

# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo de las sociedades modernas se encuentra íntimamente ligado a una creciente presión sobre el medio ambiente, principalmente por la explotación y uso de los recursos naturales y energéticos, el incremento de la población, el transporte, o el uso de nuevas técnicas para obtener mayores rendimientos agrícolas del suelo.

El medio ambiente es la fuente de todos los recursos materiales que la humanidad utiliza para la satisfacción de sus necesidades, y es también el destino de los residuos que se generan como consecuencia de su uso y consumo. La generación de efluentes residuales de tipo líquido, sólido y gaseoso es uno de los problemas a los que se debe enfrentar la sociedad moderna.

La emisión de contaminantes gaseosos, tanto de origen natural como antropogénico, se relaciona directamente con problemas ambientales como la acidificación, la degradación de la calidad del aire, el cambio climático, la reducción de la concentración del ozono estratosférico y el incremento del troposférico; la exposición de los seres humanos, de los animales y de los ecosistemas a sustancias peligrosas, el daño y deterioro de los bienes públicos y privados.

Las emisiones atmosféricas provienen de una diversa gama de infraestructuras, fuentes y actividades, como por ejemplo: plantas de generación eléctrica, refinerías, incineradoras, fábricas, tráfico terrestre, aéreo y marítimo, viviendas, extracción y procesamiento de combustibles fósiles, edificios públicos, bosques y cultivos, vertederos, estaciones depuradoras de aguas residuales, aplicación de insecticidas – fertilizantes en el suelo, actividades ganaderas. A estos focos se les denomina *fuentes de emisión*.

La cantidad y tipología de los contaminantes atmosféricos dependen, entre otros factores, de la naturaleza de la fuente. Así por ejemplo, en un proceso típico de combustión se emite principalmente *monóxido de carbono (CO)*, *óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)*, *compuestos orgánicos volátiles (COV)*, *óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>)*, *partículas (PST)* y *dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)*. A los cinco primeros se les suele denominar *contaminantes atmosféricos primarios*, y están relacionados con efectos ambientales de ámbito local – regional en períodos cortos de tiempo.

El CO<sub>2</sub> es el principal *gas de efecto invernadero (GEI)* y sus efectos se extienden al ámbito global y a largo plazo. Su incremento en la atmósfera y la potencial relación con el aumento de la temperatura media de la troposfera está relacionado con el consumo de combustibles fósiles. La valoración de las emisiones de gases de efecto invernadero es un tema actual de gran interés.

Una vez emitidos los contaminantes hacia la atmósfera; en función de su naturaleza, de las condiciones meteorológicas y topográficas del entorno, éstos se transportan, se dispersan, se depositan y experimentan reacciones químicas. La interacción de estos complejos procesos determinan finalmente la calidad del aire, cuyo grado de deterioro es función directa de la cantidad y tipología de las emisiones atmosféricas (Baldasano *et al.*, 2003). La valoración de las emisiones atmosféricas constituye un elemento imprescindible previo al establecimiento de políticas y acciones de control de la calidad del aire. Esta información se obtiene por medio de los denominados *inventarios de emisiones atmosféricas*, que se definen como la colección de números que representan las cantidades de uno o más contaminantes emitidos hacia la atmósfera; a causa de las actividades de tipo socioeconómicas o naturales, dentro de una zona geográfica determinada y en un período de tiempo establecido (pasado, presente o futuro) (Van Aardenne, 2002).

Teóricamente las emisiones que se generan en una región podrían cuantificarse midiendo la cantidad de sustancias emitidas desde todas las fuentes, durante el período de interés. En la práctica, sin embargo, no es posible realizar medidas individuales, recurriendo más bien al uso de valores representativos por tipo de fuente o utilizando *modelos* de diferente complejidad, que relacionan la actividad en dicha fuente, con la cantidad y tipo de sustancias que se emiten hacia la atmósfera.

Un modelo es una idealización de un sistema real (Ford, 2000). Los modelos matemáticos utilizan ecuaciones para representar las relaciones más importantes que existen entre los diferentes elementos de un sistema; de modo que permiten simular una situación real, por medio de un análisis y de un entendimiento suficiente de la naturaleza y del funcionamiento de dicho sistema.

Un *modelo de emisiones atmosféricas* se puede definir como el modelo matemático (o el conjunto integrado de modelos matemáticos de diferente grado de complejidad) que sirven para estimar las emisiones hacia la atmósfera, desde diferentes fuentes ubicadas en una zona geográfica determinada, en un período de tiempo establecido.

A nivel europeo, uno de los problemas ambientales de mayor interés se deriva del incremento de la concentración de *ozono* ( $O_3$ ) en la troposfera. En la Figura 1.1 se representan las medidas de concentración de este contaminante en el observatorio de Pic du Midi y otras localizaciones europeas de gran altitud. Estos resultados reflejan un aumento notorio a partir de finales del siglo XIX, en las latitudes medias del hemisferio norte (Marenco, 1994).

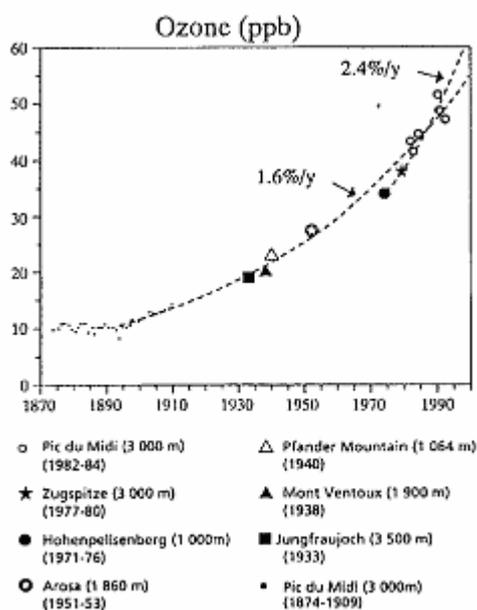


Figura 1.1: Evolución del contenido de ozono troposférico (en ppb) en Europa por encima de la capa límite planetaria durante el siglo XX (Marenco, 1994).

Los eventos de acumulación de ozono troposférico son particularmente frecuentes en la zona mediterránea. Para el caso de Cataluña, la Figura 1.2 y la Figura 1.3 indican la distribución mensual de superaciones del límite de  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  en una hora, en el período 1991 – 2000; y la distribución diaria de las superaciones para el mismo límite y período, registradas en las estaciones que disponen de analizador de ozono de la *Red de Vigilancia y Previsión de la Contaminación Atmosférica (XVPCA)* de Cataluña (DMA, 2003).

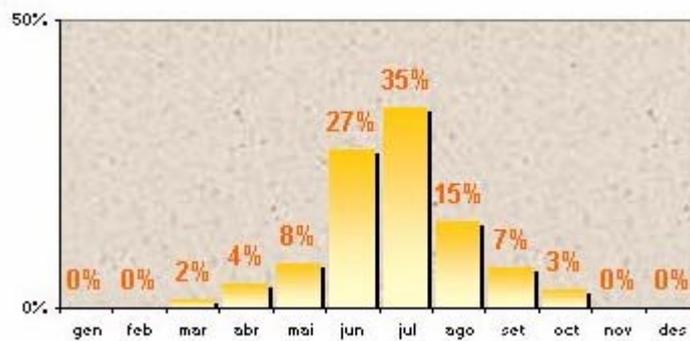


Figura 1.2: Distribución mensual de eventos de superación de  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  de concentración de ozono en Cataluña para el período 1991 – 2000 (DMA, 2003).

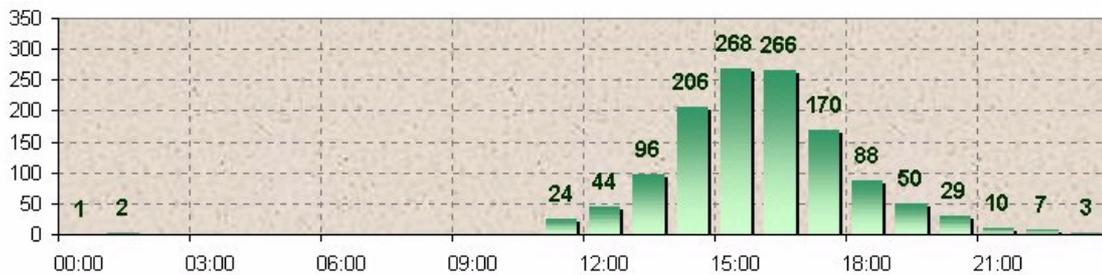


Figura 1.3: Distribución diaria de eventos de superación de  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  de concentración de ozono en Cataluña para el período 1991 – 2000 (DMA, 2003).

El ozono es el principal componente de la denominada niebla fotoquímica, contaminante atmosférico que se genera cuando hay emisiones conjuntas de COV y de  $\text{NO}_x$ , cuya reacción química, en presencia de radiación solar promueve el incremento de su concentración en la troposfera. El conocimiento de la importancia relativa de las dos fuentes más importantes de ozono en la troposfera (procesos fotoquímicos locales vs. transporte vertical desde la estratosfera) es uno de los temas de mayor interés de la contaminación atmosférica (Seinfeld, 1999). Una forma de abordar este problema se fundamenta en la utilización de los denominados modelos de dispersión fotoquímicos (Seinfeld, 1989; Rusell *and* Dennis, 2000), para lo que se necesita conocer previamente las emisiones atmosféricas en la zona de estudio, por una parte, así como la descripción de los campos de viento, temperatura y otros parámetros relacionados con la energía turbulenta. Estos dos elementos proporcionan la información requerida por un *Modelo de Transporte Químico (MTQ)*, según lo indicado en la Figura 1.4.

