

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA
DEBIDA A LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS
CAUSADAS POR LOS OXIDOS DE NITROCENO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

SERGIO FELIX CASTRO RAMIREZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. TESIS
ABO. H.T. 7366
FECHA 11.7.85
PREC. 65
NO. _____



QUINCA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.
FACULTAD DE QUIMICA.

TEMA: ESTUDIO DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA DEBIDA A.
LAS REACCIONES FOTOQUIMICAS CAUSADAS POR LOS -
OXIDOS DE NITROGENO.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: SERGIO FELIX CASTRO RAMIREZ.

CARRERA: INGENIERO, QUIMICO.

AÑO: 1973.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE: PROF. RAMON VILCHES ZIMBRON.

VOCAL: PROF. ALBERTO DE LA FUENTE ZUNO.

SECRETARIO: PROF. JORGE MENCARINI PENICHE.

1er. SUPLENTE: PROF. RAMON ARMOUD HUERTA.

2º. SUPLENTE: PROF. EDUARDO DIAZ TORRES.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FAC. DE QUÍMICA.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: SERGIO FELIX CASTRO RAMIREZ.

NOMBRE COMPLETO DEL ASESOR DEL TEMA: ALBERTO DE LA FUENTE ZUNO.

A D I O S

Autor de todo lo existente.....

A M I S P A D R E S:

SR. ROMARICO CASTRO RODRIGUEZ

A quien debo mucho. Persona a quien admiro como hombre y como Padre.

SRA.MA.DE JESUS RAMIREZ DE CASTRO

Prototipo de mujer y Madre admirable.....

A MIS HERMANOS:

ROMARICO .

JAVIER.

LETICIA.

MAYRA.....

AL ING. ALBERTO DE LA FUENTE ZUNO.

Con agradecimiento por su valiosa ayuda en la elaboración
del presente trabajo....

A MIS MAESTROS.

A LA UNIVERSIDAD.

Deseando que cumpla su misión de alcanzar la verdad....

A TI CRISTINA.

* C A P I T U L O S . *

I .- INTRODUCCION.

II.- DATOS SOBRE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN MEXICO.

III- IMPORTANCIA DE LOS OXIDOS DE NITROGENO EN LA CONTAMINACION DE-
LA ATMOSFERA.

IV.- REACCIONES FOTOQUIMICAS DE LOS OXIDOS DE NITROGENO.

V .- EFECTOS BIOLOGICOS DE LA CONTAMINACION CAUSADA POR LAS REACCIO-
NES FOTOQUIMICAS.

VI.- PROCESOS ATMOSFERICOS DE LAVADO.

VII- MEDICION DE OXIDOS DE NITROGENO.

VIII LA CINETICA Y EL EQUILIBRIO DE LOS OXIDOS DE NITROGENO.

IX.- METODOS DE CONTROL.

X .- REDUCCION CATALITICA DEL OXIDO NITRICO CON MONOXIDO DE CARBONO.

XI.- DISOCIACION CATALITICA DEL DIOXIDO DE NITROGENO.

XII- CONCLUSION.

BIBLIOGRAFIA.

I. - * I N T R O D U C C I O N *

Desarrollo económico y desarrollo industrial vienen a ser sinónimos; para acabar con la pobreza de los pueblos es preciso incrementar la industria.

Sin embargo el desarrollo así como trae grandes beneficios acarrea también inevitablemente grandes problemas. Uno de ellos que atrae la atención mundial es el de la contaminación del ambiente. Las personas que viven dentro de las grandes ciudades como: México, tienen muchas veces problemas en la salud que no se presentan en otros lugares de la República. La turbiedad atmosférica disminuye las radiaciones solares, algunas veces hasta en un 50%, lo que es grave, pues el sol tonifica el cuerpo humano, sirviendo asimismo para el desarrollo de las plantas y los animales. A los elementos de la turbiedad atmosférica hay que agregar los gases y agentes venenosos que se desprenden de las máquinas de combustión y otros aparatos.

La bruma grisásea o pardusca que cubre todas las ciudades importantes, se debe a la gran cantidad de contaminantes en su atmósfera, los que frecuentemente se estabilizan por el fenómeno de inversión, o sea de las temperaturas equilibradas de la atmósfera y de la corteza terrestre, que en condiciones normales y por la diferencia de temperatura, provocan movimientos ascendentes.

La palabra Smog (nieblumo), se ha venido adoptando para describir todo tipo de contaminación del aire, aunque primitivamente se empleó para la mezcla de humo, (smoke) y niebla (fog).

Desde que el hombre descubrió como utilizar el fuego, contaminó gradualmente el aire con más intensidad, pues la combustión es la que emite más impurezas a la atmósfera.

La combustión adopta muchas formas: La sencilla fogata,

el fuego de carbón y petróleo de una fábrica, o la explosión de la gasolina en los cilindros de los motores.

La combustión produce desechos que aún no se controlan adecuadamente y cargan de venenos el aire que respiramos.

Cuando la especie humana empezó a vivir junta y en gran cantidad, utilizando carbón en lugar de leña, que no tiene tan desagradable olor, percibió como el humo y los gases sulfurosos envenenaban el medio en que se vivía. Esto fue lo que aconteció en Inglaterra en el Siglo XII, cuando al escasear la leña emplearon el "carbón de mar" o hulla, que les llegaba por barco.

Al empezar la Revolución Industrial en Inglaterra, a principios del Siglo XIX, la contaminación llegó a convertirse en un problema serio, sirviendo de precario alivio en la mente de los británicos, la siguiente aseveración: "Donde hay porquería hay dinero".

Pero en 1952, cuando murieron en Londres aproximadamente 4,000 personas por el smog, las autoridades se preocuparon verdaderamente y en 1956 aprobaron la Ley enérgica para la limpieza del aire, ocupándose ahora de limpiar la atmósfera a nivel nacional con notable éxito.

El monóxido de carbono es uno de los contaminantes gaseosos más comunes y de mayor peligro, por ser un gas invisible, inodoro e insípido, que se forma en las operaciones de combustión, y cuya mayor fuente en las ciudades son los automóviles. Por desgracia, nuestra sangre lo prefiere al oxígeno. Hasta cuando sólo hay cantidades muy pequeñas de monóxido de carbono, la sangre lo absorbe de los pulmones en lugar del oxígeno y el cuerpo recibe menor cantidad del necesario, dando origen a la pérdida de capacidad física y mental y pudiendo conducir a la muerte.

Otros dos gases procedentes de los escapes de los vehículos y de algunas fábricas, son los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno. En el aire se unen por medio de una reacción química - complicada, en la que participa la energía solar, formando una mezcla totalmente nueva que se llama nieblumo o smog fotoquímico. Este tipo de reacciones fotoquímicas que se realizan en la atmósfera serán el objeto de estudio del presente trabajo; en la ciudad de México este tipo de reacciones adquieren bastante importancia, debido al número de vehículos que circulan.

La contaminación del medio ambiente es bastante extensa, y se requiere analizar desde varios puntos de vista; las áreas generales en que se ha dividido este problema son la contaminación del suelo, agua, aire y otra que no deja de ser importante como es el manejo de desechos sólidos.

Las cenizas que todo ensucian, se presentan casi con cualquier tipo de combustión. El polvo blanquisco del cemento y el rojo de los altos hornos, son dos grandes calamidades si no se ubican adecuadamente las factorías. Otras industrias metalúrgicas pueden descargar polvos tan venenosos como los de berilio, cadmio, plomo y arsénico, y hay fábricas que despiden una llovizna fina de ácido sulfúrico.

En el campo, los pesticidas, espolvoreados o rociados desde los aviones, son a menudo arrastrados por el viento hacia lugares donde pueden ocasionar enfermedades a las personas y los animales y matar varios insectos deseables así como a los pájaros.

La basura llega a originar en diversas ciudades, hasta casi media tonelada de partículas contaminantes por hectárea.

Las partículas mayores ensucian las casas y edificios de todo tipo, pero las más pequeñas penetran y se incrustan en los pulmones.

Un efecto de los contaminantes gaseosos, que sólo en casos se perciben por su olor, es el de manchar y ennegrecer por ejemplo. Esto se debe a la presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfhídrico en el aire, que también oscurece la pintura blanca.

Por desgracia, los efectos de los gases contaminantes son - mucho más serios que los descritos, y ocasionan pérdidas económicas sumamente cuantiosas cada año. Por ejemplo los óxidos de azufre, que se producen generalmente al quemar combustibles como el carbón y el petróleo, no sólo irritan el sistema respiratorio, - sino que corroen la piedra y los metales, dañando además las - plantas y algunos de los grandes monumentos.

La exposición, durante un día, al anhídrido sulfuroso, en - concentración de 0.2 ppm., es suficiente para afectar a la gente sensible. El ácido fluorhídrico, de los fertilizantes o del aluminio, es un veneno mortal.

De los peligrosos escapes de automóvil, se desprenden: Plomo, hidrocarburos, monóxidos de carbono, óxido de nitrógeno, óxido de azufre y bióxido de carbono.

En lo concerniente al agua anotamos lo siguiente:

El agua original que data de hace 4,500 millones de años - lapso aproximadamente de la existencia de nuestro planeta, ha -- llegado a constituir las tres cuartas partes del globo.

Los Océanos contienen 1,307 millones de KM.³. que representan el 97.4% de volúmen total de agua; a los glaciares y campos de hielo, con 25 millones de KM.³. corresponden el 1.8% del mismo volúmen y el agua dulce, que tan solo llega a los 10 millones de kilómetros cúbicos corresponde el 0.8% de esos recursos generales con que cuenta la tierra.

De esa agua dulce depende directamente la vida del hombre, - los animales y las plantas a tal grado que el organismo humano, - por ejemplo, en un 59% es agua; relación que es mayor en el em - brión y que disminuye sucesivamente con la edad y el crecimiento hasta el desarrollo completo.

El agua forma parte de todos los humores y tejidos del ser - vivo, aún de los más compactos como el esmalte dentario. A ella - se deben las características físico-anatómicas de gran parte de - los tejidos y especialmente, su estado blando, fundamental para - el movimiento del que depende la actividad física. Los distintos - órganos del cuerpo humano contienen cada uno diferentes proporcio - nes de agua y si consideramos 1,000 partes de estos, el esmalte - dentario, a que nos hemos referido, tiene dos de agua, el tejido - de los dientes 100, los huesos 220, el tejido elástico 496, la - médula espinal 697, el cerebro 750, los músculos 757, los nervios 780, la sangre 791, el corazón 792, el humor vítreo 987, el líqui - do cerebro-espinal 988, la saliva 955 y el sudor 995, por ejemplo

Como se ve, el agua que es parte fundamental para la existen - cia del hombre, es limitada en la naturaleza con la calidad indis - pensable, pero además se distribuye de manera irregular en la su - perficie del planeta, en el sub-suelo y en la atmósfera.

La especie humana, como es natural busca desesperadamente el agua y sin ella muere.

El agua que requiere al hombre y sus animales debe ser pota - ble o sea límpida, incolora, sin olor, fresca, de sabor ligero y - agradable, aireada, exenta de substancias orgánicas peligrosas, - con pequeña cantidad de sales, especialmente bicarbonato de cal, - común, poco de sílice y cal común, debiendo permitir la asimila - ción de los alimentos. La suma de elementos minerales varía de -

0.15 gramos a 0.30 por litro el peso del residuo fijo debe oscilar entre 0.20 gramos a 0.30 por litro, cuya mitad o dos tercios estén formados por carbonato de cal.

La calidad física, química y bacteriológica del agua potable es conocida, y fuera de los grados de potabilidad, el agua resulta peligrosa para la vida normal.

Hay 5 grupos principales de organismos vegetales y animales que alternan la calidad del agua:

1.-Las materias que son agentes de infección y que mantienen turbia, lechosa y opaca al agua, los que al desaparecer por falta de alimentación hacen que el líquido vuelva a su diafanidad y transparencia.

2.-Los saprofitos o nómadas, que producen la infección y viven a expensas de otros organismos en descomposición.

3.-Las algas verdes, que se desarrollan en toda agua expuesta al aire, que en abundancia pueden engendrar la infección y que su ausencia es signo, en ocasiones, de putrefacción.

4.-Los infusorios, que en concentración excesiva indican corrupción, pero que en otras condiciones se puede aceptar en el agua potable.

5.-Los destritus o productos orgánicos en descomposición, que también dan origen a muy serios problemas.

Con base en lo anterior, se consideran tres clases de agua: Pura, esencialmente potable y que no deposita ningún producto orgánico, aún después de mantenerla 4 o 5 días en un recipiente cerrado u al aire libre; Agua Dudosa; que contiene saprofitos u nómadas, y Agua Corrompida en la que se encuentran bacterias, saprofitos e infusorios en cantidades peligrosas.

El metabolismo urbano incontrolado, contamina el agua superficial y su penetración en el suelo y subsuelo, frecuentemente en grados alarmantes por su gran riesgo para el hombre, los animales y las plantas, afecta hasta los mares y las especies que en ellos viven.

Los subproductos de la ciudad y en particular de la industria si se arrojan sin reglamentación adecuada, pueden alterar física, química y biológicamente al agua y romper la ecología de grandes áreas habitadas o de aquellas que influyen en las primeras.

La descarga de desechos tienen, además, efectos posteriores de mayor importancia que las que se observan a primera vista, pudiéndose romper el equilibrio ecológico y la sustentación y diversificación la flora y fauna del agua. La baja cantidad relativa del oxígeno que existe en el líquido permite que pueda llegar a agotarse y la capacidad de asimilación de la materia orgánica superarse.

En fin, la transferencia del oxígeno de la atmósfera al agua también se trastorna por ser proporcional al déficit del oxígeno molecular, disuelto en el agua.

Atmósfera y agua tienen efecto en el suelo y el hombre que vive de ellos resiente en su vida y estado de salud los cambios que se registran más allá de lo que permite su organismo.

El problema dentro de la contaminación del aire que más directamente nos atañe, que es el causado por reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo en la atmósfera.

Este tipo de contaminación es notoria en las de mayor densidad de automóviles. Ha sido estudiada primeramente en Los Angeles, Calif pero en la actualidad atraen la atención de estudios en diversos lugares del mundo como el Japón, País que ha tenido un desarrollo aceleradísimo.

Respecto a la contaminación fotoquímica (término que aunque quizá en nuestro idioma no sea muy exacto usaremos para obviar tiempo) es interesante ver lo que la revista de proyección Internacional "Environmental Protection And Industry" (EPI), de Nacionalidad Japonesa nos dice al respecto.

A partir de 1960 se empezó a considerar en el Japón como problema social a este tipo de contaminación. Se empezaron a reportar altas concentraciones de oxidantes en diversas ciudades japonesas, en las cuales se ha notado una irritación en los ojos de sus habitantes, se están haciendo a la fecha esfuerzos conjuntos, tanto de parte del gobierno como de organizaciones públicas para detectar y controlar a estos oxidantes; en el transcurso del trabajo iremos observando la naturaleza química de las mismas.

Así mismo se publicó una Ley de control de la contaminación del aire, con un esfuerzo más para preservar el ambiente lo más puro posible.

En el Japón se ha tomado la medida de hacer mediciones de oxidantes, así como de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos como una medida del estado de la contaminación fotoquímica. Se han colocado estaciones registradoras en el centro de las dos ciudades más importantes de ese País.

En general respecto a la contaminación fotoquímica, puede decirse, que dentro del deterioro del aire puro de la ciudad de México, cosa que todos lamentamos, las reacciones fotoquímicas adquieren un papel de primordial importancia, sus primeros efectos son notados por la mayoría de los ciudadanos cuando sobre todo a determinadas horas del día, sienten una molesta irritación en los ojos.

El presente trabajo, aun cuando el tema tratado es sumamente extenso, pretende contribuir en poco a la lucha que se está ini -

ciando en nuestro País, que a nuestro parecer debió haber empezado mucho antes con una mayor planeación. Se pretende dar, en la presente Tesis, una idea de lo que es la contaminación debida a las reacciones fotoquímicas en la atmósfera, sus efectos en los seres vivos, así como las posibilidades actuales de controlar esta contaminación.

II.- DATOS SOBRE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA
EN MEXICO.

11.- DATOS SOBRE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN MEXICO.

La fabricación anual en el País de 7.2 millones de toneladas de cemento gris, conservadoramente representa el vertimiento de 7000 00 toneladas de contaminantes, principalmente partículas; y la producción de 4 millones de toneladas de fierro contamina el aire, con 15,000 toneladas de partículas cuando menos, además de óxidos metálicos diversos.

Otros contaminantes se vierten al aire; en el consumo de 2,300 millones de cajetillas de cigarros, que se producen en el año que presenta la más generalizada y grave fuente de contaminación del aire individual volitiva; en la producción de 70,000 metros cúbicos de pintura, barnices, esmaltes y lacas, cuyos materiales son solventes, cuando se usan estos productos, se incorporan en su totalidad a la atmósfera y los contaminantes resultantes del encendido de cerillos y fósforos de los que al año se producen 52,000 millones de luces.

En 1970 la producción minerometalúrgica del País alcanzó 10 millones de toneladas entre metales preciosos, industriales no ferrosos, minerales siderúrgicos y minerales no metálicos, la producción petroquímica se elevó a 1,500,000 toneladas y la producción de solventes y aromáticos en el mismo año fué de casi 30,000 toneladas todo lo cual representa grandes cantidades de diversos contaminantes que se vierten en el aire.

Las plantas de concreto asfáltico, las ladrilleras, las fábricas de yeso y de cal, son eminentes productores de partículas que contaminan el aire de nuestro País. La fabricación de fertilizantes representa una emisión anual de 2,000 toneladas de contaminantes particulados.

La producción de azúcar, algodón, fibras textiles y alimentos - la reducción y proceso de productos animales, junto con las fábricas de papel, de vidrio, de llantas y la industria química producen y liberan al aire contaminantes.

Más de 1,500 incendios al año de empresas y casas y los incendios forestales, las incineraciones de desechos y basura de las que se colectan 5000 toneladas en el Valle de México diariamente, y la quema de combustibles diversos en los calentadores domésticos de agua para el baño, de los que estimativamente hay 1.5 millones en la ciudad de México, y empresas como Baños, Hoteles, tortillerías, tintorerías, Restaurantes, producen y vierten humo y otros contaminantes del aire.

De acuerdo con la información recabada en cerca de 10,000 cuestionarios para dictamen que se recibieron en la Dirección General de Investigaciones de la Sub-Secretaría del Mejoramiento del Ambiente, los enviados por las empresas o establecimientos para cumplir con lo dispuesto en el Artículo segundo transitorio del Reglamento para la prevención y control de la contaminación atmosférica por la emisión de humos y polvos, 982 enviaron propuestas para que se les autorice instalar equipo de control técnicamente aceptable, 2,656 que necesitan equipo de control, 599 enviaron propuestas de control técnicamente no aceptable, y 5,091 tiene problemas mínimos o no necesitan instalar equipos de control; el resto no informó

Según la información proporcionada por las Empresas que enviaron su cuestionario estimativamente, correspondería, 1 caldera para 2 empresas, 1 horno o incinerador para cada empresa y 3 chimeneas para cada 2 empresas; el 67% de las empresas o establecimientos están localizadas en el Distrito Federal y dentro de éste, en la zona 13 se localiza el mayor número; en el Estado de México, en Jalisco, en Puebla, y en Nuevo León, en ese orden, se localizan fuera del Distrito Federal el mayor número de industrias. Los combustibles utilizados en mayor cantidad son el combustóleo, petróleo diesel y gas, aunque también se emplea el carbón, el chapopote, leña, acetileno, bagazo de caña, gasolina, pajilla de café, cáscara de cacao, placas radiográficas, desperdicios de hule, aceite, desechos diversos y estiércol seco.

