

# Simulación de las interacciones químicas y fotoquímicas de contaminantes troposféricos

## Simulation of chemical and photochemical tropospheric pollutant interactions

Recibido: julio 10 de 2014 | Revisado: agosto 21 de 2014 | Aceptado: octubre 02 de 2014

LUIS CARRASCO VENEGAS<sup>1</sup>  
LUZ CASTAÑEDA PEREZ<sup>2</sup>  
LÍA CONCEPCIÓN GAMARRA<sup>3</sup>

### ABSTRACT

The research aims to model and simulate the dispersion of gaseous pollutants in the troposphere the advection mechanism produced in a volume control. This dispersion model considered as input the volume of air containing primary contaminants such as nitrogen oxides, hydrocarbons, carbon dioxide and carbon monoxide, among others. Within this control volume, various chemical and photochemical reactions, whose complex mechanisms have taken about 80 years of study, still occur. Part of the primary contaminants becomes secondary, which can be very harmful, such as ozone, aldehydes, free radicals, etc. The method is based on the reaction mechanisms and kinetic constants obtained by Fallén, Seinfeld and also on work done Crutzen, Rowland and Molina. The air mixture composed of primary and secondary pollutants leaves the control volume and is dispersed, a phenomenon that is repeated every day of the year. We use this incident as a base for the modeling, obtaining a system of nonlinear ordinary differential using which are solved with the Polymath software. The results depend on factors such as the rate of emission of primary pollutants, air flow, temperature and volume of the chosen cell (which will affect the residence time of the pollutant), initial concentrations of primary pollutants, among others. The concentration vs. time curves showed us how pollutants evolve during a specific hour of day. This lets us know and arrange any necessary precautions in case any of those values were to exceed the maximum permissible limits.

**Keywords:** tropospheric pollutants, simulation, prediction

### RESUMEN

La investigación tiene como objetivo modelar y simular la dispersión de los contaminantes gaseosos de la tropósfera mediante el mecanismo de advección producido en un volumen de control. Este modelo de dispersión considera como flujo de entrada al volumen del aire que contiene ciertos contaminantes primarios como óxido de nitrógeno, hidrocarburos, dióxido de carbono, monóxido de carbono, entre otros. En este volumen de control, ocurren diversas reacciones químicas y fotoquímicas, cuyos complejos mecanismos han tomado aproximadamente 80 años de estudio. Parte de los contaminantes primarios se convierten en secundarios, los cuales son nocivos, por ejemplo: el ozono, aldehídos, radicales libres, etc. El método se sustenta en los mecanismos de reacción y las constantes cinéticas obtenidas por Fallén, Seinfeld y trabajos realizados de Crutzen, Rowland y Molina. La mezcla de aire (compuesta por contaminantes primarios y secundarios) sale del volumen de control y se dispersa, fenómeno que se repite todos los días del año. En base a ello se realiza el modelamiento, obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales, las cuales se resuelven con el software Polymath. Los resultados dependen de factores como la tasa de emisión de contaminantes primarios, flujo de aire, temperatura y volumen de la celda considerada (que incidirá en el tiempo de residencia del contaminante), concentraciones iniciales de los contaminantes primarios, entre otros. Las curvas de concentración vs tiempo nos mostraron cómo evolucionan los contaminantes a una hora del día. Ello nos permite conocer y tomar las previsiones del caso, si alguno de ellos estuviera por encima de los límites máximos permisibles.

**Palabras clave:** contaminantes troposféricos, simulación, predicción

<sup>1</sup> Docente de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.  
Correo: clave012@yahoo.es

<sup>2</sup> Docente de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional Federico Villarreal.  
Correo: lcastaneda@unfv.edu.pe

<sup>3</sup> Docente de la Facultad de Ingeniería Geográfica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.  
Correo: lconcepcion@unmsm.edu.pe

## Introducción

En la atmósfera, se producen los denominados contaminantes primarios, aquellos que salen directamente de la fuente, cuyo origen es natural y antropogénico. Estos contaminantes primarios reaccionan entre sí o con otros gases presentes en la atmósfera y producen nuevos contaminantes a los cuales se les denomina contaminantes secundarios. Uno de estos contaminantes secundarios que reviste gran importancia por sus efectos adversos a la salud y al ecosistema en general, es el ozono troposférico. Sin embargo, no es posible aislar

a este compuesto para su estudio específico, sino que está involucrado en una serie de interacciones químicas y fotoquímicas (Atlas, 1982) por lo cual, necesariamente, deben ser consideradas estas interacciones, en base a los mecanismos propuestos. Posteriormente, luego de su tiempo de residencia dentro de un volumen de control, los contaminantes se dispersan por advección, momento en que empieza un nuevo ciclo, tal como se observa en la Figura. 1.

