

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

## 1.1. EL OZONO

### 1.1.1. HISTORIA Y ESTADO NATURAL

En 1785 el químico holandés M. Van Marum observó que el oxígeno sometido a las descargas de chispas eléctricas poseía un olor peculiarmente irritante y que tenía la propiedad de empañar el mercurio. Cruikshank (1801) observó el mismo olor en oxígeno recién preparado por electrólisis, pero fue el químico alemán C.F. Schönbein (1799-1868) el primero en reconocer (1840) que dicho olor obedecía a la formación de una sustancia distinta derivada del oxígeno, a la que llamó *ozono* (del griego que significa oler).

En 1856, el químico y físico inglés Thomas Andrews, mostró que el ozono estaba formado únicamente por oxígeno, y en 1863, Soret estableció la relación entre el oxígeno y el ozono al encontrar que tres volúmenes de oxígeno producen dos volúmenes de ozono. Puesto que el ozono se obtiene directamente del oxígeno, el cual se descompone completamente en este elemento y es una mitad más denso que éste, se deduce que sus moléculas están constituidas por tres átomos de oxígeno; su fórmula es  $O_3$ . Por lo tanto, el ozono  $O_3$  es la forma triatómica del oxígeno molecular o, dicho de otro modo, es una forma alotrópica del oxígeno.

El ozono  $O_3$  es un gas azulado, inestable con un olor fuerte y penetrante, peligroso para la respiración, pues ataca a las mucosas. Su densidad es 1,66 respecto al aire y hierve a  $-112^\circ C$ , dando un gas azul índigo muy inestable. Es mucho más soluble en agua que en el oxígeno, y es absorbido por la esencia de trementina y otros disolventes orgánicos.

El ozono está presente de forma natural en pequeñas proporciones por toda la atmósfera, particularmente en la estratosfera a una distancia de unos 19 a 30 Km sobre la superficie de la Tierra, donde forma la conocida Capa de Ozono. A esas altitudes, el ozono tiene un comportamiento beneficioso puesto que filtra la radiación ultravioleta que llega a la Tierra proveniente del Sol. Por contra, al nivel del suelo el ozono tiene efectos negativos causando problemas sobre la salud y sobre la vegetación (Babor and Ibarz, 1974)

#### 1.1.1.1. Propiedades físicas del ozono

En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades físicas del ozono:

Tabla 1.1. **Propiedades Físicas del Ozono** (Babor and Ibarz, 1974)

PROPIEDADES FÍSICAS DEL OZONO	
Fórmula molecular	$O_3$
Temperatura de ebullición	$-112^\circ C$
Temperatura de congelación	$-251^\circ C$
Calor de formación	$-34,41 \text{ Kcal/mol}$
Estado físico	Gas azul pálido, irritante y picante
Densidad ( $0^\circ C$ , 760 mm)	2,144 g/L
Densidad relativa respecto al aire	1,658
Solubilidad en agua a $12^\circ C$ y 1 atm	20 $cm^3/L$ agua

La molécula de ozono (Figura 1.1) es angular, con un ángulo de  $117^\circ$ , con una estructura en resonancia entre las dos configuraciones electrónicas posibles. El ozono es diamagnético, lo que indica la ausencia de electrones desapareados.

Se disuelve muy poco en agua, sin embargo se disuelve mucho más en tetracloruro de carbono y en aceites (Babor and Ibarz, 1974)

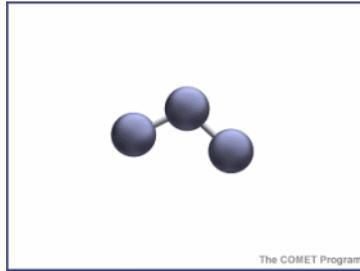


Figura 1.1. Molécula de ozono (COMET)

### 1.1.1.2. Propiedades químicas del ozono

El ozono es estable a elevada temperatura. Puede obtenerse en reacción reversible a partir del oxígeno a 1500°C. Por el contrario, en frío es un gas relativamente inestable y tiende a descomponerse para formar oxígeno según la reacción:



Esta descomposición es tanto más fácil cuanto más concentrado está el ozono. También lo descomponen algunos productos sólidos (carbón, dióxido de manganeso, etc.). Esta inestabilidad explica sus propiedades altamente oxidantes, mucho más elevadas que las del oxígeno.

Oxida en frío al yodo y a casi todos los metales, especialmente al mercurio y a la plata. Desplaza al cloro, bromo y al yodo de sus combinaciones con el hidrógeno y los metales. Oxida al máximo a los ácidos del azufre, del fósforo y del arsénico. En frío, transforma el amoníaco en nitrito y nitrato amónicos.

Otra característica del ozono es que forma ozónidos con los compuestos orgánicos no saturados. Los ozónidos puros son generalmente compuestos inestables y explosivos. Como consecuencia de la reactividad del doble enlace C=C con el ozono, éste ataca las gomas y otros polímeros orgánicos, en los cuales se observa una saturación residual tras la exposición con ozono que los hace ser más quebradizos y frágiles.

El ozono es destruido por el NO generado en los procesos de combustión de alta temperatura para dar NO<sub>2</sub>, y por el cloro generado en los CFC's para dar radicales ClO reactivos.

Para revelar la existencia de ozono, incluso en pequeña cantidad, puede emplearse el papel ozonoscópico de Houzeau: es un papel impregnado de yoduro potásico, cuya mitad ha sido sumergida en engrudo de almidón y la otra en tornasol rojo. El ozono forma con el yoduro yodo libre y potasa, con lo cual azulea las dos mitades del papel. El cloro o el dióxido de nitrógeno hubieran azuleado solamente la primera mitad y el amoníaco, solamente la segunda. Para valorar el ozono puede hacerse reaccionar con un exceso de yoduro potásico y valorar el yodo libre obtenido con hiposulfito (Babor and Ibarz, 1974).

## 1.1.2. EL OZONO EN LA ATMÓSFERA

### 1.1.2.1. Distribución del ozono en la atmósfera

El ozono es un importante constituyente de la atmósfera concentrándose en la región superior de la misma (estratosfera) y juega un papel significativo en la química atmosférica, aún incluso siendo una especie "menor" en términos de abundancia. Las concentraciones son bastante variables, pero generalmente se encuentra en unas pocas decenas de partes por millón.

La cantidad total de ozono atmosférico en cualquier lugar se expresa en términos de Unidades Dobson (UD). Esta unidad equivale a un espesor de 0,01 mm de ozono puro a la densidad que tendría si se encontrase a la presión del nivel del suelo (1 atm) y a la temperatura de 0°C. La cantidad normal

de ozono atmosférico a latitudes templadas es de alrededor de 350UD. Por tanto, si todo el ozono se llevase a nivel del suelo, la capa de ozono puro alcanzaría sólo 3,5 mm de espesor. Debido a los vientos estratosféricos, el ozono es transportado desde las regiones tropicales hasta las polares. Así pues, cuanto más cerca vivamos del ecuador, menos cantidad total de ozono nos protege de la luz ultravioleta. Las concentraciones medias de ozono en los trópicos son de alrededor de 250 UD, mientras que en las regiones subpolares son de 450 UD, excepto cuando aparecen agujeros en la capa de ozono.

A pesar de ser un componente minoritario de la atmósfera, el ozono posee una característica muy importante: en lugar de encontrarse en una concentración homogénea a lo largo de la atmósfera, dicha concentración presenta una fuerte dependencia con la altitud (Figura 1.2). La mayor concentración de ozono se encuentra en una franja de unos 20 km de ancho y centrada a unos 25 a 30 km de altura. En esta zona se alcanzan concentraciones de ozono de 10 ppm y máximos de más de  $10^{12}$  moléculas/cm<sup>3</sup>. La estratosfera contiene un 93% del total de ozono presente en la atmósfera. La troposfera contiene el resto, por lo que no cabe esperar que la producción de ozono troposférico compense la disminución del ozono estratosférico (Wayne, 2000).

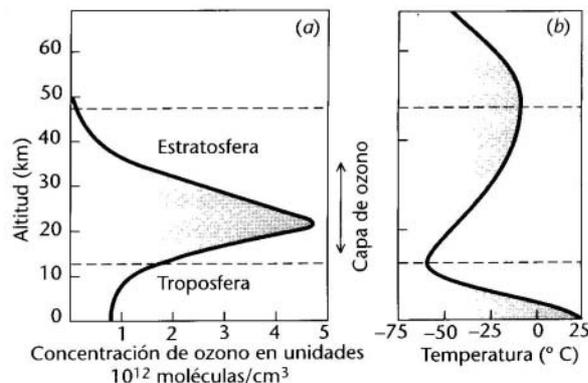


Figura 1.2. Distribución de ozono (a) y de la temperatura (b) con la altura (Baird, C. 2001)

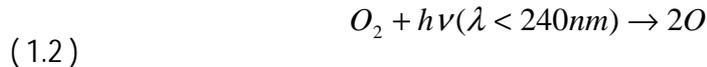
### 1.1.2.2. Importancia del ozono en la atmósfera

El ozono se concentra entre los 12 y 40 km de altura (estratosfera). En esta situación forma una capa que actúa de filtro protector evitando que la radiación ultravioleta alcance la superficie terrestre con una intensidad que pueda resultar nociva para la vida en la misma.

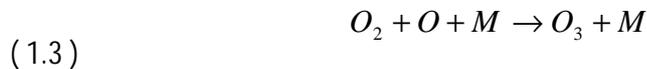
Este efecto protector se produce debido a la relación entre el espectro de absorción de ozono y la protección de la biosfera de la intensa radiación solar ultravioleta. Las macromoléculas, tales como las proteínas y ácidos nucleicos, que son características de las células vivas se ven perjudicadas por radiaciones con longitud de onda menores de 290 nm. La mayoría de los componentes de la atmósfera, especialmente el O<sub>2</sub>, filtran la radiación ultravioleta de longitudes de onda menores a 230 nm. A esas longitudes de onda, solamente 1 parte entre 10<sup>16</sup> de la intensidad solar es transmitida a través de las moléculas de oxígeno. Pero a longitudes de onda mayores de 230 nm, únicamente es el ozono la especie capaz de atenuar la radiación solar que nos llega del Sol. El ozono tiene una fuerte absorción justo en las longitudes de onda críticas (230-290 nm). Por lo tanto, es un filtro efectivo a pesar de su pequeña concentración en la atmósfera. Por ejemplo, a  $\lambda = 250\text{nm}$ , menos de 1 parte en 10<sup>30</sup> de la radiación solar incidente atraviesa la capa de ozono.

El ozono se forma en la atmósfera a partir del oxígeno molecular y de la energía suministrada por la absorción de la radiación solar ultravioleta. La única reacción química significativa que produce ozono en la atmósfera es la que transcurre entre el oxígeno atómico y el molecular (1.1). A esas altitudes (por encima de 20 km) los átomos de oxígeno provienen de la fotodisociación del oxígeno

molecular por acción de radiaciones en el ultravioleta lejano. Cada cuanto luminoso absorbido disocia una molécula según la reacción:



El oxígeno atómico se combina luego con el molecular produciendo ozono según la reacción:



Esta reacción es exotérmica y no requiere la absorción de un fotón, donde M es un tercer cuerpo, como N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> que eliminan la energía de la reacción y estabilizan la molécula de ozono.

Vemos entonces, que el ozono necesario como filtro ultravioleta depende del oxígeno atmosférico. De hecho, la concentración de ozono, y por lo tanto, su distribución en la atmósfera es un balance entre procesos de producción y eliminación. La eliminación del ozono está regulada por la química en la que intervienen otros gases traza tales como los óxidos de nitrógeno. Además, el ozono formado puede destruirse fotoquímicamente ya que absorbe primariamente en la región media del ultravioleta produciendo una inversión de la reacción anterior (1.2).

La energía ultravioleta absorbida por el ozono se transforma en calor. Por lo tanto, es la energía solar la utilizada en la formación del ozono. El resultado neto es un calentamiento en la zona de la atmósfera donde está la capa de ozono que tiene profunda influencia en la estructura de la temperatura a lo largo de la atmósfera y en su estabilidad vertical (Esteve Cano, 1999).

### 1.1.3. EL OZONO EN LA TROPOSFERA

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. Se realizaron numerosas medidas utilizando papel de test de Schönbein, el cual sólo daba información semicuantitativa. No fue hasta 1876 que en el Observatorio Municipal de París en Montsouris realizaron medidas cuantitativas continuas durante 34 años (Bojkov, 1986).

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 contaminadas no se reconoció hasta que Crutzen (1973) y Chameides (1973) propusieron que la oxidación del metano (CH<sub>4</sub>) y el monóxido de carbono (CO) en presencia de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) daban 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. A pesar de que el ozono troposférico es un gas traza, es de suma importancia puesto que es el compuesto iniciador de las cadenas de oxidación en la troposfera, ya que indirectamente produce OH y HO<sub>2</sub> que son especies altamente oxidantes. El ozono y sus derivados fotoquímicos OH y HO<sub>2</sub> 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 CO, los hidrocarburos y la mayoría de los compuestos de azufre y nitrógeno reactivos, se acumularían considerablemente en la atmósfera.

Históricamente el término "oxidante fotoquímico" ha definido aquellos contaminantes atmosféricos (ozono, nitrato de peroxoacetilo, dióxido de nitrógeno, etc). que son productos de reacciones fotoquímicas y capaces de oxidar al ión yoduro en solución neutra.

Desde un 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 negativos en la salud humana y en las plantas. La concentración natural del ozono sobre la superficie terrestre aparece referida entre límites de 10 y 50 ppb. Su concentración en áreas urbanas y en áreas rurales de continentes industrializados es mayor que la encontrada en regiones apartadas de la actividad

## 1.- INTRODUCCIÓN

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 Estados Unidos se han registrado episodios con concentraciones del orden 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 troposfera donde la temperatura es baja.

La concentración de ozono troposférico en el aire ambiente 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 troposfera 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).

### 1.1.3.1. Producción fotoquímica del ozono

El ozono suele ser considerado como un contaminante secundario ya que por lo común no es vertido directamente a la atmósfera sino que se forma a partir de contaminantes primarios (precursores) a través de reacciones provocadas por la luz solar. El fenómeno en el cual se emiten y acumulan los precursores y se dan las reacciones fotoquímicas necesarias para la formación del ozono se denomina smog fotoquímico.

La producción fotoquímica de ozono es un paso crítico en un episodio de smog fotoquímico, puesto que el resto de reacciones fotoquímicas que ocurren deben su origen o su importancia a la producción de ozono (Baird, 2001).

#### 1.1.3.1.1. El smog fotoquímico

El término smog combina las palabras *fog* (niebla) y *smoke* (humo). Originariamente se aplicó este término a los episodios de niebla que ocurrían en Londres que se caracterizaban por una niebla densa que contenía partículas de polvo y dióxido de azufre. Este tipo de smog ocurría en invierno y era una acumulación de los productos resultantes de la combustión de los combustibles fósiles en las calefacciones de los hogares, en la industria y en las centrales eléctricas en condiciones meteorológicas adversas. La principal característica del smog fotoquímico es su elevada concentración en oxidantes, principalmente ozono y compuestos peróxidos, producidos por las reacciones fotoquímicas (Baird, 2001).

Los episodios de smog fotoquímico son el principal proceso de producción de ozono troposférico. La manifestación más obvia del smog es la formación de una neblina de un color amarillento-gris-parduzca, aerosol de baja humedad, que es debida a la presencia en el aire de pequeñas gotas de agua que contienen productos de reacciones químicas, las cuales tienen lugar entre los contaminantes del aire. El smog tiene, a menudo, un olor desagradable debido a algunos de sus componentes gaseosos. Los productos intermedios y finales de las reacciones en el smog pueden afectar a la salud humana y pueden causar daño a las plantas, animales y algunos materiales (Baird, 2001).

Su origen son procesos fotoquímicos en los que intervienen los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos por los automóviles, las industrias petroleras, las tintorerías, etc. en áreas industriales, y los hidrocarburos emitidos por la vegetación en áreas rurales. Muchas áreas urbanas en el mundo, y áreas rurales cercanas a grandes metrópolis, sufren episodios de smog fotoquímico, durante los cuales se producen relativamente niveles altos de ozono a nivel del suelo, como resultado de reacciones inducidas por la luz entre los contaminantes primarios. El proceso de formación de smog fotoquímico involucra centenares de reacciones diferentes, que a su vez implican docenas de compuestos químicos actuando simultáneamente.

El óxido nítrico y los hidrocarburos son productos comunes de las actividades humanas y son emitidos en grandes cantidades por los automóviles. En áreas urbanas, bajo condiciones meteorológicas estables (sin intercambio vertical y con poca ventilación) estos contaminantes se acumulan en la capa límite y durante los meses de verano, cuando la radiación solar ultravioleta es muy intensa, se producen las transformaciones fotoquímicas. Estas reacciones producen ozono, aldehídos y nitrato de peroxiacetilo (PAN). En la Figura 1.3 se muestra la secuencia típica del smog fotoquímico. Los precursores del Ozono (NO<sub>x</sub> e hidrocarburos) comienzan a acumularse a primeras horas de la mañana, en las horas punta, mientras que el máximo de ozono no se alcanza hasta las primeras horas de la tarde. Estos contaminantes pueden transportarse en la dirección del viento y afectar al entorno rural en la vecindad de las áreas metropolitanas (Manahan, 1994).

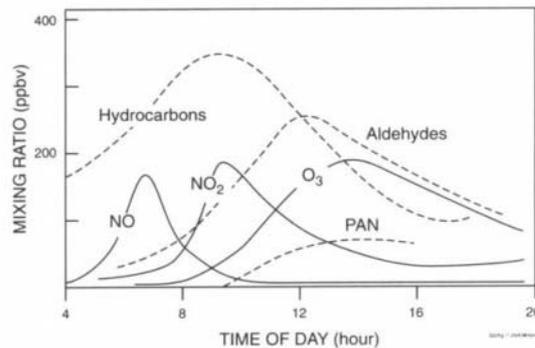


Figura 1.3. Evolución de la composición química en un episodio de smog fotoquímico (Goody, 1995)

Los Angeles fue la primera ciudad en la que a mediados de los años cuarenta se detectó el problema del smog fotoquímico. La frecuencia y severidad de los sucesos pronto hicieron que resultase insostenible, lo que motivó numerosos estudios para reducir y eliminar el problema.

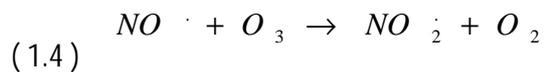
Para que una ciudad esté sometida a un episodio de smog fotoquímico, deben darse diversas condiciones ya reseñadas previamente. En primer lugar, debe haber un tráfico importante que emita al aire suficiente NO, hidrocarburos y otros COV's. En segundo lugar, el tiempo debe ser cálido y lucir mucho el Sol, con el fin de que las reacciones cruciales, algunas de las cuales son fotoquímicas, ocurran a una velocidad elevada. Finalmente, debe haber, relativamente, poco movimiento de masas de aire de manera que los reactivos no se diluyan.

Consecuentemente, la época más favorable para que se produzca el smog fotoquímico es el verano (Julio-Septiembre) en el hemisferio norte y el verano (Enero-Marzo) en el hemisferio sur, cuando la intensidad solar es elevada. Además, en verano se dan frecuentemente las condiciones meteorológicas necesarias para la formación de ozono troposférico en episodios de smog. Se forma una capa de inversión de temperatura que es un prerrequisito importante para favorecer la acumulación de precursores del smog. La inversión de la temperatura impide el intercambio vertical de aire por mezcla convectiva y por lo tanto no se produce la dispersión del aire contaminado en la troposfera libre (Brasseur et al., 1999).

Por razones orográficas, ciudades como Los Angeles, Denver, Ciudad de Méjico, Tokyo, Atenas, Sao Paulo y Roma, con densidades de población elevada, soleadas y cálidas, se ajustan perfectamente a las condiciones mencionadas, por lo que sufren frecuentes episodios de smog.

En Los Angeles se producen inversiones de temperatura muy frecuentemente, alrededor de 300 días al año. Estas inversiones son causadas por el influjo de la brisa fresca marina durante el día desplazando tierra adentro el aire caliente continental a nivel del suelo. Esta estratificación en la temperatura del aire es difícil de romper debido a que Los Angeles está rodeado por montañas, con lo cual, se impide un movimiento advectivo horizontal del aire continental. Como resultado, el aire contaminado es arrastrado hacia el interior por la brisa marina hasta que a últimas horas de la tarde el calentamiento solar de la superficie continental se reduce y la circulación local de vientos se invierte. A esas horas, la contaminación producida por el smog fotoquímico ha llegado a muchas poblaciones y llena casi toda la cuenca, valle o planicie.

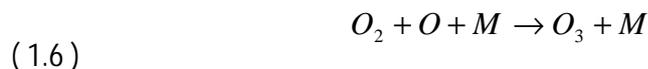
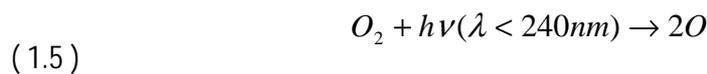
Por último resaltar que debido al transporte de largo alcance de los contaminantes primarios y secundarios incorporados en las corrientes de aire, muchas áreas que por ellas mismas generan pocas emisiones de precursores están sujetas a episodios regulares de niveles de ozono a nivel del suelo y de otros oxidantes formados en el smog. De hecho, algunas áreas rurales y ciudades pequeñas que se encuentran en el camino de las masas de aire contaminado, experimentan niveles de ozono incluso más altos que los correspondientes a áreas urbanas vecinas mayores, ya que en las grandes ciudades, parte del ozono transportado de otras partes es eliminado por reacción con el óxido nítrico emitido localmente al aire por los automóviles:



En áreas rurales contaminadas son habituales concentraciones de ozono de 90 ppm. Se han observado niveles de ozono elevados en la parte este de USA y en la oeste de Europa, en zonas que se extienden a lo largo de 1000 km o más, cuando en veranos cálidos, las condiciones meteorológicas producen grandes cantidades de ozono en áreas urbanas y no permiten la mezcla vertical de las masas de aire mientras viajan hacia las zonas rurales. En dichos casos el control del ozono pasa de ser un problema local a convertirse en un problema regional (Baird, 2001).

