

15
2g.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACION
FOTOQUIMICA EN EL VALLE DE MEXICO**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO

P R E S E N T A ;

SANDRA SABRINA CORTES ZAYAS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1988



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 está 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.

INDICE GENERAL

	<u>PAGINA</u>
Indice de figuras	3
Indice de tablas	6
Introducción	8
Capítulo 1 El Ozono	
1.1 Generalidades.	11
1.2 Propiedades físicas del ozono.	12
1.3 Propiedades químicas del ozono.	15
1.4 Obtención del ozono.	19
Capítulo 2 El Problema de la Contaminación Fotoquímica	
2.1 La contaminación atmosférica clásica y la contaminación fotoquímica.	26
2.2 Episodio de contaminación fotoquímica.	31
Capítulo 3 El Ciclo Fotoquímico del Ozono	
3.1 Aspectos básicos de la fotoquímica de los gases.	43
3.2 El ciclo fotoquímico del ozono.	47
3.3 La interacción de los compuestos orgánicos en el ciclo del ozono.	54
3.4 Los factores meteorológicos que afectan a la fotoquímica de la atmósfera.	77
3.5 Fuentes y puntos de agotamiento del ozono.	89

Capítulo 4 La Determinación del Ozono en la Atmósfera

4.1	Generalidades.	106
4.2	Métodos de muestreo manual.	108
4.3	Monitoreo automático.	118
4.4	El analizador Philips de quemiluminiscencia en fase sólido-gas.	138

Capítulo 5 Los Efectos del Ozono

5.1	Generalidades.	141
5.2	Efectos a nivel celular.	142
5.3	Efectos en animales de laboratorio.	148
5.4	Efectos en el ser humano.	166
5.5	Relación dosis-efecto en exposiciones -- humanas.	178

Capítulo 6 El Problema de la Contaminación Atmosférica de la Cd. de México

6.1	Emisiones contaminantes.	183
6.2	El problema del "smog" fotoquímico	190
6.3	Meteorología del área metropolitana de - la Cd. de México.	202
6.4	La contaminación fotoquímica en el área metropolitana.	226

Conclusiones	246
--------------	-----

Referencias	249
-------------	-----

INDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>	<u>PAGINA</u>	
1.1	Ozonizador por descargas eléctricas.	21
1.2	Planta de ozono para tratamiento de agua de desecho.	23
2.1	Exceso de muertes registradas en el episodio de Londres.	30
2.2	Características del episodio en Tokio.	34
2.3	Variaciones diarias de PAN y ozono en Harwell, Inglaterra.	38
2.4	Comparación de muertes en enfermos bajo cuidado en casa, temperatura máxima diaria y alertas de "smog" en Los Angeles, Cal.	41
3.1	Ciclo fotolítico del NO_x atmosférico.	50
3.2	Disociación de NO_2	51
3.3	Variación del rendimiento cuántico con la longitud de onda.	53
3.4	Variaciones con el tiempo de las concentraciones de NO , NO_2 y NO_3 en una atmósfera urbana contaminada.	55
3.5	Interacción de los hidrocarburos en el ciclo fotolítico del NO_2 .	57
3.6	Cambios químicos ocurrientes durante la fotoirradiación de mezclas de aire-hidrocarburos y óxidos de nitrógeno.	60
3.7	Variación del factor de emisión de vehículos con la altura.	81
3.8	Factor de corrección por temperatura (emisión de HC. T. techo fijo).	82
3.9	Factor de corrección por presión atmosférica (emisión de HC T. techo fijo).	83
3.10	Intensidad de la luz solar como función de la estación, la hora y la latitud.	85
3.11	Perfil térmico normal y con inversión.	88
3.12	Efecto de combustibles alternos en las emisiones vehiculares.	97
4.1	Muestreo de oxidantes.	111
4.2	Tren de muestreo de gases.	112
4.3	Componentes básicos de un sistema de monitoreo con operación local.	120

<u>FIGURA</u>	<u>PAGINA</u>
4.4 Componentes básicos de un sistema de monitoreo automático de control remoto y telemetría.	121
4.5 Componentes básicos del monitor Philips PW - 9771/00.	135
5.1 Estudio de tolerancia al ozono.	154
5.2 Incremento en la mortalidad por infección con estreptococo, posterior a la exposición al - ozono.	158
5.3 Índice medio de irritación ocular comparado -- con concentración de oxidantes.	168
5.4 Relación entre la concentración de oxidantes - en la hora previa a la competición y el porcentaje de miembros del equipo con disminución de su rendimiento.	180
6.1 Tendencia ascendente de los problemas respiratorios en México en el período 1978-82.	192
6.2 Promedio de visibilidades en Tacubaya.	201
6.3 Variación horaria de la temperatura en época de secas.	206
6.4 Variación horaria de la temperatura en época de lluvias.	207
6.5 Precipitación pluvial total mensual.	208
6.6 Variación de la evaporación total en el año.	210
6.7 Rosas de viento en superficie de la Cd. de México (febrero).	211
6.8 Rosas de viento en superficie de la Cd. de México (agosto).	212
6.9 Frecuencia de insolación.	215
6.10 Frecuencia de inversiones térmicas.	217
6.11 Variación mensual de la profundidad máxima de - la capa de mezcla en la Cd. de México.	218
6.12 Líneas de flujo del aire superficial a las 6 -- hrs. trazadas con el viento más frecuente en el período octubre-abril.	220
6.13 Idem a las 14 hrs.	221
6.14 Idem a las 6 hrs. en el período mayo-octubre.	222
6.15 Idem a las 14 hrs.	223
6.16 Valores de concentración de ozono (San Jerónimo).	230
6.17 Valores de concentración ozono (Tlanepantla).	231
6.18 Valores de concentración de ozono (Iztapalapa).	234

<u>FIGURA</u>		<u>PAGINA</u>
6.19	Variación semanal de concentraciones de ozono (verano).	235
6.20	Variación semanal de concentraciones de ozono (invierno).	237
6.21	Variación anual de la concentración de ozono - (San Jerónimo).	238
6.22	Comparación de niveles de ozono en diversas -- áreas de la Cd. de México.	239
6.23	Variación de la concentración máxima de ozono (1975-1986).	241
6.24	Concentración de ozono comparada con las nor-- mas de calidad de aire en México y otros paí-- ses.	244
6.25	Concentración de O ₃ comparada con los daños -- que causa en la salud.	245

INDICE DE TABLAS

<u>TABLA</u>		<u>PAGINA</u>
1.1	Posibles estructuras moleculares del ozono.	13
1.2	Principales propiedades físicas del ozono.	13
1.3	Algunas reacciones químicas del ozono.	17
2.1	Características de la contaminación clásica y la contaminación fotoquímica	29
2.2	Episodios en los que se presentó un incidente por "smog" en número estimado de muertes.	32
2.	Algunos irritantes oculares presentes en la niebla fotoquímica.	39
3.1	Procesos fotoquímicos primarios.	46
3.2	Reacciones secundarias.	48
3.3	Velocidades de ataque al trans-2-buteno de -- diversos oxidantes y diversos tiempos de irradiación.	58
3.4	Compuestos observados en la niebla fotoquímica.	62
3.5	Compuestos que pueden formarse en la niebla fotoquímica.	63
3.6	Aerosoles orgánicos secundarios.	64
3.7	Importancia relativa de precursores alifáticos y aromáticos.	65
3.8	Constantes de velocidad de reacción a temperatura ambiente para varias reacciones del ozono.	69
3.9	Constantes de velocidad de reacción para reacciones entre oxígeno atómico en estado base -- olefinas y arenos.	73
3.10	Constantes de velocidad de reacción con el radical oxhidrilo.	74
3.11	Constantes de velocidad de reacción para reacciones típicas del radical hidroperoxilo.	76
3.12	Escala de reactividad para hidrocarburos basada en la reacción con el radical OH.	78
3.13	Clasificación de reactividad de los compuestos orgánicos en base a su reacción con el radical hidroxilo.	79
3.14	Constantes de velocidad de reacción a diferentes ángulos del zenith.	86
3.15	Valores de la constante de disociación fotolítica del NO ₂ a nivel del mar y su incremento porcentual con la altura.	87

TABLAPAGINA

3.16	Factores de emisión de NO_x .	92
3.17	Métodos de control de NO_x .	94
3.18	Factores de emisión de hidrocarburos.	102
3.19	Métodos de control de hidrocarburos.	104
4.1	Reacciones colorimétricas de oxidantes.	107
4.2	Detección y determinación de ozono.	109
4.3	Características operativas de analizadores colorimétricos automáticos.	124
4.4	Características de analizadores amperométricos.	127
4.5	Analizadores automáticos de ozono basados en la quimiluminiscencia.	130
4.6	Analizadores de ozono por absorción ultravioleta.	132
4.7	Especificaciones del monitor Philips - - - PW9771/00.	134
4.8	Variables a considerar en el diseño de un programa de monitoreo de ozono.	139
6.1	Emisiones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en el área metropolitana de la Cd. de México, provenientes de fuentes fijas.	186
6.2	Emisiones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno provenientes de los vehículos del área metropolitana de la Cd. de México.	189
6.3	Plantas indicadoras utilizadas en el área metropolitana del Valle de México (1971-79).	203
6.4	Velocidades máximas de viento.	214
6.5	Valores promedio de la radiación solar.	216
6.6	Nivel promedio de ozono en 1 hora (1975/ - 1976).	228
6.7	Normas de calidad del aire para ozono en diversos países.	242

I N T R O D U C C I O N

Desde el inicio de la civilización, la contaminación ambiental se ha presentado como costo inseparable del desarrollo humano; el aire, el agua y el suelo han sido los medios utilizados por el hombre para la depositación de los desechos metabólicos de su actividad.

Sin embargo, el siglo XX ha sido el momento histórico en el cual, la dimensión del deterioro ambiental, hace ineludible -- el buscarle una solución adecuada.

La contaminación atmosférica, presente en la tierra desde el momento en que el ser humano conquistó el fuego, ha alcanzado niveles que en diversas ocasiones y localidades ha traído como consecuencia, un incremento apreciable en los índices de morbilidad y mortalidad de la población.

La Ciudad de México, famosa por la limpieza de su atmósfera, -- que en la Visión de Anáhuac de Alfonso Reyes recibía al visitante como la región más transparente del aire, se ha convertido, a partir de los años cincuenta en una de las ciudades más contaminadas del mundo.

Dentro del aspecto del problema de contaminación atmosférica

de nuestra urbe, presenta especial importancia la contaminación fotoquímica ya que, en adición a la irritación ocular característica de la población y al daño a la flora y a los materiales que provoca, es responsable de la nube ocre que cubre cada vez más comúnmente a nuestra ciudad.

Este fenómeno tiene su origen en la conjunción de dos factores básicos, natural uno y antropogénico el otro. La situación geográfica, las características meteorológicas del área aunadas al gran número de fuente móviles y estacionarias emisoras de los contaminantes precursores, dan origen a la nube de niebla fotoquímica que permanece sobre la ciudad y cuyos efectos en la salud, la flora, la fauna y los materiales son cada vez más fuertes.

El presente trabajo busca analizar a detalle el problema de la contaminación fotoquímica del área metropolitana haciendo énfasis especial en el papel que le corresponde al Ozono en el mismo. Al respecto, el Capítulo 1 presenta una visión general sobre este compuesto, su obtención y propiedades; el Capítulo 2 sirve de introducción al problema de la contaminación atmosférica, diferenciando el "smog" clásico: bióxido de azufre-partículas; responsable del episodio de Londres, del "smog" o niebla fotoquímica típico de los Angeles y Tokio -caracterizado por el Ozono y oxidantes fotoquímicos- y objeto del presente trabajo.

En el Capítulo 3 se presentan y discuten los estudios realizados en diversas partes del mundo a efecto de conocer a detalle el comportamiento químico de los compuestos que intervienen en la niebla fotoquímica y, en el Capítulo 4 se exponen las metodologías utilizadas hasta el presente, para la -detección y cuantificación de este problema.

El Capítulo 5 se centra en el análisis de los efectos de este contaminante en la salud y, por último, en el Capítulo 6 se describe y discute la situación prevaleciente en la Ciudad de México.

CAPITULO 1

EL OZONO

1.1 GENERALIDADES

El ozono, es un gas de peso molecular de 48, que se presenta en la naturaleza como una forma alotrópica del oxígeno. Su importancia fundamental radica en que es un constituyente natural de la estratósfera, formado por la fotólisis -- del oxígeno molecular, protegiendo a la tierra de la radiación ultravioleta que produce daño biológico, absorbiendo la radiación solar en la región del espectro electromagnético con longitudes de onda entre 240 y 320 nm. (1).

El descubrimiento de ozono se remonta a 1775, año en que - Van Marum (2), notó en las proximidades de una máquina -- eléctrica, el desprendimiento de un gas de olor peculiar, -- posteriormente, en 1801, Cruikshank, lo observó al realizar la electrólisis del agua acidulada. En 1840, Schon- -- bein (3), explicó que ese gas con olor peculiar, era una nueva substancia, denominándola ozono (del vocablo griego- ozein).

La polémica que giró alrededor del ozono para saber si era un compuesto o un nuevo elemento, concluyó en 1860 cuando-

Andrew y Tait (4), probaron que el ozono era una forma condensada del oxígeno, lo que fué confirmado por Soret (5),- en 1863, y en 1866 el propio Soret determinó la fórmula -- del ozono; más tarde, 1872, Brodie, también encuentra la - fórmula triatómica del ozono, y Ladenburg en 1898 lo con-- firma, (6).

Riesenfeld y Schwab (7), determinaron la densidad de vapor del ozono puro por el Método de Dumas. La constitución -- del ozono se puede comprobar por el aparato de Newth. En 1943 Pauling, descarta el supuesto de que la estructura -- del ozono era una estructura cíclica.

Sugiriendo un híbrido de resonancia con cuatro posibles es-- tructuras de cadena abierta (8) (Tabla 1.1).

Hoy día, las investigaciones espectroscópicas han demostra-- do que el ozono tiene una estructura en forma de ángulo ob-- tuso entre los tres átomos de oxígeno (9) (aprox. 127 gra-- dos) y puede presentar híbridos de resonancia.

1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DEL OZONO

A temperatura y presión normales, el ozono es un gas de co-- lor azul. Sus principales propiedades físicas, se enlis-- tan en la Tabla 1.2.

El ozono absorbe fuertemente radiación de ciertas longitu--

Tabla 1.1

Posibles estructuras moleculares del ozono.

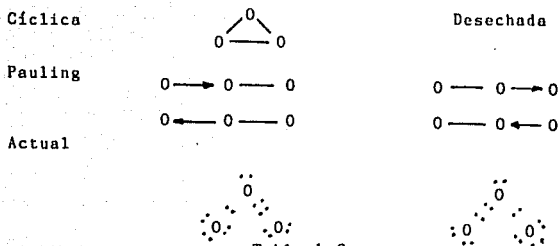


Tabla 1.2

Principales propiedades físicas del ozono (10)

Estado físico a condiciones normales	Gas
Masa molecular relativa	48
Punto de ebullición	- 111.9°C
Punto de fusión	- 192.0°C
Densidad con relación al aire	1.658
Densidad a -183°C	1.571
Densidad a -195°C	1.614
Densidad de vapor (0°C, 760 mm Hg)	2.14 g/l
Densidad de vapor (25°C, 760 mm Hg)	1.96 g/l
Calor de formación (25 °C)	34 kcal/mol
Capacidad calorífica (25 °C)	9.1 cal/mol°C
Constantes de Van der Waals	3.08 atm l ² /mol ²
	0.04104 l/mol
Susceptibilidad magnética (gas)	0.002 x 10 ⁻⁶
(líquido)	0.15 x 10 ⁻⁴
Solubilidad a condiciones normales	0.494 ml/100 ml H ₂ O

des de onda de las regiones infrarroja, visible y ultravioleta, propiedad ampliamente utilizada para su detección en los laboratorios o en la industria. Su máxima absorción - la efectúa a una longitud de onda de 2537 Å.

En cuanto a su solubilidad, se sabe que es más soluble en el agua que el oxígeno, pero como generalmente se encuentra con una pequeña presión parcial, la máxima concentración que se obtiene es tan solo de unos cuantos miligramos de ozono por litro de agua a temperatura y presión normales.

Adicionalmente el ozono se descompone en el agua, (reacción acelerada por aumento en la temperatura y la presencia de radicales hidroxilo). Es ligeramente menos soluble en ácido sulfúrico que en el agua. La presencia de sales neutras en agua, aminora su solubilidad. Se sabe que el Ozono es soluble en los siguientes disolventes orgánicos:-- Acido acético, anhídrido acético, ácido propiónico, anhídrido propiónico, ácido dicloroacético, cloroformo y tetracloruro de carbono (11).

Además es soluble en los aceites esenciales tales como la trementina y el aceite de canela, debido a que forma productos de adición con el doble enlace presente en los mismos.

Para obtener ozono puro se utiliza su capacidad de disolu-

ción-absorción con oxígeno líquido, proceso utilizado por Riessenfeld y Schwab en el año de 1922 (12).

1.3 PROPIEDADES QUIMICAS DEL OZONO

1.3.1 Reacciones del Ozono con los Compuestos Inorgánicos.

El ozono es un poderoso oxidante, su potencial de oxidación es de -2.07 voltios (referido al electrodo de Hidrógeno a 25° C), corroe rápidamente a la materia orgánica como el corcho, hule natural y algunos plásticos sintéticos. Es muy lábil, su descomposición es catalizada por la presencia de humedad, de algunos metales, diversos óxidos metálicos, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, bromo, cloro y pentóxido de nitrógeno. En presencia de ozono el mercurio pierde su brillo metálico; con la plata forma el peróxido de plata, ennegreciéndola. Convierte al sulfuro de plomo en sulfato de plomo, así igual a los sulfuros de cobre, antimonio, zinc y cadmio. Con los sulfuros de níquel y cobalto, forma peróxidos. Se descompone en agua destilada a temperaturas mayores a 70° C, en presencia de Platino, dióxido de plomo y óxidos de cobre o plata. En presencia de peróxido de sodio, se descomponen mutuamente liberando oxígeno. Para diferenciar al ozono del peróxido de hidrógeno se utiliza KNO_3 , ya que el peróxido lo decolora

Con los metales alcalinos en forma de hidróxidos, forma -- ozonatos como KO_3 , RbO_3 , y CsO_3 , coloreados e inestables. -- En la siguiente página se muestra una recopilación de las principales reacciones del ozono con algunos compuestos in orgánicos. (Tabla 1.3).

En solución el ozono es un poderoso oxidante, convierte -- el ión ferroso (Fe^{2+}) en ión férrico (Fe^{3+}); al ión manganeso (Mn^{2+}) en dióxido de manganeso (MnO_2) o en permanganato (MnO_4); el ión cromoso (Cr^{3+}) en cromato (CrO_4)⁻² o endicromato (Cr_2O_7) el arsénito (AsO_3) en arseniato (AsO_4)⁻³ el sulfuro (S^{-2}) en sulfito (SO_3)⁻² o en sulfato (SO_4)⁻² y los nitritos (NO_2)⁻ en nitratos (NO_3)⁻.

Cabe anotar que la conversión de los yoduros (I^{-2}), en yodo (I^0) es la base de la determinación analítica del ozono. Los bromuros y cloruros se oxidan en forma análoga al yodo pero sus velocidades de reacción son muy lentas.

El ozono no ataca al ión amonio NH_4^+ , pero puede convertir el amoníaco NH_3 en ácido nítrico HNO_3 , aunque muy lentamente.

En la mayor parte de las reacciones inorgánicas del ozono -- sólo un átomo de la molécula entra en la oxidación, los -- otros dos son liberados como oxígeno molecular, pero exis-

TABLA 1.3

ALGUNAS REACCIONES QUIMICAS INORGANICAS DEL OZONO

1.- Con metales



2.- Con sulfuros



3.- Descomposición catalítica



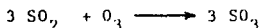
4.- Con peróxidos



5.- Con hidróxidos secos en polvo



ten algunos casos en que los tres átomos de ozono son --- químicamente activos. Ejemplo de ello, es la reacción -- con el gas sulfuroso y con las soluciones de sulfitos o - bisulfitos que se verifica de la siguiente manera:



1.3.2 Reacciones del Ozono con los Compuestos Orgánicos.

Siendo las reacciones del ozono con diversos compuestos orgánicos, el origen de la niebla fotoquímica, tema que se - tratará a detalle en el capítulo tercero, en este inciso - únicamente se insistirá en el hecho de la gran reactivi-- dad de ozono con derivados orgánicos, en especial con hi-- drocarburos no saturados para formar ozónidos, reacción -- muy utilizada para poder situar las ligaduras múltiples en los hidrocarburos no saturados.

Adicionalmente, el ozono tiene una gran reactividad con mo léculas que cuenten con grupos sulfhídrido (-SH), sulfuro (=S), aminos (=NH, -NH₂), hidróxilo fenólico (-OH) y aldehídico (-CHO).

El ozono no reacciona con los hidrocarburos saturados, los ácidos alifáticos saturados y otras sustancias análogas. - En algunos casos se pueden presentar reacciones pero de -- muy baja velocidad.

1.4 OBTENCION DEL OZONO

En la naturaleza, el ozono se presenta en concentraciones pequeñas. En las regiones más altas de la atmósfera se ha comprobado que en altitudes de 20 Km como en los Alpes, la concentración del ozono en la atmósfera es de 5 ppm y a una altitud de 1-2 Km, se reduce a la mitad. Como es de suponerse no es fácil intentar obtener el ozono por concentración del aire, pero es relativamente fácil prepararlo por efluvios eléctricos o por reacciones químicas.

Los investigadores del Siglo XIX encontraron ozono en la obtención del oxígeno al calentar ácido sulfúrico con permanganato de potasio y dióxido de manganeso y peróxido de bario entre otros. En condiciones favorables, la electrólisis del ácido sulfúrico y del ácido perclórico producen concentraciones elevadas de ozono en el oxígeno liberado en el ánodo (se ha determinado hasta 58% de ozono en peso de oxígeno). Por otro lado, se obtiene por acción de la luz ultravioleta de longitud de onda de 2220Å en el oxígeno o en el aire, el que se emplea para producir pequeñas cantidades de ozono.

Cuando se oxidan varios compuestos orgánicos como la trementina, el alquitrán, hidrocarburos y aceites esenciales, se genera ozono. Algunos autores mencionan que el -

ozono se produce durante la combustión del éter y otros com
puestos hidrogenados.

El método más empleado para obtener ozono con propósitos in
dustriales o para su utilización en el laboratorios, consig
te en exponer aire u oxígeno a una descarga eléctrica. Con
este fin existen numerosos aparatos en el mercado ideados y
fabricados para generar ozono mediante efluvio eléctricos,-
conocidos como ozonizadores. W. Von Siemens, en 1858, (18)
fabricó uno de los primeros ozonizadores. Otro de ellos --
fue el tubo de ozono de Brodie & Berthelot (19).

Siemens y Halske fabricaron el primer ozonizador comercial,-
que fue modificado por Partington. (20).

El principio fundamental del funcionamiento de los ozoniza-
dores, consiste en colocar dos electrodos (A y B) separados
por una capa de aislante (C) que puede ser de vidrio, y un-
espacio de aire (D). Al aplicar una corriente de alto vol-
taje, el espacio de aire se llena de fulgor difuso, conoci-
do como "descarga ozonizadora". En el aire seco ésta es --
uniforme y de color púrpura. Para obtener eficazmente ozo-
no, es preciso enfriar el espacio en que se produce la des-
carga y hacer pasar por él una corriente de oxígeno o de ai
re para extraerlo, evitando así la descomposición con la --
temperatura y el efecto de la concentración. (Fig. 1.1).

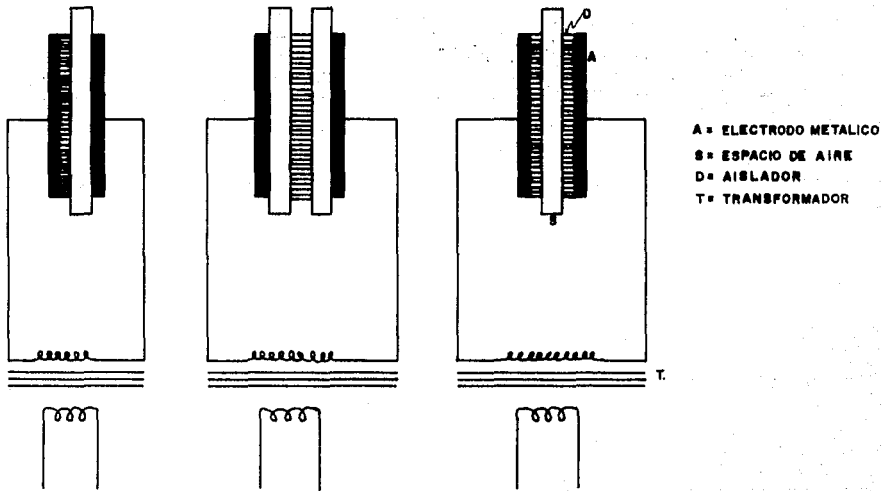


FIG. LI OZONIZADOR POR DESCARGAS ELECTRICAS

En cuanto a sus usos, la primera aplicación industrial importante del ozono fue la desinfección del agua, la primera planta se construyó en Francia en 1905, (25). En 1936 existían en esa misma nación cien instalaciones municipales de ozono y en otros países 30 ó 40. Desde esa época ha progresado lentamente la utilización del ozono para la desinfección, debido al auge del método más barato de la cloración, aunque la ventaja de ozonizar las aguas impuras es la eliminación de olores, y sabores desagradables y la atenuación del color. En la Fig. 1.2 (26) se presenta una planta de ozono para tratamiento de agua o de desechos. En 1949, la ciudad de Filadelfia puso en funcionamiento la planta de ozono mayor del mundo, principalmente para quitar el sabor, olor y el manganeso (por oxidación y precipitación) de las aguas traídas del río Suykill, muy contaminadas. En 1950, se instaló otra planta de ozonización en St. Maur, París. El ozono se utiliza en albercas de natación, para la purificación de alimentos y bebidas y para depurar agua de suministro industrial, especialmente cuando se necesita agua que esté libre de germicidas residuales y de sustancias extrañas (27).

En cuanto a sus aplicaciones químicas, las reacciones de ozonólisis han sido utilizadas para la obtención industrial de aldehído anísico partiendo del anetol, para obtener piperonal del isosafrol y vainillina del isoeugenol; -

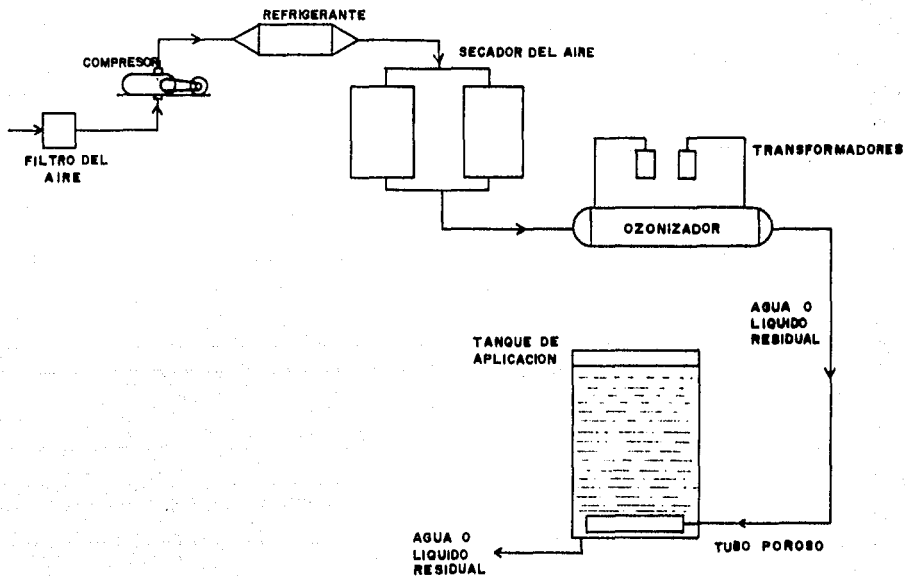


FIG. 1.2 PLANTA DE OZONO PARA TRATAMIENTO DE AGUA O DE DESECHOS (26)

recientemente ha sido empleado en la preparación de la cortisona y otras hormonas. Los progresos realizados en el diseño, eficiencia y costo del equipo productor de ozono han reducido su costo como oxidante a nivel que le permite competir con muchos de los oxidantes químicos más usados. El ozono barato ha creado interés para la preparación de intermedios químicos sirviéndose de ácidos grasos no saturados y de productos del petróleo. La Emery Industries, Inc., de Cincinnati, propuso la construcción de una planta de ozono de 90-95%, para la oxidación del ácido oleico. En este nuevo procedimiento la ozonización reemplaza a la oxidación por ácido crómico y produce ácido azeláico y pelargónico de alta calidad a menor costo.

Por otro lado, se ha ideado un método para destruir los compuestos fenólicos en los desechos industriales mediante la oxidación por el ozono. Se han instalado plantas de ozono para la oxidación de desechos de cianuro. En Nueva York, en la planta de la isla de Ward, se emplea desde hace tiempo ozono para suprimir el olor de las aguas negras, al igual que en Africa del Sur y Australia (28).

Con respecto a otras aplicaciones, se tiene que el ozono se emplea en cámaras frigoríficas para evitar la formación de mohos y la contaminación bacteriana. En Europa se uti-

liza para el blanqueo del algodón (29). Se han empleado - en el acondicionamiento del aire, en concentraciones de -- 0.02-0.04 ppm, por lo que permite sustanciales reducciones de la proporción del aire del exterior necesario en los -- sistemas de acondicionamiento con recirculación del aire.

Se ha utilizado el ozono para añejar rápidamente la madera y los vinos baratos y ha sido patentado como elemento para añejar el whisky (30). Tiene alguna aplicación en la rápi da desecación de barnices y tinta de imprenta, en el blanqueo de ceras y aceites y en la desodoración de las plumas.

CAPITULO II

EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACION FOTOQUIMICA

2.1 LA CONTAMINACION ATMOSFERICA CLASICA Y LA CONTAMINACION FOTOQUIMICA.

2.1.1. El Problema de la Contaminación Atmosférica en General, Origen, Evaluación, Importancia.

La contaminación atmosférica, se define como la presencia en la atmósfera de concentraciones anormales de diversas sustancias no naturalmente presentes en ella, tiene su origen en los inicios de la civilización humana al utilizar el hombre el fuego para la preparación de sus alimentos y otros menesteres. La combustión, inicialmente de la madera y posteriormente del carbón vegetal y del mineral ha sido la fuente fundamental de la contaminación atmosférica característica de las urbes industrializadas de fines del siglo XIX y principios del XX.

1952 marca el inicio de la preocupación mundial por la contaminación al presentarse en diciembre de ese año en la ciudad de Londres una serie de días con inversiones térmicas

cas muy profundas que dieron como resultado una concentración anormal de partículas y dióxido de azufre (SO_2), generando un aumento significativo de los índices de morbi-- mortalidad. Esta situación, primer episodio de contaminación urbana, dió origen al término "Smog" (prov. de 'smoke' + "fog") ya que se presentó una niebla saturada de SO_2 y - partículas carbonáceas con las consecuencias comentadas -- (31).

La contaminación atmosférica clásica consiste en la presen-- cia en la atmósfera de humo, partículas y gases proceden-- tes de los procesos de combustión, como partículas carbonáú ceas, bióxido de azufre, monóxido y dióxido de carbono y - óxidos de nitrógeno (NO_x).

El problema está ligado básicamente al desarrollo indus-- trial incluyendo emisiones minoritarias de diversa composiú ción, procedente de los procesos químicos industriales.

A diferencia de la contaminación clásica que tiene diver-- sas fuentes de emisión, la contaminación fotoquímica no -- tiene una fuente directa responsable de sus componentes, - ya que se produce a partir de la interacción de la luz ul-- travioleta con el dióxido de nitrógeno (NO_2), dando como - resultado la generación de ozono (O_3), quien a su vez ini-- cia una serie de reacciones con los hidrocarburos presen--

tes en la atmósfera, con la subsecuente formación de compuestos altamente tóxicos para la salud humana. Estas diferencias, se presentan en la tabla 2.1 tomando como exponentes principales de cada uno de los dos tipos de contaminación a Londres en el caso de la contaminación clásica y a la ciudad de Los Angeles como ejemplo de la contaminación fotoquímica.

2.1.2 El Nacimiento del "smog" el Problema de Londres, Características, Causas, Soluciones.

Durante el período comprendido entre el 5 y 9 de diciembre de 1952, las Islas Británicas fueron cubiertas de niebla, (34) presentándose simultáneamente una inversión térmica - muy profunda, que afectó seriamente a los habitantes de la Ciudad de Londres. Las admisiones hospitalarias se incrementaron súbitamente para tratamiento de pacientes con - problemas respiratorios o cardiacos. Se observó un incremento en la mortalidad de la población de todas las edades, describiéndose como causas más frecuentes, la bronconeumonía, bronquitis y enfermedades cardiovasculares. Esta situación se mantuvo por cierto tiempo después del episodio, aumentando el índice de mortalidad a 3,500-4,000 muertes - (Fig. 2.1) (36).

Los resultados de las autopsias no revelaron otra característica importante como agente causal en adición a la - -

TABLA 2.1

CARACTERISTICAS DE LA CONTAMINACION CLASICA Y LA CONTAMINACION FOTOQUIMICA (33)

Características	Contaminación clásica	Contaminación fotoquímica
Primer episodio ocurrido	Londres	Los Angeles
Contaminantes presentes	Partículas y bióxido de azufre.	Ozono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y diversos compuestos orgánicos y radicales libres.
Fuentes principales	Combustión doméstica e industrial.	Vehículos automotores.
Efectos en salud	Irritación de vías respiratorias, agravamiento de bronquitis crónicas.	Irritación ocular y agravamiento de procesos asmáticos.
Naturaleza química	Reductora	Oxidante
Tiempo de ocurrencia de los episodios.	Invierno (especialmente en la mañana 6-11 AM)	Verano (especialmente al mediodía)

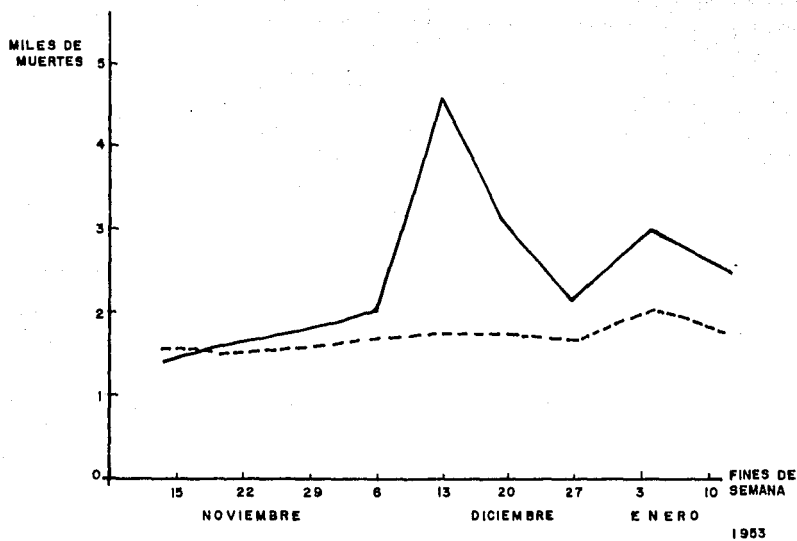


FIG. 2.1 EXCESO DE MUERTES REGISTRADAS EN EL EPISODIO DE LONDRES (36)

irritación del tracto respiratorio. Las mediciones obtenidas fueron: 4.46 mg/m^3 de humo y 1.34 ppm de SO_2 (3.75 -- mg/m^3).

Algunos investigadores analizaron los registros meteorológicos y los relacionaron con los índices de mortalidad, encontrando períodos similares que habían ocurrido previamente: en el invierno de 1948, se presentaron 300 muertes, - asociadas con la presencia de niebla, así como en Diciembre de 1873, Enero de 1880, Febrero de 1882, Diciembre de 1891 y 1892. Posteriormente a 1952, se presentaron episodios alarmantes en 1959 y 1962, pero ninguno tan severo como éste. En la Tabla 2.2 se enlistan diversos incidentes debido a la contaminación clásica en el mundo.

2.2 EPISODIOS DE CONTAMINACION FOTOQUIMICA

2.2.1 Episodio de Tokio, Japón (38).

Desde marzo de 1967, se reportaron concentraciones elevadas de oxidantes por la estación de monitoreo del Laboratorio de Salud Pública de la ciudad de Tokio. Los niveles extendieron el valor de 0.15 ppm durante el día en la época de verano, por 12 días en 1967, 14 días en 1968 y 9 días en 1969. En la mañana del día 18 de julio de 1970 se presentó una niebla densa, y la visibilidad disminuyó notablemente entre las 11 y las 13 horas, siendo menor de 2 Km

TABLA 2.2
 EPISODIOS DE CONTAMINACION Y
 NUMERO ESTIMADO DE MUERTES (37)

LOCALIZACION	AÑO	EXCESO DE MUERTES
Londres, Ing.	1873	268
Londres, Ing.	1880	692
Londres, Ing.	1891	572
Glasgow, Ing.	1909	592
Meusse Valley, Belg.	1930	60
Donnora, USA	1948	20
Londres, Ing.	1952	4000 *
New York, USA	1953	200
Londres, Ing.	1956	1000
Londres, Ing.	1962	750
New York, USA	1963	200-400
New York, USA	1966	168

* Primer episodio donde se reconoció científicamente la correlación entre contaminación e incremento de muertes.

en el centro de la ciudad.

La población refirió irritación de los ojos característica principal de la presencia de oxidantes en la atmósfera, 45 jóvenes en una escuela mostraron daño ocular y dificultad para respirar, teniendo algunos de ellos que ser hospitalizados por intoxicación.

En forma abrupta entre las 8:00 de la mañana y el mediodía, se alcanzó una concentración elevada de contaminantes detectada por el Laboratorio Metropolitano de Investigación en Salud Pública, alcanzando una concentración 'pico' para los oxidantes fotoquímicos de 0.34 ppm y un promedio horario de 0.295 ppm.

También se refiere daño en la vegetación característico de la presencia de oxidantes; a las 17:30 de ese día el Gobierno Metropolitano notificó que los síntomas y el daño a la visibilidad, fueron causados por la contaminación fotoquímica. Durante varios días resultaron afectadas más personas que reportaron irritación ocular y daño en la garganta, excediendo su número los 6,000 casos.

El dióxido de azufre alcanzó un mínimo de 0.39 ppm de lo que los investigadores infieren que los oxidantes fotoquímicos reaccionaron con el óxido de azufre produciendo mezclas de ácido sulfúrico. La Figura 2.2 muestra el curso -

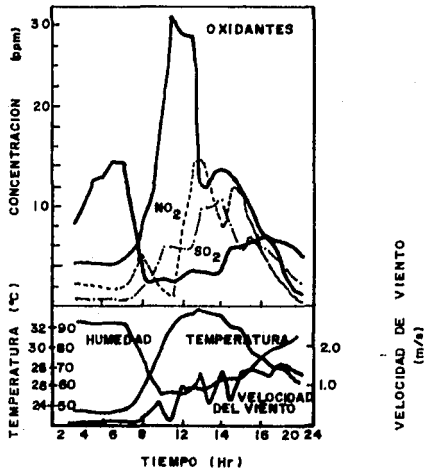


FIG. 2.2 CARACTERISTICAS DEL EPISODIO DE TOKIO (39)

de la contaminación fotoquímica en este episodio.