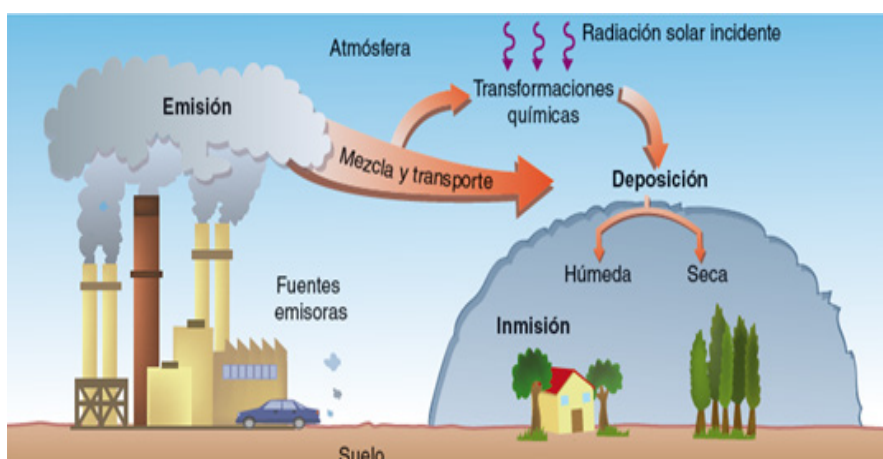


Figura 1. Fuentes de emisión de diversos contaminantes

Fuente: Adaptado de Spiro, T; 2004

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

El origen clásico del ozono troposférico era el ozono transportado desde la estratosfera y que era destruido en la superficie (Regener, 1949). La producción fotoquímica como fuente de ozono en atmósferas no se reconoció hasta que Crutzen (1973) y Chameides (1973) (Cantrel, 1985), propusieron que la oxidación del metano y el monóxido de carbono, en presencia de óxidos de nitrógeno daba lugar a una considerable producción de ozono.

Actualmente, el ozono es entre los oxidantes fotoquímicos, presentes en el aire, el de

mayor importancia, el mejor estudiado y cuyos efectos son mejor comprendidos (Baird, 2001). A pesar de que el ozono se encuentra en la atmósfera en pequeñas trazas, es de suma importancia, puesto que es el compuesto iniciador de las cadenas de oxidación en la troposfera, ya que indirectamente produce  $\text{OH}^*$  y  $\text{HO}_2^*$ , que son especies altamente oxidantes. El ozono y sus derivados fotoquímicos  $\text{OH}^*$  y  $\text{HO}_2^*$ , son los principales oxidantes para la mayoría de los gases reducidos. Por lo tanto, el ozono juega un papel importante controlando la capacidad oxidativa de la atmósfera. Sin el ozono, gases reducidos como el monóxido de nitrógeno, el sulfuro de hidrógeno, los hidrocarburos y los compuestos de nitrógeno, se acumularían considerablemente en la atmósfera.

Históricamente, el término “oxidante foto-

químico” ha definido a aquellos contaminantes atmosféricos (ozono, peroxiacetilnitrilo, dióxido de nitrógeno, etc.) que son productos de reacciones fotoquímicas y al mismo tiempo capaces de oxidar al iodo en solución neutra.

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

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

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

El ozono troposférico actúa también como gas de efecto invernadero como consecuencia de la fuerte banda de absorción centrada en  $9.6\ \mu\text{m}$  particularmente en la alta tropósfera donde la temperatura es baja.

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

El tiempo de permanencia de los diversos contaminantes presentes en la tropósfera es muy variado desde tiempos muy pequeños para los radicales oxidrilo e hidroperóxido, hasta tiempos muy largos de alrededor de 100 años para los compuestos cloro fluoro carbonados, principal causante de la disminución del espesor de la capa de ozono (Bandow et al., 1980). Estos tiempos de permanencia media en la tropósfera se observan en la Figura 2.

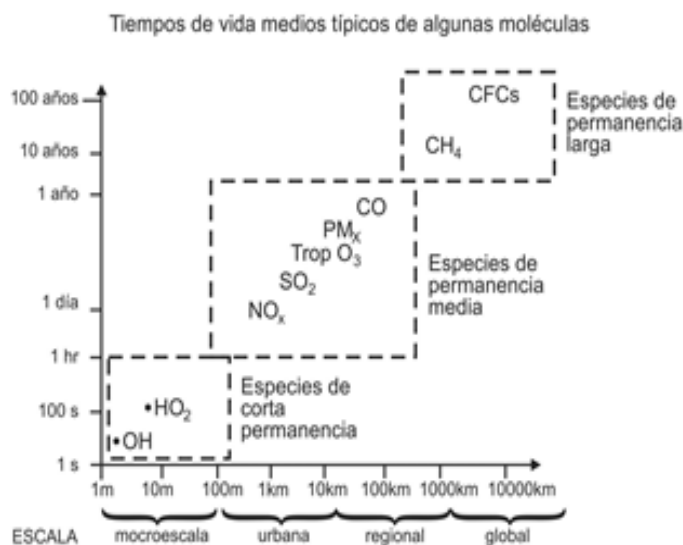


Figura 2. Tiempo de permanencia de algunos contaminantes de la tropósfera  
Fuente: Baird, C; 2001

El mecanismo de reacción general de los procesos químicos y fotoquímicos que ocurren en la atmósfera, ha sido desarrollado por de Falls y Seinfeld (1978), basado en los trabajos de Crutzen et. al que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

