

EFECTO DE LAS CETONAS EN LA REACTIVIDAD DEL BUTANO EN LA FORMACIÓN DEL OZONO DE LA ZMCM (ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO).

León Rodríguez Frida M., fridam@servidor.unam.mx

Aguilar Márquez Armando, armandoa@servidor.unam.mx

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Cuautitlán-Teoloyucan Km. 2.5, Colonia San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54714.

Axotla García Juan Carlos, jc_axotla@fesc.cuautitlan2.unam.mx

García León Omar, omar.garcia@fesc.cuautitlan2.unam.mx

Pineda Becerril Miguel de Nazareth, mnazarethp@hotmail.com

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Cuautitlán-Teoloyucan Km. 2.5, Colonia San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54714.

Resumen. *Está reconocido que la fuente principal de emisión de contaminantes atmosféricos en nuestra zona de estudio es el tránsito vehicular, que los contaminantes que emiten son precursores del smog fotoquímico y que debido a la elevada reactividad de la atmósfera de la ciudad, la formación de este contaminante, en elevadas concentraciones, es un problema muy grave, por lo que queda ampliamente justificado el estudio y la evaluación de cualquier combustible alternativo que se proponga antes de utilizarlo con el propósito de determinar el impacto que tiene como un posible generador de este contaminante.*

En este trabajo se realiza la evaluación del butano, componente principal del gas licuado del petróleo, que en la ciudad de México se utiliza como combustible doméstico y que ha sido propuesto como combustible alternativo para los automotores ecológicos.

En el presente estudio se realizó la simulación de la formación del smog fotoquímico a partir de dos vías de reacción del butano encontrando que en una de ellas la formación es baja, mientras que por la segunda vía, en presencia de compuestos carbonílicos, se formaron altas concentraciones de ozono..

Palabras Clave: contaminación atmosférica, ozono, butano, smog fotoquímico

1. INTRODUCTION

En la ciudad de México se presentan severos problemas de contaminación atmosférica, debido a la gran actividad humana que en ella se realiza, lo que trae como consecuencia altas emisiones de contaminantes a la atmósfera procedentes tanto de fuentes fijas como móviles, además de sus condiciones geográficas y climatológicas, como es el estar localizada en un valle rodeada de montañas, con vientos moderados y prácticamente inactivos la mayoría de los días del año, elevada radiación solar y alta incidencia de inversiones térmicas. Una vez que se han llevado a cabo las reacciones iniciales de formación del smog fotoquímico, empieza a haber una elevada reactividad en la atmósfera entre los compuestos emitidos por combustión y los productos formados durante el proceso de fotólisis de estos mismos compuestos. El estudio de la cinética química de estas reacciones permite predecir el efecto sinérgico o antagónico de los COVs (Compuestos Orgánicos Volátiles) presentes en las diferentes zonas. Una tendencia actual en diferentes países es la de sustituir, los combustibles utilizados fundamentalmente en los vehículos automotores por combustibles alternos de baja reactividad. Un ejemplo de lo anterior es la propuesta de sustituir en la ciudad de México, la gasolina en los vehículos por el gas licuado del petróleo, que tiene como principal constituyente el butano, debido a que es un hidrocarburo de baja reactividad, considerando que el tiempo de vida entre el n-butano y los radicales hidroxilo se lleva a cabo en un tiempo fotólisis del hidrocarburo de 4.7 días.

Sin embargo, es posible encontrar un efecto sinérgico del butano con otras sustancias presentes en la atmósfera, por lo que resulta sumamente importante estudiar su comportamiento cinético en presencia de ciertos compuestos que se encuentran comúnmente en atmósferas altamente contaminadas a través del mecanismo de reacción propuesto en este artículo con una serie de reacciones tomando como base algunas de las reportadas por Atkinson R.

El gas licuado de petróleo, cuyo componente principal es el butano, es utilizado hasta la fecha como combustible de uso común en casa habitación de la ZMCM, de hecho en el censo de 1990 se reportó el consumo de 287, 232 x 10³ m³ de este combustible, del cual se desconocen las posibles fugas, que son fuentes fijas importantes en la zona de estudio.