2.2.2 Episodio de Contaminación Fotoquímica en la Ciudad de Los Angeles (41).

En el año de 1943, atrajo la atención de los expertos en contaminación la Ciudad de Los Angeles por la aparición de un nuevo fenómeno causado por la contaminación. Al principio se creyó que se debía a la instalación de nuevas fábricas en las zonas vecinas, y se tomaron una serie de medidas para abatir los contaminantes emitidos sin resultados satisfactorios.

Los investigadores iniciaron la búsqueda de una explicación al fenómeno, encauzando en primer término a estudiar el daño en los vegetales, ya que a partir de 1944, se observó un extraño efecto en los vegetales de cosecha, que era diferente al causado por otros contaminantes como el SO_2 . Las experiencias en la horticultura sugirieron que el "smog" de Los Angeles era diferente al "smog" clásico encontrado en otras áreas urbanas.

Por otro lado, desde 1940 la Ciudad de Los Angeles, había estado experimentando una reducción de la visibilidad sin que hubiese cambios meteorológicos asociados. Las investigaciones mostraron la presencia de pequeñas partículas áci

das, altamente higroscópicas responsables de los efectos - en la vegetación. Sin embargo, pensaron que podrían deberse también a otros factores. Al buscar la composición química de la atmósfera, encontraron altas concentraciones de oxidantes, especialmente durante los episodios, hallazgo - que contrasta con el smog clásico químicamente reductor debido a la presencia del SO_2 y partículas. Al adentrarse - en las investigaciones, se demostró que el ozono (O_3) era el principal contaminante, que normalmente se encuentra en la atmósfera sobre el nivel del mar a concentraciones de - 0.01 - 0.03 ppm, detectándolo en Los Angeles a concentraciones mayores a 1 ppm., (Se sabe que la irritación en los ojos se manifiesta a una concentración de 0.15 ppm de O_3 y es evidente a 0.25 ppm).

De ahí que las investigaciones en la horticultura tuvieron al ozono como 'blanco'. Los estudios demostraron que si - se filtraba al aire ambiental el daño en los vegetales desaparecía así como la irritación de mucosas en humanos. - Sin embargo, al observar el patrón geográfico del daño hortícola, la fuente aparentemente era muy dispersa. La única combinación de gases capaz de producir el daño típico - en la vegetación fue una mezcla de ozono y gases de escape de los automóviles.

Una vez que el ozono se presenta en la atmósfera, se susci

tan otras reacciones químicas dando origen a la formación de otros irritantes como aldehídos, cetonas y peroxiacil nitratos (PAN). En la Figura 2.3 se muestra como las concentraciones de PAN son subsiguientes a la elevación de las concentraciones de ozono. La Tabla 2.3 señala las estructuras químicas de algunos irritantes oculares generados por la contaminación fotoquímica.

En el período de 1964 a 1967, Los Angeles tuvo un nivel pico promedio de oxidantes sobre 0.15 ppm el 30% del tiempo y más de 0.10 ppm el 48.5% del período. El promedio máximo horario registrado en este período fue de 0.58 ppm. En otras ciudades de los Estados Unidos tales como Denver, San Luis, Filadelfia y Washington, D.C., se excedió la concentración de ozono de 0.1 ppm el 10% del tiempo. Hoy día se sabe que estos niveles pico de oxidantes tienden a presentarse durante el verano y los primeros meses de otoño, por la importancia de la radiación solar durante estos períodos.

La irritación ocular se presenta inmediatamente cuando las concentraciones de oxidantes alcanzan 0.10 ppm y la frecuencia de los ataques asmáticos aumentan cuando las concentraciones de oxidantes alcanzan 0.13 ppm. Las irritaciones del tracto nasal y respiratorio aparecen en exposiciones de 8 h a concentraciones entre 0.6 : --

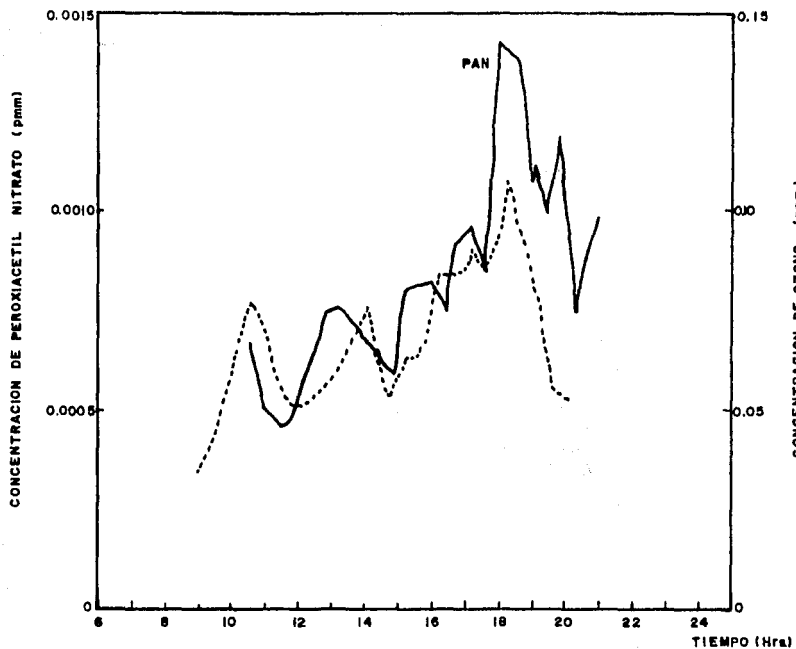
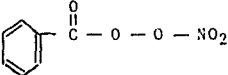


FIG. 2.3 VARIACIONES DIARIAS DE PEROXIACETIL NITRATO Y OZONO EN HARWELL, INGLATERRA (9 DE SEP. DE 1973 (44)

NOTA: 1 ppm PAN = 5,000 U_g/m³; 1 ppm O₃ = 2,000 U_g/m³

TABLA 2.3

ALGUNOS IRRITANTES OCULARES PRESENTES EN LA NIEBLA
FOTOQUIMICA (45).

FORMULA DESARROLLADA	NOMBRE
$\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{N} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{=O} \end{array}$	Nitrato de peroxiacilo (PAN)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	Formaldehído
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \diagup \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Acroleína
	Nitrato de peroxibenzóilo

10 ppm por 1 a 2 h. No se han reportado episodios alarmantes debidos a la contaminación fotoquímica. Los incrementos de mortalidad en la población de la Ciudad de Los Angeles, durante este episodio, son similares a los que normalmente se presentan en el período de calor y se reportan ondas de calor en ese episodio (Figura 2.4) -- (46).

En el país, no se ha presentado a la fecha un episodio alarmante debido a la contaminación fotoquímica, aunque es importante notar que de no variarse las condiciones de emisión de los contaminantes involucrados tal como se muestra en el presente trabajo, existe un riesgo futuro. Sin embargo, sí se han presentado episodios de peligro por otros contaminantes.

En la población de Poza Rica (47), Veracruz la noche -- del 21 de Noviembre de 1950, debido a un escape al descargar ácido sulfhídrico, un gas sumamente tóxico, que tuvo un saldo de 320 hospitalizados y 22 muertes, con la consiguiente alarma para la población.

Cabe mencionar que en la Dirección General de Saneamiento Atmosférico de la entonces Subsecretaría de Mejora-- miento del Ambiente, se detectó en Diciembre de 1977, -- (48) una alta concentración de partículas suspendidas -- SO_2 en el aire, debido principalmente a la quema de --

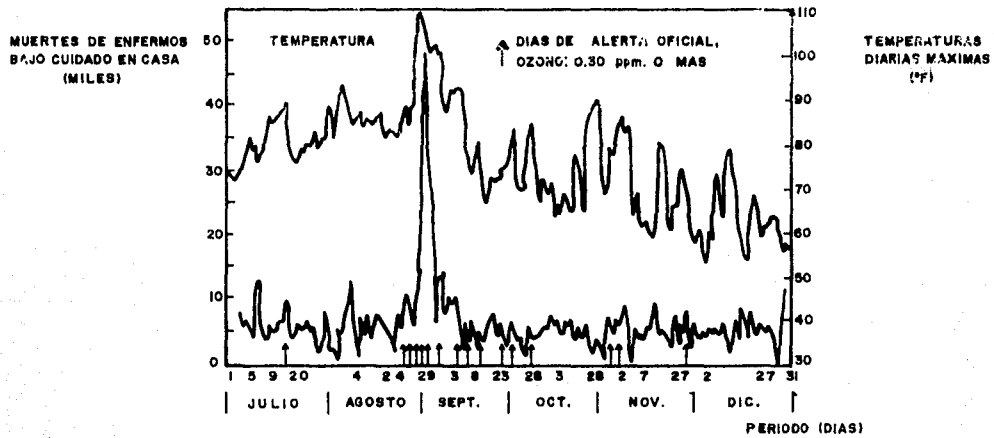


FIG. 2.4. COMPARACION DE MUERTES EN ENFERMOS BAJO CUIDADO EN CASA, TEMPERATURA MAXIMA DIARIA Y ALERTAS DE "SMOG" EN LOS ANGELES, CALIFORNIA, JUL.- DIC. 1985 (46)

desechos la noche de Navidad y la presencia de una inversión térmica profunda que se mantuvo por cerca de 48 hrs. los días 26, 27 y 28. Sin embargo no se puede establecer inferencias debido al subregistro en morbilidad, pero sí creó conciencia del peligro latente representado por la contaminación en el período invernal en el área metropolitana.

Posteriormente, en los últimos tres años, se han presentado episodios de contaminación fotoquímica, pero de corta duración, tanto en temporadas invernales, debido sobre todo a la presencia de inversiones térmicas de gran magnitud, como en el verano debido a la alta incidencia solar.

En el caso de los episodios de oxidantes fotoquímicos, la inestabilidad química del ozono provoca que no pueda acumularse más allá de 24 horas; sin embargo, la acumulación de sus precursores puede originar la presentación continua de varios días con concentraciones muy altas de oxidantes. Por esta razón, la Subsecretaría de Desarrollo Urbano y Ecología ha desarrollado un Plan de Atención de Emergencias que ha sido aplicado a fin de evitar este problema.

CAPITULO 3

EL CICLO FOTOQUIMICO DEL OZONO

3.1 ASPECTOS BASICOS DE LA FOTOQUIMICA DE LOS GASES.

Como ya se señaló, la producción en las atmósferas contaminadas de la niebla fotoquímica - smog -, se debe fundamentalmente a las reacciones entre diversos productos químicos (óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, etc.) con el oxígeno del aire y la energía luminosa proveniente del sol.

Por ello, es de suma importancia el definir los mecanismos químicos que se presentan en este sistema reaccionante así como la naturaleza de la acción de la radiación solar en él.

Como es conocido, la luz, como otras formas de energía electromagnética, al incidir en una molécula puede activar las uniones atómicas disociándola y convirtiéndola en un radical libre o ión de gran actividad química; situación que también se presenta al interaccionar la luz con átomos, los cuales son excitados al perder electrones externos.

En general la energía electromagnética es absorbida por los gases, cambiando su estado estable por uno de excitación, el cual hace factible su interacción química.

Como es conocido, la energía electromagnética es absorbida por diversas sustancias de acuerdo con la Ley de Beer.

$$I_t = I_0 e^{-aCd}$$

donde I_t es la intensidad de la radiación emergente del medio, I_0 la intensidad inicial que incidió en él C es la concentración promedio de moléculas en el medio, d es el espesor del medio absorbente y a el coeficiente de absorción dependiente de la naturaleza del medio.

De acuerdo con la ley de Grotthus y Draper, conocida como "primera ley de la fotoquímica", solamente la energía absorbida puede ser efectiva para la producción de un cambio químico, de aquí que será la fracción

$$I_0 (1 - e^{-aCd})$$

la energía que, intervendrá en la reacción fotoquímica.

Esta energía absorbida deberá de provocar cambios en los niveles de los electrones para poder provocar cambios químicos ya que, si sólo afecta los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas, no se produce ningún cambio químico.

En base a lo anterior, se puede anotar que, en toda reacción fotoquímica se presentan tres etapas: (48)

- a) El acto inicial de absorción
- b) El proceso fotoquímico primario, y
- c) Las reacciones secundarias

El acto de absorción está regido, como ya se indicó, por la Ley de Beer, sin embargo, en el caso de sistemas reaccionantes en que están presentes más de una sustancia absorbente, que es el caso de interés para la fotoquímica del ozono, se presenta un efecto de filtro interno, el cual consiste en la absorción de la energía - - -

de frecuencia ν por las distintas sustancias presentes.

Así la fracción de la energía de frecuencia ν absorbida en una mezcla de sustancias A, B, ... por la sustancia A estará dada por

$$A_{\nu}C_A / (A_{\nu}C_A + A_{\nu}C_B + \dots)$$

siendo C_i la concentración de la sustancia i y $A_{\nu i}$ el coeficiente de absorción de la sustancia i para la energía de frecuencia ν .

En el caso de energías con un rango de frecuencias entre ν_1 y ν_2 en el cual varía el coeficiente de absorción, la fracción de energía absorbida por la sustancia será:

$$\frac{\log I_0 - \log \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\nu} \exp(-A_{\nu} C_A d\nu)}{\log I_0 - \log \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\nu} \exp(-A_{\nu} C_A d\nu)}$$

$$n \log I_0 - \log \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\nu} \exp(-A_{\nu} C_A d\nu) - \log \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_{\nu} \exp(-A_{\nu} C_B d\nu) \dots$$

donde I_0 es la intensidad de la energía incidente total, I_{ν} la correspondiente a la frecuencia ν , y n el número total de especies absorbentes.

El proceso fotoquímico primario dependerá de las propiedades de las moléculas en el estado de excitación electrónica inicial. En general, si una molécula de la sustancia A absorbe un cuanto de energía suficiente para iniciar una reacción fotoquímica, el proceso fotoquímico primario puede tener diversas probabilidades tal y como se presentan en la Tabla 3.1.

En este aspecto es importante el anotar que, de acuerdo con la ley de Einstein de equivalencia fotoquímica, cada molécula absorbe únicamente un cuanto de energía.

TABLA 3.1
 PROCESOS FOTOQUIMICOS PRIMARIOS. (49)

Absorción	Naturaleza del proceso	Reacción representativa.
$A + h\nu \rightarrow A^1$	1.- Fluorescencia.	$A^1 \rightarrow A + h\nu$
	2.- Deactivación por colisión con otras moléculas gaseosas o de otro tipo.	$A^1 + M \rightarrow A + M$
	3.- Disociación directa o espontánea	$A^1 \rightarrow D_1 + D_2 + \dots$
	4.- Disociación inducida por colisión	$A^1 + M \rightarrow D_1 + D_2 + \dots + M$
	5.- Rearreglo interno.	$A^1 \rightarrow B$
	6.- Reacción con otras moléculas	$A^1 + B \rightarrow C + \dots$

ya que la probabilidad de absorción simultánea de dos o más quanta por una molécula dada es despreciable, lo mismo que la probabilidad de la absorción sucesiva de un segundo cuanto durante la vida de una molécula en estado de excitación.

La medida utilizada para evaluar la importancia y magnitud del proceso primario es el rendimiento cuántico correspondiente, expresado por

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas afectadas}}{\text{número de quanta absorbida}}$$

La tercera etapa de un proceso fotoquímico, correspondiente a las reacciones secundarias, dependerá de la mayor o menor inestabilidad de los productos resultantes del proceso fotoquímico primario, presentándose fundamentalmente en los procesos de disociación directa, disociación inducida, rearrreglo interno, y de reacción intermolecular.

La Tabla 3.2 presenta los procesos de reacciones secundarias más comunes.

En la tabla mencionada se presenta la relación de rendimientos cuánticos entre el proceso fotoquímico primario y la reacción total; esta relación es de 1 en el caso de no presentarse reacciones secundarias y podrá ser mayor o menor que la unidad dependiendo de la inestabilidad de las moléculas provenientes del proceso fotoquímico primario. (51).

3.2

El Ciclo Fotoquímico del Ozono.

Para el problema de contaminación atmosférica representado por la formación de la niebla fotoquímica, presen-

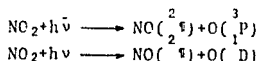
TABLA 3.2

REACCIONES SECUNDARIAS. (50)

Tipo de proceso.	Reacción representativa.	Relación de rendimiento.
1.- Recombinación	$D_1 + D_2 + M \rightarrow A + M$	<1
2.- Reacción con otras moléculas y regeneración de A	$D_1 + H \rightarrow A + C + \dots$	<1
3.- Reacciones no en cadena sin regeneración de A	$D_1 + D_1 \rightarrow B + C$ $D_1 + D_1 \rightarrow B$ $D_1 + B \rightarrow C$	1
4.- Reacciones no en cadena con interacción con A	$D_1 + A \rightarrow B + C$	2 6 3
5.- Reacciones en cadena sin intervención de A	$D_1 + B \rightarrow E + D_2$ $D_2 + C \rightarrow E + D_1$	>1 >>1
6.- Reacciones en cadena con intervención de A	$D_1 + A \rightarrow B + D_2$ $D_2 + A \rightarrow C + D_1$	>1 >>1

ta interés fundamental la reacción de descomposición fotoquímica del dióxido de nitrógeno, ya que es el paso inicial de la generación del ozono y otros oxidantes que conforman dicha niebla.

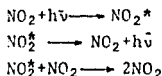
Si consideramos únicamente la presencia del dióxido de nitrógeno y oxígeno atmosférico en el sistema reactivo, el ciclo de formación - destrucción del ozono se presenta en la Figura 3.1, de ella se puede ver que el paso inicial del proceso está dado por las reacciones.



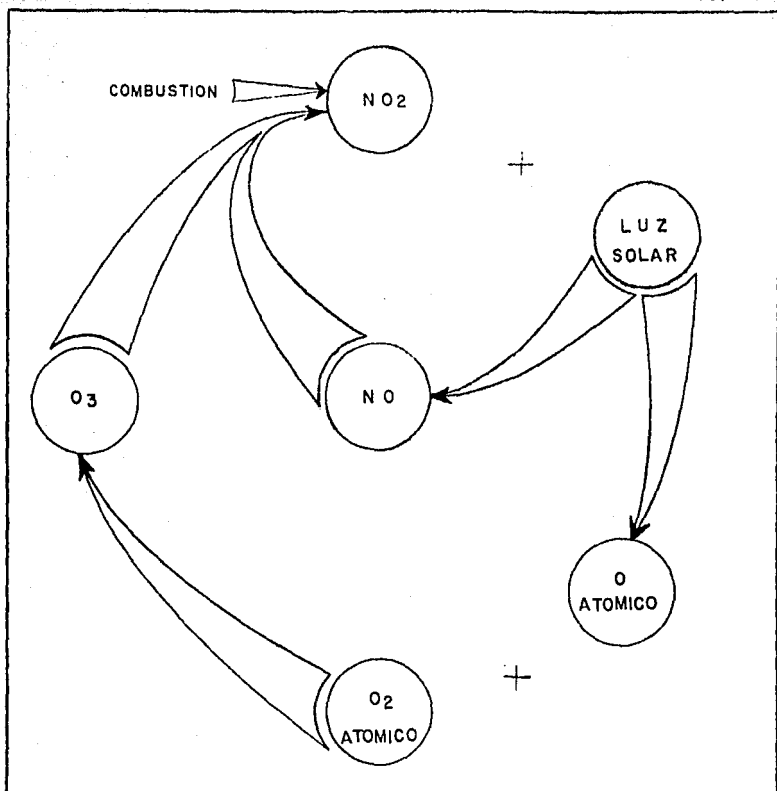
dependiendo de la longitud de onda de la energía absorbida.

Así, la primera de las reacciones anotadas la cual da origen a oxígeno atómico estable, se presenta con la absorción de energía entre 3700 y 2450 Å; y la segunda que produce oxígeno atómico excitado se presenta con la absorción de energía de longitudes de onda menores de 2450 Å.

La Figura 3.2 muestra este comportamiento fotoquímico del dióxido de nitrógeno, notándose que, para longitudes de onda entre 4050 y 4360 Å, se presenta únicamente un fenómeno de fluorescencia debido a las reacciones



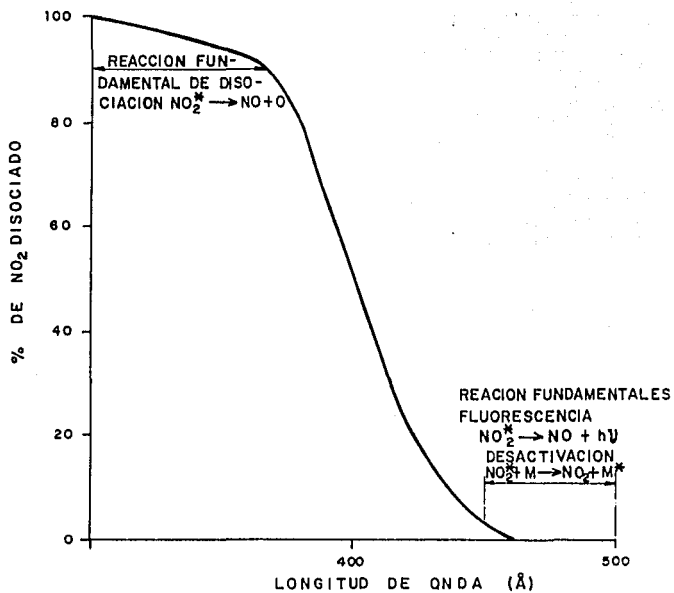
donde NO_2^* representa al estado excitado del dióxido de nitrógeno.



CICLO FOTOLITICO DEL DIOXIDO DE NITROGENO
ATMOSFERICO

REF. 5 2

FIG. 3.1



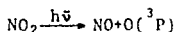
DISOCIACION DE NO_2

REF. 53

FIG. 3.2

Recientemente Jones y Bayes midieron los rendimientos cuánticos relativos correspondientes a la disociación del NO_2 irradiando con energías en la gama de los 2950 a los 4450 Å en intervalo de 50 a 100 Å utilizando un espectrómetro de masas de fotoionización.

Los rendimientos cuánticos de la disociación de NO_2 de acuerdo con la reacción



fueron calculados en base absoluta utilizando los trabajos previos a 3130 y 3660 Å.

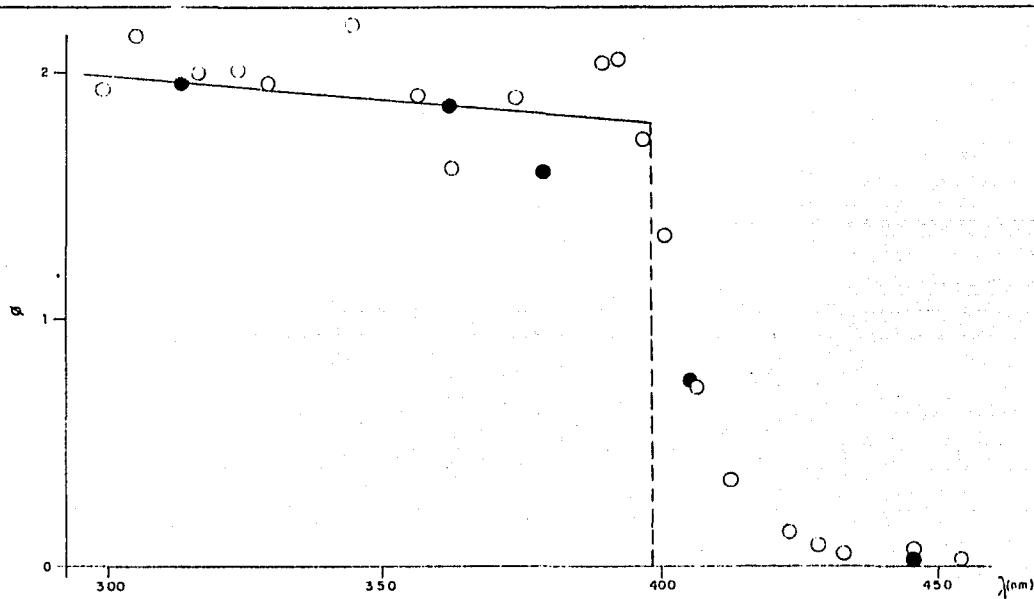
La Figura 3.3 presenta los resultados obtenidos en los diversos estudios realizados pudiéndose ver que, para el rango de longitudes de onda entre 2950 y 3980 Å el rendimiento cuántico es muy cercano a 2, lo cual implica la presentación de reacciones en cadena posteriores a la disociación.

La reducción de este rendimiento con la longitud de onda es explicado por Jones y Bayes por una posible transferencia de energía a oxígeno molecular generado por la reacción secundaria



situación que ha sido observada claramente para longitudes de onda mayores a los 4000 Å.

El oxígeno atómico activado generado por la descomposición del dióxido de nitrógeno reacciona con el oxígeno atmosférico formando ozono, el cual conserva un exceso energético que le da carácter inestable; sin embargo, si por colisión con otras moléculas pierde su exceso de energía el ozono formado se estabiliza. Posteriormente

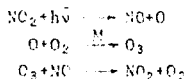


VARIACION DEL RENDIMIENTO CUANTICO CON LA LONGITUD
DE ONDA

REF. 48
FIG. 3.3

parte de este ozono reacciona con el óxido nítrico formado, regenerando dióxido de nitrógeno.

De lo anterior, y en forma simplificada, el sistema de generación fotoquímica del ozono puede definirse por las reacciones



por lo cual la concentración del ozono estará dada por

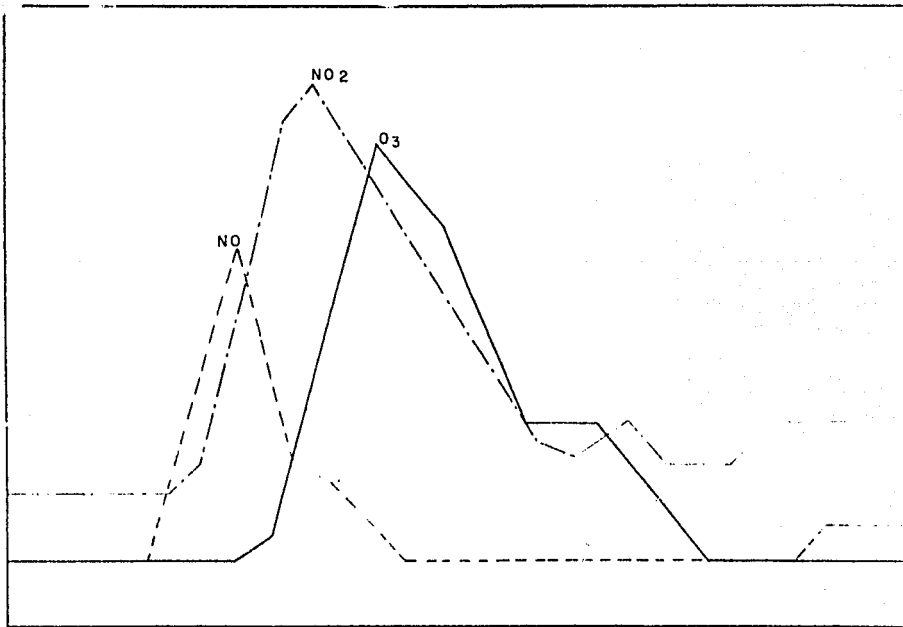
$$[\text{O}_3] = k_1 I \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

donde I es la intensidad de la luz absorbida y k una constante que depende de las características de absorción del NO_2 y de la constante de velocidad de reacción de la ecuación química mostrada en tercer lugar. (54).

Las concentraciones, medidas experimentalmente de NO , NO_2 y O_3 , en una atmósfera urbana contaminada, muestran este predominio sucesivo de las diversas especies químicas (Fig. 3.4)

3.3 La Interacción de los Compuestos Orgánicos en el Ciclo de Ozono.

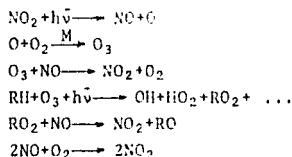
El proceso fotoquímico expuesto en el inciso anterior, se ve modificado y complicado en la realidad, por la presencia de otras sustancias en las atmósferas contaminadas, siendo las principales de ellas los hidrocarburos provenientes de la combustión incompleta de diversos combustibles derivados del petróleo, fundamentalmente de las gasolinas. (55).



VARIACIONES, CON EL TIEMPO, DE LAS CONCENTRACIONES
DE NO, NO₂, O₃ EN UNA ATMOSFERA URBANA CONTAMINADA

REF. 56
FIG. 3.4

El ciclo mostrado previamente en la Figura 3.1, se modifica por la presencia de hidrocarburos tal y como se muestra en la Figura 3.5, pudiendo expresarse el sistema reaccionante por las ecuaciones

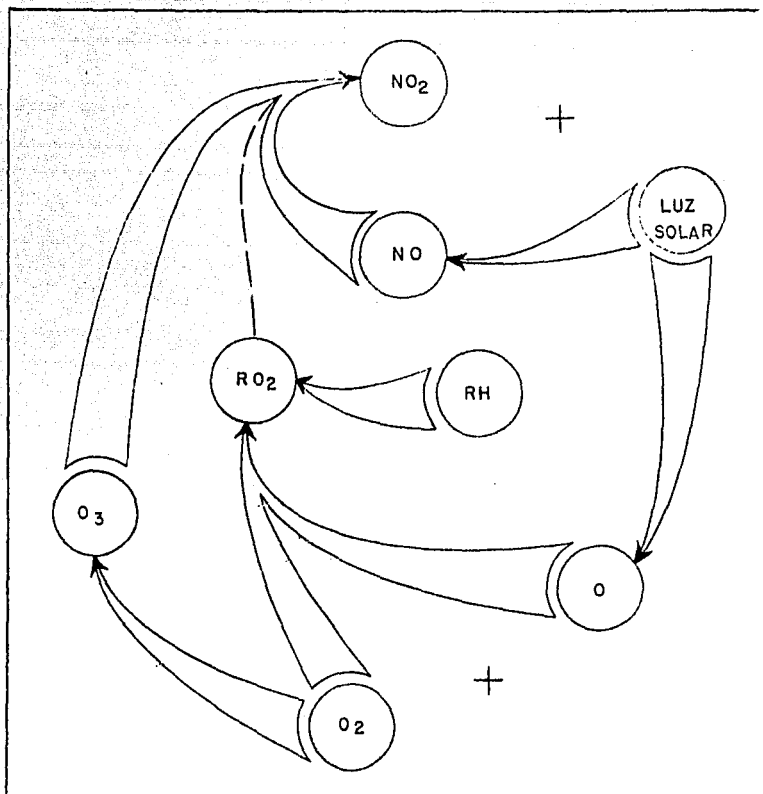


Ahora bien, aunque este mecanismo total ha podido establecerse desde hace varios años, las reacciones específicas de producción y consumo de los diversos compuestos orgánicos e inorgánicos presentes no han podido esclarecerse totalmente.

Al presente, tanto diversos estudios de laboratorio duplicando las condiciones de las atmósferas contaminadas así como la simulación matemática de las mismas, utilizando diversos modelos de computación, han hecho factible el conocer a detalle las reacciones correspondientes a algunos productos orgánicos, comunes en las atmósferas contaminadas, así como la generalización de diversas características de los sistemas químicos involucrados.

Así, uno de los descubrimientos más importantes realizados al respecto, ha sido el poder definir el papel que juegan los radicales libres (OH , HO_2 , RO_2) en la oxidación de otros compuestos orgánicos e inorgánicos, ya que, bajo ciertas circunstancias, tienen una participación más importante que el ozono que les dió origen.

La Tabla 3.3, presenta, como ejemplo, las velocidades de ataque, por diversos oxidantes, del trans-2-buteno, a diversos tiempos de irradiación, notándose que



INTERACCION DE LOS HIDROCARBUROS EN EL CICLO
FOTOLITICO DEL DIOXIDO DE NITROGENO

REF. 57
FIG. 3.5

TABLA 3. 3
 VELOCIDADES DE ATAQUE AL TRANS-2-BUTENO DE DIVERSOS OXIDANTES
 Y DIVERSOS TIEMPOS DE IRRADIACION. (58)

Oxidante	2 min.*	30 min.*	60 min.*
O	0.013	0.018	0.011
O ₃	0.026	0.160	0.160
OII	1.720	0.550	0.270
HO ₂	0.160	0.150	0.090
NO ₃	0.05×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.6×10^{-4}

* Tiempo de irradiación.

el radical OH tiene el papel más importante al respecto.

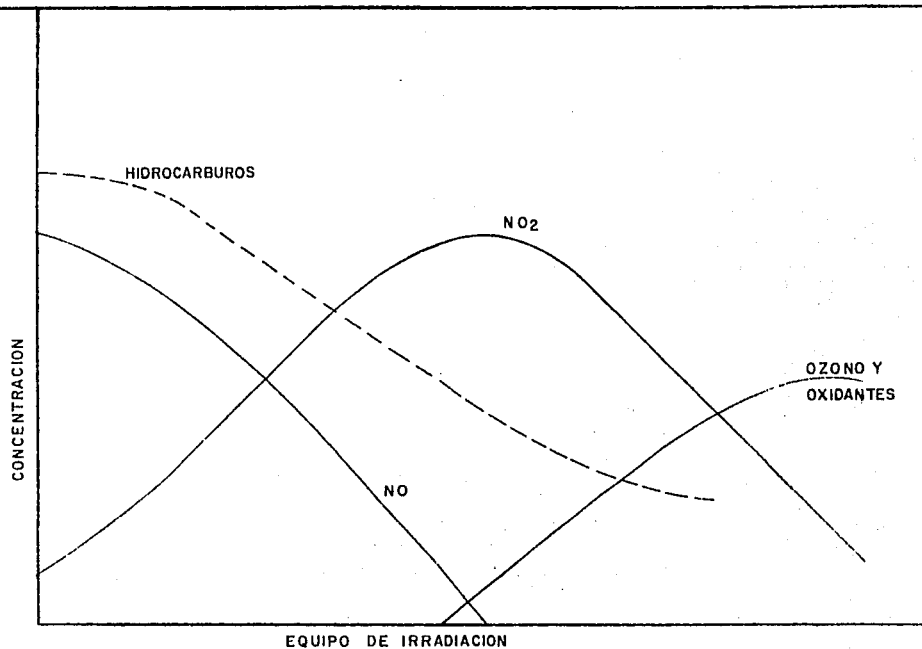
Otros compuestos que, dentro de las investigaciones más recientes, han mostrado tener un papel muy importante - en la formación de la niebla fotoquímica son diversos - compuestos nitrogenados como el peroxiacetilnitrato - - (PAN) y posiblemente el ácido peroxinitrico (HOONO_2); - el PAN, específicamente, presenta una actividad química altamente dependiente de la temperatura, por lo cual, - sobre todo en horas de alta insolación y temperatura, - se descompone muy fácilmente, liberando NO_2 que integra al ciclo de formación del ozono.

Esta situación ha podido ser determinada en forma general en las atmósferas contaminadas, modificándose las - curvas presentadas en la Figura 3.4 a la situación que se muestra en la Figura 3.6.

Como ejemplo de la complejidad de los sistemas químicos involucrados en la formación de la niebla fotoquímica, - entre los más comunes se tiene, el sistema correspon- - diente a la degradación del trans2-buteno en atmósfera contaminada con óxidos de nitrógeno y posteriormente so - metida a irradiación solar.

Esta situación, se complica, en forma impresionante, al tomar en cuenta que, en la realidad, en las atmósferas contaminadas no se tiene un único hidrocarburo como es el caso de las reacciones mostradas, sino que se presen - tan múltiples compuestos orgánicos lineales, arborescen - tes, cíclicos y aromáticos.

Así, en atmósferas urbanas contaminadas, se han detecta - do compuestos orgánicos con diverso grado de oxidación (Tabla 3.6) y, en base a modelos matemáticos de -- simulación, se ha predicho la existencia de otros - - -



CAMBIOS QUIMICOS OCURRENTES DURANTE LA FOTOIRRADIACION DE MEZCLAS DE AIRE - HIDROCARBUROS Y OXIDOS DE NITROGENO

REF. 59

FIG. 3.6

compuestos químicos de similares características (Tabla 3.5).

Adicionalmente, los productos originalmente formados en el sistema químico atmosférico, puede continuar reaccionando entre sí o con otros compuestos presentes, dando origen a otros productos que, generalmente, forman aerosoles, los cuales son los responsables directos de las reducciones en visibilidad en las áreas urbanas contaminadas. La Tabla 3.6 presenta los principales tipos de compuestos que se han identificado, en forma de aerosoles secundarios, en las atmósferas contaminadas, pudiéndose anotar que los precursores más importantes son las olefinas cíclicas y/o las diolefinas (Tabla 3.7).

De todo lo expuesto se puede ver que el sistema químico-atmosférico que da origen a la niebla fotoquímica es muy complejo; por ello, se han llevado a cabo pruebas experimentales de irradiación de mezclas de óxidos de nitrógeno en aire con la presencia de hidrocarburos preseleccionados para, por una parte, conocer los mecanismos de reacción que se presentan en las atmósferas contaminadas y, por otra conocer la reactividad de los diversos compuestos orgánicos involucrados, a efecto de poder definir las estrategias de control más adecuadas.

Al respecto, es importante destacar la serie de estudios que se han llevado a cabo en diversas universidades de California, de los cuales, se han podido identificar como oxidantes fundamentales, al ozono, al oxígeno atómico y molecular en diversos estados de excitación, al radical libre hidroxilo y al radical libre hidroperoxilo.

El ozono, como se estableció previamente tiene su origen

TABLA 3.4
 COMPUESTOS OBSERVADOS EN LA NIEBLA
 FOTOCHEMICA. (60)

Compuesto	Concentraciones (ppm)	
	Típica	Máxima.
Ozono	0.1	0.6
PAN	0.005	0.2
Peróxido de hidrógeno	-	0.18
Formaldehído	0.04	0.16
Aldehídos de mayor número de carbonos	-	0.36
Acroleína	-	0.011
Acido fórmico	-	0.05

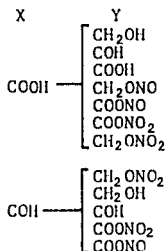
TABLA . 3.5
 COMPUESTOS QUE PUEDEN FORMARSE EN LA NIEBLA
 FOTOQUIMICA. (61)

Compuesto	Posible síntesis.
Peroxibenzoilnitrato	$\phi\text{COO}_2 + \text{NO}_2$
Acido nítrico	$\text{NO}_2 + \text{OH}$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
Hidroperóxidos orgánicos	$\text{RO}_2 + \text{HO}_2$
Perácidos orgánicos	$\text{RCOO}_2 + \text{HO}_2$
Peroxinitratos orgánicos	$\text{RO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$
Ozónidos	$\text{O}_3 + \text{olefina} + \text{M}$
Ceteno	$\text{O}_3 + \text{olefina}.$
Acido nitroso	$\text{OH} + \text{NO}$
Acido pernitrítrico	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$
Acido pernitroso	$\text{NO} + \text{HO}_2 + \text{M}$
Nitratos orgánicos	$\text{RO} + \text{NO}_2$ $\text{RO}_2 + \text{NO}$

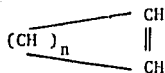
TABLA 3.6

AEROSOLES ORGANICOS SECUNDARIOS. (62)

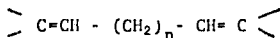
Compuestos identificados

Probables hidrocarburos
precursores en la fase
gaseosa.Compuestos alifáticos
multifuncionales.1.- X - (CH₂)_n - Y (n=3,4,5)

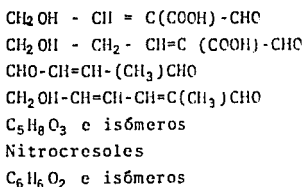
1.- Olefinas cíclicas.