*Mecanismo general de los procesos químicos y fotoquímicos en la atmósfera*

Nro	Principales reacciones en el sistema $NO_x / HO_x$	Constante de velocidad ( $ppm^{-2}min^{-1}$ )
1	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3p)$	Variable <sup>1</sup>
2	$O(^3p) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$3.9 \times 10^{-6} \times \exp(510/T)$
3	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$3.1 \times 10^3 \times \exp(-1450/T)$
4	$NO_2 + O(^3p) \rightarrow NO + O_2$	$1.34 \times 10^4$
5	$NO_2 + O(^3p) \rightarrow NO_3$	$3.6 \times 10^3$
6	$NO + O(^3p) \rightarrow NO_2$	$5.6 \times 10^2 \times \exp(584/T)$
7	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.8 \times 10^2 \times \exp(-2450/T)$
8	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$	$2.8 \times 10^4$
9	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	$2.19 \times 10^2 \times \exp(861/T)$
10	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$7.44 \times 10^{15} \times \exp(-10317/T)$
11	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HONO_2$	$1.5 \times 10^{-5}$
12	$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HONO$	$2.2 \times 10^{-9}$
13	$HONO + HONO \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$	$1.4 \times 10^{-3}$
14	$O_3 + h \rightarrow O_2 + O(^1D)$	Variable <sup>2</sup>
15	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3p)$	Variable <sup>3</sup>
16	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3p) + M$	$3 \times 10^4 \times \exp(107/T)$
17	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$3.4 \times 10^5$
18	$HO_2 + NO_2 \rightarrow HONO + O_2$	$< 10^{-3} \times k_{19}$
19	$HO_2 + NO_2 \rightarrow HO_2NO_2$	$58.2 \times \exp(1006/T)$
20	$HO_2NO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2$	$1.72 \times 10^{15} \times \exp(-10015/T)$
21	$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	$1.2 \times 10^4$

22	$OH + NO \rightarrow HONO$	$1.7 \times 10^4$
23	$OH + NO_2 \rightarrow HONO_2$	$(1.477 \times 10^{15}) \times 10^{-(11.6 \times T / (17.4 + T))} \times (280 / T)^{0.5}$
24	$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO$	Variable <sup>4</sup>
25	$CO + OH \rightarrow CO_2 + HO_2$	$4.4 \times 10^2$
26	$OH + HONO \rightarrow H_2O + NO_2$	$9.75 \times 10^3$
27	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3.7 \times 10^3$
28	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$4.4 \times 10^4$
29	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$2.22 \times 10^3 \exp(-1000 / T)$
30	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.1 \times 10^2 \exp(-1275 / T)$
31	$HCHO + h\nu \rightarrow HO_2 + HCO$	Variable <sup>5</sup>
32	$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	Variable <sup>6</sup>
33	$HCHO + OH \rightarrow HCO$	$2.1 \times 10^4$
34	$HCHO + O_2 \rightarrow HO_2$	$8.4 \times 10^3$
35	$RCHO + h\nu \rightarrow RO_2 + HCO$	Variable <sup>7</sup>
36	$RCHO + OH \rightarrow RCO_3$	$2.1 \times 10^4$
37	$OL + OH \rightarrow RO_2$	$6.06 \times 10^3 \exp(544 / T)$
38	$OL + O \rightarrow RO_2 + RCO_3$	$6.06 \times 10^3 \exp(-38 / T)$
39	$OL + O_3 \rightarrow 0.5 \times \delta HCHO + (1 - 0.5 \times \delta) RCHO$ $+ 0.5 \times \varepsilon (\xi + 0.5 \times \eta) RO_2 + 0.25 \times \varepsilon (\xi + \eta) RO_2 +$ $0.25 \times \varepsilon \times \xi OH + 0.25 \times \varepsilon \times \eta RO + 0.25 \times \varepsilon \times \eta HCO$	$9.01 \times 10^2 \exp(-1900 / T)$
40	$ALK + OH \rightarrow RO_2$	$2.6 \times 10^4 \exp(-560 / T)$
41	$ALK + O \rightarrow RO_2 + OH$	$7.1 \times 10^4 \exp(-2900 / T) + 1.3 \times 10^5 \exp(-2250 / T)$
42	$C_2H_4 + OH \rightarrow RO_2$	$3.2 \times 10^3 \exp(385 / T)$
43	$C_2H_4 + O \rightarrow RO_2 + HCO$	$8.1 \times 10^3 \exp(-565 / T)$
44	$RO \rightarrow \alpha HO_2 + (1 - \alpha) RO_2 + \beta HCHO + \gamma RCHO$	$2.0 \times 10^5$
45	$NO + RO \rightarrow RONO$	$4.9 \times 10^4$
46	$RONO + h\nu \rightarrow RO + NO$	Variable <sup>8</sup>

47	$NO_2 + RO \rightarrow RONO_2$	$1.55 \times 10^4$
48	$NO_2 + RO \rightarrow RCHO + HONO$	$k_{47} / (k_{47} + k_{48}) = 0.92$ para $R = CH_3$
49	$RONO + h\nu \rightarrow RO_2 + NO$	$5.5 \times 10^3$
50	$NO_2 + RO_2 \rightarrow RCHO + HONO_2$	5.5
51	$RO_2NO_2 \rightarrow NO_2 + RO_2$	0.5 (est.)
52	$NO + RO_2 \rightarrow NO_2 + RO$	$1.2 \times 10^4$ (est.)
53	$NO + RCO_3 \rightarrow NO_2 + RO_2$	$3.8 \times 10$
54	$NO_2 + RCO_3 \rightarrow PAN$	$2.07 \times 10^3$
55	$PAN \rightarrow NO_2 + RCO_3$	$4.77 \times 10^{16} \exp(-12516/T)$

Datos tomados de la Tesis Doctoral: Modelización y Análisis de las Concentraciones de Ozono Troposférico de Federico Velásquez de Gonzales Castro, en base a los mecanismos de reacción propuesto por Atkinson y Lloyd, (1984).