En una campaña de monitoreo atmosférico realizada por Ruiz M. E. et al [8], en cuatro puntos geográficos de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, Pedregal, Tlalnepantla, Xalostoc y SEDUE, se determinó que 16 COVs constituían más del 50% de las muestras. Los compuestos predominantes, que rebasaban en forma individual el 4%, fueron: Tolueno, n-pentano, i-pentano, n-butano, propano y etileno + acetileno. Para un período posterior, reportaron que de los 200 compuestos detectados de la mezcla atmosférica, solamente 24 constituían el 60% de los COVs y son los

mismos en todas las muestras, por lo que se considera que son las especies más significativas. En la tabla 1 se resumen los valores promedio y el porcentaje calculado.

Las especies que presentan concentraciones más elevadas son el propano, butano, tolueno, y la mezcla de etileno + acetileno, los que constituyen entre el 25% y 45% de cada muestra.

Los seis compuestos carbonílicos identificados y cuantificados fueron: Formaldehído, acetaldehído, acetona, benzaldehído, isopropil-metilcetona y hexanal; los tres primeros son los más abundantes, su concentración es de al menos de un orden de magnitud mayor que el resto de los compuestos.

En este trabajo se presentan los resultados de simulación de la cinética química de las reacciones fotoquímicas más probables que se pueden llevar a cabo entre el n-butano y los óxidos de nitrógeno aumentando la concentración de compuestos carbonílicos (formaldehído, acetaldehído, propanal y butiraldehído) presentes en la atmósfera de la ZMCM y formados en el mecanismo de reacción, para analizar el efecto de estos contaminantes secundarios y de la relación HC/NO_x.

Tabla 1. Compuestos Orgánicos significativos en la ciudad Zona Metropolitana de la Ciudad de México

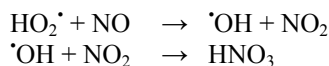
Componente	ppbC (1992)	%	ppbC (1993)	%
Etileno-Acetileno	6.15	9.90	6.14	8.79
Etanol	1.27	1.90	1.42	2.04
Propano	1.00	1.60	1.27	1.82
Propano	11.38	18.30	15.20	21.77
i-Butano	3.30	5.30	4.80	6.87
1-Buteno	1.41	2.26	0.84	1.20
1,3 Butadieno	0.40	0.60	0.20	0.29
n-Butano	7.76	12.50	9.24	13.23
t-2-Buteno	1.10	1.70	0.48	0.69
Olefinas C ₅	2.11	3.40	0.96	1.37
i-Pentano	3.80	1.70	3.98	5.70
n-Pentano	3.25	5.52	3.43	4.90
MTBE	1.15	1.85	1.61	2.30
Metilpentano	3.17	5.10	3.35	4.79
n-Hexano	1.75	2.80	1.61	2.30
ETBE	0.33	0.50	0.18	0.26
Benzeno	1.22	1.96	1.33	1.90
Metilhexano	1.61	2.60	1.24	1.78
n-Heptano	0.87	1.40	0.96	1.37
Tolueno	4.90	7.90	5.54	7.93
Xylenos	2.76	4.40	3.20	4.58
Estireno	0.60	0.90	0.26	0.37
α Pineno	0.57	0.90	0.29	0.42
Trimetilbenzeno	1.90	3.00	2.29	3.28

2. MATERIAL Y MÉTODOS

Para realizar la evaluación del n-butano como combustible alternativo, en primer término se propone el mecanismo de reacción de formación del smog fotoquímico a partir de tres etapas. La primera etapa corresponde a la iniciación en la que están involucradas las siguientes tres reacciones del ciclo de smog fotoquímico básico:



La segunda etapa corresponde a la propagación de radicales libres formados por las reacciones del n-butano iniciada con los radicales hidroxilo que se lleva a cabo en un 85% a través de las siguientes 19 reacciones por la vía de reacción A.



$$\begin{aligned}k_{30} &= 1.214 \times 10^4 \\ k_{31} &= 1.613 \times 10^4\end{aligned}$$

Las cuales involucran radicales libres que se forman en las reacciones intermedias y compuestos inorgánicos que se encuentran en la atmósfera y cuyas constantes cinéticas son del orden de $10^4 \text{ ppm min}^{-1}$, por lo que la probabilidad de que se lleven a cabo, es mayor a la de cualquier otra.

