

LOS MÉTODOS MULTIVARIADOS PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN PETROLÍFEROS SOBRE LOS NIVELES DE BIÓXIDO DE AZUFRE ATMOSFÉRICO

Ma. Magdalena NAVA¹, José Luis BRAVO² y Jorge Raúl GASCA¹

¹ Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Investigación del Medio Ambiente y Seguridad. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Del Gustavo A. Madero, CP 07730, México, D.F.

² Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias de la Atmósfera, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D.F.

(Recibido marzo 2002, aceptado octubre 2003)

Palabras clave: contaminante atmosférico, bióxido de azufre atmosférico, combustibles fósiles, métodos multivariados

RESUMEN

Se estudia el efecto de la disminución en la concentración de azufre en los petrolíferos utilizados en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), en la concentración del bióxido de azufre (SO₂) atmosférico durante el periodo de 1986 a 2001. Para este fin se elaboró una memoria cronológica para identificar la vigencia de las estrategias para mejorar la calidad del aire en este periodo de quince años, en particular, la reformulación y sustitución de diversos petrolíferos para reducir el aporte de azufre a la atmósfera, considerando que al efectuarse la combustión se forma principalmente bióxido de azufre, en menor medida trióxido de azufre y compuestos asociados a las partículas. Se presenta la evolución temporal durante este periodo, tanto de la demanda de combustibles, como de su respectivo contenido de azufre. Se encontró que no obstante el incremento de 18 % en el consumo de petrolíferos de 1988 a 2001, su contenido de azufre total decreció en 94 % mientras que la concentración atmosférica de SO₂ se abatió en 70 %. Se aplicaron los métodos estadísticos de Análisis de cúmulos y Análisis de series de tiempo a las observaciones promedio de SO₂ atmosférico de 5 sitios de monitoreo y para la ZMCM. Con el primer método se diferenciaron tres etapas, caracterizadas por el orden decreciente de la emisión primaria de azufre estimada y la concentración de SO₂ atmosférico alcanzada. El Análisis de Series de Tiempo se utilizó para determinar el comportamiento temporal y espacial de los niveles atmosféricos de SO₂ y para elaborar un pronóstico de corto plazo. Se ajustó un modelo lineal que relacionó la concentración del contaminante atmosférico SO₂ con el aporte de azufre por petrolíferos en la ZMCM. Este modelo se aplicó a los datos de la ZMCM y a cada uno de los cinco sitios. Se detectó un comportamiento atípico al final de la serie de tiempo, con excedencias al valor base de 0.02 ppm. Los valores anómalos se ubicaron en las estaciones Tlalnepantla y Xalostoc, pero fueron perceptibles en el promedio de la ZMCM y en Pedregal. El aporte de azufre estimado para la mayor concentración mensual promedio atípica de SO₂ fue de 97 toneladas por día más que la del registro por la demanda de petrolíferos. Esta cantidad puede ser atribuible al uso temporal no registrado de combustibles con alto contenido de azufre en la zona industrial norte.

Keywords: atmospheric pollutant, atmospheric sulfur dioxide, fossil fuels, multivariate methods

ABSTRACT

The effect of sulfur reduction in the derived oil fuels used in Mexico City Metropolitan Area (MCMZ) over atmospheric sulfur dioxide (SO₂) concentration was studied along the 1986 to 2001 period. In order to identify the effect of the strategies to improve air quality in this fifteen years period, the chronology of implementation of such modifications was established, particularly the

reformulation and substitution of fossil fuels to reduce sulfur compounds emission to the atmosphere. In addition to the aspect of sulfur content in fossil fuels during this period, the study also focuses on the aspect of fuel demand. The findings reveal that, in spite of the 18 % increase in oil fuel consumption on 1988 to 2001 whole period, sulfur contribution decreased 94 % while SO₂ atmosphere concentration declined 70 %. Cluster and time series analysis techniques were used in the study of SO₂ atmospheric concentration data from five monitoring locations and the mean from the MCMZ. Through Cluster analysis the observations were classified in three groups categorized according to decreasing order of sulfur content in fuels and SO₂ atmospheric concentration. Time series analysis was used to determine the temporary and spatial behavior of SO₂ concentrations and to do short term forecasting. Finally, we fitted a linear model to the sulfur contributions by fuels and SO₂ concentrations. With this model we estimated the sulfur compounds emissions according to atmospheric levels during an atypical high SO₂ concentration episode detected in Tlalnepantla and Xalostoc monitoring stations, both located in the north part of the city. The primary sulfur estimated for the monthly maximum atypical concentration was 97 tons/day higher than the value calculated from fuel sales. This episode can therefore be attributed to the temporal burning of fuels with high sulfur contents in the northern industrial part of the zone.

INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) posee características particulares; una de las principales es que en ella habita el 28.5% de la población del país por lo que desarrolla una actividad socioeconómica intensa (INEGI 1999). Las regiones que presentan estas condiciones demandan una gran cantidad y variedad de energéticos que en la actualidad y en su mayor parte son combustibles fósiles del tipo de los petrolíferos (gasolina, diesel, combustóleo, gasóleo, etc.), usados principalmente en el transporte y la industria (Pemex 2001, SENER 2002). Una consecuencia del consumo de combustibles son los problemas de contaminación atmosférica por la emisión de diversos compuestos, entre ellos el bióxido de azufre (SO₂) (GDF 2000).

El SO₂ se genera tanto de fuentes naturales como antropogénicas, de éstas, la mayor contribución proviene de la combustión de energéticos que contienen azufre (GDF 2002). Los efectos principales del SO₂ han sido ampliamente descritos como dañinos para la salud humana, así como para la vegetación y los materiales (DOF 1994a, Flores *et al.* 1995). Además, el azufre también forma sulfatos en la atmósfera que son constituyentes de los aerosoles higroscópicos los cuales disminuyen la visibilidad, pues forman parte de las brumas que se observan en las ciudades contaminadas. Asimismo, la presencia de SO₂ contribuye a la precipitación ácida, ya que es hidrosoluble y da lugar a ácidos, lo que le confiere características potencialmente dañinas (DOF 1994b, GDF 2001).

La principal emisión de este compuesto a la atmósfera de la ZMCM proviene de la industria y en segundo término del transporte (DOF 1994a) y se origina, como ya se comentó, por el empleo de combustibles fósiles.

Debido a esto, desde 1986 se impusieron compromisos a la industria petrolera, representada por Petróleos Mexicanos (Pemex), para el control de las emisiones de SO₂ a la atmósfera. Como consecuencia de estas acciones la ZMCM ha contado con diversos esquemas en la oferta de combustibles fósiles, en particular de los llamados petrolíferos (IMP 2001b). Las estrategias incluyeron los aspectos de refinación, distribución y calidad de combustibles (CMPCCA 1990).

Como es bien conocida la relación entre el contenido total de azufre de los combustibles distribuidos en una cierta región y la concentración de SO₂ en su atmósfera (JICA 1988, CMPCCA 1990), pues casi la totalidad de azufre presente en los combustibles se oxida para formar este contaminante, se propusieron y realizaron acciones orientadas a la elaboración de gasolina y diesel con menor contenido de azufre mediante la implantación de tecnologías avanzadas de hidrodesulfuración de combustibles tradicionales, así como la introducción de combustibles más limpios en las termoeléctricas, la industria, el transporte y los servicios. Todo esto ha dado como resultado que en la ZMCM se consuman combustibles con una importante reducción en su contenido de azufre (Pemex 1994, DDF 1996).