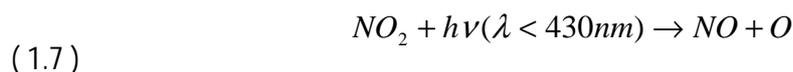
#### 1.1.3.1.2. Mecanismo de formación del ozono troposférico

En la estratosfera la producción de ozono se debe a la fotodisociación de una molécula de oxígeno para dar oxígeno atómico. Éste se combina luego con el oxígeno molecular para dar ozono:



Esta última reacción es tan exotérmica que requiere la presencia de otro elemento M, como N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> que elimina la energía y estabiliza la molécula de ozono.

Sin embargo, en la troposfera, donde sólo están presentes radiaciones de  $\lambda$  mayor a 280 nm, la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO<sub>2</sub>. Su fotodisociación por la radiación solar en el ultravioleta cercano es un proceso clave:



El oxígeno resultante reacciona con el molecular formando ozono según la reacción (1.6).

En ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del NO con el O<sub>3</sub> completa el ciclo regenerando una molécula de NO<sub>2</sub> según la reacción:



Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de O<sub>3</sub> dada por la relación de un estado fotoestacionario:

$$(1.9) \quad [O_3] = k \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

De modo que la concentración de ozono dependerá de la relación (NO<sub>2</sub>)/(NO) y del valor  $k = k_{1.7}/k_{1.8}$ , la cual a su vez depende de la intensidad solar.

En ausencia de otros agentes oxidantes el ozono oxidará al NO para regenerar al NO<sub>2</sub> sin resultar ganancia neta de ozono. Sólo puede existir acumulación de ozono si existe un paso alternativo que evite el consumo a través de la reacción (1.8). Esa alternativa viene dada por diversas

reacciones químicas que tienen lugar por la presencia de contaminantes atmosféricos y son inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos como contaminantes secundarios.

A principios de los años cincuenta, Haagen-Smith propuso que el ozono y otros componentes del smog fotoquímico observados en las áreas urbanas podían formarse en la atmósfera como resultado de reacciones fotoquímicas en las que intervenían contaminantes primarios o precursores como el NO<sub>x</sub> y los hidrocarburos no metánicos (NMHC) que son compuestos orgánicos reactivos que contenían los gases de escape de los automóviles y las emisiones de fuentes estacionarias.

Hay tres mecanismos básicos de reacción fotoquímicos en los que interviene los NO<sub>x</sub> para producir ozono en la troposfera, basados en la oxidación de los hidrocarburos no metánicos (NMHC), más concretamente los denominados compuestos orgánico-volátiles (COV's), el monóxido de carbono, CO y del metano, CH<sub>4</sub>. Los mecanismos de reacción se inician con el oxidante primario hidroxilo, OH. En todos los casos, los mecanismos son catalíticos con respecto al NO<sub>x</sub>, se produce interconversión de NO a NO<sub>2</sub> sin pérdida de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, el CO, el CH<sub>4</sub> y los hidrocarburos no metánicos (NMHC) o COV's se consumen en las reacciones y por lo tanto se consideran que son el combustible de la reacción.

El dominio de uno u otro mecanismo de reacción en la atmósfera depende de la abundancia de estos combustibles reactivos. Los mecanismos de formación de ozono troposférico en la troposfera libre y en la lejana capa límite oceánica, donde las concentraciones de NMHC son relativamente pequeñas se rige por la oxidación del CO y del CH<sub>4</sub> en lugar de los NMHC. Las concentraciones de metano son típicamente de 1,7 ppm y las de monóxido de carbono se mueven en el rango de 50-150 ppb. Sin embargo, a pesar de que el metano es más abundante que el monóxido de carbono, el mecanismo principal es el de la oxidación del CO debido a que la velocidad de reacción del mecanismo del metano es muy baja.

En la capa límite cercana a la atmósfera las concentraciones de hidrocarburos son mucho mayores que en la remota atmósfera, por lo tanto el mecanismo principal de formación de ozono troposférico será la oxidación de los COV's. Debido a la alta concentración de hidrocarburos, tanto la velocidad de producción de ozono como la de destrucción son muy elevadas. Además, la variedad y concentración de radicales peroxi (RO<sub>2</sub>) y las concentraciones de NO<sub>x</sub> son mayores en la superficie. Estas condiciones dan una mayor velocidad de producción de ozono que las observadas en la remota atmósfera. Sin embargo, las especies que destruyen ozono también son mayores; por ejemplo los hidrocarburos insaturados reaccionan directamente con el ozono, por lo que aumenta la velocidad de destrucción de ozono.

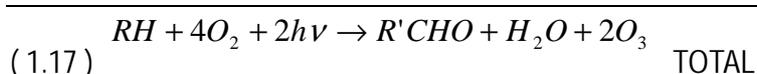
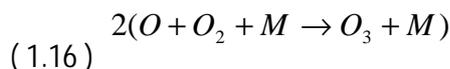
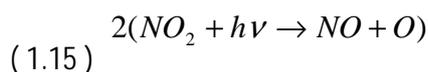
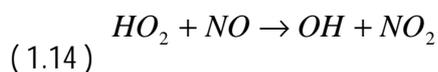
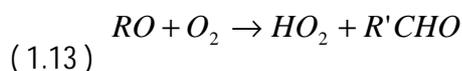
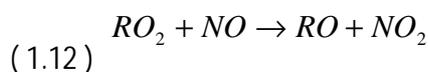
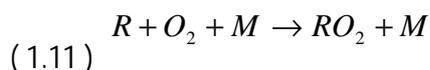
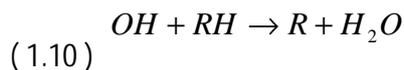
Los procesos de oxidación en la superficie son más complicados que en la remota atmósfera puesto que el número de hidrocarburos no metánicos disponibles como combustibles es muy elevado. Además, la producción de COV's secundarios a los procesos de oxidación pueden sufrir nuevamente degradación, produciendo más ozono.

La producción de ozono a través de la oxidación de COV's se puede realizar de dos maneras dependiendo de si son hidrocarburos en general o si son hidrocarburos con mayoría de dobles enlaces o alquenos (Baird, 2001)

#### 1.1.3.1.2.1. *Mecanismo 1: Oxidación de hidrocarburos en general*

Las reacciones básicas que conducen a la formación del ozono han sido identificadas y suelen expresarse integrando el mecanismo que se presenta a continuación. Para mayor claridad, en el esquema de reacción se han simplificado los NMHC con la abreviatura RH, los productos carbonilos (aldehídos y cetonas) se abrevian como R'CHO, donde R' denota un fragmento orgánico que contiene un átomo de carbono menos que R.

El mecanismo mayoritario de formación del ozono en un episodio de smog fotoquímico es el siguiente:



Suponemos que el compuesto orgánico es un hidrocarburo RH, donde R puede ser CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc. El mecanismo se inicia por la acción del radical OH que sustrae un hidrógeno al hidrocarburo ( 1.10 ). Este radical libre OH, especie que contiene un electrón desapareado, es muy reactivo. La captura de un átomo de hidrógeno rompe el enlace covalente en el hidrocarburo RH, creando otro radical libre R, que en presencia de oxígeno forma radicales oxigenados ( 1.11 ). El radical peroxi (RO<sub>2</sub>) oxida el NO a NO<sub>2</sub> formándose el radical RO ( 1.12 ) que en presencia de oxígeno produce un aldehído (R'CHO) y un nuevo radical, hidroperóxido HO<sub>2</sub> ( 1.13 ), que oxida otra molécula de NO a NO<sub>2</sub> (14).

Una vez el NO se ha oxidado a NO<sub>2</sub> ( 1.12 ) y ( 1.14 ) la descomposición fotoquímica de este último por medio de la luz solar, da NO más oxígeno atómico O ( 1.15 ) y éste rápidamente se combina con el oxígeno molecular para dar ozono ( 1.16 ).

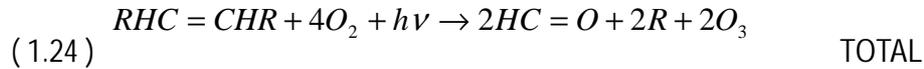
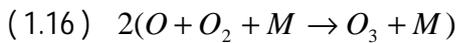
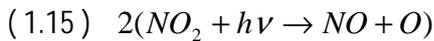
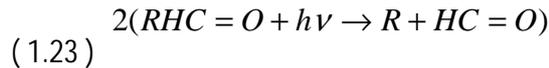
El dióxido de nitrógeno es la única fuente significativa de oxígeno atómico a partir de la cual se puede formar el ozono. La concentración de ozono debido a esta secuencia de reacciones, no se incrementa de modo significativo hasta que casi todo el NO se haya convertido a NO<sub>2</sub>, puesto que el NO y el O<sub>3</sub> se destruyen mutuamente si ambos están presentes en concentraciones significativas ( 1.8 ).

Sólo después de que la mayor parte del NO haya sido oxidado a NO<sub>2</sub> como resultado de las reacciones con los radicales libres peroxi, no ocurre la característica acumulación de ozono troposférico, tal como puede observarse en la Figura 1.4. La reacción de los radiales peroxi (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> y HO<sub>2</sub>) pueden oxidar el NO a NO<sub>2</sub> sin consumir ozono, compitiendo con la reacción del NO con el ozono para dar NO<sub>2</sub>. Cuando intervienen estas reacciones, hay producción neta de ozono sin que se elimine.

El resultado neto de todo el conjunto de reacciones es la formación de dos moléculas de O<sub>3</sub> y un aldehído R'CHO. Los compuestos carbonilos formados pueden sufrir más reacciones fotoquímicas que revertirán en una mayor producción de radicales orgánicos y radicales hidroxilos, que a su vez producirán mayor cantidad de ozono. El número de moléculas de O<sub>3</sub> producidas por oxidación de un hidrocarburo dependerá de su estructura y de la composición atmosférica: para las especies encontradas en el aire ambiente conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono cada molécula puede generar de 4 a 14 moléculas de ozono.

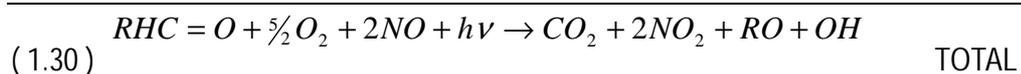
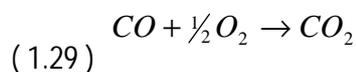
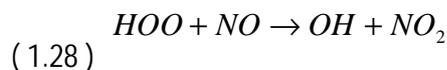
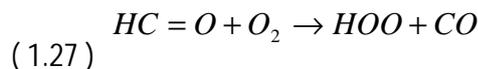
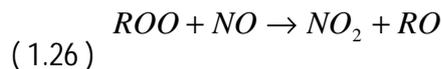
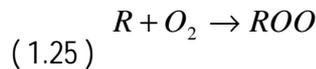
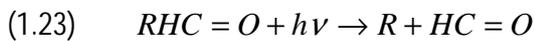
Se demuestra de este modo que los hidrocarburos (NMHC) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son los precursores mayoritarios del ozono troposférico. Es importante resaltar que el NO<sub>x</sub> desempeña el papel de catalizador en la secuencia de reacciones indicada, mientras que los compuestos orgánicos





La descomposición de los aldehídos y el ozono inducida por la luz solar conduce a un enorme aumento del número de radicales libres en el aire de una ciudad que sufre el proceso de smog fotoquímico, aunque, en términos absolutos, la concentración de radicales es muy pequeña. Las etapas de conversión de la molécula original RHC=CHR a aldehído, y luego, de éste a CO<sub>2</sub> están resumidas en la Figura 1.5. El efecto neto de la oxidación sinérgica del óxido nítrico y el RHC=CHR, es la producción de dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno y más radicales hidroxilo. Así pues, la reacción es autocatalítica, su velocidad neta se incrementa con el tiempo, ya que uno de sus productos, el OH, cataliza la reacción de otras moléculas reactivas (Baird, 2001).

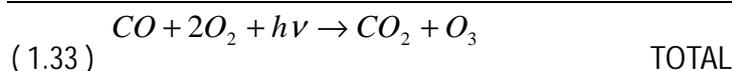
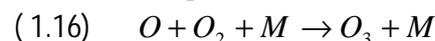
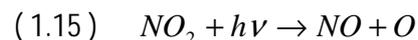
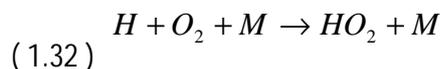
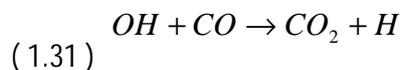
El mecanismo de la oxidación de los aldehídos se muestra a continuación:



#### 1.1.3.1.2.3. Mecanismo 3: Oxidación del CO

La producción de ozono troposférico a partir de monóxido de carbono no es tan importante como las anteriores descritas hasta el momento, pero también se ha de tener en consideración.

El mecanismo de reacción para el CO es el siguiente:



En este caso el monóxido de carbono, CO, se consume para formar dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, y ozono, O<sub>3</sub>.

Puesto que el CO se encuentra fácilmente en la atmósfera, generalmente es el NOx el precursor del ozono que se comporta como reactivo limitante para su formación. Esto también sucede para el metano (Brasseur et al., 1999).

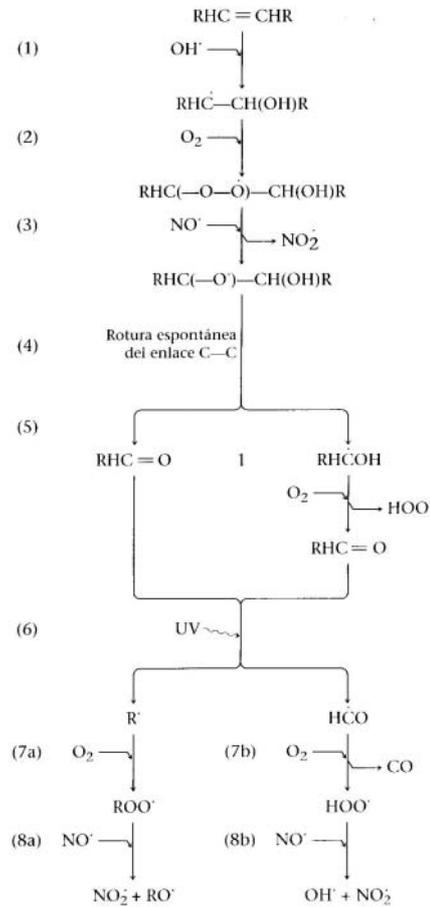
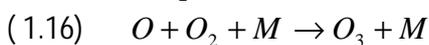
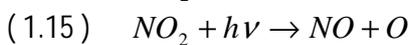
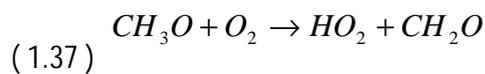
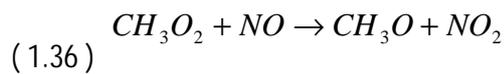
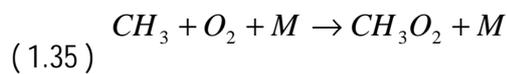
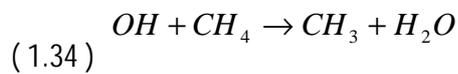


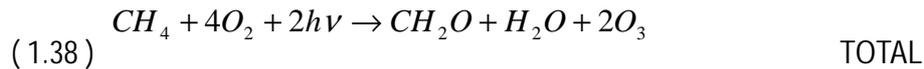
Figura 1.5. Mecanismo de los procesos de oxidación del RHC=CHR en el smog fotoquímico (Baird, 2001).

#### 1.1.3.1.2.4. Mecanismo 4: Oxidación del CH<sub>4</sub>

La producción de ozono troposférico a partir de metano es un proceso con una velocidad de reacción muy reducida. El mecanismo de formación para el metano se describe a continuación:

Para el CH<sub>4</sub>:





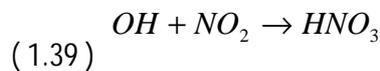
El metano se oxida a formaldehído (CH<sub>2</sub>O), agua y ozono. Como se forman dos radicales peroxi (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> y el HO<sub>2</sub>) se pueden formar dos moléculas de ozono. La oxidación del formaldehído por los radicales hidroxilo (OH) o la fotólisis puede llevar a una producción de ozono en presencia de NO<sub>x</sub> (Baird, 2001).

#### 1.1.3.1.3. Smog fotoquímico: el destino de los radicales libres

La etapa característica del smog fotoquímico que interesa en el presente trabajo es la producción de ozono troposférico. Sin embargo en las últimas etapas del smog no pueden despreciarse las reacciones que ocurren entre radicales. Debido a que sus velocidades de reacción son proporcionales a las concentraciones de radicales existentes en la atmósfera, estos procesos son importantes cuando las concentraciones de los radicales son elevadas.

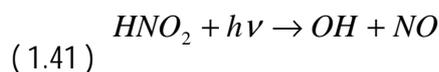
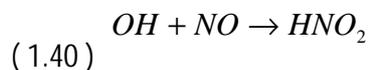
En general, la reacción entre radicales da un producto no radicalario y estable.

El radical hidroxilo y dióxido de nitrógeno se combinan para dar ácido nítrico:



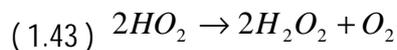
Esta reacción es el principal sumidero troposférico de radicales hidroxilo. El tiempo promedio de vida de una molécula de HNO<sub>3</sub> es de varios días. Una vez formado, se disuelve en agua y luego queda lavado por la lluvia o bien revierte a sus componentes por descomposición fotoquímica.

De forma similar, la combinación del OH con el NO, da ácido nitroso HNO<sub>2</sub>. Bajo luz solar, el ácido nitroso es casi inmediatamente descompuesto fotoquímicamente para dar otra vez OH y NO. Sin embargo, por la noche es estable. El considerable aumento en la concentración de OH observado al amanecer en el aire de las ciudades que sufren smog fotoquímico se debe a la descomposición del HNO<sub>2</sub> que fue originado en la tarde del día anterior.

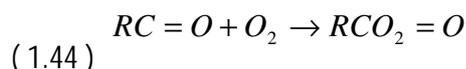


Es característico de los episodios de smog fotoquímico, que en las últimas etapas se formen agentes oxidantes como el ácido nítrico en cantidades considerables.

La reacción entre dos radicales OH, o entre dos radicales HO<sub>2</sub>, produce otro agente oxidante atmosférico, el peróxido de hidrogeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

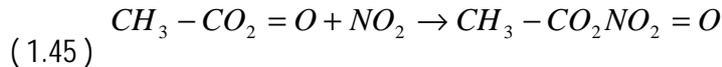


El destino de los radicales RC=O, producidos por la abstracción de un átomo de H de los aldehídos por medio de un OH es la combinación con el O<sub>2</sub> para producir un radical libre:



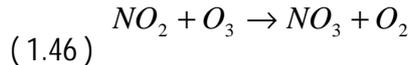
Cuando el radical NO es abundante, se espera que este radical libre se comporte como un radical peroxi y oxide al óxido nítrico. En la tarde, cuando la concentración de NO es muy baja, aquel radical reacciona en lugar del óxido nítrico, mediante un proceso radical-radical por adición al NO<sub>2</sub> para dar nitrato. Para el caso común de R=CH<sub>3</sub>, el producto de nitrato formado es el nitrato de

peroxiacetilo (PAN), el cual es un potente irritante de los ojos en seres humanos y también es tóxico para las plantas.

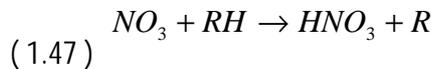


Globalmente, la etapa que ocurre por la tarde de un episodio de smog fotoquímico, se caracteriza por el aumento de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el ácido nítrico y el PAN, así como el ozono troposférico.

Otra especie importante que está presente en las últimas etapas de los episodios de smog, es el radical nitrato,  $NO_3$ , producido cuando concurren simultáneamente  $NO_2$  y ozono:

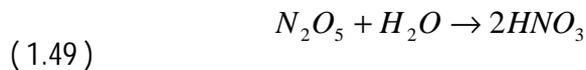
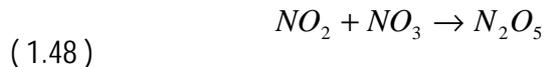


Aunque el  $NO_3$  se disocia fotoquímicamente a  $NO_2$  y O de forma rápida durante el día, es una especie estable en la noche y juega un papel similar al del OH en el ataque a hidrocarburos en las horas que siguen a la puesta del sol.



Así pues, en la noche, cuando la concentración de los radicales hidroxilo de vida corta disminuye hasta casi anularse, debido a que no se producen de nuevos por la ausencia de O, el  $NO_3$  en lugar del OH es el que inicia la oxidación de los gases reducidos en la troposfera.