En Agosto de 1967, la Secretaria de Salubridad y Asistencia comenzó a instalar y operar estaciones de muestreo de algunas de los más importantes indicadores de la contaminación de aire. Se adoptaron, con algunas variantes, métodos normalizados de muestreo y análisis de la Organización Mundial de la Salud, la que procedió a integrar en la red multinacional de muestreo, innovaciones observadas en el sistema mexicano.

Actualmente se operan y mantienen 14 estaciones de muestreo y análisis de indicadores de la contaminación del aire en el Valle de México, las que funcionan interrumidamente y en las que se determina polvo en suspensión como humo y polvo colectando por gravedad o sedimentable, bióxido de azufre, corrosión, y sulfatación ambiental.

En 5 de estas estaciones se investiga la concentración del aire de óxidos de nitrógeno y en la estación central que corresponde a la número 11 se investigan partículas totales en grandes volúmenes, niveles de concentración de ozono, aldehidos y de monóxido de carbono en el aire.

Recientemente se instalaron en el área del Distrito Federal, - tratando de cubrir una red cuadriculada, 252 dispositivos diseñados y - construidos por la Dirección General de Investigación, mediante - los cuales se colecta polvo por gravedad y se determina el índice - de sulfatación. En un 25% de las muestras del polvo se investigan - las concentraciones de 7 metales.

En el Valle de México se halla rodeado de montañas y sus pará- metros meteorológicos, condicionan la disolución, dispersión de los - contaminantes que vierten al aire.

De 1942 a 1950 el promedio anual de la temperatura del aire - fué de 17.4°C, siendo los meses de noviembre, diciembre y enero, - los que tuvieron los promedios más bajos de temperatura, y abril, - Mayo y Junio los promedios más altos de temperatura.

El promedio de precipitación pluvial fué de 94, 91, 108 y 91 - mm^o. en los meses de junio, julio, agosto y septiembre, contra 2, 2 10 y 13 mm., en diciembre, enero, febrero y marzo.

En Tacubaya, D.F. de 1967 a Octubre de 1972 la velocidad prome- dio del viento fué de 1.5m/seg. y la dirección del viento dominante fué del norte y del noroeste.

El promedio mensual de la precipitación pluvial total en el - Aeropuerto desde Agosto de 1967 a octubre de 1972 fué de 123 mm., - en junio 126 mm, en julio, 119mm, en agosto y 94mm, en septiembre, - contra 3mm, en noviembre, 5 mm en diciembre, 6 mm en enero y 5 mm. - en febrero.

En las 14 esta_ ciones de muestreo se han colectado y analizado hasta el 31 de diciembre de 1972, 16,418 muestras de aire para de - terminar el bióxido de azufre; 16,436 muestras para determinar pol- vo en suspensión, 561 muestras para determinar muestras polvo sedi- mentable; 567 muestras para determinar índice de sulfatación, - percibiéndose a partir de los promedios anuales de 1968, que los -

resultados con algunas variantes, tienden a incrementarse a excepción del bióxido de azufre cuyo promedio anual en 1972 acusó una disminución en relación con los promedios de los 2 años anteriores.

En la red de muestreo de contaminación del aire localizada en el Valle de México, mediante el análisis de los resultados obtenidos, vemos que existen variaciones en las concentraciones de los contaminantes del aire en los diferentes sitios, que se explica por la característica y magnitud de las fuentes emisoras de contaminantes del aire vecinas al sitio de muestreo, y las variaciones que se observan durante el año, de los resultados en el mismo sitio de muestreo, están acordes a las condiciones meteorológicas prevalecientes, siendo menores algunos niveles durante la estación de lluvia y cuando el viento desplaza al aire contaminado.

El problema de contaminación atmosférica es particular a cada ciudad. Hay que tener presente que los métodos usados para muestrear identificar y cuantificar a las substancias que en cantidades sumamente pequeñas se encuentran en el aire, son variados y no permiten establecer comparaciones valederas de los resultados logrados. Así por ejemplo en las determinaciones de partículas en suspensión; al usar el método generalizado en Inglaterra, que es el adoptado por la Organización Mundial de la Salud, se tuvo un promedio anual apenas superior a los 100 microgramos por metro cúbico, mientras usando el método de muestreo generalizado en Norteamérica, de emplear grandes volúmenes de aire, el resultado promedio que se ha obtenido es mayor que 300 microgramos por metro cúbico. Lo mismo podríamos decir de la investigación sobre las concentraciones existentes en el aire del bióxido de azufre con la técnica que se usa y que nos reporta cifras más elevadas que cuando comparativamente se usa la técnica que emplean en Norteamérica.

De acuerdo con los resultados que hemos obtenido en nuestra

investigación de la contaminación atmosférica en la ciudad de México, podemos afirmar que las concentraciones de algunos de los contaminantes estudiados son similares o inferiores a muchas ciudades de Norteamérica, Europa, Latinoamérica o Asia, que tienen en ocasiones una menor población, pero nuestras concentraciones en el aire de polvo colectado por gravedad, las de humo consecuentes o reacciones fotoquímicas que originan este contaminante secundario del aire, son en general más altas de las que han reportado otras ciudades.

Las estaciones localizadas en el observatorio de Tacubaya y la del centro de la ciudad, registran, en general, los niveles más altos de partículas en suspensión como humo; en las estaciones localizadas en Tacuba, en el centro de la ciudad y en la colonia Industrial Vallejo, se tienen las concentraciones más altas de bióxido de azufre y en Tlanepantla el polvo colectado por gravedad alcanza valores cercanos, en ocasiones, al equivalente de una precipitación de 80 toneladas por kilómetro cuadrado por 30 días.

El programa nacional de prevención y control de la contaminación atmosférica en el País, requiere la capacitación de personal para realizar investigaciones básicas, definición de los problemas y análisis de las condiciones para fijar los objetivos y señalar plazos. Se requiere contar con un adecuado inventario de fuentes emisoras de contaminantes para saber lo que se vierte al aire y en que cantidad. Se necesita hacer un estudio de meteorología para determinar, y a veces predecir, las capacidades de dilución y dispersión de los contaminantes, investigar la capacidad y posibilidad de producción en la atmósfera de contaminantes, secundarios o bien la potencialización, neutralización o modificación de los que se identifican y cuantifican, al igual que los efectos que originan las concentraciones existentes y posibles futuras, de algunos contami-

nantes o grupo de ellos, a la salud, a la flora o fauna o a los bienes.

El objeto a corto plazo en los programas de control, es incrementar las actividades para determinar la calidad del aire, para mantenerla si resulta buena o mejorarla, si se requiere, por los efectos negativos que una concentración alta de contaminantes representa, pero pensando en el beneficio que se obtendrá con el costo que alcanzará el intentar bajar la concentración existente de uno o varios contaminantes del aire.

El reglamentar las emisiones para controlar la contaminación del aire es indispensable con el objeto de prevenir que se deteriore la calidad del aire ambiente, pero ninguno de los reglamentos por excelente que sea, podrá alcanzar su intención si no es justificado y aplicado oportunamente y con el apoyo de bases técnicas eminentemente locales.

CONTAMINACION DEL AIRE, RED DE MUESTREO DEL VALLE DE MEXICO.

* * * * *

Localización de estaciones de muestreo e inicio de operaciones.

ESTACIONES NUMERO Y NOMBRE.	INSTALADA EN:	INICIO DE OPERACIONES EN:
1.- Tacuba.	Mariano Escobedo 20.	Agosto de 1967.
2.- Tlanepantla.	Unidad habitacional IMSS. Barrientos Tlain, Edo. de México.	Agosto de 1967.
3.- Centro.	Donceles 39.	Octubre de 1967.
4.- Aeropuerto.	Aeropuerto Internacional.	Noviembre de 1967.
5.- Villa Olímpica.	Insurgentes 3496.	Enero de 1968.
6.- Observatorio.	Av. Observatorio 192.	Noviembre de 1968.
7.- Portales.	Independencia 20.	Noviembre de 1968.
8.- Villa de Guadalupe.	Esq. Victoria y 5 de Febrero.	Febrero de 1969.
9.- Tizapán.	Frontera 15 y VA. Obregón.	Agosto de 1969.
10.- Vallejo Industrial.	Poniente 140 #720.	Enero de 1970.
11.- Central.	Carpio 470.	Noviembre de 1970.
12.- Chapultepec.	Av. Chapultepec 284.	Mayo de 1972.
13.- Lomas de Chapultepec.	Edif. Delegación Miguel Hidalgo.	Octubre de 1972.
14.- Ixtapalapa.	Edif. Delegación Ixtapalapa.	Octubre de 1972.

INDICADORES DE LA CONTAMINACION DEL AIRE INVESTIGADOS EN TODAS LAS ESTACIONES: Bióxido de azufre, polvo en suspensión (muestra de 24 horas) diariamente.

Polvo sedimentado, índice de sulfatación, índice de oxidación, -
(muestra de 1 mes) mensualmente.

INDICADORES DE LA CONTAMINACION DEL AIRE INVESTIGADOS EN LA ESTACION CENTRAL: -

Dióxido de nitrógeno, aldehídos (muestra de 24 horas) diariamente.-
Acido sulfhídrico, ozono, plomo, material particulado, monóxido de carbono, han sido muestreados eventualmente.

(19)

EMISION DIARIA AL AIRE DE CONTAMINANTES
PRODUCIDOS POR EL USO DE COMBUSTIBLES -
EN EL VALLE DE MEXICO, EN KILOMETROS -
POR DIA.

Contaminante.	1 9 7 1 *****				TOTAL
	Gasolina.	Diesel.	Combustoleo.e	Gas Doméstico Industrial.	
Aldehidos (HCHO)	3,865	1,296	638	150	5,949
Monóxido de carbono	3,780,000	7,775	1,085	30	3,788,890
Hidrocarburos.	270,000	24,655	893	--	295,548
Oxidos de Nitrógeno (NO ₂).	54,600	43,030	11,480	16,100	125,210
Dióxido de Azufre (SO ₂).	8,685	5,184	250,328	30	264,227
Trióxido de Azufre (SO ₃).	---	---	3,189	--	3,189
Acidos orgánicos (acético).	3,865	3,987	---	376	8,228
Partículas	11,600	14,255	6,378	1,360	5,949
T O T A L	4,132,615	100,182	273,991	18,046	33,593
Consumo de combustible. (M ³ /año)	3,013,060	404,269	994,828	1710,204.657	4524,834

Datos obtenidos con el consumo de combustible existente en el Valle de México, de acuerdo con información proporcionada por Petróleos Mexicanos, en oficio No. OPA-518 de fecha 27 de Noviembre de 1972 y utilizando los factores experimentales de emisión de la Revista "Compilation Of - Air Pollutant Emission Factors", U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Dur-Ham, North Carolina, 1968.

EMISION DIARIA AL AIRE, DE CONTAMINANTES
 PRODUCIDOS POR EL USO DE COMBUSTIBLES EN
 EL VALLE DE MEXICO, EN KILOGRAMOS POR -
 DIA.

CONTAMINANTE.	1 9 7 2 (SEPT.)				TOTAL
	GASOLINA.	DIESEL.	COMBUSTIBLEO.	GAS DOMESTICO E INDUSTRIAL	
Aldehidos (HCHO)	4,200	1,497	618	153	6,468
Monóxido de carbono	4,105,000	15,275	1,045	31	4,121,351
Hidrocarburos.	293,500	28,481	863		
Oxidos de Nitrógeno					
(NO ₂).	59,200	55,262	11,150	16,400	322,844
Dióxido de Azufre (SO ₂)	9,420	5,988	242,500	31	142,012
Trióxido de Azufre (SO ₃).	---	---	3,100		257,939
Acidos orgánicos (acético).	4,200	4,606	---	385	3,100
Particulas.	12,550	16,467	6,165	1,380	9,191
T O T A L.	4,488,070	127,576	265,441	18,380	36,562
Consumo de comb. (m ³ /año).	2,420,355	345,456	631,204	1,287,598,818	4,899,467

Datos obtenidos con el consumo de combustible existente en el Valle de México, de acuerdo - con información proporcionada por Petróleos - Mexicanos, en oficio No. OPA-518 de fecha 27 - de Noviembre de 1972 y utilizando los factores experimentales de emisión de la revista :
 "Compilation of Air Pollutant Emission Factors"
 U.S. Department of Health, Education and - Welfare, Durham, North Carolina, 1968.

SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA.

SUBSECRETARIA DEL MEJORAMIENTO DEL AMBIENTE.

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACION.

Red de muestreo-contaminación del aire-Valle de México.

Concentración de contaminantes promedio anual.

Polvo en suspensión mcg/m^3 .

Est.	1967	1968	1969	1970	1971	1972.
1	87	88	111	103	100	120
2	72	76	82	94	115	117
3	162	138	135	155	114	126
4	108	69	78	76	75	73
5		71	55	58	60	71
6		130	104	100	183	198
7		118	94	95	77	82
8			84	75	78	109
9			50	90	51	68
10				94	85	98
11					85	90
12						94
13						93
14						115

Bióxido de azufre (mcg/m^3).

Est.	1967	1968	1969	1970	1971	1972.
1	87	81	115	150	182	133
2	31	33	57	74	79	58
3	111	91	145	153	163	124
4	44	30	52	70	76	56
5		37	50	90	102	71
6		65	70	78	129	93
7		67	68	75	88	66
8			62	84	86	86
9			73	100	114	89
10				145	192	104
11					142	130
12						122
13						74
14						34

(22)

Polvo sedimentable (mg/cm²/ 30 días).

Est.	1967	1968	1969	1970	1971	1972.
1	1.78	1.71	1.17	1.45	2.20	3.53
2	1.77	2.16	2.00	5.34	5.27	6.29
3	2.48	3.01	2.76	4.22	4.30	3.58
4	0.70	1.55	0.84	1.60	1.23	1.89
5		1.89	1.36	1.65	1.99	2.35
6		1.13	0.91	1.07	1.33	1.52
7		1.33	1.39	1.80	1.67	2.01
8			1.00	1.09	1.39	1.56
9			1.06	1.14	1.38	1.42
10				2.11	2.18	2.10
11					1.76	2.84
12						2.31
13						0.74
14						1.82

Indice de sulfatación (mg. de SO_3/dm^2 . de $PbO_2/día$):

1	0.99	0.25	0.14	0.42	0.69	0.68
2	0.24	0.21	0.09	0.10	0.37	0.36
3	0.43	0.30	0.17	0.30	0.50	0.68
4	0.33	0.17	0.11	0.18	0.40	0.38
5		0.13	0.09	1.11	0.39	0.32
6		0.09	0.10	0.12	0.38	0.46
7		0.17	0.11	0.18	0.34	0.42
8			0.12	0.13	0.34	0.37
9			0.07	0.08	0.30	0.27
10				0.21	0.60	0.59
11					0.57	0.61
12						0.88
13						0.46
14						0.57

INFORME DE LOS RESULTADOS DEL MUESTREO DE
INDICADORES DE LA CONTAMINACION ATMOSFERI
CA EN EL VALLE DE MEXICO.

	A Ñ O S.					
PROMEDIO ARITMETICO.	+ 1967.	1968	1969	1970	1971	1972.
BIOXIDO DE AZUFRE mcg/m^3 . 16,418 muestras de 24 horas.						
Anual	61	57	77	104	123	92
Máximo mensual.	122	121	198	242	289	246
Máximo en 24 horas	237	345	827	737	707	521
Número de muestras	396	1664	2914	3566	3851	4027
PARTICULAS EN SUSPENSION COMO HUMO mcg/m^3 . 16,436 Muestras de 24 horas.						
Anual	99	92	90	91	94	104
Máximo mensual.	215	219	200	253	232	309
Máximo en 24 horas.	380	654	707	898	978	1155
Número de muestras.	393	1669	2913	3550	3846	4065
POLVO SEDIMENTABLE. $\text{Ton.}/\text{KM.}^3/30$ días 561 muestras de un mes c/u.						
Anual	18.6	20.6	14.1	21.8	20.4	25.9
Máximo mensual.	40.2	50.9	55.2	85.1	67.1	79.1
Número de muestras.	13	43	99	132	132	142
INDICE DE SULFATACION, 507 muestras de un mes $\text{mg. SO}_2/\text{dm.}^2$. de $\text{PbO}_2/\text{día}$.						
Anual	.48	.21	.11	.18	.38	.48
Máximo mensual	1.22	.75	.32	1.05	.90	1.40
Número de muestras	9	53	100	132	132	141

+ Las mediciones empezaron en agosto de 1967.

III.- IMPORTANCIA DE LOS OXIDOS DE NITROGENO
EN LA CONTAMINACION DE LA ATMOSFERA.

TABLA 3 - 1.

La concentración media de varios contaminantes en la atmósfera de ciudades en E.U.

Contaminante	Rango de concentración media ppm	Rango de concentración máxima ppm.	Número de ciudades analizadas
Oxidos de nitrógeno	0.02-0.90	0.3-3.5	8
Monóxido de carbono	2.1-10.1	3.0-300	8
Dióxido de azufre	0.001-0.7	0.02-3.2	50
Amoniaco	0.02-0.2	0.005-3.0	8
Hidrocarburos	0.10-2.0	2.0-4.7	
Ozono	0.009-0.3	0.03-1.10	8

TABLA 3-2.

Fuentes de contaminación emitidas en el aire de los E.U. en 1966

Fuente	Millones de ton/año.				
	óxidos de nitrógeno.	Monóxido de carbono.	Dióxido de azufre	Hidrocarburos	Varios
Transportes	3.1	59.6	0.5	9.7	0.1
Industria	1.6	1.8	8.7	3.7	1.6
Electricidad (generación de)	2.4	0.5	10.2	0.1	0.1
total	8.0	65.0	23.0	15.0	2.0

A partir de 1949 se puso una especial atención en los óxidos de nitrógeno como unos de los contaminantes más importantes de la atmósfera; de una forma en particular la contaminación debida a estos compuestos fué especialmente severa en el área de los Angeles California, que tiene probablemente el mayor número de automóviles por habitantes en el mundo.

En esta misma área se notó un tipo especial de daño en las frutas cítricas que se cultivan en esa zona. Algunas otras características mas denotaban un nuevo tipo de smog (usaremos este término por haberse hecho de uso general en México, a pesar de que no nos parece correcto por ser una palabra de idioma Inglés) al cual se le denominó smog fotoquímico; otros efectos producidos por este nuevo tipo de smog fueron irritación en los ojos, un olor especial y disminución de visibilidad.

Este smog era diferente del tipo más familiar encontrado en Londres y otras grandes ciudades y áreas fuertemente industrializadas; el efecto inmediato del smog de Londres era una irritación en los bronquios mientras que el smog fotoquímico daba por resultado una irritación en los ojos. Es frecuente en la ciudad de México que cerca del periférico o en el centro, en especial al medio día se sufra de esta irritación.

En los estudios que se suscitaron se llegó en especial a una conclusión: la emisión de óxidos de nitrógeno fué una condición esencial para este tipo de contaminación del aire.

Principalmente usaremos datos de los Estados Unidos porque es donde más se ha estudiado este problema, aunque también hay otros países, como Japón, que cuentan con interesantes estudios.

Nuestro país se ha sumado a los interesados en este problema en vista del gran número de vehículos que circular en la ciudad -

de México y sitios circunvecinos.