El comportamiento de los campos de viento en Cataluña es complejo (Jorba *et al.*, 2003), debido principalmente a su irregular topografía; siendo necesario utilizar un modelo meteorológico con alta resolución espacial que armonice con un modelo de emisiones, así mismo de alta resolución, para emprender en estudios adecuados de contaminación fotoquímica.

En un MTQ los procesos químicos se simulan mediante ecuaciones diferenciales ordinarias; en tanto que los procesos de transporte se describen mediante ecuaciones en derivadas parciales (Jacobson, 1999). El dominio espacial de análisis se divide en celdas tridimensionales (mediante mallas horizontales y verticales). De la aplicación de las ecuaciones a cada celda y del proceso de interrelación de éstas, se obtiene un gran sistema de ecuaciones. El dominio temporal también requiere ser dividido, obteniéndose para cada etapa de análisis el correspondiente sistema de ecuaciones, cuya solución es posible solamente mediante el uso de métodos numéricos. Para ello es

relevante la actual capacidad de almacenamiento de información y velocidad de cálculo de los equipos informáticos.

La solución de los sistemas de ecuaciones antes indicados requiere del conocimiento previo de las denominadas *Concentraciones Iniciales (CI)* y de las *Condiciones de Borde (CB)* (USEPA, 2003d). Las CI se refieren a las concentraciones de todas las especies en análisis al inicio del período de simulación en todas las celdas del dominio; en tanto que las CB se refieren a las concentraciones de las especies en análisis a lo largo de todo el período de simulación en las celdas exteriores o en el borde del dominio de análisis.

El grado de exactitud del cálculo por medio de una técnica numérica, es función directa de la discretización del dominio (tanto horizontal como vertical). A mayor número de subdivisiones tanto del dominio espacial / temporal, se obtendrá un cálculo más exacto, pero asimismo el número de ecuaciones a resolver será mayor y a su vez exige un mayor nivel de información y tiempo de cálculo.

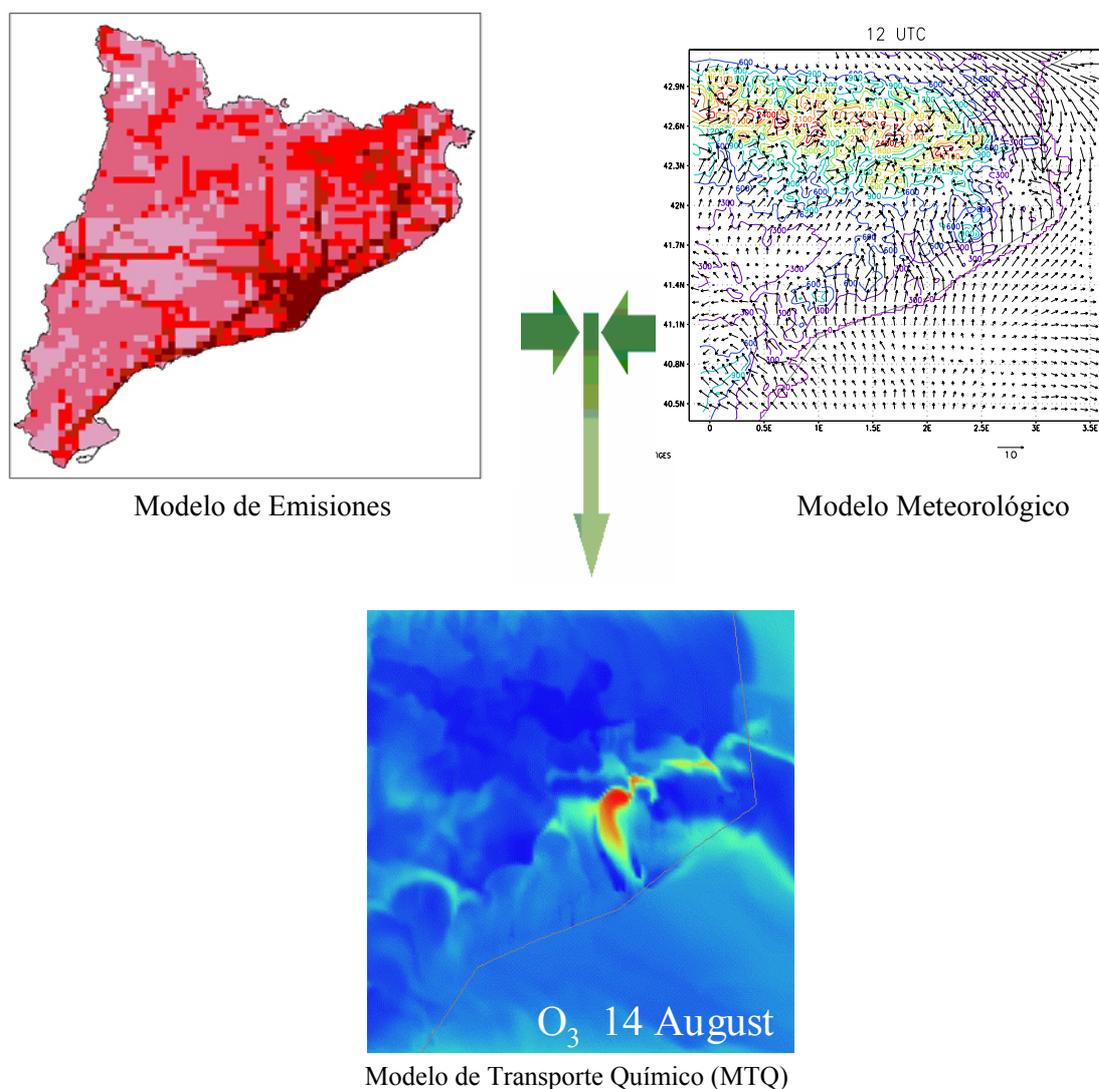


Figura 1.4: Elementos requeridos para un estudio de dispersión con un Modelo de Transporte Químico.

Para un estudio regional, una subdivisión superficial en celdas cuadradas de 1 km de longitud y una resolución temporal de una hora suelen ser adecuadas para la simulación de los problemas de dispersión fotoquímica a escala de los procesos mesoescalares. Para zonas de compleja topografía y con propiedades variables de los usos del suelo, suele ser necesario utilizar una alta resolución espacial (celdas de 1-2 km de lado) para obtener una descripción adecuada de los campos de viento (Salvador *et al.*, 1999; Reaman, 2000).

## 1.1 Antecedentes de los inventarios de emisiones en Cataluña

Los aportes más importantes como inventarios globales son los siguientes:

- El inventario de emisiones antropogénicas de Cataluña para el año 1990, desarrollado por el *Departament de Medi Ambient* (DMA, 1996), que establece una valoración anual de las emisiones de los principales contaminantes primarios y GEI por consumo energético de combustibles, generado por los sectores de transporte, industria, transformación energética y consumo en los sectores primario, servicios, comercial y doméstico.
- El inventario de emisiones de Cataluña para el año 2000, desarrollado por el *Departament de Medi Ambient* (DMA, 2003a), de las emisiones de los principales contaminantes primarios y GEI. Esta valoración se basa en el consumo estadístico de combustibles de los sectores de transporte, industria, doméstico, comercial y servicios. Adicionalmente presenta una estimación de las emisiones biogénicas de CH<sub>4</sub>, COV, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O; para la que se utilizaron factores de emisión de EMEP/CORINAIR. Incluye también una estimación sobre la evolución de las emisiones del sector transporte en el período 1978 – 2000.

Siguiendo un orden cronológico, los aportes más importantes de inventarios de alta resolución espacial – temporal, son los siguientes:

- El inventario de emisiones del área de Barcelona para el año 1990 elaborado por Costa (1995) (Costa *and* Baldasano, 1996), presenta las emisiones de contaminantes primarios generadas por los sectores de tránsito rodado, tránsito aéreo, estaciones de servicio, industrias, sectores doméstico y servicios, tránsito marítimo y emisiones biogénicas. Las metodologías de cálculo se implementaron en un programa informático para obtener emisiones con resolución temporal horaria, diaria, mensual y anual; presentando los resultados distribuidos espacialmente mediante el uso de un *Sistema de Información Geográfico (SIG)*.
- El inventario de emisiones atmosféricas por tráfico rodado para Cataluña durante el año 1994 presentado por Delgado (1997) (Delgado *et al.*, 2000). En base al modelo desarrollado por Costa (1995), adapta la aplicación informática para que cubra el nuevo ámbito territorial y actualiza determinadas características en la metodología de cálculo.
- El inventario de emisiones biogénicas para Cataluña durante el año 1992 presentado por Gómez (1998) (Gómez *and* Baldasano, 1999). Utilizando como base un mapa de usos de suelo del año 1992 estimó las emisiones horarias, mensuales y anual de isopreno, monoterpenos y otros compuesto orgánicos volátiles de origen biogénico, utilizando factores de emisión, unos obtenidos de bibliografía especializada y otros deducidos en las labores de investigación del *Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals (CREAF)*.
- La adaptación del inventario de emisiones dentro del área de Barcelona para su uso en estudios de modelización fotoquímica desarrollada por Toll (1998) (Toll *and* Baldasano, 2000). Actualizó la información de actividades emisoras; y de forma parcial, los modelos

de cálculo utilizados en Costa (1995). Para las emisiones biogénicas utilizó el mismo modelo de emisiones de Gómez (1998), pero con un mapa de usos del suelo del año 1997.