El radical nitrato también se combina con el  $NO_2$  para dar  $N_2O_5$ , que después se une a una molécula de agua para dar moléculas de ácido nítrico:



En resumen, un episodio de smog fotoquímico empieza al amanecer, cuando la luz solar inicia la producción de radicales hidroxilo a partir del óxido nítrico y el ozono que subsisten del día anterior. La aportación inicial de óxido nítrico y de hidrocarburos reactivos a causa del tráfico a la hora punta, produce en primer lugar aldehídos, cuya fotólisis aumenta la concentración de radicales libres y de este modo se acelera la reacción global. El aumento de radicales libres en la mañana sirve para oxidar el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno; la fotólisis de este último produce el característico aumento de ozono en el mediodía. Los oxidantes como el PAN y el peróxido de hidrógeno, también se producen en la tarde, debido a la alta concentración de radicales libres. Al atardecer, el tráfico de hora punta produce más óxido nítrico e hidrocarburos, los cuales, presumiblemente, reaccionan rápidamente bajo condiciones de concentración elevada de radicales libres. Las reacciones de smog cesan prácticamente al anochecer debido a la falta de luz solar, aunque algo de oxidación de hidrocarburos continúa habiendo a causa de la presencia del radical nitrato. El ácido nítrico que se forma en la oscuridad es estable hasta el amanecer, momento en el que su descomposición ayuda a iniciar otra vez el proceso de smog fotoquímico del día que da comienzo (Baird, 2001).

#### 1.1.3.1.4. Estrategia de Reducción del Ozono Troposférico

Hemos visto que el ozono es uno de los subproductos derivados de la secuencia de reacciones que tienen lugar en la oxidación de los hidrocarburos iniciadas por el radical hidroxilo.

A la hora de reducir la producción de ozono en áreas urbanas es necesario reducir la concentración ambiental de los contaminantes que actúan como reactivos, los óxidos de nitrógeno  $NO_x$  (precursor del radical hidroxilo) y los propios hidrocarburos.

Se ha comprobado que se puede reducir la producción de ozono analizando cuál de los precursores mencionados se encuentra como reactivo limitante. En la Figura 1.6 se muestran las isopletas de concentración constante de ozono como una función de la concentración de NOx y de COV's.

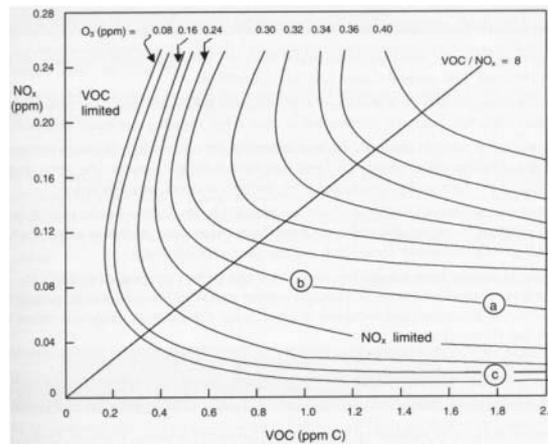


Figura 1.6. Isopletas de concentración de ozono generadas bajo condiciones controladas usando aproximación de modelización cinética empírica (Finlayson-Pitts and Pitts, 1993)

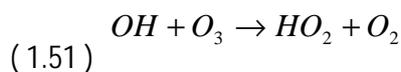
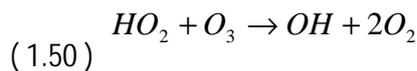
Si consideramos que nos encontramos en una atmósfera donde existe una gran concentración de COV's con un nivel medio de NOx (punto a) y queremos reducir la producción de ozono, la estrategia más apropiada será la reducción de los niveles de NOx para desplazarnos al punto c. De esta forma se reduce la cantidad de ozono producido, puesto que el reactivo limitante es el NOx. Si por el contrario hubiésemos reducido la cantidad de COV's emitidos, nos desplazaríamos hacia el punto b manteniendo el mismo nivel de ozono producido. Por lo tanto, los esfuerzos realizados en controlar la emisión de COV's a la atmósfera, no se hubieran visto recompensados en términos de reducción de la producción de ozono, aunque sí en términos de toxicidad del aire ambiental puesto que la mayoría de COV's son tóxicos para el ser humano.

Usualmente hay una sobreabundancia de hidrocarburos en relación a los óxidos de nitrógeno y por lo tanto, la reducción de hidrocarburos sólo reduce el exceso de los mismos existente en la reacción, con lo cual no se ve una disminución efectiva en la producción de ozono troposférico. Por lo tanto, es habitualmente el NOx la especie que determina la velocidad global de reacción, por ser el reactivo limitante y sólo actuando sobre éste se conseguirá un verdadera estrategia de reducción del ozono (Vanloon and Duffy, 2000).

### 1.1.3.2. Destrucción química de ozono

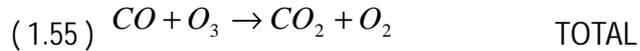
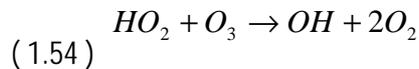
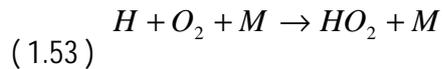
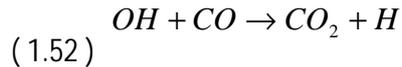
#### 1.1.3.2.1. Reacción Química con Oxidantes

En ausencia de NOx o a muy bajas concentraciones de NOx no se forma ozono en ninguno de los mecanismos expuestos previamente. De hecho, a concentraciones cercanas a cero las reacciones de los radicales compiten con las siguientes reacciones:



Estas reacciones interconvierten las especies HOx y conducen a una pérdida catalítica de ozono. En ausencia de NOx, la oxidación del CO puede llevar a un proceso de destrucción de ozono eficiente a través de las siguientes reacciones:

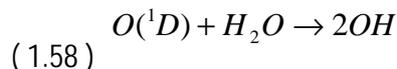
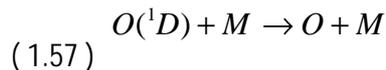
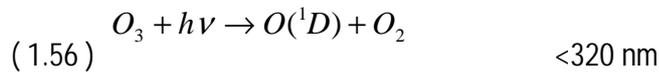
## 1.- INTRODUCCIÓN



Si el HO<sub>2</sub> reacciona con otro radical peroxi en lugar de reaccionar con el ozono, entonces no habría cambio en la concentración de ozono.

#### 1.1.3.2.1.1. Fotólisis

Otro mecanismo importante de destrucción de ozono es la fotólisis del ozono. De hecho este es proceso predominante en las regiones remotas a baja altitud donde la concentración de agua puede ser importante. El mecanismo de reacción, que da como producto el radical hidroxilo, OH, es el que sigue:



Muchos de los átomos de oxígeno electrónicamente excitados  $O(^1D)$  se convierten a átomos de oxígeno no excitados, los cuales llevan a una recombinación inmediata para volver a formar ozono, pero unos pocos de los átomos excitados reaccionan con el vapor de agua para producir radicales hidroxilo, OH (Warneck, 1988).

#### 1.1.3.3. Otras fuentes y sumideros de ozono troposférico

Además de la producción fotoquímica de ozono previamente expuesta y de la destrucción del ozono por fotólisis en el ultravioleta visible y por la reacción con especies como el NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> e hidrocarburos insaturados, el ozono troposférico tiene otras fuentes y sumideros que proporcionan y eliminan ozono de la troposfera.

Entre las fuentes naturales que generan ozono troposférico encontramos la producción de ozono en la estratosfera e inyección a la troposfera por el movimiento del aire y la conversión natural de NO a NO<sub>2</sub>. Las fuentes antropogénicas, descritas previamente, son la producción fotoquímica de ozono a través de la oxidación de los hidrocarburos en presencia de óxidos de nitrógeno. Estas reacciones fotoquímicas aportan un 80% del ozono troposférico, mientras que la estratosfera aporta el resto (Wayne, 2000).

Los procesos físicos que eliminan ozono troposférico se dividen entre deposición seca en la cual el ozono es absorbido irreversiblemente en el suelo, el agua o la superficie de las plantas y la deposición húmeda en la cual se incorpora el ozono a elementos de precipitación (nubes, gotas de lluvia y aerosoles). Esta última es de poca importancia debido a la baja solubilidad del ozono en agua (Warneck, 1988).

### 1.1.3.4. Transporte de Ozono troposférico

Los contaminantes atmosféricos pueden ser transportados a considerable distancia por los vientos, afectando la calidad del aire y depositando los contaminantes en áreas adyacentes o en otros países. Estos efectos se pueden extender desde unos cientos de kilómetros a incluso miles de kilómetros. Los contaminantes que se ven sometidos a transporte tienen una vida media de entre medio día hasta de una semana y quedan retenidos en las capas más bajas de la troposfera, entre 1 y 2 km de altitud.

Si analizamos la vida del ozono desde sus fuentes hasta sus sumideros, observamos que para el ozono hay un proceso también importante de transporte en la troposfera. El transporte de ozono y especialmente de sus precursores que se produce en las zonas con elevada contaminación de NO<sub>x</sub> es seguramente el principal responsable del pequeño aumento de ozono troposférico que se observa actualmente en el hemisferio norte.

Entre la generación y su eliminación de la atmósfera, el ozono puede transportarse horizontalmente y verticalmente. La secuencia entre la fuente, el transporte y el sumidero define lo que se denomina el *ciclo de vida físico* del ozono. No obstante, pueden ocurrir cambios químicos en un tiempo igual o menor a este ciclo de vida físico. Por lo tanto el *ciclo de vida químico* es el que determinará por cuánto tiempo está el ozono en la atmósfera tras su generación. Se estima que el ozono troposférico tiene una vida media que va desde unos cinco días en verano hasta algunas semanas en invierno (Brasseur et al., 1999)

### 1.1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRINCIPALES PRECURSORES

Como ya se ha comentado, el ozono a diferencia de otros contaminantes, no es emitido directamente a la atmósfera, sino que se trata de un contaminante secundario producido a partir de precursores emitidos por actividades humanas y naturales, que en presencia de luz solar dan lugar, mediante complejas reacciones fotoquímicas a su formación Figura 1.7.

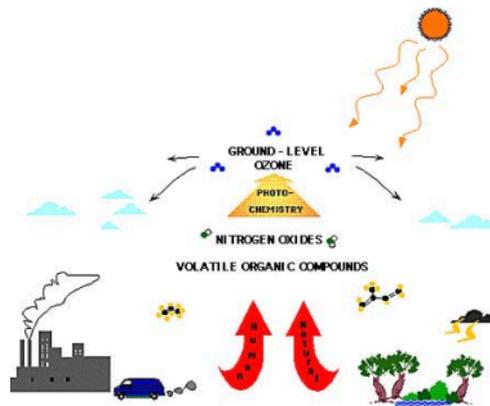


Figura 1.7. Precursores de la formación de ozono troposférico (NOAA Aeronomy Laboratory)

Entre estos precursores se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos por la industria, el tráfico, las calefacciones y demás actividades humanas y naturales. El monóxido de carbono (CO) y el metano (CH<sub>4</sub>) son precursores minoritarios debido a que intervienen en la formación del ozono en la troposfera libre y en la lejana capa límite oceánica.

El ozono troposférico no sólo se produce en zonas urbanas, sino que también se genera en zonas rurales por el uso de fertilizantes o la quema de biomasa.

Las causas naturales de generación de ozono troposférico son consecuencia de la producción de NO<sub>x</sub> por los rayos en las tormentas, la producción de metano debido a la descomposición de la

## 1.- INTRODUCCIÓN

materia orgánica, a la emisión de hidrocarburos como los isoprenos y los terpenos por la vegetación y debido a la contribución del CO emitido por la quema de la biomasa.

La formación de O<sub>3</sub> a partir de sus precursores es una función compleja que depende de muchos factores, que incluyen la intensidad de la luz solar, el mezclado atmosférico, la concentración de los precursores en el aire ambiente, la relación entre sus concentraciones y la reactividad de los precursores orgánicos (COV's).

Los precursores del ozono troposférico actualmente se encuentran en fase de crecimiento, por lo que cabe esperar que la concentración de ozono en la troposfera continúe aumentando, especialmente por el aumento de los NO<sub>x</sub>. En la Tabla 1.5. se muestra el ritmo de crecimiento de los precursores de ozono troposférico (Warneck, 1988).

Tabla 1.2. Ritmo de crecimiento anual de los precursores de ozono (Warneck, 1988)

PRECURSOR	RITMO DE CRECIMIENTO ANUAL
CH <sub>4</sub>	0,7 %
CO	1-3 % en el hemisferio norte 0-1 % en el hemisferio Sur
COV's	0,8-1 %
NO <sub>x</sub>	1-2,5 %

#### 1.1.4.1. Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)

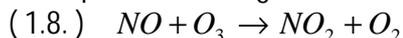
El término NO<sub>x</sub> se refiere a la mezcla de los óxidos NO + NO<sub>2</sub>, producidos en todo proceso de combustión por conversión del nitrógeno libre del aire o del combinado en el propio combustible. En los gases de combustión el NO representa alrededor de 90 – 95 % de la mezcla (Chock, O. P et al, 1987; Amor, J.N., 1992; Kunz. R.G., 1992) Junto a los NO<sub>x</sub> las emisiones incluyen productos de combustión completa (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), productos de combustión incompleta (CO y cientos de compuestos orgánicos) y combustible no quemado (Gushee, 1992)

El 88,7 % de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera son de origen natural y el resto, el 11,3%, es de origen antropogénico.

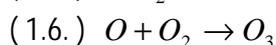
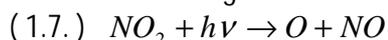
Las fuentes naturales de óxidos de nitrógeno son los incendios forestales (naturales), procesos anaeróbicos en el suelo y descargas eléctricas en las tormentas. Las fuentes antropogénicas son principalmente los procesos de combustión a altas temperaturas y en menor medida algunas actividades industriales.

La producción eficiente de ozono troposférico depende sensiblemente de la concentración de NO<sub>x</sub>. Con altas concentraciones de NO<sub>x</sub>, la producción será ineficiente, con concentraciones bajas de NO<sub>x</sub>, la producción de ozono es eficiente y sin embargo con muy pequeñas concentraciones de NO<sub>x</sub> o casi nulas, no se produce ozono troposférico.

En condiciones en las que la concentración de NO<sub>x</sub> sea muy elevada el ozono producido puede ser destruido por los NO<sub>x</sub> según la reacción:



en la que se considera que el NO<sub>2</sub> se pierde o se transforma en otros reservorios compitiendo con la reacción de fotólisis del NO<sub>2</sub> que llevaría a la formación de átomos de oxígeno, y consecuentemente a la producción de ozono según la ecuación:



En ausencia de NO<sub>x</sub> los procesos de oxidación fotoquímicos llevan a la destrucción del ozono. Sin NO<sub>x</sub> no habría o se reduciría mucho la producción fotoquímica de ozono en la troposfera. Aunque el ozono es generalmente considerado como un contaminante debido a su toxicidad a elevadas concentraciones, sin ozono la concentración de los radicales OH, el mayor desinfectante atmosférico

por su capacidad oxidante, se vería reducido sustancialmente, y la composición de la troposfera sería muy diferente debido a las elevadas emisiones producidas durante el último siglo.

En el punto 1.2 del presente trabajo se tratará el tema de los Óxidos de nitrógeno con mayor profundidad.

#### 1.1.4.2. Los Compuestos Organico Volátiles (COV's)

Las propiedades más relevantes de un compuesto orgánico como precursor del ozono son su volatilidad que gobierna su emisión a la atmósfera y su reactividad que determina su vida media en dicha atmósfera.

Cabe señalar que entre los hidrocarburos, el metano por su reactividad despreciable en condiciones ambientes contribuye en forma mínima en episodios de corta duración y es clasificado como no reactivo (EPA, 1986)

Además de los hidrocarburos hay otros compuestos orgánicos fotoquímicamente reactivos tales como alcoholes, aldehidos, éteres y cetonas que actúan como precursores del ozono en procesos atmosféricos.

Por esta razón los compuestos importantes como precursores suelen ser referidos como hidrocarburos no metano (NMHC abreviadamente en la literatura en inglés), o más precisamente compuestos orgánicos no metano (NMOC) o mejor gases orgánicos no metano (NMOG). Así este último término incluye las especies oxigenadas, no comprendidas en el término NMHC, que están presentes en el combustible o en las emisiones, y además destaca que el componente debe estar en estado gaseoso para tener una contribución significativa (Gushee, 1992). También con frecuencia son referidos simplemente como compuestos orgánicos volátiles (COV's).

Estos términos distinguen una amplia clase de precursores orgánicos provenientes de fuentes originadas por la actividad humana Incluyendo la emisión de motores y fuentes estacionarias, evaporación de combustibles y diversos solventes, industria química y refino del petróleo. En la mayor parte de las áreas urbanas estas fuentes antropogénicas representan de la mayoría de los precursores, pero en atmósferas rurales las emisiones naturales pueden tener un gran impacto (Kirchhoff et al., 1992). Es el caso de los hidrocarburos biogénicos emitidos por la vegetación, especialmente isoprenos y terpenos, que actualmente reciben una considerable atención por su contribución a la formación de ozono (Chameides and Stelson, 1993; Hewit and Street, 1992).

El 84,5 % de los hidrocarburos emitidos a la atmósfera son debidos a fuentes naturales, siendo el 15,5 % debido a orígenes antropogénicos.

Las fuentes de origen antropogénico son principalmente emisiones de vehículos, evaporación de disolventes, refineries, industrias, residuos sólidos y emisiones directas. La distribución de estas fuentes es la que se muestra en la Figura 1.8.

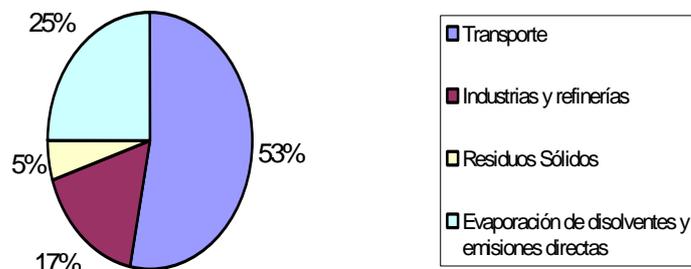


Figura 1.8. Distribución de las fuentes de COV's (Warneck, 1988)

Las fuentes de origen natural son principalmente las emisiones debidas a la vegetación, a los océanos, a incendios forestales y a emisiones biogénicas.

Los COV's generados por la Naturaleza son generalmente hidrocarburos, aunque también se emiten pequeñas cantidades de compuestos organico-volátiles parcialmente oxidados como pueden ser alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos. Estos compuestos pueden ser resultado de la formación in situ de la oxidación de los hidrocarburos emitidos.

Entre los hidrocarburos emitidos biogénicamente, el metano es el más abundante. Sin embargo, los hidrocarburos no metánicos y los COV's parcialmente oxidados son mucho más reactivos en la atmósfera que el metano, a pesar de que sus concentraciones individuales en la atmósfera sean mucho menores (Warneck, 1988)

Aunque la mayoría de los hidrocarburos no metánicos son debidos a fuentes antropogénicas, otra gran cantidad de ellos es debida a fuentes naturales, concretamente a la vegetación.

Los hidrocarburos aromáticos, especialmente el benceno, tolueno y los isómeros del xileno, representan la principal clase de compuestos orgánicos asociados al medioambiente urbano. Los motores de combustión son los principales contribuyentes a las emisiones de COV's aromáticos, los cuales son emitidos en parte debido a la combustión incompleta del combustible, y en otra parte debido a la vaporización del combustible (Wayne, 2000).

#### 1.1.4.3. El Monóxido de Carbono (CO)

El monóxido de carbono es un gas producto de la combustión incompleta de sustancias orgánicas. Constituye el contaminante de mayor abundancia en la capa más baja de la atmósfera, sobre todo en el entorno de las grandes ciudades.

Es un gas sin color, olor ni sabor, es tóxico porque envenena la sangre impidiendo el transporte de oxígeno. Se combina fuertemente con la hemoglobina de la sangre y reduce drásticamente la capacidad de la sangre de transportar oxígeno. Las concentraciones en las que se encuentra en la atmósfera son lo suficientemente bajas para que no se manifieste este carácter tóxico.

El valor de concentración del CO en ciudades se mueve en el intervalo de 1-10 ppm debido a la cercanía de las fuentes, principalmente emisiones de automóviles. En zonas no contaminadas, los valores de concentraciones disminuyen hasta valores de 200 ppb en el hemisferio norte y a 50 ppb en el sur.

Alrededor del 90% del que existe en la atmósfera se forma de manera natural, en la oxidación del metano (CH<sub>4</sub>) en reacciones fotoquímicas. El CO natural también proviene de los océanos. El CO se elimina de la atmósfera por oxidación a CO<sub>2</sub>. McConnel et al (1971) señalaron que se establecería un estado fotoestacionario para el CO si sólo se considerase la oxidación del metano como única fuente y su reacción con los radicales OH para oxidarse a CO<sub>2</sub> como único sumidero. Comparando los valores de concentración calculados con los observados se ha demostrado que la oxidación del metano es la principal fuente de CO, pero no es la única. La quema de biomasa y la fotooxidación del hidrocarburos no metánicos (NMHC) son también responsables de la concentración de CO en la troposfera.

Las emisiones antropogénicas parecen ser responsables de la principal fuente de CO en el hemisferio norte. Una gran cantidad de éste se asocia a la combustión de combustibles fósiles y de las actividades industriales, que se concentran en el hemisferio norte.

El transporte, es decir los automóviles, aportan un 74% del CO emitido por la combustión de combustibles fósiles. El 8% está relacionado con procesos industriales, principalmente la producción de aceros y *cracking* catalítico del petróleo crudo, el 5% proviene de emanaciones de residuos sólidos y el 1% proviene de combustiones fijas, principalmente centrales térmicas. El resto, un 12% es de

diversas fuentes diferentes a las anteriores. En la Figura 1.9 se muestra la distribución de fuentes de CO (Warneck, 1988).