Castañeda (1997) analizó el SO₂ atmosférico en el periodo de 1988 a 1995, para determinar qué medidas de mejoramiento y cambio de combustibles tuvieron mayor impacto en la disminución del contaminante. Castañeda utilizó la técnica de análisis de series de tiempo, específicamente el análisis de intervención y encontró que la concentración de SO₂ disminuyó hasta un valor base de 0.02 ppm, debido principalmente a la sustitución de combustóleo por gas natural y la introducción de Diesel Sin.

En este trabajo se propone una metodología para estimar el beneficio obtenido en la calidad del aire en un

periodo de quince años como consecuencia de las medidas de reducción de la concentración de azufre total en los combustibles. La metodología se basa en la utilización de técnicas estadísticas multivariadas, para lo cual fue importante contar con un inventario detallado de la demanda regional de combustibles fósiles del tipo petrolíferos (IMP 2001a) para establecer el balance de azufre total en la región. Además, se contó con una base de datos aerométricos (IMP 2001b) útil para determinar el efecto ambiental por los cambios efectuados en este tipo de combustibles, específicamente en la concentración atmosférica de SO₂. Esta metodología representa una evaluación avanzada, según la clasificación de Korc (2002) en cuanto a los programas locales de vigilancia y seguimiento de la calidad del aire.

MATERIALES Y METODOS

Datos Empleados

a. Las medidas de control de la contaminación atmosférica por bióxido de azufre

Se elaboró una memoria para identificar la disminución del aporte total de azufre a la atmósfera de la ZMCM debido al uso de petrolíferos, en la que se registró en orden cronológico cada una de las reformulaciones efectuadas por tipo de combustible (IMP 2002). La memoria se integró con base en la concentración de azufre vigente por periodo, en unidades de peso máximo en porcentaje (PMS %), tanto de la selección de las especificaciones de la norma *NOM-086-ECOL-1994* (que es el valor límite permisible para los combustibles fósiles que se emplean en zonas críticas (DOF 1994a)), como del valor analítico de este tipo de combustibles que ha reportado Pemex como calidad del producto (Pemex 1994, 1999 2001). Tanto la norma (*NOM-086-ECOL-1994*) como los valores analíticos están basados en los procedimientos relativos a la determinación del contenido total de azufre en los petrolíferos, que fueron desarrollados por la Asociación Americana de Pruebas Estándares (ASTM, por sus siglas en inglés), los procedimientos *ASTM-D-4294* (2002a) y *ASTM-D-3121* (2002b) reportan el contenido total de azufre precisamente en porcentaje peso.

b. Aporte de azufre a la atmósfera de la ZMCM por el uso de diversos petrolíferos

El aporte de azufre de los petrolíferos que se usan en la ZMCM en toneladas por día (ton/día) se estimó con base en el inventario de la demanda mensual de petrolíferos del periodo 1986-2001 (IMP 2001b) expresada en miles de barriles por día (Mbd), estos valores volumétricos se convirtieron a gastos máxicos utilizando los valores de la densidad de estos combustibles reportados en la *NOM-086-ECOL-1994*. Por último, se calculó el aporte total

de azufre utilizando este gasto máxico y los valores de concentración (PMS %) que contiene la memoria cronológica, considerando en primer término el valor del reporte de calidad por producto y utilizando sólo por defecto los valores de la especificación normativa.

c. Niveles atmosféricos de SO₂ en la ZMCM

Para el análisis de la concentración de SO₂ en la atmósfera se utilizaron las mediciones horarias del periodo 1988 a 2001, procedentes de cinco estaciones de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en la ZMCM (GDF 2000), una estación por cada región en las que se ha dividido esta área. Los sitios, su clave de identificación y ubicación son: Tlalnepantla (TLA) en el Noroeste, Xalostoc (XAL) en el Noreste, La Merced (MER) en la región Centro, Pedregal (PED) en el Suroeste y Cerro de la Estrella (CES) en el Sureste. Los valores promedio por mes fueron calculados mediante un sistema de cómputo institucional para el manejo de datos aerométricos denominado SIMEDA (IMP 1995). Los sitios seleccionados cumplen con dos criterios: el primero es contar con series de tiempo de largo plazo, esto es datos históricos de al menos 10 años (Castañeda 1997, StatSoft Inc. 2001), que se cumple ampliamente, dado que los sitios cuentan con registros horarios de concentración de SO₂ de hasta 15 años, el segundo es el de disponibilidad (Nehls 1973, DDF 1996) que también se cumple, pues sus registros validados son más del 75 %.

Para el total de la ZMCM se obtuvo el promedio horario mensual de los registros de los 5 sitios en conjunto. Para fines de representación de la evolución de la demanda y del contenido de azufre se integraron los valores anuales como promedio de 12 meses.

d. Análisis estadístico

Se usó la técnica de análisis de cúmulos (Everit 1974, Mardia *et al.* 1979, Morrison 1990, StatSoft 2001) para clasificar los registros de SO₂ en intervalos específicos de tiempo, conforme se implantaron las medidas de control del contaminante, considerando como variables los promedios mensuales de concentración de SO₂ atmosférico de la ZMCM y la aportación mensual de azufre debida a los petrolíferos. Posteriormente se ajustaron modelos ARIMA (modelos auto-regresivos integrados de medias móviles) a la última etapa de los valores mensuales de concentración de SO₂ obtenida con el análisis de cúmulos. Estos modelos se usan en el análisis de series de tiempo (Wei 1989, Chatfield 1996, StatSoft 2001) y con ellos se pueden efectuar pronósticos de corto plazo. Por último, se aplicó el análisis de regresión a las etapas más estables que resultaron del análisis de cúmulos, para obtener un modelo lineal entre la concentración de SO₂ y el aporte de azufre total. El ajuste de los modelos ARIMA y el análisis de regresión se aplicaron a cada sitio seleccionado y al promedio de la ZMCM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estrategias para mejorar la calidad del aire por bióxido de azufre

El listado cronológico de las medidas o memoria se muestra en la **tabla I**. Las acciones prioritarias se enfocaron en el combustóleo, el diesel y la gasolina, cuyas especificaciones sufrieron varios cambios, que se conocen genéricamente como reformulación.

