

Higiene, seguridad y protección, en el terreno de la educación, forman parte de un mismo cuerpo. Esta sección recibe artículos sobre estos temas.

# Formación de ozono y reactividad de la atmósfera en la ciudad de México

María Esther G. Ruíz Santoyo y Elizabeth Vega Rangel \*

## Abstract

Mexico City presents photochemical smog problems similar to those detected in Los Angeles, since 1950. This pollution corresponds to the atmospheric formation of oxidant compounds, such as ozone, peroxyacetyl nitrate, formaldehyde and other volatile organic compounds. It has been found that the concentration of these compounds depends on the presence of hydrocarbons and nitrogen oxides, mainly nitrogen dioxide. Both, hydrocarbons and nitrogen oxides, are considered as ozone precursors.

In this paper, the importance of hydrocarbons in the formation of ozone is presented, as well as the discussion of the chromatographic analysis of air samples from different places within Mexico City Metropolitan Area.

The results show that the most abundant volatile organic compounds are propane, butane, toluene and a mix of ethylene+acetylene which constitute about 25 to 45 percentage of each sample. The relative concentrations of compounds may be used as tracers of different activities within the city as the case of mix of ethylene+acetylene and MTBE that indicates the vehicular activity.

## Introducción

La ciudad de México presenta problemas de formación de "esmog" fotoquímico (contaminación fotoquímica), similares a los detectados en la Ciudad de Los Angeles desde 1950 (Haagen-Smith, 1954). Esta contaminación corresponde a la formación en la atmósfera de compuestos oxidantes como son el ozono ( $O_3$ ), el nitrato de peroxiacetilo (PAN), el formaldehído (HCHO) y otros compuestos orgánicos volátiles. Se ha encontrado que la formación de estos compuestos depende de la presencia de los hidrocarburos (HC) y de los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), principalmente el  $NO_2$ , por lo que éstos se consideran sus precursores activos.

El ozono en la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se determina de una manera rutinaria a partir de 1986 mediante la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) (Departamento del Distrito Federal, 1986). La norma mexicana de calidad del aire para este contaminante

es una concentración promedio horaria de 0.11 partes por millón (ppm), para el  $NO_2$  la norma es 0.21 ppm. Sin embargo, no existe en la actualidad una norma establecida para la concentración total permisible de hidrocarburos en la atmósfera. La dificultad principal para emitir una norma de calidad de aire para la concentración total de compuestos orgánicos en la mezcla atmosférica es que cada uno de ellos presenta una reactividad diferente hacia la formación de ozono, y sólo dos países, Canadá y Estados Unidos (Pitts y Pitts, 1978), han establecido niveles recomendados de hidrocarburos totales para prevenir la formación de ozono y otros contaminantes fotoquímicos.

El papel de los hidrocarburos en la atmósfera como precursores del ozono se conoce desde 1954 (Haagen-Smith, 1954), pero fue a mediados de los años ochenta cuando se estableció la importancia de la naturaleza de las diferentes especies en la mezcla atmosférica (Atkinson, 1979, Nelson, 1983, Finlayson-Pitts, 1986, Altshuller, 1991, Chameidis, 1988). En la actualidad, la determinación de cada una de estas especies, resulta imprescindible para conocer su contribución en la formación fotoquímica de oxidantes.

En México la determinación de los hidrocarburos presentes en la atmósfera siguiendo el protocolo TO-14 de la Agencia de Protección al Ambiente de los EUA, se ha realizado desde 1992 por el Laboratorio de Química de la Atmósfera del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) (Ruiz, 1993). Esta metodología permite no sólo determinar las concentraciones totales de hidrocarburos sino también hacer su especiación, es decir, la separación e identificación de cada una de las especies presentes en la mezcla atmosférica mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas (Arriaga, 1995). Las especies individuales que pueden ser identificadas por esta metodología son los compuestos orgánicos volátiles de menor peso molecular, es decir todos los compuestos hasta con 13 átomos de carbono; la cuantificación de las concentraciones totales y de las especies individuales junto con las concentraciones de óxidos de nitrógeno permiten estimar las concentraciones de ozono que se alcanzarán a lo largo del día. Anteriormente en la ZMCM sólo se habían identificado algunos hidrocarburos en partículas carbonáceas (McNair, 1992), pero su determinación no se ha hecho de manera sistemática ni regular.