OL: alcoholes ALK: alcanos PAN: Peroxiacetilnitrilo, M: concentración del aire equivalente a 1000000 ppm.

Los valores de las constantes denotadas como Variable1... Variable8, son funciones de la intensidad de la radiación solar. Los valores que se muestran a continuación, están dados para el medio día donde la radiación solar es máxima.

$$k_1 = 0.533 \text{ (M. Cutlip y M. Shacham)}$$

$$k_{14} = 2.8 \times 10^{-5} \times k_1 \text{ (J. Leone y J. Seinfeld)}$$

$$k_{15} = 0.0232 \text{ (J. Leone y J. Seinfeld)}$$

$$k_{24} = 0.0631 \text{ (J. Leone y J. Seinfeld)}$$

$$k_{31} = 1.63 \times 10^{-3} \text{ (M. Cutlip y M. Shacham)}$$

$$k_{32} = 2.96 \times 10^{-3} \text{ (M. Cutlip y M. Shacham)}$$

$$k_{35} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ (J. Leone y J. Seinfeld)}$$

$$k_{46} = 0.0158 \text{ (J. Leone y J. Seinfeld)}$$

### Método

La ejecución de la presente investigación se realizó siguiendo los siguientes pasos:

#### a. Balance de materia

Para la realización del balance de materia se ha utilizado el software Polymath, usado con frecuencia para el desarrollo de trabajos de investigación asociados a modelos matemáticos. Uno de los utilitarios con que cuenta este software es la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarios con paso de integración constante y variable. Dado que muchas de las curvas tiene cambios de dirección muy pronunciados, se requiere la rutina STIFF que integra en forma adecuada las ecuaciones diferenciales con cambios repentinos en su pendiente. El esquema de la dispersión de contaminantes se observa en la Figura 3.

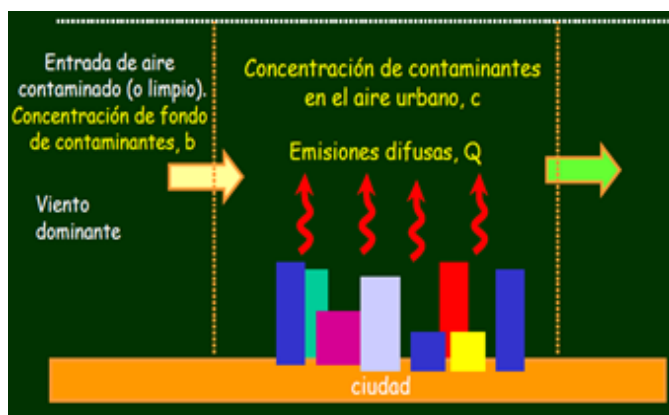


Figura 3. Modelo de celda fija para el cálculo de la evolución de los contaminantes troposféricos  
Fuente: Adaptado de G. Kiely, 1999

$$[A] = [E] - [S] + [G] + [EM] \dots (1)$$

[A] Tasa de acumulación del contaminante i o del contaminante j en el volumen de control.

[E] Flujo másico de i a la entrada

[S] Flujo del contaminante i a la salida

[G] Generación del contaminante secundario j y/o consumo de contaminante primario i

[EM] Tasa de emisión del contaminante i en el volumen de control

El flujo de entrada, está en función a la velocidad horizontal del viento que ingresa al volumen de control; este flujo es igual al flujo de salida, pero con una concentración diferente.

La tasa de emisión está en función a la cantidad de contaminante primario generado dentro del volumen de control y es proporcional a la actividad desarrollada en el área de estudio.

La generación y/o consumo ya sea de los contaminantes primarios o secundarios se obtiene mediante la expresión cinética derivada para cada componente a partir del mecanismo de reacción presentado en la Tabla 1.

Un ejemplo del balance de materia para el  $NO_2$  y el  $NO$  según la Tabla 1 se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_2]}{dt} &= [NO_2]_e / \tau - [NO_2] / \tau \\ &- k_1 \times [NO_2] + k_3 \times [O_3][NO] - k_4 \times [NO_2][O^3p] - k_5 \times [NO_2][O^3p] + k_6 \times [NO][O^3p] \\ &+ k_{13} \times [HONO]^2 - k_{18} \times [HO_2][NO_2] - k_{19} \times [HO_2][NO_2] + k_{20} \times [HO_2NO_2] + k_{21} \times [HO_2][NO] \\ &- k_{23} \times [OH][NO_2] + k_{26} \times [OH][HONO] - k_{47} \times [RO][NO_2] - k_{48} \times [RO][NO_2] - k_{48} \times [RO][NO_2] \\ &- k_{50} \times [RO_2][NO_2] + k_{51} \times [RO_2NO_2] - k_{54} \times [RCO_3][NO_2] + k_{55} \times [PAN] + EM(NO_2) \dots (2) \\ \frac{d[NO]}{dt} &= [NO]_e / \tau - [NO] / \tau + k_1 \times [NO_2] - k_3 \times [NO][O_3] + k_4 \times [NO_2][O^3p] - k_6 \times [NO][O^3p] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& -k_8 \times [NO_3][NO] - k_{12} \times [NO][NO_2][H_2O] + k_{13} \times [HONO]^2 - k_{21} \times [HO_2][NO] \\
& -k_{22} \times [OH][NO] - k_{24} \times [HONO] - k_{45} \times [NO][RO] + k_{46} \times [RONO] + k_{49} \times [RONO] \\
& -k_{52} \times [NO][RO_2] - k_{53} \times [NO][RCO_3] + EM(NO) \dots (3)
\end{aligned}$$