3. MECANISMO DE REACCIÓN

Tomando en cuenta que el butano, contiene en su molécula dos átomos de carbono primarios y dos secundarios, la oxidación del compuesto al reaccionar con el hidroxilo presente en atmósfera, puede producir peróxido de sec-butilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2^\bullet)\text{CH}_3$), que se forma por adición del oxígeno en los carbonos secundarios o bien peróxido de butilo ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}_2^\bullet$), por adición de oxígeno en los carbonos primarios. De acuerdo al radical que se forme se pueden llevar a cabo las dos vías de reacción en la formación del smog fotoquímico.

En la figura 1 se muestran las dos vías de reacción en base a los radicales libres formados por la reacción del radical hidróxilo.

El radical $\bullet\text{OH}$ puede extraer del n-butano dos diferentes tipos de hidrógeno, en el mecanismo de la vía A extrae un hidrógeno secundario produciendo el peróxido de secbutilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2^\bullet)\text{CH}_3$ por adición de oxígeno en los carbonos secundarios y al reaccionar en presencia de oxígeno se libera el primer compuesto carbonílico, el acetaldehído. En el mecanismo de reacción por la vía B se extrae el hidrógeno primario, llevándose a cabo reacciones en átomos de carbonos terminales formando consecutivamente butiraldehído, propionaldehído, acetaldehído y finalmente formaldehído, liberando en cada reacción de fotólisis CO o CO_2 .

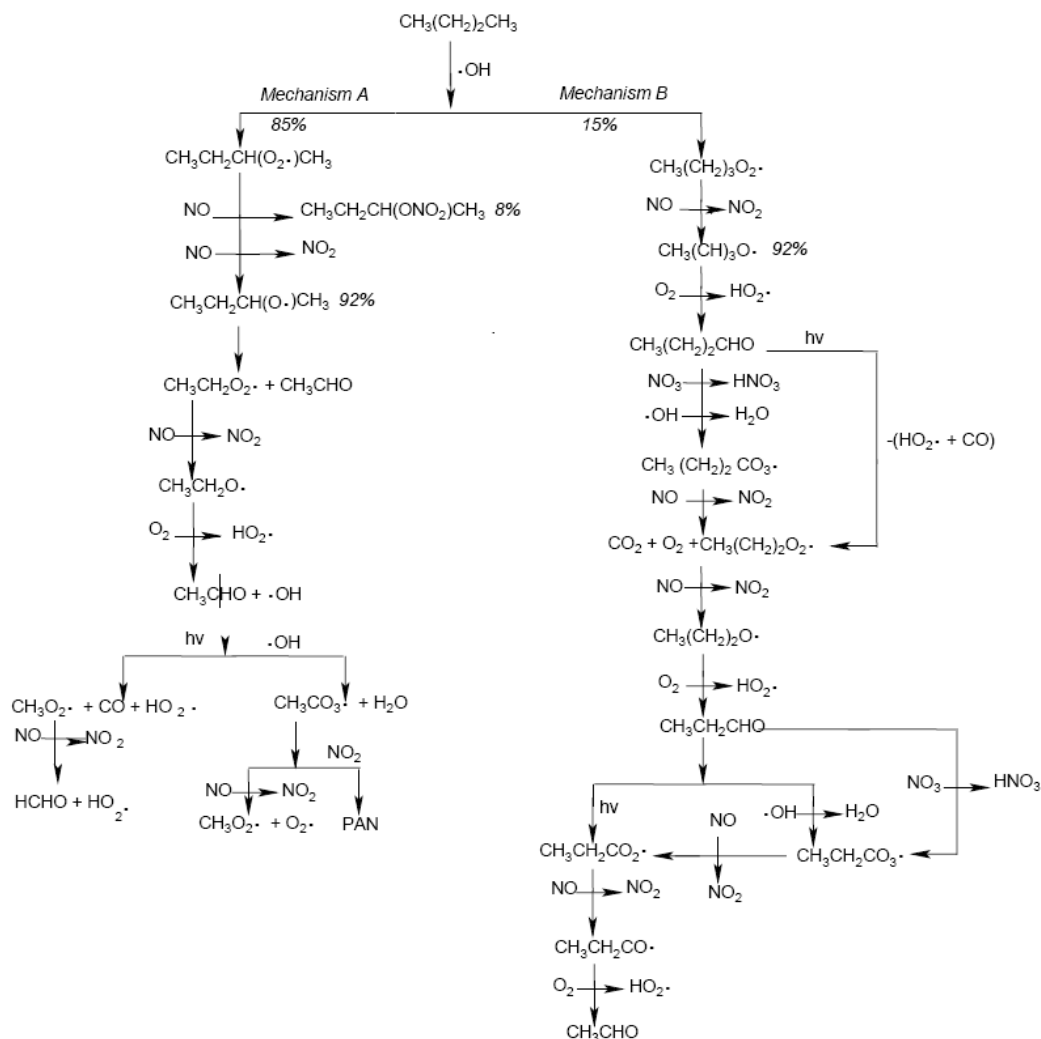
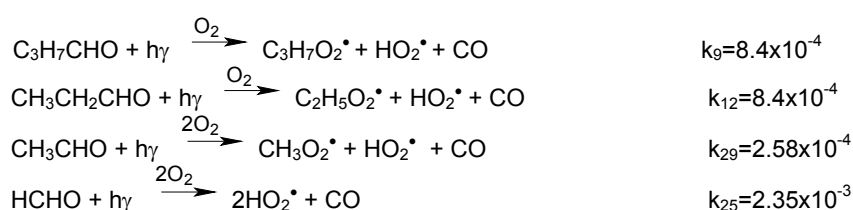