Y/o diolefinas



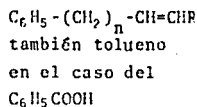
2.- Otros



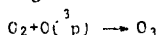
2.- No conocidos.

Probablemente
proviene de la
ruptura de ani-
llos aromáticos.Compuestos aromáticos monofuncionales3.- C₆H₅ - (CH₂)_n - COOH (n=0,1,2,3)

3.- Alquilbencenos

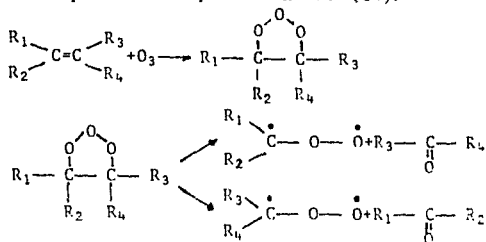


en la reacción entre el oxígeno atómico liberado al descomponerse fotoquímicamente el dióxido de nitrógeno y el oxígeno atmosférico

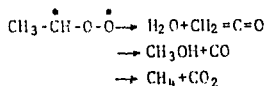


este ozono reacciona, fundamentalmente con las olefinas así como con el óxido nítrico presentes.

En general la reacción del ozono con las olefinas se lleva a cabo formándose, inicialmente, un ozónido que sufre una ruptura de tipo Criegee generando un di-radical libre y un compuesto de tipo carbonilo. (64).

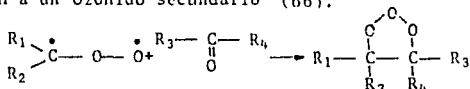


Las di-radicales formados se descomponen, reorganizan o reaccionan hasta estabilizarse; Scott, Hanst y sus colaboradores han estudiado este proceso y han indicado que depende fundamentalmente del tamaño de los di-radicales formados, ya que las moléculas grandes, al tener un mayor número de grados de libertad vibracionales, pueden disipar su exceso de energía sin descomponerse; en cambio, las moléculas pequeñas tienden a la ruptura en moléculas estables. Así el radical generado por la reacción del propileno se descompone en las siguientes formas: (65).



habiéndose detectado todos estos productos como resultado final de la reacción propileno-ozono.

En otros casos, el arreglo molecular del di-radical da origen a un ozónido secundario (66).

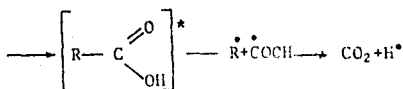
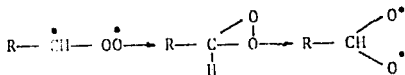


Por otra parte es importante anotar que, en muchas ocasiones, los experimentos realizados han dado resultados distintos, tales como la formación de una amplia gama de productos de ozonólisis anormal, como peróxidos, aldehidos y cetonas con uno o dos carbonos menos que los esperados, así como de longitud igual a la de la olefina original; producción de radicales intermediarios incluyendo átomos de hidrógeno y producción de ouemiluminiscencia. (67).

O'neal y Blumstein han sugerido, para explicar estas discrepancias, la presentación de abstracciones $\{\alpha, \beta \text{ y } \gamma\}$ del ozónido inicial en adición a la ruptura tipo Criegee.

Como ejemplo de esta situación se presenta, entre otras varias, la reacción del 1-buteno con ozono.

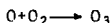
Otra posible reacción de reacomodo y descomposición de los di-radicales ha sido postulada por O'neal y Blumstein para explicar la presencia de hidrógeno (68).



en el caso de moléculas muy largas, el radical ácido se estabiliza dando como resultado los mismos productos de descomposición que el hidroxiperóxido de α -carbonilo, aunque éste proviene de la reacción de abstracción de hidrógeno α y no de ruptura Criegee. (69).

La Tabla 3.8, presenta las constantes de velocidad de reacción del ozono con diversos compuestos, donde puede notarse la gran reactividad de olefinas de 4 a 6 carbonos.

En el caso del oxígeno atómico como ya se indicó, la fotólisis del dióxido del nitrógeno genera, dependiendo de la frecuencia de la energía absorbida, átomos en estado no excitado ($O(^3P)$) y átomos con electrones excitados ($O(^1D)$). La reacción básica de este oxígeno es la generación del ozono al interactuar con el oxígeno atmosférico



sin embargo, ambos tipos de átomos de oxígeno reaccionan parcialmente con los hidrocarburos presentes en las atmósferas contaminadas. (70).

El oxígeno no excitado ($O(^3P)$) reacciona con diversas olefinas y arenos; Cuetanovic y sus colaboradores, después de múltiples estudios han postulado como mecanismo de reacción la adición, en un primer paso, del átomo de oxígeno, dando origen a un radical triple, pasando por desactivación a un di-radical el cual sufre rotación sobre la doble ligadura original o se cierra a un heterociclo, generando posteriores reacciones de descomposición. (71).

TABLA 3.8

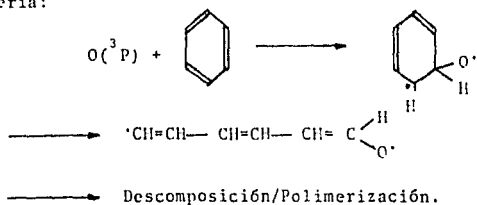
CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION A
TEMPERATURA AMBIENTE PARA VARIAS REAC
CIONES DEL OZONO. (72)

Compuesto	$k \times 10^{-3} (/ \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
Etileno	0.93 ± 0.09
Propileno	7.5 ± 0.6
Isobuteno	8.2
trans-2-buteno	165 ± 14
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	296 ± 10
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	906 ± 48
Tolueno	7.2×10^{-3}
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	52×10^{-3}
Cl_3CHO	20×10^{-3}
Cl_4	$\leq 0.72 \times 10^{-3}$
CC	$\leq 0.6 \times 10^{-3}$
NO	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
NO_2	19 ± 3

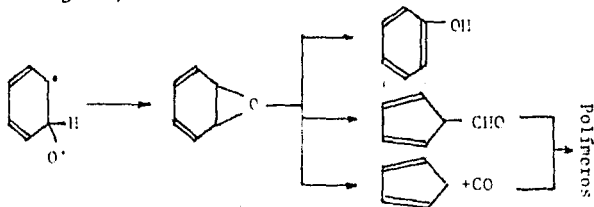
Al respecto, como ejemplo en la Tabla 6.13 se presentan las constantes de velocidad, de reacción para diversas olefinas.

En el caso de los arenos, el oxígeno atómico reacciona con una de las dobles ligaduras rompiendo el ciclo aromático y transformando al compuesto original en una poliolfina más reactiva la cual por reacciones secundarias genera diversos componentes poliméricos, cresoles, etc., sin embargo se han propuesto mecanismos alternos que involucran reacomodos en el ciclo aromático y la generación de CO, H₂O, fenol, etc. (73).

En el primer caso, la reacción de ruptura del ciclo sería:



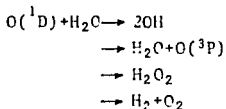
en el segundo, el mecanismo sería:



Los polímeros propuestos como productos finales han sido detectados experimentalmente en fase líquida pudiendo formar parte de los aerosoles secundarios ya mencionados.

La tabla 3.9, presenta, las constantes de velocidad de reacción correspondientes a diversos arenos con oxígeno atómico.

El oxígeno excitado ($O(^1D)$), en adición a su contribución en la formación de ozono y de su desactivación por choque con el oxígeno y nitrógeno del aire, reacciona con el vapor de agua presente dando origen entre otros productos a radicales oxhidrilos, de importancia en reacciones posteriores. El sistema oxígeno excitado-vapor de agua, se puede describir por las reacciones. (76).



habiéndose estimado que la primera de ellas domina en un 90%.

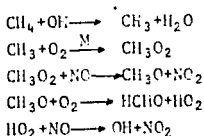
En lo referente al oxígeno molecular excitado, ($O_2(^1\Delta_g)$) Leighton encontró que su producción por absorción directa de luz solar era muy pequeña para tomarse en cuenta en la generación de nieblas fotoquímicas, sin embargo estudios posteriores han demostrado que, las moléculas de oxígeno excitados pueden originarse de la transferencia energética del NO_2 al O_2 , en la fotólisis del O_3 , en reacciones exotérmicas que generan O_2 , en la hidrólisis del PAN y por choque de radicales orgánicos triples con alta excitación, siendo responsable, en parte, del consumo de olefinas y de la conversión de NO en NO_2 , aunque su contribución al respecto es de aproximadamente cinco órdenes menor que el del oxígeno atómico

El radical oxhidrilo o hidroxilo (OH), cuyo origen se expuso previamente, es uno de los oxidantes más importantes en el sistema reaccionante que da origen a la niebla fotoquímica. Este radical dada su alta actividad reacciona con alcanos, aldehidos y olefinas presentes en la at-

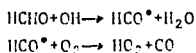
mósfera así como con otras especies químicas (Ozono, óxido nítrico, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, etc.); la Tabla 3.10 presenta las constantes de velocidad de reacción para algunos de estos sistemas.

En el caso de los alcanos y aldehidos, el mecanismo de reacción consiste en la abstracción de hidrógeno para formar agua, generándose simultáneamente radicales libres que interaccionan con otras especies químicas presentes (O_2 , NO, etc.).

Así en el caso del metano, el sistema reaccionante se puede expresar por :



En el caso del formaldehido, el radical libre generado es el HCO.



Como puede verse, estas reacciones generan como subproductos especies activas como los radicales HO_2 y OH, regenerando el dióxido de nitrógeno.

En el caso de las reacciones del radical oxhidrilo con las olefinas, el mecanismo de reacción no ha sido dilucidado, sin embargo, se ha postulado la posible adición del radical a la doble ligadura con posterior reacomodo interno

TABLA 3.9
 CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION ENTRE OXIGENO
 ATOMICO EN ESTADO BASE Y OLEFINAS. (74)

Olefina	$K \times 10^{-8}$ (/mol s ⁻¹)
Etileno	24±3.7
Propileno	20±1.7
1-buteno	24±3.7
cis-2 buteno	92±15
2.3 dimetil 2 buteno	425±46
2 metil 2 buteno	313±30

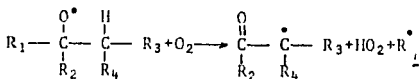
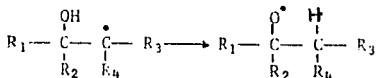
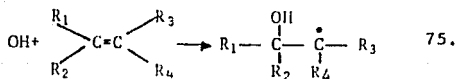
CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION PARA DIVERSOS
 ARENOS CON OXIGENO ATOMICO EN ESTADO BASE. (75)

Areno	$K \times 10^{-8}$ /mol s ⁻¹
Benceno	0.144±0.02
Tolueno	0.45±0.045
o-xileno	1.05±1.11
m-xileno	2.12±0.21
p-xileno	1.09±0.11
1,2,3 trimetilbenceno	6.9±0.7
1,2,4 trimetilbenceno	6.0±0.6
1,3,5 trimetilbenceno	16.8±2.0

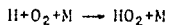
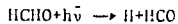
TABLA 3.10

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION CON
EL RADICAL OXIDRILLO. (77).

Compuesto	Reacción	$k / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
CO	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$9.8 \times 10^{+7}$
O	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$(3.3 \pm 0.9) \times 10^{+7}$
NO	$\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}$	$(=6-12) \times 10^9$
NO	$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	7.2×10^9
CH	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	6.2×10^6
HCHO	$\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}^\bullet$	$(8.4 \pm 2.1) \times 10^9$
Etileno	No definida	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^9$
Propileno	No definida	$(8.7 \pm 1.3) \times 10^9$
Trans 2 buteno.	No definida	4.5×10^{10}
$(\text{CH}_3)_2 \text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$	No definida	9.9×10^{10}
Xileno.	No definida	1.1×10^{10}



El radical hidropéroxilo se genera, como ya se vió, en la fotólisis de los aldehídos o en las oxidaciones de los radicales alcóxidos; en el caso de los aldehídos, el más común en las atmósferas contaminadas es el formaldehído el cual se descompone fotoquímicamente dando origen a dos precursores de radicales hidropéroxido por fotón absorbido, de acuerdo con :



Este radical reacciona con diversas especies químicas presentes en la niebla fotoquímica aunque a velocidades generalmente menores que las correspondientes al radical OH.

La Tabla 3.11. presenta las constantes de velocidad para las reacciones más comunes.

Los mecanismos de reacción correspondientes no han podido ser dilucidados, sin embargo, en el caso de las olefinas, Avramenko y sus colaboradores han sugerido una adición a la doble ligadura con posteriores reacomodos internos, isomerizaciones y descomposiciones

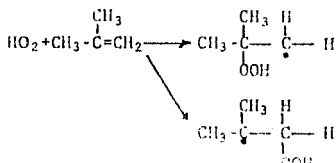
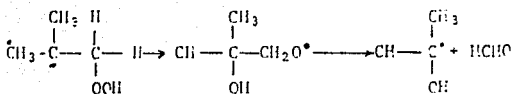


TABLA 3.11
 CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION PARA
 REACCIONES TIPICAS DEL RADICAL HIDROPEROXILO
 (78)

Compuesto	Reacción	k / $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
CO	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	6 ± 2
O_3	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	$(9 \pm 100\%) \times 10^5$
NO	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$(2 \pm \text{factor de } 3) \times 10^6$
SO_2	$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{SO}_3$	$(5.2 \pm 1.1) \times 10^5$
C_2H_6	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$(0.08 \pm \text{factor de } 10)$
HCHO	$\text{HO}_2 + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	$(1.7 \pm \text{factor de } 10) \times 10^3$
C_2H_4	no definida.	$\approx 10^4$
iC_4H_8	no definida.	$\approx 10^5$



De todo lo anterior, es importante el destacar que el radical OH juega un papel fundamental en el sistema de formación de la niebla fotoquímica por lo cual Pitts y sus colaboradores han sugerido utilizar la reactividad de los diversos compuestos orgánicos con él, para definir una escala de reactividad que sirva de guía en la definición de las estrategias de control más eficientes para resolver el problema de la contaminación fotoquímica del aire, aplicando las medidas de control más estrictas a los compuestos más reactivos.

Basados en experimentos realizados en cámaras de generación de niebla fotoquímica así como la aplicación de modelos de simulación en computadoras, Pitts y sus colaboradores definieron cinco clases de reactividad basadas en la vida media de los diversos compuestos en atmósferas conteniendo concentraciones de radicales OH de 10^7 radicales / cm^3 (Tabla 3.12), la clasificación resultante se muestra en la Tabla 3.13 y de ella se puede apreciar que los arenos así como las olefinas ramificadas representan a los productos más activos, lo cual había sido notado al analizar las reacciones previamente.

3.4

LOS FACTORES FISICOS QUE AFECTAN LA FOTOQUIMICA DE LA ATMOSFERA.

Como se ha discutido previamente, la formación de la niebla fotoquímica depende fundamentalmente de dos fac-

TABLA 3.12
 ESCALA DE REACTIVIDAD PARA HIDROCARBUROS BA-
 SADA EN LA REACCION CON EL RADICAL OH.
 (79)

CLAVE	k ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	vida media	Reactividad relativa a $\text{CH}_4 = 1$
I	$\leq 4,8 \times 10^7$	> 10	≤ 10
II	$4,8 \times 10^7 - 4,8 \times 10^8$	1 - 10	10 - 100
III	$4,8 \times 10^8 - 4,8 \times 10^9$	0.1 - 1	100 - 1000
IV	$4,8 \times 10^9 - 4,8 \times 10^{10}$	0.01 - 0.1	1000 - 10000
V	$\geq 4,8 \times 10^{10}$	≤ 0.01	≥ 10000

TABLA 3.13

CLASIFICACION DE REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS
 EN BASE A SU REACCION CON EL RADICAL HIDROXILO.
 (80)

Clase I	k (litro/mol seg) $< 4.8 \times 10^6$ Ejemplos: Trifluorometano, metano, clorofluorometano, bromometano, fluorometano, clorometano.
Clase II	k (litro/mol seg) 4.8×10^7 a 4.8×10^8 Ejemplos: Monoxido de carbono, amoníaco, acetileno, etano, cloroetano, 1,1 dicloroetano.
Clase III	k (litro/mol seg) 4.8×10^8 a 4.8×10^9 Ejemplos: Metanol, neopentano, benceno, etanol, isopentano, tolueno, n-hexano, eteno, ciclopentano.
Clase IV	k (litro/mol seg) 4.8×10^9 a 4.8×10^{10} Ejemplos: Etilbenceno, n-octano, p-xileno, m-xileno, o-cresol, 1-buteno, isobuteno, isopreno, ciclohexeno.
Clase V	k (litro/mol seg) $> 4.8 \times 10^{10}$ Ejemplos: d-limoneno, 3-careno, 2-metil, 2-buteno, β -felandreno, 1 metil-ciclohexeno, mirceno.

tores: a) la concentración de los precursores en la atmósfera y b) la magnitud de la irradiación solar en ellos. (82).

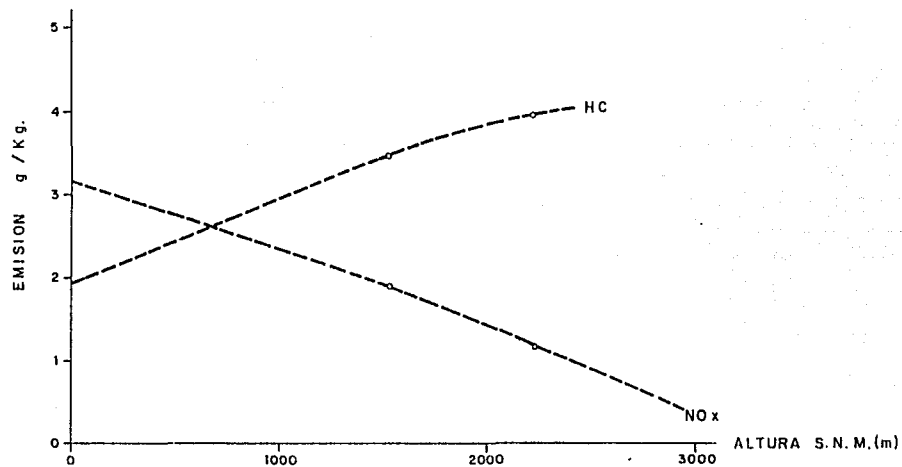
A su vez, como en cualquier problema de contaminación atmosférica, las variables meteorológicas que afectan la dispersión de los contaminantes también afectan a la niebla fotoquímica. (83).

Con relación a la concentración de los precursores en la atmósfera, en el caso de la niebla fotoquímica, en adición al inventario de emisiones convencional de -- hidrocarburos y óxidos de nitrógeno es de suma importancia el considerar, por una parte, la altura sobre el nivel del mar en que éstas se presentan ya que la altura afecta a las emisiones de hidrocarburos procedentes de procesos de combustión incrementándolas y - a las de óxidos de nitrógeno, de igual fuente, reduciéndolas; y por otra parte, la variación de la temperatura que afecta a las emisiones evaporativas de hidrocarburos. (88).

La reducción de la presión atmosférica por la altura sobre el nivel del mar es otro factor que incrementa las emisiones evaporativas.

La fig. 3.7, presenta las variaciones de las emisiones vehiculares en función de la altura, la fig. 3.8, la variación de las emisiones evaporativas con la temperatura y la Fig. 3.9, el efecto en ellas de la reducción en la presión atmosférica.

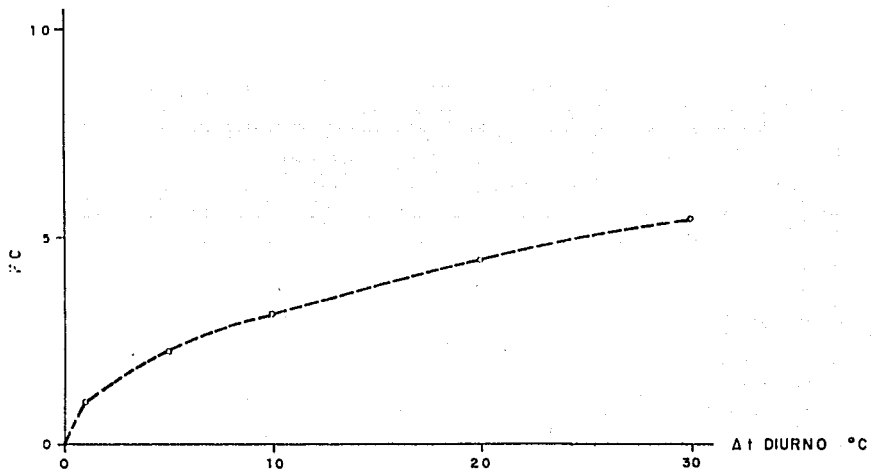
A su vez, la irradiación solar dependerá de la latitud del área de interés y de su altura sobre el nivel del mar, así como de la estación del año y la hora - del día que se trate.



VARIACION DEL FACTOR DE EMISION DE VEHICULOS
CON LA ALTURA

REF 87

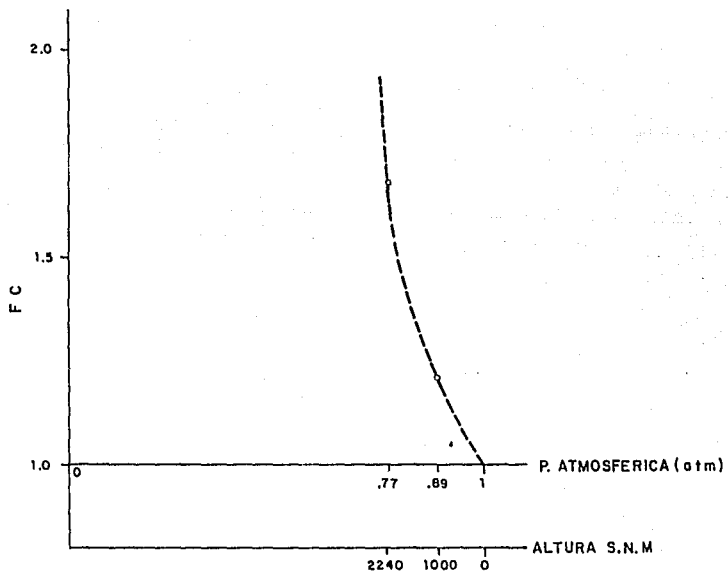
FIG. 3.7



FACTOR DE CORRECCION POR TEMPERATURA
(EMISION HC T.TECHO FIJO)

REF. 87

FIG. 3.8



FACTOR DE CORRECCION POR PRESION ATMOSFERICA
(EMISION HC T. TECHO FIJO)

REF. 87

FIG. 39

En el primer caso, la irradiación solar se incrementa en las cercanías del ecuador, reduciéndose al incrementarse la latitud. Estas variaciones son, a su vez, más marcadas en otoño que en verano. La figura 3.10 presenta esta situación en tres ciudades. Los Angeles (34°N), Rotterdam (52°N) y Fairbanks, Alaska (65°N).

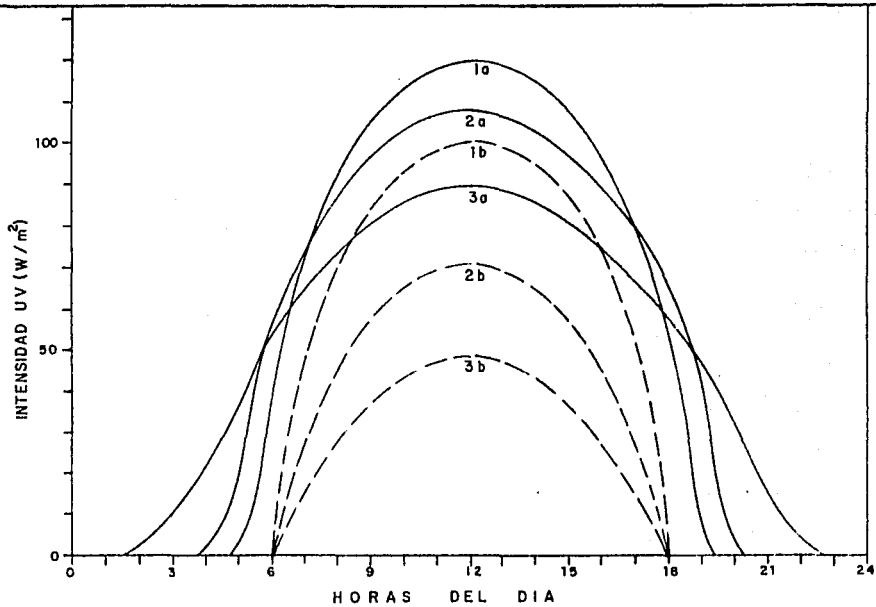
La Tabla 3.14 presenta la variación de las constantes de velocidad de reacción con el ángulo de zenith, para algunas de las reacciones fotoquímicas más importantes.

En el segundo caso, la altura sobre el nivel del mar afecta la irradiación solar al reducirse el espesor absorbente de la atmósfera; así, en la Ciudad de México se tiene una mayor irradiación ultravioleta que en zonas al nivel del mar.

La Tabla 3.15 . presenta los valores de la constante de disociación fotolítica del NO_2 a nivel del mar y su incremento porcentual con la altura.

Por último, las variaciones estacional y horaria de la irradiación solar pueden apreciarse en la fig. 3.10.

Por lo que toca a la concentración de las sustancias reactivas en la atmósfera, es importante el considerar por una parte, los factores que afectan la difusión de los contaminantes atmosféricos en general, tales como la frecuencia, intensidad y duración de las inversiones térmicas, la altura de capa de mezcla y la velocidad y dirección de los vientos, y por otra la humedad atmosférica ya que como se señaló previamente, la presencia de vapor de agua en la atmósfera y su interacción con oxígeno atómico excitado origina los radicales oxhidrilo que interviene activamente en la formación de la niebla fotoquímica. (Fig. - 3.11). (89).



a. - 21 DE JUNIO
 b. - 21 DE MARZO / 23 SEPT.
 1. - LOS ANGELES
 2. - ROTTERDAM
 3. - ALASKA

INTENSIDAD UV DE LA LUZ SOLAR COMO FUNCION DE LA ESTACION, LA HORA Y LA LATITUD

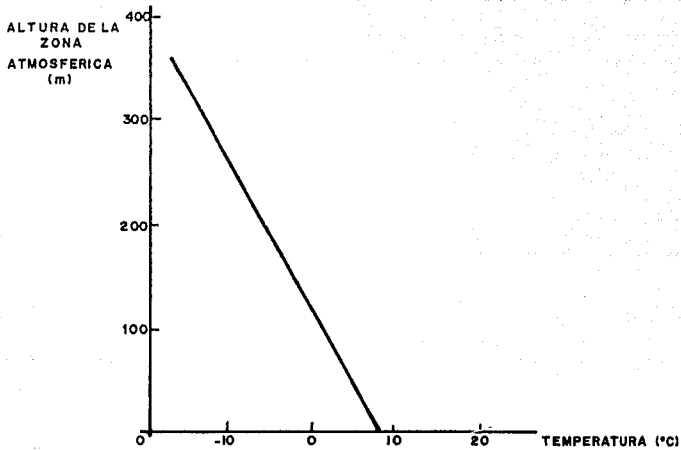
REF 84

FIG 3.10

TABLA 3.14

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION (min^{-1})
A DIFERENTES ANGULOS DE ZENITH. (85).

Reacción	λ (nm)	k	z				
			0°	20°	40°	60°	80°
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3\text{P})$	290-430	($\times 10^{-1}$)	5.7	5.5	4.8	3.4	1.0
$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{NO}$	300-400	($\times 10^{-2}$)	3.9	3.7	3.3	2.3	0.7
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}$	<370	($\times 10^{-3}$)	2.0	1.9	1.5	0.9	0.2
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$	<350	($\times 10^{-4}$)	6.8	6.2	4.6	1.0	0.3
$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^1\text{D})$	<350	($\times 10^{-3}$)	9.7	8.8	6.1	2.5	0.4
$\text{HCHO} \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$	<365	($\times 10^{-3}$)	2.7	2.5	2.0	1.1	0.3
$\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	<365	($\times 10^{-3}$)	6.5	6.3	5.2	3.2	0.7



PERFIL TERMICO NORMAL

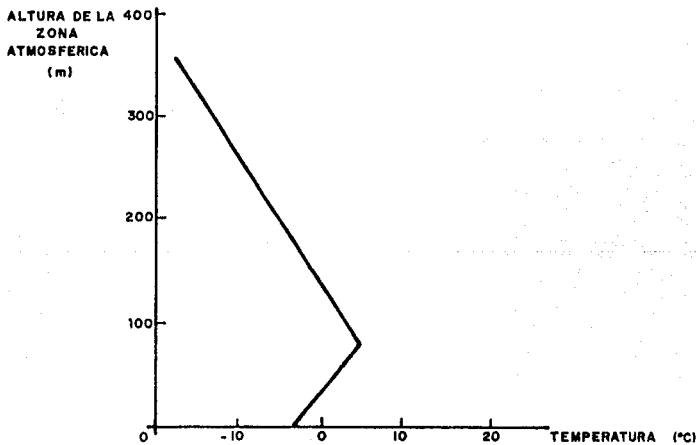


FIG. 3.11 PERFIL TERMICO NORMAL Y CON INVERSION (81)

TABLA 3.15
 VALORES DE LA CONSTANTE DE DISOCIACION FOTOLITICA DEL NO₂ A NIVEL DEL
 MAR Y SU INCREMENTO PORCENTUAL CON LA ALTURA. (86).

Altura.	Angulo del zenith.									
	0	10	20	30	40	50	60	70	78	86
nivel del mar	0.579	0.574	0.560	0.535	0.496	0.432	0.352	0.231	0.114	0.025
0.15 km.	6.0	6.1	6.4	6.9	7.7	8.9	11.1	14.5	16.7	8.0
0.36 km.	11.4	11.5	12.1	13.1	14.5	16.9	21.0	27.7	34.2	20.0
0.64 km.	16.6	16.9	17.7	19.1	21.2	24.4	30.4	40.7	52.6	35.0
0.98 km.	21.4	22.0	22.9	24.7	27.2	31.5	39.2	52.5	70.2	48.0
1.84 km.	29.9	30.3	31.6	34.0	37.7	43.4	53.7	75.2	101.0	72.0
2.91 km.	36.4	37.1	35.8	41.7	46.2	53.7	66.6	91.3	132.0	100.0

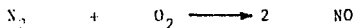
3.5 FUENTES Y PUNTOS DE AGOTAMIENTO DEL OZONO

Dentro de la problemática de la contaminación fotoquímica, cuyas características se han analizado y discutido previamente, es de suma importancia el reconocer cualitativa y cuantitativamente las fuentes de los principales precursores del ozono, ya que, de su efectivo control dependerá la solución o reducción del problema de la niebla fotoquímica.

Como se estableció previamente, el ozono y los diversos productos que conforman la niebla fotoquímica, requieren la fotólisis del NO_2 como paso inicial de su ciclo formativo, necesitando, adicionalmente, de hidrocarburos reactivos de variada naturaleza.

Las principales fuentes generadoras de óxidos de nitrógeno, son los sistemas de combustión y los procesos químicos en que interviene el ácido nítrico, sus precursores y productos.

En el proceso de la combustión, el nitrógeno atmosférico, a las temperaturas que normalmente se presentan en los diversos equipos de combustión reacciona con el oxígeno atmosférico, generando NO:



La generación de los óxidos de nitrógeno depende fundamentalmente de la temperatura de flama a que se lleve a cabo la combustión directa como las calderas y los hornos, así como a la temperatura en que se produzca la explosión en los sistemas de combustión interna.

Otro factor fundamental en la conversión del NO en NO_2 , es el tiempo que tardan los gases de combustión, cualesquiera que fuese su origen, en enfriarse ya que, si el enfriamiento es lento la reacción original puede desplazarse en el sentido de la descomposición del NO_2 , en forma casi total.

Considerando que la presencia de nitrógeno en el aire provoca automáticamente la generación de óxidos de nitrógeno, en los procesos de combustión, la única posibilidad de su eliminación radica en reducirlos de los gases de desecho por reacción con algún producto que los transforme en productos no contaminantes o fácilmente separables de los demás gases de combustión.

Tomando en cuenta la influencia del factor temperatura en la generación de estos óxidos, se ha logrado una reducción de la misma mediante modificaciones a los sistemas de combustión, tal es el caso de los quemadores tangenciales en las calderas de diseño moderno o el uso de motores ciclo Wenkel en el caso de sistemas de combus--

ción interna.

En el caso de la industria química, la fabricación de ácido nítrico, así como su utilización en diversos procesos genera emisiones considerables de óxidos de nitrógeno; en este caso la solución más adecuada radica en el uso de tecnologías modernas de menor emisión o la utilización, en el caso de procesos ya en operación, de equipos de control mediante la absorción de los óxidos de nitrógeno o su conversión a productos inocuos o sustancias de más fácil separación.

La Tabla 3.16 presenta los factores de emisión de óxidos de nitrógeno, desarrollados por la Environmental Protection Agency (EPA) (87) para procesos de combustión en calderas, para motores de combustión interna y para la emisión de óxidos de nitrógeno por diversos procesos industriales.

A su vez, la Tabla 3.17 presenta las características más relevantes de diversos métodos de control de óxidos de nitrógeno, utilizados en escala comercial (88).

En lo que respecta a las fuentes de hidrocarburos, conviene clasificarlas en cuatro grandes grupos:

- a) Hidrocarburos provenientes de la combustión:

T A B L A 3.16

Factores de emisión de óxidos de nitrógeno

1. COMBUSTION FUENTES FIJAS	COMBUSTIBLE	NO _x
Calderas de generación de energía eléctrica	Combustible residual	12.6 Kg/10 ³ l
Calderas industriales	Combustible residual	7.5 Kg/10 ³ l
	Combustible ligero	2.8 kg/10 ³ l
Calderas domésticas	Combustible ligero	2.3 Kg/10 ³ l
Calderas de generación de energía eléctrica	Gas Natural	11,200 Kg/10 ⁶ m ³
Calderas industriales	Gas Natural	1,920-3,680 Kg/10 ⁶ m ³
Calderas domésticas	Gas Natural	1,280-1,920 Kg/10 ⁶ m ³
2. PROCESOS INDUSTRIALES		
TIPO DE MOTOR		NO _x (g/Km)
Automóviles de gasolina		3.0
Automóviles diesel		0.99
Camiones de gasolina ligeros		2.2
Camiones de gasolina pesados		7.8
Camiones diesel ligeros		0.99
Camiones diesel pesados		28.3
Automóviles de gas L.P.		2.0
Automóviles de gas natural		1.7
Camiones de gas L.P.		1.7
Camiones de gas natural		3.6
Motocicletas de 2 tiempos		0.075
Motocicletas de 4 tiempos		0.15
3. COMBUSTION DE MOTORES		
		EMISION DE NO _x
Refinación de petróleo	3,000	kg/mil barriles
Acido adipico	27	kg/ton
Negro de humo	23.5	kg/ton

T A B L A 3,16

(CONTINUACION)

EMISION DE NO_x

Nitrocelulosa	25 - 27.5 Kg/ton
Acido tereftálico	5.5 Kg/ton
Tostado de café	0.05 Kg/ton
Fertilizantes nitrogenados	1.95 Kg/ton
Coque metalúrgico	0.02 Kg/ton
Fundiciones de acero	0.1 Kg/ton
Fabricación de ladrillos	0.85 Kg/ton
Fabricación de cemento	1.3 Kg/ton
Fibra de vidrio	4.6 Kg/ton
Cal	1.5 Kg/ton

FUENTES: Compilation of Air Pollutant Emission Factors U.S.
E.P.A., August, 1977.

Compilation of Air Pollutant Emission Factors USEPA.
Ag, 1977.

T A B L A 3.17

Métodos de Control de Oxidos de Nitrógeno

a) COMBUSTION	CANARAS DE COMBUSTION MULTIPLE QUEMADORES TANGENCIALES LAVADO DE GASES
---------------	--

b) PROCESOS	LAVADO DE GASES MODIFICACIONES EN LOS PROCESOS
-------------	---

- b) Hidrocarburos provenientes del manejo de combustibles;
- c) Del uso industrial de solventes y otros hidrocarburos; y,
- d) Del uso de solventes en pinturas, lacas, barnices y otros productos de uso común.

La combustión genera emisiones de hidrocarburos no quemados o parcialmente quemados cuando las condiciones de relación combustible-comburente, temperatura, tipo de combustión no son las adecuadas; en el caso de las calderas y hornos, al poder controlarse en forma precisa - todas estas variables, la emisión resultante es casi nula, presentándose únicamente por mala operación del sistema como: Deficiencia de oxígeno, baja temperatura, - inyección y mezclado defectuoso del combustible, etc. - Sin embargo, en los sistemas de combustión interna, al producirse ésta por explosión y en muchas ocasiones con una mezcla excesivamente rica de combustibles, se genera una cantidad apreciable de hidrocarburos total : parcialmente no quemados.

Al respecto, en lo que se refiere concretamente a los motores ciclo Otto, es importante al destacar que la emisión de hidrocarburos no quemados proviene de tres puntos fundamentales: 1) Un 60% del escape del motor, por la situación ya señalada; 2) Un 20% del sistema de

ventilación de la cara del cigüeñal por evaporación de los componentes más ligeros del aceite lubricante; y, -
3) Otro 20% del sistema tanque de gasolina-carburador - por evaporación directa de la gasolina por calentamiento general del vehículo, tanto debido a la operación -- del motor como a su calentamiento externo por la radiación solar.

En el caso de los vehículos de ciclo diesel el problema es menor, dada la menor volatilidad del combustible, -- así como su mejor combustión por la mayor eficiencia -- del ciclo.

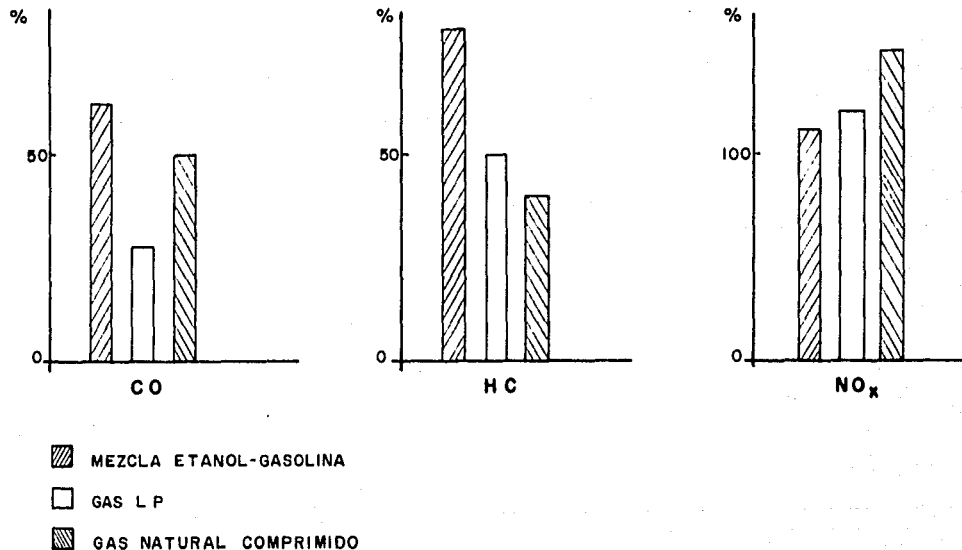
Con objeto de reducir las emisiones de hidrocarburos -- provenientes de estas fuentes, se han desarrollado modificaciones tanto al propio sistema de combustión como a los sistemas de ventilación de la caja del cigüeñal y - de manejo de combustible.