Dónde:

$\tau$	tiempo de residencia
$[NO_2]_e$	concentración de entrada al volumen de control del dióxido de nitrógeno
$[NO_2]$	concentración actual del $NO_2$ dentro del volumen de control y a la salida del mismo
$EM(NO_2)$	tasa de emisión del dióxido de nitrógeno

Para el balance de cada uno de los compuestos de la Tabla 1 se procede del mismo modo.

#### b. Adecuación de las constantes cinéticas que dependen de la radiación solar

Los pasos de reacción, 1, 14, 15, 24, 31, 32, 35 y 46 dados en la Tabla 1 son variables y están en función de la incidencia de la radiación solar.

Un procedimiento adecuado para la utilización de las constantes de velocidad de estas reacciones, en función a la hora del día, es el siguiente:

$$k_i = k_{im} \sin\left[\frac{2 \times \pi(t-6)}{24}\right] \quad \text{para} \quad \sin\left[\frac{2 \times \pi(t-6)}{24}\right] > 0 \quad \dots (4)$$

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

Donde t, es el tiempo en horas en la base de 24 horas/día y la radiación solar comienza a las 6 a.m. y acaba a las 6 p.m.

La variación de  $K_i$  con la hora del día se puede realizar usando la siguiente ecuación. Por ejemplo, para la constante  $K_1$  de la reacción 1 (Tabla 1) la ecuación es la siguiente:

$$k_1 = \text{if}(\text{sign}(\sin((2 \times \pi / 24) \times (t-6))) \leq 0) \text{ else } ((0.533 \times 60) \times \sin((2 \times \pi / 24) \times (t-6))) \quad (5)$$

Donde el signo intrínseco de la función es +1, 0 o -1, dependiendo del valor del argumento de la función sea positivo, cero o negativo, respectivamente. El resultado neto es que la constante de velocidad solo tiene valores entre las 6 a.m. y las 6 p.m. y es cero para el resto de las horas. Este mismo tipo de cálculo se utiliza para las demás constantes antes indicadas como variables.

Además, se ha considerado las condiciones físicas dentro del volumen de control definido

por la ecuación:  $VOL = L \times W \times h$ . Es decir, la temperatura variable en función al tiempo, la presión variable en función a la altura, el flujo volumétrico global, las concentraciones de cada componente, la concentración inicial de los contaminantes primarios y/o secundarios dentro del volumen de control, etc.

#### c. Cálculo de los parámetros del modelo

Los parámetros físicos del modelo se obtienen del siguiente modo:



- Tiempo de residencia

$$\tau = VOL / FV$$

- Volumen de control

$$VOL = L \times W \times h$$

- Flujo volumétrico

$$FV = \rho \times V \times A$$

- Área de la sección, transversal al flujo

$$A = W \times h$$

- Densidad promedio del aire

$$\rho = \frac{P_r \times \bar{M}}{R \times T}$$

- Presión promedio del aire como función del aire

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

- Altura barométrica

$$H = R_d / (T \times g)$$

- Temperatura en función al tiempo

$$T = 290 + 5 \times \sin(t \times 7.27 \times 10^5 - 1.96)$$

- Coeficientes estequiométricos:  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \xi$

definen las relaciones entre sus componentes de las reacciones 39 y 44.

Dónde:

$L$	Longitud de la celda
$W$	Ancho de la celda
$h$	Altura de la celda
$V$	Velocidad del aire conteniendo los contaminantes
$P_s$	Presión atmosférica a nivel del mar
$\bar{M}$	Peso molecular del gas
$R$	Constante universal de los gases equivalente a 0.082 L-atm/mol K
$R_d$	Constante universal de los gases equivalente a 287 J/Kg.K
$g$	Constante gravitacional. Los demás términos están totalmente definidos.

#### d. Datos para la simulación

En base a la ecuación (1) y de forma similar a la ecuación (2), se obtienen 36 ecuaciones diferenciales ordinarias; las cuales se resuelven tomando en consideración las ecuaciones (3) y (4) y los valores dados en la Tabla 2.

Tabla 2

Valores de las concentraciones iniciales, concentración de entrada y concentración de las emisiones de los diversos contaminantes que interactúan en el volumen de control.