Figura 1. Mecanismos de reacción del n-butano

En ambas vías de reacción, el NO es oxidado a NO₂ por los radicales peróxido (RO₂•) y alcoholóxido (RO•), los alcoholóxidos formados en la vía de reacción A sufren ruptura formando acetaldehído el cual finalmente, por fotodisociación, produce formaldehído. En la vía de reacción B, se forma el butiraldehído, el cual tiene dos posibilidades de reacción, en una forma peróxido de propilo, el cual es reducido a propionaldehído, para posteriormente formar acetaldehído y finalmente formaldehído y en la otra, sufrir fotólisis, liberando bióxido de carbono para formar propionaldehído, acetaldehído y finalmente formaldehído. En la vía de reacción A, se producen un total de 24 reacciones mientras que en la vía de reacción B, 33 reacciones. En ambos casos se forman radicales libres, se lleva a cabo la oxidación del NO, y se forma una serie de contaminantes secundarios, como los compuestos carbonílicos, nitratos de peroxiacilo y ácido nítrico.

Las reacciones que necesitan presencia de luz son las siguientes precisamente son en las que intervienen los compuestos carbonílicos, los cuales favorecen también la formación de peróxidos que oxidan el NO emitido directamente por las fuentes de combustión fijas o móviles, aun cuando se encuentre controlada la emisión de NO₂ siendo este óxido el que favorece el ciclo de smog fotoquímico básico por la acción de la luz.



Estas reacciones se verán favorecidas durante la época del año cuando hay mayor incidencia de luz solar, que corresponde a los meses comprendidos entre octubre y mayo, en el que se presentan inversiones térmicas con mayor frecuencia, y baja precipitación pluvial, por lo que la acumulación de oxidantes en las capas bajas de la atmósfera es muy elevada; también el formaldehído, formado durante este periodo, tiende a acumularse, puesto que la falta de lluvia no le permite solubilizarse (180 cm³ gas. cm³ de agua) y removerse por deposición húmeda, llegando a reportarse hasta 0.35 ppm de ozono en la estación de monitoreo Acatlán.

A continuación procedimos a realizar la simulación numérica del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales generadas por las vías de reacción descritas anteriormente, a partir de diferentes condiciones iniciales de concentración del n-butano, de los óxidos de nitrógeno y de los compuestos carbonílicos, obteniendo las gráficas correspondientes de la formación y evolución de los contaminantes formados, como ozono, nitrato de peroxiacetonitrilo (PAN), ácido nítrico y compuestos carbonílicos.

El cambio de concentración, con respecto al tiempo de una especie, se representa matemáticamente por medio de una ecuación diferencial ordinaria. En los casos estudiados, las vías de reacción pueden ser representadas como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales, de la siguiente forma:

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i(C_1, \dots, C_n), \quad i = 1, \dots, n$$

donde C₁, C₂...C_n representan las concentraciones de cada una de las n especies químicas que en este caso corresponden a 19 y 27 de acuerdo a cada vía de reacción.