En este trabajo se presenta una revisión breve del concepto de reactividad química de la atmósfera, con el fin de establecer la importancia de los hidrocarburos individuales en la formación del ozono. También se discuten los resultados de los análisis

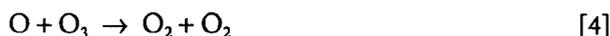
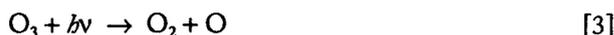
\* Gerencia de Ciencias del Ambiente. Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México DF 07730.

Recibido: 3 de abril de 1995; Aceptado: 23 de mayo de 1995.

cromatográficos realizados sobre muestras de aire de diferentes sitios en la ZMCM y se resalta la utilización de la especiación de los hidrocarburos para la identificación de actividades vehiculares o industriales en las zonas de muestreo.

### Formación del ozono

El ozono es un compuesto que se forma y destruye naturalmente en la atmósfera debido a la acción de la luz solar por procesos de fotólisis. En la parte superior de la atmósfera, más de 15 km de altitud, se presenta el llamado ciclo de Chapman que establece mediante un equilibrio entre las tres especies formadas por átomos de oxígeno, como se resume en las siguientes ecuaciones:



en la tropósfera, que es la parte de la atmósfera más cercana a la superficie de la tierra, con una altitud hasta de 15 km, el único proceso que da lugar a la formación de ozono es la fotólisis del dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ). En este caso, también se establece un ciclo fotoestacionario que se representa mediante las siguientes ecuaciones:



Si a cada una de las ecuaciones anteriores se le asocia una velocidad de reacción ( $k_n$ ) o de fotólisis ( $J_n$ ), donde  $n$  corresponde al número de la ecuación, es posible establecer la concentración de algún compuesto de interés en función de la concentración de los compuestos restantes y de las constantes de reacción correspondientes. Esto se conoce como expresión cinética. Así, la expresión cinética para la concentración de ozono se representa por:

$$O_3 = \frac{J_5[NO_2]}{k_7[NO]} \quad [8]$$

Si se usan valores típicos para las constantes de fotólisis ( $J_5$ ) y de velocidad de reacción ( $k_7$ ) y se considera que en las zonas no industrializadas con gran circulación de vehículos, 95 % de las emisiones totales de  $NO_x$  son de óxido nítrico (NO) (Pitts, 1978), se tiene que la concentración de ozono generada por este ciclo es muy baja, (diezmilésimas de parte por millón):

$$[O_3] = \frac{(0.4/\text{min}^{-1})(0.05)}{(40/(\text{ppm}\cdot\text{min}))(0.95)} = 5 \times 10^{-4} \text{ ppm} \quad [9]$$

En la expresión [8], se puede apreciar que la concentración de ozono depende de la relación de concentraciones  $[NO_2]/[NO]$ ; esto implica que *si aumenta la relación  $NO_2/NO$ , también lo hace la concentración de ozono.*

En ciudades como México, que presentan problemas de smog fotoquímico, se dan lecturas hasta de décimas de partes por millón (ppm). En zonas urbanas, este aumento considerable en la concentración de ozono, de varios órdenes de magnitud, se atribuye a un aumento en la concentración de los óxidos de nitrógeno y de los hidrocarburos.

Es claro que todo proceso que conlleve a la oxidación del NO en  $NO_2$  tendrá como consecuencia un aumento en la concentración de ozono. Sin embargo, procesos alternativos de la reacción [7] tienen una doble influencia, ya que no sólo aumentan la transformación del NO en  $NO_2$  sino que también provocan una acumulación de ozono, ya que no hay consumo de  $O_3$  mediante esta reacción.

### Reactividad atmosférica

La reactividad química es un concepto que relaciona la capacidad de los compuestos individuales o familias de ellos para reaccionar bajo ciertas condiciones, esto es, correlaciona la composición química con el valor de algún parámetro.