Estos inventarios han sido la base de los principales aportes en el campo de la simulación fotoquímica en Cataluña; y se desarrollaron bajo la dirección del Dr. J.M. Balsadano.

### 1.2 Objetivos

Continuando con esta línea de investigación y considerando la necesidad de caracterizar los eventos por contaminación fotoquímica; el objetivo principal de esta tesis doctoral se focaliza en el desarrollo de un modelo de emisiones, cuya aplicación proporcione inventarios de alta resolución espacial (1 km<sup>2</sup>) y temporal (1 hora), y que cubra toda el territorio de Cataluña.

Como objetivos específicos se incluyen:

- ❑ Uso de información actualizada.
- ❑ Uso de modelos de emisión que representan de manera adecuada la situación propia de Cataluña.
- ❑ Definir el patrón de emisiones provenientes de las principales fuentes de los precursores de ozono troposférico, de modo que la incorporación futura de otras fuentes de emisión impliquen la mejora de los estudios de contaminación por ozono solamente a nivel de detalle.
- ❑ Especiación de las emisiones, según lo requerido por un mecanismo químico de probada fiabilidad.
- ❑ Generación de archivos alfanuméricos con el formato requerido para alimentar directamente un MTQ de tercera generación.
- ❑ Desarrollo del inventario de emisiones siguiendo un protocolo de calidad que garantice la fiabilidad de los resultados.
- ❑ Incorporación de un análisis de incertidumbre.
- ❑ Implementación informática clara, transparente y flexible; de modo que la posterior revisión / actualización de los algoritmos de cálculo y/o de las bases de datos sea sencilla.
- ❑ Versatilidad del programa informático que permita combinar de diversa manera las emisiones de las diferentes fuentes, para desarrollar análisis de sensibilidad o del aporte sectorial de cada fuente de emisión en los eventos de contaminación fotoquímica.

### 1.3 La contaminación atmosférica

La atmósfera está compuesta esencialmente por *nitrógeno* ( $N_2$ ), *oxígeno* ( $O_2$ ) y algunos gases nobles. La relación entre el número de moléculas de estos gases con respecto al número total de moléculas de aire seco no varía sustancialmente y se puede considerar independiente de la situación geográfica y del tiempo (Jacobson, 1999). Adicionalmente se presentan a nivel de traza otros componentes cuyas concentraciones varían en forma significativa, pudiendo ser diferentes según la situación geográfica y el tiempo. Entre estos últimos, se incluyen al vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano, el ozono. La Tabla 1.1 incluye la composición típica de la atmósfera.

Debido a la emisión desde diferentes fuentes, se produce un incremento en las concentraciones de algunos de los gases (gases variables, excepto vapor de agua) que son constituyentes naturales de la atmósfera o se genera la presencia de sustancias extrañas que modifican la composición media natural del aire. En función de la magnitud y duración de estos cambios, a más de otros factores, se producen efectos nocivos sobre el medio ambiente, la salud pública, los recursos biológicos y los ecosistemas en general. La emisión de sustancias contaminantes no se restringe únicamente a las de origen antropogénico, aunque normalmente se suele hacer referencia sólo a éstas.

En los centros urbanos más densamente poblados, las principales fuentes de emisión de contaminantes se concretan en determinadas actividades humanas. Estas se encuentran relacionadas íntimamente con el desarrollo socioeconómico y estándar del estilo de vida. La reducción o la desaparición de estas actividades causaría una disminución drástica en el nivel de vida, de modo que muy pocas veces se piensa en esta opción. La alternativa propuesta en la mayor parte de los países desarrollados es la de continuar con el mismo nivel de actividades y controlar las emisiones contaminantes del aire que provengan de ellas (Nevers, 1998).

Tabla 1.1: Composición media de la atmósfera terrestre (Seinfeld *and* Pandis, 1998), (Jacobson, 1999).

Gas	Concentración (ppmv)
Fijos	
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	780 840
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	209 460
Argón (Ar)	9 340
Neón (Ne)	18
Helio (He)	5
Kriptón (Kr)	1.1
Xenón (Xe)	0.09
Variables	
Vapor de agua (H <sub>2</sub> O)	0.1 – 40 000
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	360
Metano (CH <sub>4</sub> )	1.7
Ozono (O <sub>3</sub> )	0.03 – 10
Monóxido de carbono (CO)	0.12 (hemisferio norte) 0.06 (hemisferio sur)
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0.58
Oxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	0.311
Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	0.000 1-0.001
Oxido nítrico (NO)	0.000 001 – 0.001
Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	0.000 001 – 0.001
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	0.311

### 1.3.1 Los contaminantes atmosféricos más importantes

Se debe distinguir entre los denominados *contaminantes primarios y secundarios*. Los contaminantes primarios son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera desde las diferentes fuentes de emisión, en tanto que los contaminantes secundarios se forman como consecuencia de las reacciones y transformaciones que experimentan los contaminantes primarios una vez que se encuentran en el aire.

#### 1.3.1.1 Los óxidos de nitrógeno

El *óxido nítrico (NO)* es un gas incoloro que se genera por la reacción entre el N<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> del aire durante los procesos de combustión, así como por la oxidación del nitrógeno que forma parte de los combustibles. El *dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>)*, que se forma a partir de la oxidación del NO, es un gas de color café rojizo, irritante, tóxico en altas concentraciones y muy reactivo. En elevadas concentraciones puede irritar los alvéolos e incrementar el riesgo de infecciones pulmonares. El

NO tiene efectos perjudiciales sobre la salud, pero estos efectos son apreciablemente menores en comparación con una cantidad equivalente de NO<sub>2</sub> (Nevers, 1998).

Se utiliza el término “óxidos de nitrógeno” (NO<sub>x</sub>) para denominar principalmente la suma de NO y NO<sub>2</sub>, y en menor cantidad otros óxidos de este elemento (se incluyen N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Desempeñan un rol preponderante en la formación del ozono troposférico cuando reaccionan con los compuestos orgánicos volátiles, en presencia de radiación solar. Las emisiones más importantes provienen de los procesos de combustión, tales como los que ocurren al interior de los motores de los vehículos y en las centrales térmicas de generación eléctrica.

Los NO<sub>x</sub> se hidratan en la atmósfera y forman ácido nítrico HNO<sub>3</sub>, compuesto que se arrastra con la lluvia o se deposita por gravedad, formando parte de la denominada lluvia o deposición ácida. Adicionalmente promueven la eutrofización de las masas de agua. Forman partículas secundarias en la atmósfera y a partir de concentraciones aproximadamente de 500 µg m<sup>-3</sup> causa una apreciable reducción de la visibilidad (Wark y Warner, 1990).

### 1.3.1.2 Dióxido de azufre

El SO<sub>2</sub> se forma fundamentalmente por la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre (principalmente el carbón y el diesel), y durante el procesamiento de minerales que contienen azufre (como en la extracción de cobre, plomo, zinc y níquel).

El SO<sub>2</sub> es un gas incoloro, no inflamable y no explosivo que produce una sensación gustatoria a concentraciones de 260 a 860 µg m<sup>-3</sup> en el aire (Wark y Warner, 1990). Es un gas irritante (a concentraciones mayores de 860 µg m<sup>-3</sup>) que provoca alteraciones en las mucosas de los ojos y de las vías respiratorias. Afecta las defensas del sistema respiratorio y agrava el padecimiento de enfermedades cardiovasculares. Los grupos más sensibles a su exposición son los niños, las personas de edad avanzada, así como los individuos que sufren asma, problemas cardiovasculares o enfermedades crónicas del sistema respiratorio (como bronquitis o enfisema).

En contacto con la humedad del aire, forma ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se arrastra con la precipitación o se deposita, provocando la acidificación de los suelos, lagos y ríos, con efectos negativos en la vegetación, la aceleración de la corrosión de edificios y monumentos.

También forma partículas secundarias en la atmósfera (gotitas de niebla de ácido sulfúrico), que dispersan la luz y contribuyen con el deterioro de la visibilidad.

### 1.3.1.3 Los compuestos orgánicos volátiles

Algunas regulaciones de la *Environmental Protection Agency* (EPA) de los Estados Unidos, definen a los COV como aquellos compuestos orgánicos que tienen una presión de vapor a temperatura ambiente (25 °C) mayor que 0.01 kPa (ASCE, 1995).

Otra definición establece que los COV son sustancias que contienen carbono orgánico (carbono enlazado a carbono, hidrógeno, nitrógeno o azufre, pero no carbono carbonato como el CaCO<sub>3</sub>, ni carbono carburo como CaC<sub>2</sub>, ni CO o CO<sub>2</sub>) cuyas presiones de vapor a temperatura ambiente son mayores que alrededor de 0.0007 atm y cuyos puntos de ebullición son hasta más o menos 260 °C (Nevers, 1998).

