+09
20 T	285.3739	285.0008	294.9991	290.063
21 t	0	0	7.0E+04	7.0E+04
22 Xh	3.1416	-1.948956	3.1416	-1.948956

Explicit equations

- DELTA = 80
- declinacion solar
- $T = 290 + 5 * \sin(t * 7.27E-5 - 1.96)$
- $pi = 3.1416$
- $k2 = 3.79E-12 * \exp(242 / T)$
- $k5 = 6.7673E-12$
- $k6 = 1E-13$
- $k7 = 1E-13$
- $k67 = k6 + k7$
- $k4 = 1.79E-12 * \exp(-1370 / T)$
- $Xh = pi * (1 - t / 43200)$
- angulo horario
- PHI = 60
- latitud del punto
- $\cos_TETA = \sin(PHI) * \sin(DELTA) + \cos(PHI) * \cos(DELTA) * \cos(Xh)$
- $k3 = 1.45E-2 * \exp(-0.4 / \cos_TETA)$
- $k1 = k3 * 1E5 * \exp(-4710 / T)$

c) En forma de gráficos



NOTA: Se puede correr el mismo programa con diferentes condiciones iniciales y otros parámetros.