TABLA I. LISTADO CRONOLÓGICO DE LAS MEDIDAS PARA REDUCIR LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR SO₂ EN LA ZMCM

Combustible Petrolífero	de	hasta	Azufre *	
			especificación: límite máximo PMS %	calidad del producto PMS %
Gasolina				
Nova	Ene-86	Sep-92	0.15	
	Oct-92	Jul-97	0.05	
Extra	Ene-87	Ago-90	0.20	0.157
Magna-Sin	Sep-90	Dic-94	0.10	0.053
	Ene-95	Sep-96	0.05	0.049
Pemex Magna	Oct-96	actual	0.05	0.039
Pemex Premium	Dic-96	actual	0.05	0.022
Gasavión	antes 90	Oct-94	0.05	
Turbosina	antes 90	actual	0.0	
Diesel				
Diesel nacional	Ene-86	Dic-88	2.0	
	Ene-89	Abr-91	1.0	
Diesel desulfurado	Ene-86	Sep-93	0.50	0.30-0.40
Diesel-Sin	Oct-93	Dic-97	0.05	0.04-0.05
Pemex Diesel	Ene-98	actual	0.05	0.04-0.037
Diesel industrial	Nov-93	Nov-96	0.50	
Pemex Diesel				
Industrial	Dic-96	actual	0.05	
Diáfano 90	Abr-97	0.03	
Gasóleo doméstico	Oct-97	actual	2.0	
Combustóleo				
Combustóleo	Ene-86	Dic-91	4.0	3.8
Gasóleo indust.	Abr-91	Dic-97	2.0	
Invierno 91	Dic-91	Mar-92	1.5	1.5
Invierno 92	Dic-92	Mar-93	1.5	1.4
Invierno 93	Dic-93	Mar-94	1.5	1.4
Invierno 94	Dic-94	Mar-95	1.5	1.2
-----	Abr-95	Dic-97	2.0	1.7
Combustible industrial	Ene-98	actual	1.0	0.9
Gas LP	Ene-86	actual	0.140 kg/ton	

* NOM-086-ECOL (02/DIC/94) Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. DOF 1994. http://www.ine.gob.mx/dgra/normas/cont_at/cal_comb/no_086d.htm

Para el caso de combustibles para transporte, como la gasolina y el diesel, la estrategia para reducir su impacto en la atmósfera de la ZMCM consistió en la disminución del azufre. En la gasolina se logró una reducción del 60 % ya que su contenido bajó de 0.15 % a 0.05 % en peso. También se realizaron otras acciones importantes no relacionadas con el SO₂, como la disminución de su presión de vapor, de su contenido de aromáticos, olefinas y benceno, así como el uso de aditivos multifuncionales (Pemex 1994). El diesel usado al inicio del periodo de estudio fue el Desulfurado con 0.5 % en peso de azufre, pero al entrar al mercado en 1993 el Diesel Sin con 0.05 %, se logró una reducción de 90 % en su contenido, este producto se conoce actualmente como Pemex Diesel.

En los combustibles industriales (combustóleo, gasóleo y diesel) la principal medida consistió en la prohibición del uso del combustóleo para la ZMCM, debido a su alto contenido de azufre (4 %). En su lugar se introdujo gasóleo con concentración de azufre menor hasta en el 50 %; posteriormente se incluyó el combustible industrial, con 75 % menos de azufre con respecto al combustóleo. Acerca del diesel industrial se logró la reducción de 0.5 % a 0.05 %, con la incorporación de Pemex Diesel.

La evolución de la demanda de petrolíferos en la ZMCM y su respectivo aporte de azufre en el periodo 1988 a 2001

La demanda promedio anual de petrolíferos y de Gas LP se presenta en la **figura 1**, esta demanda creció de 193 Mbd en 1988 a 235 Mbd en 2001, es decir 18 % de incremento en el periodo. Los petrolíferos han contribuido con el 72 % a esta demanda, en tanto que el Gas LP aportó el 28 % restante.

La evolución del aporte de azufre por cada tipo de combustible se muestra en la **figura 2**. Durante el periodo estudiado el aporte anual de azufre de los petrolíferos a la ZMCM se abatió en 94 %, con el descenso de las 46,900 toneladas de azufre que se emitían en 1989 a las 2,800 toneladas aportadas en el año 2001. Resalta la reducción en 1991 al 50 % y en 1992 al 30 %, debidas principalmente a las estrategias implantadas en los combustibles industriales.

La aportación relativa anual de azufre a la ZMCM por petrolíferos ha variado de 99 % a 89 %; el resto lo aportó el Gas LP. En los primeros años de la década de los 90 el combustóleo y el diesel contribuyeron en mayor medida (74 %), pero a partir de 1999 la aportación principal corresponde a las gasolinas (55 %).

La demanda de petrolíferos (**Fig. 1**) y su aporte total de azufre (**Fig. 2**) muestran los continuos cambios en los combustibles utilizados en la ZMCM, siendo las acciones más importantes para la reducción de SO₂ en la atmósfera las siguientes: la sustitución de combustóleo

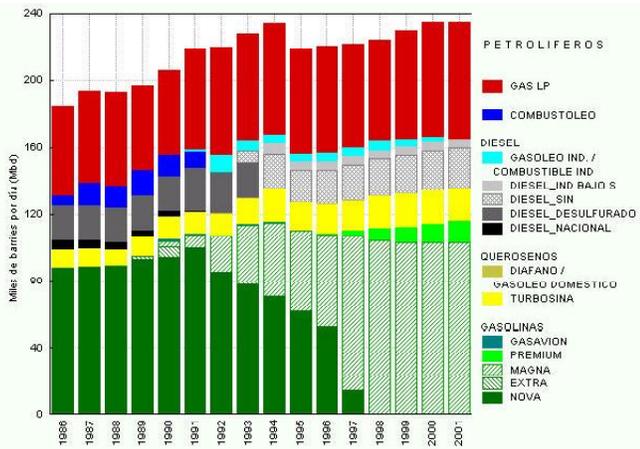


Fig. 1. Evolución de la demanda de petrolíferos para la ZMCM

por gasóleo y gas natural así como el desuso de Diesel Nacional en 1991; la reducción del contenido de azufre en las gasolinas Magna en 1990 y Nova en 1992 y la introducción del Diesel Sin en octubre de 1993 (Castañeda 1997). Las acciones más recientes son la reducción de azufre en el Pemex Diesel durante 1996 y la sustitución de gasóleo por Combustible Industrial en 1998.

La **figura 3** muestra el aporte promedio mensual de azufre por petrolíferos expresado en ton/día y se puede notar la disminución del contenido total de azufre que ha ocurrido en cada periodo específico, según se han implantado las medidas de control. Nótese que aun cuando el consumo de petrolíferos aumentó, el aporte anual de azufre decreció de 125 ton/día en 1987 a 12.3 ton/día en 2001.

Regionalización de los niveles atmosféricos de SO₂ en la ZMCM

Las medidas mencionadas anteriormente se reflejaron en el comportamiento de la concentración atmosférica promedio de SO₂. En la **figura 4(A)** se muestra el efecto general de la disminución de esta concentración para la ZMCM; en esta figura se puede observar que la reducción importante de los niveles se inició en 1992, continuó de manera apreciable en 1993 y con menor pendiente en el periodo 1994-1999. El análisis individual de los sitios seleccionados se muestra en las **figuras 4(B)** a **4(F)**, en todas las estaciones se nota también la tendencia decreciente pero con algunas particularidades. En las estaciones situadas al poniente de la ZMCM (Tlalnepantla y Pedregal) la reducción importante de las concentraciones atmosféricas de SO₂ se inició hasta 1993. En la estación Xalostoc la reducción importante ocurre en el segundo semestre de 1992 en tanto que las estaciones Merced y Cerro de la Estrella siguen el comportamiento promedio de la ZMCM.