En el documento *Solvent Cleaning* de septiembre de 1997 (USEPA, 2003a) que forma parte del *Emission Inventory Improvement Program* (EIIP); para la elaboración de inventarios de emisiones atmosféricas, la EPA define a un COV como cualquier compuesto de carbón, excluyendo al monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos o carbonatos metálicos y carbonato de amonio; que participan en reacciones atmosféricas fotoquímicas. Es decir, excluye a cualquier otro compuesto orgánico que tiene poca reactividad fotoquímica, como el: metano, etano, diclorometano; 1,1,1-tricloroetano; 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano; triclorofluorometano, diclorodifluorometano, clorodifluorometano, cloropentafluoroetano; 1,1,1-trifluoro-2,2-

dicloroetano; 1,1,1,2-tetrafluoroetano; 1,1-dicloro 1-fluoroetano; 1-cloro 1,1-difluoroetano; 2-cloro 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pentafluoro-etano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano; 1,1,1-trifluoroetano; 1,1 difluoroetano y algunos per-fluorocarbonos.

Las principales fuentes antropogénicas constituyen todos los procesos de combustión (fundamentalmente el tráfico y las industrias), así como la evaporación por la gestión y almacenamiento de los combustibles en reservas, en el llenado de vehículos y uso de disolventes. La principal fuente biogénica de emisión son los sistemas agroforestales, y en menor proporción, las masas de agua, las campos agrícolas y los procesos de fermentación bacteriana.

Las fuentes naturales liberan cantidades importantes de COV (especialmente isopreno y monoterpenos), que se caracterizan por ser altamente reactivos y participar activamente en el fenómeno de la niebla fotoquímica (Atkinson *and* Arey, 1998).

El uso de disolventes y de compuestos químicos en el hogar y en la oficina (perfumes, sustancias para abrillantar muebles, gomas, tinturas, barnices, preservantes de la madera, pesticidas, sustancias para lavado en seco e insecticidas) constituye una fuente importante de COV.

Los COV producen irritación de los ojos, nariz y garganta. En casos más severos de exposición provocan dolores de cabeza, pérdida de coordinación y náusea. En exposiciones de tipo crónica, algunos COV afectan el hígado, los riñones y el sistema nervioso central. Algunos COV se clasifican como sustancias tóxicas y peligrosas por su capacidad probada o potencial de ser cancerígeno o de causar graves daños a la salud (como el benceno; 1,3 butadieno; cloroformo; formaldehído, hexaclorobenceno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono).

Los MTQ requieren que las emisiones de COV sean desglosadas según cada compuesto individual, o por categorías que agrupan a un conjunto de compuestos, según su diferente comportamiento reactivo. Este desglose se denomina *especiación*.

En la Tabla 1.2 se lista por orden de importancia (reactividad para producir ozono) los compuestos orgánicos más importantes que se identificaron en un estudio de contaminación por niebla fotoquímica que se desarrolló en el verano de 1987, en la ciudad de Los Angeles, California.

Tabla 1.2: Compuestos orgánicos más reactivos durante un estudio de contaminación de niebla fotoquímica en Los Angeles (verano de 1987) (Lurmann *et al.*, 1992).

1. m-xileno, p-xileno	8. o-xileno	15. m-etiltolueno	22. p – etiltolueno
2. Eteno	9. butano	16. Pentanol	23. C4 olefina
3. Acetaldehído	10. Metilciclopentano	17. Propano	24. 3-metilpentano
4. Tolueno.	11. 2 – metilpentano	18. Propanol	25. o-etiltolueno
5. Formaldehído	12. Pentano	19. i – butano	
6. i – pentano	13. 1,2,4 trimetilbenceno	20. C6 carbonil	
7. Propeno	14. Benceno	21. Etilbenceno	

#### 1.3.1.4 El monóxido de carbono

El CO es un gas incoloro, inodoro y venenoso, que se forma cuando los combustibles no se oxidan completamente. Es uno de los principales gases contaminantes que se emiten por los tubos de escape de los vehículos. En las zonas urbanas, un porcentaje muy alto de la presencia de CO se debe normalmente a las emisiones por el tráfico vehicular. Otra fuente importante son los procesos industriales de combustión

El CO tiene una alta afinidad por la hemoglobina de la sangre, que es la sustancia que distribuye el oxígeno hacia los órganos y tejidos. Cuando el oxígeno es desplazado por el CO pueden haber efectos negativos que van desde alteraciones del flujo sanguíneo y del ritmo cardíaco, perturbaciones visuales, dolores de cabeza, reducción de la capacidad laboral, reducción de la

destreza manual, vómitos, desmayo, convulsiones, coma, hasta la muerte por asfixia; según la dosis de la exposición. Las personas que padecen de problemas cardiovasculares son más sensibles a su exposición.

La emisión de CO produce problemas de contaminación del aire de tipo interior y exterior. En términos de muertes accidentales por asfixia, son mucho más críticas las concentraciones, y por tanto las exposiciones, que se generan en el interior de viviendas y espacios cerrados.

### 1.3.1.5 Las partículas

El término “partículas” se usa de forma genérica para referirse a una mezcla de partículas sólidas y líquidas que se encuentran en el aire. Se emiten directamente desde diferentes fuentes (partículas primarias) o se forman por la condensación de los contaminantes gaseosos. Una vez en el aire, las partículas pueden cambiar en concentración, en tamaño y forma, pudiendo afectar al balance radiativo de energía. Las partículas secundarias son aquellas que se forman como consecuencia de las reacciones químicas y su posterior condensación /liquefacción. En su mayor parte las partículas secundarias se forman a partir de hidrocarburos, NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> (Nevers, 1998). Algunas partículas que son lo suficientemente grandes u oscuras pueden ser visibles fácilmente (como las corrientes de humo o de hollín). Otras son tan pequeñas que solamente pueden ser detectables por medio de un microscopio electrónico.

Las partículas más grandes no permanecen por largo tiempo en la atmósfera y se depositan cerca de la fuente de emisión. A éstas se las denomina *partículas sedimentables*. Por el contrario las partículas más pequeñas (*partículas en suspensión*) pueden desplazarse en largas distancias e ingresan fácilmente al organismo por medio de la respiración.

Causan irritación en los ojos, nariz y garganta. Las más grandes (diámetro  $\geq 10 \mu\text{m}$ ) pueden ingresar hasta la nariz y garganta. Sin embargo, las partículas muy pequeñas pueden entrar fácilmente hasta los pulmones y desde allí ser absorbidas directamente al torrente sanguíneo. Estas partículas suelen tener un diámetro menor de  $10 \mu\text{m}$  (en la literatura norteamericana se las denomina como PM<sub>10</sub>). En estudios realizados en los Estados Unidos, se demuestra un incremento de muertes a causa de enfermedades de tipo respiratorio y cardiovascular, cuando ha habido mayor inhalación de PM<sub>10</sub>. Las campañas de monitoreo realizadas a nivel europeo muestran concentraciones significativas en varios países. Las emisiones de PM<sub>10</sub> suelen proceder principalmente desde las vías (con o sin pavimento), por erosión eólica, cosechas agrícolas y actividades de construcción (USEPA, 2003a).

Se definen como *partículas finas* aquellas que tienen un diámetro menor  $2.5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>). Se emiten por la combustión en los motores de vehículos, la generación eléctrica en centrales térmicas, los procesos industriales, o desde las chimeneas residenciales y estufas de madera. Se asocian con la reducción de la visibilidad, especialmente cuando su tamaño oscila entre  $0.4$  y  $0.8 \mu\text{m}$ , que corresponde al rango de longitud de onda de la luz visible.

En el documento *Emission Inventory Guidance for Implementation of Ozone and Particulate Matter National Ambient Air Quality Standards and Regional Haze Regulations* (USEPA, 2003a), la EPA incluye las siguientes definiciones para la clasificación de partículas:

- ❑ *Partículas primarias*: aquellas partículas que entran a la atmósfera como una emisión directa desde las diferentes fuentes. Incluyen a las denominadas partículas filtrables y partículas condensables.
- ❑ *Partículas filtrables*: aquellas partículas que se emiten directamente hacia la atmósfera en estado sólido o líquido, y que pueden ser retenidas en un filtro de características definidas establecidas como estándar.

- *Partículas condensables*: Materia que se emite en estado gaseoso, pero que inmediatamente cambia a estado líquido o sólido una vez que se encuentra en la atmósfera.
- *Partículas secundarias*: Aquellas que se forman en la atmósfera como consecuencia de las reacciones químicas y su posterior condensación / liquefacción. Se forman normalmente a cierta distancia desde la fuente emisora.

### 1.3.1.6 Los gases de efecto invernadero

Los gases que promueven el efecto invernadero incluyen al vapor de agua, el CO<sub>2</sub>, el *metano* (CH<sub>4</sub>), el *óxido nitroso* (N<sub>2</sub>O), los *hidrofluorocarbonos* (HFCs), los *perfluorocarbonos* (PCFs) y el *hexafluoruro de azufre* (HF<sub>6</sub>).

Algunos de estos gases son constituyentes naturales de la atmósfera (vapor de agua, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O). Las actividades industriales, el crecimiento de la población, el consumo de combustibles fósiles y la deforestación han contribuido fundamentalmente a incrementar sus concentraciones en el aire. La Tabla 1.3 indica un resumen del incremento de la concentración de estos gases en la atmósfera desde el inicio de la era industrial.