La tabla 3-1 demuestra que los óxidos de nitrógeno son unos de los mayores contaminantes de las atmósferas urbanas en los Estados Unidos, así mismo puede verse en la table 3-2 que la transportación es la mayor fuente de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, que son los dos componentes necesarios para el smog fotoquímico.

El estado de California ha propuesto la siguiente table con valores de dióxido de nitrógeno y oxidantes de su aire ambiente.

TABLA 3-3

	Nivel "adverso"	Nivel "serio"
Dióxido de nitrógeno	0.25 ppm. para 1 hr.	3ppm para 1 hr. (Construcción de los bronquios humanos)
Oxidante	0.15 ppm 1 hr.	No se ha determinado aún

EMISION DE OXIDOS DE NITROGENO EN VARIAS FUENTES.

Las principales fuentes son: máquinas de combustión interna, turbinas de gas, hornos e incineradores.

A.-Automóviles.

La cantidad de gases emitidas por los automóviles depende en forma muy marcada del modo de operar los vehículos, lo cual se ejemplifica por medio de la tabla 3-4.

TABLA 3-4

Emisión de óxido de nitrógeno bajo diferentes condiciones de operación.

Modo de operación	Relación aire Combustible.	Oxidos de nitrógeno		Peso de emisión lb/hr.
		Flujo de ga ses de salida. ft ³ /min.	Conc.ppm.	
Arranque	11.9	0.8	30	0.001
Automóvil en movimiento:				
30 mph	13.3	24.6	1057	0.19
40 mph	13.6	35.6	1465	0.37
50 mph	13.9	48.5	1450	0.50
Aceleración completamente desbocado				
0-60 mph	12.7	125.0	-	-
0-50	-	105.0	506	0.38
20-45	12.7	90.9	940	0.64
parcialmente desbocado				
15-30 mph	13.3	42.4	2110	0.64
desaceleración libre a partir de 50 mph.	11.9	6.8	60	0.003

Como puede verse en esta tabla la mayor emisión se encuentra dentro de la aceleración seguida por la operación a altas velocidades. La emisión de óxidos de nitrógeno de vehículos clasificados de acuerdo al peso bruto en libras/desplazamiento de la máquina en pulgadas cúbicas, se muestra en la tabla 3-5.

La emisión de vehículos que están equipados con transmisión automática es independiente la relación peso/desplazamiento y --

bastante mayor que los vehículos similares equipados con transmisión manual. La emisión de estos últimos varía marcadamente conforme a la relación peso/desplazamiento y tuvo valores más pequeños en las relaciones menores 8.0-9.9

TABLA 3-5.

Emissiones medias pesadas de óxidos de nitrógeno para autos de E.U.
(ppm de HO_2)

Relación peso/ desplazamiento.	Trasmisión automática.		trasmisión manual.	
	No.de vehícu los.	Media desviación estandar.	No.de vehícu los.	Media desviación estandar.
8.0-9.9	17	1072	3	393
10.0-11.9	239	1067	29	610
12.00-13.9	210	1093	97	939
14.0-15.9	59	1039	71	911
16.0-17.9	18	1014	15	667

La emisión de NO_x para autos americanos pequeños, así como también para autos no americanos y camiones ligeros se muestra en la tabla 3-6.

TABLA 3-6.

Emissiones de óxidos de nitrógeno (ppm) para camiones ligeros y autos compactos.

	Carros compactos americanos.		Carros compactos no americanos.		Camiones ligeros americanos.	
	15-30	40	15.30	40	15.30	40
mph.	15-30	40	15.30	40	15.30	40
No.de vehículos	10	10	50	50	10	10
Media.	1452	1375	1213	753	1456	1019
Desviación Standard.	525	500	581	543	492	462

En esta comparación los compactos americanos equipados con transmisión automática emitieron las más altas concentraciones, cercanas a los valores medios de los autos Standard. Los autos compactos no americanos emitieron las concentraciones más bajas.

Aun cuando los datos proporcionados por las tablas anteriores son interesantes, es más importante la cantidad emitida de gases, que la concentración de los mismos. Otra limitación de estas tablas es que dentro de las clasificaciones generales que se hacen existen muchas variantes en los modelos específicos y aún dentro de ellos en cada máquina según la forma en que esté operándose y manteniendo; o sea que este es un estudio grueso.

Una modificación que es preciso hacer en los automóviles es un dispositivo que reduzca las concentraciones de hidrocarburos y de CO; sin embargo estudios hechos, el problema de este dispositivo es que aumenta las emisiones de óxido de nitrógeno.

Una estimación aproximada del total de óxidos de nitrógeno emitidos por los gases de salida de los autos dentro de la atmósfera de una ciudad puede hacerse multiplicando el total de gasolina consumida por un factor medio de emisión Lb. No_x /gal. Este factor pudo ser calculado en el área de los Angeles de la siguiente manera: la relación media para una muestra de automóviles fué 12.9, a esa relación de óxido de nitrógeno en los gases de salida encontrada fué 975ppm. tomando una densidad de 6.2Lb/U.S. gal para la gasolina, se calculó un factor de emisión de 0.13 Lb/D No_x gal. Tomando en cuenta que en los Estados Unidos hay muchos coches de 8 cilindros y en México la mayoría son de 6 y 4, este factor podría aplicarse dividiéndolo entre 2, en base estudios hechos en carros no americanos.

ESTUDIOS DE LABORATORIO:-

El principal factor que controla la producción de óxidos de las máquinas de combustión interna es la relación aire-combustible que entra a la cámara de combustión.

Se han observado que pequeñas concentraciones en los gases de salida cuando esa relación conforme aumenta la relación aumenta la concentración, llegando a un máximo; un posterior aumento en la relación hace que la concentración disminuya entonces. Lo cual puede verse claramente en la figura 3-1. Otros efectos encontrados en esta figura son los incrementos en concentración de acuerdo al tiempo de ignición, o conforme decrece el vacío; otros factores adicionales que incrementan la emisión.

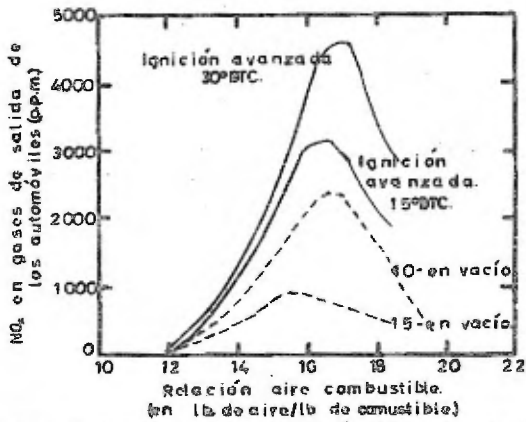
Son un aumento en la relación de compresión en la temperatura de enfriamiento y la formación de depósito en la cámara de combustión. Las variaciones en las emisiones de óxidos de nitrógeno con la relación aire-combustible puede explicarse de la siguiente forma: a bajas relaciones de oxígeno disponible y la temperatura de la flama son bajas, conforme se aumenta la relación también aumenta la temperatura y el oxígeno; finalmente a relaciones muy altas la temperatura de la flama puede decrecer a causa de la dilución de los gases de combustión por exceso de aire.

B.-MAQUINAS DIESEL:- Estas máquinas se operan a una relación aire, combustible mayores que las máquinas de gasolina. La siguiente tabla muestra la concentración y la cantidad de óxidos de nitrógeno emitidos por una máquina Diesel típica.

TABLA 3 - 7.
EMISIONES DE UNA MAQUINA DIESEL.

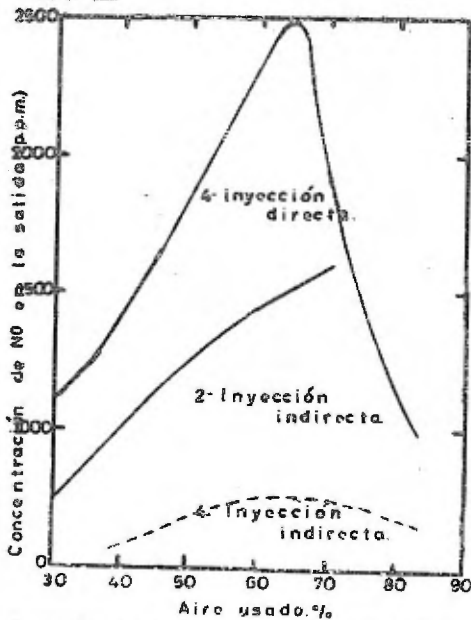
Modo de operación.	Flujo de gases de salida ft ³ /min.	ppm.	lb/hr.
Arranque.	114	59	0.05
Viajando a 30 mph.	345	237	0.59
Aceleración parcialmente desbocado 15 mph.	479	849	2.90
Desaleración constante a 25 mph.	302	30	0.06

Fig. 3-4



Emisión de NO_x como una función de la relación aire-combustible.

Fig. 2-2



Emisión de NO para 3 tipos de máquinas diesel a 1500 r.p.m.

Aunque puede observarse que las concentraciones son menores - que en una máquina de gasolina, la cantidad emitida es mucho mayor

La fig. 3-2 muestra la concentración de óxidos de nitrógeno - en la salida de 3 tipos de máquinas como una función de la posición al principio de la combustión y la velocidad de la máquina.

La emisión total es menor para las máquinas de inyección indirecta que para las de inyección directa. Para una cantidad dada de combustible inyectado la menor emisión corresponde a una inyección lenta.

Mc Connell en proc. Inst.Mech.Engr. 178,1001 (1964) anota las dificultades de definir la temperatura correcta para el cálculo de la formación de óxido de nitrógeno en las máquinas de diesel y gasolina. En las máquinas diesel existe el mismo problema que en las de gasolina: las condiciones que impiden la formación de CO aumentan la formación de óxidos de nitrógeno.

C.-TURBINAS DE GAS.-Se usan en muchos dispositivos comerciales, y de una forma experimentan en propulsión automotriz,

En los gases de salida de estas turbinas hallamos óxidos de nitrógeno. Cabe aclarar que la emisión en las máquinas de los dispositivos de aire es mucho menor que los de las máquinas de automóvil de la misma capacidad; la diferencia es más marcada aún entre un auto experimental de turbina y uno convencional, en ese caso - las emisiones serán 50 y 100-2000 ppm respectivamente.

El factor que más nos habla de la causa de esta diferencia es la temperatura máxima en los gases de combustión; de 600-900°F. en una turbina de gas y en una máquina convencional temperaturas mayores a 1500°F.

HORNOS DE PETROLEO:-Las plantas que utilizan petróleo como combustible son muy usadas para general potencia y calor.

La mayoría de los hornos en los E.U. son de fuego horizontal - y lo siguiente se refiere a este tipo de hornos exclusivamente.

Se ha encontrado que la variación de emisión con la velocidad de quemado, esto es la velocidad de consumo de combustible, sigue la siguiente ecuación:

$$\text{NO}_x \text{ emitido lb/hr} = \frac{(\text{velocidad del quemador})}{248} 1.18$$

En donde la velocidad del quemador está en lb de petróleo por hora, además de asume que el combustible tiene 86% de carbón.

En las plantas generadoras de potencia la cantidad en exceso de aire usada en los hornos puede variar del 8 al 30%.

Se ha encontrado una relación lineal aproximada entre los óxidos de nitrógeno y el CO en los gases, conforme la concentración de CO disminuye aumenta la de NO_x .

Los óxidos de nitrógeno aumentan en los depósitos en los tubos del calentador si éstos no se limpian con frecuencia.

E.-HORNOS DE CARBÓN: A pesar de el gran uso tanto de aceite como de petróleo en las grandes plantas industriales, el carbón sigue siendo el combustible más generalizado, en particular para la generación de potencia.

El rango reportado para óxidos de nitrógeno en los gases de las plantas de combustión con carbón es de 100-1400 ppm, lo cual representa una amplitud de emisión de 1.7-26 lb NO_x /1000 lb. de carbón quemado.

La tabla siguiente muestra varias emisiones de NO_x para diferentes diseños de hornos.

TABLA 3 - 8.

Emisiones de óxidos de nitrógeno de hornos alimentados con carbón-pulverizado.

óxidos de nitrógeno lb/10⁶ BTU

Carga.	Configuración o tipo del quemador.	Oxidos de nitrógeno lb/10 ⁶ BTU	
		Antes del colector de cenizas.	Después del colector de cenizas.
<u>Completa:</u>	vertical-----	0.38	0.55
	esquinado-----	0.95	0.71
	pared frontal----	0.68	0.95
	ciclón-----	2.5	2.2
	horizontalmente opuesto.	0.65	0.59
<u>Parcial:</u>	vertical-----	0.28	0.31
	esquinado-----	0.73	0.57
	pared frontal----	0.82	0.74
	ciclón-----	1.9	1.8
	horizontalmente opuesto-----	0.66	0.56

La concentración de óxidos de nitrógeno producida por la flama aire-carbón fué mucho mayor que la hallada en flamas gas-aire. Por ejemplo a una temperatura de la flama de 1700°C la concentración fué 91 ppm. en los gases de combustión de una flama propano-aire; a una temperatura de la flama 1300°C la concentración fué 780 ppm. en los gases de una flama aire-carbón.

F.-EQUIPOS CON CALENTAMIENTO POR GAS.-Estos equipos se usan bastante para calentamiento y cocina doméstica, así como en muchas instalaciones industriales. Las emisiones de NO_x comparadas con lo anteriormente estudiado son pequeñas, sin embargo a causa de que la mayoría de estos equipos se usan en lugares en donde la velocidad de ventilación es baja, la concentración local puede llegar a niveles indeseables.

PLANTAS QUIMICAS Y PROCESOS DIVERSOS:-La mayor fuente de NO_x que se emite en la atmósfera es la fabricación de ácido nítrico. El ácido nítrico se hace pasando mezclas de amoníaco y aire por un cataliza--

dor de platino para formar óxido nítrico, el cual a su vez es oxidado a NO_2 y absorbido en agua para formar HNO_3 .

En los gases que se arrojan a la atmósfera hay aproximadamente 0.3% de NO_x . Otro proceso químico que puede provocar concentraciones locales altas de NO_x es la producida de H_2SO_4 por el proceso - de cámaras de plomo y también la nitración de compuestos orgánicos y disolución de metales en HNO_3 .

Estas fuentes, no obstante, producen sólo una pequeña fracción de los óxidos de nitrógeno que se hallan en la atmósfera y de hecho no son difíciles de controlar.

Otro proceso de combustión interesante es el que se lleva a cabo cuando se fuma. Se han encontrado concentraciones de 144-665 ppm de óxidos de nitrógeno en el humo del cigarro.

En la inhalación el 94% de estos óxidos se absorben en los pulmones: el fumar 20 cigarros diarios equivale a una absorción de 3 mg/dfa, que está por encima del límite recomendado de 1.2mg/dfa.

IV.-REACCIONES FOTOQUIMICAS DE LOS
OXIDOS DE NITROGENO.

REACCIONES FOTOQUÍMICAS Y FOTOSINTETIZADAS.

REQUERIMIENTOS DE ENERGÍA:—Para que una reacción química se lleve a cabo se necesita adicionar cierta cantidad de energía que se deriva de una colisión molecular o de una radiación.

Los procesos activados por luz tienen una gran importancia en las reacciones atmosféricas.

Las limitaciones a las reacciones fotoquímicas se hallan contenidas en las dos leyes fundamentales de la fotoquímica:

1.—Primera ley: la luz debe ser absorbida por los átomos o moléculas reaccionantes.

2.—Segunda ley: una molécula de una sustancia reaccionante puede ser activada por la absorción de un quantum de luz.

Un quantum es la mínima cantidad de energía que puede ser removida de un rayo luminoso por una cierta materia. El tamaño de esa unidad de energía es directamente proporcional a la frecuencia de la luz y se expresa usualmente como $h\nu$ donde ν es la frecuencia y h —Cte. de Planck = 6.62×10^{27} erg seg.

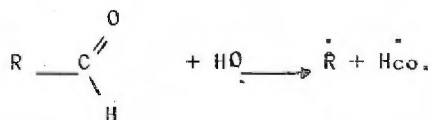
FUENTE LUMINOSA:—A causa de las limitaciones para los materiales-absorbentes la intensidad variable de la luz es un factor importante. Este factor ha sido estudiado por Leighton y Perkins. En su estudio puede verse que la intensidad de la luz es función del ángulo del cenit y de la superficie de reflexión.

En condiciones en que se favorece la dispersión, la absorción a cortas longitudes de onda es mayor que con la luz solar directa. La dispersión dentro de la capa de smog puede causar una velocidad de absorción en las partes de arriba de la capa varias veces mayor que en el fondo.

En el área de Los Angeles se encontró que la principal reacción fotoquímica primaria fué la fotodisociación del dióxido de nitrógeno a óxido de nitrógeno y oxígeno atómico.



Si guiéndole en importancia la disociación de aldehidos a radicales libres.

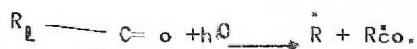


Esto no descarta la posibilidad de que en condiciones urbanas diferentes haya otro tipo de absorbedores primarios, pero es probable que en la ciudad de México se presente una situación similar.

FORMACION DE RADICALES LIBRES: -Se forman en la fotodisociación de varios compuestos que absorben las radiaciones solares.

Estos compuestos incluyen aldehidos, cetonas, alquil acil y peroxiacil nitratos, peróxidos de hidrógeno y peróxidos orgánicos, ácido nítrico y ácido nitroso.

La formación de radicales libres puede indicarse de la siguiente manera:



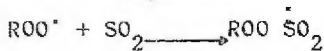
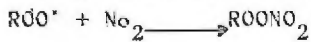
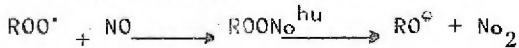
Los radicales libres reactivos pueden hallarse rodeados por moléculas de oxígeno, y se forman radicales peroxi



donde R puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquil o acil.

Los radicales peroxi reaccionan con óxidos de nitrógeno y - otros contaminantes del aire para darnos una variedad de productos incluyendo nitratos de alquil o peroxiacil nitratos, nitratos alcohólicos, ácidos y peroxiácidos.

Una selección de estas reacciones secundarias postuladas son



REACCIONES EN CADENA: Los productos de las reacciones secundarias pueden ser sujetos otra vez de ataques químicos y fotoquímicos. - Muchas reacciones de radicales libres como las anteriores dan -- otros radicales libres como productos y éstos a su vez entran en reacciones similares dando otros radicales.

Se forman así reacciones en cadena que terminan hasta que hay una especie química que no nos da un radical como v.g.r.



Los pasos de terminación de cadena que pueden esperarse en - la atmósfera son de 3 tipos:

a) Aquellos en que interactúan 2 radicales libres como en la ecuación anterior.

b) Aquellos en los que un radical libre reacciona con No o No₂ para formar un "aducto" como en $RO^{\bullet} + NO_2 \xrightarrow{\text{hu}} RONO_2$

c) Aquellos en que un radical libre se adhiere contribuyendo a la - formación de un polímero o una capa adsorbida.

Además de las reacciones antes mencionadas, los radicales libres pueden entrar en reacciones en que hay una ruptura de cadena, en donde emergen como productos más radicales que los que entran.



REACCIONES ATMOSFERICAS EN LA CONTAMINACION DEL AIRE.

A) Contaminantes inorgánicos.

1.-Oxidos de azufre.- Uno de los contaminantes más comunes del aire es el SO_2 . Cuando el azufre que se encuentra en forma de moléculas más o menos complejas en el petróleo o en el carbón que se tuesta la mayoría escapa como SO_2 , casi inmediatamente se oxida a SO_3 .