Castañeda (1997) determinó 0.02 ppm de SO₂ como

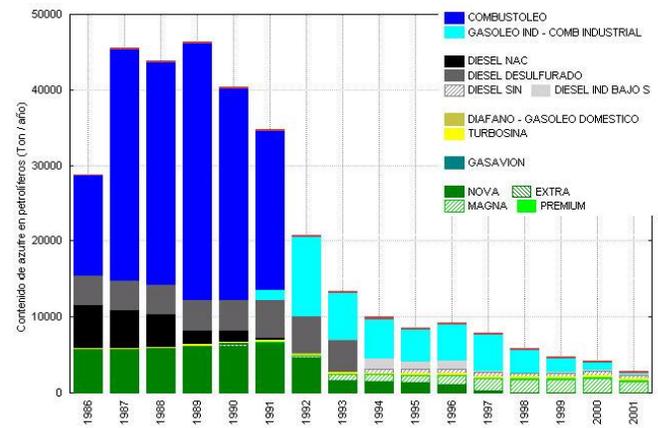


Fig. 2. Variación anual del azufre contenido en los petrolíferos de la ZMCM.

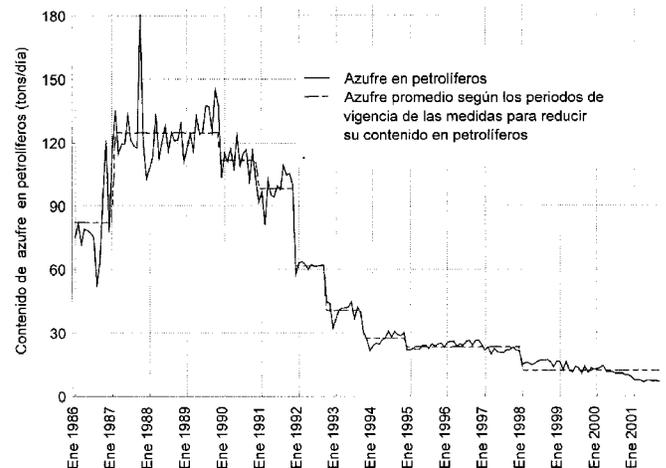


Fig. 3. Serie de tiempo mensual del azufre contenido en los petrolíferos de la ZMCM

el valor base observable a partir de 1996 en toda la ZMCM. En diciembre de 2000 y primer semestre 2001 se observaron concentraciones por encima del valor base para la ZMCM. Al analizar las series de tiempo por sitio las mayores concentraciones se ubicaron en las estaciones Tlalnepantla y Xalostoc, en el norte de la ciudad. En Tlalnepantla el máximo valor promedio de la concentración de SO₂ fue de 0.087 ppm, que es comparable con las observaciones de enero y octubre de 1992. Estas concentraciones son reportadas en los informes bimestrales de la RAMA como excedencias a los límites permisibles que no ocurrían desde 1992 (GDF 2001). La misma instancia reportó valores altos para 1996 y 1997 (GDF 1998), pero su efecto no fue tan apreciable al efectuar los promedios mensuales como en el invierno 2000-2001 y se les consideró como eventos locales, ubicados también en la zona norte de la ciudad. El Instituto Nacional de Ecología (INE 1997) reportó que en el mes de noviem-

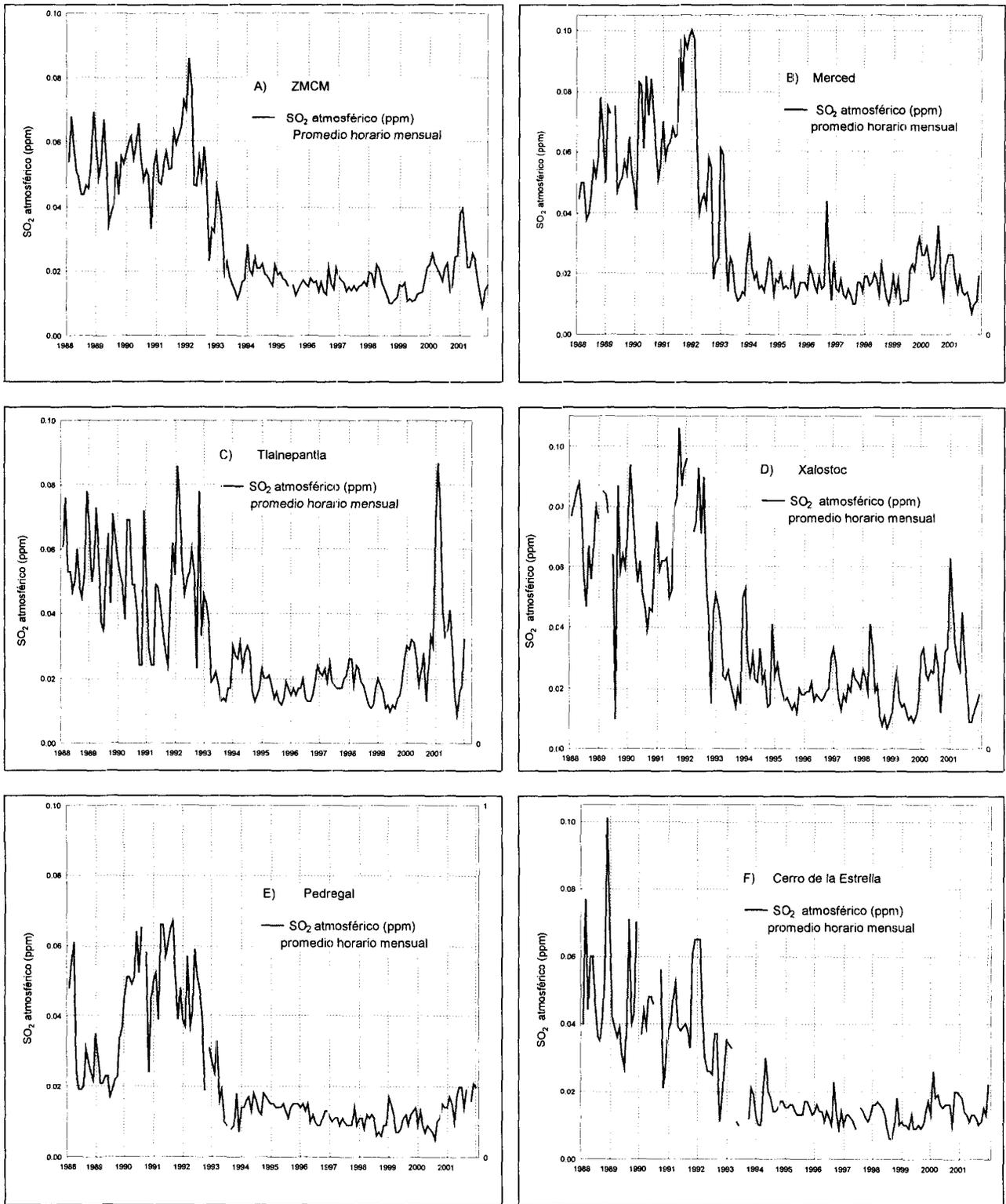


Fig. 4. Series de tiempo de la concentración de SO₂ en la atmósfera para la ZMCM y 5 sitios de monitoreo

bre de 1996 se presentaron en dos ocasiones valores por arriba de los 100 puntos IMECA, los atribuye a desfogues industriales y como eventos resultado de una situación inesperada de desabasto de gas, lo que orilló a la quema de combustóleo