Tabla 1.3: Variación de la concentración de gases de efecto invernadero (IPCC, 2001).

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	CFC-11	HFC-23	CF <sub>4</sub>
Concentración preindustrial	aprox. 280 ppm	aprox. 700 ppb	aprox. 270 ppb	0	0	40 ppt
Concentración en 1998	365 ppm	1 745 ppb	314 ppb	268 ppt	14 ppt	80 ppt
Tasa de incremento <sup>1</sup>	1.5 ppm año <sup>-1</sup>	7 ppb año <sup>-1</sup>	0.8 ppb año <sup>-1</sup>	-1.4 ppt año <sup>-1</sup>	0.55 ppt año <sup>-1</sup>	1 ppt año <sup>-1</sup>
Tiempo de vida en la atmósfera	5 – 200 años	12 años	114 años	45 años	260 años	>50000 años

<sup>1</sup> La tasa de incremento está calculada para el período 1990 – 1999.

El vapor de agua, constituyente natural de la atmósfera es un GEI muy importante, no obstante su concentración está fundamentalmente definida por las condiciones de la atmósfera. Varía con la localización geográfica y el tiempo y su concentración oscila entre 0 y 4 % en volumen.

El CO<sub>2</sub> es un gas incoloro y sin sabor, que forma parte de la atmósfera terrestre y cuya concentración se ha incrementado desde 280 ppm en el año 1750, hasta 367 ppm en el año 1999 (IPCC, 2001). La concentración actual no ha sido excedida en los últimos 420 000 años y tampoco probablemente durante los pasados 20 millones de años (IPCC, 2001). La tasa de crecimiento en el período antes indicado no tiene precedentes similares, al menos durante los últimos 20 000 años.

En este rango de concentraciones, no se conocen efectos perjudiciales directos para los seres humanos. La Figura 1.5 indica el incremento de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O durante la era industrial.

El ciclo global del carbono; se basa en un flujo importante entre diferentes fuentes y sumideros. Millones de toneladas de CO<sub>2</sub> se absorben (sumideros) anualmente desde el aire hacia los océanos y la biomasa (fotosíntesis de las plantas), y asimismo se emite (fuentes) una cantidad similar por procesos naturales (respiración de las plantas y descomposición de materia orgánica, principalmente). Hasta antes de la revolución industrial el flujo entre fuentes y sumideros se mantenía en esencia equilibrado. Sin embargo, desde el inicio de la revolución industrial hasta la actualidad, con el ritmo acelerado del uso de los combustibles fósiles (carbón mineral, petróleo y

sus derivados, gas natural); así como por la deforestación y cambios en el uso del suelo, el incremento de la población, el advenimiento del automóvil y la mayor demanda de recursos energéticos, el hombre ha alterado este equilibrio y ha provocado el incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, dentro de una escala de tiempo relativamente corta. La vida media de una molécula de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es variable, entre 5 – 200 años (IPCC, 2001).

La Tierra refleja de manera muy aproximada, el 30 % de la radiación que le llega del Sol. En la troposfera, los GEI absorben parte de la energía infrarroja (onda larga) que irradia la Tierra, atrapando una cantidad de calor (efecto invernadero) que determina que la temperatura media del planeta sea de 15 °C.

El incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> y otros gases, por causas de tipo antropogénico, promueve el incremento del efecto invernadero, y por tanto de la temperatura media del planeta. El *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* indica que durante los últimos 100 – 140 años, la temperatura global de la superficie del planeta se ha incrementado en  $0.6 \pm 0.2$  °C. Se disponen de datos obtenidos por medio de satélite que indican una reducción muy probable del 10 % en la cobertura de nieve desde 1960.

Por medio de mediciones realizadas en la superficie terrestre se puede establecer una reducción muy probable de 2 semanas de la duración anual de la capa de cobertura de hielo en ríos y lagos en las latitudes medias altas del hemisferio norte. El nivel del mar, el promedio se ha incrementado entre 0.1 y 0.2 cm (IPCC, 2001).

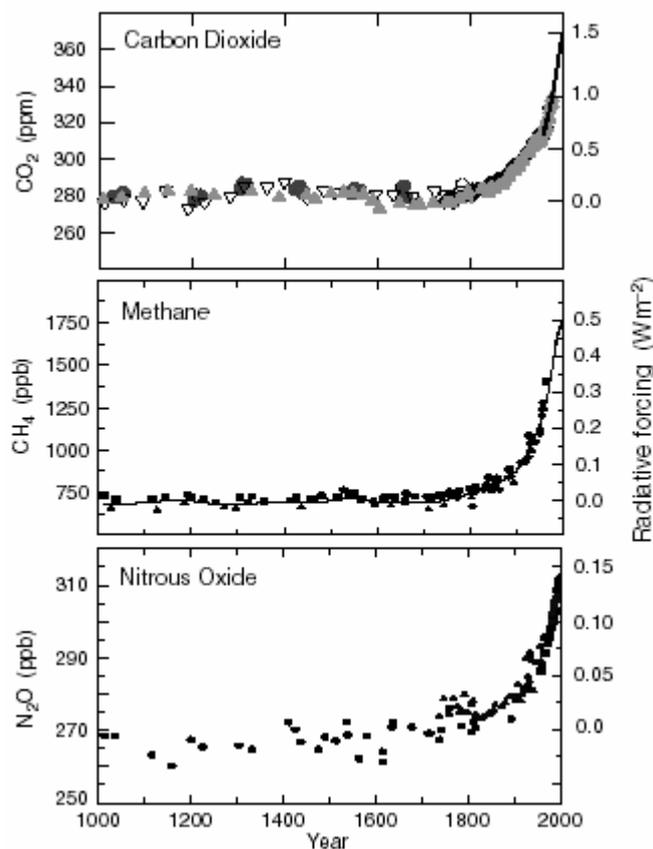


Figura 1.5: Incremento en la concentración de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O durante la era industrial (IPCC, 2001).

El CH<sub>4</sub> es el más abundante de los hidrocarburos en la atmósfera (Seinfeld *and* Pandis, 1998) es un gas que se genera por la estabilización biológica de la materia orgánica en ambientes anaerobios. Más del 50 % de sus emisiones son de origen antropogénico y provienen fundamentalmente del uso de combustibles fósiles, actividades ganaderas, sembríos de arroz y vertederos. Adicionalmente se produce en el interior del suelo como consecuencia de la descomposición del carbón fosilizado (Jacobson, 2002). Los principales sumideros del CH<sub>4</sub> incluyen reacciones químicas lentas y deposición seca. Es un gas poco reactivo, su vida media se estima en 12 años (IPCC, 2001). Es el principal componente del gas natural, generalmente en una proporción mayor al 80 % (USEPA, 1995). La concentración de CH<sub>4</sub> en la atmósfera se ha incrementado desde 700 ppb (hacia el año 1750) hasta 1 745 ppb (en el año 1998) y el incremento continúa (IPCC, 2001).

El N<sub>2</sub>O es un gas incoloro que casi en su totalidad se emite desde fuentes naturales, principalmente por la actividad bacteriana en el suelo. Otras fuentes de menor importancia constituyen el quemado de biomasa, actividades agrícolas, procesos industriales. El sumidero más importante se debe a las reacciones químicas atmosféricas. El tiempo medio de vida estimado es de 114 años. La concentración de N<sub>2</sub>O se ha incrementado desde 270 ppb (hacia el año 1750) hasta 314 ppb (en el año 1998) y el incremento continúa (IPCC, 2001).

Los HFCs, los PFCs y el SF<sub>6</sub>, son compuestos de interés en razón de que tienen valores altos del *potencial de calentamiento global* y largos tiempo de residencia en la atmósfera.

Los HFCs son compuestos que contienen hidrógeno, carbono y flúor. Los PFCs contienen flúor y carbono. Las emisiones de estas sustancias se relacionan con su uso comercial o por ser un residuo de ciertos procesos industriales. Los PFCs son compuestos de origen antropogénico, no se ha encontrado hasta la fecha la existencia de fuentes naturales.

Algunos campos de aplicación y uso de los HFCs y PFCs incluyen la industria de la refrigeración y aire acondicionado, dispositivos para el control de incendios, aerosoles, disolventes de limpieza, propelentes de espuma, equipos de esterilización, disolventes para la elaboración de revestimientos, adhesivos y tintas.

El SF<sub>6</sub> se utiliza en la industria como elemento aislante, como trazador en la detección de vertidos y en variadas aplicaciones electrónicas.

Los GEI tienen diferente capacidad para absorber el calor en la atmósfera. Los HFCs, los PCFs y el SF<sub>6</sub> poseen una gran capacidad de absorción por molécula.

El potencial de calentamiento global (*global warming potential, GWP*), es un índice que establece el efecto de calentamiento global relativo de una molécula determinada, con respecto al CO<sub>2</sub> (que se utiliza como referencia) en un período de tiempo determinado (IPCC, 2001). Para un período de 100 años, el GWP se define mediante la Ecuación 1.1 (Baldasano *and* Soriano, 2001):

$$GWP = \frac{\int_0^{100} a_i c_i(t) dt}{\int_0^{100} a_{CO_2} c_{CO_2}(t) dt} \quad 1.1$$

Siendo:

- a<sub>i</sub>: intensidad radiativa del gas i.
- c<sub>i</sub>: concentración del gas i en el tiempo t.
- a<sub>CO<sub>2</sub></sub>: intensidad radiativa del CO<sub>2</sub>.
- c<sub>CO<sub>2</sub></sub>: concentración de CO<sub>2</sub> en el tiempo t.