La reactividad atmosférica de los compuestos orgánicos volátiles se puede considerar como el potencial de producción de compuestos oxidantes y definirse, en primera instancia, como la velocidad de interacción de los diferentes hidrocarburos frente a los radicales libres de tipo hidroxilo. La reacción con los radicales hidroxilo da lugar a la formación de peroxihidrocarburos, los que posteriormente contribuyen a la transformación de NO en  $NO_2$ . El mecanismo generalizado que explica la participación de los hidrocarburos (RH), puede ser el siguiente:



La ecuación de los hidrocarburos con los radicales hidroxilo cobra importancia al considerar la abundancia de estos últimos en la troposfera, aproximadamente  $1 \times 10^6$  radicales/cm<sup>3</sup>. Por lo tanto, si se toma como parámetro la velocidad de reacción de cada hidrocarburo particular frente a los radicales hidroxilo, las diferentes familias de hidrocarburos clasificadas en el orden de mayor a menor reactividad quedan como (Finlayson-Pitts, 1986):

alquenos con dobles enlaces internos > aromáticos di- y tri-alquilados, alquenos terminales > etileno > aromáticos monoalquilados > alcanos  $C_5$  y mayores > alcanos  $C_2$ - $C_5$

La reactividad de los hidrocarburos frente a los radicales

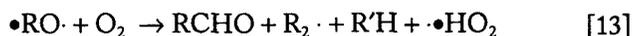
**Tabla I.** Clasificación de hidrocarburos sobre la base de su reactividad y vida media

Hidrocarburos típicos	Clase	$k_{OH}^*$	$t_{1/2}$
Metano	I	$< 8 \times 10^{-14}$	$> 100$ días
Acetileno, etano, benceno	II	$(8-80) \times 10^{-14}$	10-100 días
Etileno, propano, tolueno	III	$(8-80) \times 10^{-13}$	24 h-10 días
Propeno, <i>o</i> -, <i>m</i> - <i>p</i> -xileno, 1,2,4,- y 1,2,5,- trimetil-benceno	IV	$(8-80) \times 10^{-14}$	2-24 h
2-metil-2-buteno, d-limoneno	V	$> 8 \times 10^{-11}$	0.2-2 h

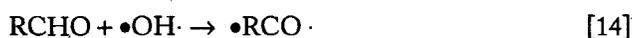
\*  $k_{OH}$  (constante de velocidad de reacción a 298 K)

•OH en términos de la constante de velocidad de reacción  $k_{OH}$  está relacionada con la vida media de las especies atmosféricas ( $t_{1/2}$ ) como se observa en la Tabla I.

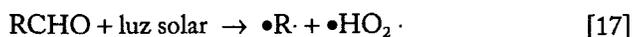
Sin embargo, la formación del ozono no depende de una manera lineal de las concentraciones iniciales de los hidrocarburos y de los radicales hidroxilo, sino que también influyen en este proceso los compuestos intermediarios que se generan en la atmósfera debido a ecuaciones como:



En la ecuación [13] el primer producto representa a los aldehídos (RCHO) que, a su vez, contribuyen a la formación de oxidantes por la ecuación con radicales •OH, y dan lugar a transformaciones adicionales  $NO \rightarrow NO_2$ , mediante las ecuaciones:



En particular, el formaldehído (HCHO) es mucho más reactivo que los aldehídos superiores (McNair, 1992), por lo que la formación de HCHO como producto intermediario dará origen a una mayor cantidad de ozono. Los aldehídos también se fotolizan dando lugar a la formación de radicales hidroperoxilo ( $HO_2$ ) como lo muestra la ecuación:



Los radicales  $\bullet R_2$  contribuyen también a la transformación  $NO \rightarrow NO_2$  a través de las ecuaciones [5] y [6]. Los hidrocarburos  $RH'$  se incorporan al conjunto de ecuaciones iniciado por la ecuación [4] y contribuyen a transformaciones adicionales  $NO \rightarrow NO_2$ .

Los radicales hidroperoxilo contribuyen directamente, en un solo paso, a una transformación adicional  $NO \rightarrow NO_2$  como se

observa en la ecuación:



Los episodios de esmog fotoquímico son en general eventos de más de un día, caracterizados por condiciones meteorológicas de gran estabilidad, donde los niveles máximos de  $O_3$  y otros contaminantes secundarios se incrementan de un día para otro debido a que la formación y persistencia en la atmósfera de especies reactivas, generalmente compuestos orgánicos volátiles como HONO, HCHO, entre otros, actúan como iniciadores matutinos e incrementan la velocidad de fotooxidación. En este contexto, resulta claro que la reactividad de un compuesto orgánico estará determinada por el mecanismo de reacción y por el entorno en el que se encuentra.