Sustancia / Especie Química	Condiciones iniciales ppm/min	Concentración de entrada (ppm/min)	Emisiones (ppm/min)
NO <sub>2</sub>	0.12	0.001	0.01
NO	0.18	0.01	0.8
O <sub>3</sub>	0	0.02	1.2
HCHO	0.1	0.0002	0.002
O <sub>2</sub>	0	0	0
H <sub>2</sub>	0	0.00001	0
RONO <sub>2</sub>	0.00001	0.00001	0.004
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0005	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0.0003	0.0002
NO <sub>5</sub>	0	0	0
RO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	0	0.0001	0.0001
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.002	0.00042	0.00042
RO <sub>2</sub>	0	0.002	0.0002
O	0	0.003	0
RCHO	0	0.0003	0
CO	0.005	0.005	0.05
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	0.000001	0	0
H <sub>2</sub> O	0.01	0.001	0.01
HCO	0	0.004	0
ALK	0.01	0.00001	0.0001
RCO <sub>3</sub>	0	0	0
PAN	0.002	0.004	0.04
RONO	0	0	0
RO	0	0	0
OH	0	0	0
OL	0.03	0	0
HO <sub>2</sub>	0	0	0
HONO	0	0	0
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0.0001
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
O( <sup>3</sup> <sub>p</sub> )	0	0	0
O( <sup>1</sup> <sub>D</sub> )	0	0	0

Todos estos valores dados en ppm, son supuestos y están dentro de los rangos de calidad del aire, y son necesarios para proceder a la simulación.

## Resultados

Luego de ejecutar el programa de cálculo, realizado en Polymath, se obtuvieron los siguientes perfiles para algunos contaminantes primarios y secundarios más importantes involucrados en las reacciones de los contaminantes troposféricos, según los mecanismos presentados en la Tabla 1.

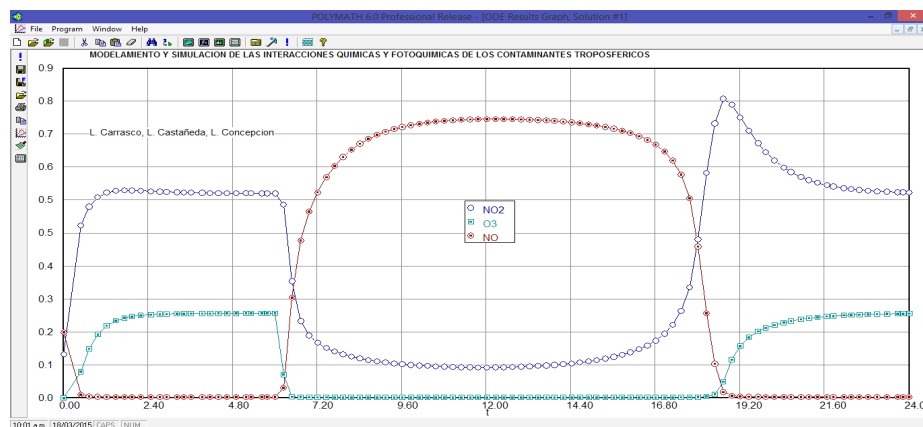


Figura 4. Perfiles de concentración del monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno y ozono

La Figura 4 muestra que hay una dependencia directa entre el monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno y el ozono. En las primeras horas de la mañana, se observa que cuando el dióxido de nitrógeno se eleva, lo mismo ocurre con el ozono, mientras que el monóxido de nitrógeno decae fuertemente. En las horas de mayor radiación solar (6:00 -18:00 horas) el dióxido de nitrógeno se descompone disminuyendo bruscamente su concentración, y como consecuencia de ello

también hay una caída de la concentración de ozono; sin embargo, los niveles de monóxido de nitrógeno se elevan en gran medida. Por otro lado, a la hora que termina el brillo solar, la situación se revierte nuevamente, haciendo que se produzca nuevamente ozono. Además, el descenso brusco de la concentración de ozono en las horas de brillo solar se debe también, según indican las reacciones 13 y 14, es destruida por la radiación solar.

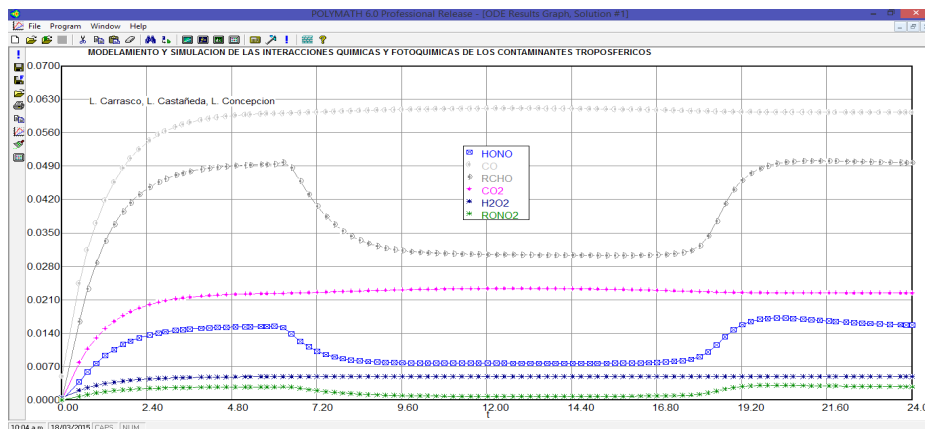


Figura 5. Perfiles de concentración del HONO, CO, RCHO, CO2, H2O2 y RONO2

En la Figura 5 se observa que las mayores concentraciones del RCHO, HONO y RONO<sub>2</sub> se producen la mayor concentración por interacciones químicas; sin embargo, en las horas de presencia de radiación solar, sus concentraciones disminuyen como consecuencia de las interacciones fotoquímicas. Esto se corrobora pues las reacciones 35, 24 dependen de la intensidad de la radiación solar. La concentración de RONO<sub>2</sub> en las horas de radiación solar se ve favorecida por la formación del

radical RO (ecuación 48); sin embargo, según la ecuación 47, también se requiere de una concentración equivalente de NO<sub>2</sub>, que de acuerdo a la Figura 5 en este periodo de tiempo señalado, está en su nivel más bajo. En el caso de los otros componentes, como el CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la concentración neta se incrementa, pues este mecanismo indica solo la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (no hay consumo); y en el caso del CO, la tasa neta de generación es mayor que la de consumo.