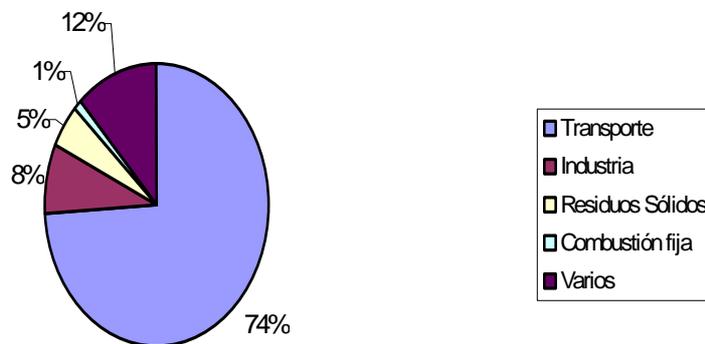


Figura 1.9. Distribución de las fuentes de CO (Warneck, 1988)

Las emisiones antropogénicas estimadas por Logan et al (1981), que se muestran en la tabla 1.3., ascienden a un total de 445 Tg CO/año. Las emisiones anuales de CO debido a la quema de biomasa se estiman en 840 Tg/año, variando en un intervalo que va de 300-1600 Tg/año<sup>1</sup>.

Tabla 1.3. Emisiones antropogénicas de CO de combustibles fósiles y actividades industriales (Tg CO/año) (Warneck, 1988)

Source type	North America	Europe	Rest of the world	Total
<b>Combustion</b>				
Coal	1	24	23	48
Lignite	—	3	—	3
Gas	0.2	0.3	0.1	0.6
Oil	2.2	4.6	3.7	11
Total combustion	3.4	32	27	62
Transportation	94	71	66	233
<b>Industries</b>				
Pig iron production	7.8	16.2	18.0	42
Steel production	9.5	19.8	17.7	47
Cracking of crude oil	4.5	5.0	4.1	13.6
Miscellaneous	10.5	9.6	7.3	27.4
Total from industries	32.3	50.6	47.1	130
Waste disposal	3	6	11	20
<b>Sum total</b>	<b>137</b>	<b>155</b>	<b>152</b>	<b>445</b>

Además, otra fuente antropogénica de monóxido de carbono resulta de la oxidación de los hidrocarburos emitidos a la atmósfera, principalmente de automóviles y del uso de disolventes industriales. Logan et al (1981) estimaron que la aportación de esta fuente secundaria de CO era de 90 Tg/año.

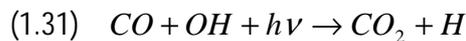
En la Tabla 1.4. se resumen las principales fuentes de CO estimadas por diferentes grupos de investigación. La cantidad total emitida de monóxido de carbono es del orden de 3000 Tg CO/año. Las actividades antropogénicas, es decir la combustión de combustibles fósiles, industrias, quema de biomasa contribuyen en alrededor un 45% del total. La oxidación de hidrocarburos, tanto metanos como otros, alcanza más del 50%.

<sup>1</sup> 1 Tg = 10<sup>12</sup> g

Tabla 1.4. Principales fuentes de CO (Tg CO/año) (Warneck, 1988)

Type of source or sink	Seiler (1974)	Logan <i>et al.</i> (1981)			Volz <i>et al.</i> (1981a)	Seiler and Conrad (1987)
		Global	Northern hemisphere	Southern hemisphere		
<b>Sources</b>						
Fossil fuel combustion and industrial activities	640	450	425	25	640	640 ± 200
Biomass burning	60	655	415	240	300-2200	1000 ± 600
Oxidation of human-made hydrocarbons	—	90	85	5	—	—
Oxidation of natural hydrocarbons	60	560	380	180	200-1800	900 ± 500
Ocean emissions	100	40	13	27	100	100 ± 90
Emissions from vegetation	—	130	90	40	50	75 ± 25
Oxidation of methane	1500-4000	810	405	405	600-1300	600 ± 300
Total source strength	2360-4860	2735	1813	922	2800 ± 900	3315 ± 1700
<b>Sinks</b>						
Reaction with OH radicals	1940-5000	3170	1890	1280	1650-3550	2000 ± 600
Consumption by soils	450	250	210	40	320	390 ± 140
Flux into the stratosphere	110	—	—	—	—	110 ± 30
Total sink strength	2500-5560	3420	2100	1320	2800 ± 800	2500 ± 770

En dicha tabla también se incluyen los sumideros de CO. El principal sumidero de monóxido de carbono, alcanzando un consumo de alrededor de 2000 Tg/año es la oxidación del CO por radicales OH, proceso en el que interviene la producción de ozono troposférico, como se ha visto anteriormente en los mecanismos de formación del ozono. La reacción de fotooxidación del CO es la siguiente:



El radical hidrógeno, H, es poco estable y se oxida con el oxígeno molecular para dar el radical hidropéroxilo (HO<sub>2</sub>). Este convierte el monóxido de nitrógeno en dióxido reciclándose con ello el radical difoxilo, OH, con lo que la oxidación del monóxido de carbono puede proseguir. La velocidad de oxidación del monóxido de carbono es muy lenta, por lo que se observan vidas medias del orden de 2 a 4 meses.

Junto con este sumidero, se debe considerar también procesos de eliminación mediante transporte a la estratosfera y eliminación a través de procesos microbiológicos en el suelo. El primero de ellos se estima en unas 110 Tg/año de CO que se eliminan hacia la estratosfera. Conrad y Seiler (1985) dedujeron una pérdida global de CO de 190-580 Tg CO/año que se puede promediar a 390 Tg CO/año. Estos valores son muy pequeños comparados con el valor dado por el primer sumidero indicado, es decir la reacción con radicales OH (Warneck, 1988).

#### 1.1.4.4. Metano (CH<sub>4</sub>)

El metano es el hidrocarburo atmosférico más abundante y más importante. Su vida media en la troposfera es de 5 a 10 años.

El metano se emite principalmente por fuentes naturales, debido a los procesos biológicos de degradación de la materia orgánica, a reacciones anaeróbicas del metabolismo, las reacciones de putrefacción y la digestión de las termitas forman metano en grandes cantidades. También emiten metano los océanos y zonas húmedas.

Estas fuentes son más intensas que las antropogénicas, constituidas primordialmente por escapes y emisiones incontroladas o accidentales, la combustión de biomasa, actividades agropecuarias, extracciones de combustibles como el gas natural y emisiones de residuos sólidos.

La concentración habitual de metano en la atmósfera es de 1,7 ppm. Hasta mediados de los años 1990 la concentración de metano ha ido ascendiendo a razón de 1% anualmente descendiendo en los últimos años a un 0,3% anual.

La Tabla 1.5 muestra las emisiones anuales de las principales fuentes antropogénicas y biogénicas de metano estimadas por el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Un total de 535 Tg de metano se emiten anualmente.

**Tabla 1.5. Fuentes de metano expresadas en 10<sup>9</sup> Kg/año (Warneck, 1988).**

NATURAL	EMISIONES 10 <sup>9</sup> Kg/año	ANTROPOGÉNICO (Biosférico)	EMISIONES 10 <sup>9</sup> Kg/año	ANTROPOGÉNICO (combustible fósiles)	EMISIONES 10 <sup>9</sup> Kg/año
Humedales	115	Fermentaciones	85	Gas Natural	40
Termitas	20	Plantaciones de arroz	60	Explotación carbón	20
Océanos	10	Quema de biomasa	40	Quema de carbón	25
Otros	15	Desechos, residuos	90	Industria petrolera	15
<b>TOTAL</b>	<b>160</b>	<b>TOTAL</b>	<b>275</b>	<b>TOTAL</b>	<b>100</b>

El metano desaparece de la atmósfera a consecuencia, principalmente, de reaccionar con los radicales OH formando ozono entre otros compuestos.

Se considera que no produce daños en la salud ni en los seres vivos, pero influye de forma significativa en el efecto invernadero y también en las reacciones estratosféricas.

En España la gran mayoría del metano emitido a la atmósfera procede de cuatro fuentes, en proporciones muy similares: la agricultura y ganadería, el tratamiento de residuos, el tratamiento y distribución de combustibles fósiles y las emisiones naturales que tienen lugar, sobre todo en las zonas húmedas (Warneck, 1988)

## 1.1.5. INVENTARIO DE NIVELES DE OZONO TROPOSFÉRICO

### 1.1.5.1. Escala Mundial

Hasta nuestros días, los conocimientos que se tenían acerca de la distribución del ozono troposférico se debían principalmente a medidas realizadas con ozonosondas, medidas superficiales y observaciones con aviones.

Actualmente se ha desarrollado una nueva técnica para determinar los niveles de ozono troposférico consistentes en combinar las medidas de ozono realizadas por diversos satélites. La cantidad de ozono estratosférico se determina a partir de medidas con un instrumento SAGE II. Esta cantidad se sustrae del total de ozono medido a partir del instrumento TOMS. El resultado de la diferencia es lo que se denomina Ozono Troposférico Residual (TOR) y corresponde a la cantidad de ozono perteneciente a las capas bajas de la atmósfera.

En la Figura 1.10 se muestra la media de Ozono Troposférico Residual obtenido mediante esta técnica durante las cuatro estaciones del año medido en unidades Dobson (1 DU= 2.69x10<sup>16</sup> molec/cm<sup>2</sup>). De esta figura se pueden extraer tres conclusiones importantes.

La primera es que se observan mayores concentraciones de ozono troposférico en el hemisferio Norte. Esto es lógico si tenemos en cuenta que la mayoría de las emisiones industriales ocurren en el hemisferio Norte a latitudes medias.

La segunda es que el Ozono Troposférico Residual en los trópicos es alrededor de dos veces menor que los valores alcanzados en latitudes medias del hemisferio Norte y alrededor de 1,4 veces menor que los valores alcanzados en latitudes medias del hemisferio sur.

La tercera hace referencia a la variación estacional del Ozono Troposférico. A latitudes medias en ambos hemisferios hay un claro aumento del ozono en las respectivas primaveras. En el hemisferio Norte hay un incremento adicional en verano. Este aumento estival es debido a la producción de ozono a partir de precursores de origen antropogénico. El aumento primaveral de ozono troposférico que se ha observado en muchas estaciones de medida rurales se ha atribuido tradicionalmente a inyección de ozono desde la estratosfera. Sin embargo, recientemente se ha lanzado la hipótesis que sea debido a la acumulación de precursores durante el invierno unido a un aumento de la vida media del ozono durante el invierno lo que provoca este máximo de ozono troposférico en el en el hemisferio Norte (Penkett and Brice, 1986; Liu et al, 1987). Esta hipótesis parece que contradice la existencia del máximo de ozono en la primavera austral, puesto que en esas

## 1.- INTRODUCCIÓN

latitudes las emisiones industriales son pequeñas. No obstante, Fishman et al (1992) propusieron una evidencia a favor del origen antropogénico del máximo de ozono en la primavera austral en latitudes medias del hemisferio Sur. La fuente antropogénica de precursores correspondería a la difusión de los contaminantes emitidos durante la quema de biomasa en África y Sur América en el invierno austral que es la estación seca (Brasseur et al., 1999).

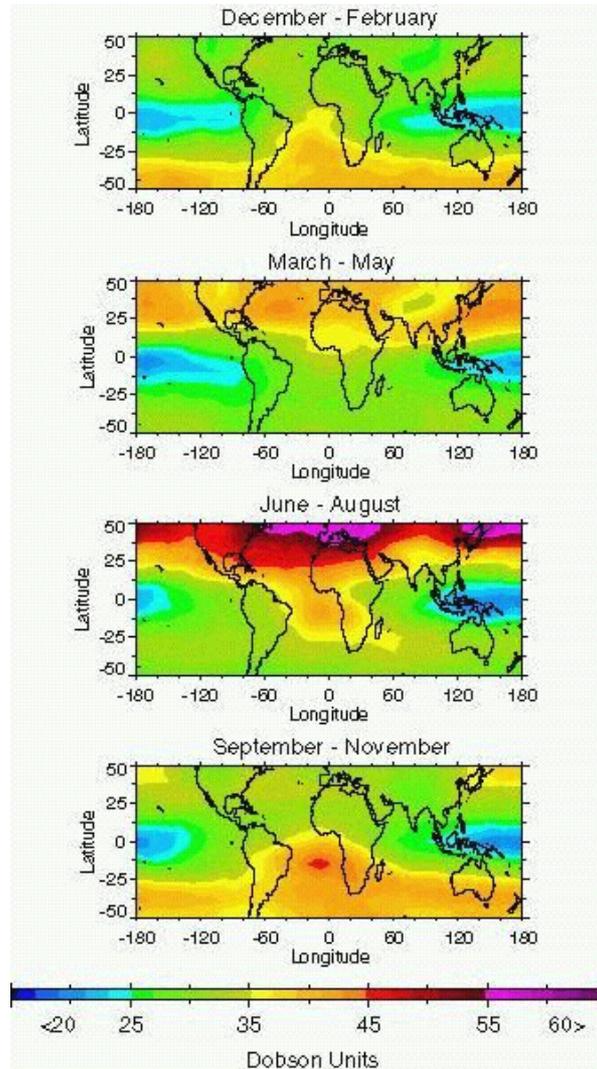


Figura 1.10. Distribución del Ozono troposférico medida con el TOMS. (TRACE)

Hay una concentración natural de ozono presente en la troposfera como resultado de intrusiones de la estratosfera y de reacciones fotoquímicas a partir de precursores naturales. Estos niveles de fondo son muy bajos con respecto a áreas fuertemente afectadas por contaminantes. En la época pre-industrial, los niveles de fondo se estimaban en 10 a 15 ppb, mientras que ahora, los niveles de fondo se estiman en un rango que va desde los 20 a 40 ppb ( $39 - 78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Por el contrario, los niveles alcanzados en el aire de Los Angeles han llegado a ser de 680 ppb, aunque ahora los máximos han disminuido hasta valores de 300 ppb. Es el mismo caso que en Ciudad de Méjico, donde los niveles de ozono troposférico ascendieron hasta 400 ppb en 1992. Muchas grandes ciudades de Norte América, Europa y Japón, exceden los niveles de ozono de 120 ppb, los cuales son típicos durante 5 a 10 días cada verano (Baird, 2001).

### 1.1.5.2. Escala Europea

#### 1.1.5.2.1. Variación Espacial

La formación de ozono troposférico es un fenómeno que ocurre a varias escalas. La escala local ocurre en grandes áreas urbanas como Atenas o Milán, regional como sucede en el noroeste de Europa, como a escala hemisférica puesto que los niveles de concentraciones de fondo en latitudes medias del hemisferio Norte están aumentando.

Los oxidantes formados localmente por emisiones principalmente procedentes del mismo día generalmente muestran una variación temporal y espacial con elevados picos. La formación regional de oxidantes ocurre generalmente relacionada con condiciones estables de altas presiones y permanecen las altas concentraciones durante varios días (Cox et al., 1975; Grennfelt et al., 1988).

Las concentraciones de ozono en la troposfera sobre Europa suelen ser hoy entre tres y cuatro veces superiores a las de la época preindustrial, sobre todo como resultado del gran aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno procedentes de la industria y los vehículos, desde la década de 1950.

Grennfelt et al (1987;1988) y Feiser y Pedersen (1989) fueron los primeros que determinaron picos elevados de ozono durante el verano en Europa, mostrando un gradiente ascendente desde el noroeste hacia el sureste. Beck y Grennfelt (1994) proporcionaron una estimación cuantitativa de los niveles de ozono en verano y en invierno basados en medidas realizadas en 68 estaciones rurales y de fondo. Encontraron que el máximo diurno estival variaba desde 30 a 40 ppb ( $60$  a  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en el noroeste hasta valores entre 60 y 70 ppb ( $120$  a  $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en el centro de Europa. La figura 1.17. ilustra una versión modelizada de gradiente de la media de máximos diurnos de ozono durante el verano en Europa (Simpson et al, 1997). La concentración de fondo de la capa límite marina europea de aire proveniente del Atlántico se estableció en 30 a 33 ppb ( $60$  a  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

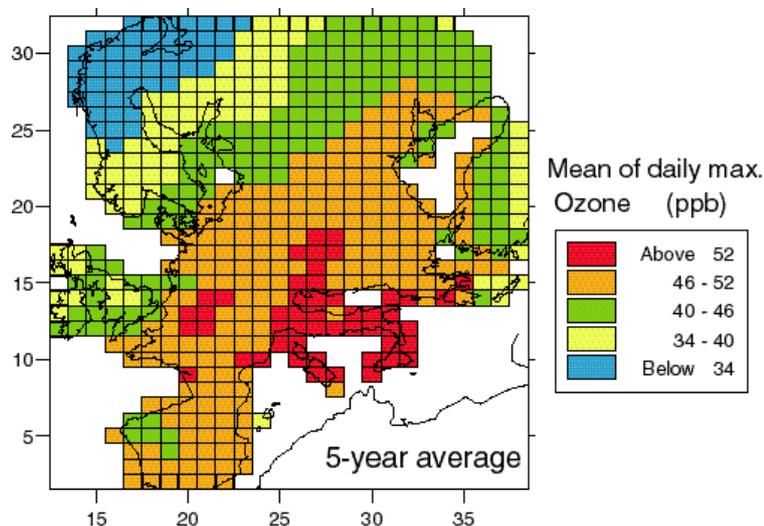


Figura 1.11. Modelización de las medias de concentración máxima diaria de ozono medidas durante 5 años (desde 1989 a 1994) (UNECE, 2004).

La variación estacional de ozono, con un amplio máximo en verano y con un mínimo en invierno, se aprecia en muchas estaciones de medida de todo el continente. En una base estacional se puede considerar que los procesos atmosféricos en la capa límite de la Europa contaminada aumenta en un 30-40% la concentración de fondo de la capa límite en verano. La mayoría de las estaciones rurales en el interior del continente muestran el patrón típico durante la época estival, con mínimos durante la mañana y máximos durante la tarde. El descenso de los niveles de ozono durante la noche y la madrugada se debe a la deposición seca. En estaciones muy próximas a fuentes emisoras, se observa también el descenso debido al NO. Después del amanecer la formación fotoquímica a partir

## 1.- INTRODUCCIÓN

de los precursores comienza y aumenta gradualmente a medida que aumenta la radiación solar. Las estaciones situadas en costas no contaminadas y las situadas a elevada altitud suelen mostrar una variación diurna menos pronunciada debido a la pequeña influencia que tiene la deposición seca y la advección de aire homogéneo y poco contaminado.

Episodios de elevados niveles de ozono ocurren en muchos puntos de Europa cada verano. Durante dichos episodios, muchos de los cuales duran varios días consecutivos, las concentraciones de ozono se elevan hasta varias veces el nivel de fondo de la capa límite en grandes extensiones de Europa. El fenómeno de los episodios generalmente ocurre bajo condiciones anticiclónicas coincidiendo con el aumento de la radiación solar, altas temperaturas y bajas velocidades del viento. Se han observado episodios tanto en áreas urbanas contaminadas como en regiones rurales menos contaminadas. En áreas urbanas y suburbanas las altas concentraciones son debidas principalmente a la producción fotoquímica a partir de precursores emitidos en dicha área. En una escala continental las concentraciones elevadas son consecuencia de la formación química in situ y del transporte desde otras regiones. Sin embargo, en el sur de Europa el smog fotoquímico es generalmente de carácter local.

Generalmente, las concentraciones en el centro de la ciudad, cerca de las fuentes de precursores, son menores que las concentraciones en áreas rurales o suburbanas, principalmente debido a la eliminación del ozono por el óxido nítrico (NO) del tráfico. Durante los episodios, los niveles de ozono se pueden considerar elevados en los suburbios de las ciudades y en zonas alejadas a favor de la dirección del viento en zonas rurales. Lin et al (1995) y Lindsat y Chameides (1988) encontraron que la concentración de ozono en las plumas urbanas era fácilmente dos veces el nivel de fondo.

Varias ciudades, en particular aquellas en el sur de Europa, experimentan picos de ozono en el propio centro de la ciudad. Esto ocurre como resultado del estancamiento del aire o debido a condiciones de brisa marina en situaciones anticiclónicas. En el Mediterráneo, se establece celdas de circulación a gran escala y las emisiones costeras pueden ser atrapadas durante varios días en el régimen de brisas tierra-mar. Los peores episodios de ozono en la costa Mediterránea son relacionados probablemente con el sistema de circulación de brisas, afectando en particular a las regiones con ciudades importantes como Barcelona, Marsella, Roma y Atenas.

### 1.1.5.2.2. Tendencias temporales

La primera medida cuantitativa de ozono en Europa se realizó en el Observatoire de Montsouris en Paris, entre los años 1876 y 1886. La media diaria de concentración era entonces de 10 ppb (20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Volz and Kley, 1988).

En los años 1950 la media diurna de ozono en zonas rurales había aumentado hasta 15-20 ppb (30-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y continuó aumentando hasta 30 ppb (60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en los años 1980 (Feiser y Warmbt, 1987). En los últimos años de 1990 las concentraciones diarias de ozono son alrededor del doble de elevadas respecto a las observadas en la era pre-industrial (Staehelin et al, 1994). En la última década no se ha apreciado una variación considerable de los niveles de ozono en áreas rurales. En Holanda las concentraciones descendieron un poco (Roemer, 1996) mientras que en Alemania varias ciudades muestran una tendencia positiva de aumento de un 2% anual. En la costa irlandesa se aprecia una tendencia positiva de aumento en un 1% anual durante el verano debido al aire contaminado proveniente del continente europeo (EPA,2001).

### 1.1.5.3. Escala España

España por sus condiciones climatológicas, reúne algunas de las condiciones favorables a la producción de ozono en la troposfera: altas temperaturas y elevada insolación durante gran parte del año en muchas de las regiones.

## 1.- INTRODUCCIÓN

Las superaciones de los umbrales de protección de la vegetación y protección de la salud son generalizadas en todas las provincias y Comunidades Autónomas donde se dispone de datos. Esto quiere decir que estamos ante un problema regional, y no solamente local, específico de nuestro ámbito geográfico mediterráneo.