Los gases que expelen los automóviles y también las olefinas en presencia de óxido de nitrógeno provocan una oxidación más rápida del SO_2 por los oxidantes fotoquímicos producidos. El resultado último de estos efectos combinados de los diferentes tipos de reacciones es la formación de H_2SO_4 que rápidamente se convierte a sulfatos de amonio y calcio principalmente.

2.-Óxidos de Nitrógeno.- Los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera son N_2O , NO y NO_2 . Son los contaminantes fotoquímicos más importantes. Además se encuentran ácido nítrico y nitroso libres o en forma de sus sales.

El N_2O juega un importante papel en las reacciones atmosféricas de bajo nivel; en la atmósfera tiene una concentración de aproximadamente 0.5 ppm.

El NO reacciona con el oxígeno dando dióxido de nitrógeno -

$$2 NO + O_2 \longrightarrow 2 NO_2$$

El ozono oxida mucho más rápidamente al NO

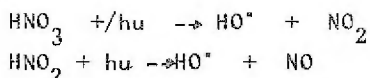


Fotoquímicamente el NO_2 es extremadamente activo y absorbe luz a través de los rangos visible y ultravioleta del espectro solar disponible en la atmósfera baja.

En las áreas en las cuales la concentración de ozono es alta el NO_2 se oxida a N_2O_5 que se hidrata subsecuentemente a ácido nítrico.



Tanto el ácido nítrico como el nitroso pueden descomponerse - fotoquímicamente.



La reactividad de los óxidos de nitrógeno hace que reaccionen con los contaminantes orgánicos.

CONTAMINANTES ORGANICOS.

La mayoría de las sustancias orgánicas se oxidan lentamente - cuando se hayan expuestas a influencias atmosféricas.

El mecanismo común de estas reacciones involucra reacciones - en cadena, iniciadas quitando un átomo de hidrógeno de la molécula orgánica, dejando un radical, esto seguido por la adición de una - molécula de oxígeno al radical, el peróxido formado puede remover - un átomo de hidrógeno de otra molécula.

En la atmósfera las moléculas orgánicas se hayan sujetas a - los mismos procesos, con ozono, dióxido de nitrógeno y peróxidos - sirviendo como iniciadores: los varios tipos de radicales que se - generan se consumen posiblemente por mayores degradaciones del mis- - mo tipo, eventualmente dándonos CO y CO_2 más H_2O , o por polimeriza- - ción y adsorción que incorpora estos fragmentos a las partículas en suspensión antes de ser lavadas por la lluvia.

Como un resultado del trabajo de varios investigadores, las reacciones en las áreas urbanas que tienen una concentración demasiado alta de ozono han sido estudiadas poniendo especial atención a las reacciones químicas en la atmósfera como se describe a continuación.

La acumulación de ozono en un sistema fotoquímico está limitada a una región de baja concentración de óxidos de nitrógeno como se muestra en la fig. 4-1. (anexa). En general el ozono medido durante la irradiación es el resultado de una reacción luminosa y de una reacción oscura que lo destruye. Se ha calculado que durante un día en que hay mucho smog, en el que se llega a concentraciones de 0.5 ppm de O_3 , se hallan presentes en Los Angeles 500 toneladas de smog de ozono, para mantener esa concentración a través de varias horas se precisa que se formen varios miles de toneladas de ozono.

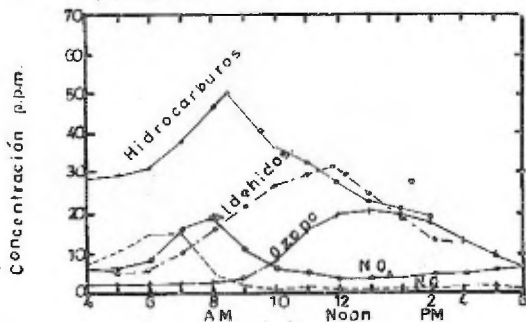
El exceso de ozono se consume rápidamente, siendo su periodo de vida medio de 1 hr. en comparación de medio día de los productos de reacción irritantes.

Un estudio sistemático de un número de hidrocarburos más sus derivaciones ha demostrado que la formación de ozono en la oxidación fotoquímica es un fenómeno general mostrado por los alcoholes aldehídos, cetonas, ácidos y diferentes tipos de hidrocarburos.

En especial son buenos formadores de ozono las diolefinas, aldehídos y alcoholes; los hidrocarburos saturados más bajos desde el metano al pentano no forman cantidades apreciables de ozono en esta fotoquímica.

Las nubes de contaminación del aire pierden gradualmente sus más rápidos formadores de ozono, cuya función es tomada entonces por aldehídos y cetonas, etileno e hidrocarburos aromáticos y saturados. Entonces un alto nivel de ozono se establece y mantiene a través de un periodo largo de tiempo.

Fig. 4-1



Concentraciones medias durante días de irritación ocular en el centro de Los Angeles.

Los detalles del comportamiento de sustancias orgánicas puras en sistemas de oxidación fotoquímica han sido estudiados por algunos investigadores como Harold S. Johnston y Julian Heicklen, J.J. Bufalini and A.P. Altshuller, Edgar R. Stephens, entre otros.

REACCIONES EN CADENA EN EL SMOG FOTOQUIMICO:.-Uno de los enigmas de la fotoquímica de las atmósferas urbanas es entender como se desarrolla la fuerza de oxidación de la atmósfera irradiada. La incógnita existe porque partiendo de contaminantes que no son oxidantes, la luz solar produce agentes oxidantes tan potentes como el ozono.

Claro que la base está en la producción de átomos de oxígeno por la fotodisociación de dióxido de nitrógeno, pero es difícil saber cuál fué el mecanismo seguido, ya que hay varias alternativas de reacción por las cuales puede considerarse que se consumen los átomos de oxígeno.

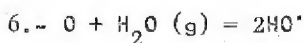
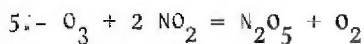
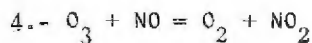
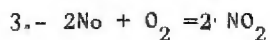
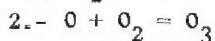
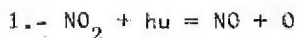
El resultado neto es que el NO_2 es regenerado casi tan rápidamente como el fotolizado.

Una evidencia de que en los sistemas de fotooxidación se hallan involucrados radicales libres puede verse en la producción de nitritos y nitratos orgánicos, que probablemente provienen de la combinación de radicales libres con dióxido de nitrógeno y óxido de nitrógeno respectivamente; no obstante algo que nos prueba más que hay reacciones en cadena en los sistemas de fotooxidación proviene especialmente de la consideración detallada de cada sistema.

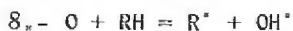
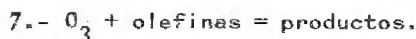
Varios mecanismos han sido propuestos para el fenómeno de fotooxidación. Entre éstos se hallan los propuestos por Saltzman, en los cuales los radicales de hidrocarburos generados por la abstracción de hidrógeno reaccionan con las moléculas de oxígeno para dar ozono, y los radicales producidos continúan las cadenas sacando hidrógeno de las moléculas frescas de hidrocarburos.

A continuación los mecanismos susodichos:

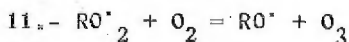
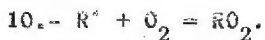
Inorgánicos.



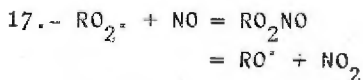
Generación de radicales orgánicos libres:



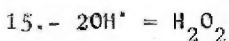
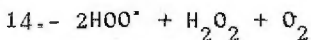
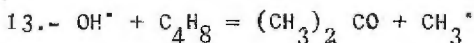
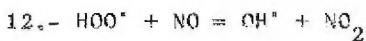
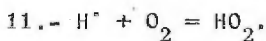
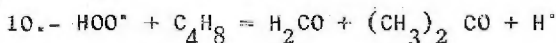
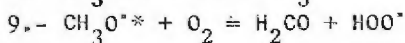
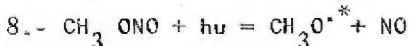
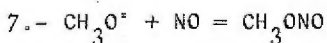
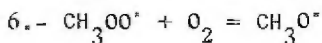
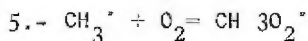
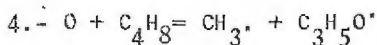
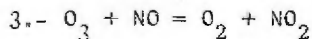
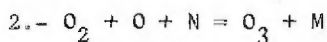
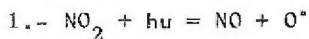
Reacciones orgánicas en cadena:



Consumo de los radicales orgánicos libres:



Un mecanismo hecho por Leighton invoca la formación de radicales orgánicos por la reacción de olefinas con átomos de oxígeno que rompe el esqueleto carbónico de la molécula de 2 fragmentos:



Otro mecanismo que presenta pasos con ruptura de cadena donde los radicales libres reaccionan con las moléculas de olefinas en un proceso que multiplica los números de cadenas se presenta a continuación:

- 1.- $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}^*$
- 2.- $\text{O}^* + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$
- 3.- $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 4.- Olefina (OL) + O = OL O^{*}
- 5.- OL O + O₂ + OL O₃^{*}
- 6.- OL ÷ O₃ = OL O₃^{*}
- 7.- OL O₃^{*} = Aldehido + RO^{*} + RCO^{*}
- 8.- RO^{*} + O₂ NO = RO₂^{*} + NO₂
- 9.- R CO^{*} + O₂ = R CO₃^{*}
- 10.- R CO₃^{*} + NO = R CO₂^{*} + NO₂
- 11.- RO₂^{*} + NO = RO^{*} + NO₂
- 12.- RCO₂^{*} + NO = RCO^{*} + NO₂
- 13.- OL + RO₂^{*} = OL O^{*} + RO^{*}
- 14.- OL + RCO₂^{*} = OL O^{*} + RCO^{*}
- 15.- Aldehido + RO^{*} = RCO^{*} + RCH (Alcohol)
- 16.- RO^{*} + NO₂ = RONO₂ (alkil nitrato)
- 17.- RCO₃^{*} + NO₂ = RCO₃ NO₂ (peroxiacil nitrato)
- 18.- RO^{*} + RCO^{*} = cetona + alcohol.

Es importante recalcar el hecho de que estos mecanismos son meramente especulativos.

La complejidad de las reacciones atmosféricas fotoquímicas radica en la multiplicidad de especies orgánicas contaminantes y además en la dificultad de la observación y análisis de componentes productos y compuestos intermedios encontrados de muy baja concentración.

Haciendo a un lado la complejidad antes mencionada, el comportamiento de cada sistema puede tener importantes implicaciones para los métodos de control de la contaminación del aire. Los problemas corrientes relacionados con estos métodos de control incluyen:

- a).-La importancia relativa de controlar los hidrocarburos u óxidos de nitrógeno en los gases de salida de los autos.
- b).-La discriminación conforme a su reactividad o su potencial para crear smog fotoquímico de varios compuestos orgánicos.

La cromatografía de gases y la espectroscopía infraroja han contribuido a la solución de dificultades experimentales, y las computadoras han abolido la mayoría de los obstáculos en simulación de procesos en reacciones consecutivas simultáneas. Se espera que esas y otras técnicas modernas nos den pronto respuesta a varios de los problemas presentados anteriormente.

EL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS QUE CONTRIBUYEN AL SMOG.

Las variables que se estudian con más frecuencia en las reacciones atmosféricas son la concentración y la intensidad de la luz. Solo algunos pocos investigadores han proporcionado datos respecto de los efectos de la temperatura (Cadle y Schadt, 1952; Cvetanovic 1960, Alley And Riperton, 1961). Cadle y Schadt reportaron un coeficiente de temperatura no detectable para la reacción etileno-ozono entre 8 y 27°F y para la reacción 1-exano-ozono entre 30 y 50°F.

Cvetanovic, encontró una energía de activación muy pequeña correspondiente a un pequeño coeficiente de temperatura para la reacción del oxígeno atómico con algunas olefinas. Sin embargo, Alley y Riperton reportaron que en la reacción de fotooxidación 1 exeno-^{NO}2 la velocidad del producto de oxidación se duplicaba por cada incremento de 10° en la temperatura entre 13.7 y 35.2°.

Cuetanovic, encontró una energía de activación muy pequeña correspondiente a un pequeño coeficiente de temperatura para la reacción del oxígeno atómico con algunas olefinas.

No obstante, el método analítico usado, un analizador de ionización de flama, no permite una discriminación satisfactoria entre los átomos de carbón en el 1-exeno u sus productos. A causa de que las reacciones de fotooxidación son complejas, los datos de los coeficientes de temperatura relativos a esas reacciones son esenciales para aclarar la sensibilidad real a la temperatura de cada proceso.

Un interesante estudio en este sentido fué el realizado por J.J. Bufalini y A.P. Altshuller. En el cual siguieron las reacciones de fotooxidación de trans-2-buteno-óxido nítrico y 1-3-5-trimetiletil benzeno "mesitileno" óxido nítrico, en el aire.

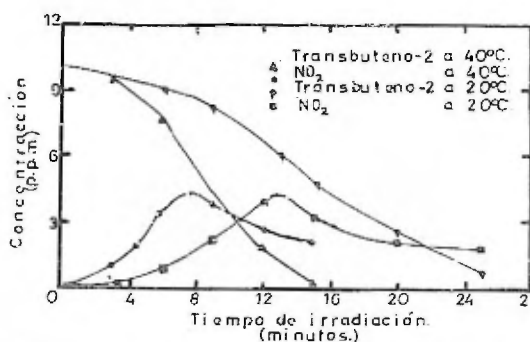
Las velocidades de formación y desaparición de dióxido de nitrógeno y la velocidad de reacción de los hidrocarburos se midió entre 20 y 40°. Los resultados obtenidos indican al rededor de el doble en el decrecimiento en los tiempos de conversión sobre el intervalo de 20° y su correspondiente incremento en las velocidades de reacción.

Detalles Experimentales:- La concentración de los hidrocarburos se midió usando un cromatografo de gases Perkin Elmer y un detector de ionización. El dióxido de nitrógeno se determinó calorimetricamente.

La intensidad de la luz se midió aprovechando la fotólisis del dióxido de nitrógeno en nitrógeno. La constante de velocidad de primer orden K_d se encontró que tenía un valor de 0.27-0.02min⁻¹

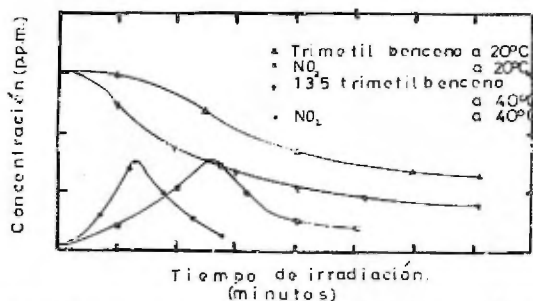
RESULTADOS Y DISCUSION: Las mediciones hechas se muestran para la oxidación de trans-2-buteno-óxido nítrico en la figura 4-2 y para el 1, 3, 5-trimetiletilbenzeno-óxido nítrico en aire en la figura 4-3.

FIG 4-2



Cambios en la concentración durante la fotooxidación del trans-buteno 2 con óxido nítrico.

FIG 4-3



Cambios en la concentración durante la fotooxidación de 1,3,5 trimetil-etilbenceno con óxido nítrico.

La concentración inicial de los reactivos en los dos casos es como sigue: trans-2-buteno, 10 ppm; óxido nítrico, 4.2 ppm. 1,3,5, trimetiletilbenzeno, 6 ppm; óxido nítrico, 3 ppm. Los datos correspondientes a esas figuras, en términos de tiempos de conversión y velocidades se pueden ver en la siguiente tabla:

T A B L A 4-1.

TIEMPOS DE CONVERSION Y VELOCIDADES PARA DOS REACCIONES DE FOTO-OXIDACION DE HIDROCARBUROS CON OXIDO NITRICO.

Reacción.	<u>Fotooxidación del óxido nítrico.</u>		<u>Fotooxidación de los Hidrocarburos.</u>		
	Temp. °C	Tiempo a conc.máx. de NO (min)	Velocidad a 0.5 C _{max} (ppm min)	Tiempo para 0.5 Conc.inicial del hidrocarburo (min) (C _i)	Velocidad a 0.5 C _i - 1 (min)
Trans-2-buteno-No.					
	20	13	0.4	16.2	0.1
	40	7.8	0.75	8.4	0.2
1,3,5-trimetiletilbenzeno-óxido nítrico					
	20	52	0.06	100	0.007
	40	27	0.12	52	0.013

C_i # es la velocidad normalizada calculada al dividir la velocidad a 0.5 C_i en ppm min⁻¹ por C_i en ppm.

Los tiempos de conversión para ambos sistemas decrecen en un factor de aproximadamente dos y las velocidades se incrementan en un factor de dos cuando la temperatura a su vez se incrementa de 20 a 40°.

Se notó que el tiempo máximo de conversión del óxido de nitrógeno y la velocidad de la conversión media de óxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno son dos medidas de reactividad independientes que concuerdan muy bien.

Sin embargo los resultados de estos sistemas no pueden tomarse como indicadores de que los cambios de temperatura son independientes de la naturaleza del hidrocarburo usado como reactivo.

Se encuentran ahora datos disponibles para el sistema trans-2-buteno-óxido nítrico, tanto de efectos de temperatura como de intensidad de luz. Un incremento de 20° en la temperatura causa el mismo incremento en las velocidades de fotooxidación y se obtiene un incremento de K_d de 0.20 a 0.37 min^{-1} .

El presente trabajo, realizado por los investigadores Bufalini y Altschuller, muestra que unas diferencias pequeñas de temperatura pueden causar cambios detectables en las velocidades de fotooxidación.

V.- EFECTOS BIOLÓGICOS DE LA CONTAMINACION -
CAUSADA POR LAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS.

SINTOMAS DEL SMOG PRODUCIDO POR REACCIONES FOTOQUIMICAS.

El smog fotoquímico se haya acompañado por irritaciones de los ojos, daños en las plantas, formación de ozono y un olor característico. Las mediciones muestran un máximo durante el día y valores cercanos a cero en la noche.

Con mayor detalle se ha obtenido la siguiente secuencia: A tempranâ hora la concentración de contaminantes primarios (hidrocarburos, CO, óxido de nitrógeno) se incrementa poco, los contaminantes secundarios como ozono y dióxido de nitrógeno permanecen en niveles casi nulos, causa de que no hay reacciones fotoquímicas; conforme el día pasa y se incrementa el tráfico con la emisión de hidrocarburos y NO se incrementa también la producción de NO₂, lo cual ocasiona una reducción durante 1o2 horas del NO a pequeños valores ya que casi todo pasa a NO₂, lo cual coincide con la aparición de ozono en la atmósfera que llega a un máximo al medio día y va decreciendo conforme pasan las horas en la tarde. Así mismo conforme aumenta el ozono disminuye el NO₂ hasta llegar a un valor muy pequeño en las últimas horas de la tarde.

La concentración alta de ozono es causante de daños en las plantas en áreas con smog fotoquímico con más frecuencia se considera que sus daños son más causados por unos complejos de ozono-olefinas o los productos de degradación.

Los materiales irritantes de los ojos son una mezcla de varios irritantes. Se estima que el período de vida medio de este completo es de medio día. Una parte de efecto irritante, pero de ninguna forma todo, se puede explicar por la presencia de formaldehido y acroleína así como por nitratos de peroxiacilos. Otros lacrimógenos son peróxidos de varios tipos.