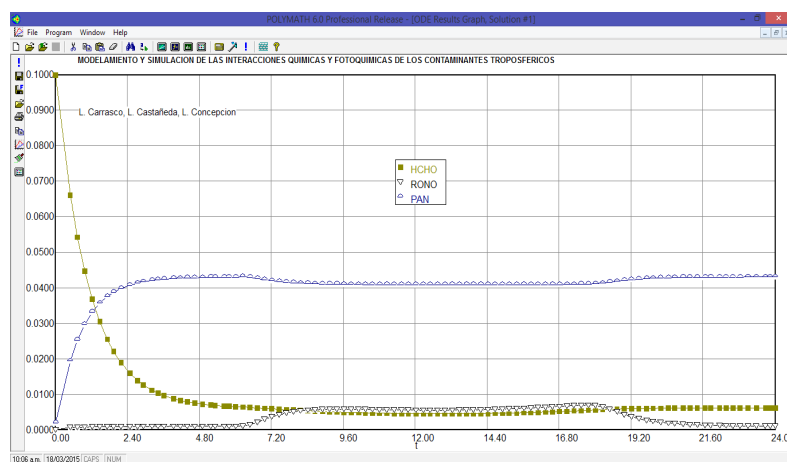


Figura 6. Perfiles de concentración del HCHO, RONO y PAN

La Figura 6 muestra que la concentración del HCHO decae con el tiempo, es igualmente afectada por las reacciones químicas y fotoquímicas. No se observan cambios apreciables de su pendiente, debido principalmente a la magnitud de sus constantes cinéticas. También se observa que la concentración del peroxiacetil (PAN) se incrementa durante todo el día, con un ligero descenso en las horas de

mayor intensidad de la radiación solar. En el caso del RONO, se observa un ligero incremento de su concentración en las horas de mayor radiación solar. Las reacciones 45 y 49 están involucradas en la formación del RONO; la constante de la ecuación 45 (formación), es mayor que la constante de la ecuación 49 (consumo), y el resultado neto es el incremento en las horas de brillo solar.

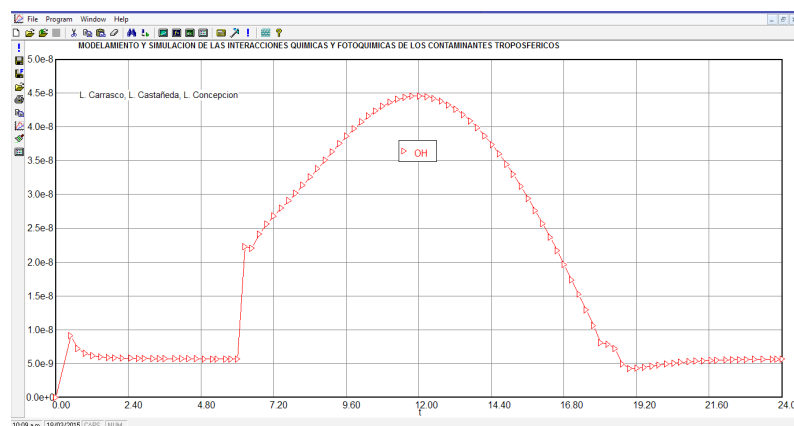


Figura 7. Perfiles de concentración del OH

En base a la Figura 7, se puede afirmar que la formación de OH es una función directa de la incidencia de la radiación solar, obteniéndose el valor más alto, justamente al medio día, donde los rayos solares inciden en dirección vertical al suelo, provocando la formación

de radicales libre, en este caso, el OH. A pesar de su baja concentración, este es un promotor importante de muchas otras reacciones tal como lo muestra el mecanismo de reacción que involucra las reacciones 17, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 33, 36, 37, 39, 40, 41 y 42.

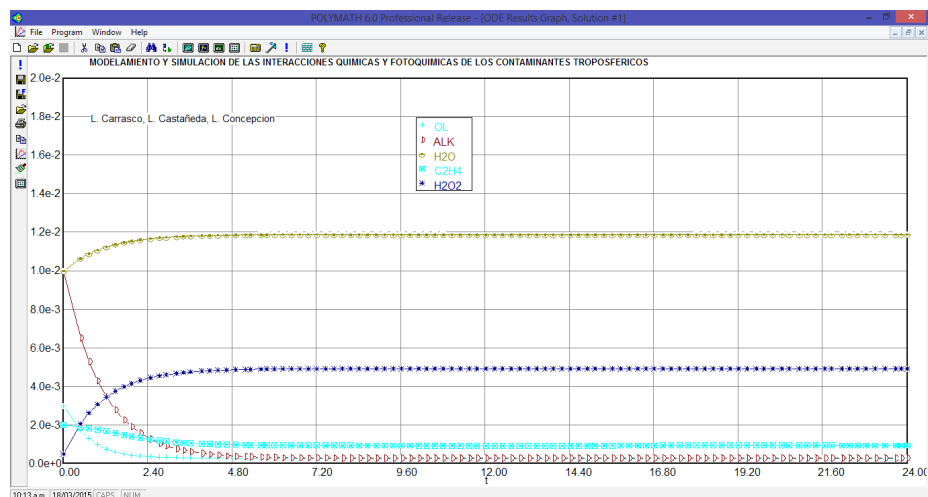


Figura 8. Perfil de concentración del OL, ALK, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