Se detecta una mayor incidencia general de las situaciones de elevada contaminación por ozono en las ciudades pequeñas y áreas rurales que en las grandes ciudades. Esto es consecuencia del transporte del ozono con las masas de aire a favor del viento y a que en las ciudades se produce el fenómeno de eliminación de ozono debido a la presencia de óxido nítrico.

Las áreas más afectadas por elevados niveles de ozono se encuentran en los entornos de las grandes áreas metropolitanas (Madrid, Barcelona, Valencia, Sevilla y Bilbao), de las grandes centrales térmicas (As Pontes en La Coruña, Andorra en Teruel), de los complejos petroquímicos (Bahías de Cádiz y Huelva, Sierra del Maestrazgo) y de las grandes autopistas y autovías (autopista del Mediterráneo, autovía de Castilla...).

En las siguientes figuras (Figura 1.12 y Figura 1.13) tomadas del instrumento GOME se muestran la distribución de ozono troposférico en España. En ellos se pone de manifiesto la variación ocasionada entre la época invernal y la época estival.

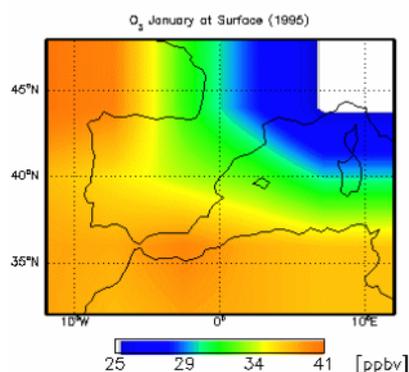


Figura 1.12. Distribución de ozono troposférico en Enero de 1995 medido con instrumento GOME.

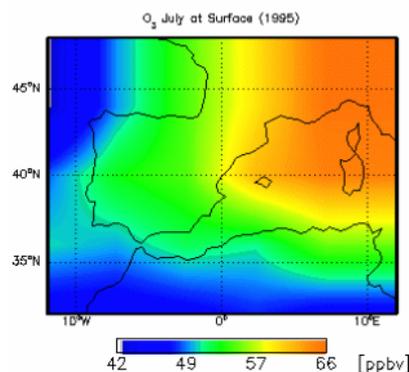


Figura 1.13. Distribución de ozono troposférico en Julio de 1995 medido con instrumento GOME.

Gracias al estudio epidemiológico EMECAM se han reunido datos de los niveles de ozono obtenidos en tres grandes ciudades, con valores de media diarias promedios de 8 horas (Figura 1.14). En ellas se muestra como la ciudad con mayores valores de ozono es Barcelona con  $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Madrid y Valencia también presentan niveles altos, aunque no tanto como Barcelona, con valores alrededor de los  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

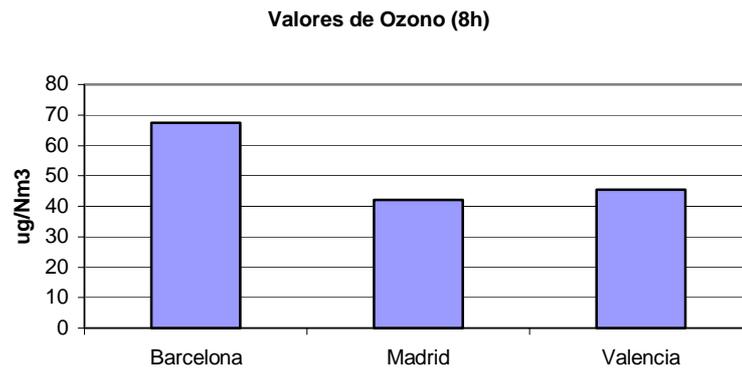


Figura 1.14. Valores de media diarias promedios de 8 horas en ciudades españolas (Fernández et al., 2000).

Estos valores relativamente pequeños son típicos de grandes ciudades. En puntos de muestreo situados en zonas rurales los valores registrados son generalmente mayores. En la Figura 1.15 se muestran los valores de ozono estimados por el modelo euleriano de deposición ácida EMEP (Fernández et al., 2000).

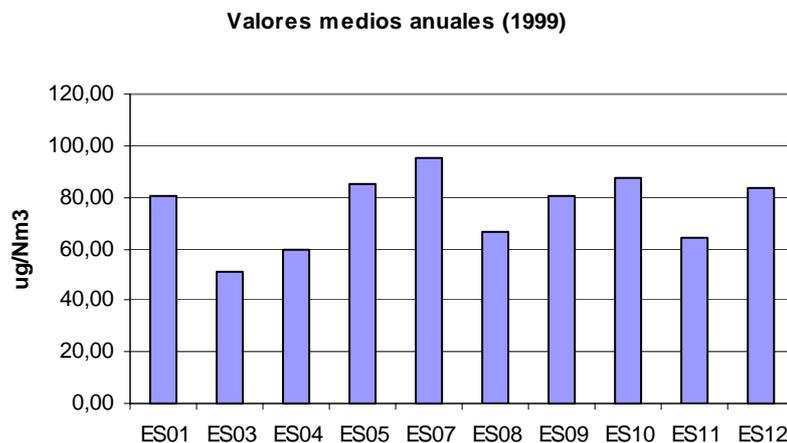


Figura 1.15. Valores de ozono estimados por el modelo euleriano de deposición ácida EMEP (Fernández et al., 2000)

Sabiendo que las estaciones de medida se corresponden los siguientes emplazamientos, mostrados en la Tabla 1.6 se puede llegar a la Figura 1.16.

Tabla 1.6. Localización de la estaciones de referencia del proyecto EMEP (Fernández et al., 2000).

REFERENCIA ESTACIÓN	LOCALIZACIÓN
ES01	Toledo
ES03	Roquetas
ES04	Logroño
ES05	Noia
ES07	Viznar
ES08	Niembro
ES09	Campisabalos
ES10	Cabo de Creus
ES11	Barcarrota
ES12	Zarra

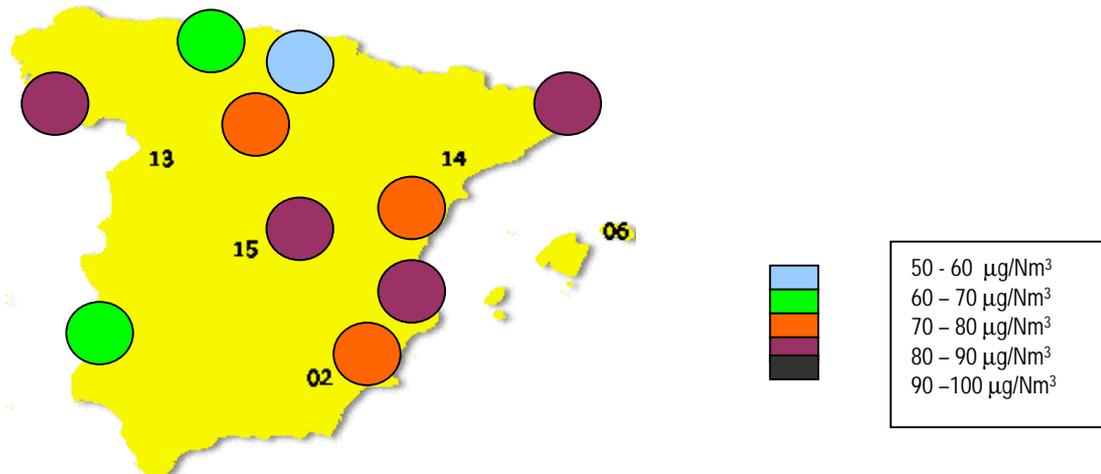


Figura 1.16. Distribución de los niveles de ozono en España según el proyecto EMEP (año 1999)

#### 1.1.5.4. Escala Comunidad Valenciana

La Comunidad Valenciana es una de las áreas de España donde existen niveles más elevados de ozono de toda España.

En la Comunidad se dispone de una red de medición de la contaminación atmosférica con un total de 25 estaciones remotas en las cuales se mide ozono troposférico. De los datos obtenidos el pasado año 2000 de las superaciones del umbral de protección de la salud ( $110 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) se ha dibujado la distribución de las superaciones en nuestra comunidad para dar una idea de cómo se distribuyen los niveles de concentración de ozono.

En la Figura 1.17. se aprecia que la zona con mayores niveles de ozono troposférico es la zona norte de Castellón, llegando a alcanzar 354 superaciones del umbral de protección de la salud en el año 2000 entre todas las estaciones. Tras dicha zona, la estación de Onda es la que sigue en el "ranking" de superaciones. Al contrario, el área de Valencia no presenta superaciones del umbral de protección a la salud.

1.- INTRODUCCIÓN

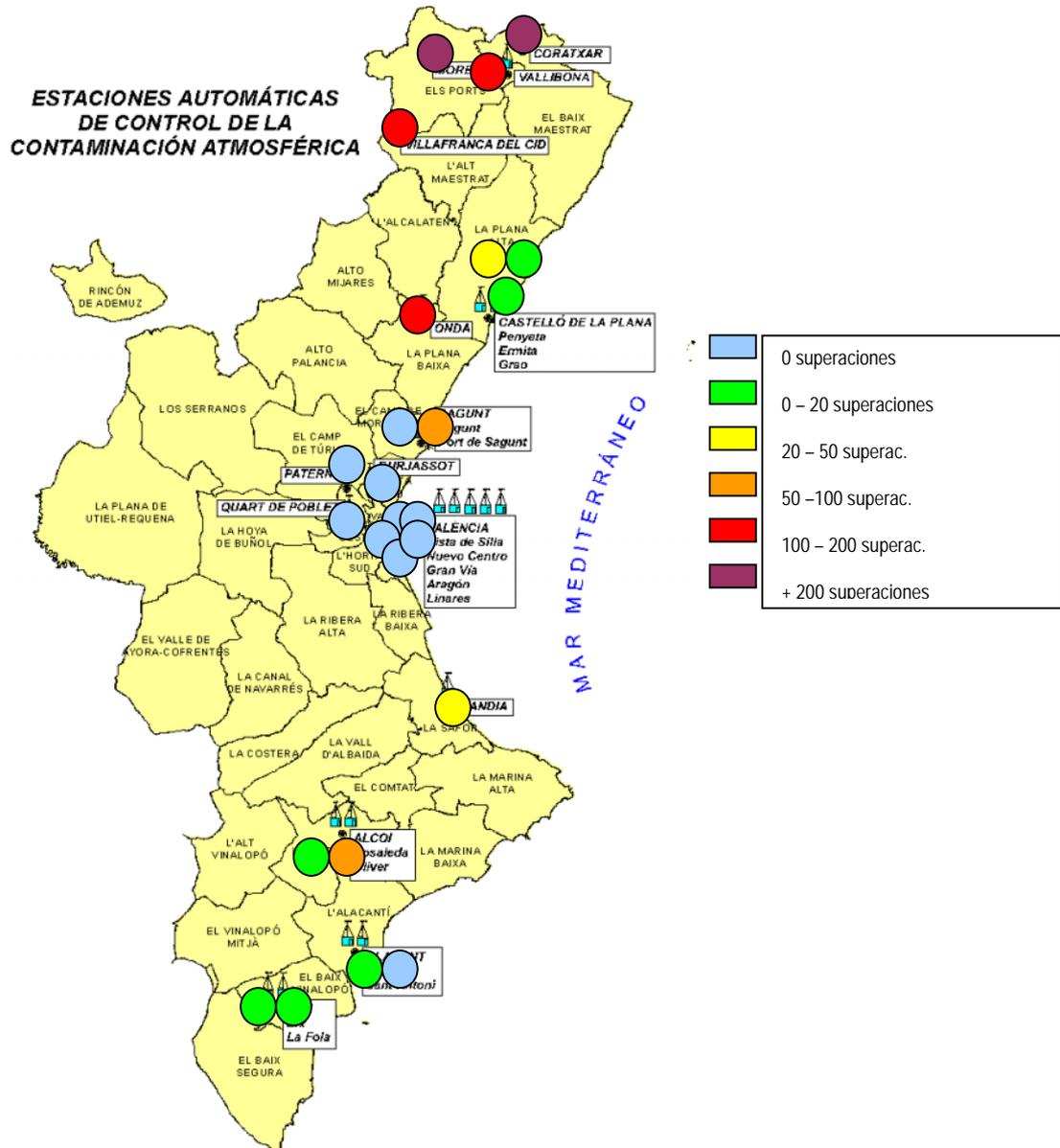


Figura 1.17. Distribución de las superaciones umbral de protección de la salud en la Comunitat Valenciana (2000)

## 1.2. EL DIÓXIDO DE NITRÓGENO

### 1.2.1. DEFINICIÓN

Los compuestos del nitrógeno más conocidos presentes en la atmósfera son el amoníaco, algunos óxidos de nitrógeno y el ácido nítrico. El amoníaco,  $\text{NH}_3$ , el óxido nitroso,  $\text{N}_2\text{O}$  y los óxidos de nitrógeno, entendidos como  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  son a su vez constituyentes naturales de la atmósfera de origen natural.

Los óxidos más interesantes desde el punto de vista medioambiental que nos interesa son el óxido nitroso, el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno.

El óxido nitroso es un gas inerte en la baja atmósfera, sin embargo, los óxidos de nitrógeno superiores son muy reactivos, y por este motivo se sitúan en una posición importante en la química troposférica.

Entre los óxidos de nitrógeno reactivos en la troposfera hay seis compuestos potencialmente importantes. Se pueden clasificar en dos grupos: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los últimos tres compuestos provienen de los tres primeros reaccionando con el NO<sub>2</sub> (Warneck, 1988).

#### 1.2.1.1. El óxido nitroso, N<sub>2</sub>O

El óxido Nitroso, N<sub>2</sub>O, fue preparado por primera vez por Priestley en 1772, pero no fue hasta 1799 que Davy determinó su composición y propiedades. Comprobó que cuando se respiraba un tiempo breve producía un estado de excitación histérica seguida de efectos anestésicos. Debido a ello se conoce comúnmente como gas hilarante.

La presencia de óxido nitroso en la atmósfera fue descubierta por Adel en 1938 via absorción en el infrarrojo en el espectro solar. Históricamente el óxido nitroso ha despertado poco interés debido a que no es un contaminante peligroso y no juega una actividad particular en la baja atmósfera. De hecho, no existe ninguna reacción en fase gaseosa que elimine este compuesto de la troposfera. En la troposfera se considera un gas inerte y su vida media es de 170 años.

Va desapareciendo en la estratosfera con reacciones fotoquímicas que pueden tener influencia en la destrucción de la capa de ozono. El óxido nitroso sufre fotodisociación, y reacciona con el oxígeno atómico. De esta reacción resulta la principal fuente de óxidos de nitrógeno superiores (NO<sub>x</sub>) en la estratosfera. Como estos reducen el ozono catalíticamente, el óxido nitroso se considera un agente controlador importante en el balance de ozono estratosférico (Warneck, 1988).

En cuanto a sus características, podemos decir que el óxido nitroso es un gas incoloro, de olor débil y agradable y sabor algo dulce. Su punto de ebullición es -88,51°C y el de fusión es -90,84°C. Su temperatura crítica es 36,5°C y su presión crítica es 71,7 atm. Se licua fácilmente por compresión y se expende líquido en tubos de acero, lo que facilita su empleo como anestésico en operaciones menores y en odontología. Se disuelve moderadamente en agua: 60 volúmenes en 100 de agua a 25°C, pero tan sólo 0,001 volúmenes a 60°C y 1 atm de presión (Babor and Ibarz, 1974).

El óxido nitroso es bastante estable en condiciones normales, pero se descompone a temperaturas algo elevadas, produciendo una mezcla de nitrógeno y oxígeno con mayor proporción de este gas que el aire.

El N<sub>2</sub>O es un gas con presencia considerable en la troposfera de forma natural (300 ppb) como consecuencia de procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación. Su emisión derivada de actividades antropogénicas es, principalmente como consecuencia de procesos de combustión y la utilización masiva de fertilizantes nitrogenados.

Su principal importancia medioambiental es como consecuencia de la formación de otros óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) por procesos de oxidación en la troposfera y estratosfera. Es un gas que interviene en el efecto invernadero estimándose su contribución en un 7% (Esteve Cano, 1999).

#### 1.2.1.2. El óxido nítrico, NO

El óxido nítrico fue preparado por primera vez por Van Helmont a principios del siglo XVII, pero fue Priestley quien lo estudió en profundidad.

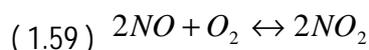
El óxido nítrico se produce en las combustiones de alta temperatura, principalmente en los motores de combustión de coches y vehículos pesados, instalaciones de combustión y calefacciones domésticas.

Es un gas incoloro, muy poco soluble en agua y tóxico. Su temperatura de ebullición es -151,74°C y su temperatura de congelación es -163,61°C. Su temperatura crítica es de -94°C y su presión crítica es 65 atm, por lo que se licua con dificultad.

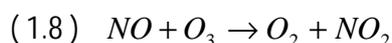
El NO es un compuesto poco reactivo de por sí, pero se combina rápidamente con el oxígeno del aire para formar NO<sub>2</sub>, incluso a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas actúa

como agente oxidante, a temperaturas muy bajas, por el contrario, actúa como agente oxidante muy fuerte, y actúa como agente reductor.

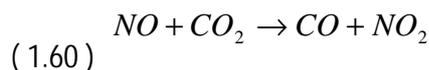
Al mezclarse con el aire, rápidamente se combina con el oxígeno para formar  $\text{NO}_2$  :



El óxido nítrico reacciona con el ozono, para dar oxígeno, oxidándose a  $\text{NO}_2$  (Babor and Ibarz, 1974):



y reduce el  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ :



### 1.2.1.3. Dióxido de nitrógeno, $\text{NO}_2$

La mayoría del dióxido de nitrógeno se forma de la oxidación del óxido nítrico en contacto con oxígeno o con aire. Sin embargo, una pequeña proporción del  $\text{NO}_2$  presente en la atmósfera ha sido liberado directamente por la biosfera. El dióxido de nitrógeno también está presente en el humo del tabaco.

El  $\text{NO}_2$  es un líquido pardo amarillento a temperatura normal. Es muy volátil y el gas tiene una coloración pardo rojiza. Su olor es irritante muy asfixiante y se disuelve en el agua, ya que reacciona con ella. Es extremadamente venenoso, es un oxidante enérgico y en estado líquido se auto-ioniza en muy pequeña extensión dando iones  $\text{NO}_2^+$  y  $\text{NO}_2^-$ , lo que explica que al disolverlo en agua fría se formen los ácidos nítrico y nitroso. A temperaturas inferiores a  $-10^\circ\text{C}$  se polimeriza en su dímero  $\text{N}_2\text{O}_4$ , coexistiendo ambos, y al aumentar la temperatura se disocia el dímero. Por encima de  $200^\circ\text{C}$ , el  $\text{NO}_2$  se disocia en  $\text{NO}$  y oxígeno. El  $\text{NO}_2$  es más denso que el aire.

Dos moléculas de  $\text{NO}_2$  se combinan entre sí para dar el óxido incoloro tetraóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_4$ . A temperaturas ordinarias el gas está constituido por una mezcla en equilibrio de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

El  $\text{NO}_2$  es un agente oxidante muy fuerte, y actúa como comburente frente a materiales combustibles. Se disuelve en muchos compuestos orgánicos (sulfuro de carbono, hidrocarburos halogenados, etc.). Reacciona con el agua dando una mezcla de ácidos nítricos y nitrosos. En seco, no atacan a los metales, pero sí en presencia de humedad, por formarse ácido nítrico. El  $\text{NO}_2$  a grandes temperaturas se descompone en  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$ . Tanto el  $\text{NO}$  como el  $\text{NO}_2$  pueden reaccionar de forma violenta, con riesgo de inflamación y/ o explosión con compuestos como: Boro, óxido de cloro, hidrocarburos, fosfina, olefinas, nitrobenzono, amoníaco, sulfuro de carbono, hidrocarburos halogenados, etc.

Puesto que el dióxido de nitrógeno está relacionado con el tráfico, las emisiones son generalmente más elevadas en zonas urbanas que en zonas rurales. La media anual de dióxido de nitrógeno en zona urbana está dentro del rango 10-45 ppb, siendo menor en áreas rurales. Los niveles de  $\text{NO}_2$  varían significativamente a lo largo del día, presentando dos picos que coinciden con las horas de salida y de regreso de la ciudad. En esas puntas, las concentraciones pueden ascender hasta los 200 ppb.

El dióxido de nitrógeno es un agente oxidante fuerte que reacciona en el aire para formar ácido nítrico corrosivo, a la vez que nitratos orgánicos tóxicos, los cuales son depositados en la superficie de la Tierra (Babor and Ibarz, 1974).

#### 1.2.1.4. NO<sub>x</sub> (conjunto NO y NO<sub>2</sub>)

El óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) se suelen considerar en conjunto con la denominación de NO<sub>x</sub> puesto que están fuertemente unidos a través de equilibrio fotolítico y químico.

El compuesto emitido en mayor cantidad es el NO, pero sufre una rápida oxidación a NO<sub>2</sub>, siendo éste el que predomina en la atmósfera. Los NO<sub>x</sub> tienen una vida corta y su evolución típica es la formación de ácido nítrico y paso a nitrato amónico, para finalmente eliminarse mediante deposición seca o húmeda (Esteve Cano, 1999; Warneck, 1988).

#### 1.2.1.5. Otros Óxidos de Nitrógeno

El radical nitrato, NO<sub>3</sub>, se forma a partir de la reacción del NO<sub>2</sub> con el ozono, O<sub>3</sub>. Se fotoliza rápidamente, pero juega un papel importante en la oxidación nocturna de los compuestos orgánicos.