EFFECTOS BIOLÓGICOS DE LOS OXIDOS DE NITROGENO.

El NO₂ es una sustancia fitotóxica, esto es causa de daños en-

la vegetación; parece que las plantas acusan agudos síntomas cuando la concentración excede de 2-2.5 ppm. Efectos tales como la supresión del crecimiento se han encontrado a concentraciones menores a 1 ppm. El óxido nítrico no es un gas muy tóxico, a la concentración en que generalmente se le halla en la atmósfera contaminada no parece ser peligroso para tiempos moderados de exposición.

El NO_2 es el más tóxico de los óxidos de nitrógeno; los efectos probados en el hombre y algunos animales casi exclusivamente al sistema respiratorio. Cuando las dosis se aumentan fuera de lo normal, se observa la siguiente secuencia; percepción de olor, irritación nasal, falta de respiración, edema pulmonar y finalmente muerte. Para exposiciones transitorias de NO_2 no hay evidencia de que ocurra algún daño a concentraciones inferiores a 3.5 ppm; se sugiere para periodos superiores a una hora una CMP (Concentración-máxima permitida) de 3 ppm. La concentración media no debe exceder a 0.5-1.0ppm.

Se ha comprobado que en la mayoría de las ciudades no se ha llegado a niveles peligrosos, sin embargo en el área de los Angeles los productos de las reacciones fotoquímicas iniciadas por el NO_2 llegan a niveles que son dañinos para la vida humana, plantas y animales.

Las cosechas también sufren daños debidos a las reacciones fotoquímicas; estos daños han sido estudiados por Middleton.

En los seres humanos el primer síntoma que se observa inmediatamente después de una exposición de este tipo de smog, es una irritación en los ojos. Se han detectado los siguientes irritantes en el smog: ozono, acrolefna, formaldehido y peroxiacetil nitrato, pero existen dudas todavía respecto a cual o cuales de estos compuestos son los causantes directos de la irritación. El ozono, por su parte además de ser irritante es un gas muy tóxico, conc.superiores a 1 ppm son definitivamente peligrosos para la salud.

VI.- PROCESOS ATMOSFERICOS DE LAVADO.

PROCESOS ATMOSFERICOS DE LAVADO.

A.-Oxidos de azufre: La mayoría de el azufre que contamina las atmósferas urbanas es emitido en forma de dióxido de azufre gaseoso; la producción mundial total de este material está estimada en 80 millones de toneladas por año; sin embargo el SO_2 sufre reacciones que lo eliminan de la atmósfera, cuya secuencia es como sigue: una gran parte del SO_2 del aire se oxida a SO_3 que reacciona con el vapor de agua del aire para dar H_2SO_4 . Este ácido reacciona con otros materiales que se hallan en el aire para formar sulfatos en especial sulfatos de amonio y de calcio. Evidencias disponibles sugieren que otra porción sustancial del SO_2 de la atmósfera es neutralizado directamente por amoniaco, u otros álkalis que se forman en el aire, y es rápidamente oxidado por éste último al sulfato correspondiente. Una precipitación logra que se eliminen esas sales del aire.

B.-Dióxido y óxido de carbono: Los sistemas biológicos y gequímicos proveen un sistema natural para acomodar, así como para reponer el CO_2 . Las plantas verdes usan el CO_2 en la fotosíntesis, pero la mayoría del material formado por las plantas se reoxida en unos pocos años retornando el CO_2 a la atmósfera, es considerable la potencialidad de estos procesos para estabilizar la concentración global atmosférica del CO_2 ; Otra influencia mayor de la concentración del CO_2 en la atmósfera del mundo es probablemente el intercambio de CO_2 con los océanos, que contienen, según se ha estimado, algunas 60 veces más CO_2 que la atmósfera.

Por otro lado en ausencia de procesos de lavado la emisión estimada de CO (200 millones de toneladas por año) sería suficiente para aumentar la concentración en la atmósfera de esta sustancia en 0.03 ppm por año; se supone que dicha acumulación existe realmente aunque no se descarta la idea de que en la atmósfera superior se -

convierta el CO a CO_2 , esto reduciría la velocidad de acumulación de Co y posiblemente daría como resultado una concentración máxima-límite, siempre que las emisiones globales fueran estables por un período largo.

C.-Oxidos de nitrógeno y productos fotoquímicos: Parece ser que los óxidos de nitrógeno liberados de la atmósfera por procesos industriales y otras actividades urbanas son tales que no se esperaba una acumulación detectable, ya que prácticamente todo el óxido de nitrógeno y NO_2 que está involucrado en los procesos fotoquímicos se convierte a compuestos orgánicos que contienen N con la exposición a la luz solar por varias horas. Incluyendo a éstos expuestos el total de los compuestos de nitrógeno emitido está bastante lejos de 100 000 ton/día que incrementaría su concentración en la atmósfera (si se distribuyese uniformemente) en menos de 10-5 ppm por año

Las moléculas orgánicas producidas en las atmósfera urbanas, así como los contaminantes orgánicos primarios que no participan en las reacciones fotoquímicas, están sujetos a los procesos de oxidación degradativa descritos con anterioridad, estos procesos eventualmente degradan cada sustancia a CO_2 , CO y H_2O . Sin embargo las cadenas de carbono de algunos compuestos orgánicos, son atacadas con relativa lentitud y las parafinas bajas pueden acumularse en la atmósfera, el metano en particular es un compuesto bien reconocido en la atmósfera general aunque esta sustancia proviene esencialmente de fuentes naturales.

En general podemos decir que en el aire las partículas mayores se extraen por medio de la fuerza gravitacional que hace que no se extiendan mucho de su lugar de origen.

Algunas partículas más pequeñas son detenidas por obstáculos tales como edificios, sin embargo las partículas de alrededor de 10 μm pueden extenderse por mucho tiempo, hasta que la lluvia las limpia, aunque es inefectiva para partículas menores de 2 μm .

VII.-MEDICION DE OXIDOS DE NITROGENO.

" MEDICION DE OXIDOS DE NITROGENO EN LA ATMOSFERA "

Se usan métodos colorimétricos para determinar NO_2 empleando como agente principalmente para la formación del color hidrocólora N (1-naftil)-etilén diamina, llamado agente de Saltzman; si se burbujea aire a través de una solución de este agente, durante 10 min a una vel. de 0.4lt/min es posible obtener una sensibilidad de algunas partes por billón. El NO_2 no da color y para su determinación se tiene que oxidar primero pasándolo por algún agente oxidante fuerte como el trióxido de cromo.

Existe un equipo automático mediante el cual se puede llevar a cabo una determinación de Saltman cada 10 min. De este equipo se puede ya disponer de una forma comercial.

A la muy alta concentración en que se encuentra en los gases de salida de los automóviles, 100-200 ppm, la absorción ultravioleta del NO_2 puede usarse como una medida cuantitativa.

Otros métodos que se han usado y que probablemente se desarrollarán más son la cromatografía de gases, la espectrometría infrarroja y la espectrometría de masa.

PREDICCIÓN DE CONCENTRACIONES DE CONTAMINANTES DERIVADOS A REACCIONES FOTOQUÍMICAS.

La predicción de contaminantes fotoquímicos secundarios en la atmósfera depende de la energía de la luz solar y se lleva a cabo principalmente cuando ésta es más brillante.

Con algunas sustancias como el ozono que simultáneamente se producen y se consumen en las reacciones atmosféricas, es difícil predecir una concentración.

Sin embargo un investigador: Frenkiel, ha realizado un interesante trabajo por el cual ha estimado las contribuciones de vehículos, Industrias y otras fuentes de ozono como una función de las horas transcurridas en el día en una localización urbana.

Un punto de especial importancia por este investigador es que las contribuciones de ozono de las varias fuentes no son simplemente aditiva; esto implica que para la predicción de las concentra

ciones atmosféricas hay que tener muy en cuenta la cinética de --
las reacciones atmosféricas.

VIII.- LA CINETICA Y EL EQUILIBRIO DE LOS OXIDOS
DE NITROGENO.

" LA CINETICA Y EL EQUILIBRIO DE LOS OXIDOS DE NITROGENO "

Existen por lo menos seis óxidos de nitrógeno estables conocidos (y una forma inestable, el trióxido), los cuales se enlistan a continuación:

óxido nitroso N_2O	trióxido de nitrógeno NO_3
óxido nítrico NO	sesquióxido de nitrógeno N_2N_3
dióxido de nitrógeno NO_2	tetróxido de nitrógeno N_2O_4
pentóxido de nitrógeno N_2O_5	

De todos estos los únicos importantes en la contaminación del aire son el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno, los demás óxidos - aun cuando existen en el equilibrio con los antes mencionados, tienen unas concentraciones de equilibrio extremadamente pequeñas.

Las composiciones de equilibrio de las mezclas nitrógeno oxígeno, - calculadas a partir de los datos termodinámicos, muestran que no se forman cantidades de alguna importancia de óxido nítrico sino a - altas temperaturas. En el aire a 1 atm. y a temperaturas desde -- 1200-7000°K. además del óxido nítrico se hallan presentes átomos de oxígeno y dióxido de nitrógeno en cantidades detectables a altas - temperaturas. Hay una temperatura óptima para la formación de óxido nítrico (aproximadamente 3000°K) y a esta temperatura la concentración del óxido nítrico es de 5.2%. A menores presiones se reduce - esta concentración máxima, por ejemplo a 0.01 atm. la máxima concentración es 2.2%.

Los cálculos de equilibrio muestran que cantidades de importancia de óxido nítrico se pueden formar a las temperaturas de combustión (1300-2500°C); la concentración real bajo condiciones prácticas dependerá de las velocidades de formación y descomposición de los - óxidos de nitrógeno.

Los detalles de la reacción que ocurre en las flamas durante la formación del óxido nítrico no han sido entendidos aún con claridad. En algunos casos, se producen concentraciones de óxidos de nitrógeno mucho mayores que las que se esperarían de sus valores de equilibrio obtenidos de la Cinética en los casos en que no hay flama. Los datos más relevantes en cálculos de la formación de óxido nítrico en flamas de hidrocarburos de bajo peso molecular han sido dados por Zeldovitch. Singer uso los datos de Zeldovitch para llegar a la derivación de la siguiente ecuación, que es una forma conveniente para calcular la velocidad de formación del óxido nítrico en flamas de hidrocarburo-aire (con exceso de aire):

$$dX_t = 6.1 \times 10^{14} (N_2) (O_2)^{1/2} \frac{1-X_e^2}{X_e^2} t \exp \left(\frac{-128,000}{RT} \right) \text{ppmNO/seg.} \quad (1)$$

en donde t es el tiempo de residencia en segundos, a la temperatura $T^\circ K$; (N_2) y (O_2) , son los porcentajes en volúmen de nitrógeno y oxígeno y se supone que son los valores de equilibrio de combustión; X_t y X_e son las concentraciones de óxido nítrico en ppm a $T^\circ K$ al tiempo t y en el equilibrio, respectivamente.

Para flamas "ricas" y estequiométricas, la concentración de oxígeno puede obtenerse a partir de las tablas de la composición en el equilibrio, con sustituciones de este valor en la anterior ecuación obtenemos, a 1 atm. la siguiente ecuación:

$$(2) \quad \frac{dX_t}{dt} = 5 \times 10^{16} (N_2) \frac{1-X_e^2}{X_e^2} \exp \left(\frac{-14900}{RT} \right) \text{ppm.NO/seg.}$$

Si el flujo de velocidad en los gases nacientes y el perfil de temperatura en la flama se conocen, entonces puede calcularse la concentración de óxido de nitrógeno en varios puntos.

En la siguiente tabla (8-1) se enlistan los resultados experimentales de varios investigadores, los cuales han estudiado las flamas de gas doméstico o gas natural, y se comparan con los valores calculados por Singer quien usó las ecuaciones (1) y (2). Los valores experimentales calculados concuerdan satisfactoriamente para flamas estequiométricas y con exceso de aire, pero no así para flamas a una distancia de muestreo de 24 in. o menores. Singer midió concentraciones de óxidos de nitrógeno en diferentes puntos de una flama propano-aire, estequiométrica y encontró que aquellas son dos veces mayores que los valores calculados, y para flamas "ricas", este incremento es de seis a siete veces.

CONCENTRACIONES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS DE OXIDO NITRICO EN FLAMAS.

TABLA 8- 1

Referencia	Concentración combustible/aire fracción estequimé trica.	Distancia. de muestreo h, in.	Temp.°K. flama pri maria.	Conc.de NOppm.		EX.	CAL.	Eq.
				EXP.	ti a h.			
1a.	0.9	1	2200	2200	27±3	18	3870	
	1.0	1	2280	2280	27±3	19	2670	
	1.1	1	2330	2330	27±3	14	826	
2a ^b	0.89	24	2010	1030	33±3	33	2400	
	1.0	24	2120	1030	53±3	53	1138	
	1.1	24	2280	1030	52±5	13	289	
3 ^c	0.82	100	1940	755	18±1	18	2660	
	1.0	100	2080	755	49±16	49	1120	
	1.1	100	2060	755	16±7	12	148	

a) flama aire-gas doméstico.

b) flama aire-gas natural. Se llevó a cabo en un aparato con enfriamiento de vapor, en un cilindro de 1 in de diámetro X 24 in de largo.

Los productos de combustión se apagaron rápidamente a la salida.

c) flama-aire-gas natural. Se llevó a cabo en un aparato de 4 in de diámetro X 13 ft. de largo. Se tomó un muestreo de los productos de combustión a 100 in del quemador.

- REFERENCIAS: 1.-P.A.Cubbage and K.C.Ling, Composition of combustion products, the gas Council (England), R.C.GC., 100, 1963.
- 2.-R.C.Seagrave, H.H.Reamer, and B.H. Sage, combust.Flame 9,7, (1963)
- 3.-G.N. Ritcher, H.H., Reamer, and B.H. Sage, J. CHm.Eng.Data, 8, 215- (1963).

Las razones de tan poca coincidencia en los datos mencionados, entre los valores experimentales y los calculados se desconocen. Las posibles razones son los diferentes combustibles (Zeldovitch usó combustible de alrededor de 45% de metano), los diferentes tamaños de la flama, la configuración de los hornos y los métodos de muestreo.

En consecuencia actualmente las ecuaciones de Zeldovitch pueden usarse sólo para dar una idea de orden de magnitud.

La mayoría de los investigadores, han considerado que el óxido nítrico se forma inicialmente en la flama, y después se oxida a dióxido de nitrógeno cuando los gases de salida entran a la atmósfera.

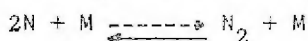
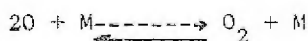
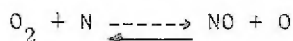
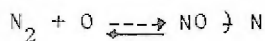
Sin embargo un estudio reciente sugiere que en algunos casos esa suposición no es correcta (R.B.Rosenberg y D.H.Larson, American Gas Assoc. Inc. Basic Reserch Symp., Institute of Gas Technology, Chicago, 1967). El quemador usado en esta experimentación tiene una alimentación primaria con 67% (en cantidades estequiométricas) de aire, y una alimentación secundaria con el resto.

Los resultados encontrados son los siguientes:

- 1.-El NO_2 se forma en la zona de precalentamiento de la flama. Esta zona se extiende de la base del calentador a la parte baja de la flama.
- 2.-Parte de este dióxido se descompone a óxido nítrico, dentro o justo encima de la flama.
- 3.-El óxido nítrico adicional se forma dentro o justo encima de la flama por un mecanismo distinto.

4.-La total formación de óxidos de nitrógeno se completa a alturas superiores a 1.1 cm. sobre la flama. A una temperatura estimada de flama de 2300°K la total concentración de óxidos de nitrógeno encontrada a 1.1. cm.de altura y mayores fué de 12ppm.

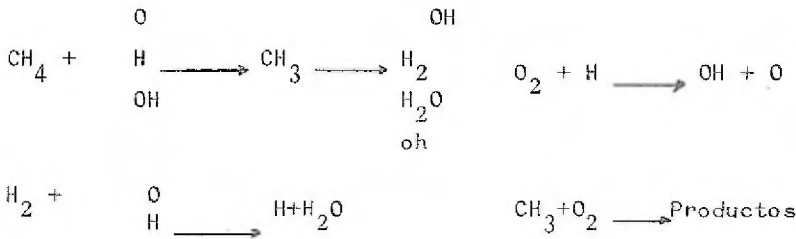
El siguiente conjunto de ecuaciones se propone como un esquema razonable de acuerdo a las observaciones anteriores:



Usando los valores para las constantes de velocidad dadas por Schofield(K.Schofield Plant. Space Soc. 15,643 (1967) estos esquemas de reacción y un modelo matemático del perfil de la temperatura de la flama se usaron para calcular el curso completo.

El modelo presupone el equilibrio entre las formas atómicas y moleculares de oxígeno y nitrógeno. Los resultados de estos cálculos predijeron que sólo alrededor de 1 ppm del óxido nítrico y casi nada de NO_2 produciría, lo cual está bastante lejos de los valores encontrados en la realidad.

La consideración más sospechosa de este modelo, es el haber supuesto un equilibrio entre las formas atómicas y moleculares del oxígeno y el nitrógeno. Aunque se sabe que oxígeno y nitrógeno se hallan presentes en su forma atómica en concentraciones superiores a las de equilibrio, se desconocen las concentraciones exactas en varios puntos. Las concentraciones estimadas de los óxidos de nitrógeno en una flama de metano, se derivaron aplicando la hipótesis del estado estacionario a las siguientes ecuaciones:



Las concentraciones estimadas de oxígeno atómico calculadas fueron de 10-50 veces mayores que las concentraciones de equilibrio usadas en el primer conjunto de cálculos y a esa alta concentración de oxígeno atómico, se producirán mayores concentraciones de óxidos de nitrógeno.

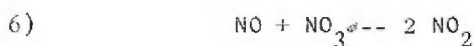
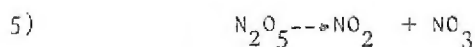
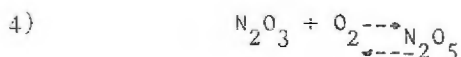
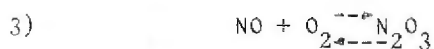
A partir de los cálculos y los experimentos antes descritos se puede concluir que la flama no actúa exclusivamente como una fuente de calor en la reacción de oxígeno y nitrógeno para formar óxidos de nitrógeno, sino que también provee radicales libres y especies atómicas. Esta conclusión se basa en casi todas las observaciones hechas a emisiones de hornos, máquinas de combustión interna y otros equipos de combustión. En otras palabras los cálculos hechos usando sólo las concentraciones de oxígeno y nitrógeno en la alimentación y la temperatura de combustión, pero no considerando los radicales libres y átomos, subestima la emisión real de óxidos de nitrógeno a la atmósfera.

La estructura y la química de las flamas es compleja, varía de un tipo a otro de combustible, de un estado físico del combustible a otro. Por lo tanto no es raro que la formación de óxidos de nitrógeno que depende también de esas variables cambie mucho y sea por lo mismo difícil de predecir.

Aunque el óxido nítrico puede ser el que se encuentra en mayor cantidad en los gases nacientes inmediatamente después de la combus

ción, una vez que los gases se ventean a la atmósfera en donde hay un exceso de oxígeno se lleva a cabo una oxidación de dióxido de nitrógeno. El mecanismo real de esta oxidación ha sido discutido por varios investigadores. Rasing en 1905, reportó que la reacción era de tercer orden; de segundo orden con respecto al óxido nítrico y de primer orden con respecto al oxígeno. El orden ha sido confirmado por investigadores subsecuentes a presiones menores a 50 mm.de Hg. pero se han propuesto varios mecanismos diferentes para explicar la reacción. La reacción tiene un coeficiente negativo de temperatura y el mejor valor para la energía de activación es -1.5 K-cal/mol . (A.F. Troman Dickenson, Gas Kinetic, Butterword Scientific Publications, London, 1955, p.264).