Existen otras escalas de reactividad atmosférica de los compuestos orgánicos en las que el parámetro de medición no es la formación de los integrantes del esmog fotoquímico sino el daño que ocasionan a la salud, en las plantas o el deterioro en la visibilidad. Tomando en cuenta los valores correspondientes a las diferentes escalas de reactividad definidas por factores como los anteriores, se llega al siguiente orden de las familias de hidrocarburos (Altshuller, 1991):

olefinas con dobles ligaduras internas alquenos terminales > diolefinas, di- y tri- alquilbenceno > etileno > tolueno > parafinas de más de 6 C > benceno, acetileno, parafinas  $C_4, C_5$ .

Dado que los compuestos no se encuentran aislados en la atmósfera, sino formando parte de una mezcla, su reactividad también depende de la relación  $RH/NO_x$ . Ambas familias de especies reaccionan en la atmósfera con los radicales hidroxilo, y su abundancia relativa determina el régimen de una región particular. Las constantes de reacción de los HC y  $NO_x$  frente a los radicales •OH varía por un factor de aproximadamente 5, por lo que si la relación  $HC/NO_x$  es mayor que 5, esto es, si se tiene un régimen rico en hidrocarburos, las emisiones de óxidos de nitrógeno serán las que determinen la formación del ozono. Por otro lado, si la relación es menor, son los hidrocarburos los que modularán la cantidad de ozono alcanzado.

Por lo anterior, para el diseño de las estrategias de control de los niveles de ozono para una región determinada es necesario conocer el valor de la relación  $HC/NO_x$ . Así, si la relación  $HC/NO_x$  es menor de 5, sería conveniente optar por medidas que reduzcan las emisiones de hidrocarburos, mientras que si la relación es mayor, la opción es reducir las emisiones de  $NO_x$ . Sin embargo, si las concentraciones de HC observadas en la atmósfera son muy altas, (una concentración total mayor de 3 ppmC) se recomienda reducir las emisiones de ambos precursores.

Además de la composición de la mezcla atmosférica, existen

**Tabla II.** Reactividades incrementales como función de la relación HC/NO<sub>x</sub> (Carter, 1989), para muestras de aire representativas de los Estados Unidos.

Relación HC/NO <sub>x</sub>	4	6	8	10	12	16	20	40
O <sub>3</sub> Máximo (ppm)	0.072	0.160	0.214	0.215	0.209	0.194	0.180	0.139
	<b>reactividad incremental / átomo de C</b>							
CO	0.011	0.025	0.022	0.018	0.016	0.012	0.010	0.005
etano	0.024	0.054	0.041	0.031	0.026	0.018	0.015	0.007
n-butano	0.100	0.220	0.160	0.120	0.098	0.069	0.052	0.019
n-octano	0.068	0.140	0.120	0.084	0.060	0.027	0.007	-0.031
n-pentadecano	0.038	0.069	0.056	0.037	0.020	0.001	-0.016	-0.051
etileno	0.85	1.65	0.90	0.64	0.50	0.33	0.30	0.140
propileno	1.28	2.04	1.03	0.61	0.51	0.39	0.25	0.140
trans-2-buteno	1.42	2.02	0.97	0.62	0.48	0.31	0.23	0.054
benceno	0.038	0.082	0.033	0.011	0.003	-0.002	-0.004	-0.002
tolueno	0.260	0.520	0.160	0.040	-0.021	-0.036	-0.058	-0.051
m-xileno	0.980	1.61	0.630	0.320	0.200	0.091	0.012	-0.025
formaldehído	2.42	3.28	1.20	0.77	0.48	0.32	0.24	0.051
acetaldehído	1.34	1.83	0.83	0.55	0.42	0.29	0.24	0.098
benzaldehído	-0.11	-0.15	-0.27	-0.34	-0.37	-0.41	-0.41	-0.400
metanol	0.120	0.270	0.170	0.120	0.091	0.066	0.055	0.029
etanol	0.180	0.370	0.220	0.140	0.100	0.065	0.038	0.006

otros factores que influyen indirectamente en su reactividad, como son los factores relacionados con la situación geográfica de la región, que a su vez determinan la insolación y la presión atmosférica, y por lo tanto afectan las velocidades de reacción y fotólisis. La mejor manera de determinar la influencia de la composición de las mezclas atmosféricas y de la relación HC/NO<sub>x</sub> en la formación de ozono es a través de modelos de calidad del aire (Ruíz, 1991), los cuales describen la variación temporal de las concentraciones de las especies atmosféricas mediante la solución de las ecuaciones correspondientes.