El problema principal para realizar la integración precisa de los sistemas de ecuaciones diferenciales que representan las vías de reacción de la química atmosférica, es la amplia variación de la magnitud de las constantes cinéticas, lo cual genera un sistema de ecuaciones diferenciales rígido.

Con el fin de resolver este tipo de sistemas de ecuaciones, desarrollamos un programa original en lenguaje C++ Builder, el cual tiene una parte de cálculos numéricos y otra de visualización de resultados. En este programa se integró el paquete computacional CVODE, de uso general, diseñado para la solución de sistemas rígidos.

La matriz jacobiana necesaria para el uso adecuado del paquete CVODE, se calculó analíticamente a partir de las ecuaciones cinéticas generadas por las reacciones químicas.

La simulación de la cinética química de las vías de reacción, se realizó a partir de diferentes condiciones iniciales, con el fin de apreciar el cambio de las concentraciones de cada especie al transcurrir el tiempo, tomando como máximo 5000 segundos.

Este programa de simulación permite asignar un gran número de reacciones y variar las condiciones iniciales, de tal forma que ha sido posible realizar el estudio de la cinética de reacción de los VOCs encontrados en la ZMCM y además permite predecir el efecto del cambio de combustibles o gasolinas mejoradas.

Para realizar la simulación de las vías de reacción, se consideró un reactor a volumen y temperatura constantes, donde únicamente se llevan a cabo las reacciones señaladas para cada una de las vías.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Para las dos vías de reacción en los tres casos en todos estudiados, se asignaron como condiciones fijas iniciales, las concentraciones de NO_x más cercanas a una atmósfera altamente contaminada, 0.1 ppm de NO₂, y de 0.01 ppm de NO. La concentración inicial del hidrocarburo C₄H₁₀, fue de 0.1 ppm, considerando que la emisión permitida por la legislación mexicana en las normas de emisión de hidrocarburos totales, NOM 041 ECOL 93 (7), para los autos de modelos anteriores a 1979 es de 700 ppm, y para modelos de 1994 a la fecha, es de 200 ppm, y que se emiten en promedio 400 compuestos.

El estudio de cinética de reacción del n butano se realizó con tres casos diferentes, en el primero no se consideró la presencia de compuestos carbonílicos, en el segundo y tercero se aumentó la concentración de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y butaldehído aumentando la concentración de cada uno de ellos respectivamente, de tal forma que la concentración no solo es por su presencia en atmósferas altamente contaminadas, sino por ser compuestos secundarios formados en cada vía de reacción. Las condiciones iniciales para cada caso se muestran en las tablas 2 y 3.

La concentración elevada del formaldehído en el tercer caso corresponde al límite máximo permitido por la American Industrial Higiene Association para una jornada de trabajo de 8 hrs. diarias en ambientes externos, aun cuando se han reportado concentraciones que han excedido los 2mg L-1 de formaldehído en algunas zonas urbanas.

Tabla 2. Condiciones iniciales para mecanismos de reacción del n-butano vía A

	ppm Caso 1	ppm Caso 2	ppm Caso 3
NO	0.01	0.01	0.01
NO ₂	0.1	0.1	0.1
O ₃	0	0	0
Butano	0.1	0.01	0.1
CH ₃ CHO	0	0.02	0.2
HCHO	0	0.08	0.8

Tabla 3. Condiciones iniciales para mecanismos de reacción del n-butano vía B

	ppm Caso 1	ppm Caso 2	ppm Caso 3
NO	0.01	0.01	0.01
NO ₂	0.1	0.1	0.1
O ₃	0	0	0
Butano	0.1	0.1	0.1
C ₃ H ₇ CHO	0	0.01	0.1
C ₂ H ₅ CHO	0	0.015	0.15
CH ₃ CHO	0	0.025	0.25
HCHO	0	0.06	0.6
PAN	0	0	0
HNO ₃	0	0	0

En ambas vías, bajo estas condiciones, como se muestra en las figuras 2 y 3, el butano no se consume, el dióxido de nitrógeno se reduce a NO y la formación de ozono es muy baja, del orden de 0.03 ppm, es decir que la reactividad del n butano es muy baja y la producción de ozono se debe principalmente al ciclo de smog fotoquímico básico lo cual no explica la disminución de VOCs en el transcurso del día y se acumularía el butano en la atmósfera.