En las estaciones ubicadas al centro y sur de la ZMCM (Merced, Pedregal y Cerro de la Estrella) estas anomalías tuvieron un efecto menos aparente; esto puede deberse a que son regiones básicamente habitacionales, por lo que se utiliza principalmente gas licuado, además en estas zonas se usan gasolina y diesel en el transporte. En particular la concentración de SO₂ en la estación Pedregal, situada en el suroeste, presentó desde julio de 2000 valores más altos que los registrados en el periodo de octubre de 1993 a octubre de 2000. Este incremento puede deberse al transporte de contaminantes desde la parte norte a la suroeste de la ZMCM sugerida por Bravo *et al.* (1988) y por Bravo *et al.* (2000), y no a un aumento en las emisiones, pues como se mencionó, el aporte total de azufre disminuyó aun hasta 2001. No obstante, estos valores continúan siendo los más bajos de los sitios estudiados.

Periodos de establecimiento de las medidas

Las observaciones atmosféricas y de emisión de 1988 a 2000 fueron clasificadas en 3 etapas mediante la técnica de análisis de cúmulos. Los resultados se muestran en la **tabla II** y corresponden principalmente a los siguientes periodos: las concentraciones anteriores a diciembre de 1991 (47 meses) se agrupan en el cúmulo 1, los valores desde esta fecha hasta septiembre de 1993 (22 meses) integraron el cúmulo 2 y los valores posteriores a octubre de 1993 (86 meses) forman el cúmulo 3.

El primer periodo se diferenció por un aporte importante de azufre a la ZMCM debido al uso de combustibles con alto contenido de azufre; en consecuencia, se tuvieron concentraciones altas de SO₂. El comportamiento del segundo periodo es claramente de transición, pues está caracterizado por la implantación de las estrategias con mayor impacto para la reducción del aporte de azufre. Durante este lapso las concentraciones de SO₂ fueron menores que las observadas en el periodo anterior, pero la serie de tiempo presenta un comportamiento inestable con cambios que describe Castañeda (1997) como abruptos y permanentes. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que los sectores que usan petroli-

feros tardaron algún tiempo en consumir la reserva de combustibles ricos en azufre.

El tercer periodo corresponde al más bajo aporte de azufre a la ZMCM por el uso de combustibles con menor contenido. En consecuencia se observaron las menores concentraciones atmosféricas de SO₂, considerando lo ya mencionado en cuanto a que el comportamiento de la serie de tiempo de SO₂ hasta 1996 se estabilizó en un valor base de 0.02 ppm. Lo anterior ocurre no obstante el incremento en la demanda de combustibles.

Pronóstico del comportamiento de las series de tiempo

Se ajustaron modelos ARIMA a las series de tiempo del tercer periodo, de octubre de 1993 a octubre de 2000, dado que la concentración de SO₂ en las cinco estaciones y en la ZMCM se mantuvo estacionaria. El objeto de este ajuste fue realizar un pronóstico de corto plazo y compararlo con las observaciones registradas en 2001. Los parámetros del modelo ARIMA para las cinco estaciones seleccionadas y el promedio de la ZMCM se muestran en la **tabla III**.

El pronóstico individual para cada estación y el correspondiente pronóstico regional para el promedio de la ZMCM se presentan en los gráficos de la **figura 5 (A-F)**. Los valores observados en las estaciones Merced y Cerro de la Estrella se encuentran dentro de los límites del pronóstico (intervalo de confianza de 90 %), pero los valores para las estaciones Tlalnepantla, Xalostoc, Pedregal y el promedio de la ZMCM están notoriamente fuera del intervalo a partir de noviembre de 2000.

La magnitud del incremento para la región norte de la ZMCM implica el uso de combustibles con alto contenido de azufre. En un análisis a nivel nacional Pemex (2002) explica este hecho en términos económicos, pues en enero de 2001 el precio de referencia del gas natural, sustituto del combustóleo, registró el valor máximo histórico de 3.21 pesos/m³ y sólo disminuyó hasta octubre del mismo año a 0.66 pesos/m³, por lo que el promedio anual en 2001 fue de 1.35 pesos/m³. De hecho, durante el año 2000 el precio de referencia del gas se incrementó 182 %, por lo que desde mediados de ese año algunos usuarios de gas natural reportaron el uso de combustóleo como energético de emergencia. Además, en 2001 hubo mayor demanda de gas natural por parte del sector eléctrico (Pemex 2002). Por su parte la Comisión Reguladora de Energía (CRE 2002) destaca la comparación entre los precios del gas natural y del combustóleo, en este análisis se observó que el costo del gas natural tuvo un comportamiento atípico de junio de 2000 a junio de 2001, pues alcanzó el precio máximo histórico de 0.4 pesos/millón de calorías en enero de 2000. En términos de costo por unidad de energía, el precio del gas natural fue 4.3 veces mayor que el del combustóleo, siendo que en los años anteriores la diferencia era mínima y a favor del último.

TABLA II. CARACTERÍSTICAS DE LOS CÚMULOS DE DATOS ATMOSFÉRICOS DE SO₂ DE LA ZMCM

Cúmulo / Etapa	Duración meses	Prom [S] ton/día	Desv. Est ton/día	Prom [SO ₂] ppm	Desv. Est. ppm
1	47	114.40	13.72	0.054	0.009
2	22	50.08	11.09	0.039	0.021
3	86	20.14	5.88	0.017	0.004

TABLA III. ESTADÍGRAFOS DE LOS NIVELES ATMOSFÉRICOS DE SO₂ POR REGIÓN Y PARA LA ZMCM

Técnica estadística	Tlalnepantla	Xalostoc	Sitio de Monitoreo		Cerro de la Estrella	ZMCM
			Pedregal	Merced		
<i>Análisis de cúmulos</i>						
Cúmulo / etapa	Promedio horario de SO ₂ atmosférico (ppm)					
1 / Ene 88 a Nov 91	0.050	0.069	0.041	0.064	0.044	0.054
3 / Oct 93 a Oct 00	0.020	0.021	0.012	0.018	0.014	0.017
<i>Disminución de</i>						
Ene 88 a Oct 2000	0.030	0.048	0.029	0.046	0.030	0.035
Porcentaje						
Disminución de Etapas 1 a 3	61.2	70.3	71.0	71.3	67.9	67.3
<i>Análisis de series de tiempo con el modelo ARIMA</i>						
Parámetros del modelo ARIMA para la etapa 3						
	(1,0,0)	(0,0,1)	(1,1,1)	(1,0,0)	(1,0,0)	(1,1,1)
<i>Análisis de regresión</i>						
Parámetros del modelo lineal para las etapas 1 y 3						
Pendiente						
SO ₂ (ppm) / S(Ton/día)	0.000322 ±0.000018	0.000498 ±0.000023	0.000274 ±0.000022	0.000451 ±0.000024	0.000310 ±0.000016	0.000369 ±0.000014
Ordenada al origen	0.0132	0.0111	0.0073	0.0103	0.0086	0.0102
SO ₂ (ppm)	±0.0013	±0.0016	±0.0015	±0.0016	±0.0011	±0.0010

En el segundo semestre de 2001 las concentraciones atmosféricas se redujeron, para el caso del promedio de la ZMCM hasta el valor base (0.02 ppm). La concentración de las estaciones Xalostoc y Tlalnepantla se redujo alcanzando los valores pronosticados por el modelo ARIMA dentro del 90 % de confianza. Sólo la estación Pedregal registró valores por encima de las predicciones del modelo ARIMA, aunque cabe recordar que los niveles alcanzados en este sitio son los menores y cercanos a la concentración base de 0.02 ppm.