El pentóxido de dinitrógeno, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, está relacionado con el radical NO<sub>3</sub> a través del equilibrio con el NO<sub>2</sub>. El pentóxido de dinitrógeno se hidroliza sobre superficies aerosolizadas para dar ácido nítrico.

El ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, es uno de los principales productos de reacción del NO<sub>x</sub> con el radical hidroxilo, OH, o de la conversión heterogénea del pentóxido de dinitrógeno. Los principales mecanismos de eliminación de NO<sub>x</sub> de la atmósfera es mediante lavado por deposición húmeda o deposición seca del ácido nítrico. La adhesión del ácido nítrico a las partículas convierte al aerosol en un reservorio de ión nitrato en forma de amonio o de otras sales de nitrato.

El ácido nitroso, HONO, se fotoliza fácilmente y es una importante fuente potencial de radicales hidroxilo, OH, en atmósferas contaminadas con elevados niveles de NO<sub>x</sub>. También se forman nitritos orgánicos, RONO, pero son rápidamente fotolizados.

El ácido peroxonítrico, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, se forma de la reacción del HO<sub>2</sub> con el NO<sub>2</sub> y es térmicamente estable únicamente a temperaturas características de la troposfera libre y de la baja estratosfera. Peroxonitratos alquilo, RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, se forman a partir de la reacción del RO<sub>2</sub> con el NO<sub>2</sub> y tienen propiedades térmicas similares al ácido peroxonítrico.

Los nitratos de peroxiacilo, RC(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, se forman por la reacción de los radicales orgánicos acilos (RCO) con el oxígeno y con el NO<sub>2</sub>. El nitrato peroxiacilo más abundante es el PAN (nitrato peroxiacetilo: CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), aunque hay otros nitratos peroxiacilos formados de la oxidación de hidrocarburos biogénicos que son potencialmente importantes. Esta clase de compuestos orgániconitrogenados son muy importantes en el transporte y reciclado del NO<sub>x</sub>.

Los nitratos orgánicos, RONO<sub>2</sub>, se forman durante la oxidación de la mayoría de los hidrocarburos por los radicales OH o NO<sub>3</sub>. El fragmento orgánico R puede simplemente ser una cadena de alquilo o un grupo orgánico multifuncional, en función del hidrocarburo oxidado.

Los nitratos de haluros, XONO<sub>2</sub>, donde X es cloro o bromo, son reservorios significativos de nitrógeno reactivo en la estratosfera.

Si tomamos todas las especies listadas previamente y las consideramos conjuntamente se puede definir el "nitrógeno total reactivo" o "nitrógeno total", NO<sub>y</sub>. Ni el óxido nitroso, N<sub>2</sub>O, ni el amoníaco, NH<sub>3</sub>, se consideran componentes del NO<sub>y</sub>. El concepto de nitrógeno total reactivo es muy útil para considerar el balance total de nitrógeno (Warneck, 1988).

### 1.2.2. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA ATMÓSFERA

La atmósfera de la Tierra es una mezcla de una multitud de compuestos químicos. El más abundante es el nitrógeno (78%) seguido del oxígeno (21%). Estos gases tienen una vida media muy larga, por lo tanto están homogéneamente mezclados a lo largo de la homósfera (capa de la

## 1.- INTRODUCCIÓN

atmósfera situada por debajo de lo 90 Km de altitud). Los constituyentes minoritarios como el vapor de agua, el dióxido de carbono, el ozono y muchos otros, también juegan un papel muy importante a pesar de que son componentes traza. Estos compuestos traza influyen la transmisión de la radiación solar y terrestre en la atmósfera y por lo tanto están ligados al sistema climático. Son componentes claves en muchos procesos biogeoquímicos y finalmente, determinan la capacidad oxidativa de la atmósfera.

La distribución espacial y temporal de las especies químicas en la atmósfera se ve determinada por varios procesos, como son las emisiones desde la superficie y la deposición, reacciones químicas y fotoquímicas y el transporte. Las emisiones desde la superficie se asocian a erupciones volcánicas, actividad biológica en los continentes y en los océanos, quema de biomasa, prácticas agrícolas, actividad industrial, etc. Las conversiones químicas de las especies se realizan a través de multitud de reacciones químicas. El transporte se representa generalmente por movimientos advectivos de gran escala, y por procesos de pequeña escala, incluyendo movimientos convectivos (movimientos verticales producidos por inestabilidad térmica y generalmente asociados con la presencia de grandes sistemas de nubes), intercambios en la capa límite y movimientos de mezcla asociados a estados de turbulencia. La deposición húmeda resulta de la precipitación de especies solubles en agua, mientras que la deposición seca se ve influenciada por la naturaleza de las superficies, por ejemplo, tipo de suelos, vegetación, océanos, etc (Brasseur et al., 1999).

La Tabla 1.7 muestra información relevante de los principales gases traza presentes en la atmósfera.

Tabla 1.7. Composición Química de la atmósfera (Brasseur et al., 1999).

<i>Constituent</i>	<i>Chemical Formula</i>	<i>Volume Mixing Ratio in Dry Air</i>	<i>Major Sources and Remarks</i>
Nitrogen	N <sub>2</sub>	78.084%	Biological
Oxygen	O <sub>2</sub>	20.948%	Biological
Argon	Ar	0.934%	Inert
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	360 ppmv	Combustion, ocean, biosphere
Neon	Ne	18.18 ppmv	Inert
Helium	He	5.24 ppmv	Inert
Methane	CH <sub>4</sub>	1.7 ppmv	Biogenic and anthropogenic
Hydrogen	H <sub>2</sub>	0.55 ppmv	Biogenic, anthropogenic, and photochemical
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	0.31 ppmv	Biogenic and anthropogenic
Carbon monoxide	CO	50-200 ppbv	Photochemical and anthropogenic
Ozone (troposphere)	O <sub>3</sub>	10-500 ppbv	Photochemical
Ozone (stratosphere)	O <sub>3</sub>	0.5-10 ppm	Photochemical
Nonmethane hydrocarbons		5-20 ppbv	Biogenic and anthropogenic
Halocarbons (as chlorine)		3.8 ppbv	85% anthropogenic
Nitrogen species	NO <sub>y</sub>	10 ppt-1 ppm	Soils, lightning, anthropogenic
Ammonia	NH <sub>3</sub>	10 ppt-1 ppb	Biogenic
Particulate nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 ppt-10 ppb	Photochemical, anthropogenic
Particulate ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 ppt-10 ppb	Photochemical, anthropogenic
Hydroxyl	OH	0.1 ppt-10 ppt	Photochemical
Peroxyl	HO <sub>2</sub>	0.1 ppt-10 ppt	Photochemical
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.1 ppb-10ppb	Photochemical
Formaldehyde	CH <sub>2</sub> O	0.1-1 ppb	Photochemical
Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>	10 ppt-1 ppb	Photochemical, volcanic, anthropogenic
Dimethyl sulfide	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	10 ppt-100 ppt	Biogenic
Carbon disulfide	CS <sub>2</sub>	1 ppt-300 ppt	Biogenic, anthropogenic
Carbonyl sulfide	OCS	500 pptv	Biogenic, volcanic, anthropogenic
Hydrogen sulfide	H <sub>2</sub> S	5 ppt-500 ppt	Biogenic, volcanic
Particulate sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 ppt-10 ppb	Photochemical, anthropogenic

En la Figura 1.18 se muestra la distribución aproximada de la concentración de los gases traza con respecto a la altura.

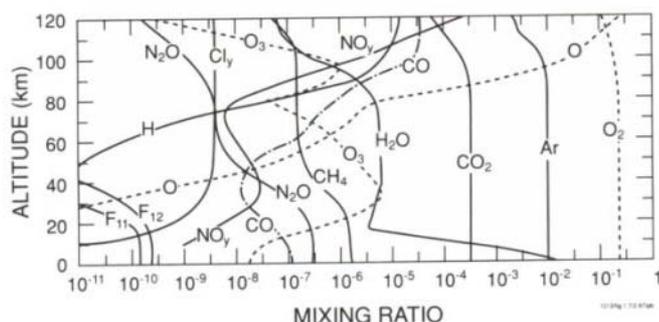


Figura 1.18. Distribución vertical típica de los constituyentes de la atmósfera (Goody, 1995)

Atendiendo a la tabla, observamos que el óxido nitroso,  $N_2O$ , tiene una concentración aproximada de 0,31 ppm y que su distribución disminuye con la altura. Concretamente, se mantiene la concentración estable hasta los 20 Km de altitud donde sufre un paulatino descenso hasta volver a estabilizarse entre los 60 y 80 km. A partir de ahí comienza de nuevo a disminuir con la altura.

Para el caso de los óxidos de nitrógeno totales,  $NO_y$ , observamos que la concentración típica media en la atmósfera es de 10 ppt a 1 ppm. La distribución de la concentración de  $NO_y$  con la altura, contrariamente con el óxido nitroso, es de carácter ascendente. Entre los 0 y 30 Km sufren un aumento brusco, a partir de los 30 km y hasta los 80 km se mantienen medianamente estables, con una ligera tendencia a disminuir en concentración conforme ascendemos de altura, hasta llegar a los 80 km; a partir de ahí sufre de nuevo un brusco aumento.

En la troposfera encontramos fuentes biogénicas y antropogénicas que emiten óxido nitroso y óxidos de nitrógeno, entendidos como  $NO_x$ . En la troposfera los óxidos de nitrógeno son muy reactivos y juegan un papel importante en la producción de smog fotoquímico. Sin embargo el óxido nitroso se comporta de manera inerte en dicha parte de la atmósfera. Los gases que no son rápidamente destruidos en la troposfera o eliminados por medios físicos (deposición seca o húmeda), como es el caso del óxido nitroso, ascienden hasta la estratosfera, donde son disociados por radiación ultravioleta de pequeña longitud de onda para producir radicales muy reactivos. De esta forma a partir del óxido nitroso se producen óxidos de nitrógeno, los cuales debido a su elevada reactividad inician los ciclos catalíticos de ataque al ozono, que llevan a su destrucción y consecuentemente a la reducción de la capa de ozono. Estos óxidos de nitrógeno finalmente se convierten en reservorios químicos de radicales que pueden ser eliminados gradualmente de la estratosfera (Brasseur et al., 1999).

### 1.2.3. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN LA TROPOSFERA

#### 1.2.3.1. Formación de los óxidos de nitrógeno

La Figura 1.19 resume el conocimiento de las reacciones químicas que involucran los óxidos de nitrógeno en la troposfera. Las reacciones inducidas fotolíticamente se indican con flechas en negrita. Estos procesos sólo son activos durante el día, mientras que los otros ocurren todo el tiempo.

1.- INTRODUCCIÓN

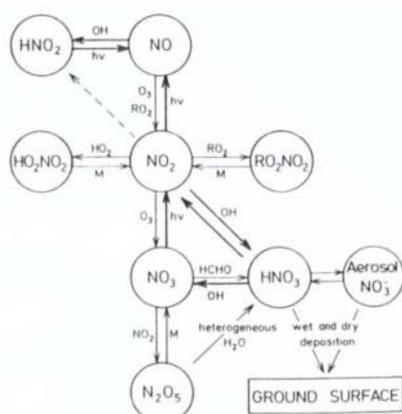


Figura 1.19. Reacciones químicas donde intervienen los óxidos de nitrógeno (Warneck, 1988)

En la Tabla 1.8 se muestran las constantes de reacción asociadas a las reacciones individuales mostradas en la figura anterior.

Tabla 1.8. Reacciones que involucran óxidos de nitrógeno y productos de oxidación (Ennhalt and Drumond, 1982)

Reaction	Reactant	m	n <sup>b</sup>	k <sup>c</sup> , j <sup>d</sup>	τ (s)
O <sub>3</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	30 ppbv	7.5 (11)	1.8 (-14)	7.5 (1)
RO <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + RO	RO <sub>2</sub>	0.1 ppbv	2.5 (9)	8 (-12)	5 (1)
OH + NO → HNO <sub>2</sub>	OH	—	2 (6)	5 (-12)	1 (5)
HNO <sub>2</sub> + hν → OH + NO	hν	—	—	8.4 (-4)	1.2 (3)
NO <sub>2</sub> + hν → NO + O	hν	—	—	3.5 (-3)	2.8 (2)
O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	30 ppbv	7.5 (11)	3.2 (-17)	4.2 (4)
NO <sub>3</sub> + hν → NO <sub>2</sub> + O	hν	—	—	1.6 (-1)	6.2
NO <sub>3</sub> + HCHO → HNO <sub>3</sub> + HCO	HCHO	1 ppbv	2.5 (10)	6 (-15)	6.7 (3)
NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	6 ppbv	1.5 (11)	7 (-13)	9.5
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + hν → NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	hν	—	—	6 (-6)	1.7 (5)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	2.5%	6 (17)	<2 (-21)	>8.3 (2)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O <sup>hetero</sup> → 2HNO <sub>3</sub>	Rural aerosol	—	—	—	1.2 (2)
OH + NO <sub>2</sub> → HNO <sub>3</sub>	OH	—	2 (6)	1.3 (-11)	3.8 (4)
OH + HNO <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> O + NO <sub>3</sub>	OH	—	2 (6)	1.5 (-13)	3.3 (6)
HNO <sub>3</sub> + hν → OH + NO <sub>2</sub>	hν	—	—	1 (-7)	1 (7)
HNO <sub>3</sub> , wet deposition	—	—	—	—	4.7 (5) <sup>e</sup>
HNO <sub>3</sub> , dry deposition	—	—	—	—	3.3 (5) <sup>e</sup>
2NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HNO <sub>3</sub> + HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	2.5%	6 (17)	8 (-38)	7 (7) <sup>f</sup>
NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	2.5%	6 (17)	—	—
	NO <sub>2</sub>	6 ppbv	1.5 (11)	4.4 (-40)	2.5 (10) <sup>f</sup>

- b) en unidades molec /cm<sup>3</sup>
- c) en unidades cm<sup>3</sup>/molec
- d) en unidades s<sup>-1</sup>
- e) asume distribución vertical uniforme
- f) vida media

Los óxidos de nitrógeno gaseosos se producen cuando el combustible se quema en aire bajo una llama caliente. A elevadas temperaturas en la que ocurre la combustión, los gases nitrógeno y oxígeno del aire se combinan entre ellos para formar óxido nítrico, NO:



Cuanto mayor sea la temperatura de la llama, más NO se forma. Puesto que esta reacción es muy endotérmica, su constante de equilibrio es muy pequeña a las temperaturas normales, pero aumenta rápidamente al incrementarse la temperatura. Cabría esperar que, una vez se enfriasen los gases de escape, las elevadas concentraciones de NO que se producen en condiciones de combustión, revertisen a nitrógeno y oxígeno molecular, ya que la constante de equilibrio es pequeña a bajas temperaturas. Sin embargo, la energía de activación de la reacción inversa a la mostrada es bastante elevada, de tal manera que el proceso no puede ocurrir en una extensión

## 1.- INTRODUCCIÓN

apreciable, excepto a elevadas temperaturas. Así pues, las altas concentraciones de óxido nítrico producidas durante la combustión se mantienen en los gases de escape una vez enfriados; es decir, el equilibrio no se restablece de forma rápida.

El óxido nítrico en el aire se interconvierte fotoquímicamente de forma gradual a dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , en un periodo comprendido entre minutos y horas, dependiendo de la concentración de los gases contaminantes. Conjuntamente, al  $\text{NO}$  y al  $\text{NO}_2$  se les denomina  $\text{NO}_x$ . El color amarillo en la atmósfera de una ciudad con smog es causado por el dióxido de nitrógeno presente, ya que este gas absorbe parte de la luz visible cerca del límite del violeta y consecuentemente, la luz solar transmitida a través de la niebla es amarilla.

Durante el día el dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$  sufre fotodisociación formando  $\text{NO}$  y átomos de oxígeno que atacan rápidamente el oxígeno molecular produciendo ozono. En este punto, el  $\text{NO}$  reacciona con el ozono y con los radicales peroxi generados a partir de la oxidación de los hidrocarburos para establecer el estado estacionario entre el  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_2$  (Baird, 2001).

Tal y como se indica en la Figura 1.19, el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{NO}$  se hallan también involucrados en la formación del ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ . La reacción del  $\text{NO}$  con los  $\text{OH}$  es relativamente de poca importancia. Más aún, el  $\text{HNO}_2$  es rápidamente fotolizado por la luz del sol para reestablecer los radicales  $\text{OH}$  y el óxido nítrico,  $\text{NO}$ . No obstante, existe un proceso nocturno de formación de  $\text{HNO}_2$  que fue observado por primera vez por Perner y Platt (1979) en aire contaminado. En la reacción principalmente interviene el dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$ , aunque el verdadero mecanismo de reacción aún no se ha encontrado.

La oxidación del  $\text{NO}_2$  para dar ácido nítrico puede ocurrir de dos formas, directamente reaccionando con los radicales  $\text{OH}$ , o indirectamente reaccionando con ozono. La segunda reacción, que produce  $\text{NO}_3$  como producto intermedio, es mil veces más lenta que la reacción equivalente del  $\text{NO}$  con el ozono. Incluso el  $\text{NO}_3$  se fotoliza rápidamente, por lo tanto durante el día el mecanismo de reacción del  $\text{NO}_2$  vía  $\text{NO}_3$  que se transforma en  $\text{N}_2\text{O}_5$  para dar ácido nítrico no se produce. La situación cambia en la oscuridad. Noxon et al (1980) y Platt et al (1980<sup>a</sup>, 1981) detectaron que la concentración de radicales  $\text{NO}_3$  durante la noche se incrementaba.

El  $\text{NO}_3$  reacciona con aldehídos, alquenos, terpenos y bencenos sustituidos a velocidades moderadas (Atkinson and Lloyd, 1984; Bandow et al., 1980; Cantrell et al., 1985; Japar and Niki, 1975; Morris and Niki, 1974).

El pentóxido de nitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , que está en equilibrio con el  $\text{NO}_3$ , es el anhídrido del ácido nítrico. Por lo tanto la hidratación del  $\text{N}_2\text{O}_5$  es indudablemente el principal proceso de pérdida para el  $\text{NO}_3$  y el  $\text{N}_2\text{O}_5$  combinados para producir ácido nítrico.

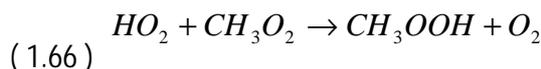
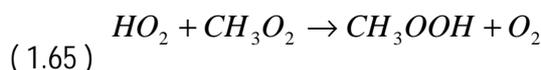
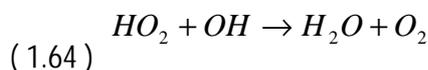
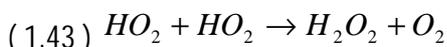
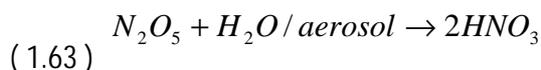
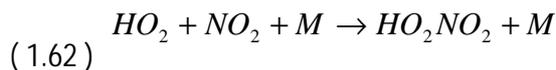
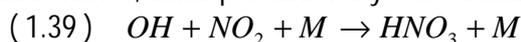
En la troposfera el ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  representa un producto estable final de la oxidación del  $\text{NO}_2$ . Las velocidades de eliminación del ácido nítrico por fotodisociación y reacción con el  $\text{OH}$  son pequeñas comparadas con las velocidades de eliminación debidas a la deposición seca y húmeda. Un porcentaje del ácido nítrico se adhiere al aerosol atmosférico, donde se neutraliza con el amoníaco y/ o cationes del suelos o de la sal marina. Sin embargo, una fracción significativa del ácido nítrico permanece en fase gaseosa. La estabilidad del nitrato aerosol viene determinada en parte por el pH de las partículas, el cual debe ser lo suficientemente bajo para revolatilizar el ácido nítrico. Este proceso establece un para-equilibrio entre el las fases gas y aerosol.

El dióxido de nitrógeno se convierte en ácido nítrico por reacción con los radicales  $\text{OH}$  durante el día y por reacción con el ozono durante la noche. La combinación de las velocidades de reacción de ambos procesos determina la vida media del  $\text{NO}_2$  en la troposfera. Platt et al (1981) estimaron la constante de tiempo para la destrucción nocturna del  $\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$  en 40 minutos o menos. Con éste tiempo tan pequeño, la etapa limitante que determina las pérdidas de  $\text{NO}_2$  durante la noche es la reacción del  $\text{NO}_2$  con el ozono. Para condiciones cercanas a la superficie, en latitudes medias y en verano se estima la vida media del  $\text{NO}_2$  en 1,2 días. Spicer (1980, 1982) realizó medidas desde aviones de las plumas de contaminación de ciudades como Phoenix (Arizona), Boston

(Massachussets), Philadelphia (Pennsylvania) que confirmaron que el  $\text{NO}_2$  se convierte en  $\text{HNO}_3$ , nitrato aerosolizado y peroxiacetil nitrato.

La eliminación de los óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , se produce permanentemente a través de procesos físicos tales como deposición o adhesión a partículas o temporalmente reaccionando con determinados compuestos produciendo reservorios de  $\text{NO}_x$ . Estas especies reservorios de vida media superior a sus precursores se redistribuyen a larga distancia a través de procesos de transporte.

Las reacciones (1.39) y (1.62) son algunos ejemplos de formación de especies reservorios como el ácido nítrico, ácido peroxinitrico y el metil hidroperóxido.



Algunos de los reservorios son solubles y pueden ser eliminados de la atmósfera por precipitación y/ o deposición superficial, procesos los cuales pueden acortar considerablemente su tiempo de vida en la atmósfera. Aunque los episodios de precipitación son muy localizados y episódicos son más frecuentes en la superficie, por lo tanto la formación de  $\text{HNO}_3$  en la baja atmósfera puede ser un sumidero efectivo para eliminar nitrógeno activo de la atmósfera.