La presión parcial del óxido nítrico usada en este último trabajo fué mucho mayor que la hallada en atmósferas contaminadas algunos trabajos más recientes enfocados a la contaminación del aire, se han llevado a cabo para la reacción a concentraciones tan bajas como unas pocas partes por millón. Glasson y Tuesday, usando un espectrofotómetro infrarojo, midieron la oxidación a concentraciones de 2-50 ppm. y encontraron una velocidad de tercer orden comparable con los valores anteriormente encontrados. Un reciente y cuidadoso estudio de la oxidación hecho por Morrison, Rinker y Corcoran parece ser la mejor fuente de datos para aplicarse a problemas de la contaminación del aire. El óxido nítrico en una concentración de 2-75 ppm. reacciona con el oxígeno de 0.3-25% en volumen a 27°C. y los productos se analizaron mediante cromatografía de gases. La cinética observada se explicó mediante la siguiente secuencia de ecuaciones:



Las reacciones 1-4 llegan rápidamente al equilibrio, mientras que 5 y 6 son comparativamente lentas y proceden a velocidades medias. La reacción reversible de la ecuación 5 puede despreciarse a causa de que la constante de velocidad K_5 es proximately dos veces menor que K_6 . Las reacciones 1 y 3 han sido estudiadas bastante y se sabe que llegan al equilibrio casi instantáneamente. La reacción 2 ha sido estudiada por otros investigadores pero no han logrado medir su constante de velocidad. Al trióxido de nitrógeno se le ha observado espectroscópicamente y se le considera como un paso intermedio en la descomposición del pentóxido de nitrógeno. Tomado esto en cuenta se ha encontrado la siguiente ecuación para la reacción total:

$$\frac{d\text{NO}}{dt} = 2K_6K_2(\text{NO})^2(\text{O}_2) + K_5K_3K_4(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{O}_2) \quad (\text{A})$$

Los datos cinéticos de Morrison, Rinker y Corcoran sigue muy bien a esta ecuación con los siguientes valores para las constantes:

$$2K_0K_2 = (1.313 + 0.016) \times 10^4 \text{ litros}^2/\text{g mol}^2/\text{seg.}$$

$$K_5K_3K_4 = (1.276 + 0.028) \times 10^4 \text{ litros}^2/\text{g mol}^2/\text{seg}$$

Esta ecuación puede usarse como una forma empírica de calcular la velocidad de oxidación del óxido de nitrógeno en la atmósfera independientemente de las correcciones o de otro esquema de ecuaciones diferentes al anteriormente descrito.

Usando la ecuación (A) se calcularon las velocidades iniciales de oxidación en la atmósfera, para varias concentraciones iniciales de óxido nítrico, las cuales se presentan en la siguiente table:

CONCENTRACION INICIAL DE OXIDO NITRICO ppm	VELOCIDAD INICIAL DE OXIDACION ppm/min
---	---

1	0.0003
10	0.03
100	3.0

La concentración máxima de óxido de nitrógeno en la atmósfera es aproximadamente 3 ppm y dentro de este nivel excepcional alto tan solo el 1% de acuerdo a este cálculo se oxidaría en el transcurso de 100hr. Sin embargo en los Angeles se ha comprobado que el óxido de nitrógeno puede convertirse casi completamente a dióxido de nitrógeno en 3 ó 4 hr., lo cual implica que otras reacciones tales como la descomposición fotoquímica deben tomarse en cuenta para ver el porqué de esta rápida oxidación.

La concentración de óxidos de nitrógeno en los gases nacientes de salida de la combustión (óxido nítrico) puede ser tan alta como 3000 ppm, pero a causa de que la concentración del oxígeno es baja, la oxidación es mínima hasta que los gases salen a la atmósfera. Por ejemplo en gases que contengan 2000 ppm de óxido nítrico y de 0.5-5%

en volúmen de oxígeno, la velocidad de oxidación es de sólo 0.5-5ppm/

Normalmente los gases de salida se muestrean solo una fracción de segundo después de haber dejado la zona caliente y bajo esas condiciones no se detecta dióxido de nitrógeno. Si en cambio los gases de salida se almacenan durante periodos apreciables, se detectan cantidades considerables de dióxido de nitrógeno. Si los gases se diluyen poco en la atmósfera y se llega a una concentración local alta, la oxidación será rápida; en cambio si los gases se diluyen mucho en la atmósfera como sería el caso de un automóvil en movimiento, la oxidación puede ser mucho menor.

Durante la combustión de los derivados del petróleo, junto con los óxidos de nitrógeno se forma monóxido de carbono, que es el principal contaminante del aire, en consecuencia cualquier modificación en los sistemas de combustión con la mira a reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno, debe tomar en cuenta el efecto concomitante entre estos contaminantes. Consideraciones termodinámicas y cinéticas similares a las usadas en el estudio de los óxidos de nitrógeno revelan que, la concentración del monóxido de carbono es menor cuando la relación aire-combustible es alta, la temperatura de la flama es alta y la velocidad de enfriamiento de los gases de salida es baja. Precisamente las condiciones que favorecen una alta concentración de óxidos de nitrógeno. Si por otro lado las condiciones son tales que se encuentra una baja concentración de óxidos de nitrógeno, esto es cuando la relación aire-combustible es baja, cuando la temperatura de la flama es baja, la velocidad de enfriamiento rápida, se puede ver que todo eso favorece una alta concentración de monóxido de carbono. Esto nos indica las dificultades que se encuentran asociadas con los métodos de control basados en una simple modificación de las condiciones de combustión. Respecto de una posible solución a este problema analizaremos dos interesantes estudios, de mucha actualidad sobre la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno

En cuanto a la predicción teórica de la concentración de los óxidos de nitrógeno en flamas, no es aún posible hacerlo con exactitud, aquí hemos considerado los trabajos que se han hecho al respecto, si no todos cuando menos varios de los más interesantes. Se precisa de más investigaciones en el campo de la química de las flamas, para poder tener información teórica confiable en este aspecto. En consecuencia por lo pronto, la única forma disponible de conocer la extensión de la contaminación por óxidos de nitrógeno, es la medición directa de las fuentes contaminantes durante su superación.

IX.- METODOS DE CONTROL.

*

MÉTODOS DE CONTROL

Los métodos para controlar los óxidos de nitrógeno en la atmósfera están menos desarrollados que los existentes para otros contaminantes atmosféricos.

Hay esencialmente 2 formas de controlarlos, una es modificando las fuentes de emisión para que haya menos óxidos de nitrógeno, o en el caso de que ésto sea muy difícil o no convenga, extrayendo los óxidos de nitrógeno de los gases de salida antes de permitir que éstos entren en la atmósfera.

Los varios métodos que se han sugerido son:

Modificación de la fuente original:

1.-Fuentes móviles:

- a) cambios en el diseño de las máquinas, como por ejemplo en el sistema de inyección.
- b) Recirculación de gases de salida.
- c) reemplazar las máquinas convencionales de gasolina y diesel por turbinas de gas.
- d) Reemplazar las máquinas de combustión interna por motores eléctricos.

2.-Fuentes estacionarias:

- a) Cambios en el diseño del horno.
- b) combustión de 2 pasos.
- c) cambio en el tipo de combustible, por ejemplo de petróleo a gas.
- d) Inclusión de aditivos en el combustible que reduzcan la formación de óxidos de nitrógeno.

Remoción de los óxidos de nitrógeno de los gases de salida.

1.-Fuentes móviles o estacionarias.

- a) Absorción por líquidos, por ejemplo soluciones de sulfato de hierro o hidróxido de calcio.

- b) absorción por sólidos, por ejemplo sílica gel-tamices moleculares.
- c) reducción catalítica con o sin la adición de un gas reductor.
- d) reducción térmica por quemado en una flama rica en combustible.
- e) reacción en fase gaseosa con otros compuestos para producir materiales que se separen más fácilmente de la corriente gaseosa.

Modificación de fuentes móviles.-Las variables de diseño que son conocidas en las máquinas de combustión interna para disminuir la emisión de óxidos de nitrógeno, como por ejemplo la relación aire combustible, no pueden ser alteradas fácilmente sin perder la eficiencia, o sin que haya un aumento en la emisión de CO., lo cual complica bastante el problema.

En las máquinas de diesel y gasolina se recomienda a los fabricantes el menor, o mejor dicho la menor capacidad de máquina posible para el funcionamiento requerido.

Para máquinas de diesel y gas un método efectivo en la reducción de las emisiones de estos óxidos, ha sido la recirculación de una fracción de los gases de salida; las cantidades de gas recirculando varían entre 15 y 20% del volumen de la mezcla aire-combustible a tantos por ciento menores tiene lugar una reducción menor de los óxidos y a mayores % el funcionamiento de las máquinas es deficiente.

Los automóviles con recirculación de gases de salida emiten por lo menos un 80% menos de óxidos de nitrógeno que autos similares sin esta modificación. El % de otros componentes en los gases de salida cambia también, cosa que no hay que perder de vista. El dispositivo de la recirculación causa una pequeña variación incrementando la relación aire-combustible. El consumo de combustible permanece casi invariable. No aparecen depósitos anormales en la cámara de combustión, en las bujías o alrededor de las válvulas de salida después de un manejo de varios miles de Km., por el contrario la recirculación es ventajosa porque reduce el desgaste de anillos entre un 50-90%, hay también menores temperaturas de combustión, así como una apreciable descomposición de óxidos de nitrógeno.

La recirculación de óxidos de nitrógeno es un método promisorio para la reducción de los mismos en los gases de salida, porque se requiere tan sólo una pequeña modificación en la máquina, el mantenimiento de este sistema es mínimo y se reduce también el CO.

El reemplazo de máquinas de combustión interna por turbinas nos dará una reducción en los óxidos de nitrógeno y otros contaminantes, sin embargo hay problemas técnicos y sobre todo económicos para llevar a cabo esta solución.

El uso de propulsión eléctrica es también una solución, que puede llevarse a la práctica en México sobre todo aumentando el uso de los trolebuses, en sustitución de los camiones hasta donde sea posible en automóviles aún no se ha logrado producir a nivel comercial un vehículo que responda a las necesidades de potencia que se precisan para el traslado en la ciudad, los autos eléctricos se están usando para campos de golf y trabajos similares.

Modificación de fuentes estacionarias:-Los hornos con fogón tangencial producen la mitad de las emisiones de los de fogón horizontal.

Una reducción importante puede conseguirse cambiando el método de mezclar el aire y el combustible, así como también quemando el combustible en dos etapas.

Normalmente el aire (que es del 115-130% de la cantidad estequiométrica requerida para la combustión completa) se adiciona como aire primario y secundario con el petróleo antes de entrar en el quemador; en la combustión en dos pasos sólo del 90-95% del aire total es introducido en el quemador con el combustible, y el resto entra como aire terciario. En las unidades con fogón horizontal la combustión de dos pasos puede reducir la emisión de óxidos de nitrógeno en un 50% comparado con la operación de un solo paso, una ventaja adicional en este sistema es que se incrementa la transferencia de calor. Para un control parcial el sistema es bueno porque no requiere la inversión de un

gran capital, como sería el caso del sistema catalítico.

Si es posible hacer una selección del combustible, el orden de preferencia para lograr una emisión con pocos óxidos de nitrógeno es gas, petróleo y el menos deseable es el carbón.

Si en lugar de aire para la combustión se usa oxígeno puro se elimina en mucho el problema de la emisión de óxidos de nitrógeno.

ELIMINACION DE OXIDOS DE NITROGENO DE LOS GASES.

La eliminación de óxidos de nitrógeno por absorción en líquidos se usa expresamente en las plantas de HNO_3 . Como líquidos absorbedores pueden usarse agua, soluciones amoniacales.

En la producción de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo, se eliminan los óxidos de nitrógeno pasando ácido sulfúrico al 90%, o mejor dicho pasando los gases por ácido de esta concentración, lo cual reduce los óxidos de nitrógeno hasta un valor muy pequeño.

Se llevaron a cabo experimentos, realizados por "The U.S. Bureau of Mines", en los cuales se pusieron en torres de lavado gases de salida de máquinas diesel, encontrándose que para el lavado el líquido más efectivo fué el sulfato ferroso en solución; la reducción en la concentración de óxidos de nitrógeno fué del orden de un 15-50%.

Las desventajas de la absorción por líquidos son las siguientes: baja eficiencia, ya que se logra un 50% como máximo, además las soluciones de desecho producidas en el lavado, no tienen utilidad.

Se han hecho estudios también con absorbedores sólidos, principalmente con sílica gel, y más recientemente con zeolita, con las que se han logrado absorciones del 80-90% de los óxidos de nitrógeno, también se hicieron estudios con carbón activado, pero en la práctica se le encontraron muchas desventajas. Los problemas que se han observado con los absorbedores sólidos, para control en gran escala son similares a los de los líquidos.

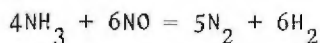
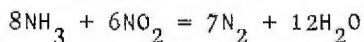
Un método mucho más atractivo es la descomposición catalítica de los óxidos de nitrógeno, porque los productos de la descomposición, N_2 y O_2 se ventean a la atmósfera, no existiendo el problema de qué hacer con ellos como en los casos anteriores. Como catalizadores han dado un buen resultado: platino de una temperatura de 1000-1500 °C, aleaciones de platino-iridio, óxido de cobre, depositado en sílica gel. La única aplicación de gran escala que existe actualmente es en los gases de cola de plantas de ácido nítrico.

Los más efectivos catalizadores son los metales de platino. Alrededor del 90% de los óxidos de nitrógeno se descomponen por este proceso. Dependiendo del tipo y cantidad del combustible adicionado el tratamiento puede ser uno de los siguientes:

1.-Decoloración de la cola del gas; el NO_2 primero se reduce a NO incoloro, el siguiente paso que es la reducción a nitrógeno no tiene lugar de forma apreciable hasta que el oxígeno presente en el gas que tiene los óxidos de nitrógeno ha reaccionado con el gas combustible. En este caso la cantidad de combustible adicionado es menor que la suma estequiométrica de oxígeno más NO_2 se involucra aquí una menor cantidad de calor que en la reducción completa.

2.-Completa reducción de óxidos de nitrógeno. Combustible en igual cantidad que la relación estequiométrica mencionada en el punto anterior. El calor involucrado se recupera, y puede ser usado para operar compresores y generadores.

3.-Eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno. El amoníaco reacciona de una forma selectiva con los óxidos de nitrógeno pero no con el oxígeno:



Este método es útil en situaciones que no justifican la instalación del equipo para recuperación de calor.

Por otro lado, el catalizador más usado para todos los gases es-

el paladio soportado, sin embargo no se usa para el amoniaco. Los soportes son de cerámica en una disposición muy similar a la de un panel de miel, lo cual da mayor superficie activa y menor caída de presión a través de la cama catalítica.

Respecto de los gases de salida en los automóviles podríamos decir lo siguiente:

contienen aproximadamente 4.6% de CO, 1% de oxígeno, 0.1% de óxidos de nitrógeno dentro de los contaminantes que más nos interesan. La cinética de la reacción catalizada por un catalizador de bario-cobre cromo fué analizada por Ayen y Yu-Sim, quienes concluyeron que el paso que determina la velocidad de reacción es la reacción entre el CO absorbido y las moléculas de NO_2 que se hallaban en sitios adyacentes. En otro lugar del presente trabajo se analiza más a fondo la cinética de las reacciones fotoquímicas.

Aunque los últimos gases que salen de los automóviles no contienen cantidades importantes de compuestos de azufre, los gases de desecho de los hornos de petróleo y de carbón, en los cuales el combustible quemado contiene cantidades apreciables de SO_2 así como de óxidos de nitrógeno. Algunos trabajos preliminares se han llevado a cabo para la reducción simultánea de SO_2 y NO por CO. Una reducción del 90% se ha logrado pasando estos gases mezclando con CO sobre cobre soportando en aluminio a 1000°F .

Haciendo una ligera revisión de lo dicho hasta aquí sobre los métodos de control se podrá ver que estos dependerán del grado de control requerido, el costo y la fuente particular de emisión.

El grado de control requerido depende de la concentración de óxidos de nitrógeno en la atmósfera que se considere tolerable para exposiciones que abarquen períodos largos de tiempo. La concentración sugerida por Larsen de 0.1 ppm. (valor medio para una hora) parece ser bueno para la concentración de óxidos de nitrógeno; si se llega a

este punto las emisiones de estos óxidos tendrán que ser reducidas en un 90%. Si se quiere resolver el problema tienen que tomarse en cuenta tanto las fuentes móviles como las estacionarias. En ambos casos el método más efectivo de acuerdo a los conocimientos actuales es la reducción catalítica.

A causa de que los métodos de control en general, están aún - en desarrollo, no es posible todavía hacer estimaciones satisfactorias de costos de estos controles.

X.- REDUCCION CATALITICA DEL OXIDO NITRICO CON
MONOXIDO DE CARBONO.

*

REDUCCION CATALITICA DEL OXIDO NITRICO CON MONOXIDO
DE CARBONO.

Se ha logrado la reducción del óxido con monóxido de carbono, -- usando un catalizador de cremito de cobre, a temperaturas de 115-270°C. Se ha llegado a lograr una reducción de 90% a temperaturas mayores de 200°C, a un espacio velocidad de 16,000Hr⁻¹. Se lleva a cabo una reducción parcial de NO a NO₂ a bajas temperaturas, seguida por una reducción completa a N₂ al incrementarse la temperatura. El agua no afecta la reducción del NO pero ocasiona la formación de amoníaco. Si hay oxígeno presente preferencialmente oxida el CO a CO₂. Este sistema tiene la ventaja de tener una aplicación práctica para eliminar el óxido nítrico de los gases de salida de los automóviles. Por eso nos parece sumamente interesante, ya que como se había visto con anterioridad, los principales contaminantes de la atmósfera, debido a los gases expelidos por los automóviles, son en primer lugar el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno, en especial dentro de éstos últimos el óxido nítrico. El presente trabajo hecho por Bader y Doerr, basándose en estudios anteriores logró una aplicación práctica para eliminar simultáneamente a los contaminantes susodichos. Con anterioridad la reducción catalítica homogénea y heterogénea de los óxidos de nitrógeno había sido objeto de un gran número de estudios de laboratorio. Wise y French (J.Chem.Phys. 20, 22, 1952) demostraron que la reducción del NO es heterogénea excepto a altas temperaturas, cuando se autocataliza. Yuan y sus colaboradores encontraron que a temperaturas menores a 1,100°C la reducción del NO se lleva a cabo en una reacción de orden cero al ser catalizada superficiales, sobre 1,400°C se lleva a cabo una reacción homogénea de segundo orden. Estos resultados son similares a los obtenidos por Fraser y Daniels (J.Phys.Chem. 62,215, 1958), quienes estudiaron varios catalizadores. Sakaida y sus colaboradores, utilizando un catalizador platino-niquel-aluminio, -

determinaron que la descomposición del NO es de segundo orden del - 425-540° y de 1-15 atm. Aven y Peters investigaron la reducción de - NO con hidrógeno. Batta, Solymosi y Szabo, estudiaron la descomposi- ción del óxido nítrico en óxido cúprico, encontrando que el oxígeno- causa desviaciones hacia un comportamiento de primer orden, pero al- tera en forma mínima la energía de activación. Sourirajan y Blumenthal estudiaron la descomposición del NO entre 250- 1000°C a unas concen- traciones de 300-2,100 ppm y reportaron como el mejor catalizador - uno formado por CUO-Sílica Gel. Todos estos estudios apuntan la posi- bilidad de eliminar a los óxidos de nitrógeno de los gases de dese- cho de los automóviles.