De acuerdo a la Figura 8, la concentración del agua y del peróxido de hidrógeno, tienden a aumentar, pues, casi en su totalidad, de acuerdo al mecanismo de reacción, estas dos sustancias se encuentran como productos, mas no así participan como reactantes salvo el caso

del agua, pero en este caso la velocidad neta de formación es mayor que la velocidad de consumo. En los casos de los alcanos (ALK), el C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y los alcoholes (OL), solo se observa el descenso de su concentración, pues en los tres casos, están en forma de reactantes.

### Discusión

Tal como se ha descrito, la presente investigación muestra los resultados la simulación en base a la cinética de 55 reacciones químicas y fotoquímicas. Ello lo diferencia del trabajo realizado por Seinfeld, citado por Cutlip y Shachan (2008), quien en el mecanismo de reacción del formaldehído y los óxidos de nitrógeno a 1 atm y 298K, para la formación de ozono se basó en la cinética de 7 reacciones químicas y fotoquímicas.

Trabajar con un mayor número de reacciones nos permite hacer una descripción más real de los fenómenos químicos y fotoquímicos que ocurren en la tropósfera, en la investigación de Seinfeld y en la nuestra se obtienen las curvas de variación temporal de las con-

centraciones de los reactantes y productos involucrados en el proceso de formación de ozono, pero es claro que un mayor número de reacciones nos acerca más a la real complejidad de las reacciones que ocurren en la tropósfera.

### Conclusiones

El presente trabajo se ha desarrollado considerando un mecanismo de 55 reacciones químicas y fotoquímicas, que han derivado en la formulación de 36 ecuaciones diferenciales ordinarias. Estas nos han permitido plantear un modelo de dispersión con acumulación y generación dentro del volumen de control considerado. Por la limitación de páginas, solo se han presentado las curvas de algunos contaminantes específicos; sin embargo, con el

programa desarrollado, es posible mostrar las curvas de todos los contaminantes. Si el lector lo requiere debe ponerse en contacto con los autores para disponer del software.

La información obtenida de los modelos de simulación y en particular de este, es de suma importancia, pues nos permiten predecir situaciones extremas a partir del conocimiento de la concentración inicial de algunos contaminantes primarios.

Indudablemente en la atmósfera existen otros contaminantes que generan diferentes

tipos de interacciones entre sí; sin embargo, la limitación para ampliar aún más la interrelación de los contaminantes primarios y secundarios es el conocimiento de la cinética de las reacciones, cuyos parámetros se determinan en forma experimental en laboratorios muy especializados.

Finalmente, las herramientas de modelamiento y simulación de procesos son importantes para la toma de decisiones dentro de todos los campos, especialmente, dentro de la ingeniería ambiental pues permite predecir la concentración de los contaminantes ahorrándose tiempo y costos.

### Referencias

- Atkinson, R. & Lloyd, A. C. (1984). Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13(1), 315-444.
- Atlas, E. L. Ridley, A. B., Hubler, G., Walega J. G., Carroll M. A., Montzka D. D., Huebert B. J, Norton R. B., Grahek F. E. & Schauffler S. (1982). Partitioning and Budget of Noy species during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment. *Journal Geophysical Research*, 97(10), 10-44.
- Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. Barcelona: Reverte.
- Bandow, H., Okuda, M., & Akimoto, H. (1980). Mechanism of the Gas-Phase Reactions of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and NO<sub>3</sub> Radicals. *Journal of Physical Chemistry*, 84(26), 3604-3608.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., & Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. New York: University Press Inc.
- Cantrel, C. A., Stockwell, W. R., Anderson, L. G., Busarow, K. L, Perner, D., Schmeltekopf, A., Calvert, J. G. & Johnston, H. S. (1985). Kinetic-Study of the NO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>O Reactions and Its Possible Role in Nighttime Tropospheric Chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, 89(1), 139-146.
- Carrasco, L. (2011). *Fenómenos de Transporte*. Lima Perú: Macro.
- Carrasco, L. (2001). *Métodos Numéricos*. Lima Perú: Macro.
- Cutlip, M. & Shacham, M. (2008). *Resolución de Problemas en Ingeniería Química y Bioquímica con Polymath, Excel y Matlab*. Madrid: Prentice Hall.
- Leone, J. & Seinfeld, J. (1985). Comparative of Analysis of Chemical Reactions Mechanism for Photochemical Smog. *Atmospheric Environment*, 19(3), 437-464.
- Kiely, G. (1999). *Ingeniería Ambiental*. Madrid: Mc Graw Hill.
- Spiro, T. & Stigliani, W. (2004). *Química Medioambiental*. Madrid, España: Pearson Prentice Hall.
- Velásquez de Castro, F. (1997). *Modelización y Análisis de la Concentración de Ozono Troposférico*. (Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España).