Aunque la reactividad se ha definido de diferentes formas (Altshuller, 1971; Carter, 1989) se acepta que una medida de ella puede ser el cambio en la concentración de ozono en un sistema debido al cambio en las emisiones de uno de los componentes de ese sistema (Carter, 1989). Este parámetro se conoce también como reactividad incremental y su valor es afectado por la relación hidrocarburos/óxidos de nitrógeno como se muestra en la Tabla II.

La reactividad incremental representa el efecto que tendrán en la formación de ozono las variaciones de la concentración de un determinado hidrocarburo, o familia de hidrocarburos, sobre

la mezcla original. La formulación más sencilla de la reactividad incremental es:

$$RI_{(x)} = \frac{[O_3](mr) - [O_3](mo)}{\Delta HC_x}$$

donde mr significa mezcla reformulada, mo mezcla original y  $\Delta HC_x$  la variación en el hidrocarburo particular *x*. Las concentraciones de ozono se determinan utilizando modelos de calidad del aire. Estos modelos además de determinar la contribución de las especies individuales a la formación de ozono permiten explicar la formación de otros contaminantes secundarios.

En los mecanismos químicos contenidos en los modelos se pueden introducir las ecuaciones que representan las reacciones de compuestos específicos de interés, como los compuestos oxigenados que se añaden a las gasolinas, y determinar de esta manera el efecto que tendrán en las variaciones de la concentración de ozono en las gasolinas reformuladas.

Cuando se habla de la utilización de combustibles y su impacto en la formación del ozono, es muy importante señalar que, de las emisiones de los vehículos, sólo las emisiones evapo-

rativas diurnas se pueden correlacionar directamente con la composición de los combustibles. Las emisiones evaporativas diurnas son aquellas que provienen de vehículos estacionados y sin funcionar el motor.

Además de las emisiones evaporativas diurnas también llegan a la atmósfera provenientes de los vehículos, las emisiones de escape y las "emisiones fugitivas" (o evaporativas de remojo caliente, que corresponden a las debidas a la evaporación de compuestos con el motor apagado después de funcionar por un rato). La naturaleza y cantidad de estas emisiones difiere de la composición original de la gasolina y depende entre otras cosas de la tecnología de los vehículos, del sistema de inyección de combustible (Altshuller, 1971) y del estado de los vehículos debido a su mantenimiento.

La sensibilidad de diversos contaminantes secundarios a los componentes individuales de las emisiones está dada en la Tabla III. En esta tabla se incluye el impacto sobre la formación de ozono y otras especies del smog fotoquímico, considerando la contribución explícita de las especies oxigenadas más utilizadas en la reformulación de gasolinas.

### Hidrocarburos en la atmósfera de la ciudad de México

La determinación de la concentración de los hidrocarburos es una tarea difícil, sobre todo cuando se pretende hacer la especificación, ya que como se ha mencionado las concentraciones atmosféricas son muy pequeñas (partes por millón). Se han desarrollado metodologías para monitorear la concentración de hidrocarburos totales de una manera continua; sin embargo, hasta ahora, la identificación de las especies individuales se realiza mediante muestras puntuales (Sexton, 1982). En los reportes de la concentración total de hidrocarburos se excluye la concentración de metano debido a su baja reactividad.

Para la determinación de las emisiones de hidrocarburos de origen antropogénico, se recolectan muestras en la mañana de 6 a 9 h, cuando se aún no se inicia la actividad fotoquímica y existe un máximo debido a las actividades de transportación de las personas a sus centros de trabajo. Las emisiones de HC de fuentes naturales tienden a ser más intensas durante la tarde. Algunas veces se recolectan muestras en un segundo horario de muestreo, de 11 a 16 h, ya a que en este periodo se presenta mayor actividad fotoquímica y comúnmente se presenta el mayor mezclado vertical. Los datos de este periodo reflejan el balance entre las emisiones y la oxidación fotoquímica y están, en principio, menos afectadas por las inhomogeneidades causadas por las fuentes locales. Este tipo de muestreo se emplea en el estudio de la formación de ozono y en el diseño de estrategias de control.

Existe también muestreo instantáneo (*grab samples*) que se utiliza para la caracterización local de regiones o fuentes. Este tipo de muestreo puede dar lugar a capturar especies espurias debidas a emisiones inesperadas, o a que no se detecte la presencia

**Tabla III.** Sensibilidad de Contaminantes Secundarios a los Componentes de las Emisiones Concentraciones máximas (ppm por gramo de compuesto emitido) bajo las condiciones de los EUA (McNair, 1992).