Taylor estudió una velocidad de catalizadores y encontró varios aumen- tos en la reducción de NO al estar presente el monóxido de carbono. - Roth y Doerr hicieron más extenso este trabajo al determinar que las- mezclas de Co, NO, N₂, reaccionan con catalizador de cromito para dar cantidades de CO₂ mayores a las esperadas de acuerdo con el NO consu- mido.

Todos estos trabajos mencionados con anterioridad son de sumo in- terés en estudios sobre los óxidos de nitrógeno, sin embargo la exten- sión de la presente tesis o mejor dicho monografía, no permite ahon- dar en ellos; sin embargo se mencionan para tener antecedentes sobre- el trabajo a que se hace referencia a continuación, que describe los- detalles de la investigación de la descomposición del oxígeno nítrico en la presencia de monóxido de carbono usando un catalizador comercial de cromito de cobre. Como se había ya dicho este trabajo tiene aplica- ción práctica para los gases de desechos emitidos por los automóviles.

EXPERIMENTACION.

El sistema experimental usó tanques en los que reaccionaron ga- ses, incluyendo óxido nítrico, monóxido de carbono y nitrógeno. El - flujo se reguló manualmente y se calibró por medio de rotámetros, -

Los gases pasaron primero a un precalentador con una coraza de aluminio de aproximadamente 28 cm. de diámetro interior y 66 cm. de alto. Un agitador aseguró la distribución uniforme del calor. El reactor consistió de un tubo de acero inoxidable de pared delgada, de 2.54 cm. de diámetro interno, de 61 cm. de longitud, empacado con 5 mm. de borosilicato en forma de pequeñas cuentas.

La capa de catalizador de 50 ml se soportó en aproximadamente 60 ml. de cuentas de borosilicato de 5mm.

ANÁLISIS:

Los análisis se realizaron por espectroscopia infraroja, usando un espectrométero Perkin-Elmer Modelo 21.

La absorción infraroja se midió como sigue: CO, 4,6 micrones; CO₂, 2.6 micrones, NO, 5.2 micrones; NO₂, 6.1 micrones; y N₂O, 7.6 micrones. Las muestras gaseosas tomadas en unos recipientes Scotchpak se transmitieron inmediatamente a las celdas de espectrómetros con objeto de minimizar la conversión de NO a NO₂.

Los espectros se compararon con determinados estándares preparados previamente en nitrógeno. La descomposición se basa en NO_x (NO+NO₂) ya que el NO₂ formado al tomar la muestra es generalmente muy poco (menos de 30 ppm de NO₂ en 1,500 ppm de NO).

Procedimiento: El precalentador y el reactor se ajustan primero a la temperatura deseada. Se adiciona entonces el CO, NO y N₂ en composición y al espacio velocidad deseada. Se toma el perfil de temperatura a través de la cama del catalizador. Se toman muestras una vez llegado al equilibrio. Se nota que sin el catalizador la reacción no incrementa su velocidad.

CATALIZADOR: El catalizador usado fué cromito de cobre comercial CuO 203 fabricado por Harshaw Chemical, Co. El fabricante dió la composición de 82 % de CuO y 17% de Cr₂O₃. Las propiedades medidas del

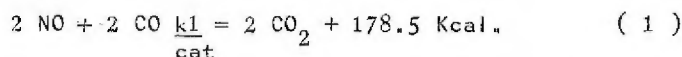
catalizador fueron las siguientes: Dureza 11 Kg., superficie activa 4 Mt.². por gramo, volumen de poro 0.16 cc/gramo, radio medio de poro 780 Å.

Se encontró que el estado de oxidación-reducción del catalizador tenía influencia en la eficiencia de la reacción. La velocidad en la reducción del catalizador es una función de la temperatura y de la concentración del CO.

RESULTADOS: La reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en presencia de monóxido de carbono se encuentra compilada en la figura 10-1, que ilustra la interrelación entre la eficiencia de reducción, temperatura interna y espacio velocidad.

La composición inicial del gas fué: 1,500 ppm de NO y 1% de nitrógeno. A un espacio velocidad de 8,000 Hr⁻¹ y 122°C cuando mucho se logra una reducción de 85% de NO. El efecto que se produce al variar la concentración del NO puede verse en la figura 10-2. A temperaturas inferiores a 146°C se nota un pequeño decremento en la remoción del NO al incrementar su concentración. Alrededor de los 146°C una variación de la concentración del NO de 500 a 9,000 ppm. no modificó significativamente la reducción a 12,000 Hr⁻¹.

La reducción total de NO por CO:



Sin embargo fué de interés determinar si la reducción parcial involucraba otros óxidos de nitrógeno que estuvieran en la reacción total. Por ejemplo:

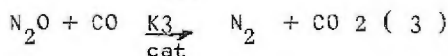
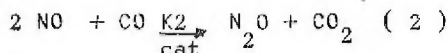
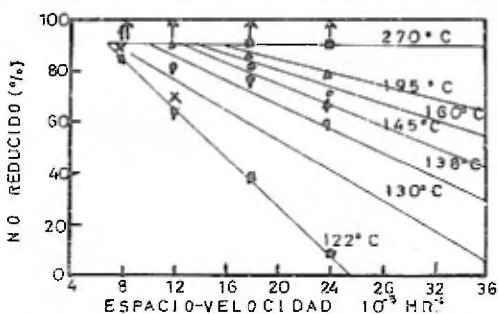


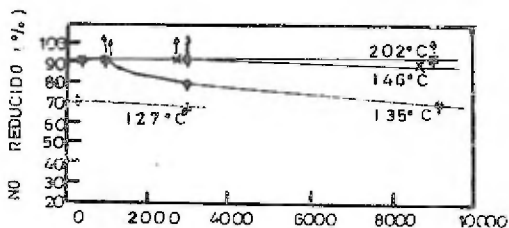
FIG. 10-1



Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno.

Las temperaturas son para los gases que entran al reactor medidas a 0.7 cm. antes de llegar al catalizador.

Gases de entrada: 1% 1500 pp.m. de NO de N₂.



Efecto de la concentración del NO en la reducción catalítica.

Las temperaturas son para los gases que entran al reactor medidas a 0.7 cm. antes de llegar al catalizador.

Gases de entrada: 1% CO + NO en N₂.

Espacio-Velocidad: 12000 hr⁻¹.

FIG. 10-2

Se confirmó la reducción parcial. La figura 10-3 muestra la reducción de 1500ppm en 1% de CO a un espacio velocidad de 12000 hr^{-1} . Hay un repentino aumento de N_2O conforme se inicia la reacción 2 aproximadamente 115°C. Un pico aparente de 450 ppm. de N_2O se encuentra a 130°C. Este punto corresponde a una reducción total de aproximadamente el 70% de la concentración inicial de 1500ppm.- Alrededor del 86% del NO eliminado se detecta por el N_2O medido, - esto es midiendo el N_2O se sabe cuanto NO se eliminó. La concentración del N_2O decrece rápidamente conforme aumenta la temperatura hasta llegar a ser menor a 50 ppm alrededor de 165°C. Cuando se logra la reducción completa de el NO el N_2O desaparece de la corriente gaseosa. La figura 10-3 indica también la elevación de temperatura asociada con la pérdida de calor. La temperatura máxima de la cama o lecho catalítico se grafica con la temperatura interna correspondiente.

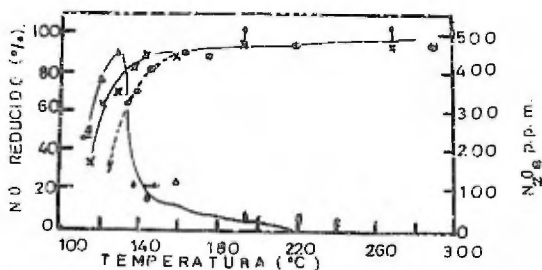
Los incrementos diferenciales de temperatura varían desde aproximadamente 10° a 115°C de temperatura interna hay unas variaciones desde 25°C a temperaturas internas superiores a 145°C.

Los niveles de N_2O como una función de la temperatura para varios espacios velocidad se muestran en la figura 10-4. Es evidente el importante efecto de la temperatura, particularmente a niveles cercanos a la iniciación de la reacción. Un monte en la concentración del N_2O se nota al haber un decremento en la temperatura con una disminución en el espacio velocidad. A menores temperaturas la que domina es la reacción 2. A temperaturas mayores a 160°C la reacción 3 se lleva a cabo a una velocidad tal que el producto intermedio N_2O no se detecta. La velocidad se aproxima a la de la reducción total dada por la ecuación número 1.

EXCESOS DE CO, AGUA Y OXIGENO:

Co en cantidades que rebasan los requerimientos estequiométricos, 6% CO con 1500ppm de NO no afectan la reducción del óxido nítri-

FIG. 10-3



Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno.

Gases de entrada: 1% CO 1500 p.p.m. NO en N_2 .

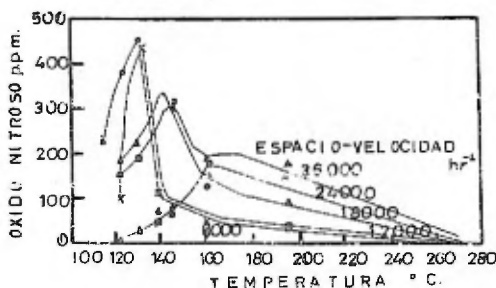
Espacio-Velocidad: 12000 hr^{-1}

Temperatura: °C

X Medición a 0.7 cm. antes del lecho del catalizador.

o Máximo

FIG 10-4



Fermentación de N_2O durante la reducción catalítica del NO.

Gases de entrada: 1% CO 1500 p.p.m. -

NO en N_2 .

Temperatura °C medida a 0.7 cm. antes del lecho catalítico.

co con un catalizador acondicionado. La presencia de vapor de agua en los gases de entrada no afecta la reducción de 1500 ppm. de NO- a 268°C encontrándose al mismo tiempo ya sea el 1% o el 6% de CO, - se produce amoniaco. A niveles de temperatura en los que la reduc- ción de NO es esencialmente completa, la concentración de amoniaco no varía de 8,000 a 20,000 hr⁻¹ de espacio velocidad. La cantidad- aparecida es función sólo de la cantidad de agua adicionada. La - relación amoniaco-agua merece una investigación posterior.

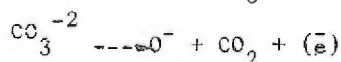
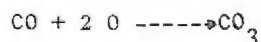
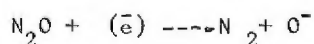
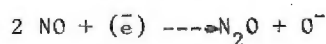
El oxígeno en los gases de entrada afectará la reducción de - NO, a causa de que reacciona preferentemente con el CO para formar CO₂. Este catalizador de Cromato de cobre es al mismo tiempo un - excelente catalizador oxidante. Consecuentemente debe haber sufi- ciente cantidad de CO para satisfacer la demanda estequiométrica - del oxígeno para lograr la reducción del No. Las pruebas muestran- que existiendo 1% de oxígeno con 1% de CO y 1500 ppm de No en N₂, - a temperaturas y espacios velocidades en donde la reducción de No - es generalmente completa, se eliminará virtualmente la reducción de No. Sin embargo, si está presente un 6% de CO no habrá ningún efec- to excepto para temperaturas altas del lecho resultantes de el ca - lor exotérmico procedente de la oxidación del CO.

DISCUSION:

Un examen de esos datos tomando en cuenta factores cinéticos \pm indican un comportamiento de primer orden a temperaturas mayores a 160°C. A bajas temperaturas se observó una separación marcada del - comportamiento de Langmuir-Hinshelwood. Se calculó una energía de - activación de sólo 3.0 kcal. por gramo mol, siendo que para la - descomposición del No en ausencia de un gas reductor se habían cita- do en experimentos anteriores valores de aproximadamente 19 kcal. - por gramo mol. La constante de velocidad intrínseca requiere una - evaluación posterior. La transferencia externa se masa a los facto- res de difusión intrapartícula, pudieron haber sido influenciados por las condiciones experimentales.



Se postuló el mecanismo para la velocidad limitante de la -- reacción a bajas temperaturas con la formación de N_2O , en donde las condiciones del catalizador (reducción parcial) son necesarias. El catalizador contiene cobre, Cu, un semiconductor tipo p, con elec - trones desapareados, y Cr^{+3} , un semiconductor intrínseco p con 3 - electrones desapareados. El catalizador tipo p contiene exceso de - oxígeno que reaccionada con CO adsorbido para formar CO_2 . La defi - ciencia de oxígeno que se crea entonces se satisface cuando el - oxígeno es desalojado del NO quimisorbido para crear oxígeno activo



El último paso supone la liberación del CO_2 formado. Si la - desorción del CO_2 es lenta, los sitios activos no estarán disponi - bles y el proceso se retardará, particularmente a temperaturas meno - res a $160^\circ C$. A mayores temperaturas el CO_2 es desorbido más rápida - mente y la reducción no se inhibe.

Este estudio hecho con gases en tanques puede extenderse a los gases de salida de los automóviles. La reducción de los óxidos de - nitrógeno es similar. Por lo tanto este trabajo, tiene la ventaja - de no quedarse en lo puramente especulativo, sino también servir en la práctica.

XI.-DISOCIACION CATALITICA DEL DIOXIDO DE NITROGENO.

**

DISOCIACION CATALITICA DEL DIOXIDO DE NITROGENO.

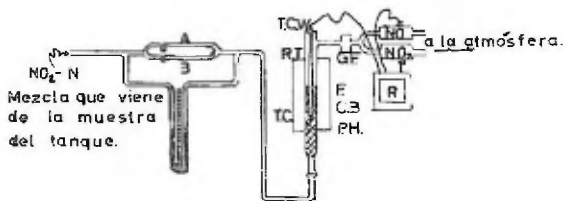
Hay un gran número de estudios, como se ha visto anteriormente sobre la disociación catalítica de el NO , sin embargo este mismo tipo de disociación para el caso del NO_2 ha sido estudiada en una extensión mucho menor.

No obstante existe un interesante trabajo hecho por el departamento de ingeniería de la Universidad de California, realizada por Leonard L. Wikstrom y Ken Nobe, el cual puede ser de mucha aplicación. Ellos estudiaron la cinética de la disociación catalítica del NO_2 , considerando como catalizadores Cu O Alúmina, Ce O_2 - alúmina.

EXPERIMENTACION:

El sistema mostrado en la Fig. 11-1 fué un típico reactor de flujo, consistente de un tubo de reactor Vycer de 22 mm de diámetro interno, con un termocople. El tubo del reactor se rodeó de un horno eléctrico. Mediante estos dispositivos la temperatura se mantuvo a $\pm 2^\circ\text{C}$, en el lecho catalítico. El fondo del reactor se llenó con cuentas de cerámica, las que hicieron las veces de un precalentador para los gases de entrada. La cama del catalizador fué de 25ml. La temperatura en el precalentador y en el lecho del catalizador se midió mediante seis termocoples. Los primeros dos termocoples se colocaron en el precalentador y los cuatro restantes se espaciaron en la cama del catalizador. Estas temperaturas se registraron en un registrador. L & N Speedomax de 16 canales.

La mezcla gaseosa se introdujo por un medidor de flujo capilar. Los gases de reacción que dejaron el reactor se pasaron a través de un filtro de lana y se dividieron en dos corrientes. Una de ellas pasa a través de un analizador infrarojo con ventanas de zafiro y un analizador de NO o mejor dicho un detector de NO ; la otra se pasa a un colorímetro con el objeto de detectar el NO_2 . La concentración reconocida de NO fué alrededor de ± 10 ppm. A concentraciones



APARATO EXPERIMENTAL./

FIG 11-1

- C.B. Lecho catalítico.
- F Horno.
- GF Filtro de lana.
- NO Analizador de NO.
- NO₂ Analizador de NO₂.
- P.H. Precalentador.
- R Registrador.
- RT Tubo-reactor.
- TC Termocoples.
- TCM Junció del termocopie.
- AB Medidor de flujo capilar.

menores de 300 ppm. la concentración del NO_2 fué de ± 5 ppm; y alrededor de 1500 ppm. fué de ± 30 ppm.

En el rango de concentraciones de NO investigado, no afectaron la presencia de 10% de NO_2 , 10% de CO, 20% de CO_2 , 100% de O_2 , 100% de N_2 , y 20% de H_2O . El analizador de NO_2 a su vez, no se afectó por la presencia de más del 20% de NO y las otras impurezas mencionadas antes.

Ambos analizadores se calibraron periódicamente. El analizador de NO_2 se calibró con cilindros standard de NO_2 .

Los datos para una corrida en particular se tomaron de la siguiente manera: A una temperatura y concentración inicial dada, la mezcla gaseosa, la velocidad mínima de flujo, se pasó a través del tubo del reactor. Exactamente antes de la corrida se midieron la concentración inicial y el flujo. Después de que se inició la corrida tanto la temperatura como la concentración de salida del NO y NO_2 se registraron continuamente, lo mismo se hizo al llegar al estado de equilibrio. La concentración inicial se midió y se chequeó con valores con los que se contaba previamente. El flujo se incrementaba al siguiente valor seleccionado y a continuación se seguían tomando medidas similares. Este procedimiento se llevó a cabo para todos los flujos estudiados, a temperaturas y concentraciones iniciales específicas. El flujo se incrementó constantemente, no obstante ocasionalmente en lugar de incrementos se hacían decrementos en el flujo, cuando este se llegaba a hacer los dos valores para un punto nunca diferían más del 1%.

Después de esa serie de corridas se cambió la temperatura del reactor. Para esa nueva temperatura a la misma concentración inicial los datos para los diversos flujos se tomaron de la forma antes -- descrita. Este mismo procedimiento se siguió para todas las temperaturas. Las temperaturas se fueron cambiando generalmente mediante -

incrementos, pero ocasionalmente este cambio se hacía mediante decrementos. Los datos convencionales obtenidos por ambos métodos no difieren en más del 2%. El procedimiento puntualizado se llevó a cabo completamente para tres concentraciones iniciales.

En la investigación de la disociación del NO_2 con CuO -Alúmina, se usaron como gases para el transporte N_2 y aire. El proceso experimental descrito tiene la finalidad de facilitar los cálculos para obtener una expresión empírica. Esto se llevó a cabo variando la temperatura de la reacción (304° a 520°C), el flujo de la mezcla gaseosa que pasa a través del reactor (10.0 a 77.8 ml. por segundo a STP) y la concentración inicial de la mezcla gaseosa (720 a 2200 ppm).

Este estudio incluyó la disociación de NO_2 en nitrógeno con CeO_2 -alúmina (1a1), una vez más de los gases de transporte fueron el N_2 y el aire. También se estudió si el catalizador de alúmina era activo para la disociación del NO_2 . Para ambos catalizadores el mismo rango de temperaturas y flujos se usó. (sólo para una concentración inicial en este segundo caso de aproximadamente 1200ppm) y el procedimiento también fue el mismo para ambos catalizadores.