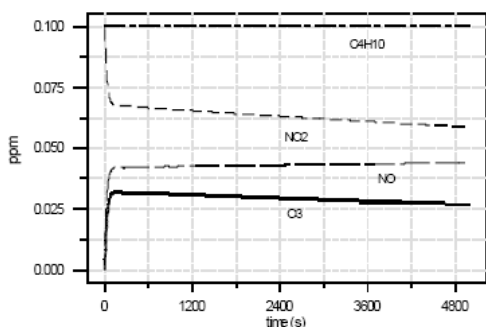


Figura 2. Reacción vía "A" HC/NO_x=0.909

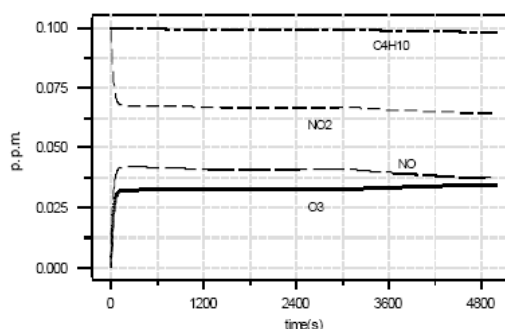


Figura 3. Reacción vía "B" HC/NO_x=0.909

Sin embargo, al realizar la simulación de las vías de reacción del n-butano, en presencia de compuestos carbonílicos, lo cual es altamente probable en la zona de estudio, se observa alta reactividad en la formación de smog fotoquímico, debido al efecto sinérgico entre formaldehído y n-butano.

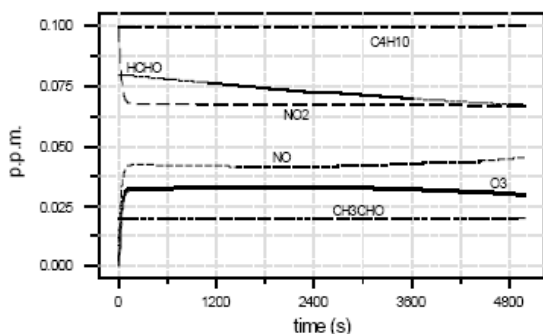


Figura 4. Reacción vía "A" $HC/NO_x=1.8$

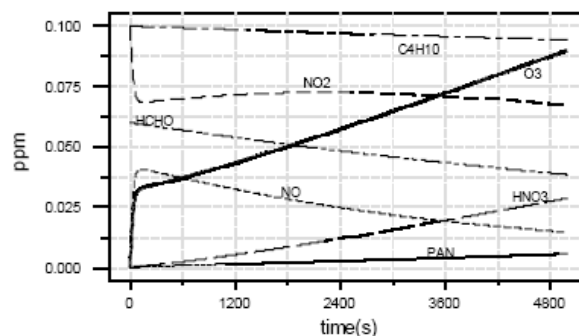


Figura 5. Reacción vía "B" $HC/NO_x=1.8$

En el que se consideran concentraciones iniciales de compuestos carbonílicos, de tal forma que la concentración mayor corresponde al HCHO, ya que por ser el producto final de las reacciones de fotooxidación, su concentración suele ser mayor en atmósferas altamente contaminadas, podemos observar que por la vía de reacción A, no se aprecian cambios significativos en la reactividad de las especies (figura 4), mientras que por la vía de reacción B, el butano se consume más fácilmente, lo mismo que algunos compuestos carbonílicos, produciéndose ozono a niveles de alrededor de 0.1 ppm. Se forma acetaldehído, se consume la tercera parte de formaldehído y llegan a producirse alrededor de 0.028 ppm de ácido nítrico en 5000 segundos, alcanzando el sistema la máxima reactividad en tan solo 97 segundos (figura 5).