Para un horizonte de 100 años, los valores del GWP del CH<sub>4</sub> y del N<sub>2</sub>O son 23 y 296, respectivamente (IPCC, 2001).

A menudo las emisiones de GEI se expresan en *CO<sub>2</sub> equivalente*. Para ello, se multiplica el valor de emisión por el respectivo GWP. Así por ejemplo, la emisión de 100 t de CH<sub>4</sub> es igual a 2 300 t de CO<sub>2</sub> equivalente.

Con el fin de atenuar los potenciales efectos del incremento de la concentración de los gases de efecto invernadero; y dentro de la *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC)*, la Comunidad Europea y otros 38 países adoptaron en diciembre de 1997 el *Protocolo de Kioto*, instrumento por medio del cuál se busca reducir las emisiones de estos gases hacia el período 2008 - 2010, tomando como referencia al año 1990.

Dentro del CMNUCC, los países signatarios se comprometieron a elaborar, actualizar, publicar y facilitar los inventarios nacionales de las emisiones de origen antropogénico y de la absorción en sumideros de los GEI no controlados por el *Protocolo de Montreal*. Para ello, se utilizan las guías de cálculo elaboradas y publicadas por el IPCC. En este contexto, los inventarios de emisiones tienen un rol preponderante.

### 1.3.1.7 Los contaminantes peligrosos del aire

Bajo esta denominación, se incluye a una serie de contaminantes atmosféricos que se caracterizan por su probada o potencial capacidad de ser cancerígenos o causar alteraciones graves de la salud. La EPA considera una lista de 188 sustancias además de las partículas que provienen de los motores diesel (*Hazardous Air Pollutants, HAPs*). La mayor parte de estas sustancias son compuestos orgánicos volátiles. También se incluye a ciertos metales pesados. El establecimiento de normas para la protección de la salud es laborioso y en estos momentos la EPA ha fijado normas solamente para ocho contaminantes: asbesto, cloruro de vinilo, benceno, arsénico, berilio, mercurio, radón, radio nucleidos diferentes del radón.

### 1.3.1.8 El ozono

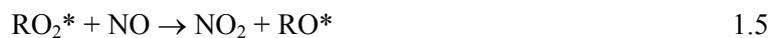
El O<sub>3</sub> es un gas oxidante y componente natural de la atmósfera. Un 90 % de su concentración se distribuye en la estratosfera, y el restante 10 % reside en la troposfera. El ozono estratosférico absorbe virtualmente toda la radiación ultravioleta que proviene del Sol, es decir actúa como una capa protectora de los seres vivos y ecosistemas, impidiendo que la radiación ultravioleta llegue a la superficie terrestre.

Sin embargo, el O<sub>3</sub> troposférico es un fuerte irritante que promueve el envejecimiento prematuro, la rigidez de los tejidos pulmonares y afecta al sistema respiratorio. En relación con la producción de inflamaciones pulmonares, el O<sub>3</sub> es uno de los contaminantes atmosféricos más tóxicos. Según la *Organización Mundial de la Salud (OMS)*, las concentraciones horarias de 200 µg m<sup>-3</sup> pueden causar irritación de los ojos, nariz y garganta, dolor pectoral, tos y dolor de cabeza. Los grupos más sensibles constituyen las personas que sufren asma, bronquitis crónica y enfisema. Las concentraciones superiores a 200 µg m<sup>-3</sup> provocan en los animales mayor susceptibilidad hacia las infecciones bacterianas. Afecta el normal desarrollo y crecimiento de plantas y produce el deterioro de materiales como el caucho, colorantes textiles y pinturas.

Se atribuye al incremento del O<sub>3</sub> troposférico, un incremento de la fuerza radiativa promedio global de  $0.35 \pm 0.2 \text{ W m}^{-2}$ , lo que significa que el O<sub>3</sub> constituye el tercer gas de efecto invernadero más importante después del CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (IPCC, 2001).

### 1.3.2 La contaminación por ozono troposférico

El O<sub>3</sub> troposférico de origen antropogénico, es un contaminante secundario que se produce por las reacciones entre los NO<sub>x</sub>, COV, en presencia de radiación solar. La formación de O<sub>3</sub>, ocurre mediante el siguiente mecanismo: (1) el NO<sub>2</sub> absorbe radiación solar y se produce su fotodisociación en NO y O (reacción 1.2); (2) la molécula de O de la anterior reacción se combina con una molécula de O<sub>2</sub> y forma O<sub>3</sub> (reacción 1.3). En ausencia de COV, el O<sub>3</sub> de la reacción 1.3 reacciona con el NO de la reacción 1.2, regenerando los compuestos iniciales (reacción 1.4).



Cuando hay emisión de COV, su oxidación produce radicales libres (RO<sub>2</sub>\*) que reaccionan con el NO para producir NO<sub>2</sub> (reacción 1.5) sin el consumo y por tanto con la acumulación de O<sub>3</sub>.

La distribución espacial y temporal del O<sub>3</sub> troposférico difiere marcadamente en relación con la de los otros contaminantes atmosféricos (WHO, 2000). Los impactos más importantes pueden ocurrir en sitios ubicados a cientos de kilómetros (inclusivo en otros países) desde las fuentes de emisión de los contaminantes primarios que lo promueven. Los eventos más críticos de exposición pueden ocurrir en zonas suburbanas y rurales. Por su propia naturaleza los procesos de formación, transporte y deposición de los oxidantes fotoquímicos son complejos.

La OMS establece un valor guía de 120 µg m<sup>-3</sup> en un periodo máximo de 8 horas por día, como grado de exposición que supone que los efectos sobre la salud pública son pequeños.

La Directiva 96/62/CE del Consejo de 27 de septiembre de 1996, sobre la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, plantea como objetivo general el establecimiento de principios básicos de una estrategia común dirigida; entre otros aspectos, a definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos en la salud pública y el medio ambiente en su conjunto. Para el O<sub>3</sub>, considera la posible complementación o sustitución de los valores límite y umbrales de alerta, por valores objetivo; mediante propuestas que tengan en cuenta los mecanismos específicos en cada región de la formación de dicho contaminante.

Recientemente, en Europa se adopta la Directiva 2002/3/CE, relativa al O<sub>3</sub> en el aire ambiente, que se incorpora al Estado Español mediante Real Decreto 1796/2003; que establece los valores objetivos, objetivos a largo plazo, los umbrales de alerta y de información que indica la Tabla 1.4.

Tabla 1.4: Concentraciones de O<sub>3</sub> establecidos en la Directiva 2002/3/CE.

Valores objetivo (1) para el año 2010		
Protección de las salud humana.	Máximo de las medias octohorarias del día.	120 µg m <sup>-3</sup> , no deberá superarse más de 25 días por cada año civil de promedio en un período de 3 años
Protección de la vegetación.	AOT40 (2), calculada a partir de valores horarios de mayo a julio.	18 000 µg m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> , de promedio en un período de 5 años
Objetivos a largo plazo (3) para el año 2020		
Protección de las salud humana.	Máximo de las medias octohorarias del día en un año civil.	120 µg m <sup>-3</sup>
Protección de la vegetación.	AOT40, calculada a partir de valores horarios de mayo a julio.	6 000 µg m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup>
Umbrales		
Información	Promedio horario	180 µg m <sup>-3</sup>
Alerta	Promedio horario	240 µg m <sup>-3</sup>

(1) Valor objetivo: nivel fijado para evitar a largo plazo los efectos nocivos sobre la salud humana y/o el medio ambiente en su conjunto, que debe alcanzarse a ser posible en un plazo determinado.

(2) AOT40: suma de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a las 80 µg m<sup>-3</sup> (40 ppb) y 80 µg m<sup>-3</sup>, a lo largo de un período dado utilizando únicamente los valores horarios medidos entre las 8.00 y las 20.00 horas, hora de Europa Central.

(3) Objetivo a largo plazo: concentración de ozono en el aire ambiente por debajo de la cual, según los conocimientos científicos actuales, sea improbable que se produzcan efectos nocivos directos sobre la salud humana y/o el medio ambiente en su conjunto.

## 1.4 Los inventarios de emisiones atmosféricas

### 1.4.1 Utilidad

Los inventarios de emisiones pueden ser utilizados con fines de política ambiental o de interés científico (Van Aardenne, 2002).

En el primer caso, los inventarios sirven para conocer, vigilar o comprobar el cumplimiento de políticas ambientales por medio del comportamiento o de las tendencias de las emisiones en el tiempo. También se utilizan para verificar el grado de cumplimiento de los convenios o protocolos internacionales, como el CMCCNU en relación con la emisión de GEI en el marco del Protocolo de Kioto; o los inventarios y previsiones de emisiones nacionales que los Estados miembros deben presentar anualmente a la Comisión de la Unión Europea y a la Agencia Europea del Medio Ambiente (*European Environment Agency, EEA*), según lo establecido en la Directiva 2001/81/CE para el cumplimiento de los techos de emisión. Este tipo de inventarios suelen tener las siguientes características:

- ❑ Períodos de cálculo anuales.
- ❑ Se refieren al territorio limitado por las fronteras nacionales.
- ❑ Suelen requerir el uso de una metodología de cálculo y formato de presentación de resultados definidos.