Soluciones alternas han sido la sustitución de la gasolina en estos motores por gas natural comprimido o gas líquido de petróleo, así como por mezclas-gasolina en - diversas proporciones.

Las Figura 3.12 muestra el efecto de estos combustibles alternos.

FIG. 6,12 EFECTO DE LOS COMBUSTIBLES ALTERNOS EN LAS EMISIONES VEHICULARES

(% DE LA EMISION DE GASOLINA EN VEHICULOS DE 6 CILINDROS)



El manejo de combustible, desde la refinería hasta el usuario final, representa una cadena de fuentes de emisión de hidrocarburos a la atmósfera, de gran importancia.

Estas emisiones tienen su origen en la volatilidad natural de los diversos combustibles, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a que se vean sometidos.

Así, en los grandes depósitos de combustible de las refinerías, el calentamiento de los mismos por la radiación solar, aunado al efecto de vacío generado al extraer combustible de los mismos, va generando vapores que ocupan la zona superior del tanque y que al llenarse de nueva cuenta, son expulsados al exterior por la presión que ejerce el combustible líquido bombeado.

Esta situación, se presenta en los tanques de almacenamiento de cualquier hidrocarburo, desde los crudos extraídos de los yacimientos petrolíferos, hasta los destilados más ligeros, siendo mayor en estos últimos.

Al respecto, se ha buscado resolver este problema mediante sistemas capaces de captar los vapores expulsados durante el llenado de los tanques para su recuperación o disposición final mediante combustión, o modifi-

cando el diseño de los tanques para evitar la creación de espacio para el vapor, tal es el caso de los denominados tanques de techo flotante, cuyo techo realmente "flota" en el combustible, descendiendo con él y no dejando en ningún momento un espacio que permita la generación de vapores.

El transporte de los combustibles de las refinerías a los centros de distribución (gasolinerías) o a los usuarios finales, en el caso de los combustibles industriales, provoca un problema similar, aunque de menor escala en el llenado y vaciado de tanque transportador; adicionalmente, las operaciones de trasvasado del tanque de refinería al transporte y del transporte al nuevo depósito, generalmente provoca emisión de vapores por cierto efecto de evaporación instantánea, así como por manejo descuidado del combustible provocando rebasamientos que generan derrames que posteriormente se evaporan.

La situación a nivel de tanques de depósito de gasolinerías o de usuarios industriales, es similar a los antes descritos, lo mismo que el transvase final en el caso de la gasolina.

Los controles diseñados para evitar las emisiones de estas operaciones se han enfocado a la captura, condensación y recirculación de los vapores generados, utili-

zando, por ejemplo, sistemas de doble manguera en el abastecimiento de gasolina a los vehículos.

El uso de diversos solventes en la industria de proceso, generalmente con solventes para extracción, genera emisiones de hidrocarburos desde su almacenamiento, -- por las razones antes expuestas, hasta su recuperación por fugas en los sistemas diseñados para ello, o, en casos extremos por su emisión deliberada al recuperarlas sustancias extraídas por una mala ingeniería de diseño o un supuesto bajo valor de recuperación del solvente.

El control de este tipo de emisiones generalmente se -- lleva a cabo mediante sistemas de absorción o adsorción del solvente o su condensación para evitar su emisión -- en forma de vapor.

La evaporación de solventes en el uso de pinturas, lacas, barnices y otros productos, es condición necesaria para el secado de los mismos, emitiéndose, en múltiples áreas de una población y en diversas magnitudes, según el tipo de producto de que se trate. La solución a este tipo de problema se ha encontrado utilizando productos cuyo solvente sea el agua o modificando la proporción de no volátiles y solventes.

La Tabla 3.18 presenta los factores de emisión de hidrocarburos obtenidos por la E.P.A., (89) para procesos de combustión; para manejo de combustibles; para diversos procesos y por la evaporación de solventes de pinturas, lacas, barnices y otros productos.

La Tabla 3.19 presenta a su vez, información sobre sistemas de control de estas emisiones.

En adición a las medidas de control de los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos, señaladas, cabe anotar que, ya en la atmósfera tienden a desaparecer por las reacciones fotoquímicas ya anotadas, así como por absorción por los seres vivos, reacciones con diversos materiales y por lavado por el agua de lluvia.

Concretamente, gran parte de los hidrocarburos emitidos tienden a condensarse en las superficies de los edificios y otras construcciones, mientras que los óxidos de nitrógeno contribuyen a reducir el pH de la lluvia para, conjuntamente con el SO_2 , producir la "lluvia ácida" -- que está provocando serios problemas en los ecosistemas naturales cercanos a las grandes urbes.

Por último, el ozono generado en forma secundaria por -

T A B L A 3.13

1. FACTORES DE EMISION DE HIDROCARBUROS

PROCESOS DE COMBUSTION	COMBUSTIBLE	EMISION DE HC	
Calderas de potencia industriales domésticas	Gas natural	16	$\text{Kg}/10^6 \text{ m}^3$
		48	
		128	
Calderas	Combustible resi- dual	0.12	$\text{Kg}/10^3 \text{ l}$
	Combustible li- gero	0.12	
Calderas industriales	Gas L.P.	0.036	$\text{Kg}/10^3 \text{ l}$
Estufas y hornos	Gas L.P.	0.084	
Automóviles de combustión interna	Gasolina	13.9	g/Km
	Diesel	0.3	
Camiones	Gasolina	6.9	
	Diesel	2.5	
Camiones	Diesel	2.9	

2. FACTORES DE EMISION DE HC EN EL MANEJO DE COMBUSTIBLES

MANEJO DE COMBUSTIBLES

Tanques de depósito gasolina	Techo fijo	0.04	$\text{Kg}/10^3 \text{ l}$
Tanques de depósito gasolina	Techo flotante	0.012	$\text{Kg}/10^3 \text{ l}$
Tanques de vaciado gasolina	Techo fijo	1.2	
Tanques de vaciado gasolina	Techo flotante	0.0028	
Tanques de depósito diesel	Techo fijo	0.00053	
Tanques de depósito diesel	Techo flotante	0.00014	
Tanques de vaciado diesel		0.0028	
Transporte de gasolina en pipa		1.4	$\text{Kg}/10^3 \text{ l}$

T A B L A 1.18

(CONTINUACION)

Transporte de diesel en pipa	0.004	Kg/10 ³ l
Llenado de tanque en gasolina	1.38	
Evaporación en el llenado de tanque	0.12	
Llenado del tanque de gasolina del automóvil	1.08	
Derrames	0.084	

3 PROCESOS INDUSTRIALES

Acido adípico	20	Kg/ton
Amoniaco	45	
Negro de humo	900	
Pinturas	15	
Barnices alquídicos	80	
Anhídrido ftálico	6.2	
Plásticos	8.5	
Tintas	80	
Fibras sintéticas	3.5	
Hules sintéticos	41.5	
Fermentación alcohólica	0.024	
Refinerías	1,150	Kg/10 ³ barriles

EMISION DE HIDROCARBUROS EN LA APLICACION DE PINTURAS

4. APLICACION DE PINTURAS

Pinturas	560	Kg/ton
Barnices	600	
Lacas	770	
Esmaltes	420	
Primarios	660	

T A B L A 3.19

METODOS DE CONTROL DE EMISIONES DE HIDROCARBUROS

A) COMBUSTION	OPTIMIZACION DE OPERACION
B) MANEJO DE COMBUSTIBLES	SISTEMAS CERRADOS
	CONDENSACION
C) PROCESOS INDUS <u>TRIALES</u>	SISTEMAS CERRADOS/CONDENSACION
	COMBUSTION TERMICA
	COMBUSTION CATALITICA
	ABSORCION
	ADSORCION

las reacciones fotoquímicas señaladas, se consume en -- presencia de estos mismos contaminantes, así por su di sociación natural al tender a un equilibrio termodinámico más estable; adicionalmente la lluvia, su interac- -- ción con diversas superficies y su acción en los seres- vivos, son puntos de agotamiento de ozono.

CAPITULO 4

LA DETERMINACION DEL OZONO EN LA ATMOSFERA

4.1 GENERALIDADES.

Dada la importancia que representa el ozono como contaminante atmosférico, su detección y determinación en el aire han dado origen a métodos e instrumentos específicos para ello.

En general, los métodos más usuales se basan en su capacidad oxidante detectada a través de reacciones colorimétricas o -- electroquímicas, o en su espectro de absorción, en la región ultravioleta.

El principal problema que se ha encontrado en los métodos analíticos que se basan en su carácter altamente oxidante, es el segregar o separar los otros oxidantes fotoquímicos presentes (óxidos de nitrógeno NO_x , peroxiacil-nitratos PAN, etc.), ya que en muchas ocasiones reaccionan en forma similar al ozono.

Como ejemplo de lo anterior, en la Tabla 4.1, se presenta una serie de reacciones colorimétricas señalando los resultados - que se obtienen por acción del ozono y de otros oxidantes.

Lo anterior hace ver la necesidad de seleccionar reacciones - específicas para el ozono o de suprimir en alguna forma los - oxidantes presentes conjuntamente con él.

Ahora bien, dado que el problema de la contaminación fotoquí-

T A B L A 4.1

REACCIONES COLORIMETRICAS DE OXIDANTES

OXIDANTE	O ₃	H ₂ O ₂	Cl ₂	N ₂ O ₅
REACTIVO				
KI/ALMIDON	AZUL	AZUL	AZUL	AZUL
HOJA DE PLATA (Ag)	ENNEGRECIMIENTO	NO CAMBIA	BLANCO	NO CAMBIA
MERCURIO	SE MUEVE SOBRE EL VIDRIO	NO CAMBIA	BLANCO	NO CAMBIA
CrO ₃ y éter etílico	NO CAMBIA	AZUL	NO CAMBIA	NO CAMBIA
Acido titánico	NO CAMBIA	AMARILLO	NO CAMBIA	NO CAMBIA
BASE ORGANICA	VIOLETA	NO CAMBIA	AZUL	AMARILLO A CAFF
BANCIDINA	CAFF	NO CAMBIA	ROJO	AZUL

Tetrametil-di-p-aminofenilmetano

mica se debe a todos los oxidantes presentes, en algunos casos ha resultado conveniente evaluar la totalidad de compuestos - oxidantes presentes y referirlos como ozono equivalente, situación que si bien es útil para evaluar el problema como un todo, no es aplicable a estudios y programas concretos sobre el problema del ozono.

Como en todos los casos de determinación de contaminantes atmosféricos, la detección y cuantificación del ozono puede desarrollarse en diversos niveles de complejidad, dependiendo de los objetivos de la detección, de los recursos disponibles y de la magnitud del problema que representa el ozono. La Tabla 4.2, muestra en forma esquemática los sistemas existentes y de aplicación práctica.

4.2 METODOS DE MUESTREO MANUAL.

El muestreo de ozono en las atmósferas contaminadas para proceder posteriormente a su determinación cuantitativa implica el hacer pasar un volumen determinado de aire contaminado con ozono a través de un medio capaz de retener el ozono; este medio puede ser líquido (absorbente) o sólido (adsorbente).

Dadas las características químicas del ozono, es preferente - el adsorberlo en una sustancia que reaccione directamente con el ozono y de esta forma evitar su descomposición en el proceso de traslado o recuperación de la muestra.

T A B L A 4.2

DETECCION Y DETERMINACION DE OZONO

TIPO DE DETERMINACION

SISTEMAS DISPONIBLES

CUALITATIVA

USOS DE TESTIGOS DE HULE SOMETIDOS
A ESFUERZO

CUANTITATIVA

Muestreo manual/análisis instrumental-manual.

Muestreo automático/análisis ins--
mental-manual,

Muestreo automático/análisis auto-
mático.

El tren de muestreo generalmente utilizado, consiste en una serie de impactores con la solución absorbente, controlándose el flujo por un orificio crítico y, en caso de requerirse separando previamente otros contaminantes que pudiesen interferir. (Figura 4.1 y 4.2).

Tomando en cuenta que el ozono ataca al hule y otros polímeros, el tren de muestreo debe ser de vidrio con conexiones esmeriladas.

El control de flujo puede también efectuarse por medio de una válvula de aguja y un rotámetro adecuados.

El tiempo de muestreo depende del reactivo utilizado, así, en el caso del yoduro de potasio (KI), normalmente puede ser hasta de 30 minutos, debiéndose analizar la muestra dentro de la hora siguiente.

4.2.1 METODO DEL YODURO DE POTASIO (KI) (90).

En este método, el yoduro de potasio (KI) en solución neutra, absorbe los oxidantes presentes liberando yodo (I_2) que es determinado colorimétricamente. Interfieren en la determinación del ozono los demás oxidantes presentes, así como los reductores fuertes, razón por la cual se recomienda su eliminación previa si se considera que se encuentran en concentraciones importantes.

El método desarrollado por Byers y Saltzman, utiliza solución

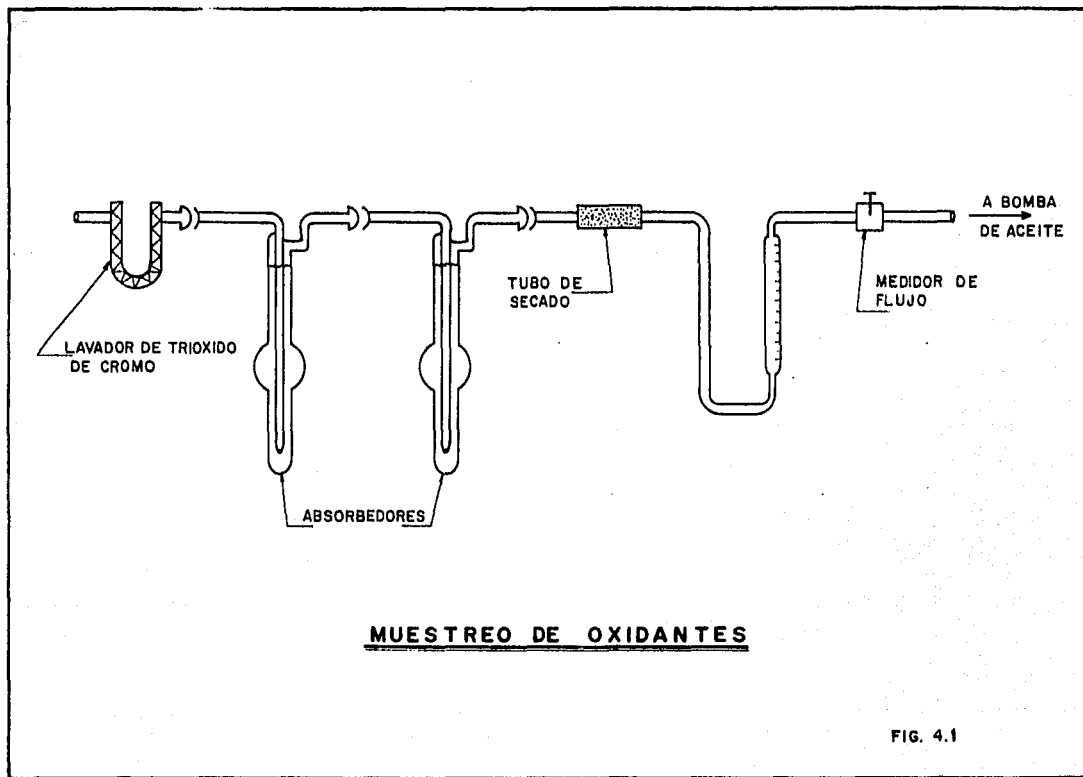


FIG. 4.1

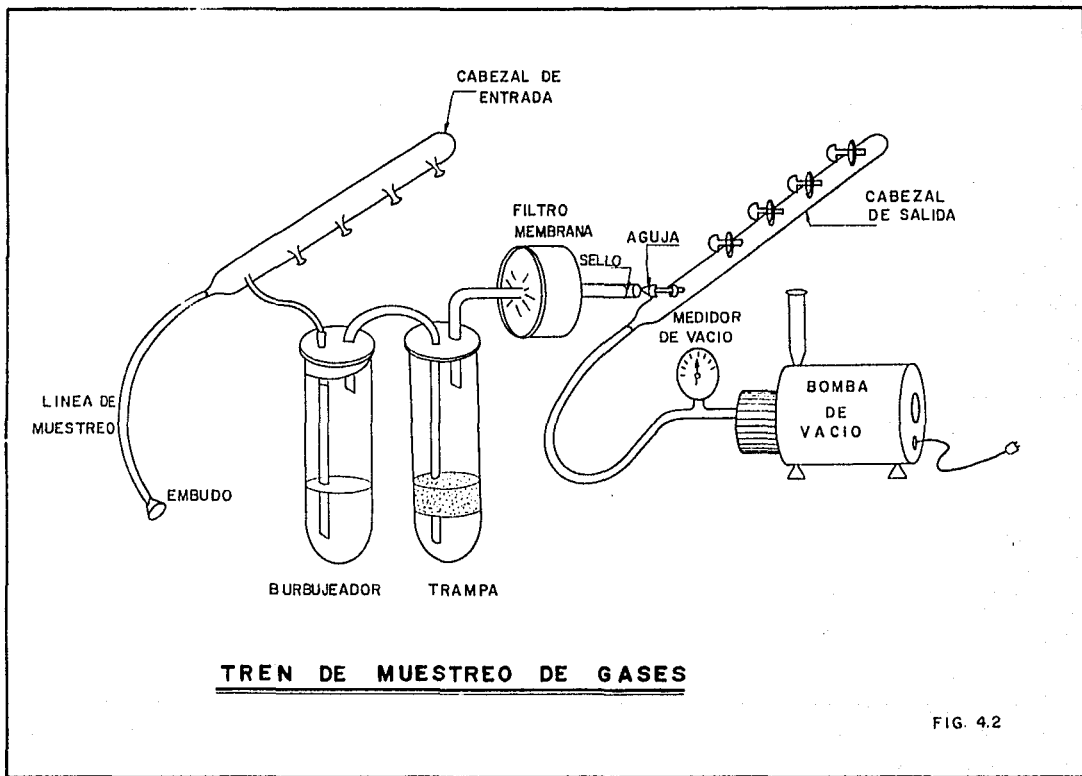


FIG. 4.2

amortiguadora de fosfatos a efecto de mantener un pH neutro.

Los oxidantes y en especial el ozono reaccionan con el yoduro de potasio liberando yodo.



el yodo generado, se determina colorimétricamente a 352 nm.

Es importante anotar que el ozono reacciona en forma casi inmediata con el yoduro, liberando un 90% del yodo total, siendo el restante generado por otros oxidantes de menor reactividad, razón por la cual la solución puede incrementar su color con el tiempo y por lo que se recomienda realizar la medición colorimétrica dentro de la hora posterior al muestreo.

Como ya se mencionó, las interferencias en el método se deben a la presencia de los agentes reductores y oxidantes presentes en el aire, como el SO_2 , el Cl_2 , peróxidos y NO_x . El agente reductor que presenta interferencias importantes en concentraciones elevadas, es el anhídrido sulfuroso (SO_2), el que se puede eliminar adicionando al tren de muestreo un filtro de vidrio impregnado con trióxido de cromo (CrO_3).

En el caso de los óxidos de nitrógeno, se puede efectuar una corrección positiva de los valores obtenidos, conociendo en forma independiente las concentraciones de ellos; utilizando el filtro indicado, no se requieren correcciones por la presencia de NO.

Las condiciones de muestreo establecidas por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para este método requieren de impactadores o burbujeadores conteniendo cada uno 10 ml. de solución absorbente y un flujo del aire de muestreo de 1 a 2 litros por minuto; considerando que se requieren absorber de - 0.5 a 10 lt. de ozono, el tiempo de muestreo generalmente es menor de 30 minutos.

4.2.2 METODO DE LA DIHIDROACRIDINIA (91).

Este método se basa en la especificidad de la reacción de la 9, 10 -dihidroacridina con el O_3 para formar acridina, la cual es determinada espectrofotométricamente a 249.5 nm.

En este método, se procede a tomar dos muestras en paralelo del aire contaminado eliminando en una de ellas, por medio de catálisis, el ozono presente.

Este método es capaz de medir concentraciones de ozono de - 0.0062 g/ml. en muestras de 1 ml, con errores de \pm 0.0014 g.

Los trenes de muestreo incluyen tubos en U, empacados con pidra pomex impregnada de ácido sulfúrico a fin de eliminar el vapor de agua.

Adicionalmente incluye otro tubo en U con dióxido de manganeso para eliminar el ozono. El aire con y sin ozono se hace - burbujear en las soluciones de dihidroacridina en alcohol, utilizando burbujeadores de 10 ml. con discos porosos.

El volumen de muestra requerida oscila entre 1 a 2 litros de aire, para concentraciones de ozono del orden de 100 g/m^3 , hasta 10 litros para concentraciones de ozono de 10 g/m^3 .

La lectura de las dos soluciones se facilita utilizando un espectrofotómetro de doble haz.

El flujo de muestreo del aire, debe mantenerse entre 0.3 y 0.5 litros/min., por lo cual los tiempos de muestreo oscilan entre 3 y 30 minutos.

4.2.3 OTROS METODOS COLORIMETRICOS.

a) Métodos del 4.4 Dimetoxiestilbeno (92).

Este método desarrollado por Bravo y Lodge, se basa en la reacción del ozono con el dimetoxiestilbeno, formándose anisaldehído por ruptura del reactivo. En la presencia de fluoroetano y ácido trifluoroacético, se forma una coloración azul intenso, cuya absorbencia puede determinarse a 610 nm.

El aire por muestrear se hace burbujear, a un flujo entre 0.1 y 0.15 litros/min. por un lapso entre 15 y 60 minutos, en una solución preparada disolviendo 5 mg. de 4,4 -dimetoxiestilbeno en 100 ml. de simtetracloretano, para la absorción, se recomienda utilizar un burbujeador de vidrio poroso.

Una alícuota de 1 ml. de la solución absorbadora, se mezcla con 1 ml. de fluoretano al 5% en cloroformo y 0.8 ml. de ácido

trifluoracético, midiendo su absorbancia a 610 mm, después de 5 minutos de reposo.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x), el anhídrido sulfuroso (SO_2), el peroxiacetilnitrato (PAN) y el hidroximetilperóxido no interfieren en concentraciones abajo del 1 ppm.

La curva de calibración se obtiene utilizando directamente anisaldehído, tomando en cuenta que una mol de anisaldehído se genera por una mol de ozono al reaccionar con el 4,48-dimetoxietilbenceno.

b) Método del Difencilaminosulfonato (93)

De acuerdo con Bovee y Robinson, el difencilaminosulfonato, genera un color turquesa en presencia del ozono.

Para el muestreo, se utilizan flujos de 2.8 l/min. de aire, que se burbujan hasta la aparición de color en 10 ml de solución de difencilaminosulfonato de sodio al 1%, en ácido perclórico al 0.02%. La absorbancia de la solución coloreada, se mide a 593 mm.

Este método presenta interferencia por los óxidos de nitrógeno que producen un color amarillo verdoso y por el cloro y los peróxidos que producen color violeta.

c) Método del N-Tetrametildiaminodifenilmetano (94)

Este método se usó inicialmente para la detección cualitativa del ozono utilizando papel filtro impregnado del reactivo; en presencia de ozono se desarrolla color violeta al ser tratado con ácido acético diluido, no reaccionado con agua oxigenada y

dando color amarillo con el NO_2 y azul con el cloro.

Galster y Fuhrmann encontraron que este reactivo puede utilizarse para determinaciones cualitativas utilizándolo en una solución de ácido cítrico como absorbedor, midiendo posteriormente la absorbancia de la solución coloreada a 565 nm.

d) Método del 1,2-DI- (4-piridil) etileno (95)

La reacción del ozono con 1,2-di(-piridil) etileno en solución acética glacial, formándose piridina-4-aldehído, ha sido utilizada por Hauser y Bradley para determinar el ozono atmosférico.

El aldehído generado se determina a su vez por el método de Sawicki.

El muestreo, utilizando burbujeadores de vidrio poroso, se efectúa a flujos de 0,5 l/min, utilizando 15 ml de solución absorbadora.

Después del muestreo, se agrega a la solución absorbadora, 1 mililitro de reactivo de Sawicki y se calienta en baño maría durante 20 minutos.

El color amarillo desarrollado se determina fotométricamente a 442 nm.

Para la curva de calibración se utiliza directamente piridina-4-aldehído, tomando en cuenta que en la reacción con ozono se forman 2 moles de aldehído por mol de ozono, con un rendimiento teórico del 61%.

e) Método de la Fenolftaleína (96)

Este método fué desarrollado por Mangen-Smit y Brunelle, durante sus investigaciones sobre la niebla fotoquímica de Los Angeles.

Se basa en el desarrollo de la coloración rosa característica de la fenolftaleína, por acción de los oxidantes en presencia de sulfato de cobre (CuSO_4).

Una interferencia importante, es el carácter reductor del anhídrido sulfuroso (SO_2), presente en las atmósferas urbanas contaminadas; de igual forma, este método debe considerarse genérico para oxidantes y no específico para ozono.

El muestreo se lleva a cabo burbujeando el aire a un flujo de 1 l/min, en 10 ml de la solución absorbadora.

La absorbancia del color desarrollado se determina fotométricamente utilizando un filtro verde. La curva de calibración, se obtiene utilizando como oxidante, agua oxigenada (H_2O_2), cuya reacción es muy similar a la del ozono.

4.3 MONITOREO AUTOMATICO.

La necesidad de contar con determinaciones continuas de los niveles de contaminación atmosférica de un área dada, han generado como resultado el desarrollo de sistemas automáticos de muestreo y análisis de los contaminantes atmosféricos, los cuales pueden operar en forma continua o discreta y generar la información local o teleméricamente.

En el caso del ozono, las propiedades utilizadas para su determinación automática, han sido fundamentalmente:

- a) Su capacidad de efectuar reacciones de tipo colorimétrico.
- b) Su potencial eléctrico de oxidación.
- c) Su capacidad de generar reacciones quimiluminiscentes, y.
- d) Su capacidad de absorción de energía electromagnética en el rango del ultravioleta.

En general y en forma esquemática, la Figura 4.3 presenta los componentes básicos de un sistema de monitoreo automático con operación local, y la Figura 4.4 el caso de operación remota.

Como puede verse, todo sistema tiene su subsistema de muestreo, de determinación y de transformación de la señal obtenida, siendo parte específica la correspondiente al tipo de sensor utilizado para determinar el contaminante.

En el caso de operación remota, se requiere en forma adicional, un subsistema de calibración que permita dar la confiabilidad requerida a la información generada, así como el subsistema de control que pueda mantener operando en

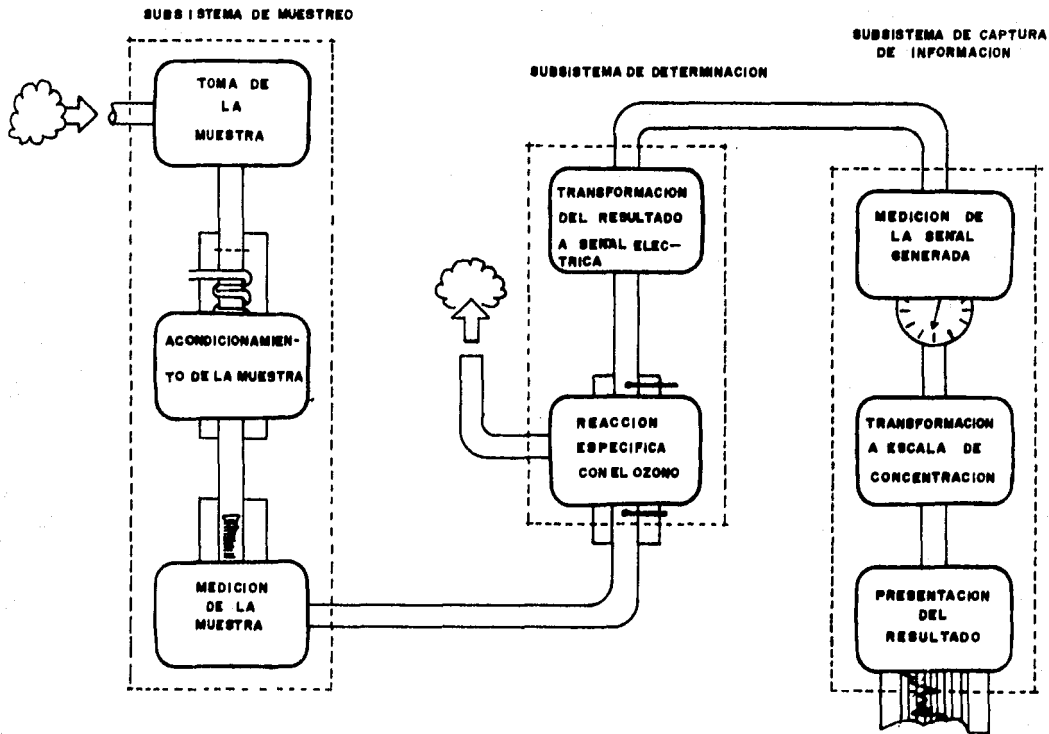


FIG. 4.3 COMPONENTES BASICOS DE UN SISTEMA DE MONITOREO CON OPERACION LOCAL

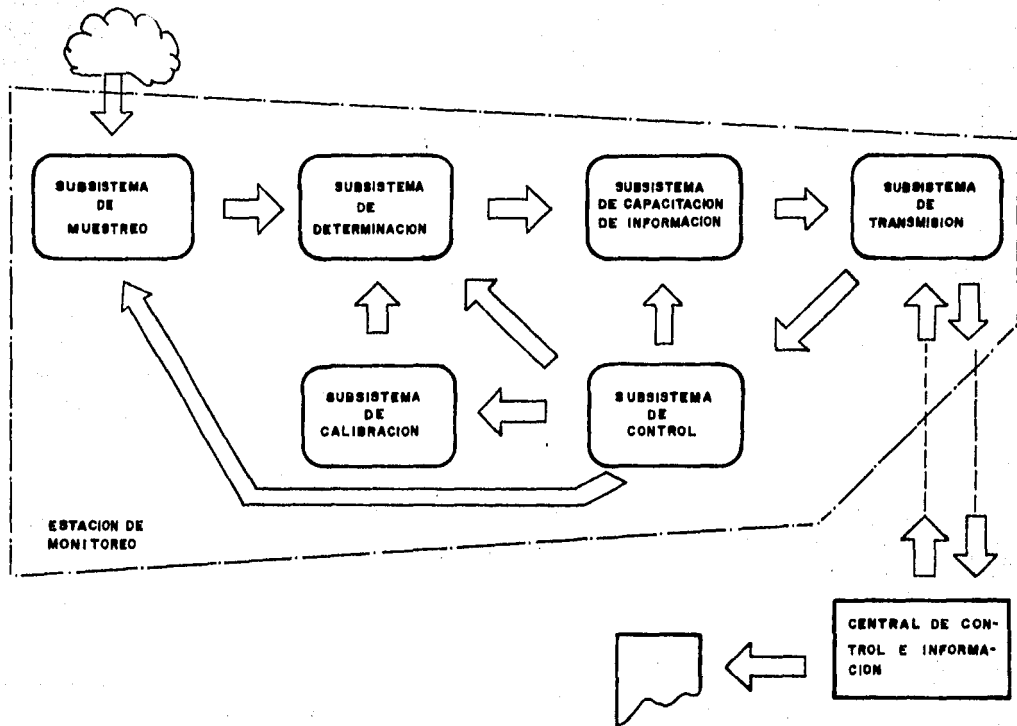


FIG. 4.4 COMPONENTES BASICOS DE UN SISTEMA DE MONITOREO AUTOMATICO DE CONTROL REMOTO Y TELEMETRIA

forma automática todo el equipo y el subsistema de transmisión de información a la central de control.

Esta última dependiendo de la cantidad de monitores que opere y de la sofisticación que se desee tener en el manejo de la información podrá incluir varios microprocesadores, impresoras, graficadoras, archivos externos, etc.

La transmisión de la información obtenida generalmente se efectúa por vía telefónica, de radio o microondas.

En el presente trabajo, dado que el interés del mismo se centra únicamente en la detección del ozono, sólo se presentará información detallada de los sistemas de determinación y calibración utilizados.

4.3.1 METODOS COLORIMETRICOS AUTOMATIZADOS (97)

De los métodos colorimétricos previamente descritos, se ha logrado automatizar en forma eficiente y segura el que utiliza yoduro de potasio en solución amortiguada a pH neutro.

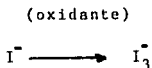
Las concentraciones utilizadas en los equipos disponibles, generalmente oscilan entre 10 y 20% pudiendo detectar niveles de concentración entre 20 y 2,000 g/m^3 de ozono u oxidantes equivalentes.

Este tipo de analizadores, los cuales pueden llevar o no -- filtros de CrO_3 para eliminar el SO_2 .

La Tabla 4.3 presenta las características básicas de tres -- instrumentos comerciales basados en este método.

4.3.2 ANALIZADORES AMPEROMETRICOS. (98)

Los analizadores amperométricos, se basan en la medición de la corriente eléctrica necesaria para mantener en un nivel fijo la concentración de un elemento dado que modifica su -- estado eléctrico por la presencia de un oxidante o un redug -- tor. En el caso de aplicar esta técnica al ozono, la co -- rriente eléctrica que se medirá, será la requerida para man -- tener constante el nivel de un halógeno, normalmente yodo, -- el cual es continuamente oxidado por el ozono, de acuerdo -- con la reacción:



La reducción del ión triyoduro se puede llevar a cabo en -- una celda electrolítica (Brewer o Schulze) en una celda gal -- vánica (Hersch).

La celda electrolítica de Brewer, utiliza un electrolito --

T A B L A 4.3

CARACTERISTICAS OPERATIVAS DE ANALIZADORES COLORIMETRICOS AUTOMATICOS DE
OZONO

EQUIPO	MINIMO DE DETECCION (ppm)	INTERFERENCIAS		RANGO (ppm)
		NO ₂	NO	
Enraf-Nonius TNO	no existe informa-- ción	5%	no detec- table	hasta 0.25
Monitor Labs 8100 A	0.005	no hay información		0.005-2.5
Technicar Air Monitor IV	0.0015	17.5%	9%	0.0015-0.2

conteniendo yoduro (normalmente KI al 2%), aplicando un potencial de aproximadamente 0.25 V entre electrodos.

La corriente inicial polariza el cátodo con una capa de hidrógeno que impide el paso de más corriente; el ión triyoduro formado por la acción del ozono o en general de los oxidantes sobre el yoduro, reacciona con el hidrógeno formado, despolarizando el electrodo, provocando nuevo flujo eléctrico, para restablecer la polarización. La corriente de polarización es proporcional a la concentración del ión triyoduro formado, dependiendo de la configuración de la celda, por lo cual se requiere de calibración previa con concentraciones conocidas de ozono.

Esta técnica es utilizada en diversos equipos comerciales de la Intertech, la Mast y la Welsbach.

La celda electrostática de Schulze, fue desarrollada para la determinación, tanto de los oxidantes como del SO_2 y, esencialmente su operación es similar a la de la celda de Brewer; sin embargo utiliza como electrolito una solución de NaI al 2.5%.

Para la detección de oxidantes, un conjunto de electrodos polarizados de platino, con una diferencia de potencial de 0.025 V, miden la cantidad de ión triyoduro formado, adicionalmente, para determinar el SO_2 , se utiliza un se-

gundo conjunto de electrodos que generan corriente para mantener constante el nivel de ión triyoduro de la solución -- reactivo.

La celda galvánica Hersch, es la base de los analizadores - amperométricos de Beckman. La celda del detector, contiene un electrolito de KI en solución amortiguadora pH neutro y cuenta con un cátodo de platino y un ánodo de carbón, con una diferencia de potencial galvánico entre ellos, manteniéndose una corriente eléctrica constante. El yodo es entonces generado continuamente en el ánodo y reducido de nuevo en el cátodo, dando como resultado la ausencia de corriente en el circuito y no generándose ni removiéndose yodo en la celda. Si se tiene presente un oxidante, el yoduro es oxidado a yodo libre, el cual es reducido inmediatamente en el cátodo dando como resultado una corriente proporcional a la concentración de oxidantes presente en la muestra.

Dado que la celda es sensible a las sustancias que oxidan el yoduro a yodo o que reduzcan el yodo a yoduro, existen interferencias tanto de los oxidantes como los NO_x , como los reductores (SO_2). La Tabla 4.4 presenta las características de diversos equipos comerciales.

4.3.3 ANALIZADORES QUEMILUMINISCENTES (99)

Los analizadores quemiluminiscentes, se basan en reacciones

T A B L A 4.4

CARACTERISTICAS DE ANALIZADORES AMPEROMETRICOS

EQUIPO	TIPO DE CELDA	LIMITE DE DETECCION (ppm)	INTERFEREN CIA DE NO _x	RANGO (ppm)
Beckman 908	Herch	0.004	8 - 14%	0.004-1.0
Freeman Labs A102	Schulze	0.002	n.d.	0.002-1X10 ²
Intertech Picos	Brewer	n.d.	n.d.	0.05 - 10
Mast 724-2	Brewer	0.0003	1 - 5.5%	0.003-1.0
Welsbach H 100 LC	Brewer	0.0002	n.d.	0.0002-3.0

Nota: n.d. no hay información.

gas-gas o gas sólido que generan energía luminosa.

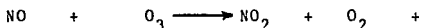
Los tipos de reacción más usuales, utilizados para equipos de determinación de ozono son:

- a) La reacción con ácido gálico o rodamina B, absorbida en un disco de sílica gel (Método de Regener), en la cual la emisión se presenta en la región de los 590 nm;
- b) La reacción, en fase gaseosa del ozono con un exceso de etileno, produciéndose en pico de luminiscencia al rededor de los 435 nm (Método de Nederbragt); y,
- c) La reacción del ozono con un exceso de óxido nítrico, también en fase gaseosa, que produce quimiluminiscencia del dióxido de nitrógeno excitado, en la banda de 600 a 3,000 nm.

El método de Regener, es el que se ha utilizado en los monitores Philips de la red de monitoreo atmosférico en la Ciudad de México, razón por la cual se describe posteriormente a detalle; la quimiluminiscencia de la reacción ozono-etileno, fue estudiada por Nederbragt, Warren y Babcock; esta reacción genera energía luminosa en la banda de los 300 a los 600 nm, con un máximo de intensidad de 435 nm; - el monitor de ozono basado en esta reacción, tiene una res--

puesta lineal y sin interferencias para concentraciones de ozono entre 0.003 y 30 ppm.

La reacción entre el ozono y el óxido nítrico:



aunque fue estudiada y desarrollada para detectar los NO_x - utilizando una fuente generadora de O_3 , fue modificada por Fontijn, utilizando una fuente generadora de óxido nítrico. Esta reacción requiere ser llevada a cabo a baja presión y para la detección de la energía lumínica generada se requiere utilizar fotomultiplicadores cercanos al límite de la -- respuesta quemiluminiscente (aproximadamente 600 nm), lo -- cual hace necesario trabajar a temperaturas de -20°C para -- obtener sensibilidades de 0.01 ppm.

La Tabla 4.5 presenta algunas características de operación de monitores comerciales basados en quemiluminiscencia.