Contrariamente, la vida media de reservorios solubles en la alta troposfera será mucho mayor (alrededor de un mes). Por lo tanto el  $\text{HNO}_3$ , el  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  u otros reservorios como PAN son importantes fuentes de nitrógeno activo a través de fotólisis reaccionando con OH, reacciones heterogéneas o descomposición molecular, siendo de gran importancia para la producción de ozono a escala global (Warneck, 1988)

En la Figura 1.20 se muestra que el ácido nítrico es el principal reservorio de  $\text{NO}_x$ .

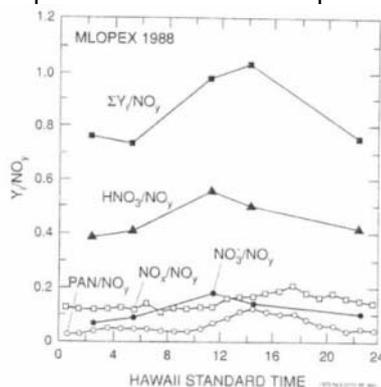


Figura 1.20. Variación diurna de  $\text{NO}_y$  y de la suma de cada especie de nitrógeno reactiva (Atlas et al., 1992).

### 1.2.3.2. Principales fuentes de óxidos de nitrógeno

El 89 % de los óxidos de nitrógenos emitidos a la atmósfera provienen de fuentes naturales, siendo el 11 % restante de origen antropogénico.

De forma natural se producen en las tormentas (rayos), erupciones volcánicas y por descomposición de los nitratos del suelo. Las actividades humanas que los producen son principalmente, las combustiones realizadas a alta temperatura, los combustibles fósiles, el transporte y la quema de biomasa.

Los motores de combustión interna son la fuente de estos compuesto más importante en las ciudades, recayendo en los motores diesel, por su mayor cubicaje, la producción mayoritaria. El transporte se estima que emite un 45% de los NO<sub>x</sub> antropogénicos. Otras actividades de producción de energía, emiten el 30% y la industria (siderurgia, fertilizantes, explosivos, cemento, refinerías...) un 15%. El resto es debido a actividades agrícolas y otros (10%) (Warneck, 1988). La distribución de las fuentes de emisión de NO<sub>x</sub> se muestra en la Figura 1.21.

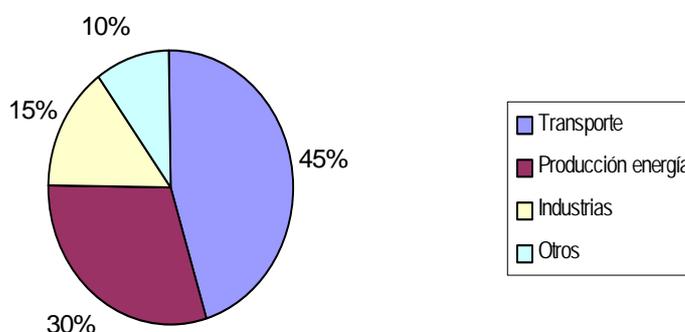


Figura 1.21. Distribución de las fuentes de emisión de NO<sub>x</sub>

## 1.2.4. INVENTARIO DE NIVELES DE NO<sub>x</sub>

### 1.2.4.1. Escala Mundial

Teniendo en cuenta la pareja que forman el óxido nítrico, NO y el dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>, la suma de las concentraciones de los dos se suele referir como una variable simple denominada NO<sub>x</sub>.

Aunque una gran fracción de NO<sub>x</sub> es originariamente inyectado a la atmósfera en forma de NO, elevados ratios de NO/NO<sub>2</sub> se encuentran en las áreas de emisión, es decir en las ciudades. En ellas, la abundancia de NO<sub>x</sub> puede llegar a alcanzar los 100 ppb. Fuera de las áreas de emisión el NO reacciona rápidamente con el ozono y el NO<sub>2</sub> se convierte en el componente dominante del NO<sub>x</sub>.

Debido al reducido tiempo de residencia del NO<sub>x</sub> en la troposfera, las concentraciones muestran una gran fluctuación. Son necesarias series largas de observaciones para obtener una concentración promedio.

Considerando la variedad de fuentes de óxidos de nitrógeno a la atmósfera resulta obvio deducir que estas fuentes no están distribuidas geográficamente de una forma uniforme. La vida media de los NO<sub>x</sub> en verano es del orden de unas pocas horas hasta de un día en la baja troposfera y quizás de 4-7 días en la alta troposfera. Por lo tanto en la capa límite superficial la distribución del NO<sub>x</sub> refleja de forma importante la distribución de las fuentes de emisión cercanas a la superficie, mientras que la distribución en altitudes medias o altas está más influenciada por procesos de transporte.

La Figura 1.22 da idea de la distribución global de NO<sub>x</sub> en la superficie y a 10 Km de distancia. Estos valores se han estimado usando modelos de transporte y química en 3D, el cual se basa en

los inventarios de emisiones superficiales actuales y en las contribuciones estimadas de los aviones, las tormentas y la estratosfera (Warneck, 1988).

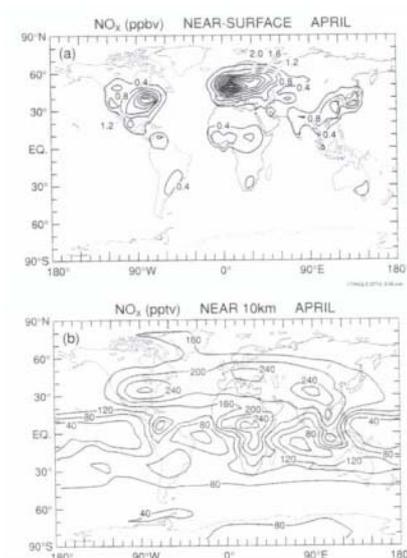


Figura 1.22. Distribución de  $\text{NO}_x$  (a) cerca de la superficie y (b) a 10 km de altitud en el mes de abril (Warneck, 1988).

En la siguiente Figura 1.23.a se muestra la media de  $\text{NO}_2$  troposférico medida por el instrumento Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) en Julio de 1996. La Figura 1.23.b compara los valores de  $\text{NO}_2$  troposférico medidos con el instrumento anterior con los valores modelizados por el GEOS-CHEM. Dicha comparación da idea de la validez de los valores medidos por el GOME y examina los inventarios de emisiones de  $\text{NO}_x$  utilizados en el GEOS-CHEM.

Los valores medidos de las columnas de  $\text{NO}_2$  troposférico en Estados Unidos, donde los inventarios de emisiones de  $\text{NO}_x$  se conocen con bastante exactitud, son un 25% más altos que los modelizados en el GEOS-CHEM y tienen una gran correlación espacial. Las columnas de  $\text{NO}_x$  medidas por el GOME tienden a ser superiores que las modelizadas mediante el GEOS-CHEM sobre regiones industriales, pero son menores en el área de Houston, India, el Este de Asia y la región donde se produce la quema de biomasa en África central, posiblemente debido a desviaciones producidas por la absorción de aerosoles (Martin et al., 2001).

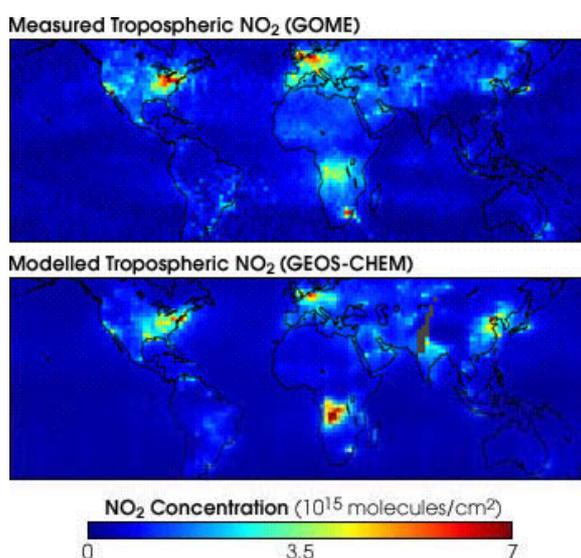


Figura 1.23. Distribución de  $\text{NO}_2$  troposférico medida por el instrumento Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) en Julio de 1996. Figura 1.29.b compara los valores de  $\text{NO}_2$  troposférico medidos con GOME y los modelizados por el GEOS-CHEM.

En la siguiente Figura 1.24 se muestra la imagen tomada por instrumento GOME de la columna de NO<sub>2</sub> troposférico medido del 16 de Marzo al 15 de Abril de 2001 por el Grupo de Modelización de Química de la Atmósfera de la Universidad de Harvard en el Este Asiático.

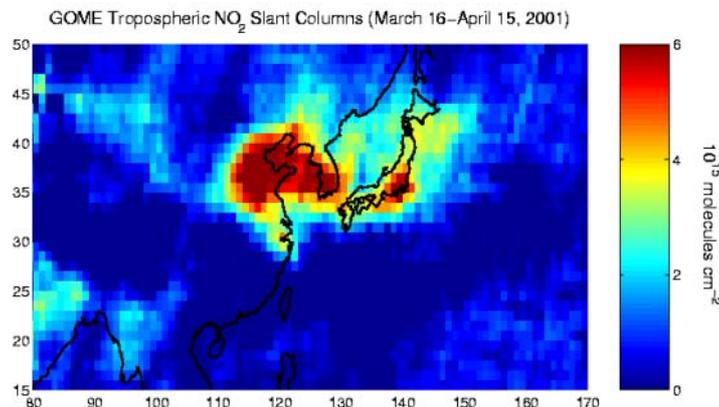


Figura 1.24. Distribución de NOx medido con GOME de la columna de NO<sub>2</sub> troposférico en Asia oriental medido en abril del 2001.

En la Figura 1.25. se muestra los datos obtenidos por el GOME para los días 5-7 junio de 2002.

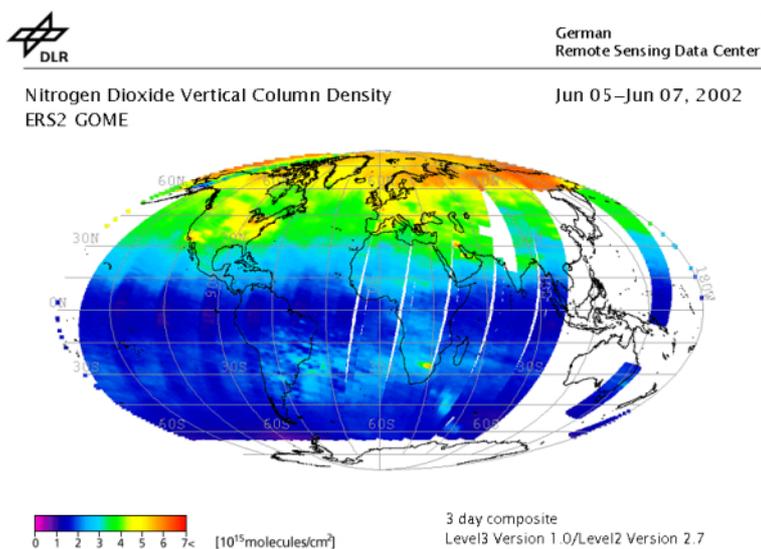


Figura 1.25. Distribución de NOx obtenida por el instrumento GOME en junio de 2002.

La aparición de un amplio máximo en el hemisferio norte cercano a los 40° de latitud sugiere que el NOx de origen antropogénico emitido en Norte América se esparce hacia el este en la casi totalidad de regiones de la atmósfera marina libres de fuentes emisoras, y que los remanentes se pueden incluso notar en el Oeste de Europa. Si esta interpretación es correcta, el Océano Atlántico Norte puede considerarse contaminado de NOx. Los valores más bajos de NOx, con valores entre 20-30 ppt, se encontraron cercanos al ecuador y a las zonas polares. Estos valores presumiblemente indican el valor de concentración de fondo natural de NOx en la lejana troposfera. Los datos dan la impresión que la troposfera contiene un nivel de fondo de NOx (principalmente NO<sub>2</sub>) de alrededor de 30 ppt.

En áreas llanas y en valles donde hay grandes poblaciones las concentraciones características de NOx son del orden de 3 ppb en verano y 10 ppb en invierno. Se ha observado una variación estacional con un máximo en invierno en varios puntos de Europa y los Estados Unidos. Parte del máximo presentado en invierno puede ser debido al incremento de la combustión de combustibles fósiles para calefacciones residenciales. Otra parte puede resultar de la gran

1.- INTRODUCCIÓN

frecuencia de inversiones de la capa límite a baja altura en comparación con las condiciones que se dan en verano, lo cual provoca que los gases traza se disipen a una menor velocidad de la capa límite a la troposfera libre (Warneck, 1988).

En la Figura 1.26 y Figura 1.27 se muestra los datos obtenidos del GOME en Enero de 1995 y en Julio de 1995. En ellos se puede apreciar perfectamente la variación estacional entre el invierno y la primavera.

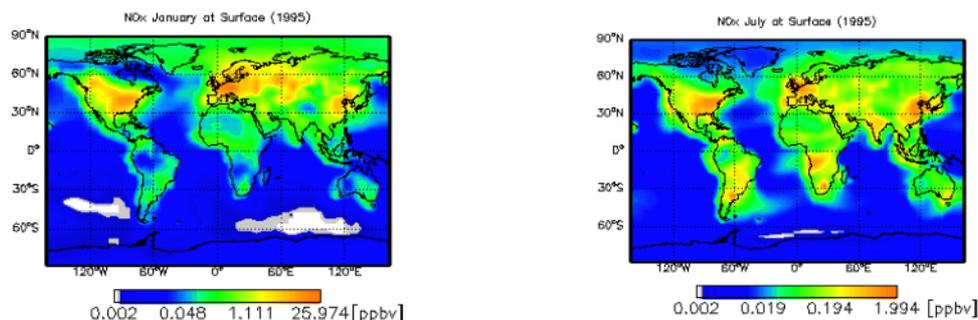


Figura 1.26. Datos obtenidos del GOME en Enero de 1995      Figura 1.27. Datos obtenidos del GOME en Julio de 1995

La Tabla 1.9 resume medidas superficiales realizadas en zonas denominadas rurales, es decir en áreas no directamente relacionadas con fuentes antropogénicas, y en lo alto de montañas.

En lo alto de las montañas, debido a patrones de circulación local, se reciben alternativamente aire ascendente de los valles y aire limpio de las alturas. De los datos obtenidos se puede afirmar que los niveles de NOx decrecen al aumentar la elevación. En Niwot Ridge, Colorado y en Mt John, Nueva Zelanda, los valores se reducen a 100-200 ppt. Más aún en la troposfera libre se esperan valores mucho más pequeños, de alrededor de una decena de ppt.

La concentración de NO<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no alcanza el orden de magnitud de los valores de los NOx, por lo que pueden ser ignoradas a escala mundial.

Tabla 1.9. Resumen de las medidas de NOx en superficie en zona rural y montañosa (Warneck, 1988)

Authors	Location and measurement period	Mixing ratio (ppbv)	Remarks
Galbally (1975)	Aspendale, Australia, suburban	13 av. NO <sub>2</sub>	WC, values decreasing with wind speed
Drummond (1977)	Cape Otway	2 av. NO <sub>2</sub>	CL, hot carbon
Ritter <i>et al.</i> (1979)	Wyoming	0.12-0.41	CL, FeSO <sub>4</sub>
Kelly <i>et al.</i> (1980)	Rural Michigan, 10 days in June 1977	0.3-0.5	CL, FeSO <sub>4</sub>
	Niwot Ridge, Colorado, 2910 m a.s.l.		
	7 days in April 1979	0.25 av.	
	10 days in January 1979	0.21 av.	
Harrison and McCartney (1980)	Rural Northwest England, May-Sept. 1977	10 ± 8.2	CL, hot molybdenum
Martin and Barber (1981)	Bottesford, England, 20 km east of Nottingham, 1978/1979	10 av. summer 21 av. winter	CL, seasonal variation, large contribution by NO
Bollinger <i>et al.</i> (1984), Logan (1983)	Niwot Ridge, Colorado, 2910 m s.a.l.	0.30 av. summer 0.24 av. winter	CL, photolysis cell; high variability due to advection of polluted air from Denver
Pratt <i>et al.</i> (1983)	La Moure County, North Dakota, 1977-1981	3.44 av. NO 1.79 av. NO <sub>2</sub>	CL, hot molybdenum, NO is higher than NO <sub>2</sub> (this is unusual)
	Wright County, Minnesota, 1977-1981	3.17 av. NO 5.94 av. NO <sub>2</sub>	
Stedman and McEwan (1983)	Mt. John, New Zealand, 1030 m a.s.l., March-April 1981	0.127 av.	CL, FeSO <sub>4</sub>
Shaw and Paur (1983)	Ohio River Valley, May 1980-August 1981	4.5-16 NO <sub>2</sub> 8.2 av. 0.4-12.5 NO 1.9 av.	CL, seasonal variation with winter maximum; NO/NO <sub>2</sub> = 0.22, on average; NO shows great variability
Umweltbundesamt (1980, 1982)	Deuselbach, Germany, 1968-1982, 15-y average	3.88 av. summer 7.67 av. winter	WC, 24-h sampling, NO <sub>2</sub> only, seasonal variation
	Mt. Schauinsland, Germany	1.82 av. summer 2.28 av. winter	
Broll <i>et al.</i> (1984)	Deuselbach, Germany, 1980/81	4.5 av. summer 16.3 av. winter	CL, FeSO <sub>4</sub> , seasonal variation
Mezzaros and Horvath (1984)	Central Hungary, 1974-1983	3.16 av.	WC, seasonal variation with winter
Johnston and McKenzie (1984)	Rural New Zealand, 29 Nighttime measurements	0.02-1.36 NO <sub>2</sub>	LPA (9.2 km), 420-450 nm, low values in windy nights, high values underneath inversion layers
Sjodin and Grennfelt (1984)	Sweden, 1981-1983, Ekeröd (agricultural area)	2.05 av. summer 4.63 av. winter	WC, NO <sub>2</sub> only, seasonal variation noted
	Rydakungsgard (agricultural)	1.12 av. summer 1.90 av. winter	
	Velen (forest)	0.68 av. summer 1.78 av. winter	
	Bredkalen (forest)	0.41 av. summer 0.88 av. winter	

### 1.2.4.2. Escala Europa

#### 1.2.4.2.1. Variación Espacial

Europa es un continente altamente industrializado y urbanizado con más del 70 % de la población viviendo en áreas urbanas. La mayoría de las actividades urbanas como el tráfico, los procesos de combustión y la producción industrial están acompañados de emisiones al aire comportando elevadas concentraciones de contaminantes en el aire. Esto es especialmente importante cuando un elevado número de actividades se concentran en una zona o región. Por lo tanto aquellas regiones donde exista mayor industrialización y donde las ciudades son las zonas donde se presentan niveles de NO<sub>x</sub> más elevados.

En la siguiente Figura 1.28 estimada por el modelo euleriano de deposición ácida EMEP, se muestra como las zonas con mayores niveles de NO<sub>x</sub> son NW de Alemania, Países Bajos, SE de Reino Unido y en segundo lugar Alemania, Polonia, Suiza, Reino Unido, Norte de Francia, Norte de Italia, Este de España y zona costera portuguesa (Simpson et al., 2003; Simpson et al., 1997)

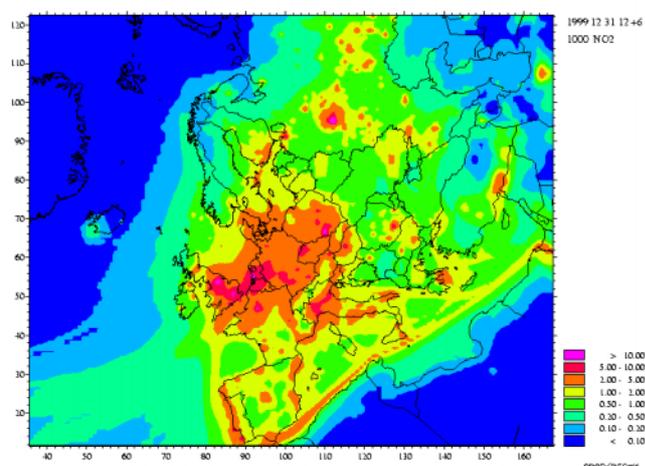


Figura 1.28. Distribución de los niveles de NO<sub>x</sub> en Europa

En la Figura 1.29 y Figura 1.30 tomadas del instrumento GOME se muestran la distribución de NO<sub>2</sub> troposférico en Europa. De nuevo la mayor concentración de dióxido de nitrógeno vuelve a estar localizada en Europa Central. Las figuras muestran los niveles alcanzados en Enero y en Julio de 1995. Al igual que ocurría a escala mundial, se aprecia como en la época invernal hay mayores regiones afectadas por los óxidos de nitrógeno que en verano, donde la mancha es más reducida.