Compuesto	O <sub>3</sub> (×10 <sup>9</sup> )	HCHO (×10 <sup>9</sup> )	NO <sub>2</sub> (×10 <sup>9</sup> )	PAN (×10 <sup>9</sup> )
CO	0.95	0.0	-1.90	-0.62
Aldehído	140	53	-154	22
Alcanos	49	2.60	3.60	0.43
Olefinas	190	156	168	-0.18
Aromáticos	170	43	-163	-10
Etileno	190	110	-20	-7.4
Formaldehído	160	950	92	-24
Tolueno	65	17	3.2	6.0
Metanol	18	11	7.0	-0.8
Etanol	23	7.7	15	3.9
MTBE	21	3.5	11	-0.3

\*Calculado bajo condiciones representativas de la ciudad de Los Ángeles California.

de alguna especie reactiva si el muestreo se realiza en un horario poco acertado.

El análisis de los resultados se hace de dos maneras. Una considera las concentraciones totales que indican la participación local al total de hidrocarburos en la región. La otra, toma en cuenta la importancia relativa de los compuestos individuales sobre la concentración total de la muestra (fracción del total) y permite comparar la importancia relativa de cada especie dentro de un área, además de contrastar las especies de diferentes áreas.

Los hidrocarburos analizados se clasifican en tres familias: parafinas, olefinas y aromáticos; la concentración de las especies más abundantes se puede asociar con actividades específicas. Así, las olefinas ligeras como el etileno y el propileno, se correlacionan principalmente con las emisiones de escape de vehículos; las parafinas se asocian con las emisiones evaporativas, mientras que contenidos de tolueno superiores a los contenidos en las gasolinas reflejan indudablemente actividades relacionadas con el uso de disolventes, como son la aplicación de pinturas y recubrimientos, el desengrasado de partes en la industria metal mecánica o los disolventes empleados en la industria de artes gráficas, principalmente. Cuando se identifican compuestos clorados, éstos generalmente se relacionan con los procesos de lavado en seco (tintorería).

### Resultados y discusión

Los resultados que se presentan fueron obtenidos en el Laboratorio de Química de la Atmósfera de la Gerencia de Ciencias del

**Tabla IV.** Campañas de muestreo de compuestos orgánicos volátiles llevadas a cabo por el Laboratorio de Química de la Atmósfera del IMP en diversos sitios de la ZMCM.

Sitios	Xalostoc	Tlanepantla	La Merced	Pedregal	Cuautitlán	La Reforma, Hgo.	IMP	Total
<b>Campaña</b>								
I. Enero 1992							2	2
II. Marzo 1992	15	24	15	18	5	5	1	83
III. Marzo 1993	3		3	3				9
IV. Noviembre 1993	5		13	5	5		12	40
V. Noviembre 1994	3		3	3				9
VI. Marzo 1995	5		5	5		1*		16
Muestras por sitio	31	24	39	34	10	6	15	159

\* Axapusco, Edo. Mex.

Ambiente del IMP en diferentes partes de la ZMCM utilizando la metodología TO-14 de la EPA para compuestos orgánicos volátiles. En la Tabla IV se da una relación del número de muestras y el lugar en que fueron recolectadas. Los sitios de muestreo se seleccionaron tomando en cuenta el patrón de los vientos durante el día, que corresponde a la estación Xalostoc, situada en el Noreste de la ciudad, la estación La Merced en el centro y la estación Pedregal, en el Suroeste. Como referencia se han llevado a cabo muestreos en otra zona industrial al norte de la ciudad, Tlanepantla, y en zonas en los límites o fuera de la mancha urbana, Cuautitlán, La Reforma, Hgo., y Axapusco, Estado de México.

La mayoría de las muestras fueron recolectadas entre 6 y 9 h y, como se mencionó anteriormente, las muestras se analizaron por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS). Cabe mencionar que, dada la enorme variedad de HC que pueden estar presentes en la atmósfera, aparecen más de 200 especies diferentes y una fracción de la muestra (0-10%) permanece sin identificar.

En todos los casos, la separación cromatográfica y la especiación de los compuestos individuales muestra que aproximadamente el 60% de la mezcla de COV en la atmósfera de la ZMCM está integrada por solamente 21 compuestos. Éstos presentan concentraciones mayores a 0.01 ppmC y son aproximadamente los mismos en todas las muestras, por lo que se considera que son las especies más significativas.