Desde el punto de interés científico, los inventarios de emisiones proporcionan la información requerida por un MTQ, y tienen las siguientes características:

- ❑ Alta resolución espacial y temporal (emisiones horarias para celdas territoriales de tamaño del orden de 1 km de lado).
- ❑ Disgregación en altura de las emisiones.
- ❑ El dominio espacial debe tener forma rectangular o cuadrada dentro de la cuál se inscriba la zona de interés a estudiar.
- ❑ Las celdas de emisión deben ser georeferenciadas. Esto implica el uso de un sistema de coordenadas geográficas adecuado según las características de la zona de estudio, normalmente mediante un SIG.

La Tabla 1.5 presenta las características más importantes de un grupo seleccionado de inventarios de emisiones.

Tabla 1.5: Características de algunos inventarios de emisiones.

Inventario/fuentes	Compuestos incluidos	Escala temporal	Escala espacial	Aplicación	Fuente
EMEP/CORINAIR Antropogénicas y biogénicas	NO <sub>x</sub> , NMCOV, CO, SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , 9 metales pesados, 10 POPs, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub> , PST	Anual Inventarios oficiales para el periodo 1980 – 2001. Proyecciones para 2000, 2005, 2010, 2015 y 2020.	Europa, celdas de 50 x 50 km <sup>2</sup> , por países	Política, científica	EMEP, 2003
TNO/CEPMEIP Antropogénicas	PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub> , PST	Anual. Actualmente hay un inventario sólo para 1995	Europa, por países	Política	CEPMEIP, 2003
EDGAR V3.2 Antropogénicas	NO <sub>x</sub> , NMCOV, CO, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, HFCs, PFCs, SF <sub>6</sub>	Anual 1890 - 1995	Global, por países, 1x 1 grados	Científica, política	EDGAR, 2004
GEIA Antropogénicas y naturales	NO <sub>x</sub> , NMCOV, CO, SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, HFCs, PFCs, MCF, Pb, Hg, pesticidas, compuestos clorados	Anual, estacional y mensual 1990	Global, 1x 1 grados	Científica, política	GEIA, 2004
CMCCNU Antropogénicas	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, HFCs, PFCs, SF <sub>6</sub> , NO <sub>x</sub> , NMCOV, CO, SO <sub>2</sub> ,	Anual 1990 - 2000	Tablas, por países signatarios	Política	UNFCCC, 2004
EPER Emisiones industriales	NO <sub>x</sub> , NMCOV, CO, SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , PM <sub>10</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, PFC, HFC, SF <sub>6</sub> , metales pesados, compuestos orgánicos, compuestos orgánicos clorados	Anual. Actualmente hay una valoración para el año 2001	Europa, por países, con coordenadas geográficas por industria	Política	EPER, 2004  Directiva 96/61/CE
ESCOMPTE Antropogénicas y biogénicas	NO <sub>x</sub> , NMCOV, SO <sub>2</sub> , PST, aromáticos, NH <sub>3</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O	Año 1999 Emisiones horarias para 23 días del 2000 y 2001	Marsella (Francia). Dominio de 140 x 140 km <sup>2</sup> , en mallas de 1 km <sup>2</sup>	Científica	ESCOMPTE, 2004
NEI Antropogénicas	NO <sub>x</sub> , VOC, CO, SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub>	Anual 1970 – 2001, excepto para las PM <sub>2.5</sub> y NH <sub>3</sub> que sólo hay para 1990 - 2001	Estados Unidos, por condados	Política, científica	NEI, 2004

### 1.4.2 El modelo básico de cálculo

El modelo básico para estimar las emisiones atmosféricas desde una fuente específica, se basa de acuerdo a la Ecuación 1.6, en el producto de al menos dos variables (EEA, 2002):

$$E_{i,j} = A_{i,j} \cdot EF_{i,j} \quad 1.6$$

Siendo:

- A<sub>i,j</sub>: nivel de la *actividad* i que produce la emisión del contaminante j.
- EF<sub>i,j</sub>: *factor de emisión* del contaminante j típico de la actividad i.
- E<sub>i,j</sub>: emisión atmosférica del contaminante j, a causa de la actividad i.

Un factor de emisión es un valor representativo de la cantidad de sustancia contaminante que se libera hacia la atmósfera con relación a la actividad asociada que la produce (USEPA, 1995).

Los factores de emisión usualmente se expresan como el peso de contaminante dividido por la unidad de peso, producción, volumen, distancia o duración de la actividad asociada (por ejemplo; kilogramos de partículas emitidas por tonelada de carbón quemado). En muchos casos estos factores son valores medios de los datos disponibles y normalmente se asume que son representativos a largo plazo para todas las actividades clasificables dentro de una categoría específica, con la asunción de que existe una relación lineal entre las emisiones y el nivel de actividad asociada, dentro de un rango probable de actuación.

Como los factores de emisión son valores medios, el cálculo de las emisiones mediante su aplicación será probablemente diferente a las emisiones reales. Las emisiones reales sólo se pueden conocer por medición directa en la fuente. De hecho, este es el procedimiento recomendable y preferido para la determinación de las emisiones. Sin embargo es el método más costoso y normalmente sólo es aplicable a grandes infraestructuras en donde exista el equipamiento necesario para efectuar las medidas (Baldasano, 1998).

Para cierto tipo de fuentes; como por ejemplo el tráfico, las reservas de almacenamiento de combustibles o los vertederos; el cálculo de las emisiones puede ser más complejo. De hecho las emisiones pueden ser a su vez función de otros parámetros que las afectan notablemente. Así por ejemplo, la cantidad de contaminantes que emite un vehículo, manteniendo fijas las demás variables, depende de la velocidad de circulación. En este mismo caso existen otras variables que condicionan el valor final del factor de emisión como por ejemplo, la antigüedad del vehículo, su tecnología, su capacidad, las características del combustible que utiliza, la temperatura del medio. En estos casos, los factores de emisión o las emisiones se calculan por medio de modelos específicos.

Los niveles de actividad se expresan en diversas unidades, por ejemplo: según la distancia recorrida (km), por la producción industrial (t de cemento, kWh de energía eléctrica), por el nivel de proceso (t de petróleo procesado), por la cantidad de gestión (t de residuos incinerados).

### 1.4.3 Tipos de fuentes emisoras

Los inventarios de emisiones incluyen normalmente datos de tres tipos básicos de fuente, ya sean de origen natural o antropogénico:

- *Puntual*: Las emisiones se calculan en forma individualizada para una determinada infraestructura, debido a que su tamaño, producción o grado contaminante, justifica una cuantificación específica. Las fuentes puntuales tienen una posición geográfica bien definida. Se incluyen por ejemplo las chimeneas de centrales térmicas de producción eléctrica, grandes industrias, incineradoras de residuos.
- *Superficial*: Las emisiones se calculan para un conjunto de fuentes difusas, ya que por su pequeño tamaño individual muy difícilmente pueden ser tratadas como fuentes puntuales. Normalmente se asume que las emisiones están distribuidas dentro de una zona geográfica establecida. Se incluyen por ejemplo las emisiones forestales, las actividades domésticas, las actividades agrícolas y ganaderas.
- *Lineal*: Las emisiones se producen desde fuentes móviles a lo largo de ejes longitudinales, como es el caso de autopistas y carreteras, canales o ríos navegables, ferrocarriles y tráfico aéreo.

#### 1.4.4 Enfoques para el desarrollo de un inventario de emisiones

Fundamentalmente se diferencian dos puntos de vista (Costa *and* Baldasano, 1996; Colville *et al.*, 2001):

- ❑ Enfoque *top – down*: estima las emisiones totales para el área de estudio y luego procede a prorratear entre las diferentes celdas que conforman el ámbito espacial de análisis (desagregación espacial), por medio de parámetros tales como la densidad de tránsito, densidad poblacional e industrial.
- ❑ Enfoque *bottom - up*: estima las emisiones para cada una de las celdas en las que se ha dividido el área de estudio, por medio del establecimiento de todos los parámetros para cada celda en particular. El valor total de la emisión se obtiene por la agregación de las estimaciones efectuadas para cada celda.

#### 1.4.5 Análisis de incertidumbre

Tiene como objetivo la caracterización de la variabilidad de los resultados a causa de aspectos como la falta de precisión en la medida de las actividades de emisión, la representatividad de los factores de emisión, la propia dinámica de los procesos de emisión, las asunciones o simplificaciones de los modelos de cálculo, los criterios o variables utilizadas en los cálculos de desagregación espacial y temporal.

Su desarrollo tiene importancia en razón de que permite identificar aquellos aspectos débiles del modelo de emisiones que pueden ser mejorados, a más de comunicar a los usuarios del inventario el grado de variación esperado de los resultados del inventario de emisiones.

Van Aardenne (2002), diferencia dos modalidades de incertidumbre:

- ❑ Incertidumbre en relación con la exactitud (*uncertainty about accuracy*). Se relaciona con el grado de similitud que existe entre el inventario de emisiones y las emisiones que realmente ocurren dentro de la zona de estudio. Este punto de vista es el que tiene interés para los inventarios de emisiones que proporcionan la información a un MTQ.
- ❑ Incertidumbre en relación con la fiabilidad (*uncertainty about reliability*). Se relaciona con los inventarios de emisiones utilizados con fines de política ambiental, en los que hay gran interés en la transparencia de los cálculos, del acatamiento de las metodologías de cálculo y el uso de los formatos de presentación de las estimaciones.