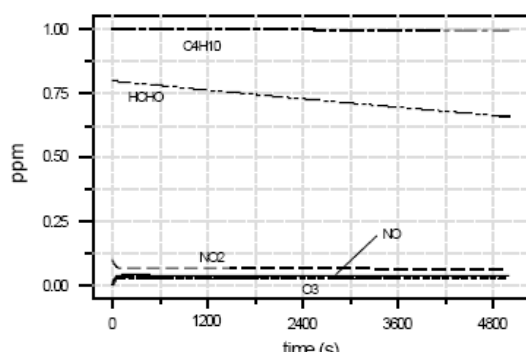


Figura 6. Reacción vía "A" $HC/NO_x=20$

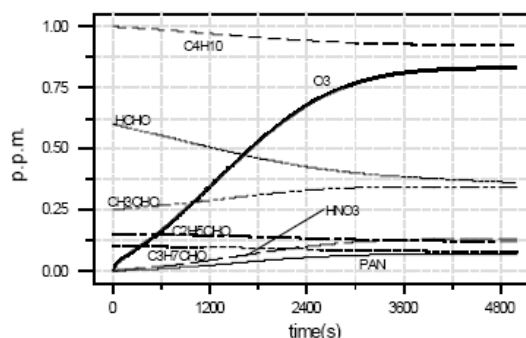


Figura 7. Reacción vía "B" $HC/NO_x=20$

Si se aumenta diez veces la concentración de compuestos carbonílicos y la relación de HC/NO_x la fijamos en 20, la producción de ozono en la primera vía de reacción es muy similar a los casos anteriores (figura 6), mientras que en la segunda vía, llega a alcanzar más de 0.83 ppm de ozono, observándose consumo de butano, butiraldehído y formaldehído, duplicándose la concentración de acetaldehído y formándose cantidades significativas de propionaldehído, PAN y ácido nítrico (figura 7).

A continuación se muestran se muestran en los cuadros 4 y 5 los resultados de las simulaciones, sus condiciones iniciales, los cambios de concentración en el tiempo en que donde se observa la reactividad máxima del sistema y los resultados a los 5000 segundos para ambas vías de reacción.

Tabla 4. Resultados del mecanismo de reacción del n-butano vía A

	Caso 1			Caso 2			Caso 3		
	ppm inicial	ppm en 45 s.	ppm en 5000 s.	ppm inicial	ppm en 45 s.	ppm en 5000 s.	ppm inicial	ppm en 45 s.	ppm en 5000 s.
NO	0.01	0.042	0.038	0.01	0.042	0.045	0.01	0.042	0.036
NO ₂	0.1	0.068	0.065	0.1	0.068	0.067	0.1	0.068	0.063
O ₃	0	0.03	0.034	0	0.032	0.03	0	0.032	0.35
Butano	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CH ₃ CHO	0	0	0	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2	0.2
HCHO	0	0	7.4 e-5	0.08		0.067	0.8		0.66
HNO ₃	0	0	0	0	0-0	0	0	0-0	0.004

Tabla 4. Resultados del mecanismo de reacción del n-butano vía B

	Caso 1			Caso 2			Caso 3		
	ppm inicial	ppm en 97 seg.	ppm en 5000 s.	ppm inicial	ppm en 97 s.	ppm en 5000 s.	ppm inicial	ppm en 60 s.	ppm en 5000 s.
NO	0.01	0.043	0.038	0.01	0.041	0.014	0.01	0.026	2.80E-07
NO ₂	0.1	0.067	0.065	0.1	0.069	0.067	0.1	0.083	4.90E-04
O ₃	0	0.032	0.034	0	0.033	0.09	0	0.035	0.83
Butano	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.094	0.1	0.1	0.093
C ₃ H ₇ CHO	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1	0.08
C ₂ H ₅ CHO	0	0	0	0.015	0.015	0.015	0.15	0.15	0.012
CH ₃ CHO	0	0	0	0.025	0.02	0.037	0.25	0.25	0.34
HCHO	0	0	0	0.06	0.059	0.038	0.6	0.06	0.34
PAN	0	0	0	0	1.30E-03	0.06	0	0	0.13
HNO ₃	0	0	0	0	4.50E-03	0.028	0	0	0.069

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y después del análisis de reactividad del n-butano, se puede concluir que las especies químicas formadas en las reacciones intermedias tanto en la vía de reacción A como en la B, son de baja reactividad en la formación de smog fotoquímico en ausencia de concentraciones iniciales de compuestos carbonílicos.

Cuando están presentes algunos compuestos carbonílicos, es en la vía de reacción B donde, se observa la reactividad del butano, a partir del cual se forman contaminantes secundarios, como el butiraldehído, PAN y ácido nítrico, así como diversos radicales libres intermedios, que pueden fomentar la reactividad de otros compuestos orgánicos volátiles o producir serias consecuencias en el medio ambiente.