Las especies que presentan las concentraciones más grandes son propano, butano, tolueno y la mezcla etileno + acetileno; estos cinco compuestos constituyen entre el 25% y el 45% de cada muestra.

La mezcla acetileno + etileno más propeno junto con MTBE, son indicadores de una gran actividad vehicular; las mayores concentraciones de estos compuestos se presentan en las muestras de Tlanepantla, La Merced y Pedregal. El tolueno y los

xilenos, cuya presencia se asocia además de las fuentes móviles al uso de disolventes y a la actividad industrial, se encuentra en mayor proporción en las muestras de Xalostoc. Por su parte el  $\alpha$ -pineno es solamente significativo en las muestras obtenidas en el Pedregal. En la Tabla V se presentan las especies más significativas agrupadas por familias.

En todas las muestras se encontró una concentración de HC totales que rebasa la cantidad sugerida para evitar problemas de contaminantes fotoquímicos en zonas urbanas (0.24 ppmC). Debe mencionarse que las concentraciones promedio arriba de este valor se observan en otras ciudades con problemas de ozono similares, Delft, Sydney, Denver, Filadelfia, Houston y Los Angeles.

Los niveles relativamente altos de algunos de estos compuestos revelan la reactividad química de las contribuciones locales en diferentes regiones geográficas de la ZMCM. Como los

**Tabla V.** Compuestos orgánicos volátiles más abundantes en la atmósfera de la ZMCM.

Parafinas	Olefinas	Aromáticos	Alquinos	Oxigenados
etano	etileno	benceno	Acetileno	MTBE
propano	propileno	tolueno		
i-butano	1-buteno	etil-benceno		
n-butano	t-2-buteno	xilenos		
i-pentano	olefina C <sub>5</sub>	tri-Me-bencenos		
n-pentano				
Me-pentano				
n-hexano				
Me-hexano				
n-heptano				

vientos predominantes en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México son Noreste-Suroeste, los altos índices de ozono observados en la zona del Pedregal se deben al transporte de contaminantes. Sin embargo, los niveles altos de olefinas pequeñas detectados en los análisis de muestras de esa zona, indican una contribución local significativa debido al tráfico vehicular. Por su parte, las muestras provenientes de Xalostoc, con un alto contenido de tolueno, revelan la importante actividad industrial que ahí se desarrolla. La presencia de altos contenidos de propano y butano, en una muestra, sugiere que ésta fue influenciada por emisiones locales relacionadas con gas LP.

### Conclusiones

En este artículo se ha planteado la importancia del análisis por cromatografía de gases de muestras de aire de la ZMCM como un prerrequisito de gran utilidad en el conocimiento certero de la reactividad química de los compuestos atmosféricos. Una vez determinada la reactividad local se puede tener una mayor certidumbre en los resultados provenientes de los modelos de calidad del aire, que a su vez permitirán el diseño de estrategias de control más específicas para la región.

Los datos encontrados señalan la importancia y características de las emisiones provenientes tanto de fuentes fijas como móviles en las diversas áreas geográficas de la ZMCM; los resultados de diferentes contribuciones locales permiten iniciar el análisis de por qué, a pesar de los esfuerzos y programas encaminados hacia el control del ozono, no se ha logrado su abatimiento. ■

### Bibliografía

- Altshuller, A.P., y J.J. Bufalini, *Environ. Sci. & Technol.* 5, 39, 1971.  
 Altshuller, A.P., *J. Atmos. Chem.*, 13, 155, 1991.  
 Arriaga, C.J.L., V.G. Martínez, S.S. Escalona, G.Y. Figueroa, C.H. Martínez y R.L. Seila, "Hydrocarbon and Carbonyl Ozone Precursors in Mexico City Ambient Air", presentado en International Symposium on the Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, North Carolina, 1995.  
 Atkinson, R., K.R. Darnall, A.M. Winer, A.C. Lloyd y J.N. Pitts, *Adv. in Photochem.* 11, 375, 1979.  
 Carter, W.P.L. y R. Atkinson, *Environ. Sci. & Technol.* 23, 864, 1989.  
 Chameidis, W.L., R.W. Lindsay, J. Richardson y C.S. Kiarg, *Science*, 24, 1473, 1988.  
 Departamento del Distrito Federal, *Comunicación interna*, 1986.  
 Finlayson-Pitts, B.J., y J.N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley and Sons 1986.  
 Haagen-Smith, A.J., *Indust. Eng. Chem.*, 44, 1342, 1952.  
 McNair, L.A., A.G. Russell y M.T. Odman, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 174, 1992.  
 Nelson, P.F., S.M. Quigley y M.Y. Smith, *Atmos. Environ.*, 17, 439, 1983.  
 Pitts y Pitts: Seinfeld, J.H., *Contaminación Atmosférica*, Mc Graw-Hill, 1978.  
 Ruíz, M.E. y X. Cruz-Núñez, *Ciencia*, 42, 99, 1991.  
 Ruiz Santoyo, M.E., K. Gerner, R. Seila y S.M. Barbiaux, "HC-Speciation in Mexico City. Initial results", presentado en: 86th Air and Waste Management Association Annual Meeting and Exhibition, Denver, 1993.  
 Sexton, F.W., R.M. Michie Jr., F.F. McElroy y V.L. Thompson, "A Comparative Evaluation of Seven Automated Ambient Non-Methane Organic Compounds Analyzers", EPA Report No. EPA-600/4-02-046, junio 1982.