La reducción de la concentración de SO₂ que se observó en el segundo semestre de 2001 se puede explicar por el hecho de que la diferencia de precios por unidad de energía entre el gas natural y el combustible volvió a sus valores históricos, aunque con inestabilidad en los precios del gas natural. La menor diferencia de precios por unidad de energía entre el gas natural y el combustible hizo posible otra vez el consumo del primero (CRE 2002). Además, en el 2001 se presentó una contracción en el consumo de refinados. La razón principal de esta contracción fue la desaceleración advertida en el sector industrial como consecuencia del crecimiento casi nulo de la economía (Pemex 2002).

Estimación del aporte extraordinario de azufre en enero de 2001

Para estimar la concentración de SO₂ (ppm) conociendo la cantidad primaria de azufre emitido a la atmós-

fera en ton/día se ajustaron, por el método de mínimos cuadrados, los parámetros de un modelo lineal, tanto a los datos de las cinco estaciones de monitoreo, como de la ZMCM. Se tomaron los valores de los periodos más estables, representados por los cúmulos 1 y 3. Los parámetros aparecen en la **tabla III** y en la **figura 6** se muestran las observaciones tanto para la ZMCM (**Fig. 6 A**) como para cada una de los sitios (**Fig. 6 B a F**) en función del aporte total de azufre.

La ordenada al origen representa la concentración de SO₂ en la atmósfera cuando es nulo el aporte de azufre por el uso de petrolíferos. Los valores de esta ordenada son significativos (95 % de confianza) y mayores a cero lo que indica que hay otras fuentes de azufre adicionales a las asociadas al consumo de combustibles reportado por Pemex y/o de origen natural.

Empleando el ajuste mencionado, se obtuvo el aporte de azufre a partir de las concentraciones anómalas de SO₂ observadas en las estaciones Tlalnepantla, Xalostoc, Pedregal y la ZMCM para el primer semestre de 2001. Estos valores se muestran en las gráficas de la **figura 6**. Para el caso de la ZMCM, el promedio fue de 105 ton/día en el mes de enero de 2001. Este valor representa el incremento de 97 ton/día con respecto al valor de 8 ton/día estimado sólo por el consumo de petrolíferos. Esta diferencia tan considerable corrobora que en el primer semestre de 2001 hubo otra fuente de azufre adicional a los petrolíferos distribuidos en la zona por Pemex.

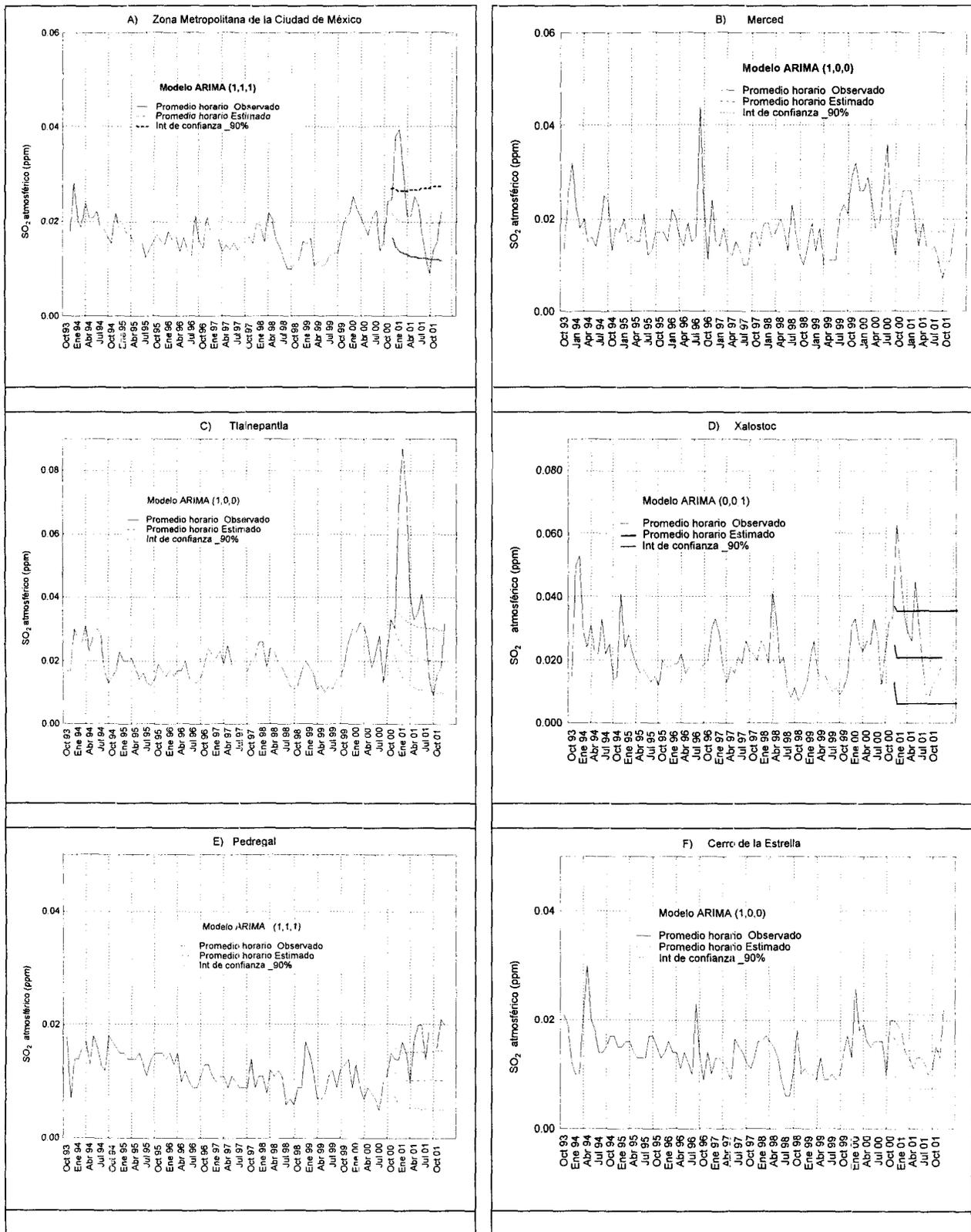


Fig. 5. Modelos ARIMA para niveles atmosféricos de SO₂. Serie de valores observados durante el periodo 1993-2000 y estimados para 2001