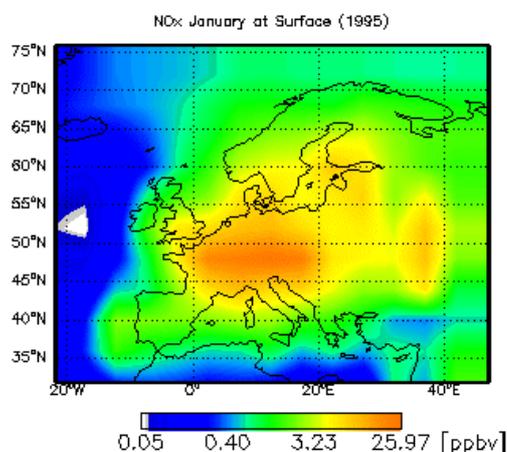


Figura 1.29. Datos obtenidos del GOME en Enero de 1995

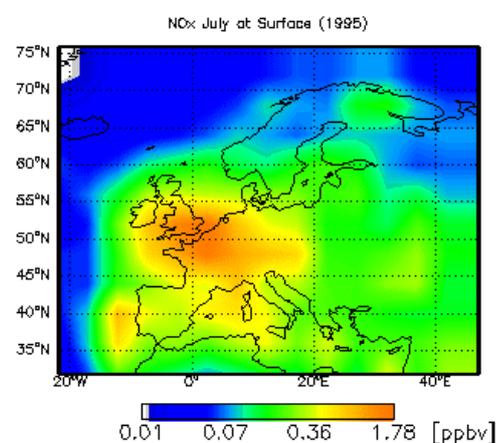


Figura 1.30. Datos obtenidos del GOME en Julio de 1995

En la Figura 1.31 se muestra los datos obtenidos por el GOME para los días 5-7 junio de 2002. En esta figura también se aprecia que las áreas con mayores niveles de NO<sub>x</sub> se encuentran en el centro de Europa. A diferencia de las otras figuras, en esta se aprecia que los mayores niveles de NO<sub>x</sub> se registran en el Norte de Escandinavia y Norte de Rusia.

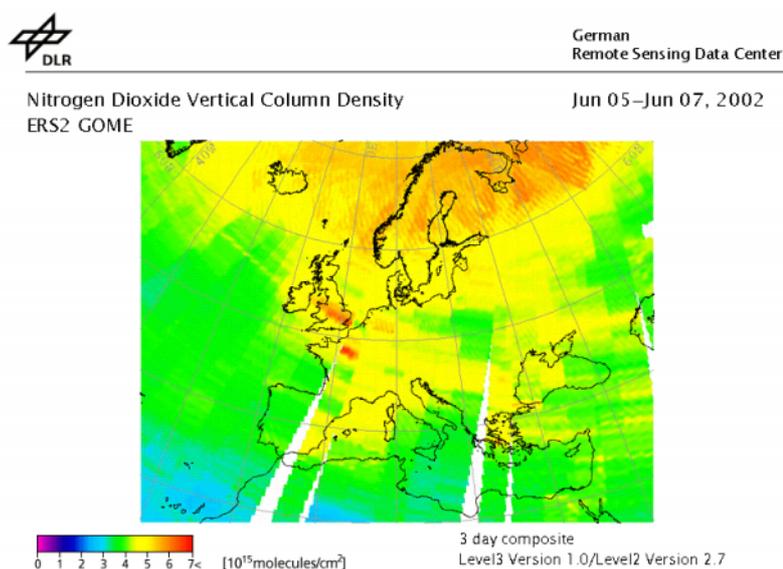


Figura 1.31. Datos obtenidos del GOME en Junio de 2002

#### 1.2.4.2.2. Variación Temporal

Alemania fue el primer país europeo que estableció una red de medición de NO<sub>2</sub> allá por los años 1970. Le siguió Suecia y Noruega en los años 1980 y Finlandia empezó en los años 1990. En Holanda se mide los óxidos de nitrógeno desde 1978. Muchos otros países como Austria, Reino Unido no establecieron la red de medición de NO<sub>2</sub> hasta mediados de los años 1990.

Las observaciones a largo término en Europa Central de las mediciones de niveles de NO<sub>2</sub> reflejan los cambios que sufren las emisiones nacionales de óxidos de nitrógeno. Un fuerte descenso en las emisiones ha sufrido Alemania y la República Checa desde los últimos años de la década de los 80. La tendencia de reducción observada por las medidas de NO<sub>2</sub> es del mismo orden que la reducción en las emisiones de óxidos de nitrógeno y no empieza a observarse hasta la segunda mitad de los años 80.

La parte sur de la Costa del Mar del Norte no ha experimentado variación alguna en los niveles medidos de NO<sub>2</sub>. En los llanos de la Europa del Este a pesar de que hay pocas estaciones que cuenten con datos de mucho tiempo, se observa que hay un buen acuerdo entre los valores medidos y los datos de emisión nacionales de NO<sub>x</sub>. Polonia ha publicado descensos de los niveles de NO<sub>2</sub> de un 1/3 desde la mitad de los años 80.

En Escandinavia hay heterogeneidad en las tendencias. Se muestra además una clara influencia de transporte a larga distancia. Las emisiones de Suecia se redujeron alrededor de un 35-45% desde mitad de los años 80, sin embargo las concentraciones atmosféricas observadas muestran una tendencia contraria. En el sur de Escandinavia se muestra una tendencia ascendente o en algunos casos nula en el aumento de la concentración de los óxidos de nitrógeno (Simpson et al., 2003; Simpson et al., 1997)

### 1.2.4.3. Escala España

En la Figura 1.32 y Figura 1.33 tomadas del instrumento GOME se muestran la distribución de  $\text{NO}_2$  troposférico en España. En ellos no se aprecian grandes diferencias en el interior de España, sin embargo si se pone de manifiesto la variación ocasionada entre la época invernal y la época estival.

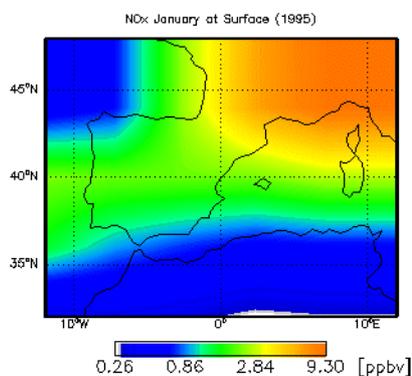


Figura 1.32. Datos obtenidos del GOME en Enero de 1995

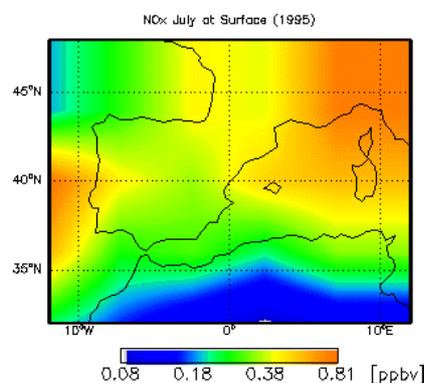


Figura 1.33. Datos obtenidos del GOME en Julio de 1995

Gracias al estudio epidemiológico EMECAM se han reunido datos de los niveles de  $\text{NO}_2$  obtenidos en grandes ciudades, con valores de media diarias y medias horarias (Figura 1.34). En ellas se muestra como las ciudades con picos horarios más altos son Madrid, Sevilla y Valencia, alcanzando valores de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos valores son de una magnitud similar a la encontrada en las ciudades del proyecto APHEA con valores más altos, como Atenas, Lyon y Londres (Touloumi et al., 1997). Los valores medios diarios se mueven entorno a  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  los más altos, presentándose el mínimo en Huelva con  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de valor medio diario (Fernández et al., 2000).

#### Valores de $\text{NO}_2$ en grandes ciudades

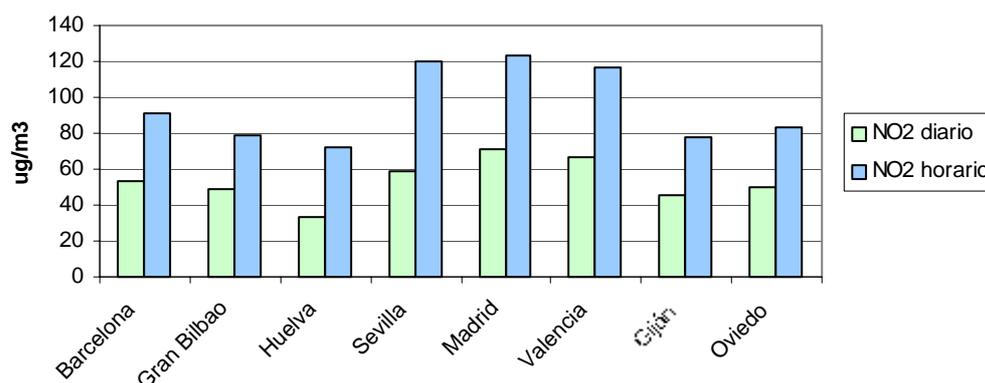


Figura 1.34. Valores promedio diarios y horarios de  $\text{NO}_2$  en ciudades españolas (Fernández et al., 2000)

Estos valores elevados sólo se alcanzan en grandes ciudades. En puntos de muestreo situados en zonas rurales los valores registrados son mucho menores. En la siguiente Figura 1.35. se muestran los valores de  $\text{NO}_2$  estimados por el modelo euleriano de deposición ácida EMEP (Fernández et al., 2000).

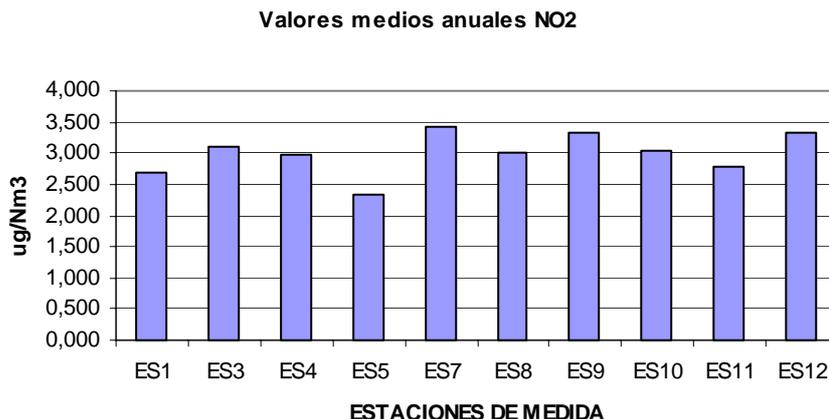


Figura 1.35. Valores de NO<sub>2</sub> estimados por el modelo euleriano de deposición ácida EMEP.

Sabiendo que las estaciones de medida se corresponden los siguientes emplazamientos, mostrados en la Tabla 1.10. se puede llegar a la Figura 1.36. En dicha figura se aprecia, como ya se había apuntado anteriormente, que la zona con niveles de dióxido de nitrógeno más altos es la vertiente mediterránea.

Tabla 1.10. Emplazamientos de las estaciones de referencia del proyecto EMEP

REFERENCIA ESTACIÓN	LOCALIZACIÓN
ES01	Toledo
ES03	Roquetas
ES04	Logroño
ES05	Noia
ES07	Viznar
ES08	Niembro
ES09	Campisabalos
ES10	Cabo de Creus
ES11	Barcarrota
ES12	Zarra

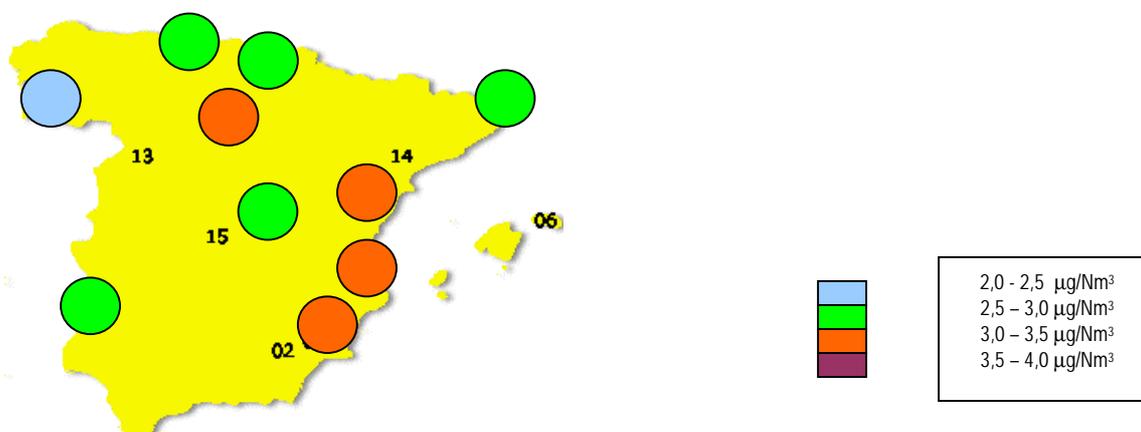


Figura 1.36. Distribución de los niveles de NO<sub>2</sub> medidos en el proyecto EMEP (Fernández et al., 2000).

### 1.2.4.4. Escala Comunidad Valenciana

Actualmente, la Comunidad Valenciana dispone de una red de medición de la contaminación atmosférica con un total de 25 estaciones remotas en las cuales se miden óxidos de nitrógeno. De los datos obtenidos el pasado año 2000 se ha dibujado la distribución de los niveles de NO<sub>x</sub> en nuestra comunidad. En la Figura 1.37 se aprecia que la zona con mayores niveles de NO<sub>x</sub> es el área metropolitana de Valencia, llegando a alcanzar 92 µg/Nm<sup>3</sup> de percentil 5 medio del año 2000. Tras el área de Valencia, las zonas con mayores niveles de NO<sub>x</sub> son los alrededores de Valencia llegando hasta Sagunto y la zona del sur de Alicante, especialmente en Alcoi y L'Alacantí.

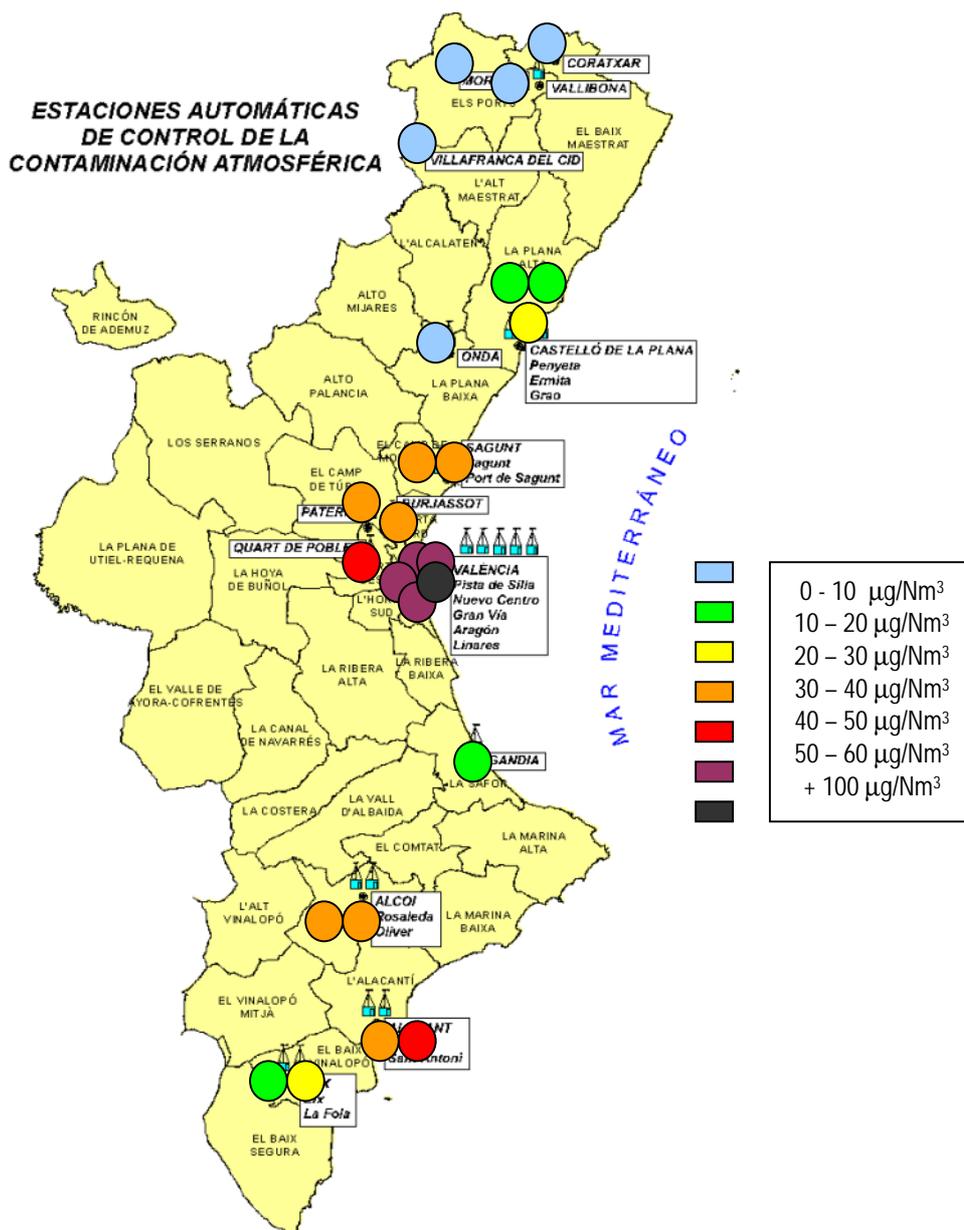


Figura 1.37. Distribución de los Niveles de NO<sub>2</sub> en la Comunitat Valenciana

## BIBLIOGRAFÍA

- Atkinson, R. and Lloyd, A.C., 1984. Evaluation of kinetic and mechanistic data for modelling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13(315- 444).
- Atlas, E.L. et al., 1992. Partitioning and budget of Noy species during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment,. *Journal Geophysical Research*, 97: 10,449.
- Babor, J.A. and Ibarz, J., 1974. *Química General Moderna*. Ed. Marín, Barcelona, España.
- Baird, C., 2001. *Química Ambiental*. Ed. Reverté, Barcelona, España.
- Bandow, H., Okuda, M. and 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. and Tyndall, G.S., 1999. *Atmospheric Chemistry and Global change*. Oxford University Press, Inc, New York, USA.
- Cantrell, C.A. et al., 1985. Kinetic-Study of the NO<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>O Reaction and Its Possible Role in Nighttime Tropospheric Chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, 89(1): 139-146.
- Chameides, W.L. and Stelson, A.W., 1993. Aqueous-Phase Chemical Processes in Deliquescent Sea-Salt Aerosols - a Mechanism That Couples the Atmospheric Cycles of S and Sea-Salt. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 98(D5): 9051-9054.
- Cox, R.A., Eggleton, A.E.J., Derwent, R.G., Lovelock, J.E. and Pack, D.H., 1975. Long-Range Transport of Photochemical Ozone in Northwestern Europe. *Nature*, 255(5504): 118-121.
- Ennhalt, D.H. and Drumond, J.W., 1982. The troposphere cycle of NO<sub>x</sub>, Chemistry of unpolluted and polluted troposphere. H.G. Georgii and W. Jaeschke Eds., Reidel, Dordrecht, Holand, pp. 219-251.
- EPA, 1986. 600-8-84102ObF, EPA Environmental Protection Agency, USA.
- Esteve Cano, V.J., 1999. *Contaminación Atmosférica*, Universitat Jaume I, Castellón, España.
- Fernández, M., González, A. and Javato, R., 2000. Spanish EMEP Assessment Report., Ministerio de Medio Ambiente. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, Madrid, España.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N., 1993. Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation - Scientific and Regulatory Implications. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 43(8): 1091-1100.
- Goody, R., 1995. *Principles of atmospheric physics and chemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Grennfelt, P., Saltbones, J. and Schjoldager, J., 1988. Oxidant data collection in OECD-Europe 1985-87 (OXIDATE). Report on ozone, nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrate October 1985 - March 1986 and April-September 1986. NILU OR 31/88., NILU, Lillestrøm, Norway.
- Gushee, D.E., 1992. Alternative Fuels for Cars - Are They Cleaner Than Gasoline .1. *Chemtech*, 22(7): 406-411.
- Hewit, C.N. and Street, R.A., 1992. *Atmospheric Environment*, 26 A: 3069-3077.
- Japar, S.M. and Niki, H., 1975. Gas-Phase Reactions of Nitrate Radical with Olefins. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 170(AUG24): 95-95.
- Kirchhoff, V., Nakamura, Y., Marinho, E.V.A. and Mariano, M.M., 1992. Excess Ozone Production in Amazonia from Large-Scale Burnings. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 54(5): 583-588.
- Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry*. CRC Press, Inc., Florida, USA.
- Martin, V., Cavanagh, J., Carswell, F., Turney, I. and Gordon, R., 2001. Greenhouse gas emissions: the capital and revenue carbon costs of residential developments . International Ecological Engineering Society Conference on Ecological Engineering For Landscape Services And Products, Christchurch, New Zealand.
- Morris, E.D. and Niki, H., 1974. Reaction of Nitrate Radical with Acetaldehyde and Propylene. *Journal of Physical Chemistry*, 78(13): 1337-1338.

1.- INTRODUCCIÓN

- Simpson, D. et al., 2003. Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe. Part I Unified EMEP Model Description, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- Simpson, D., Olendrzynski, K., Semb, A., Storen, E. and Unger, S., 1997. Photochemical oxidant modelling in Europe: multi-annual modelling and source-receptor relationships. EMEP/MSW Report 3/97, DNMI, Oslo, Norway.
- Touloumi, G. et al., 1997. Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: A combined analysis within the APHEA project. *American Journal of Epidemiology*, 146(2): 177-185.
- UNECE, 2004. Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads & levels and air pollution effects, risks and trends, UNECE Convention on Long-range Transboundary air pollution.
- Vanloon, G.W. and Duffy, S.J., 2000. *Environmental Chemistry*. Oxford University Press., New York, USA.
- Volz, A. and Kley, D., 1988. Evaluation of the Montsouris Series of Ozone Measurements Made in the 19th-Century. *Nature*, 332(6161): 240-242.
- Warneck, P., 1988. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Volume 41. Academic Press, Inc., London, UK.
- Wayne, R.P., 2000. *Chemistry of the Atmospheres*. Oxford University Press, New York, USA.