4.3.4 ANALIZADORES DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA (100)

Como se discutió extensamente en el capítulo relativo a la fotoquímica del ozono, éste absorbe radiación ultravioleta en forma intensa en la región de 250 a 260 nm; esta característica ha sido utilizada para diseñar equipos de determinación de ozono, en los cuales se hace pensar en un doble flu

T A B L A 4.5

ANALIZADORES AUTOMATICOS DE OZONO BASADOS EN LA QUIMIOLUMINISCENCIA

EQUIPO	RANGO (ppm)	TIPO DE REACCION	LIMITE DE DETECCION (ppm)
Aerochem AA4	0.005 - 10	Ozono - óxido nítrico	0.005
A I D 560	0.001 - 1.0	Ozono-etileno	0.001
Beckman 950	0.001 - 5.0	Ozono-etileno	0.0001
Bendix 8002	0.001 - 1.0	Ozono-etileno	0.001
Kimoto 803	0.001 - 1.0	Ozono-etileno	0.001
Mc Millan 1100	0.010 - 10	Ozono-etileno	0.010
Meloy OA 300	0.001 - 10	Ozono-etileno	0.001
Monitor Labs 8410	0.001 - 5.0	Ozono-etileno	0.0001
R E M 612 B	0.002 - 2.0	Ozono-etileno	0.002
Thermoelectron 12 A	0.0001 - 2,500	Ozono-óxido nítrico	0.0001
Philips		Ozono-Rodamina	

jo de aire contaminado a través de celdas ópticas de 25.4 - cm de largo, sobre las que incide luz ultravioleta.

Uno de los flujos de aire se pasa a través de un catalizador de MnO_2 para destruir el ozono presente y así comparar la diferencia de la absorción de la radiación ultravioleta en las dos celdas. La absorción se mide a 253.7 nm que corresponde al máximo. En algunos instrumentos, en lugar de utilizar doble flujo, se mide en forma alternativa la absorción de muestras del aire con y sin ozono.

La Tabla 4.6 presenta las principales características de los equipos comerciales que utilizan la absorción de ultravioleta para determinación del ozono.

4.3.5 OTROS METODOS UTILIZADOS EN ANALIZADORES AUTOMATICOS

Adicionalmente a los sistemas ya mencionados, se han desarrollado otros instrumentos, basados en diversas propiedades fisicoquímicas del ozono.

Al respecto, se han desarrollado instrumentos en base a:

- Segunda derivada del espectro de absorción ultravioleta.
- Espectrometría de correlación.
- Interferometría.

T A B L A 4.6
 ANALIZADORES DE OZONO POR ABSORCION DE
 ULTRAVIOLETA

EQUIPO	LIMITE DE DETECCION (ppm)	RANGO (ppm)
Dasibi 1003-AH	0.003	0.003 - 20
Dasibi 7000	0.200	0.200 - 20
Dasibi 8000	0.010	0.01 - 30
Peorless 209	n.i.	n.i.

n.i. No hay información.

- Técnicas de absorción de resonancia laser.

Sin embargo, el costo y los requerimientos tecnológicos de estos sistemas, no han permitido su popularización, siendo utilizados, fundamentalmente, en estudios de fotoquímica - en Universidades y Centros de Investigación.

4.4 EL ANALIZADOR PHILIPS DE QUEMILUMINISCENCIA EN FASE SOLIDO GAS (105)

La red automática de monitoreo atmosférico en la Ciudad de México, que operó de 1975 a 1982, utilizaba para la determinación de ozono, el monitor Philips PW 9771/100, el cual -- utiliza como sistema de detección la reacción quemilumi-- scente del ozono con la rodamina B y el gálico (Reacción de Regener) (Tabla 4.7).

La Figura 4.5 presenta esquemáticamente los principales componentes del monitor en cuanto a muestreo, determinación y calibración, se refiere.

Los flujos son controlados por medio de orificios críticos de zafiro y se cuenta con una fuente propia de ozono para - la calibración automática del instrumento; la fuente de ozo no consiste en un sistema de irradiación de aire cero con - una lámpara ultravioleta.

T A B L A 4.7

ESPECIFICACIONES DEL MONITOR PHILIPS

MODELO	9771/00
RANGO	
LIMITE DE DETECCION	0.001 ppm.
CAIDA DE LA SEÑAL CERO	Compensada en cada calibración
REPRODUCIBILIDAD	$\pm 1\%$ del valor indicado
TIEMPO DE RESPUESTA	Ciclos de 80 segundos
MANTENIMIENTO PREVENTIVO	Cada tres meses
CALIBRACION	Automática interna
REACTIVO QUEMIUMINISCENTE	Pastilla de Rodamina B/ácido gálico
FUENTE DE OZONO PARA CALIBRACION	Irradiación de aire cero con UV

La reacción quimiluminiscente se produce entre el ozono -- contenido en el aire atmosférico muestreado y el ácido gálico, formándose un derivado de este último que excita a la rodamina B que se tiene impregnada en un disco de sílica - gel.

La emisión de luz se produce en la región de los 550 - 650 nm con un máximo a 580 nm.

La emisión de fotones es detectada en un fotomultiplicador con una eficiencia de conversión del 2%. Los electrones - generados en el cátodo del fotomultiplicador son captados - en el ánodo, siendo su conteo proporcional a la concentra- ción de ozono.

Experimentalmente se ha determinado que se presenta aproxima- damente 400,000 cuentas/seg por ppm de ozono.

La operación del monitor Philips en lo referente al sistema de flujo de gases comprende tres etapas consecutivas en cada ciclo; una etapa de medición de fondo que dura 40 seg., - la segunda de medición de la muestra que dura 20 seg. y la tercera de control de rango que dura también 20 seg.

La etapa de medición de fondo, tiene como objeto el determi- nar la señal generada por aire cero, ya que por el efecto - de emisión térmica y otras causas secundarias siempre se ge

nera una señal en el fotomultiplicador.

En la etapa de muestreo, el aire muestreado conteniendo ozo no se mezcla con aire cero para mantener el flujo estable - y pasa por el detector, provocando la reacción quemiluminisis cente y la posterior generación de corriente.

Por último, en la fase de control de rango, se pasa un flujo estable de aire cero conteniendo una concentración conocida de ozono generado internamente en la fuente de ozono - del monitor.

La medición de la concentración del ozono presente en el -- ambiente, es procesada eléctricamente en el monitor, corrigiendo el conteo de la fase de muestreo por los conteos de fondo y de control de rango.

La información eléctrica resultante de las tres fases indicadas, es procesada, amplificada y modificada para transmitirse a la central del control vía telefónica. En la computu tadora de control, esta señal es decodificada y convertida finalmente en información referente a la concentración de - ozono medida en el ambiente.

4.5 DISEÑO DE PROGRAMAS DE MONITOREO DE OZONO (106)

La evaluación del problema de contaminación fotoquímica - atribuible al ozono, requiere de un programa de monitoreo - de este contaminantes, programa que deberá tomar en cuenta diversos factores a fin de que se seleccione el que, al menor costo, proporcione la información veraz y oportuna que se requiere.

Al diseñar el programa de monitoreo del ozono, deberán de tomarse en cuenta las variables señaladas en la Tabla 4.8, considerando como fundamental la definición de los objetivos que pueden ser:

- a) Protección de la salud de la población expuesta.
- b) Vigilancia de las fuentes de precursores.
- c) Estudio de la fotoquímica local.
- d) Aplicación de planes de atención de emergencias.
- e) Información al público en general.
- f) Evaluación de la magnitud del problema de contaminación fotoquímica.

Dependiendo de la magnitud del problema y de los recursos disponibles, ese puede llegar a la definición del tipo de sistemas a instrumentar; sin embargo, en cualquier caso la definición del número de estaciones, así como su ubicación,

T A B L A 4.8

VARIABLES A CONSIDERAR EN EL DISEÑO DE UN PROGRAMA
DE MONITOREO DE OZONO

- | | |
|--|--------------------------------------|
| a) Demográficas: | a.1) Total de población en riesgo |
| | a.2) Densidad de población. |
| b) Area a cubrir. | |
| c) Localización de fuentes de precursores: | c.1) Industrias |
| | c.2) Vehículos |
| d) Meteorología | d.1) Dirección de vientos dominantes |
| | d.2) Perfil vertical de temperaturas |
| | d.3) Incidencia de radiación solar |
| e) Recursos disponibles | e.1) Recursos Humanos |
| | e.2) Recursos Financieros |
| | e.3) Recursos Materiales |
| | e.4) Recursos Tecnológicos |

se debe basar en criterios que tomen en cuenta a todas las variables.

Al respecto, la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Environmental Protection Agency (EPA), y diversos autores -- han establecido criterios básicos, determinación de número y ubicación de estaciones.

CAPITULO 5

LOS EFECTOS DEL OZONO EN LA SALUD

5.1 GENERALIDADES

Después del episodio ocurrido en la Ciudad de Los Angeles y dadas las características del ozono como agente potencialmente oxidante, gran cantidad de investigadores encaminaron sus esfuerzos a dilucidar los efectos tóxicos del ozono en los organismos vivos.

Datos morfológicos, bioquímicos y fisiológicos han demostrado que inequívocamente el ozono es un agente altamente tóxico a las concentraciones ambientales (110). Aunque como es de suponer, no se han llevado a cabo investigaciones profundas del efecto del ozono en los seres humanos para encontrar sus mecanismos de acción y establecer criterios de calidad del aire precisos. Sin embargo, como se reporta en la bibliografía se han realizado numerosos estudios en animales de experimentación que han ayudado a esclarecer los posibles mecanismos tóxicos de este compuesto.

Antes de iniciar la descripción de los mecanismos de acción del ozono, es necesario analizar cómo se introduce al organismo. Para ello, es importante señalar los estudios realizados al respecto por Mc Jilton et al, en 1972; Yaughan et al, 1969; Yokoyama y Frank en 1972; mismos que fueron -

revisados por Miller en 1977, quien sistematizó un modo de acceso del ozono al organismo (111).

Miller llegó a la conclusión de que cualquier cantidad de ozono atmosférico tiende a dañar las vías aéreas inferiores, a menos que sea expelido por los mecanismos de resistencia a la infección, inespecíficos de las vías aéreas superiores, siendo absorbido el ozono de acuerdo con la morfología nasal, cantidad de secreción mucoide, presencia de epitelio ciliado y el acceso tosígeno.

El estudio de los efectos del ozono en los organismos se abordará en el desarrollo de este capítulo desde el nivel celular a un nivel sistémico, en grupos de individuos y como problema de salud pública.

5.2

EFFECTOS A NIVEL CELULAR

5.2.1 Efectos Bioquímicos (113).

Aunque se desconoce el verdadero mecanismo de la toxicidad del ozono a nivel bioquímico, se han formulado varias hipótesis al respecto dentro de las que se destacan las siguientes:

- El ozono con sustancias fácilmente oxidables, alterando el curso del metabolismo celular y --

provocando un efecto tóxico.

- El ozono reacciona con los lípidos insaturados, produciendo su peroxidación con el consiguiente daño celular.

5.2.2 Oxidación de los Grupos Sulfhidrilo (114).

El ozono por sus características químicas oxida los grupos sulfhidrilo de las proteínas provocando inactivación de las enzimas y con ello variaciones en la estructura y funcionamiento de la membrana celular. Esta suposi--ción se asienta en diversos estudios experimentales, entre los que se destacan los siguientes:

Mudd y sus colaboradores, estudiaron la oxidación ozóni--ca del glutatión "in vitro", demostrando que puede ocurrir con diferentes velocidades de reacción.

Por otro lado, Muntain demostró en los pulmones del ratón la oxidación "in vivo" del glutatión reducido y una disminución en la deshidrogenasa succínica, enzima que no contiene azufre. King, encontró una disminución del contenido de sulfhidrilo y del funcionamiento enzimático de la deshidrogenasa del gliceraldehído-3-fosfato en los pulmones de ratas después de la exposición a 1.2 --

ppm de ozono durante cuatro semanas.

Estudios ulteriores han demostrado que la exposición al ozono tiende a aumentar la actividad de las enzimas que protegen contra la oxidación intracelular. En diversos estudios Chow y Tapel, mencionan un incremento en las actividades de la glutatión peroxidasa, glutatión reductasa, glucosa-6-fosfato deshidrogenasa y purivato cinasa. Fukase y colaboradores confirman lo anterior y mencionan aumentos progresivos de las cantidades de glutatión y vitamina C en el pulmón de ratones expuestos a diversas dosis.

Por último Dungworth y sus colaboradores expusieron en 1975 mono rhesus y bonnet a concentraciones de ozono -- que fluctuaban entre 0.2 a 0.8 ppm (8 h, 7 días) encontrando un incremento en las actividades de la succinato oxidasa y glutatión peroxidasa en pulmón. Al hacer el análisis de regresión lineal, encontraron una correlación importante entre la concentración del ozono y el aumento de actividad enzimática.

5.2.3. Peroxidación de Lípidos (115).

Muchos investigadores han atribuido el efecto biológico del ozono a la peroxidación lípida (Fournier, 1973; Goldstein et al, 1969; Menzel, 1970; Roehm et al, 1971;

Chow y Tappel en 1972).

La oxidación por el ozono de los ácidos insaturados ha sido demostrada tanto "in vivo" como "in vitro". El mecanismo de acción se explica por la inclinación del ozono a reaccionar con los grupos etileno del ácido para formar peróxidos.

Goldstein et al, reportan enlaces de dienos conjugados en extractos pulmonares de ratones después de la exposición. Otro indicio de la peroxidación lípida es un aumento de malonaldehído, comprobado por Chow y Tappel.

Otra prueba que reforza el papel de la peroxidación en la toxicidad del ozono es el hecho de que los animales que sufren deficiencia de vitamina E, son más susceptibles a los efectos del ozono.

5.2.4 Efectos Sobre Mitocondrias (116).

Las funciones mitocondriales tienen una importancia crítica para la oxidación del sustrato terminal celular y la producción de energía. Estos organelos de las células pulmonares pueden ser el blanco del ozono, puesto que muchas actividades de las enzimas mitocondriales dependen de los grupos sulfhidrilo y las membranas mito--

condriales contienen abundantes fosfolípidos insaturados. Por consiguiente, se ha propuesto que las mitocondrias pulmonares podrían constituir un sistema de prueba sensible para detectar y evaluar la toxicidad del ozono.

5.2.5 Efectos del Ozono en los Lisosomas (117).

Los lisosomas tienen importancia vital en la destrucción celular de material inhalado. El sistema de enzimas hidrolíticas de los lisosomas en los macrófagos alveolares, es crucial para mantener el pulmón libre de compuestos extraños inhalados. Es de esperarse por consiguiente, que cualquier inactivación de estas enzimas, aumenta el riesgo de enfermedades respiratorias.

Hurst et al, en 1970, observaron una reducción de la actividad de las hidrolasas lisosómicas en conejos expuestos al ozono, específicamente la fosfatasa ácida y la beta glucuronidasa (lisosimas). La exposición "in vitro" de macrófagos alveolares en conejo, produjo una disminución similar de la hidrolasa lisosómica reportada por Hurst y Coffin en 1971.

El ozono puede causar un incremento en las concentraciones de estas enzimas que pueden relacionarse eventualmente, con la enfermedad crónica del pulmón.

Por otro lado, Dillard y sus cols. en 1972, reportaron un aumento de las actividades específicas de varias hidrolasas lisosómicas en homogeneizados de pulmón de ra-

ta, el cual puede atribuirse a una inflamatoria inducida por el ozono como la reportó Coffin y colaboradores en 1968 (118).

Castleman y colaboradores (1973-b), observaron un aumento de la actividad de la fosfatasa ácida de pulmón, sin cambio aparente en la beta glucuronidasa.

5.2.6 Efectos del Ozono en el Retículo Endoplásmico (119).

Entre las alteraciones ultraestructurales observadas después de la exposición al ozono, resalta un cambio en la apariencia del retículo endoplásmico.

Palmer ha demostrado bioquímicamente los efectos del ozono sobre las enzimas microsómicas (Palmer et al, 1971, - 1972). Se reporta reducción en la actividad de la benzo(a)pireno hidroxilasa, una oxidasa de función, mixta, - - que dependen del citocromo C-450 y se localiza en el retículo endoplásmico.

Goldstein et al en 1975, obtuvieron resultados parecidos, demostrando la disminución en la concentración de citocromo P-540 en el pulmón de conejos.

5.2.7 Efectos del Ozono en los Ácidos Nucléicos (120)

Desgraciadamente se dispone de muy poca información acerca de las alteraciones de los ácidos nucleicos relacionadas con la exposición al ozono. La mayoría de estos estudios, se han realizado con concentraciones - - - -

mayores a las ambientales, reportando en algunos casos, resultados contradictorios que no conllevan a dilucidar el problema en sí.

5.3 EFECTOS EN ANIMALES DE LABORATORIO

5.3.1 Efecto Sobre la Histamina (121, 122).

Dado que la principal causa de muerte por exposición a concentraciones altas de ozono es el edema pulmonar, algunos investigadores han intentado determinar el papel de la histamina en la toxicidad pulmonar del ozono. -- Como se sabe, el pulmón es rico en histamina, por el alto contenido de mastocitos y la histamina entre otros -- muchos efectos, produce alteraciones edematígenas en -- los capilares vasculares.

Alpert y colaboradores (1971-a), utilizaron una técnica de albúmina marcada con radio para detectar la presencia de edema pulmonar en ratas. Después de 6 h. de exposición a 0.5 ppm. de O_3 observaron un incremento de la cantidad de albúmina en el líquido de lavado pulmonar.

Dixon y Mountain (1965) informaron que después de una exposición simple de ratones a una concentración de ozono de 1.0 ppm., durante 5 h., hubo liberación de histamina

de los pulmones, que persistió 4 días por lo menos.

La tensión superficial es un factor importante en las propiedades elásticas del pulmón.

En vista de ello, varios investigadores han examinado el efecto del ozono en la actividad superficial pulmonar.

Gardner y colaboradores (1971) expusieron conejos a concentraciones de ozono hasta de 10 ppm durante 2.5 h., después aislaron el material tensoactivo por lavado pulmonar. Encontraron que el ozono no había alterado la tensión superficial de este material y que la exposición "in vitro" de extractos de pulmón de cobayo (0.5 - 12 ppm, 25 a 60'), causó un rápido incremento de la tensión superficial.

Por otro lado, Kyel-Aboagye y cols. (1973), estudiaron el efecto del ozono en la aparición de lípidos en el tejido pulmonar al disminuir la formación de lecitina y estimular la liberación de lecitinas tensoactivas, consideraron que el ozono afectó al tejido pulmonar.

En el pulmón hay una sustancia fundamental entre la membrana basal del epitelio alveolar y el endotelio capilar; cualquier destrucción de la integridad de esta sug

tancia podría afectar la elasticidad del pulmón. Beull y cols. (1965), fraccionaron el tejido pulmonar de conejos después de una exposición breve, en partes soluble-lípida y protéica; aislaron aldehídos y cetonas a partir de la fracción proteína, lo que indica cambios estructurales, que podrían ser los causantes de la reducción de la elasticidad del pulmón.

5.3.2 Carcinogenicidad (123).

Se ha estudiado en animales de experimentación el efecto del ozono como agente cancerígeno, en especial en exposiciones a gasolina ozonizada.

Al respecto, Kotin y Falk (1966), observaron un incremento en la incidencia de tumores pulmonares en ratones cepa A (1-3.8 ppm., 52 sem.), después de 40 semanas encontraron tumores en 21% del grupo testigo y en 63% del grupo de prueba (350 animales en el grupo experimental). Al finalizar las 52 semanas, la incidencia de animales portadores de tumores en el grupo testigo expuestos a aire lavado, fue de 41% en comparación con 80% en el grupo de prueba.

Estudios adicionales utilizando la misma atmósfera de gasolina ozonizada se realizaron en ratones C57BL (405 en cada grupo experimental, efectuados por Kotin y cols.

1958). Después de 92 semanas, la incidencia de animales con tumores en el grupo testigo fue de 1.6% en comparación con 9.6% en el grupo expuesto.

Aunque estos estudios indican que el ozono puede ser tumorigénico, es necesario efectuar investigaciones más profundas para aclararlo. Cabe destacar que los hidrocarburos presentes en la gasolina forman con el ozono compuestos que en cierto sentido sí presentan esta característica.

5.3.3 Tolerancia al Ozono (124, 125).

Stokinger et al (1956) informaron de dicho efectoprotector con respecto al ozono. La tolerancia al ozono ha sido revisada por cierto número de investigadores, entre ellos: Fairchild (1967), Menschler (1960), Matzen (1957), Mendenhall y Stokinger (1959), referidos por Stern.

En pequeños roedores la tolerancia puede iniciarse con concentraciones tan bajas como son 0.3 ppm., obteniéndose una protección máxima con concentraciones comprendidas entre 1-4 ppm. (Stokinger y Scheel, 1962). Una sola exposición al ozono puede inducir también una tolerancia cruzada contra dosis letales subsecuentes de rayos X (Hattori y cols., 1963), dióxido de nitrógeno, --

peróxido de hidrógeno, dicloruro carbónico, etanona, -- cloruro de nitrosilo y sulfuro de hidrógeno (Fairchild, 1977).

Aunque todavía no se comprende bien el mecanismo de la tolerancia al ozono, se vislumbran varias posibilidades:

- a) Movilización de sustancias químicas protectoras -- por la dosis de sensibilización, como las antihistamínicos de glutatión, las hidrolasas, etc.;
- b) Adelgazamiento de la pared alveolar como resultado del edema; y,
- c) Desarrollo de resistencia celular.

Fairchild (1977), observó que el nivel de glutatión reducido se mantenía en animales con tolerancia al ozono, pero no en los del grupo no tolerante, lo cual podría deberse al bloqueo directo o de alguna vía enzimática de la oxidación del glutatión. Sin embargo, es posible que la conservación de estos tiores en el animal con tolerancia sea el resultado de la tolerancia más que la causa como lo refiere el grupo de Expertos de la OMS -- (126). Los estudios de Chow y Tappel (1972, 1973) dieron respaldo bioquímico a esta hipótesis. Además se ha

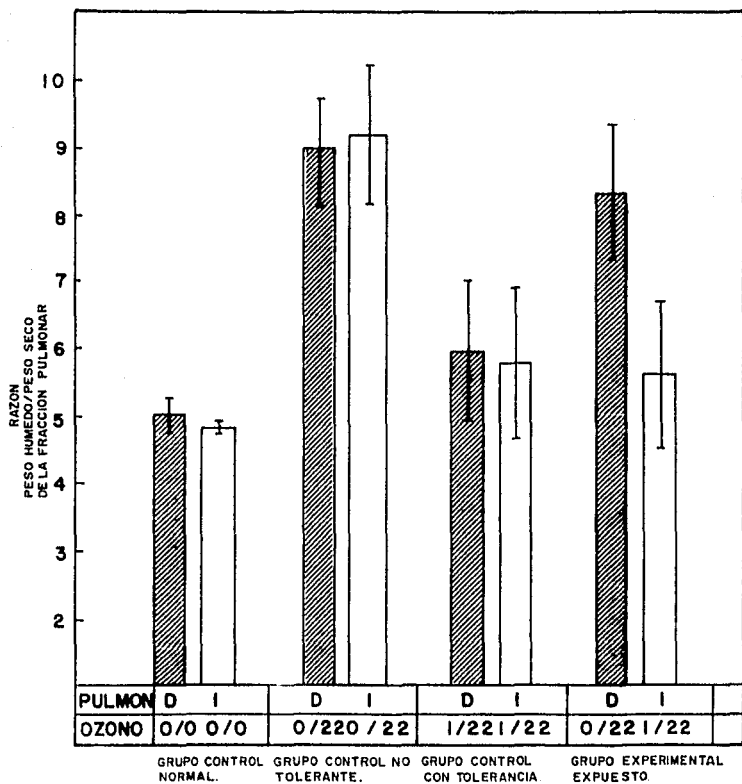
demostrado que las actividades de la fosfatasa alcalina del suero, la adrenal succinato deshidrogenasa y la -- glucosa-6-fosfatasa permanecen normales o sólo ligeramente alteradas en los animales con tolerancia (Mountain et al, 1960).

Los modelos de exposición pulmonar unilateral demostraron que para inducir la protección en un pulmón en particular, el tejido debe estar en contacto con el ozono (Alpert y Lewis, 1971, Frank et al, 1970) (Fig. 5.1). Mientras que una exposición previa al ozono podría reducir la evolución del edema, no se obtuvo protección contra el aflujo de leucocitos polimorfonucleares al pulmón (Gardner et al, 1972). Los autores hacen notar que la tolerancia no influyó sobre el número de células recuperables en el lavado pulmonar, su capacidad fagocítica, ni sobre la pérdida de actividad de las enzimas hidrolíticas de los macrófagos, lo que indica la posibilidad de que la tolerancia no influyó sobre el número de células recuperables en el lavado pulmonar, su capacidad fagocítica, ni sobre la pérdida de actividad de las enzimas hidrolíticas de los macrófagos, lo que indica la posibilidad de que la tolerancia protegiera sólo contra el edema pulmonar y no contra otras reacciones.

Coffin y Gardner (1972), postularon que es muy probable que se pueda producir una respuesta edematígena mínima-

FIGURA 5. 1

ESTUDIO DE TOLERANCIA AL OZONO



NOTA : D = PULMON DERECHO
I = PULMON IZQUIERDO

antes que se inicie la tolerancia. Los mismos autores -- en 1975, ensayaron la susceptibilidad a la infección -- bacteriana de animales tolerantes, encontrando una protección protección parcial a dosis bajas, lo cual podría deberse a la prevención en la formación del edema; demostraron que no hubo tolerancia a los daños que causa el ozono en los macrófagos alveolares, que constituyen la defensa primaria contra las enfermedades infecciosas de la parte inferior del tracto respiratorio.

Matsumara et al (1972), en su estudio sobre los efectos del ozono en las enfermedades respiratorias alérgicas -- inducidas en cobayos, y encontraron que los animales -- que recibieron pretratamiento con concentraciones de -- ozono de 1 ppm. 1 h. antes de la exposición a 2 ppm., -- mostraron sólo una reacción respiratoria leve a la inhalación de acetil colina.

Fairchild (1963), describió una variedad de factores -- neurohumorales de la exposición al ozono, pues la tiroidectomía, adrenalectomía e hipofesictomía al prevenir -- el edema pulmonar, aumentaron la resistencia de ratas -- a dosis letales.

Se ha pensado en una posible intervención del timo en -- la tolerancia al ozono, al respecto Gregory et al (1967), mostraron que los ratones timectomizados no llegaron a --

desarrollar tolerancia al ozono, mientras que animales falsamente operados fueron tolerantes bajo las mismas condiciones experimentales.

5.3.4 Efectos Sobre el Sistema de Defensa del Huésped (128).

Los animales expuestos al ozono se vuelven más susceptibles a los agentes biológicos productores de enfermedades, lo que puede dar lugar a un aumento de la incidencia y mortalidad por enfermedades infecciosas pulmonares. Varios investigadores han sistematizado modelos de animales para examinar este fenómeno experimental, exponiéndolos a los contaminantes y a microorganismos viables en aerosol. La gran sensibilidad de este sistema modelo, probablemente se debe al hecho de que refleja una suma de todos los efectos sutiles que el ozono tiene sobre el pulmón. Cualquier alteración en la defensa celular y la actividad ciliar, el edema y la inmunosupresión permite al microorganismo viable multiplicarse y causar la enfermedad.

En ratones expuestos a ozono y subsecuentemente a Klebsiella pneumoniae, la resistencia a la infección respiratoria se redujo de manera importante en experimentos realizados por Miller y Enrich (1958), al igual que en hamsters bajo las mismas condiciones. Purvis et al (1961).

obtuvieron resultados similares, así como Coffin et al (1968). Por otro lado, Coffin y Gardner en 1972, establecieron la relación dosis-respuesta. La Fig. 5.2 - (129), muestra los resultados de este experimento, en el que los autores toman el parámetro de resistencia a la infección bacteriana como indicador de la toxicidad de la exposición al ozono y sugieren la existencia de una respuesta bifásica con protección parcial cuando se sometieron los ratones a dosis mayores de 0.3 ppm. de ozono y ninguna respuesta cuando la concentración fue menor.

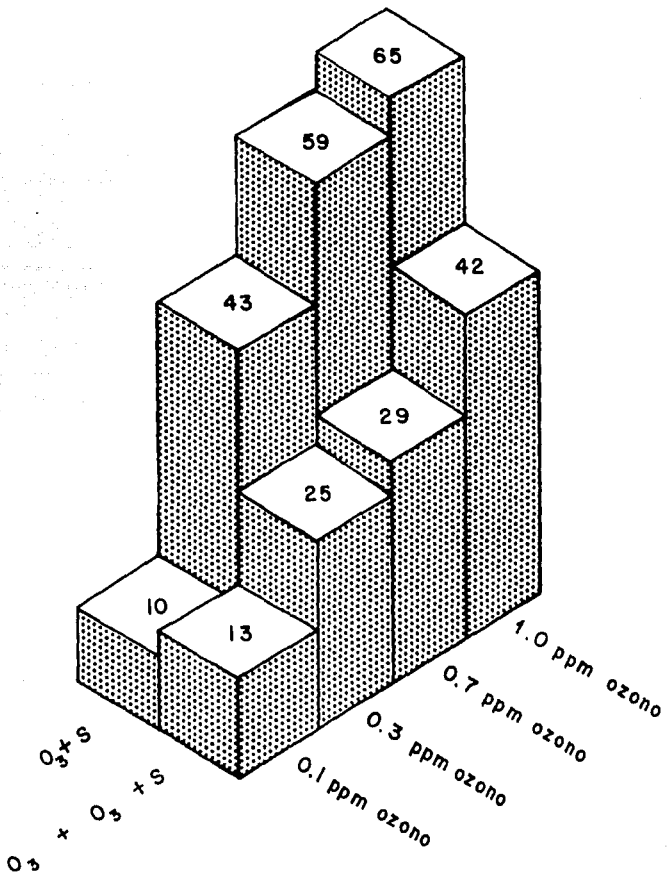
Al añadir un tercer factor interactuante como el ejercicio, se potencializó la toxicidad del ozono frente al modelo de infectividad, lo que fue reportado por Coffin y Blommer (1965) y confirmado por Gardner et al (1974).

Hurst et al (1970), encontraron una actividad enzimática reducida en los macrófagos aislados por lavado después de la exposición de conejos a concentraciones bajas de ozono; las enzimas estudiadas fueron lisozima, fosfatasa ácida y beta glucuronidasa. Dado que estas enzimas intervienen en la degradación intercelular de las bacterias, su reducción podría haber contribuido al débil efecto bactericida que se observó en los estudios mencionados anteriormente.

Dowell et al (1970), y Shingu et al (1972), observaron

FIGURA 5.2

INCREMENTO EN LA MORTALIDAD POR INFECCION
CON ESTREPTOCOCO, POSTERIOR A LA EXPOSICION AL OZONO



efectos sobre los macrófagos alveolares, aumento en la fragilidad de la membrana y una reducción del interferón relacionada con la dosis de exposición al ozono. - Huber et al (1971), observaron cambios morfológicos como son dilatación del retículo endoplásmico y recubrimiento perinuclear, tumefacción de las mitocondrias, vacuolización intracelular, lisis celular y formación de figuras mielínicas y vacuolas autofágicas. Plopper et al (1973) reportan en el análisis de la ultraestructura de los macrófagos pulmonares que indicaba aumento de la actividad fagocítica.

Hay evidencias de que el efecto observado en los macrófagos alveolares puede ser transmitido por el medio no celular del pulmón, ya que los macrófagos se localizan cerca del llamado "surfatante pulmonar" que se encuentra en el revestimiento extracelular de la superficie epitelial de los alveolos pulmonares. Es posible que el ozono pueda reaccionar también con esta película que recubre los alveolos que a su vez puede ser deletérea para las células. Gardner (1971) y Gardner et al (1971), realizaron experimentos con líquido de lavado que contenía esta sustancia tensoactiva y dado que la exposición al ozono no produjo alteración importante de la tensión superficial del líquido de lavado, se sugirió que el efecto podría ejercerse sobre un componente no lípido, posiblemente una proteína.

Holzman et al (1968), demostraron que el ozono también puede inactivar algún factor opsinógeno dentro del pulmón, notificando una propiedad degradadora de proteínas.

Mediante un modelo de exposición pulmonar unilateral Alpert et al (1971), estudiaron varios componentes del mecanismo endógeno de defensa del pulmón. Reportan disminución de la viabilidad celular, depresión de las enzimas hidrolíticas intracelulares y aumento del número absoluto de leucocitos polimorfonucleares en el líquido de lavado pulmonar, relacionados con la dosis y ausentes en el pulmón contralateral que respiraba aire sin ozono.

Por último, Erlich et al (1977), observaron que una sola exposición conjunta de ratones a NO_2 y O_3 , ocasionaba una adición de los efectos y que de las exposiciones repetidas a la mezcla, resulta una acción sinérgica de los dos contaminantes que los hace más efectivos para disminuir la resistencia a la infección respiratoria.

5.3.5. Interacción del Ozono con los Agentes Químicos Broncoactivos y de Otros Tipos (129).

Easton y Murphy (1967), encontraron que los cobayos expuestos al ozono fueron más susceptibles a la acción tóxica de la histamina inyectada.

Por otro lado, Suzuki y Nagaoka (1973), estudiaron los efectos del ozono sobre la susceptibilidad a la serotonina, inyectándola en la cavidad abdominal de ratas -- después de exposición al ozono. La mortalidad aumentó con concentraciones crecientes de ozono, pero no ocurrieron muertes en el grupo testigo al que se le inyectó serotonina y que respiró aire filtrado.

Goldstein et al (1970) hicieron notar que una deficiencia de vitamina E aumentaba la toxicidad del ozono en la rata, lo que fue confirmado por los estudios de -- Roehm et al (1971, 1972) y Menzen et al (1973). Estos investigadores observaron un acortamiento del tiempo -- de letalidad del 50% y mayores problemas respiratorios -- en las ratas que recibieron una dieta deficiente de vitamina E. Flecher y Tappel (1976), reportaron que en ratas expuestas a concentraciones tóxicas de ozono, la protección por el suministro dietético de vitamina E -- contra la peroxidación lípida pulmonar fue proporcio-- nal al logaritmo de la concentración de la vitamina en la dieta. En estudios ulteriores efectuados por Mustafá (1977), las ratas fueron alimentadas con una dieta basal con vitamina E y después se les expuso en forma-- continua a 0.1 ppm. de ozono por 7 días. Se determinó -- el consumo de oxígeno en homogeneizados pulmonares, -- utilizando succinato como sustrato. Los animales que recibieron la concentración más alta de vitamina E, -- fueron insensibles a la concentración de ozono; pero --

los que recibieron la concentración más baja de vitamina E, mostraron un aumento importante del consumo de -- oxígeno.

Bobb y Fairchild (1967), Kusumoto et al (1976) y Goldstein et al (1968, 1973), reportan aumentos de la proporción de neutrófilos-linfocitos, modificación del número de eritrocitos y leucocitos y cambios en la composición de los eritrocitos como son: Aumento de la acetilcolinesterasa y formación de peróxido de hidrógeno, después de exposiciones breves a concentraciones altas de ozono. Veninga (1970,133), observó que el número de linfocitos binucleares se duplicaba y que la concentración de la transaminasa glutámico pirúvica en suero aumentaba después de una exposición de ratones al ozono.

Mizoguchi et al (1973), observaron un aumento de la resistencia a la hemólisis en los eritrocitos de ratones expuestos al ozono. Menzen et al (1973), demostraron que los ozónidos de ácidos grasos producían cuerpos de Heinz en eritrocitos de ratones expuestos al ozono. La exposición adicional, causó una declinación del número de células positivas a los cuerpos de Heinz, para los autores estos fenómenos indicaban una oxidación de la membrana eritrocítica y consideraron que los ozónidos de ácidos grasos podrían ser intermediarios tóxicos. -- Brinkman et al (1964), en exposición a concentraciones

de ozono relativamente bajas, encontraron que los eritrocitos de ratones, conejos y ratas, tendían a adquirir forma esférica, en estudios "in vitro".

Kusumoto et al (1970), reportan un aumento del número de leucocitos en sangre de ratones posterior a la exposición a gases de escape de automóviles irradiados, así como una reducción de la concentración de la fosfatasa alcalina en el suero. Chow et al (1974), después de la exposición continua al ozono de conejos y ratas, encontró aumentos significativos de la lisozima plasmática. Eglite (1968) reporta una disminución de la actividad de la colinesterasa sanguínea en ratas expuestas continuamente al ozono. Jegier y P'an (1973) y P'an y Jegier (1974), informaron de un aumento de la tripsina proteínica esterasa sérica en conejos expuestos prolongadamente al ozono. Por último, Emik et al (1971), encontraron una reducción de la concentración sérica de transaminasa glutámico oxalacética en conejos expuestos repetidamente a altas dosis de ozono.

5.3.6 Efectos del Ozono Sobre la Reproducción (134).

Brinkman et al (1964) y Veninga (1967), encontraron que la mortalidad neonatal aumentó 4 veces. Veninga observó además aumentos en la incidencia de crecimientos de los incisivos y de blefarofimosis en los recién nacidos.

Hueter et al (1966), reportan un marcado descenso en el número y la frecuencia de las camadas de ratones expuestos durante 13 meses antes a gases de escape de automóviles irradiados. Por otro lado, Lewis et al (1977), - encontraron que el número de ratones hembra que no quedaron preñadas después del apareamiento con machos pretratados, duplicaba al observado en hembras que se aparearon con testigos no tratados.

5.3.7 Cambios en la Conducta (135).

Aún cuando no ha sido estudiado a fondo el cambio en el comportamiento de los animales expuestos al ozono, pero en bibliografía se reporta una reducción de la actividad espontánea después de exposiciones agudas. Lo anterior es sustentado por Murphy et al (1964-a), Konigsberg y Bachman (1970) y Xintaras et al (1966), fundamentándolo en cambios de la actividad motora. Por otro lado, Reynolds y Shaffe (1971) observaron aumentos en los tiempos de reacción tanto sencillos como de elección en monos rhesus posterior a la exposición a ozono.

5.3.8 Reacciones Generales Diversas a las Alteraciones Pulmonares (137).

Atwal y Wilson (1974), reportan alteraciones histológicas y ultraestructurales en las glándulas paratiroides

de conejos después de la exposición al ozono. Observaron hiperplasia celular, gránulos de secreción incrementados y proliferación e hipertrofia del retículo endoplasmico, el aparato de Golgi, mitocondrias, cuerpos lípidos y ribosomas libres. En 1975, Atwal et al ampliaron el estudio, encontrando cambios morfológicos en la glándula, lo cual indica que el ozono podría haber desencadenado una reacción inmunológica que causa lesión inflamatoria en la paratiroides.

Carvalho Coulaio (1971), reporta además de los efectos - las alteraciones pulmonares mencionadas, la producción alterada de ciertas sustancias inmunológicas (138).

5.3.9 El Ozono como Posible Agente Mutágeno (139).

Los estudios de exposición "in vivo" de mamíferos, efectuados por Zelac et al (1971), son de interés especial, ya que expusieron hámsters hembra chinos a una concentración de .2 ppm., y h., y determinaron inmediatamente el número de linfocitos circulantes que presentaban rupturas cromosómicas. Quince días después de la exposición notaron todavía un aumento importante de rupturas cromosómicas en comparación con los valores previos al tratamiento.

Coffin y Stokinger, sugieren que el efecto del ozono es mediado vía un radical libre que puede actuar como mutágeno (140).