El catalizador CuO -Alúmina fue preparado por Accomazzo (Chem-Eng. Progr. Symp. Ser. 59, 71 (1963)). El catalizador CeO -Alúmina (1a1) se preparó mediante la disolución de 20gr. de Matheson-Coleman, $\text{Ce}(\text{SO}_4)$ en una solución de 300 ml. de agua y 45 ml. de H_2SO_4 , concentrado, a lo que se adicionó a 26 gr. de alúmina gel grado 90 (75% de H_2O). En el transcurso de estas adiciones la solución se agitó continuamente. La solución se hierve y se adicionan a continuación 200 ml de H_2O . Mientras la solución está hirviendo se adicionan "Pellets" de KOH hasta que el pH de la solución sea 9. El tiempo total en que se hirvió la mezcla fue $2\frac{1}{2}$ hr. Entonces se filtró el precipitado y se lavó con agua destilada hasta que el filtrado fue neutral. El precipitado húmedo se presiona dentro de un-

moide del catalizador y se calienta a 150°C durante 8 hr. Los "pellets" del catalizador que se formaron fueron cilindros de aproximadamente 2x2.5mm. (CeO₂-Alúmina) y de 3 x 2.5 mm. (CuO-Alúmina).

Todos los catalizadores se activaron pasando aire a 500°C a través del lecho durante 12hr.

Las áreas activas del CuO-Alúmina y CeO₂-Alúmina fueron 70 y 164 metros cuadrados por gramo respectivamente. La cama del catalizador de 25ml de CuO-Alúmina y CeO₂ Alúmina contiene 16.2 gr. (38 pellets por gramo) y 14.6 gramos (88 Pellets por gramo) respectivamente.

El óxido nítrico y el NO₂ fueron preparados por Matheson y reportaron 99 y 99.5% de pureza mínima, respectivamente.

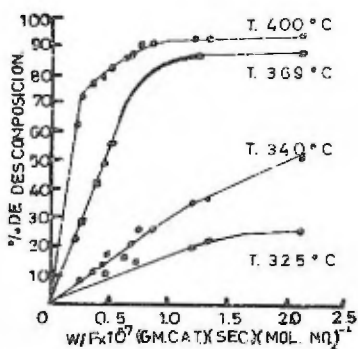
RESULTADOS Y DISCUSION:

Los datos experimentales para la descomposición del NO₂ en N₂ con CuO-Alúmina como catalizador, se obtuvieron en el rango de temperatura de 304 a 520°C a unas velocidades de flujo de los gases de transporte de 10 a 77.8 ml. por segundo a STP. La concentración inicial del NO₂ se varió de 720 a 2200ppm. A una concentración inicial de N₂ de 1260 ppm. y a una temperatura de 220°C se logró una disociación de 99% para todos los flujos estudiados. Bajo las mismas condiciones el 55% del NO₂ se disoció completamente a N₂ y O₂.

Es conveniente representar gráficamente los datos, X conversión vs. W/F, en donde W es el peso del catalizador en granos y F es el flujo del reactante en moles por segundo, como se muestra en las figuras 11-2 y 11-3.

La figura 11-2 representa la conversión de NO₂-W/F para el caso de que se usa como catalizador CuO-Alúmina-i.e. la disociación del NO₂ a NO, N₂ y O₂.

A una temperatura dada, los datos para todas las concentraciones iniciales están en la misma curva, y para flujos altos la con-



Disociación catalítica del NO_2 en N_2 con CuO -Alúmina.

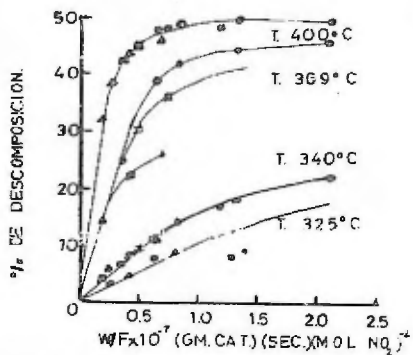
Concentración inicial de NO_2 ppm.

○ 720

■ 1260

▲ 2200

FIG. 11-2



Disociación catalítica del total de óxidos de nitrógeno en N_2 con CuO -alúmina.

Concentración inicial de NO_2 ppm.

○ 720

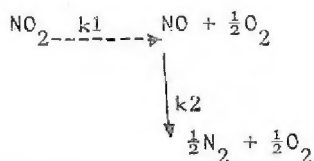
■ 1260

▲ 2200

FIG. 11-3

versión varía linealmente con W/F . Esta linealidad indicó que las velocidades de disociación tanto del NO_2 como del total de óxidos de nitrógeno era independiente de la concentración, y en consecuencia eran de orden cero. A bajas velocidades de flujo, en cambio la conversión no fué lineal con W/F como muestran las figuras 11-2 y 11-3. Para velocidades de flujo lentas, la conversión alcanza un valor constante, para reacciones de orden cero, la constante específica de velocidad, puede ser determinada rápidamente a partir de los datos $X-W/F$, ya que $K=X/(W/F)$. Con la ecuación de ARRHENIUS, $K=Ae^{-E/RT}$ y los valores de la constante específica de velocidad a diferentes temperaturas, la energía de activación, E , y el factor de frecuencia A , fueron determinados a partir de una gráfica de $\log Kvs.1/T$.

Se asumió que el mecanismo para la descomposición total del NO_2 es el proceso simple de dos pasos:



Esto es, sólo el NO va directamente hacia N_2 y O_2 , y si ambas reacciones son de orden cero, la velocidad de disociación del NO es igual a la velocidad de disociación del total de los óxidos de nitrógeno.

En la región lineal de X vs. W/F en las figuras 11-2 y 11-3, las reacciones fueron de orden cero, Las constantes específicas de velocidad K_1 y K_2 para la disociación catalítica del NO_2 y la disociación completa de los óxidos de nitrógeno (NO_2 y NO), respectivamente, tuvieron los valores siguientes:

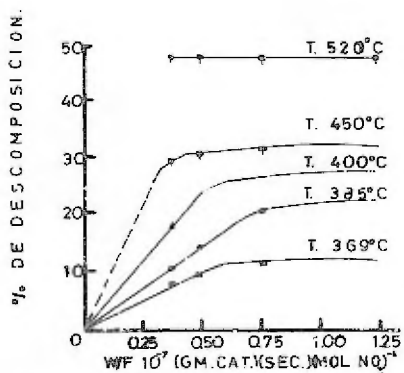
$$K_1 = 2.40 \times 10^4 e^{-33,500/RT}, \text{ mol}/(\text{gramo cat.}) \text{ (Seg).}$$

$$K_2 = 3.46 \times 10^3 e^{-31,600/RT}, \text{ mol}/(\text{gramo cat.}) \text{ (Seg).}$$

Los datos experimentales de la descomposición de NO_2 en el aire con CuO -Alúmina fueron obtenidos para el mismo rango de temperatura, flujos y concentraciones iniciales, que en el nitrógeno. Los datos mostraron que a una temperatura dada, a un flujo dado, y a una concentración inicial dada, la conversión de NO_2 a N_2 y O_2 en aire fué menor que en Nitrógeno. En comparación con el 55% de conversión de los óxidos de nitrógeno en N_2 a 520°C , en aire se logró una conversión del 47%. El exceso de oxígeno presente en el aire retarda algo la disociación completa del NO_2 . Los cálculos indicaron que no hubo un distinto orden de reacción, cuando se usó aire como gas de transporte. La figura II-4 presente la conversión-W/F en datos para un rango de temperatura de 369°C a 520°C para una concentración inicial de NO_2 de 1260 ppm.

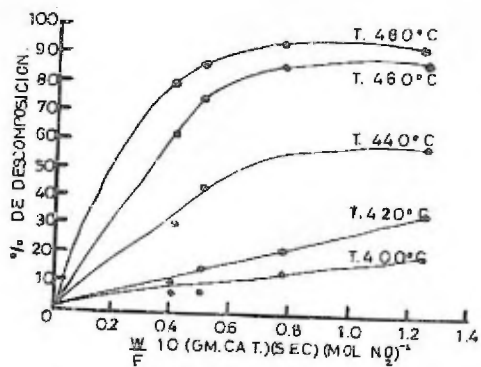
Investigaciones previas han mostrado que CuO -alúmina es un catalizador efectivo para la oxidación completa de hidrocarburos a bajas concentraciones en exceso de aire.

En sus estudios de óxidos de nitrógeno, Sourirajan y Blumenthal (J.L.Intern.J. Air-WATER Pollution 5,24-33)(1961), mostraron un 90% del NO presente en una mezcla de H_2 hidrocarburos, y CO en exceso fué eliminado con un catalizador de cobre-sílica gel a 300°C . Como un resultado de la efectividad del CuO -Alúmina para la oxidación de hidrocarburos y cobre-sílica gel para la reducción de NO , estos investigadores sugirieron un sistema para reducir el NO , de dos pasos y oxidar los hidrocarburos de los gases de salida de los automóviles. El primer paso completaría la disociación de NO con cobre-sílica-gel en el reducido ambiente de los gases de salida de los automóviles. En el segundo paso la oxidación de hidrocarburos con CuO -Alúmina se llevaría a cabo por la adición de aire en exceso. Los resultados de esta investigación, habiendo tomado en cuenta trabajos previos con CuO -Alúmina indican que un catalizador de óxido cúprico puede ser efectivo en la eliminación simultánea, de hidrocarburos y óxido de nitrógeno en presencia de aire en exceso.



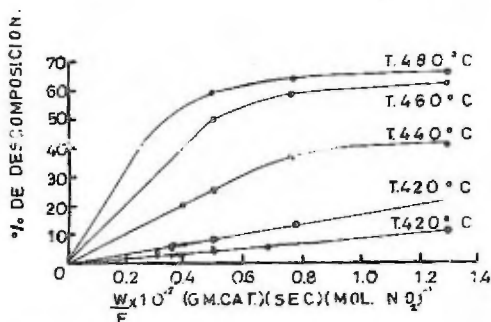
Disociación catalítica del total de óxidos de nitrógeno en aire con CuO-alúmina.

FIG 11-4



Disociación catalítica de NO_2 en N_2 con CuO_2 -alúmina.

FIG 11-5



Disociación catalítica del total de óxidos de nitrógeno en N_2 con CuO_2 -alúmina.

FIG 11-6

Datos experimentales para la disociación del NO_2 en nitrógeno - con CeO_2 -alúmina (1a1) se obtuvieron para una concentración inicial - de 1200 ppm en el rango de temperatura de $400^\circ\text{--}520^\circ\text{C}$. y a unos flujos de 23.6-77.8 ml. por segundo a STP. los Datos de la disociación del - NO_2 y para la descomposición completa de los óxidos de nitrógeno para temperaturas mayores a 480°C . Se presentan en las figuras 11-5 y 11-6, respectivamente. Las constantes específicas de velocidad K_1 y K_2 , para las dos reacciones llevadas a cabo con CeO_2 -alúmina fueron:

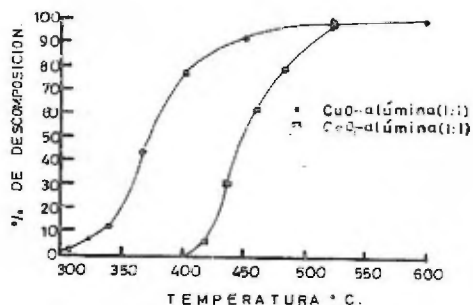
$$K_1 = 1.78 \times 10^4 e^{-37,400/RT}, \text{ moles/(\text{gramo cat.}) (SEG).}$$

$$K_2 = 3.17 \times 10^5 e^{-42,200/RT}, \text{ moles/(\text{gramo cat.}) (Seg)}$$

Las figuras 11-7 y 11-8 comparan la actividad catalítica de CuO -alúmina y CeO_2 alúmina, para la disociación de NO_2 en nitrógeno. La figura 11-7 muestra que sobre 520°C el CuO es el catalizador más activo en este caso. De la figura 11-8 se observa que bajo 480°C , el CuO es el catalizador más activo una vez más, y el CeO_2 lo es a temperaturas mayores. Los datos para la disociación con alúmina no se presentan en estas figuras a causa de que no hay una disociación detectable hasta que la temperatura se incrementa a valores superiores a 500°C .

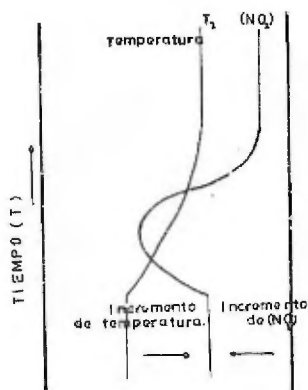
Se observó que se absorbió mucho más NO_2 en el CuO que en el CeO_2 . La absorción en CuO se continuó 6 o 12 hr., dependiendo de la temperatura de la cama catalítica. Después de logrado el estado estacionario, un incremento en la temperatura, causa un rápido aumento en la concentración de salida del NO , y el NO_2 hasta un valor máximo y a continuación decae suavemente en forma exponencial a un nuevo estado de equilibrio.

Si en cambio la temperatura se disminuye, la concentración de salida inicialmente decrece rápidamente hasta llegar a un mínimo, y a continuación se incrementa de una manera suave hasta un nuevo estado estacionario. La figura 11-9 muestra los cambios en la concentración de salida mencionados al incrementarse la temperatura.



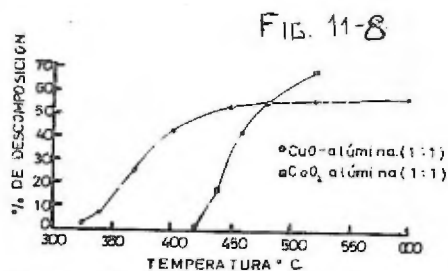
Disociación catalítica del N_2O
 $Q=77.8$ ml (STP)/seg.
 Concentración inicial de $\text{N}_2\text{O} \sim 12000$ ppm.

FIG. 11-7



Típica reacción de la concentración del NO al haber un incremento de la temperatura del lecho del catalizador

FIG. 11-9



Disociación catalítica del total de óxidos de nitrógeno en N_2

$Q=77.8$ ml (STP)/seg.
 Concentración inicial de $\text{NO}_x \sim 12000$ ppm.

FIG. 11-8

Un cambio en el flujo, una vez logrado el estado estacionario, no causa cambios significativos en la ciudad de NO_2 absorbido en CuO .

Las figuras 11-2 y 11-3 muestran que a conversiones altas, la reacción se desvía del orden cero. En esta región así como en la que el orden de reacción es cero la velocidad de disociación del NO_2 puede expresarse en una forma más general, $r = aP / (1 + bP)$, en donde a y b son constantes y P es la presión parcial del NO_2 .

Mediante programas de computadoras puede verse que la concordancia de esta ecuación con los datos era aceptable para temperaturas de 325 a 430°C.

Sin embargo a flujos bajos la concordancia de los datos con la anterior ecuación general no fué aceptable; la causa de esta poca concordancia se atribuyó a el incremento de la importancia de la difusión en un régimen de alta temperatura y baja velocidad de flujo.

Los resultados indicaron que no hay efecto apreciable en la difusión externa a 325 y 340°C. A 369 y 399°C. la difusión externa tiene tan sólo un pequeño efecto en la velocidad de disociación del NO_2 . Se presume, entonces, que la diferencia entre los datos calculados (que incluyen efectos de difusión externa) los datos experimentales a 369 y 400°C se debieran a una pobre difusión.

NOMENCLATURA:

a= constante.

b= constante.

A= Factor de frecuencia de Arrhenius, moles/gramo segundo.

E= Energía de activación, cal/mol.

F= Flujo del reactante, moles/seg.

K= Constante específica de velocidad.

K_1 =Constante específica de velocidad para la reacción $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

K_2 = Constante específica de velocidad para la reacción $\text{NO} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

moles/gramo seg.

P= Presión parcial en atmósferas.

Q= Velocidad de flujo, ml.(STP)/Seg.

R= Constante universal de los gases.

r= Velocidad de reacción.

T= Temperatura absoluta, °K.

W= Peso del catalizador.

X= Conversión.

XII.- CONCLUSION.

CONCLUSION:

La contaminación del ambiente adquiere carices graves. ¿Es forzosa-mente el deterioro del ambiente el precio que tiene que pagarse por el progreso?.

Creemos que no es irremediable llegar a tal extremo.

El problema principal en nuestro país hasta la fecha ha sido un descuido en lo que respecta a nuestra salud, no preocupándonos lo suficiente por la limpieza de nuestro aire, agua y suelo.

Sin embargo más vale tarde que nunca y la creación de la subsecretaría del mejoramiento del ambiente nos parece una medida acertada, ya que en este caso corresponde al Gobierno obligar a los particulares y a sus propias dependencias, a evitar por todos los medios el alcance, el deterioro del sitio natural de desarrollo de la vida.

Indudablemente no nos arrepentiremos de cualquier esfuerzo realizado. Este sencillo trabajo pretendió ser una colaboración en el estudio de la contaminación del aire. Es mucho lo que se ha estudiado en este respecto, y mucho aún lo que hay que investigar.

No se pretendió aquí realizar trabajo original, sino más bien útil, compilando una serie de artículos de revistas y libros, de los últimos trabajos hechos por científicos interesados en la materia, y que muchas veces se conocen poco en México.

Como ha podido observarse los óxidos de nitrógeno son los principales contaminantes del aire en lo que se refiere a reacciones fotoquímicas.

Se vió en el capítulo referente a métodos de control, que una de las formas más efectivas de reducir la concentración de óxidos de nitrógeno en el aire es precisamente la reducción catalítica.

Por último, concretamente se propusieron catalizadores para reducir estas concentraciones, cuya utilidad práctica conviene experimentar. Concluye aquí el presente trabajo. Concluyen también mis estudios como Universitario, Título que siempre me honrará.

BIBLIOGRAFIA:

- Accomazo, M.A., Nobek., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 59,71 (1963)
- Air Pollution, tomo 1, National Center for air pollution control, U.S. Department for Health, Education and Welfare, Washington, D.C., 1968.
- Air pollution control, part. 1, Edited by Werner Strauss, University - of Melbourn, Victoria, Australia, 1971.
- Atmosferic Chemistry and air pollution, Air resouces Center, Septem - ber 1972, Oregon State University.
- Ayen, R.J. Peters M.S. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop 1,204 (1962)
- Baker, R.A. and Doerr R.C. Catalized nitric oxide reduction with -- carbon monoxide. Ind. and engenierring Chem. Process Design and Dev. - (1965).
- Bufalini and A.P. Altshuller, The effect of temperature on photochemi- cal smog reactions, J. AIR Water Pollution, Vol. 7.
- Bufalini and E. Stephens, J. Air Water pollution, Vol. 9. (1965) The termal oxidation of nitric oxide in the presence of ultraviolet light.
- Enviromental protection and Industry, July-Aug. 1972. The problems. of photochemical air pollution.
- Fraser, J.M. Daniels, F.J. Phys. Chem. 62,215 (1958).
- Primera reunión Nacional Sobre Problemas de Contaminación ambiental, - México, J.D.F. R.B. Rosenberg and D.h. Larson, American Assoc. Inc. - Basic Research Symp. Institute of gas technology, Chicago (1967).
- K. Schofield Plank, Space Soc, 15,643 (1967).
- Smith, Chemical Engenierring Kinetics, 2and Edition.
- Sourrijan S. Blumenthal, J.L. Intern. J. Air Water Pollution 5,24-33 - (1961).
- Taylor, F.R. Elimination of Oxides of Nitregen from automoviles exhaust Air, Pollution Foundation, Rept. 23 (1959).
- Troman Dickenson A.F., Gas Kinetics, Butterword Scientific Publications London 1955, p. 26.