Debido a que en la Ciudad de México se ha reportado, en elevada proporción, la presencia de compuestos carbonílicos en la atmósfera, deben realizarse más estudios antes de adoptar el gas LP como combustible alternativo, así como prestar la suficiente atención a las fuentes de emisión y a los mecanismos de formación del formaldehído, ya que éste cataliza la formación de smog fotoquímico a partir del n-butano.

La elevada concentración de acetaldehído detectada en la atmósfera de la ciudad de México, puede deberse a las reacciones estudiadas en este trabajo.

Las condiciones extremas del tercer caso permiten predecir el efecto nocivo de la fuga de gas licuado de petróleo en fuentes fijas y entrar en contacto con concentraciones de formaldehído permitidas por algunas organizaciones internacionales en ambientes de trabajo externo.

Es importante que se regulen y controlen las fugas de gas LP tanto en fuentes fijas, como en tanques de depósito estacionario, en calentadores en casas habitación, así como y en los camiones repartidores de gas.

El impacto ambiental que tiene la fuga del n butano en la atmosfera es la potencialización de la contaminación atmosférica ya que aumenta la concentración de contaminantes secundarios de tipo carbonílico, tales como el butiraldehído, acetaldehído y formaldehído los cuales, catalizan las reacciones fotoquímicas en la atmosfera convirtiendo al n butano en un compuesto reactivo. Durante el estudio de la cinética química del n butano también se forman otros compuestos como son el nitrato de peroxiacetonitrilo (PAN) el cual en elevadas concentraciones, aporta a la atmosfera un color café que también produce irritación en los ojos y por ultimo produce acido nítrico el cual puede producir lluvia acida

4. REFERENCIAS

- Atkinson R., (2000), Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmospheric Environment, Vol 34, 2061-2101.
 Atkinson, R., (1997), Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. J. Phys. Chem. (Ref.). Data, Col. 26, No. 2, 215-290.
 Atkinson, R., and Lloyd, A.C. (1984), Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. J. Phys. Chem. Ref. Data. 13, 315-444.,.
 Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crutzen, P.J., Hampson Jr., R.F., Kerr, J.A. (Chairman), Rissi M.J., Troe, J., (1997) Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, Vol. 26, No. 521-1011.

- Baez P., Padilla H.G. and Belmont R.D., (1993) Scavenging of Atmospheric Formaldehyde by wet Precipitation, *Environmental Pollution*, V 79, 271-275
- Carter W.P.I., (2003), Summary of status of VOCs reactivity estimates Available on the world-wide web at: <http://www.cert.acr.edu/~carter/reftab.html>.
- Diario Oficial de la Federación 13 febrero (2002), Programa Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2001-2006,
- E. Bueno, P. Lopez, V. Gutierrez, B. Cardenas, A. Kamiya and S Wakamatsu, (2001), Seasonal Trends of Total and Specific VOCs at the Southeast of Mexico City, 8 Th International Conference on Atmospheric and Application to Air Quality. ASAAQ Japan.
- García A.S., Kuc M.V.Z., Salcedo M.A.P. (1996) Compendio Estadístico 1986- 1995, RAMA, Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, INEGI, (1999), Estadísticas del Medio Ambiente .,.
- Inventario de Fuentes de Emisión de Precusores de Ozono y CO en la ZMCM (1995) Departamento de Distrito Federal, RAMA.
- León R.F.Ma. (1998), Análisis Comparativo de los Mecanismos de Reacción y Cinética Química de los Compuestos Orgánicos Volátiles para la Formación de Smog Fotoquímico en la Ciudad de México, , Madrid, España., Tesis Doctoral.
- McRae, G.J., Goodin, W.R., Seinfeld, J.H. (1982) Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemical reacting flows. *Journal of Computational Physics*. 45. 1-42.
- Norma Oficial Mexicana NOM-041-ECOL/93 (1993). Contaminantes de vehículos de gasolina. Diario Oficial de la Federación.
- Ruiz, M. E., Arriaga, J.L., García, I. (1996). Determinación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Atmósfera de la C. de México Mediante el Uso de Sistemas Ópticos y Métodos Convencionales. *Atmósfera* 9, pp. 119-135.,

5. AVISO DE RESPONSABILIDAD

Los autores son los únicos responsables de todo el material que se incluye en este trabajo.