LOS EFECTOS DEL OZONO EN EL SER HUMANO (141,142)

5.4.1 Efectos del Ozono Sobre Tejidos Humanos (143).

Brinkman et al (1964) encontraron que la exposición "in vitro" de eritrocitos humanos a 0.5 g/m^3 de ozono durante 30 minutos, aceleraba la redondez de estas células al irradiarlos con rayos X, en comparación con las células del grupo testigo. Las rupturas cromosómicas en los -- cultivos de células de carcinoma epidermoide expuestos a 8 ppm. de O_3 , 10 min., fueron equivalentes a las producidas por los rayos X (200 R, 250 KV), de acuerdo a -- los estudios realizados por Fetner en 1962.

Watanabe et al (1973), encontró que la producción de interferón se suprimió cuando se expusieron linfocitos de tonsila humana "in vitro" a una concentración de ozono de 5 ppm., 3 h.

Goldstein (1976) determinó los efectos combinados del -- ozono y NO_2 , sobre eritrocitos humanos "in vitro", sobre fragilidad osmótica, actividad de la acetilcolines-

terasa, peroxidación lipídica, glutatión reducido y concentraciones de metahemoglobina; reportó efectos sinérgicos sobre la peroxidación lipídica, y efectos aditivos en la formación de metahemoglobina.

5.4.2 Efectos Sensoriales (144).

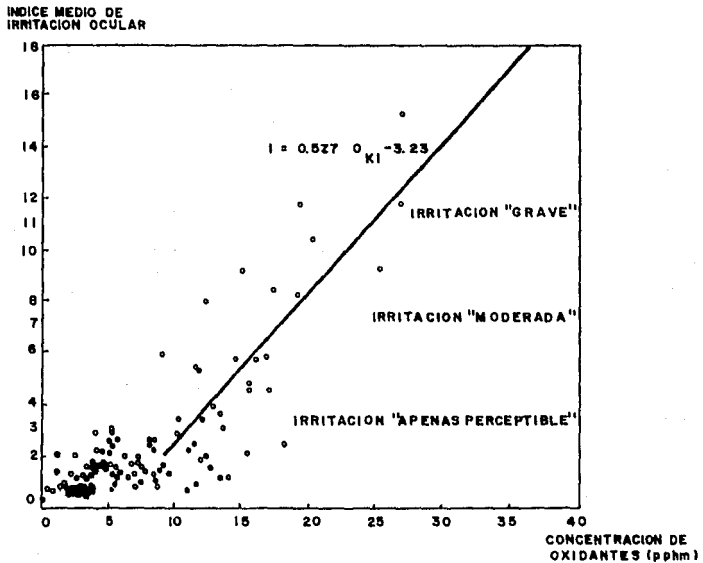
Se han estudiado los efectos del ozono sobre los órganos de los sentidos, observando irritación ocular, cambios en los parámetros visuales y umbrales olfatorios.

Desde 1957 y 1958, tanto Richardson como Middleton, evaluaron la irritación ocular en dos grupos de 20 mujeres empleadas en una compañía telefónica, en salones adyacentes idénticos a la concentración de oxidantes ambientales de mayo a noviembre de 1956, en la ciudad de Los Angeles, y utilizando un sistema de filtración de aire con carbón activado para el grupo control.

En todos los casos, las diferencias en la irritación ocular entre las condiciones de prueba con aire filtrado y sin filtración, fueron significativas ($p < 0.01$). El diagrama de dispersión (Figura 5.3), indica la existencia de un umbral para la irritación ocular a una --

FIGURA 5.3

INDICE MEDIO DE IRRITACION OCULAR COMPARADO
CON CONCENTRACION DE OXIDANTES.



concentración de oxidantes (incluyendo ozono) de aproximadamente 200 mg/m^3 . El índice de irritación ocular aumentó progresivamente a medida que la concentración de oxidantes excedía este valor.

Lagerweff (1963), determinó el efecto de la exposición al ozono sobre los parámetros visuales de 22 hombres y 6 mujeres voluntarios, a 400, 700 y $1,000 \text{ Ug/m}^3$, 3 y 6 h., con 10 días de descanso entre las exposiciones. -- Examinó la agudeza visual, observando en la mayoría de los sujetos disminuciones considerables en las gamas esotópica y mesópica, aumentos en la visión periférica, cambios en el equilibrio muscular extraocular y disminución de la visión nocturna. Algunos sujetos presentaron también tos no productiva con la concentración más alta de ozono y varios de ellos se quejaron de tener dificultades para lograr la concentración mental con estas concentraciones.

Henschler et al (1970) llevaron a cabo estudios del umbral olfatorio en 10-14 sujetos de prueba voluntarios, del sexo masculino, expuestos durante 30 minutos a una serie de concentraciones diferentes de ozono. La concentración más baja de ozono (40 Ug/m^3), fue reconocida por 9 de 10 sujetos de prueba. Cuando se les expuso a una concentración de 100 Ug/m^3 , 13 de 15, indicaron que

el olor era considerablemente más fuerte y duradero (duración media 13 min.). Eglite realizó un estudio en -- 1968, para obtener el umbral de olor del ozono, encontrando 15 Ug/m^3 , para los sujetos más sensibles de un grupo de 20 personas.

5.4.3 Efectos del Ozono Sobre la Función Respiratoria (145).

En cada uno de los 16 ensayos repetidos de 10 hombres y 1 mujer, de edades entre 20 y 45 años, expuestos a concentraciones de ozono de 1,200 a 1,600 Ug/m^3 , durante 2 h., se notó un descenso significativo de la capacidad de difusión en estado de reposo y del volumen respiratorio forzado (Young et al, 1964).

Goldsmith y Nadel (1969), expusieron 4 individuos del sexo masculino, sanos, durante 1 h. a concentraciones de ozono de 200 a 2,000 Ug/m^3 , demostrando aumentos consistentes en la resistencia de las vías aéreas (R_{va}) en algunos sujetos, pero no se pudo establecer una relación-dosis efecto clara, en concentraciones menores a 1 ppm.

Bates et al (1972), expusieron 10 sujetos masculinos durante 2 h. a 1,500 Ug/m^3 , reportando aumento importante en la R_{va} , reducciones en la presión máxima de retroce-

so elástico estático del pulmón y una caída de flujo máximo a 50% de la capacidad vital. El ejercicio sobre una bicicleta ergómetro acentuó las alteraciones de la función pulmonar.

Hazucha et al (1973), ampliaron estas observaciones, sometiendo a los sujetos a ejercicio intermitente durante la exposición. Tanto los fumadores como los no fumadores (6 sujetos por grupo), revelaron disminuciones importantes en la capacidad vital forzada (CVF), volumen respiratorio forzado por segundo ($VEF_{1.0}$), tasa de flujo espiratorio medio-máximo (TFEM-M), tasa de flujo espiratorio máximo al 50% de la capacidad vital (TFEM-50%), pero los mayores efectos se presentaron a $1,500 \text{ Ug/m}^3$. Los efectos se relacionaron estrechamente con los cambios determinados en el volumen retenido e indicaron un efecto temprano en las vías áreas pequeñas.

Hackney et al (1975), expusieron a 7 hombres sanos a una concentración de $1,000 \text{ Ug/m}^3$ durante 2 h., mientras realizaban ejercicios ligeros intermitentes y reportaron la disminución en la determinación de la función pulmonar y cambios en eritrocitos; posteriormente, expusieron 2 sujetos sanos y 2 sensibles, encontrando un aumento importante en la resistencia respiratoria normal en comparación con la resistencia antes de la exposi-

ción. Los cambios bioquímicos oxidativos en la sangre de este grupo fueron menos severos que los expuestos a concentraciones mayores (740 Ug/m^3). Los mismos investigadores realizaron en 1977 un estudio de la posible adaptación de sujetos expuestos a largo plazo al ozono en el ambiente (sujetos del sur de California) y reportaron que los que no tenían exposición previa eran más reactivos (sujetos del Canadá).

Rummo et al (1975), estudió los efectos del ozono en la función pulmonar en 22 individuos jóvenes, sanos del -- sexo masculino, no fumadores. Después de una exposi- -- ción combinada con breves períodos de ejercicio, hubo -- cambios significativos en la CVF, TP_{EMM} y R_{va} . Kerr et al (1975), realizaron estudios en 20 sujetos expuestos a ozono y practicantes de ejercicio ligero. Reportan -- cambios importantes en la conductancia de las vías aé-- reas, la resistencia pulmonar y los volúmenes espiratorios forzados, pero no así de la capacidad de difusión.

Von Nieding, et al (1977), estudiaron las alteraciones de la función pulmonar de 11 individuos del sexo masculino con edades de 24 a 38 años, expuestos a 200 Ug/m^3 de O_3 por 1 hora. Bajo condiciones de estudio que incluyeron ejercicio ligero intermitente, se observó un aumento importante en la R_{va} y en la diferencia de presión de oxígeno alveolar a arterial (DO_{2A_a}) en 7 - --

sujetos.

Bennet (1962) expus: 2 grupos de 6 varones sanos a exposiciones repetidas a ozono para estudiar los efectos a largo plazo. El grupo expuesto a 400 Ug/m^3 , no experimento ningún síntoma o cambio en el VEF. En el segundo grupo, expuesto a $1,000 \text{ Ug/m}^3$, no se presentaron síntomas, pero mostró una disminución importante en el $\text{VEF}_{1,0}$, durante las últimas 12 semanas que duró el experimento.

5.4.4 Exposición a Mezclas de Ozono y de Otros Contaminantes del Aire (146).

Bates y Hazucha (1973), demostraron una acción sinérgica del ozono con el dióxido de azufre. Cuatro sujetos normales sometidos intermitentemente a ejercicio ligero se expusieron a 960 Ug/m^3 de SO_2 ; no se produjo ningún cambio en la CVP, $\text{VEF}_{1,0}$, $\text{TFEM}_{50\%}$, en tanto que la exposición a 740 Ug/m^3 de ozono, causó una reducción de 10 a 15% en estas variables. Sin embargo, la exposición a una combinación de estos gases a las mismas concentraciones, causó un descenso de 20 a 45% en las determinaciones de la función pulmonar y este efecto fue aún mayor que los cambios provocados a exposiciones a concentraciones mayores de ozono.

Von Nieding et al (1977), realizaron una serie de estu--

dios utilizando ozono mezclado con otros contaminantes -- y encontraron que sus efectos no eran intensificados -- por la combinación de 5 ppm. de NO_2 , o, 5 ppm. de NO_2 y 5 ppm. de SO_2 , con 0.1 ppm. de O_3 . Sin embargo, refieren un aumento de la R_{va} después de la inhalación de acetilcolina al 2% en combinación con las mezclas de gases.

5.4.5 Alteraciones Electroencefalográficas (148).

En 1968, Eglite estudió en 3 sujetos sanos los electroencefalogramas en relación a la exposición al ozono durante un lapso de tiempo breve. Los 3 sujetos mostraron una disminución de los ritmos alfa en los electroencefalogramas cuando se expusieron a 20 Ug/m^3 .

5.4.6 Efectos Sobre los Cromosomas (149).

Merz et al (1975), realizaron un estudio en 6 voluntarios, que expusieron a 0.5 ppm. de ozono por un tiempo de 6 a 10 horas. Los autores examinaron en los linfocitos circulantes la posible presencia de alteraciones -- cromosómicas menores como deleciones de cromátidas, en comparación con los linfocitos antes de la exposición. Es necesario anotar que no encontraron aberraciones cromosómicas.

5.4.7 Exposición Industrial (150).

Fleinfield et al (1957); Challen et al (1958); y Young et al (1967), reportan problemas en el funcionamiento pulmonar, constricción torácica e irritación de la garganta en soldadores que utilizaban electrodos consumibles en atmósfera protectora de gas inerte. Kudrjavceva (1963), reportó un síndrome compuesto de cefalea, debilidad, aumento de la excitabilidad pulmonar y disminución de la memoria entre personas que laboraban en la preparación de peróxido de hidrógeno, por lo menos durante 7 años.

5.4.8 Epidemiología (152).

Estudios conducidos por el Departamento de Salud Pública del Estado de California durante los periodos de Julio a Noviembre de 1953 y 1954; y Julio-Diciembre de 1955, demostraron que la tasa de mortalidad entre los residentes de Los Angeles, mayores de 65 años fue afectada por una ola de calor, pero no por las variaciones de los oxidantes a pesar de los días con alarmantes cantidades de ozono (600 Ug/m^3).

De acuerdo a los estudios de Massey et al (1961); Hechter y Goldsmith (1961) no existe correlación entre la tasa de mortalidad y las concentraciones de oxidantes en

el aire de Los Angeles; los últimos autores incluso -- efectuaron análisis de curva de Fourier de los datos -- con el fin de eliminar la influencia de la estación del año sobre estas variables.

Mahoney (1971) construyó un modelo de las corrientes de aire diurnas sobre Los Angeles. Dividió a la ciudad en 5 zonas de aireación con 10 Km. de amplitud cada una -- que representaba la distancia en dirección del viento a lo largo de la ruta de la corriente de aire, y concluyó que la tasa de mortalidad de la población blanca expuesta ajustada en cuanto a edad, sexo e ingresos económicos, por causa de enfermedades respiratorias de etiología no cancerosa a partir de 1961, aumentó en zonas sucesivas en dirección del viento afectadas por la brisa marina de Los Angeles. En la zona adyacente al Océano-Pacífico fue de 53 por 100,000 habitantes, en tanto que en la zona de aireación fue de 111 por 100,000 habitantes. El autor sugiere que esta diferencia geográfica -- en la mortalidad podría ser acorde con un efecto de la temperatura, humedad o contaminación por oxidantes y en particular por el ozono.

5.4.9 Malestar e Irritación (153).

Hauscknecht (1960), señala que el 75% de la población -- de Los Angeles se quejó de "molestias" por la contamina

ción del aire; en San Francisco, 24%; y en el resto del Condado, 22%. En cuanto a las afecciones oculares, en Los Angeles, reporta 22%; en San Francisco, 33% y en el resto 14%.

Por otro lado, Renzetty y Gobran (1967), investigaron la asociación entre las concentraciones de oxidantes y la irritación ocular; encontraron un aumento de la irritación ocular con concentraciones de oxidantes de 100 a 900 Ug/m^3 .

Hammer et al (1974), estudiaron los síntomas asociados con la irritación ocular y respiratoria en un grupo de estudiantes de enfermería de Los Angeles en relación a la concentración horaria máxima de oxidantes. Cabe mencionar que utilizaron funciones "en palo de hockey" - para determinar las concentraciones umbrales de la cefalea ($100 \text{ Ug}/\text{m}^3$), irritación ocular ($300 \text{ Ug}/\text{m}^3$), tos ($530 \text{ Ug}/\text{m}^3$) y malestar pectoral ($580 \text{ Ug}/\text{m}^3$).

5.4.10 Efectos en Grupos Expuestos (154).

Fujii (1972), informó de los efectos agudos de un episodio de "smog" fotoquímico en Osaka, Japón, el 27 de agosto de 1971, caracterizado por 249 colegiales que manifestaron síntomas que incluían dolor de garganta, -

cefalea, tos, dificultades respiratorias, irritación --
ocular y entumecimiento de las extremidades. La con--
centración de ozono reportada fue de 0.24 ppm. y de --
SO₂, 0.07 ppm.

También en Osaka, Japón, Adachi y Nakajima (1974), re--
portaron 15 casos de estudiantes de preparatoria con --
síntomatología severa propiciada por la elevación de -
la concentración de oxidantes al igual que Mikami y Ku
do (1975). Kagawa y Toyama (1975) y Kagawa et al - --
(1976), reportan correlaciones negativas entre la con--
centración de ozono y la conductancia específica de --
las vías aéreas, en 20 niños de 11 años de edad, más -
tarde confirmado por Toyama et al (1977).

La Asociación de Salud Pública de Japón (155), informó
en 1976 de un incremento de las quejas en relación a -
la concentración de oxidantes, especialmente irrita--
ción ocular cuando la concentración sobrepasa 0.15 - -
ppm.

RELACION DOSIS-EFECTO EN EXPOSICIONES HUMANAS (156)

5.5.1 Generalidades.

Aunque han sido pocos estudios, se ha podido estable--
cer una relación dosis-efecto en exposiciones de volun

tarios, breves y controladas al ozono, en concentraciones que fluctúan entre 200 y 700 Ug/m^3 , mostrando altas relaciones que se relacionan con la exposición. El ejercicio físico tiende a acrecentar los efectos respiratorios del ozono (Fig. 5.4), (157).

La exposición ocupacional repetida al ozono, no ha sido bien documentada y por consiguiente no se han podido establecer los posibles efectos crónicos, aunque -- soldadores expuestos a concentración horaria de ozono de 0.3-0.8 ppm., presentaron irritación de la garganta, tos y síntomas agudos de opresión torácica, mismos que desaparecieron cuando las concentraciones de ozono disminuyeron a menos de 0.25 ppm.

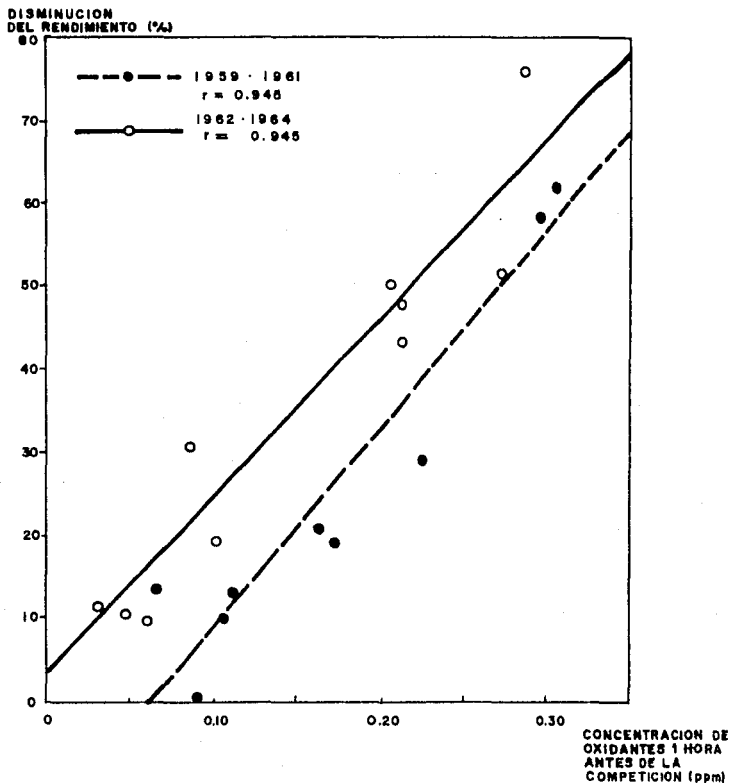
Otra investigación presenta que trabajadores expuestos a concentraciones de ozono que fluctuaban entre 0.25 a 0.4 ppm., durante 7 a 10 años, sufrían cefaleas frecuentes y debilitamientos, aumento de la excitabilidad muscular y menoscabo de la memoria.

5.5.2 Recomendaciones Sobre Límites de Exposición.

Las relaciones exposición-efecto comentadas anteriormente, permiten establecer las siguientes conclusiones con respecto a la exposición al ozono a las cuales co--

FIGURA 5.4

RELACION ENTRE LA CONCENTRACION DE OXIDANTES EN LA HORA PREVIA A LA COMPETICION Y EL PORCENTAJE DE MIEMBROS DEL EQUIPO CON DISMINUCION DE SU RENDIMIENTO.



mienzan a aparecer efectos en el ser humano:

- a) Algunos efectos sobre la función pulmonar en personas sanas, pueden presentarse con la exposición a una concentración de ozono de 200 Ug/m^3 , durante 2 horas;
- b) Los estudios de población general indican que concentraciones horarias de ozono ambiental entre -- $0.1-0.25 \text{ ppm.}$, pueden afectar la función pulmonar de niños, aumentar la frecuencia de ataques de agma, causar irritación ocular con mayor frecuencia y reducir el rendimiento atlético;
- c) En pacientes con enfermedad pulmonar crónica, el vivir en un ambiente con concentraciones horarias de ozono entre 0.2 a 0.7 ppm. , puede ejercer una tensión adicional; y,
- d) La tolerancia de las vías aéreas puede ser aumentada en seres humanos sanos después de la exposición a concentraciones de ozono de 700 a 800 -- Ug/m^3 , 2 hs.

La Organización Mundial de la Salud (159), recomienda como pauta para la protección de la salud pública, concentraciones horarias de ozono de 100 a 200 Ug/m^3 , determinadas por el método de quemiluminiscencia. Reco--mienda también una concentración máxima de 1 h. de 120

Ug/m^3 , que es aproximadamente la concentración basal - de ozono más elevada en el aire ambiente: como un posible valor del límite de exposición. Cabe señalar que las concentraciones naturales de ozono relativamente - altas impiden el uso de cualquier factor de seguridad.

CAPITULO 6
EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA DE LA CIUDAD
DE MEXICO

6.1 EMISIONES CONTAMINANTES

Hoy día, se sabe que la contaminación atmosférica afecta a las grandes ciudades del orbe, incluyendo las de los países en vías de desarrollo.

El cambio en los modos de producción y la Revolución Industrial, trajeron aparejados la brusca ruptura del habitat natural y consecuentemente, la exposición al riesgo de la vida humana por la contaminación.

El área metropolitana de la Ciudad de México, con una población estimada de 18'000,000 de habitantes, aproximadamente dos millones y medio de vehículos y varios miles de establecimientos industriales cuya producción representa en dinero el 40% de la producción nacional, es ya una de las ciudades más contaminadas del mundo.

En el caso concreto de la contaminación atmosférica en el área metropolitana, se emiten 2'747,556 toneladas anuales - (160) de las cuales desde el punto de vista de fuentes, 37% son de origen industrial y el resto, resultado de la conta-

minación vehicular. Desde el punto de vista de composición, el 20.5% a partículas, el 53.5% a monóxido de carbono, el -- 7.3% a bióxido de azufre, el 11.1% a hidrocarburos, el 6.5% a óxidos de nitrógeno y el 1% a otros contaminantes. En el aspecto industrial, en el área metropolitana del Valle de -- México existen cerca de 15,000 establecimientos industriales que generan emisiones contaminantes; entre ellos ocupan un -- lugar especial, alrededor de 70 empresas que son responsa -- bles del 85% de las emisiones industriales, contándose entre ellas una refinera, dos plantas termoeléctricas, dos cemente -- ras, plantas productoras de celulosa y papel, fundiciones -- diversas y plantas químicas y petroquímicas.

Las emisiones de origen industrial, se estimaron en 1987, en 936,887 toneladas, siendo su composición 21.1% de SO_2 , 49.1% de partículas, 13.4% de hidrocarburos, 3.9% de NO_x , 10.5% de CO y 2.0% de otros contaminantes.

El anhídrido sulfuroso tiene su origen casi totalmente en -- los procesos de combustión industrial, en los que se consume fundamentalmente aceite residual, con alto contenido de azufre (3.5 a 4%), las partículas, proceden a su vez de las industrias de extracción y procesamiento de minerales no metálicos (cal, yeso, cemento, etc.), así como los diversos procesos de fundición, tanto ferrosa como no ferrosa.

Por otro lado, los hidrocarburos tienen su origen en la evaporación de combustibles y solventes principalmente, tanto de sus depósitos cuando no se cuenta con un sistema adecuado de recuperación de vapores, como de las operaciones de transporte y manejo de los mismos hasta sus usuarios finales; de igual forma, contribuyen a esta contaminación los solventes utilizados en pinturas, lacas y barnices que se evaporan durante su secado.

Los óxidos de nitrógeno, básicamente se originan en los sigtemas industriales de combustión, siendo componentes minoritarios algunas emisiones procedentes generalmente de la industria química y petroquímica.

En la Tabla 6.1 (161) se presenta el análisis de las emisiones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en el área metropolitana de la Ciudad de México, proveniente de fuentes fijas.

Respecto a las fuentes móviles, se tiene una población ve-hicular de aproximadamente 2'230,000 unidades, de las que el 95% utiliza gasolina como combustible y el resto, diesel. La tasa de crecimiento anual que ha demostrado esta pobla-ción vehicular, es de 12% aproximadamente.

TABLA 6.1

ESTIMACION DE EMISIONES ATMOSFERICAS
DE FUENTES FIJAS

(sin controles) (TON/AÑO)

	NO _x	HC
1. COMBUSTION		
Termoeléctricas	10691	97
Industria	10818	195
Servicios	2229	96
Doméstico	1597	90
	<u>25335</u>	<u>478</u>
2. PROCESOS		
Minerales no metálicos	4948	44
Siderurgia	69	-
Metalurgia no ferrosa	-	-
Refinación de petróleo	6132	38325
Celulosa y papel	-	-
Industria química	-	3878
Industria petroquímica	-	2072
	<u>11149</u>	<u>44319</u>
3. OTROS EMISORES		
Manejo y transp. comb.	-	30385
Uso pinturas	-	37082
Estaciones de servicio	-	13618
		<u>81085</u>
T O T A L	36484	125882

Tal situación de concentración vehicular, aunada a una situación de deficiencia de oxígeno por la altura de la ciudad generó en 1981, un total de 1'810,669 toneladas de emisiones contaminantes, de las cuales el 80.2% corresponden a monóxido de carbono, 10.2% a hidrocarburos no quemados, --- 7.7% a óxidos de nitrógeno y 1.9% a bióxido de azufre y partículas, fundamentalmente de origen orgánico y de plomo.

Las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, provienen fundamentalmente de vehículos de gasolina, siendo en estos casos, 20% procedentes de emisiones evaporativas, 20% del sistema de ventilación de la caja del cigüeñal y un 40% del escape del motor. A su vez, el 45% de los vehículos de gasolina en circulación en el Valle de México, corresponden a modelos anteriores a 1975, -- con sistemas inadecuados de control y sólo un 55% a vehículos de modelos posteriores a dicho año con controles que en promedio, han reducido aproximadamente en 85% las emisiones contaminantes. Adicionalmente, este tipo de vehículos son los emisores fundamentales de plomo ya que utilizan gasolina que contiene tetraetilo de plomo empleado como antidetonante.

Los vehículos diesel contribuyen con emisiones de los contaminantes ya señalados, adicionados con bióxido de azufre y partículas orgánicas que generan emisiones visibles; en el caso del transporte público de pasajeros, se han realizado-

muestreos de sus emisiones que indican que el 52% de las -- unidades evaluadas, rebasan los niveles de emisión de humo-- establecidos en el Reglamento.

Adicional al problema que representan las emisiones indivi-- duales de cada vehículo, es importante anotar que en la Ciu-- dad de México se tiene una densidad de población vehicular-- de aproximadamente 550 vehículos km² que, dadas las desfav-- orables condiciones de vialidad de la ciudad, provocan velo-- cidades promedio de 20 Km/h, con el consecuente incremento en tiempo de utilización y por ende de emisiones contaminan-- tes; por otra parte, conviene asentar que, dada la altura - de la ciudad, las emisiones contaminantes de los vehículos-- se incrementan en el caso del monóxido de carbono un 100% - en comparación con el nivel del mar, y en el caso de los hi-- drocarburos, un 80%, presentándose en el caso de los óxidos de nitrógeno una reducción aproximada de 40%. En este as-- pecto, las emisiones promedio certificadas de los vehículos en 1982 fueron de 21.4% g/Km de hidrocarburos no quemados.

En la Tabla 6.2 (162), se presenta la estimación de las emi-- siones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno provenientes de los vehículos del área metropolitana de la Ciudad de Mé-- xico.

Por otro lado, dentro de las fuentes de contaminación no an-- tropogénica, destacan en el caso del Valle de México, las --

TABLA 6.2

EMISIONES POR TIPO DE USO VEHICULAR

(TON/AÑO)

U S O	HC	NO _x
Automóvil particular	58,367.5	31,258.2
Taxi sin ruta fija	10,015.8	5,363.9
Colectivos	42,145.5	22,570.7
Camión de gasolina	60,165.0	27,731.1
Camión diesel	4,695.7	16,695.7
Camión foráneo	1,137.3	4,043.8
Autobús diesel	7,632.5	27,137.8
Autobús foráneo	1,097.3	3,901.7
T O T A L	185,256.6	138,702.9

"tolvaneras" que habitualmente se presentan en los primeros meses del año.

6.2 El Problema del "smog" fotoquímico.

6.2.1 El Problema de Salud.

A la fecha no se han llevado a cabo estudios científicamente generales que permitan evaluar los efectos que la contaminación fotoquímica en particular y atmosférica en general en la salud de la población de la Ciudad de México; esta situación ha tenido su origen fundamentalmente en el hecho de que, en un nivel sintomático, los diversos contaminantes atmosféricos provocan irritaciones generales en las vías respiratorias superiores, por lo cual, en el sistema de atención médica por niveles, estos problemas son detectados inespecíficamente como afecciones de vías respiratorias, recibiendo tratamiento general sin determinar el agente causal directo; por ello, la información epidemiológica existente no puede segregarse por agente etiológico y no es factible el correlacionar los niveles de ozono con problemas de salud entre los habitantes del área.

Sin embargo, es una queja común de la población y una evidencia epidemiológica innegable, el incremento continuo de los índices de morbilidad por padecimientos res-

piratorios, pudiéndose considerar al problema de la contaminación atmosférica, en general, y la contaminación fotoquímica en particular, como unos de los factores --coadyuvantes en esta situación. La Figura 6.1 (163) --muestra la tendencia ascendente de los problemas respiratorios presentados en México durante los años setenta.

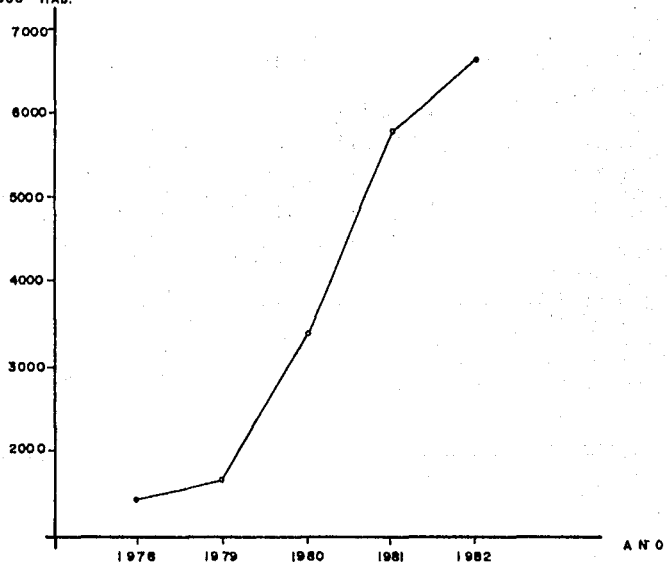
Un efecto en salud, más directamente correlacionable --con la contaminación fotoquímica, interés de este estudio, es la irritación de la conjutiva ocular, molestia sanitaria que se presenta en forma generalizada en el --área metropolitana de la Ciudad de México; esta irritación es más notoria alrededor del mediodía, momento en que, como se presenta más adelante, se tiene los valores de concentraciones máximas de oxidantes.

Por último, tomando en cuenta el creciente interés que --representa el problema de la niebla fotoquímica del --área metropolitana, el Grupo Salud Ambiental UNAM/INER, a partir de 1983 inició el estudio del perfil de las enfermedades respiratorias no infecciosas en grupos poblacionales del suroeste de la ciudad, y en muestras pequeñas de estas mismas poblaciones también determinó su función respiratoria. Tanto en la población adulta como en la infantil la frecuencia de síntomas de enfermedad pulmonar crónica es alta; además, en la muestra donde se determinaron sus funciones respiratorias se --

FIGURA 6. 1

TENDENCIA ASCENDENTE DE LOS PROBLEMAS RESPIRATORIOS
PRESENTADOS EN MEXICO EN EL PERIODO (1978-1982)

TASA DE MORTALIDAD POR
INFECCIONES RESPIRATORIAS
X 100,000 HAB.



encontró que el 50% de las personas estudiadas tenían un cuadro obstructivo que no se relacionaba directamente con el hábito tabáquico. (164).

Una de estas poblaciones que habita en las laderas de un cerro de la región suroeste de la ciudad y en donde no existen fábricas cercanas la consideramos en 1983-84 como una población con una baja exposición a los contaminantes atmosféricos, sin embargo los resultados mostraron que aparte de que la frecuencia de bronquitis crónica en ella era similar a la de las otras poblaciones estudiadas en la zona suroeste, las personas que se quejaban con una frecuencia muy alta de síntomas respiratorios que no correspondían a los síntomas de enfermedad respiratoria obstructiva crónica.

Dado los hechos anteriores: a) Las elevadas concentraciones de contaminantes fotoquímicos que se registran en la zona suroeste; y, b) La elevada presencia de malestares respiratorios que se presentó en la población antes referida se decidió estudiar durante varios días del invierno 86-87 la función respiratoria de un grupo de escolares que habita en esta región.

El estudio se llevó a cabo en la última semana del mes de Enero y las tres primeras de Febrero (30 de Enero al 17 de Febrero), en una de las escuelas del lugar en donde se seleccionó una muestra aleatoria de 100 ni-

ños entre 8 a 12 años, 50 del sexo femenino y 50 del sexo masculino, de este grupo sólo una submuestra de 66 niños llevaron a cabo varias pruebas de función respiratoria durante diferentes días del período en que se realizó el estudio.

Los padres de los niños respondieron un cuestionario específico sobre síntomas respiratorios de niños basado en el cuestionario de la Sociedad Torácica Americana (ATS - DLD). El cuestionario consta de 70 variables que nos permiten conocer aspectos de las condiciones de vida del niño y su familia, así como la historia clínica de las enfermedades respiratorias del niño y de sus padres y, por último, los síntomas respiratorios crónicos del niño.

En diferentes días (12) del período en que se llevo a cabo el estudio se registraron las pruebas de funcionamiento respiratorio de una muestra mínima de 15 y máxima de 30 de los 66 niños estudiados; se eliminaron dos días en que no se alcanzó a registrar el mínimo de niños estudiados (días 2 y 4 de Febrero).

Para llevar a cabo las pruebas se utilizó el espirómetro LKV-11 de Medicor, con el cabezal de 5 litros; cada día, antes de empezar las pruebas se calibraba el aparato y al finalizar el estudio se probaban los niveles de la calibración y del valor cero del aparato.

Cada niño realizaba de 3 a 5 maniobras por día y el aparato registra automáticamente la mejor de las pruebas - (BTP). De estos registros se obtuvieron la capacidad vital forzada (FVC), el volumen espiratorio del primer segundo (FEV_1) y el flujo espiratorio al 50% de la capacidad vital (VF_{50}), así como las relaciones FEV_1/FVC y VF_{50}/FVC .

Se estudiaron 66 niños, 30 del sexo masculino y 36 del sexo femenino; el 55% de ellos tenía entre 9 y 10 años de edad, el 34% del grupo presenta tos frecuente durante el año y sólo el 6% ha presentado estos cuadros de tos por cinco años o más. En el 11% de esta población la tos se acompaña de flemas y en un 11% se informa que alguna vez ha presentado sibilancias. Entre el 2 y el 9% refieren cuadros de bronquitis o neumonía a la edad de 2 años o menos y ninguno de ellos es asmático. El 19% de los niños estudiados comparten su cuarto con personas fumadoras.

No se encontraron diferencias significativas, de la sintomatología respiratoria, entre los dos sexos con excepción de la presencia de epistaxis no traumática, observando una elevada frecuencia de la misma entre los niños de sexo masculino.

Las pruebas de funcionamiento respiratorio se llevaron a cabo en diversos días en los que se alcanzaron diferen-

tes niveles de concentración de contaminantes, sin embargo sólo se encontró una relación negativa entre los niveles de ozono y el promedio del porcentaje de las funciones respiratorias registradas cada día. Sin embargo algunos valores se encuentran fuera de la relación lineal, como son los correspondientes a los días 30 (O_3 0.2 ppm) el día 7 (O_3 0.02 ppm.).

La intensa disminución del funcionamiento respiratorio observado el día 7 se relaciona no con los niveles de ozono sino con la baja temperatura (8-10°C) y la alta humedad relativa (90%) que se observó ese día.

Si se relacionan las tendencias de los cambios diarios en los niveles del ozono ambiental con los cambios en el porcentaje de las funciones respiratorias registradas se observa que: del día 2 al día 5 de Febrero, días en que los valores del ozono se mantuvieron por debajo de la norma, el promedio de los valores de las funciones respiratorias se mantuvieron dentro de los límites esperados. Al presentarse un pico de concentración elevada de ozono el día 6 se observó la disminución en los valores de las funciones estudiadas, siendo esta disminución más marcada para la función VF_{50} ; la disminución de las funciones respiratorias se hizo más aparente el día 7.

El día 10, que se volvió a estudiar a los niños, el nivel de ozono era elevado y en los dos días anteriores - también se habían registrado concentraciones altas de ozono, en este día las funciones FEV_1 y VF_{50} se encontraron muy disminuidas. En los días siguientes, 11 y 13, el valor de estas funciones se fue acercando a la normalidad para volver a bajar después del aumento en la concentración de ozono que se observó el día 15.

La FVC sigue un patrón de respuesta diferente, siendo aparente su disminución el día que aumenta la concentración de ozono o en los días posteriores a la disminución del FEV_1 y VF_{50} .

Los resultados obtenidos mostraron una disminución aguda en las funciones respiratorias de los niños estudiados aparentemente relacionada con los niveles de ozono atmosférico, la temperatura y las condiciones previas inmediatas de exposición o no a concentraciones altas de ozono.

Lo anterior, concuerda con lo informado por diversos autores de que en los niños expuestos, en su medio ambiente natural, a concentraciones altas de ozono se observa una ligera disminución reversible de sus funciones respiratorias. Así mismo, en estudios experimentales en sujetos adultos se registra esta disminución respiratoria que se asocia, tanto a las concentraciones de ozono

respiradas como al nivel de ejercicio previo a la ventilación respiratoria por minuto.

Por otro lado, también experimentalmente, se registró una atenuación de la respuesta funcional a la exposición repetida al ozono. Esta atenuación, que erróneamente se le ha llamada adaptación, propicia que una mayor cantidad de ozono penetre a las regiones pulmonares más profundas.

6.2.2 Efectos de la Visibilidad. (165).

Uno de los efectos más notables de la niebla fotoquímica es la pérdida de visibilidad en el Valle de México, otrora "la región más transparente del aire", el cual en forma casi constante, se encuentra cubierto de una capa ocre que, en ocasiones, reduce la visibilidad a unos cuantos metros.

La visibilidad se define como la mayor distancia de -- una dirección dada a la cual puede distinguirse un objeto prominente contra el horizonte. La visibilidad predominante, es aquella que prevalece en más de la mitad del horizonte.

Las observaciones de visibilidad se han llevado a cabo en forma rutinaria en el Observatorio de Tacubaya des-

de finales de la década de los años treinta. Se determina la visibilidad que prevalece en cada uno de los -- cuadrantes (cada hora del día); el primero del N al E, el segundo del E al S, el tercero del S al W y el cuarto del W al N. Para determinar la visibilidad, el observador cuenta con referencias visuales a diversas distancias.