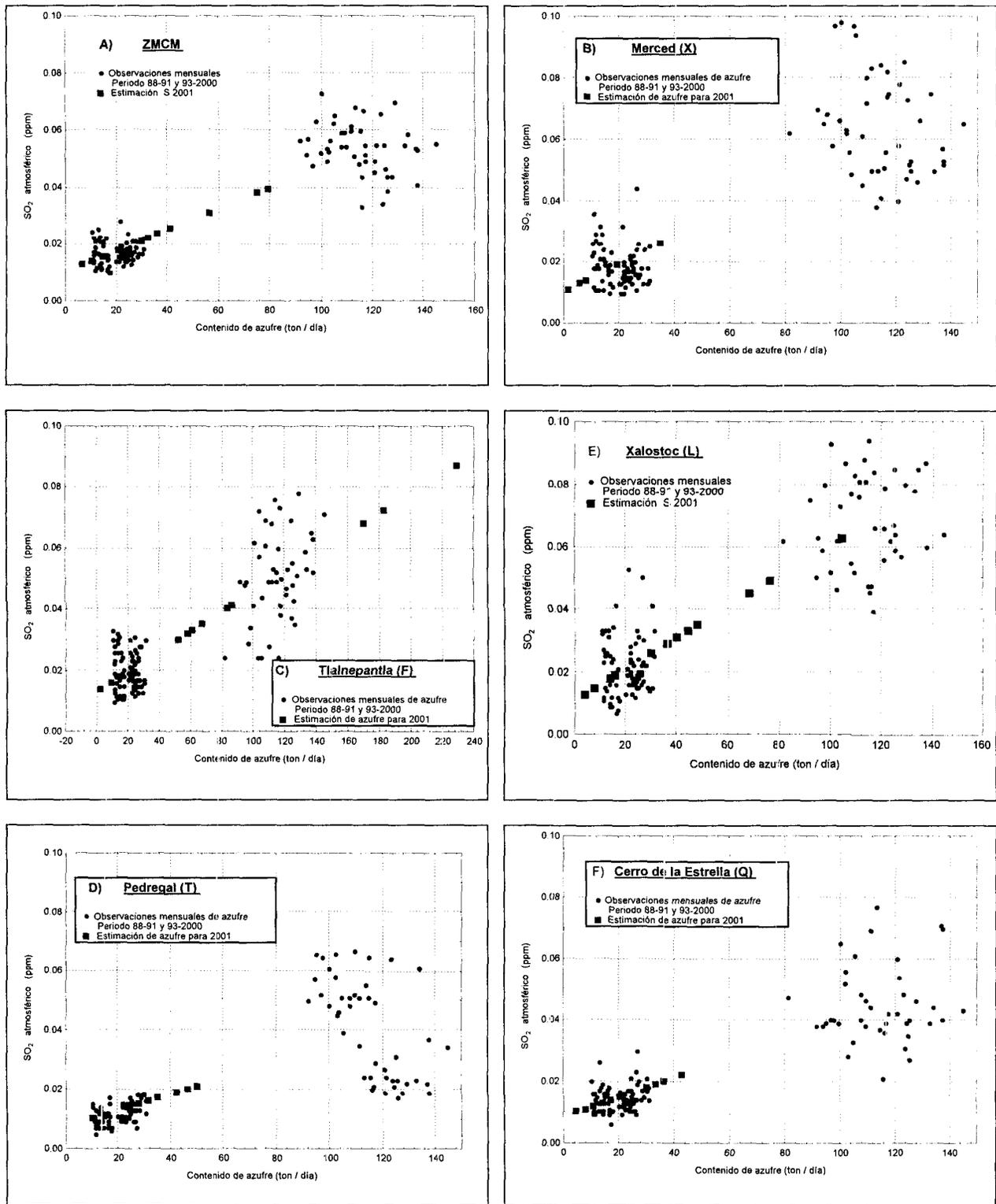


Fig. 6. Modelo lineal de SO₂ atmosférico en la ZMCM y 5 sitios de monitoreo. Periodo de 1988 a 2000, estimación para los registros de 2001

CONCLUSIONES

Se demuestra que el inventario detallado por mes, tanto del volumen demandado de los petrolíferos como de la especificación de su contenido de azufre, y la concentración atmosférica del contaminante SO₂ son las variables apropiadas para la evaluación y el seguimiento de las tareas específicas de los programas de calidad del aire dirigidas a la reducción de este contaminante.

Fue notorio que aún cuando la demanda de petrolíferos en la ZMCM aumentó de 193 a 235 Mbd en el periodo 1988-2001, el aporte total de azufre a la ZMCM se redujo de 114 ton/día en 1988 a 20 ton/día en 2000.

Las técnicas estadísticas multivariadas se utilizaron en una secuencia metodológica adecuada para evaluar las acciones para reducir el SO₂ en la atmósfera en este periodo. El orden propuesto para su utilización y las conclusiones obtenidas por su aplicación son:

a. El análisis de cúmulos permitió determinar el periodo de implantación de las estrategias y definir aquellas que en el largo plazo causaron mayor impacto en la disminución del contaminante en la ZMCM. Durante el periodo de estudio se identificaron tres etapas. La primera, que duró 47 meses, fue caracterizada por los niveles altos en el aporte de azufre y del contaminante. En la segunda etapa, con duración de 22 meses y en la que se implementaron las medidas con mayor impacto, se observó la disminución de 30 % en la concentración de SO₂, aunque fue la etapa con mayor inestabilidad en la concentración de este contaminante. La última etapa, que se inicia en octubre de 1993 y que se extendió hasta finales de 2000, se caracterizó por la estabilización tanto del aporte de azufre por petrolíferos como de la concentración de SO₂, que alcanzó un valor de 0.017 ppm. Este valor representa una reducción apreciable con respecto al valor de 0.052 ppm que se tenía a principios de los noventa, no obstante el incremento en la demanda de combustibles.

b. El análisis de series de tiempo se utilizó para determinar el comportamiento temporal y espacial de los niveles atmosféricos de SO₂ y para elaborar un pronóstico de corto plazo.

Existe una marcada zonificación de las concentraciones de SO₂ en la ZMCM, esto se pudo concluir porque los parámetros del modelo ARIMA resultaron diferentes al ajustar las series de tiempo para cada estación.

Durante el invierno 2000-2001 se presentaron valores atípicos altos de SO₂ en las estaciones Tlalnepantla y Xalostoc, pero fueron perceptibles en el comportamiento de la ZMCM y en la estación Pedregal e imperceptibles en las estaciones Merced y Cerro de la Estrella. Estos valores atípicos resultaron mayores a los pronosticados por el modelo ARIMA con un intervalo de confianza del 90 %.

c. El análisis de regresión se usó para estimar la mag-

nitud de las emisiones atípicas a partir de las observaciones de las etapas 1 y 3.

En el modelo lineal el valor de la concentración de SO₂ cuando el aporte de azufre por petrolíferos es cero, se obtiene con la ordenada al origen. Este valor es significativamente mayor a cero, por lo que hay fuentes de bióxido de azufre adicionales a las estimadas a partir del reporte en la demanda de petrolíferos. Entre estas se pueden encontrar algunas de origen natural.