## Respuestas a "Las tumbas de la entropía"

1. Hermann von Helmholtz. Alemán (1821-1894). La relación 453/454 es la relación de energía no aprovechable a energía total que dedujo en su disertación: "Sobre la conservación de la fuerza". Se puede considerar el primer cálculo de la entropía. Citado por Engels en la *Dialéctica de la Naturaleza*.
2. N. Sadi Carnot. Francés (1796-1832). El diagrama es el ciclo de Carnot con coordenadas  $T - S$ . En su libro *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* no hay ninguna discusión del ciclo ni de la entropía; aun así Carnot puede ser considerado el padre de la termodinámica y del concepto de entropía.
3. James Clark Maxwell. Escocés (1831-1879). Lo que aparece en su tumba es una de las llamadas "relaciones de Maxwell" en las que aparece  $S$ . Sus contribuciones a la ciencia y a la termodinámica en particular son tan importantes como las de Newton en física.
4. Benoit Paul Emile Clapeyron. Francés (1799-1864). Se trata de la "ecuación de Clapeyron" para el equilibrio de fases.
5. Josiah Willard Gibbs. Norteamericano (1839-1903). Se trata de la definición de la energía libre, bien calificada con su apellido.
6. Rudolf Julius Emanuel Clausius. Alemán (1822-1888). Es el postulado del primer principio de la termodinámica en alemán y su interpretación matemática. Sus ideas sobre termodinámica, en las que nunca siguió trabajando se encuentran en su libro *Die mechanische Wärmetheorie* y en una conferencia sobre el segundo principio.
7. Pierre Duhem. Francés (1861-1916). Es la ecuación de Gibbs-Duhem con la que se calcula la energía libre de mezclas. Fue uno de los críticos de Boltzmann cuya hostilidad le generó las depresiones que lo llevaron al suicidio.
8. Henri Louis Le Chatelier. Francés (1850-1936). Es una de las expresiones matemáticas para el muy citado pero muy mal conocido principio de su nombre. Su pretendida generalización, aun en campos ajenos, ha conducido a graves errores conceptuales sobre la entropía.
9. Erwin Schrödinger. Austriaco (1887-1961). Considerando que la inversa del desorden es el orden introdujo el término  $1/D$ . La entropía negativa es llamada negentropía. Premio Nobel de Física en 1933.
10. O. Sackur. La ecuación de Sackur-Tetrode es una de los muchos ejercicios para calcular la entropía a través de factores mesurables (pesos atómicos, radios atómicos, etcétera).
11. Max Karl Ernst Ludwig Planck. Alemán (1858-1947). Premio Nobel de Física en 1918. Se trata del tercer principio de la termodinámica que se puede resumir: La entropía de un cristal perfecto a una temperatura absoluta de cero es cero. Con frecuencia se atribuye a Walter Hermann Nernst. Alemán (1864-1941), cuyo teorema se refiere a entropía en reacciones.
12. Claude Shannon. Norteamericano (1916- ). Se refiere a la entropía o "ruido" en la teoría de las comunicaciones. Es conocida la anécdota de que al no saber qué nombre darle a la función, Shannon le preguntó a John von Neumann (padre de la cibernética), éste le contestó: llámale entropía, en primer lugar a una función de incertidumbre de esa naturaleza ya se le ha llamado así en mecánica estadística y en segundo lugar, y más importante, nadie sabe real-

pasa a pág. 192