El cuadrante seleccionado para el análisis, fue el comprendido entre el N y E, ya que entre estas direcciones queda comprendido el centro de la Ciudad, donde habitualmente es más densa la nube de contaminantes. Por otra parte se eligió la observación de visibilidad que corresponde a las 10 A.M., dado que a esa hora la turbidez del aire alcanza un máximo y la humedad esta en general por debajo de la saturación, de ahí que no se puede atribuir los cambios observados en la visibilidad a una mayor o menor frecuencia de nieblas. Además a esta hora queda descartada la posibilidad de que las variaciones registradas en la visibilidad se pudieran adjudicar a variaciones en la frecuencia de tolvaneras que normalmente se presentan después del mediodía; ya que la información al respecto señala que más de la mitad (66%) de las tolvaneras ocurren entre las 14 y las 18 horas y entre las 14 y 20 horas se observó el 84% del total durante la década. Sólo el 1% ocurrió en la mañana.

En la Figura 6.2 se muestran las curvas de los valores mensuales promedio de la visibilidad observada desde Tlacubaya a las 10:00 A.M. por quinquenios para el período de 1940 a 1979. Se advierte en general una tendencia decreciente en la mayoría de los meses. Mientras que en la década de los años cuarenta la visibilidad observada a la misma hora era de 4 a 10 Km. (clave 5), para los años cincuenta y principio de los setenta el decrecimiento continuó y las visibilidades se redujeron a 1 y 2 Km. aproximadamente (clave 3).

En el segundo quinquenio de los setenta se advierte un incremento en los valores medios de la visibilidad señalados anteriormente y basados en la inspección de las curvas de la Figura 6.2 sólo pueden ser muy generales y subjetivos.

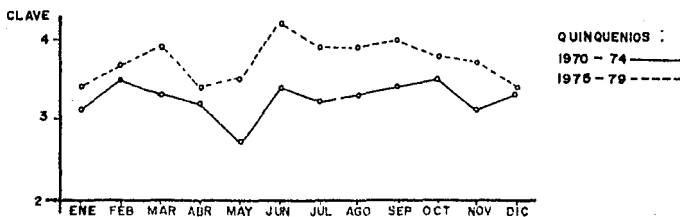
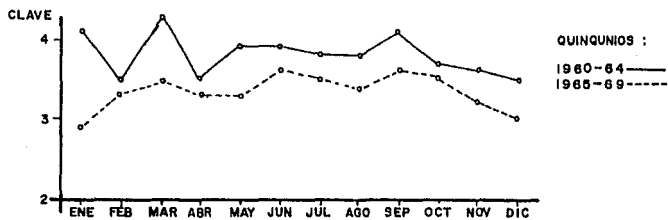
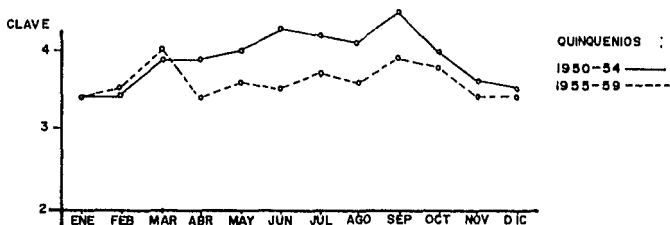
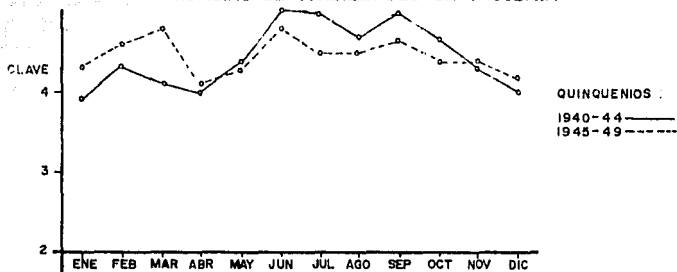
Como conclusión de lo anterior, se puede señalar que la transparencia del aire capitalino se ha deteriorado en el período 1939-1979, ya que al principio del período las visibilidades promedio fluctuaron de 4 a 10 Km.; al principiar la década de los años setenta, se redujeron de 2-1 Km.

6.2.3 Otros Efectos del Ozono.

Dentro del área metropolitana de la Ciudad de México -

FIGURA 6.2

PROMEDIO DE VISIBILIDADES EN TACUBAYA



se han detectado diversos efectos negativos de las altas concentraciones de oxidantes en la vegetación.

La Tabla 6.3 (166), presenta los resultados observados - en diversas especies comunes del Valle; al respecto, dado el transporte de contaminantes, las zonas boscosas del -- sur y suroeste del área metropolitana están siendo las -- más afectadas aunque en el área de Texcoco también se han podido determinar daños importantes.

Aunque no se tienen estudios específicos en el área, los efectos a la fauna, es especial a las especies domésticas, se presumen similares a los detectados en el caso del ser humano aunque a menores concentraciones (Capítulo 5). -- Presentándose probablemente problemas de irritación de mucosas y vías respiratorias; a nivel microbiológico es importante el recordar el papel bactericida del ozono.

Por último, en el caso de los materiales, uno de los - efectos detectados en forma cualitativa en toda el área - metropolitana es el fenómeno de ruptura de las cadenas de polímeros de hule, que se presenta en los neumáticos, así como el deterioro generalizado de otros plásticos y de -- pinturas sintéticas.

6.3 METEOROLOGIA DEL AREA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO

6.3. Consideraciones Generales.

T A B L A 6.3

PLANTAS INDICADORAS UTILIZADAS EN EL AREA METROPOLITANA DEL VALLE DE MEXICO (1971-1979)

ESPECIE Y VARIEDAD	ESTADO DE DESARROLLO	SINTOMA	DAÑO DAÑO ATRIBUIDO A:
Tabaco (<i>Nicotiana tabacum</i> L.) var. Bcl-W3, Bel C, Del B	Cuatro a cinco hojas	Lesiones en el haz consistentes en área; de tejido decolorado: evolucionan a necrosis bifacial. Colapso del tejido entre las nervaduras. Reducción en el desarrollo.	OZONO Dióxido de nitrógeno
Avena (<i>Avena sativa</i> L.) var. Clintland	Inicio mecollamiento	Punteado a lesiones de tipo clorótico. El daño se localiza en la porción central de la hoja y abarca un área de 5-12 cm.	OZONO
Rábano (<i>Papannus sativus</i> L.)	Cuatro a cinco hojas	Punteado a lesiones cloróticas en el haz	OZONO
Pasto (<i>Poa annua</i> L.)	Inicio mecollamiento	Punteado a lesiones cloróticas bifaciales.	OZONO, NO ₂
Frijol (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.)	Primeras hojas bien desarrolladas	Lesiones necróticas con pigmentaciones café en el haz; senectud prematura.	OZONO
Lechuga (<i>Lactuca sativa</i> L.)	Seis a ocho hojas	Pigmentaciones café rojizas del envés - con brillo metálico.	Nitrato peroxiacetilico.
Peroxiacetilico (<i>Petunia axillaris</i> Lam)	Formación de yemas	Bronceado del envés; colapso de áreas entre nervaduras.	Nitrato perxiacetilico

Como ya se señaló, uno de los factores fundamentales que influyen en el fenómeno de la generación del ozono y la niebla fotoquímica, es la meteorología de la zona; al respecto, en el presente capítulo se presentan, en forma general, las características meteorológicas del área metropolitana de la Ciudad de México.

Al respecto, el movimiento de circulación del aire superficial, la incidencia de inversiones térmicas, la profundidad de la capa de mezclado y las condiciones de estabilidad atmosférica, son factores que juegan un papel fundamental en la difusión y reactividad de los contaminantes.

La información meteorológica disponible está referida únicamente a dos puntos representativos de las características climatológicas del área; el Observatorio Meteorológico Nacional en Tacubaya y el Aeropuerto Internacional Benito Juárez en el oriente del área urbana; sin embargo, dicha información, en el aspecto de mesoclima, es representativa de la situación prevaeciente en toda el área metropolitana.

6.3.2 Las Variables Meteorológicas.

6.3.2.1 Temperatura.

La temperatura promedio diaria en el área metropolitana -

de la Ciudad de México oscila entre 13 y 18°C, presentándose los valores mínimos en la temporada invernal, -- con promedios de 13-14°C, y los máximos en el verano con promedios de 17-18°C.

Las temperaturas máximas promedio, a lo largo del año, -- varían entre 21 y 27°C con una media de 23.4 y 32.8°C -- correspondiendo estos valores a diciembre y mayo respectivamente. A su vez, las mínimas extremas en este período oscilaron entre 9.5 y 7.6°C presentándose estos valores en enero y junio respectivamente.

Por lo que toca a la variación horaria, las Figuras 6.3 y 6.4 presentan la información correspondiente a un día representativo de la temporada de secas (marzo) y de lluvias (agosto).

6.3.2.2 Humedad, Precipitación Pluvial y Evaporación.

La humedad relativa promedio en el área oscila de un 46% en marzo a 75% en agosto, presentándose una media anual -- de 62.5%. La humedad relativa mínima oscila a su vez entre 13.9% en marzo a 35.7% en agosto con una media de -- 23.4%.

Por lo que toca a las lluvias, la Figura 6.5 presenta -- la información correspondiente a la precipitación pluvial

FIGURA 6.3

VARIACION HORARIA DE LA TEMPERATURA EN
EPOCA DE SECAS

MARZO

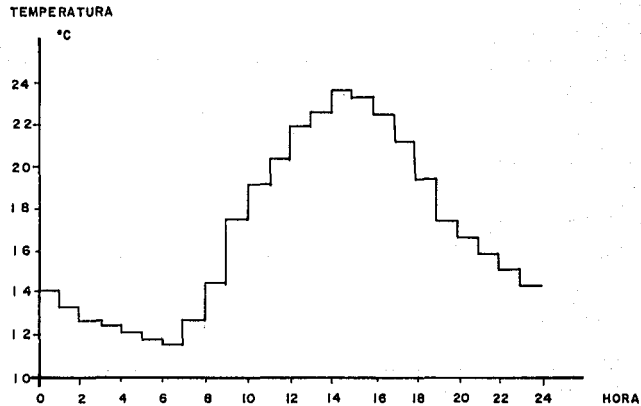


FIGURA 6.4

VARIACION HORARIA DE LA TEMPERATURA EN
EPOCA DE LLUVIAS

AGOSTO

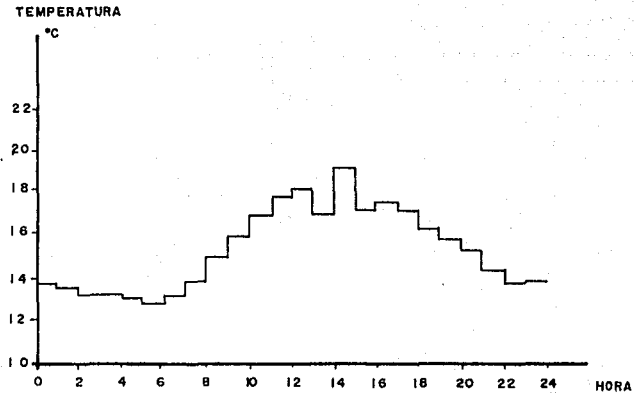
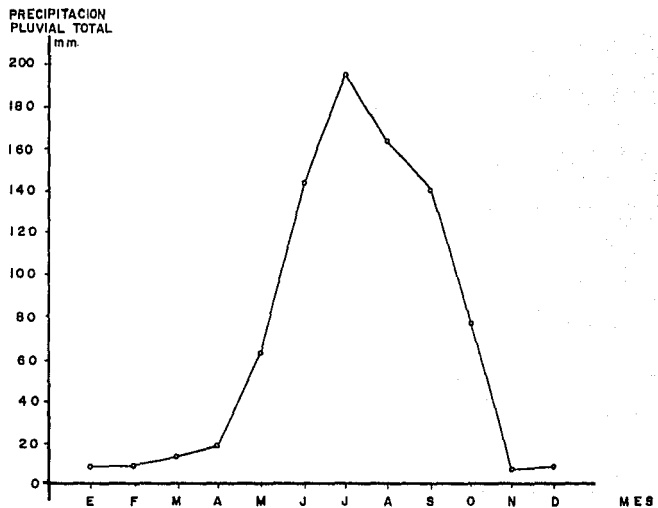


FIGURA 6.5

PRECIPITACION PLUVIAL TOTAL MENSUAL
(1971-1984)



15
15
15

total por mes, pudiéndose notar claramente dos temporadas distintas, la de lluvias de mayo a octubre y la de secas de noviembre a febrero, con los meses de marzo y abril (de transición).

Históricamente, las lluvias máximas en 24 horas y en una hora, se han presentado en septiembre con valores de precipitación de 73.4 y 57 mm. respectivamente.

Por otra parte, como factor del balance de humedad del área, la Figura 6.6 presenta la variación de la evaporación total en el año.

6.3.2.3 Dirección y Velocidad del Viento.

Las figuras 6.7 y 6.8 muestran las rosas de viento típicas de los meses de secas (febrero) y de lluvias (agosto), tanto en condiciones matutinas (8 A.M.), como vespertinas (4 P.M.), en las estaciones Observatorio y Aeropuerto.

De ellas destaca el hecho de que en la tarde, en casi todas las estaciones dominan los vientos del noreste, los cuales trasladan las masas de contaminantes originados en el norte y centro de la ciudad al sur del Valle.

Con relación a las velocidades máximas del viento, la --

FIGURA 6.6

VARIACION DE LA EVAPORACION TOTAL EN EL AÑO

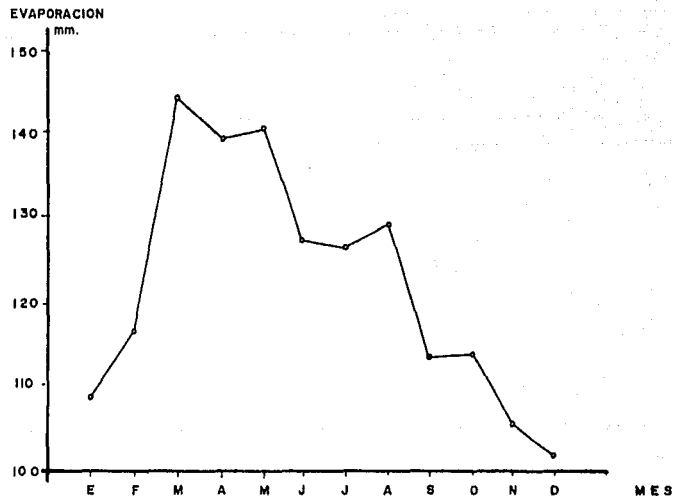
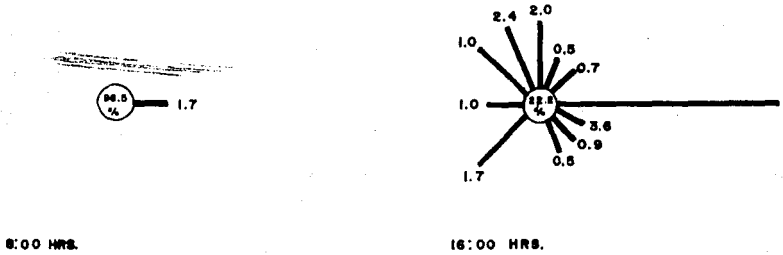


FIGURA 6.7
 ROSAS DE VIENTO EN SUPERFICIE DE LA CD. DE MEXICO
 FEBRERO

ZONA ORIENTE-ESTACION AEROPUERTO



ZONA OCCIDENTE-ESTACION OBSERVATORIO

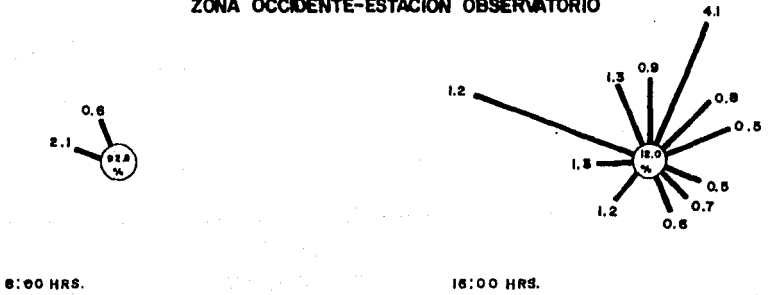
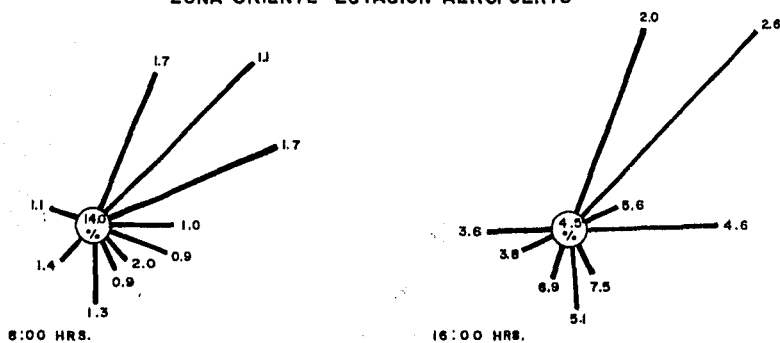


FIGURA 6.8

ROSAS DE VIENTO EN SUPERFICIE DE LA CD. DE MEXICO

AGOSTO

ZONA ORIENTE-ESTACION AEROPUERTO



ZONA OCCIDENTE-ESTACION OBSERVATORIO

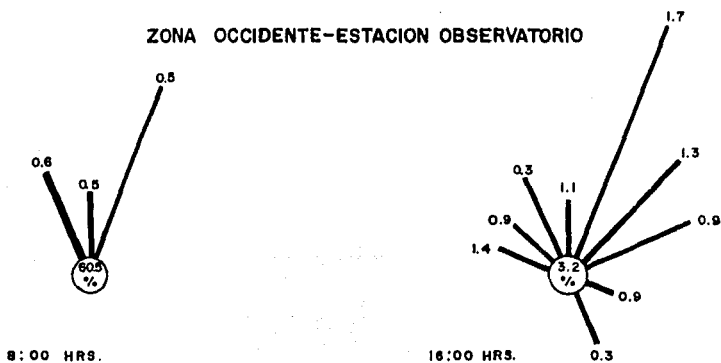


Tabla 6.4 presenta los valores encontrados en ambas estaciones.

6.3.3 Otras Variables que Afectan la Dispersión de Contaminantes.

6.3.3.1 Insolación.

La acción de los rayos solares provoca reacciones fotoquímicas entre los contaminantes, transformándolos en otros compuestos, esta acción depende de la frecuencia e intensidad de la insolación. La Figura 6.9 presenta la frecuencia de insolación para el área metropolitana, y en la Tabla 6.5 se presentan los valores medios de radiación solar en la zona.

6.3.3.2 Inversiones Térmicas.

La presencia de las llamadas inversiones térmicas, así como la profundidad de la capa de mezclado son otros factores básicos a considerar en la climatología de difusión de contaminantes, que afectan la contaminación fotoquímica.

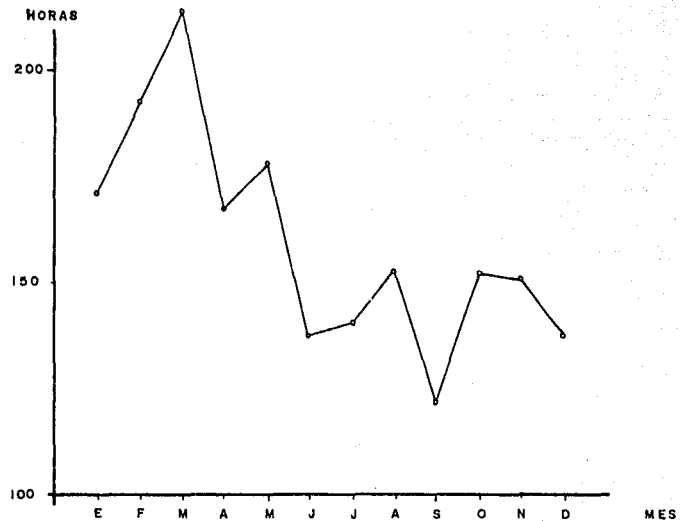
Al respecto, la Figura 6.10 presenta la frecuencia de las inversiones térmicas en un año típico y la Figura 6.11 la profundidad de la capa de mezclado.

T A B L A 6.4

VELOCIDADES MAXIMAS DE VIENTO (m/s)

M E S	OBSERVATORIO		AEROPUERTO	
	A.M.	P.M.	A.M.	P.M.
Enero	4.1	4.0	2.3	5.5
Febrero	2.1	4.1	1.7	2.4
Marzo	0.5	2.6	2.4	6.5
Abril	0.6	2.3	1.8	6.4
Mayo	1.0	3.2	4.1	6.0
Junio	0.6	2.5	2.6	6.4
Julio	1.2	2.8	2.6	7.2
Agosto	0.6	1.7	2.0	7.5
Septiembre	10.4	2.3	3.6	6.3
Octubre	0.8	2.8	3.6	6.2
Noviembre		1.7	1.7	6.1
Diciembre	0.9	2.5	2.0	8.1

FIGURA 6.9
FRECUENCIA DE INSOLACION



T A B L A 6.5

VALORES PROMEDIO DE LA RADIACION SOLAR (1y/d)

MES	RADIACION GLOBAL	RADIACION REFLEJADA
Enero	424	123
Febrero	477	131
Marzo	563	112
Abril	552	117
Mayo	491	87
Junio	478	90
Julio	455	118
Agosto	415	133
Septiembre	505	108
Octubre	411	108
Noviembre	452	79
Diciembre	409	115

FIGURA 6.10

FRECUENCIA DE INVERSIONES TERMICAS

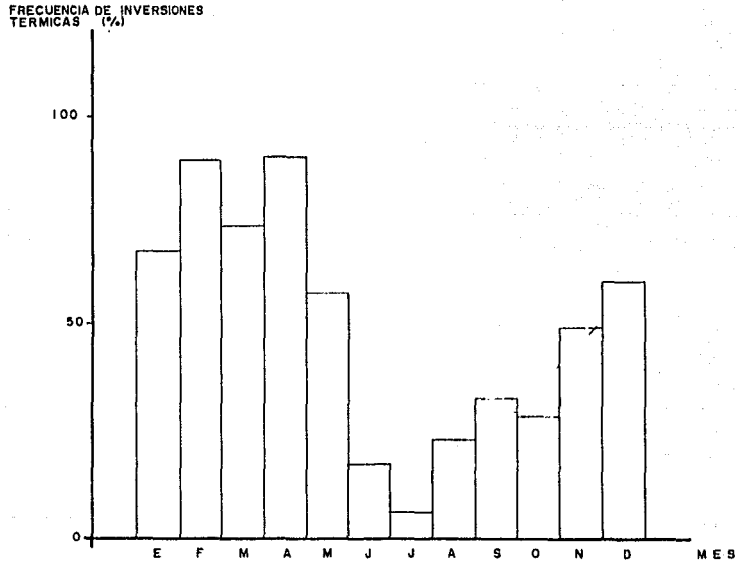
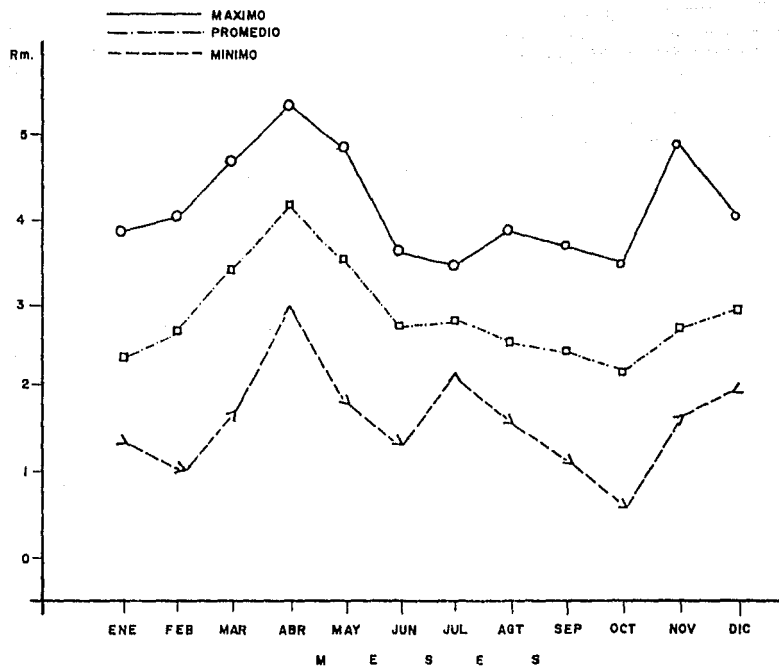


FIGURA 6.11

VARIACION MENSUAL DE LA PROFUNDIDAD MAXIMA
DE LA CAPA DE MEZCLA EN LA CD. DE MEXICO



Como puede apreciarse, las inversiones térmicas habitualmente se presentan en invierno y principios de la primavera; por otro lado, la profundidad de la capa de mezclado presenta máximos de 3 a 5 kilómetros y valores mínimos entre 1 y 3 Km., siendo más alta a principios de la primavera y más baja en otoño.

6.3.4 La Climatología de Difusión de los Contaminantes en el Area Metropolitana de la Ciudad de México. (167).

Las Figuras 6.12, 6.13, 6.14 y 6.15 muestran las líneas del flujo del aire superficial para la época de secas -- (octubre-abril) y para los meses de la estación lluviosa, a dos horas características: las 6 a.m. y las 14 p.m.

Al caer la tarde y durante la noche se establece el flujo de vientos catabáticos que desciende de las laderas -- del poniente y sur de la ciudad. Estos vientos se encuentran con los que soplan del norte cuesta abajo de la Serranía de Guadalupe. El resultado (Figuras 6.12 y -- 6.14) es una convergencia horizontal del aire durante la noche y en las primeras horas de la mañana, tanto en la estación seca (Figura 6.12), como en la época de lluvias (Figura 6.19). La intensidad de estos vientos es de 1 a 2 Km/s. Esta convergencia de flujo refuerza la circulación convergente que se genera por la llamada "isla de calor" de la ciudad; como el contraste térmico ciudad/ --

FIGURA 6.12

200.

LÍNEAS DE FLUJO DEL AIRE SUPERFICIAL A LAS 6 Hrs.
TRAZADAS CON EL VIENTO MÁS FRECUENTE EN
EL PERIODO OCTUBRE — ABRIL

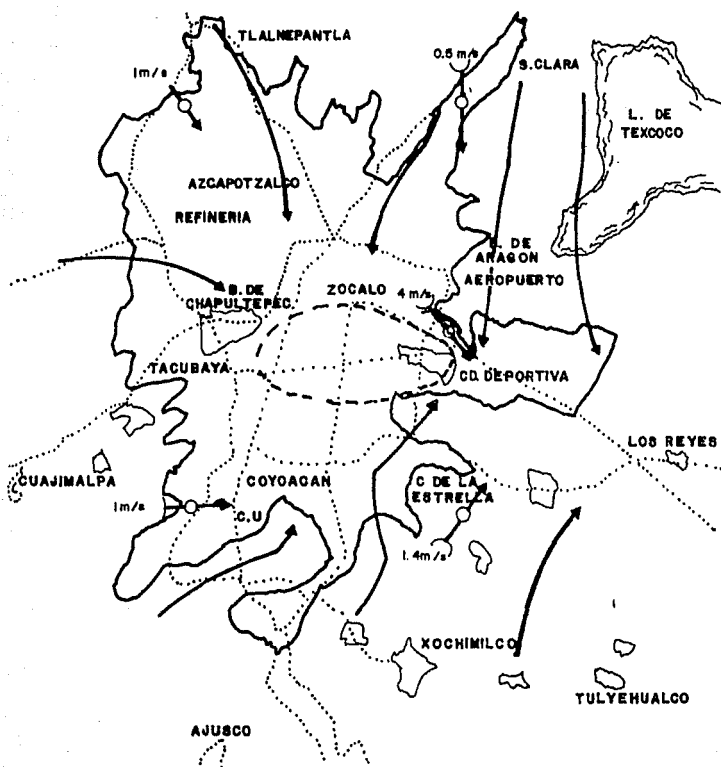
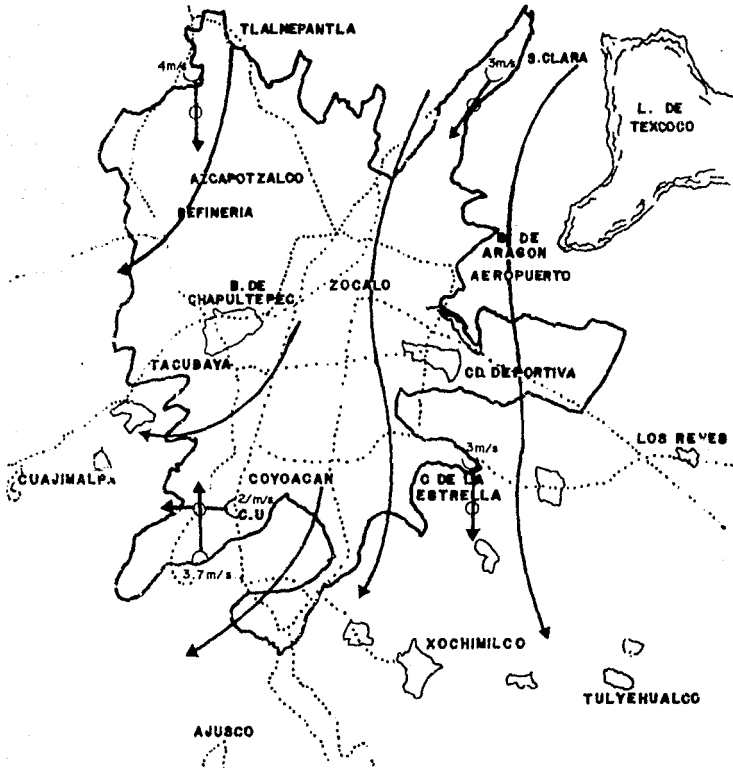


FIGURA 6.13

LÍNEAS DE FLUJO DEL AIRE SUPERFICIAL A LAS 14 Hrs.
TRAZADAS CON EL VIENTO MÁS FRECUENTE EN
EL PERÍODO OCTUBRE — ABRIL



LÍNEAS DE FLUJO DEL AIRE SUPERFICIAL A LAS 6 Hrs.
 TRAZADAS CON EL VIENTO MÁS FRECUENTE EN
 EL PERIODO MAYO - OCTUBRE

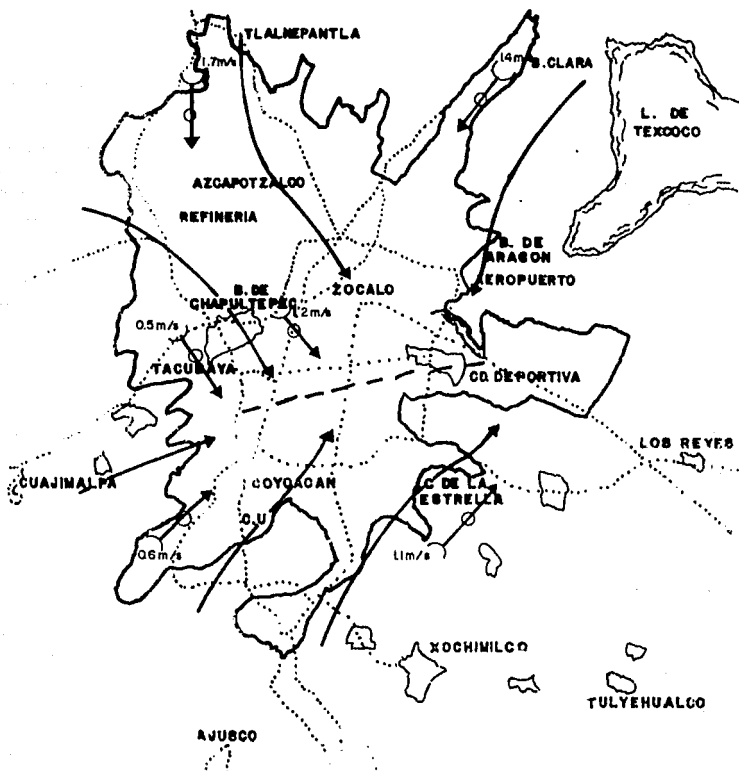
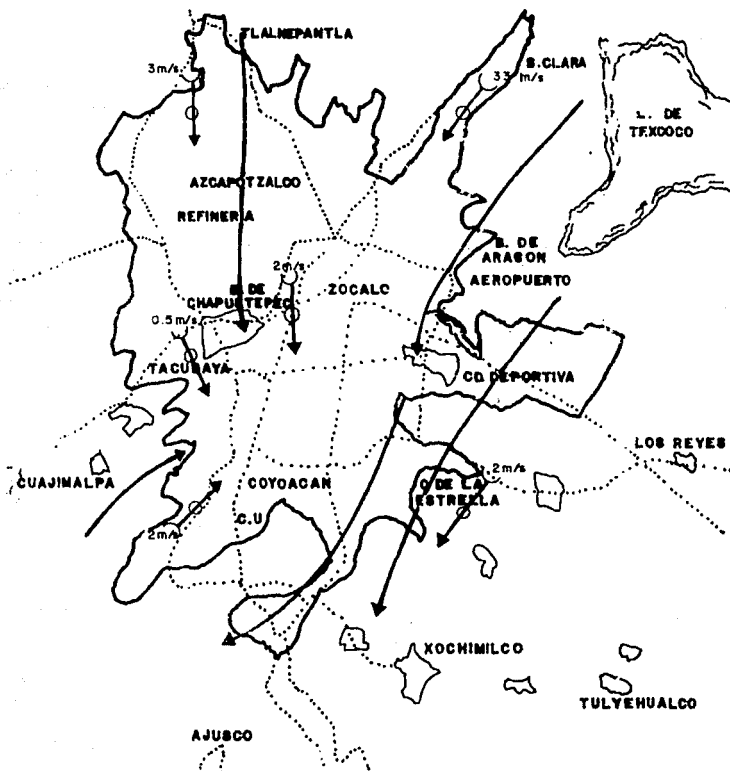


FIGURA 6.15

LINEAS DE FLUJO DEL AIRE SUPERFICIAL A LAS 14 Hrs.
TRAZADAS CON EL VIENTO MAS FRECUENTE EN
EL PERIODO MAYO—OCTUBRE



campo es más acentuado durante el invierno, el flujo convergente es más marcado en esta época a las horas mencionadas. Esta condición determina, junto con la alta frecuencia de las inversiones, que sea ésta la temporada -- cuando se alcanzan las mayores concentraciones de contaminantes. Las líneas de flujo de las Figuras 6.12 y 6.14 se trazaron paralelas a la dirección más frecuente del viento a las horas indicadas en las estaciones para las cuales se cuenta con datos del viento y que se señalan en las figuras.

Por otro lado, en las Figuras 6.13 y 6.15, aparecen las líneas de flujo correspondientes a las 14 horas, cabe hacer notar la semejanza para ambas épocas del año y se caracterizan porque a la hora de mayor actividad convectiva el flujo horizontal del aire es usualmente de N a S, inducido por los vientos del Valle que son algo más intensos, por lo que a estas horas los contaminantes que emite la ciudad son transportados hacia el sur y poniente al mismo tiempo que se difunden verticalmente debido a la acción turbulenta tanto mecánica como convectiva -- del aire.

Al caer la tarde, una vez que cesan los movimientos convectivos, el balance de radiación se vuelve negativo y se establece nuevamente el flujo convergente originado por los vientos que descienden de las montañas (cata - -

báticos) y por la "isla de calor".

La convergencia de flujo durante la noche y al amanecer -
tiende a mantener confinados lateralmente a los contami-
nantes, sobre todo por los flancos N, W y S de la ciudad.
Este confinamiento se acentúa por la formación que el ai-
re establece o de inversiones en este período. Como esta
situación meteorológica desfavorable se prolonga usualmen-
te hasta las 8 a 10 de la mañana, no es de sorprender que
las máximas concentraciones de algunos contaminantes se -
observen al final de este período coincidiendo con el - -
máximo de emisiones vehiculares de la mañana, como se - -
apreciará más adelante.

Se ha descrito la circulación del aire superficial en con-
diciones de gradiente barométrico débil a escala sinóptica
(o regional). En ocasiones y particularmente en la esta-
ción invernal, invaden el valle masas de aire polar que -
se manifiestan por el paso de una vaguada (línea que señ-
la al fondo de un valle) en la altura (arriba de los 700
mb) que viene acompañada de vientos vigorosos del SW que
cambian al N o NW. En estas condiciones desaparece la --
circulación de vientos locales impuesta por la topogra- -
fia y los vientos moderados (de 3 ó 4 m/s) transportan rá-
pidamente las impurezas hacia afuera de la ciudad abatién-
do drásticamente por unas horas los niveles de contamina-
c ó n.

6.4 LA CONTAMINACION FOTOQUIMICA EN EL AREA METROPOLITANA

6.4.1 Generalidades.

Como se ha señalado en las páginas precedentes, en el área metropolitana de la Ciudad de México se presentan dos situaciones estacionales diferentes que afectan las características de la contaminación atmosférica: Así en diciembre - - abril, se presentan inversiones de temperatura importantes en las mañanas y vientos de superficie de velocidad significativa en las tardes, situaciones que hacen prevalecer un problema matutino de bióxido de azufre y vespertino de partículas suspendidas; a su vez, de junio a septiembre se presentan altos valores de insolación y vientos de baja velocidad, predominando la contaminación fotoquímica, sobre todo en las horas del mediodía.

Esta situación estacional general, no impide el que, durante todo el año, en el período del mediodía, se presenten altas concentraciones de ozono y otros oxidantes fotoquímicos, dando origen a la capa de "smog" característica de nuestra ciudad.

6.4.2 Mediciones de las Concentraciones de Ozono y Otros Contaminantes.

Considerando que la pérdida de visibilidad es uno de los efectos de la contaminación atmosférica que más directamente

te impacta a la opinión pública, el Gobierno Federal, al iniciar los programas de vigilancia, prevención y control de la contaminación atmosférica en el comienzo de la década de los 70's, incluyó en ellos la medición de los oxidantes.

En una primera etapa, las mediciones fueron realizadas con equipos de muestreo y análisis automático portátiles, basados en el principio de absorción de radiación ultravioleta; sin embargo, los valores obtenidos fueron de carácter puntual, con tiempo de muestreo muy cortos y sin representatividad especial de los mismos; la Tabla 6.6, presenta la información publicada al respecto.

Cuando, en 1974, se decide instalar una red automática telemétrica en la Ciudad de México, en el diseño de la misma se incluyeron cinco monitores de ozono, a ubicarse en los rincones NE, NW, SE y SW del área metropolitana y en el centro de la misma. Estos equipos de monitoreo estaban basados en el principio de la determinación de ozono por su reacción quemiluminiscente con la Rodamina B.

La información que se analiza y discute en el presente trabajo, fue la obtenida a través de este sistema complementada con algunas mediciones realizadas con equipo portátil.

Actualmente, la nueva red de monitoreo automático de la Ciudad de México, incluye un mayor número de monitores (10),

T A B L A 6.6

-Niveles promedio de ozono en 1 hora- (1975/1976)

(Dasibi)

partes por cien millones de aire (ppm) (168)

AÑO MES	H O R A S						Número de días muestreados
	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	
1975							
Noviembre	5	7	9	11	10	8	4
Diciembre	-	6	20	15	10	8	5
1976							
Enero	5	8	11	12	11	10	13
Febrero	6	8	11	16	9	8	10
Marzo	4	7	11	10	8	7	22
Abril	6	7	9	9	8	7	20
Mayo	4	6	9	9	8	8	9
Junio	7	7	8	9	8	6	7
Julio	3	4	6	9	11	8	16
Agosto	3	4	6	8	7	7	20
Septiembre	4	4	9	10	9	8	13
Octubre	4	9	12	12	9	8	10
Noviembre	-	-	10	11	10	12	7
Diciembre	-	-	9	11	12	11	8
X TODAS	4.6	6.4	10	10.9	9.3	8.3	164

Nota** La toma se localizaba en el piso 10 de la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente. La máxima concentración en una hora que no debe excederse más de una vez al año es 8 00 cm (Norma EPA).