Con los parámetros del modelo se calculó que la aportación de azufre fue 105 ton/día, utilizando como dato la concentración de SO₂ que se registró el mes de enero del 2001. Este valor es 97 ton/día superior a las 8 ton/día estimadas por la demanda de petrolíferos para ese mes.

Este incremento del aporte de azufre a la ZMCM puede ser atribuido al uso temporal de combustibles ricos en azufre. La causa de esta práctica ilegal fue, probablemente, el extraordinario incremento en el precio del gas natural. Lo anterior indica que las medidas de control de este contaminante deben reforzarse cuando la diferencia de los precios por unidad de energía entre el gas natural y el combustóleo sea apreciable.

AGRADECIMIENTOS

El Programa Institucional en Medio Ambiente y Seguridad (PIMAS) del Instituto Mexicano del Petróleo, coordinado por la Dra. Ma. Esther Ruíz, financió este trabajo como parte de las tareas del Proyecto de investigación D.888, que ha sido dirigido por el Dr. Uriel González. Agradecemos a los Ingenieros Víctor Sámano y Nicolás Rodríguez de Pemex-Refinación por su apoyo en la recopilación de la información de demanda de petrolíferos en la ZMCM.

REFERENCIAS

- ASTM (Asociación Americana de Pruebas Estándares) (2002a) *D4294-02 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.02 PA.USA.
- ASTM (Asociación Americana de Pruebas Estándares) (2002b) *D3120-96(2002) Standard Test Method for trace quantities of sulfur in light liquid Petroleum hydrocarbons by oxidative microcoulometry*. Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.02 PA. USA
- Bravo H., Perrin F., Sosa R. y Torres S. (1988). *Incremento de la contaminación atmosférica por ozono en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México*. Ingeniería Ambiental 1, 8-14.
- Bravo J. L., Nava M. M. y Muhlia A. (2000). *Relaciones entre la magnitud del valor máximo de ozono, la radiación so-*

- lar y la temperatura ambiente en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.* Rev. Int. Contam. Ambient. 16, 45-54.
- Castañeda P.L.E. (1997). *Análisis por series de tiempo de las concentraciones atmosféricas de SO₂ en la ZMCM.* Tesis de Licenciatura en Matemáticas Aplicadas, ENEP Acatlán. UNAM, México.
- CMPCCA (Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación en la Ciudad de México). (1990). *Programa integral contra la contaminación atmosférica (PICCA).* Un compromiso común. México, D.F.
- CRE (Comisión Reguladora de Energía). (2002). *Precios al público de petrolíferos y gas natural.* http://www.cre.gob.mx/estadisticas2/Materia_No_Regulada/Gas_Natural/Gas_natural_vs._Otros_Combustibles/prpupetgn.html
- Chatfield Ch. (1996). *The analysis of time series: an introduction.* Chapman and Hall, Londres.
- DDF (Departamento del Distrito Federal). (1996). *Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México (PROAIRE) 1995-2000.* Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), Gobierno del Estado de México (GEM) y Secretaría de Salud (SS).
- DOF (Diario Oficial de la Federación) (1994a). Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994. SEDESOL. Contaminación atmosférica. Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. México, D.F.
- DOF (Diario Oficial de la Federación) (1994b). *Normas Oficiales Mexicanas NOM-020 a 026-SSA1-1993. SS. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al valor permisible para la concentración de contaminantes en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.* 23 de diciembre de 1994. México, D.F.
- Everitt B. (1974). *Cluster Analysis.* Heinemann Educational Books, Londres.
- Flores J., López S. y Albert A. (1995). *La contaminación y sus efectos en la salud y el ambiente.* Centro de Ecología y Desarrollo A.C., México, D.F.
- GDF (Gobierno del Distrito Federal). (1998). *Informe anual de la calidad del aire en el Valle de México 1997.* México, D.F.
- GDF (Gobierno del Distrito Federal). (2000). *Compendio Estadístico de la calidad del aire 1986-1999. Zona Metropolitana de la Ciudad de México.* México, D.F.
- GDF (Gobierno del Distrito Federal). (2001). *Informe bimestral de la calidad del aire.* México, D.F. <http://www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/bimestrales/enero-febrero01.pdf>
- GDF (Gobierno del Distrito Federal). (2002). *Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México.* México, D.F. <http://www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/inventario1998/ver2/inventario1998.htm>
- IMP (Instituto Mexicano del Petróleo). (1995). *Sistema para el manejo estadístico de datos aerométricos en la ZMCM.* Informe Técnico GCA95-013. Inédito, México, D.F.
- IMP (Instituto Mexicano del Petróleo). (2001a). Demanda de petrolíferos en la ZMCM. Registro de Derecho de Autor No. 03-2001-022812422900-01. México D.F.
- IMP (Instituto Mexicano del Petróleo). (2001b). Base de datos aerométricos IMP de la RAMA en formato SMD5. Registro de Derecho de Autor No. 03-2001-113012253600-01. México D.F.
- IMP (Instituto Mexicano del Petróleo). (2002). Consulta de los registros mensuales de azufre en petrolíferos. Registro de Derecho de Autor No. 03-2002-062813154300-01. México D.F.
- INE (Instituto Nacional de Ecología). (1997). Primer Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas 1996. México D.F.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). (1999). *Estadísticas del Medio Ambiente del Distrito Federal y Zona Metropolitana 1999.* México D.F.
- JICA (Japan International Cooperation Agency) (1988). The study on air pollution control plan in the Federal District. Final Report. Japan.
- Korc M. y Maisonet M. (2002) Directrices para la elaboración de planes de acción locales para mejorar la calidad del aire. OPS/CEPIS/PUB/02.75.
- Mardia K.V., Kent J.T. y Bibby J.M. (1979) *Multivariate analysis.* Academic Press. Nueva York, Londres.
- Morrison D.F. (1990) *Multivariate statistical methods.* McGraw-Hill, Nueva York.
- Nehls G (1973). Procedures for handling aerometric data. EPA, Vol. 23 No. 3, March.
- Pemex (Petróleos Mexicanos) (1994). Seminario: calidad de los combustibles en México. Pemex-Refinación-Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.
- Pemex (Petróleos Mexicanos) (1999). Política de combustibles para la Zona Metropolitana del Valle de México. En: Taller aire limpio para la Cd. de México. Pemex Refinación, México, D.F.
- Pemex (Petróleos Mexicanos) (2001). Productos petrolíferos. Pemex Refinación, Consultoría de Seguridad Industrial y Protección Ambiental. México, D.F.
- Pemex (Petróleos Mexicanos). (2002). Memoria de labores 2001. 4: Resultados operativos y financieros. <http://www.Pemex.com.mx/memo01.html>.
- SENER (Secretaría de Energía). (2002). Prospectiva de petrolíferos 2001-2010. Dir. Gral. de formulación de políticas energéticas. México, D.F. http://www.energia.gob.mx/secundario/index_publica.html
- StatSoft Inc. (2001). Statistica version 6. Electronic textbook. Cluster Analysis and Time Series/Forecasting. <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>
- Wei W.W.S. (1989). *Time series analysis (univariate and multivariate methods).* Addison-Wesley, Redwood City, 154 p.