Fed. Reg. V, 36, Núm. 84.

basados en la detección del ozono por quemiluminiscencia en fase gaseosa.

6.4.3 Comportamiento Horario del Ozono.

Como se ha discutido previamente, el ozono no presenta un comportamiento estable a lo largo del día, ya que su propia actividad química y su origen secundario modifican su comportamiento a lo largo del día; dado el interés en detectar los valores máximos que se presentan, el sistema de monitoreo proporciona información horaria que permite conocer a detalle la evolución de la concentración del ozono durante el día.

La figura 6.16 presenta los valores típicos de verano que se presentan en la estación San Jerónimo ubicada en el rincón SW de la ciudad y la Figura 6.17, presenta información similar correspondiente a la estación Tlalnepantla. (169).

Como puede observarse en ambos casos, la concentración de ozono es casi nula en las primeras horas del día, indicándose su crecimiento al amanecer y prorrogándose éste hasta el mediodía, presentándose posteriormente su descenso, volviendo a ser despreciable su concentración a partir de las primeras horas de la noche.

Del análisis comparativo de las dos curvas, podemos destacar:

FIGURA 6.16

VALORES DE CONCENTRACION DE OZONO

SAN JERONIMO

CONCENTRACION DE
OZONO EN P.P.M.

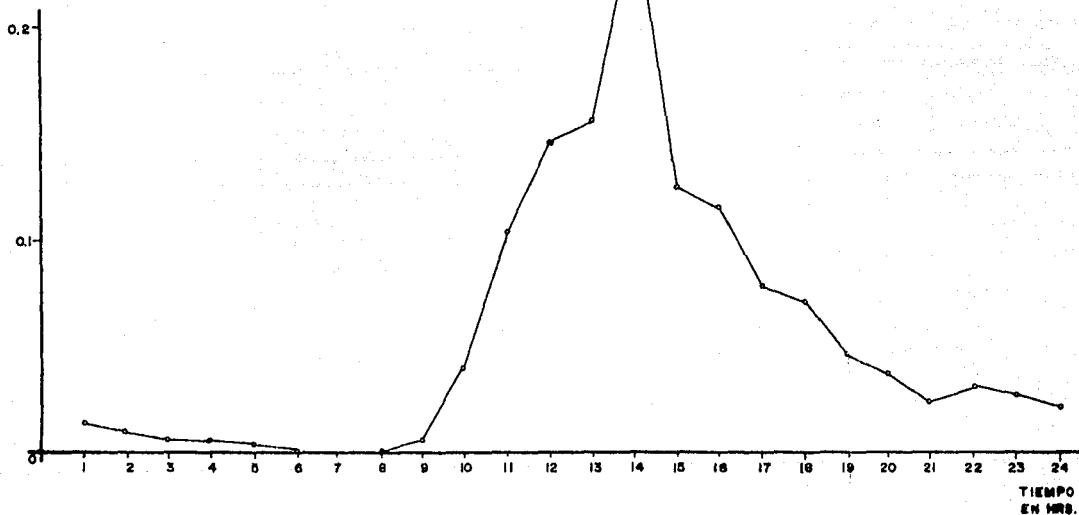
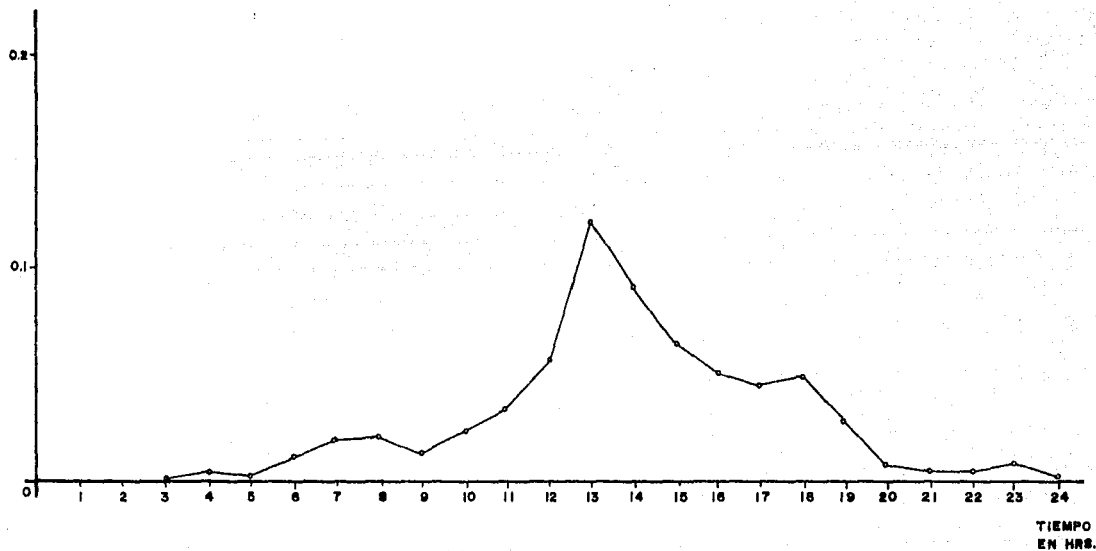


FIGURA 6.17

VALORES DE CONCENTRACION DE OZONO
TLALNEPANTLA

CONCENTRACION DE
OZONO EN P.P.M.



- a) Aunque el procedimiento de ambas curvas es similar; existe un desfase en tiempo de la de -- San Jerónimo respecto de la correspondiente a Tlanepantla.
- b) La curva correspondiente a San Jerónimo, alcanza un valor mayor como máximo y se mantiene -- por un lapso mayor con concentraciones altas.

La explicación de estos dos fenómenos en función de la mecánica de formación del ozono y otros oxidantes fotoquímicos, es la siguiente:

En el primer caso, la concentración del ozono alcanza su máximo en Tlanepantla con antelación a San Jerónimo, ya que los precursores del mismo originan en forma preferencial en la zona industrial y densamente poblada del norte de la ciudad, iniciándose el proceso fotoquímico con las -- primeras horas del día (5 A.M.). Al respecto, como puede apreciarse en la Figura 6.22 se presenta un máximo relativo en el lapso 5-9 A.M., correspondiente a la máxima actividad vehicular de la zona.

Esta masa de contaminantes fotoquímicos activos son movilizados a través del valle por los vientos de dirección general N-S, tardando un lapso de dos horas en alcanzar la zona de San Jerónimo.

Por otra parte, la mayor concentración de ozono, obtenida en San Jerónimo tiene su origen en dos factores básicos: - uno, la acumulación de esta zona de la niebla fotoquímica generada en el norte del Valle y la ausencia por ser zona eminentemente residencial, de otros contaminantes activos que consuman ozono; esta situación se ve corroborada por - la mayor lentitud de la reducción de la concentración de - ozono en San Jerónimo, ya que en el caso de Tlalnepantla - la pendiente de reducción de la concentración de ozono es de 0.03 ppm/hr durante las primeras dos horas de decaimiento, mientras que, en San Jerónimo es de 0.02 ppm/hr en el mismo período.

Un área que presenta un comportamiento un poco diferente - es la de Iztapalapa; la Figura 6.18 presenta la variación horaria característica del verano en esta zona. Como puede apreciarse, se presentan dos máximos perfectamente definidos, uno alrededor de las 12 h y el otro al atardecer (18 horas). Este fenómeno pudiese tener su explicación en el hecho de que, a diferencia de San Jerónimo, Iztapalapa sí tiene fuentes propias de precursores, lo cual afecta al decaimiento natural del ozono generando una reformación -- del mismo.

6.4.4 Comportamiento Semanal del Ozono.

La Figura 6.19, presenta la variación semanal de concentrao

FIGURA 6. 18
VALORES DE CONCENTRACION DE OZONO
IZTAPALAPA

CONCENTRACION DE
OZONO EN P.P.M.

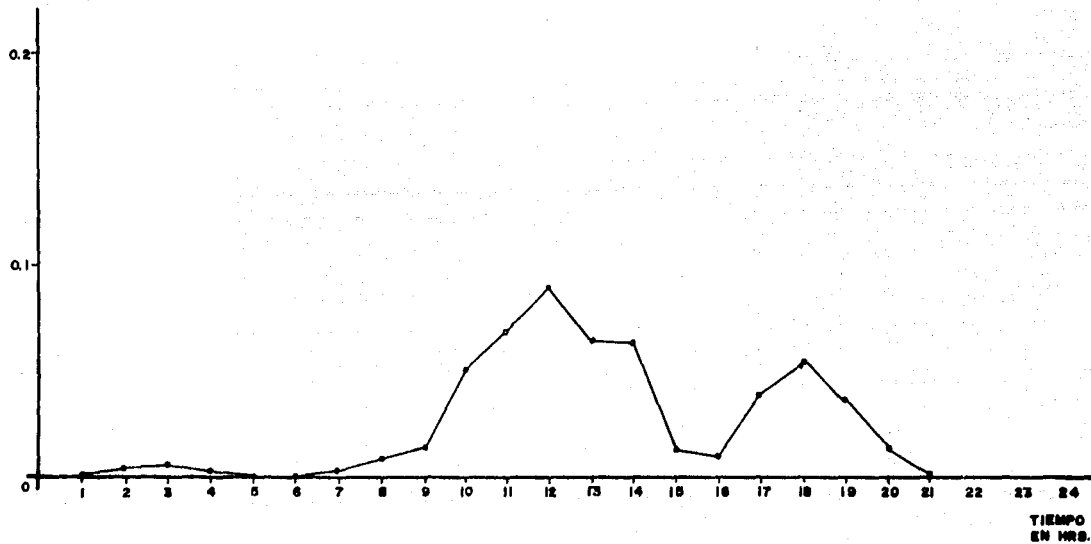
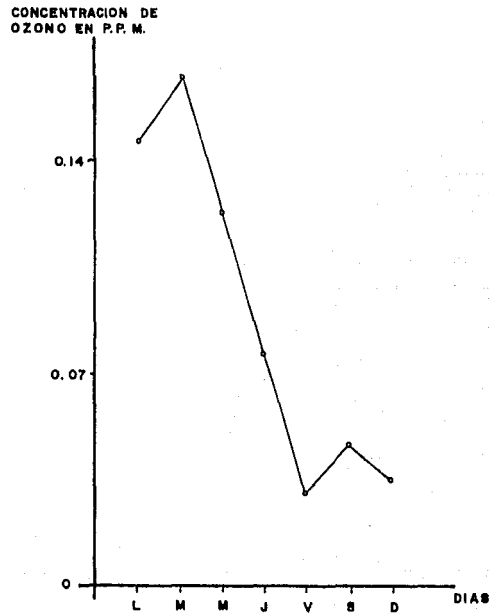


FIGURA 6.19

VARIACION SEMANAL DE CONCENTRACIONES DE O_3
VERANO



ciones de ozono en la época de verano y la Figura 6.20 la correspondiente a invierno. En ambos casos, se puede apreciar la reducción del ozono que se presenta en los días no laborables, congruente con la reducción de tráfico vehicular y la actividad industrial.

Por otra parte, se puede observar cómo los valores correspondientes al invierno son menores a los de verano, debido fundamentalmente a la menor irradiación solar presente.

6.4.5 Comportamiento Anual del Ozono.

La Gráfica 6.21 presenta a su vez, la variación anual del ozono. Al respecto, la característica más interesante es la presencia de los valores más altos en el verano, situación esperada por la mayor incidencia de radiación solar en esta época del año.

6.4.6 Variación Espacial del Ozono en el Area Metropolitana de la Ciudad de México.

Aunque en el análisis previo se han mencionado variaciones existentes entre diversas áreas de la ciudad, la Figura 6.22, presenta en forma integral esta situación.

Al respecto, se puede constatar que la zona norte de la ciudad presenta valores menores, concentrándose en la zona sur

FIGURA 6.20

VARIACION SEMANAL DE CONCENTRACIONES DE O_3
INVIERNO

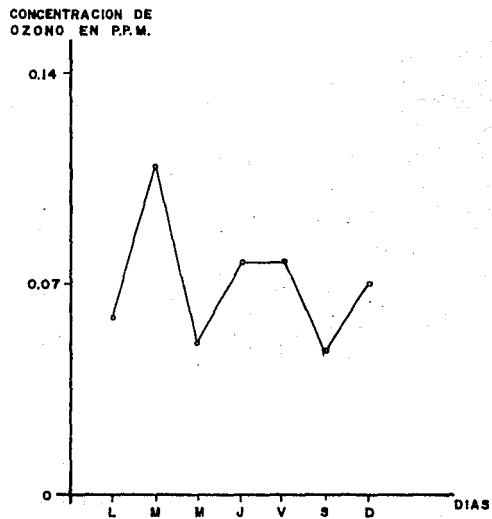


FIGURA 6.21

VARIACION ANUAL DE LA CONCENTRACION DE O₃
SAN JERONIMO

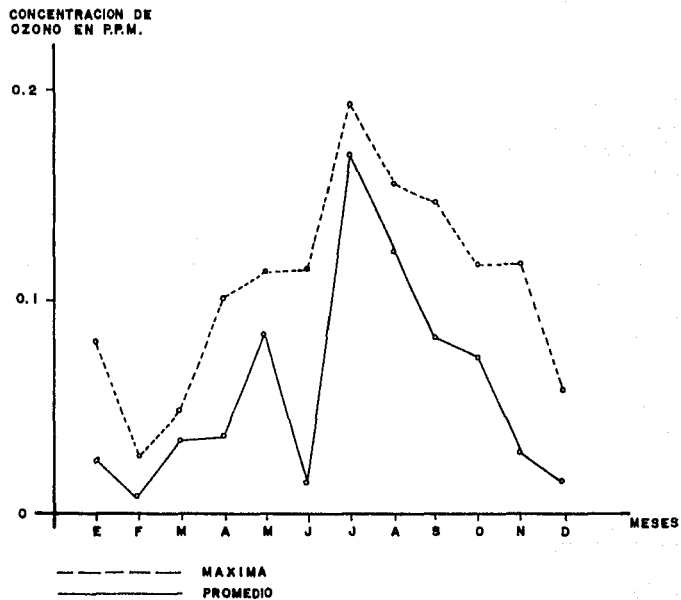
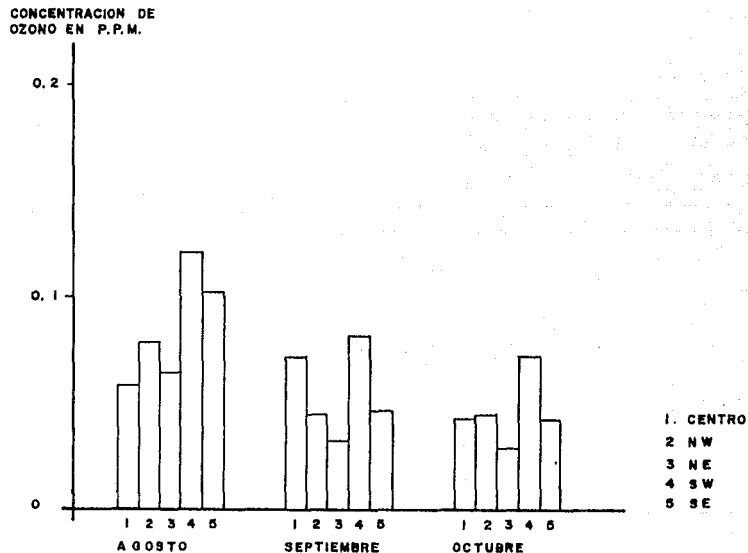


FIGURA 6.22

COMPARACION DE NIVELES DE OZONO EN DIVERSAS
AREAS DE LA CIUDAD
DE MEXICO



el problema en el verano; sin embargo, en el invierno esta situación se revierte debido a la menor movilidad de la -- atmósfera, lo cual reduce el traslado de contaminantes en el Valle.

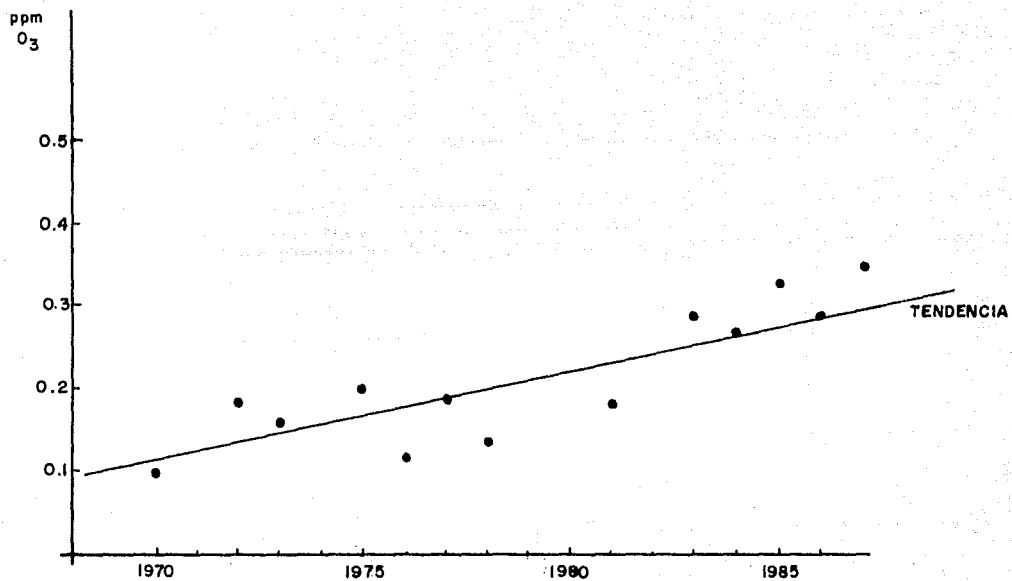
6.4.7 Variación Temporal a Largo Plazo.

Al respecto, la Figura 6.23, presenta los valores de concentración máxima de ozono en el área metropolitana de la Ciudad de México durante los años en que se tiene información completa. Como puede verse, el ozono y con él, todos los oxidantes fotoquímicos, han presentado una tendencia al aumento, misma que debe controlarse y reducirse a la -- brevedad.

6.4.8 Análisis de los Niveles de Ozono de la Ciudad de México en Función de las Normas de Calidad del Aire.

Como es conocidos, las normas de calidad del aire representan metas de calidad que adoptan los países a fin de poder asegurar una calidad del aire adecuada o aún agradable a sus poblaciones. La Tabla 6.7, presenta algunas de las normas vigentes en diversos países, así como las recomendaciones establecidas al respecto por la Organización Mundial de la Salud.

Con objeto de evaluar la gravedad del problema de la conta



**FIG. 6.23 MAXIMOS PROMEDIOS HORARIOS
DE OZONO EN EL A.M.C.M.**

T A B L A 6.7

Normas de calidad del aire para el ozono en diversos países.

(170)

PAIS	NORMA DE CALIDAD	CONCENTRACION DE OZONO g/m ³	TIEMPO DE EXPOSICION
CANADA	Nivel recomendable	0.1	1 hr
		0.03	24 hr
	Nivel aceptable	0.16	1 hr
		0.05	24 hr
Nivel tolerable	0.30	1 hr	
U.S.A.		0.16	1 hr
		0.235	1 hr
ISRAEL		0.4	30 min
		0.2	8 hr
JAPON		0.12	1 hr
RUMANIA		0.1	30 min
		0.03	24 hr
MEXICO		0.216	1 hr

minación atmosférica por ozono en la Ciudad de México, la -
Figura 6.24 presenta la información correspondiente a las -
cinco zonas en que se dividió el área metropolitana para la
evaluación de la contaminación atmosférica en relación con
algunas normas de calidad seleccionadas; como puede verse,-
en general se presentan valores superiores a los aceptados
para calidad del aire; sin embargo, esta situación no impli-
ca una exposición continua a situaciones de riesgo ya que,-
como puede apreciarse en la Figura 6.25 los valores no al-
canzan los límites establecidos como peligrosos a la salud.

Lo anterior no quiere decir que el problema del ozono y los
oxidantes fotoquímicos no haya alcanzado niveles que repre-
sentan una molestia casi continua para la población.

FIGURA 6.24

CONCENTRACION DE OZONO COMPARADA CON LAS NORMAS DE CALIDAD DE AIRE EN MEXICO Y OTROS PAISES.

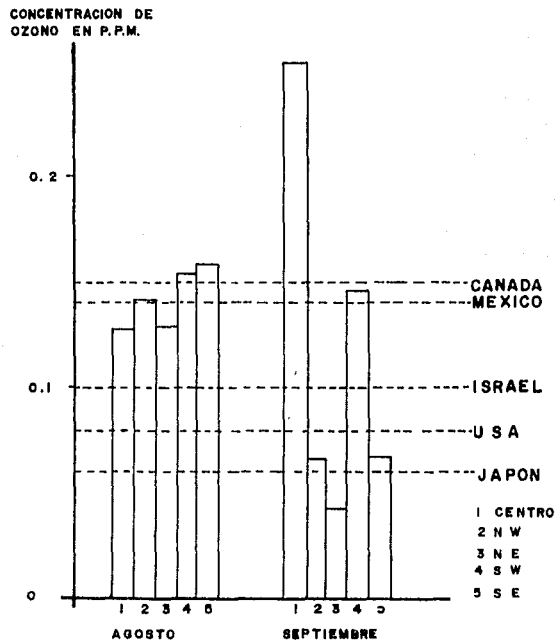
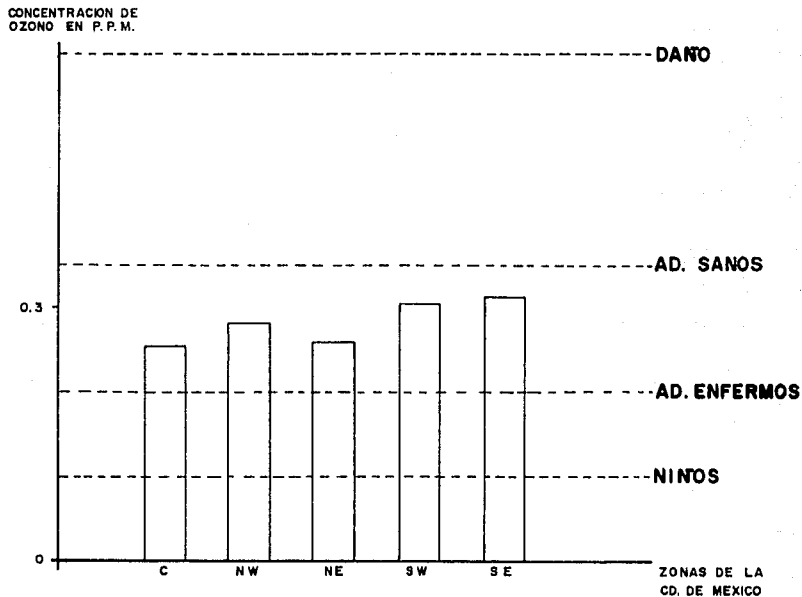


FIGURA 6.25

CONCENTRACION DE O_3 COMPARADA CON
LOS DAÑOS QUE CAUSA EN LA SALUD



CONCLUSIONES

Como resultado del análisis realizado a través de los diversos Capítulos que conforman este trabajo, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- a) La contaminación fotoquímica representa un serio problema ambiental de la Ciudad de México, al presente, - como efectos del mismo, destaca en primer lugar, una - reducción muy notable en la visibilidad en el área metropolitana, conjuntamente con problemas muy severos - de irritación de conjuntivas y mucosas en la población y con daños importantes en la flora de las zonas aledañas, así como en diversos materiales.

- b) A pesar de existir múltiples estudios sobre la naturaleza y mecanismo de formación de la niebla fotoquímica, dichos estudios se han enfocado a ciudades ubicadas a la altura del nivel del mar. Considerando que las características de insolación de la Ciudad de México son muy distintas por encontrarse a 2,200 m. sobre el nivel del mar, se requiere llevar a cabo estudios experimentales sobre la formación de la niebla fotoquímica - en las condiciones de México.

- c) Aunque se han realizado mediciones del nivel de ozono y otros oxidantes fotoquímicos en el área metropolitana de la Ciudad de México, se requiere sistematizar dichas mediciones a fin de obtener una imagen más completa del problema y sus variaciones en el espacio y el tiempo.
- d) Con objeto de poder establecer estrategias óptimas de control de este problema se requiere conocer más a fondo los efectos y consecuencias del mismo; al respecto deberían investigarse los efectos del ozono y los oxidantes fotoquímicos en la salud de la población del área metropolitana, buscando identificar y cuantificar los daños producidos por estos contaminantes, dentro del espectro general de morbimortalidad en la zona. De igual forma deberá profundizarse sobre la cuantificación del daño en la flora, fauna y los materiales.
- e) Tomando en cuenta el conocimiento actual sobre los precursores de la niebla fotoquímica y su control, las autoridades ambientales deberán de promulgar a la brevedad una reglamentación adecuada que proponga estrategias de control que, al menor costo produzcan resultados óptimos.
- f) Dado que entre las estrategias de control a instrumentar deberán incluirse acciones relativas al uso de los vehículos de gasolina, deberá promoverse la participa--

ción activa y responsable de toda la población mediante acciones de educación y promoción adecuadas.

- g) Considerando que existe una alta probabilidad de presentarse un episodio de contaminación fotoquímica en el -- área metropolitana, con serias consecuencias para la sa lud de la población, deberá promulgarse e instrumentarse a la brevedad, un Plan de Atención de Emergencias, - orientado a la toma de decisiones requerida para salvaguardar la salud pública.

Por último conviene hacer mención que el presente trabajo ha -- buscado analizar y discutir la información disponible en la materia y ser un llamado de atención sobre este problema ya que, de no instrumentar medidas de control adecuado, su dinámica pue de rebasar los recursos y posibilidades existentes desembocando en una situación de riesgo y daño a la población, que tendríamos que lamentar como ha sucedido en otros países y aún en nue tra Patria.

REFERENCIAS CAPITULO I

1. Sisler, Van der Werf & Davidson
Collefe Chemistry Pág. 253
Mc. Millan Co
New York 1969
2. Parkes G.
Mellor's Modern Inorganic Chemistry Pág. 347
Longmans
Londres 1961
3. Ibid 2 Pág. 347
4. Ibid 2 Pág. 351
5. Ibid 2 Pág. 351
6. Ibid 2 Pág. 352
7. Ibid 2 Pág. 352
8. Ibid 2 Pág. 353
9. Ibid 1 Pág. 254
10. Remy H
Treatise on Inorganic Chemistry Vol. 1 Pág. 691
Elsevier Publishing Co.
New York 1956

Ibid 2 Pág. 349
12. Ibid 1 Pág. 255
13. Morrison & Boyd
Organic Chemistry

REFERENCIAS CAPITULO I

(CONTINUACION)

14. Kirk & Othmer
Enciclopedia de la Tecnología Química
Utthea Pág. 603
México 1976
15. Ibid 14
16. Ibid 13
17. Ibid 13
18. Ibid 2 Pág. 348
19. Ibid 2 Pág. 349
20. Partington
General and Inorganic Chemistry
Mc. Millan
New York 1963
21. Ibid 14 Pág. 604
22. Ibid 14 Pág. 605
23. Ibid 14 Pág. 606
24. Ibid 14 Pág. 607
25. Ibid 14 Pág. 607
26. Ibid 14 Pág. 608
27. Ibid 14 Pág. 608
28. Ibid 14 Pág. 609
29. Ibid 14 Pág. 609
30. Ibid 14 Pág. 609

REFERENCIAS CAPITULO 2

31. Wise W.
Killer Smog Pág. 62
Intext Publisher
New York 1968
32. Hodges L.
Environmental Pollution Pág. 92
Holt, Rinehart & Winston Inc.
New York 1973
33. Ibid 32 Pág. 35
34. Stern A
Air Pollution Vol. II Pág. 472
Academic Press
New York 1978
35. Ibid 32 Pág. 35
36. Ibid 34 Pág. 473
37. Ibid 32 Pág. 64
38. Ibid 34 Pág. 476
39. Ibid 34 Pág. 477
40. Criterios de Salud Ambiental
Vol. 7: Oxidantes Fotoquímicos Pág. 24
Publicación Científica 403 OPS/OMS
41. Ibid 32 Pág. 90
42. Ibid 32 Pág. 91-92
43. Ibid 32 Pág. 91
44. Ibid 40 Pág. 30
45. Ibid 32 Pág. 94

REFERENCIAS CAPITULO 2
(CONTINUACION)

46. Air Analilty Criteria for Photochemical
Oxidants Pág. 9-4
Health Education and Welfare Dpmt.
Publication AP-63
Washington 1970
47. Ibid 34 Pág. 472

REFERENCIAS CAPITULO 3

48. Noyes W. and Leighton P.
The Photochemistry of gases
Dover Publications Inc.
New York 1966 U.S.A. Pág. 151
49. Ibid Pág. 152
50. Ibid Pág. 153
51. Ibid Pág. 151
52. US Dpmt. of Health, Education & Welfare
Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants
NAPCA Publication AP-63
Washington D.C. 1970 USA Pág. 2-4
53. Ibid Pág. 2-12
54. Pitt J. et al
Mechanism of Photochemical air Pollution
Angewandte Chemie Int. Ed.
Vol. 14 (1975) No. 1
55. Ibid 52 Pág. 2-5
56. Ibid Pág. 2-5
57. Ibid Pág. 2-7
58. US Environmental Protection Agency
Air Anality Criteria for Ozone and
Other Photochemical Oxidants
Publicación EPA 600/8-78-004
Washington D.C. 1978 Pág. 4-9
59. Ibid Pág. 4-5
60. Ibid Pág. 4-11, 4-12

REFERENCIAS CAPITULO 3
(CONTINUACION)

61. Ibid Pág. 4-16
62. Ibid Pág. 4-17
63. Ibid Pág. 4-19
64. Pitts J. et al
Chemical Transformations in Photochemical smog
and Their Applications to air Pollution
Control Strategies
University of California
Riverside, California USA 1976
65. Ibid 54 Pág. 4
66. Ibid 54 Pág. 4
67. Ibid 54 Pág. 4
68. Ibid 54 Pág. 4
69. Ibid 54 Pág. 4
70. Ibid 54 Pág. 3
71. Ibid 54 Pág. 6
72. Ibid 54 Pág. 6
73. Ibid 54 Pág. 6
74. Ibid 54 Pág. 7
75. Ibid 54 Pág. 8
76. Ibid 54 Pág. 9
77. Ibid 54 Pág. 10

REFERENCIAS CAPITULO 3
(CONTINUACION)

78. Pitts J.
Hydrocarbon Reactivity and the Role of Hydrocarbons,
Oxides of Nitrogen and Aged Smog in the Production of
Photochemical Oxidants
International Conference on Photochemical
Oxidant Pollution and Its Control
Raleigh N.C. 1976
79. Ibid 78 Pág.5
80. Ibid 78 Pág. 10
81. Ledbetter J.
Air Pollution - Part. A. Analysis Pág. 103
Marcel Dekker Inc
New York 1972
82. Criterios de Salud Ambiental 7
Oxidantes Fotoquímicos
Publicación Científica 403 OPS Pág. 22
83. Ibid 58 Pág. 1.2
84. Nieboer H. et al
The Effect of Latitude on the Potential for Formation of
Photochemical Smog
Atmospheric Environment Vol 10 (731-734)
Gran Bretaña 1976
85. Ibid 82 Pág. 22
86. Peterson J.
Dependence of the NO_2 Photodissociation
Rate Constant on Altitude
Atmospheric Environment Vol II (689-695)
Gran Bretaña 1977

REFERENCIAS CAPITULO 3
(CONTINUACION)

87. **Compilation of air Pollutant Emission Factors**
EPA Publication AP-42
Washington USA 1977
88. **Stern A.**
Air Pollution Vol IV
Academic Press
New York 1977
89. **Ibid 87**

REFERENCIAS CAPITULO 4

90. Selected Methods of Measuring Air Pollutants
OMS - PNUMA
WHO Offset Publication 24 Pág. 88
Ginebra Suiza 1976
91. Ibid 90 Pág. 91
92. Stern A.
Air Pollution Vol. III Pág. 289
Academic Press
New York USA 1976
93. Ibid 92 Pág. 290
94. Ibid 92 Pág. 290
95. Ibid 92 Pág. 290
96. Ibid 92 Pág. 290
97. Instrumentation for Environmental Monitoring - Air
Oxidants Pág. 5
Lawrence Berkeley Laboratory
University of California
Berkeley Ca. 1973
98. Ibid 89 Pág. 7
99. Ibid 89 Pág. 12
100. Ibid 89 Pág. 13
101. Ibid 89 Pág. 14
102. Ibid 89 Pág. 15
103. Ibid 89 Pág. 16
104. Ibid 89 Pág. 16

REFERENCIAS CAPITULO 4

(CONTINUACION)

105. Technical Data of the O₃ Monitor
Philips International
publicación PW 9771/00
Delft, Holanda, 1975
106. Diseño de Programas de Vigilancia del Aire
para Zonas Urbanas
OMS - PNUMA - OMM
Publicación Científica OPS 371
Washington USA 1978
107. Idem 106 y
Guidance for Air Anality Monitoring
Network Design and Instrument Siting
EPA
Washinton USA 1975
108. Ibid 107
109. Ambient Monitoring Network Design
for Lázaro Cárdenas
Mowen Ambiental H&W System Inc.
México, D.F., 1982

REFERENCIAS CAPITULO 5

110. Stern A.
Air Pollution Vol. II Pág. 500
Academic Press New York USA 1977
111. Air Analitty Criteria for Ozone an other Photochemical
Oxidants
USA EPA Pub. 600/5-75-904 Pág. 8.5-8.6
US EPA Washington DC 1978
- 112.
113. Criterios de Salud Ambiental 7; Oxidantes fotoquímicos
OMS - PNUMA Pub. Científica 403 Pág. 36
Org. Panamericana de la Salud Washington D.C. 1980
114. Mudd J.B. et al
Reaction of Ozone With Aminoacids and Proteins
Atmos Environ 3: 669-682 (1969)
115. Ibid 113 Pág. 35
116. Mustafa M.G. et al
Ozone Interaction With Rodent
J. Lab. Clin. Med. 82: 357-365 (1973)
117. Hurst et al
Ozone Effect on Lysosomal Hydrolases of Alveolar
Macrophages in Vitro
Arch. intern. Med. 127: 1059-1063 (1971)
118. Coffin et al
Influence of Ozcne on Pulmonary Alls
Arch. Env. Health 16:633-636 (1968).
119. Ibid 113 Pág. 40

REFERENCIAS CAPITULO 5

(CONTINUACION)

120. Werthamer S et al
Pulmonary Lesions Induced by Chronic Exposure
to Ozone
Arch. Environ Health 28:164-166 (1974)
121. Ibid 113 Pág. 40-41
122. Ibid 111 Pág. 8-46 ss
123. Kotin P. et al
The Experimental Induction of Pulmonary
Tumors and Changes in the Respiratory
Epithelium in C57 BL Mice Following
Their Exposure to an Atmosphere of Ozonized
Gasoline
Cancer 11: 473-481 (1958)
124. Carvalho J.M.
Aspectos Bioquímicos e Imunitarios da Polucao
Atmosférica
Univ. de Coimbra 1971
125. Ibid 113 Pág. 43 ss
126. Ibid 113 Pág. 44
127. Coffin D. et al
The Role of Tolerance in Pulmonary Defense Mechanisms
Arch Environ Health 25: 432-438 1972
128. Ibid 111 Pág. 8-83, 8-84
129. Coffin D. y Gardner D.
Interaction of Biological Agents and Chemical
air Pollutants
An Occup Hyg 15:219-234 (1972)

REFERENCIAS CAPITULO 5
(CONTINUACION)

130. Ibid 113 Pág. 49
131. Emik L. et al
Biological Effects of Urban air Pollution
Arch Environ Health 23: 335-342 (1971)
132. Ibid 111 Pág. 8-66 y sigs.
133. Veninga T.
Toxicity of Ozone in Comparison With Ionizing Radiation
Arch Environ Health 19: 45-50 (1967)
134. Ibid 113 Pág. 53-54
135. Ibid 111 Pág. 8-72 y sigs.
136. Ibid 113 Pág. 55
137. Ibid 113 Pág. 55
138. Ibid 124 Pág. 174 y sigs.
139. Ibid 110 Pág. 260 y sigs.
140. Stokinger II y Coffin D
Biologic Effects of air Pollutants Pág. 445
Academic Press, N. York 1968
141. Ibid 111 Págs. 9-1 a 9-31
142. Ibid 113 págs. 63 y sigs.
143. Goldstein B.
Combined Exposure to Ozone and Nitrogen Dioxid
Environ Health Perspect 13: 107-110 (1976)
144. Ibid 113 Págs. 63 y sigs.
145. Ibid 111 Págs. 10-67 y sigs.

REFERENCIAS CAPITULO 5
(CONTINUACION)

146. Ibid 113 Pág. 68
147. Ibid 113 Pág. 70
148. Ibid 113 Pág. 71
149. Ibid 111 Pág. 9-27 y sigs.
150. Young W. et al
Pulmonary Function in Welders Exposed to Ozone
Arch Environ Health 7: 337-340 (1963)
151. Ibid 113 Pág. 73
152. Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants
US Depmt. of Health Education & Welfare
Publication AP-63 1970
153. Ibid 110 Pág. 507 y sigs.
154. Ibid 113 Pág. 94 y sigs.
155. Wayne W. et al
Oxidant air Pollution and Athletic Performance
J. Am Med Assoc. 199:901-904
156. Bates D.
Epidemiologic Bases for Photochemical Oxidant
Standard
Env. Health Perspectives 52:125-129 (1983)
157. Ibid 113 Pág. 56-57
158. Ibid 110 Pág. 495
159. Ibid 113 Pág. 98-99

REFERENCIAS CAPITULO 6

- 160.- Comisión Nacional de Ecología.
Modelo de Aportaciones a la Atmósfera en el Area
Metropolitana de la Cd. de México. Pág. 59
1987
- 161.- Ibid 160 pág. 67
- 162.- Ibid 160 pág. 118
- 163.- INEGI
Boletín de Información Estadística de la SSA
Marzo 1984
- 164.- Vega S. et al
Efectos agudos de la contaminación en la zona - -
sureste de la Cd. de México
Congreso Nacional AMCCAA
Veracruz 1987
- 165.- Jáuregui E.
Variaciones de largo período de la visibilidad en
la Cd. de México
Informe interno SMA - 1980
- 166.- Bauer L.I.
Efectos de los gases tóxicos en la vegetación
Seminario sobre Admón. y Tecnología del Ambiente
México 1981
- 167.- Jáuregui E.
Climatología de difusión de contaminantes en el
Area Metropolitana de la Cd. de México (Parte I)
Dir. Gral. San. Atmosférico Nemo-técnico DGSAT03/78
México 1978.
- 168.- Márquez M.E.
Información de la calidad del aire en algunas
ciudades del país
Salud Pública de México XIX-4 (501)
México 1977

REFERENCIAS CAPITULO 6

(CONTINUACION)

- 169.- Tolivia E.
La Contaminación Atmosférica en Medio Ambiente en
México: Temas, Problemas y Alternativas
Fondo de Cultura Económica
México 1982
- 170.- Parrault P.
Limitation des Emissions de Polluants
et Qualite de L'Air
Institute Francais de L'energie
Paris 1980