Siendo el objetivo principal de esta tesis doctoral el desarrollo de un inventario de emisiones para alimentar un MTQ, en adelante se focalizan los fundamentos teóricos del análisis de incertidumbre en relación con la exactitud.

La Ecuación 1.7 representa el hecho de que un inventario de emisiones es una aproximación de lo que ocurre realmente, en donde  $E_{real}$  representa la emisión verdadera,  $E_{inventario}$  se refiere a la estimación que proporciona el inventario de emisiones,  $\varepsilon_i$  representa la inexactitud o incertidumbre  $\varepsilon$  a causa de una fuente  $i$ . La inexactitud global total  $\cup$  es el resultado producido por las  $N$  fuentes de inexactud.

$$E_{real} = E_{inventario} + \bigcup_{i=1}^N \varepsilon_i \quad 1.7$$

La caracterización del término  $\cup$  constituye el análisis de incertidumbre. Para su determinación se necesitaría conocer  $E_{real}$ , pero como es prácticamente imposible medir las emisiones de todas las fuentes de la zona de estudio  $E_{real}$  no puede ser establecido exactamente, por lo que  $\cup$  tampoco

puede ser conocido de manera exacta, y en el mejor de los casos sólo puede ser estimado. Van Aardenne (2002) presenta una compilación bibliográfica actualizada de las potenciales fuentes de incertidumbre  $i$ , y clasifica los métodos de su evaluación según dos categorías:

- ❑ Criterios internos de evaluación. La caracterización de la incertidumbre se basa en la propia información y metodología utilizada para el desarrollo del inventario de emisiones. Dentro de esta categoría; entre otros, se incluyen: 1) la discusión cualitativa, 2) los métodos mediante índices de calidad y 3) los métodos de propagación de error.
- ❑ Criterios externos de evaluación. La caracterización de la incertidumbre se basa en la información que proporcionan otros enfoques o estudios, por medio de los cuáles se puede identificar, cualificar o cuantificar la exactitud del inventario de emisiones. Dentro de esta categoría; entre otros, se incluyen: 1) la comparación con los resultados de otros inventarios de emisiones y 2) la modelización de la calidad del aire.

La discusión cualitativa es el enfoque más simple e identifica de manera general las fuentes de incertidumbre más importantes.

Los métodos mediante índices de calidad utilizan sistemas de puntuación numérica o de calificación alfabética. A esta categoría pertenece el sistema *Data Attribute Rating System (DARS)* propuesto por la EPA (USEPA, 2003a), que asigna valores; en función de una escala numérica predefinida en relación con la calidad o certidumbre, tanto a los factores de emisión como a la información sobre el nivel de actividad respectiva. También se incluye en esta categoría, el enfoque que utiliza la EPA para la calificación de sus factores de emisión (USEPA, 1995) mediante el uso de una escala desde la categoría A (los más confiables o de alta calidad) hasta la E (los de peor calidad o con alta incertidumbre). Un sistema similar se utiliza en los documentos EMEP/CORINAIR (EEA, 1996, 1999, 2001, 2002, 2003) para la calificación de la calidad de una parte de sus factores de emisión.

Los métodos de propagación de error cuantifican un rango de variación de las emisiones alrededor de un valor promedio o de tendencia central. A esta categoría pertenecen la metodologías de la suma de cuadrados y el proceso estadístico de Monte Carlo (USEPA, 2003). Este último tipo de análisis tiene sentido desarrollarlo cuando se cuenta con suficiente información que soporte la descripción estadística de los datos según una distribución de probabilidad.

La diferencia o la conformidad con los resultados de otros inventarios puede ser utilizado como referencia para caracterizar la incertidumbre de un inventario de emisiones; sin embargo se debe tener en cuenta que se está comparando con otra valoración que tampoco es exacta (ya que el inventario real en sentido estricto no se conoce) y que casi nunca hay certeza de que las dos estimaciones sean realmente independientes.

La diferencia o semejanza de las concentraciones reales con las obtenidas por medio de los estudios de modelización atmosférica constituyen una manera de caracterizar el grado de exactitud de los inventarios de emisiones, sin embargo se debe tener en cuenta que los resultados de la modelización integran la incertidumbre del modelo meteorológico y del modelo de transporte químico, que son los otros dos elementos que forman parte de un estudio de dispersión atmosférica.

## 1.5 Guías para el desarrollo de inventarios de emisiones

### 1.5.1 Documentos de EMEP/CORINAIR

En 1979 se suscribió la *Convention on Long Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)*, una vez que se demostró la relación entre las emisiones de azufre en Europa, con los procesos de acidificación de los lagos escandinavos y tras la confirmación de que los contaminantes atmosféricos pueden ser transportados cientos de kilómetros antes de depositarse y causar daños al medio ambiente. Uno de los compromisos de los países signatarios fue el reportar las emisiones atmosféricas como información básica para el establecimiento y verificación de cumplimiento de políticas y estrategias de control ambiental; en función de los protocolos que se han ido incorporando:

- ❑ Protocolo *Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP)*, suscrito en 1984 y consta de tres componentes: 1) recopilación de los datos de emisión para el SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COV y otros contaminantes; 2) medición y registro de datos sobre la calidad del aire y de la lluvia; y 3) la modelización de la dispersión atmosférica.
- ❑ Protocolo de Helsinki, suscrito en 1985 para la reducción de las emisiones de los compuestos de azufre.
- ❑ Protocolo de Sofía, suscrito en 1988 para el control de las emisiones de los óxidos de nitrógeno.
- ❑ Protocolo de Ginebra, suscrito en el año 1991, para el control de las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles.
- ❑ Protocolo de Oslo, suscrito en el año 1994, para una reducción adicional de los compuestos de azufre.
- ❑ Protocolo de Aarhus, suscrito en 1998 para la reducción de las emisiones de metales pesados (cadmio, plomo y mercurio).
- ❑ Protocolo de Aarhus, suscrito en 1998 para la eliminación de descargas, emisiones y vertidos de contaminantes orgánicos persistentes (*Persistent Organic Pollutants POPs*)
- ❑ Protocolo de Gotemburgo, suscrito en 1999 para el control de la acidificación, eutrofización y ozono troposférico. Se establecen como metas hacia el año 2010, la reducción de las emisiones de al menos el 63% para los compuestos de azufre, el 41% para los NO<sub>x</sub>, 40% para los COV y 17% para el amoníaco, con relación a las emisiones del año 1990.

Con la Decisión 85/338/EEC se estableció un programa para la recopilación y gestión de la información sobre el estado del medio y de los recursos naturales en Europa. Este programa denominado *CORINE (CO-ordination d'INformation Environnementale)* incluye un componente para la recopilación, mantenimiento, manejo y publicación de las emisiones atmosféricas (*CORINAIR, CORe INventory of AIR emissions*). CORINAIR se sustenta en el desarrollo y presentación de inventarios nacionales por parte de los países miembros, que se van almacenando en una base de datos de acceso público (EMEP, 2003).

En 1996, la EEA publica la primera versión de guías (EEA, 1996) para la elaboración de inventarios de emisiones atmosféricas. Estas guías fueron desarrolladas conjuntamente por EMEP/CORINAIR. como fuentes de consulta actualizables, siguiendo un sistema de clasificación en tres niveles de las actividades emisoras (*Selected Nomenclature for Air Pollution SNAP94*): un

nivel superior de 11 categorías, un nivel intermedio con 77 subcategorías, y un nivel tercer nivel que abarca 375 fuentes de actividad (EEA, 1996).

En 1999, la EEA publica la segunda versión (EEA, 1999) de las mencionadas guías, con una nueva adaptación del sistema de clasificación de las actividades emisoras (*Selected Nomenclature for Air Pollution SNAP97*), incluyendo adicionalmente nuevas actividades relacionadas con la emisión de metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes.

La metodología EMEP/CORINAIR (EEA, 1999) para el cálculo de las emisiones por tráfico rodado (SNAP97 07) se implementó en el modelo europeo de emisiones de tráfico COPERTIII (**C**omputer **P**rogramme to Calculate **E**missions from **R**oad **T**ransport) (Ntziachristos *and* Samaras, 2000)

La tercera versión de las guías EMEP/CORINAIR se han ido actualizando sistemáticamente (EEA, 2002, 2002, 2004) y utiliza el sistema de clasificación de actividades SNAP97.

### **1.5.2 Documentos de la *Environmental Protection Agency* de los Estados Unidos**

El programa *Emission Inventory Improvement Program (EIIP)*, que pertenece a la EPA de los Estados Unidos, se estableció en 1993 para promover el desarrollo y uso de procedimientos para recopilar, calcular, almacenar, presentar y compartir información sobre las emisiones atmosféricas.

Los documentos del EIIP se incluyen dentro de la herramienta de gestión de información sobre emisiones *Air Chief (Air ClearingHouse For Inventories And Emission Factors)* que la EPA actualiza anualmente. La última versión disponible es Air Chief 10 (USEPA, 2003a).

El grupo *Emission Factor and Inventory Group (EFIG)* es responsable de recopilar la información sobre las emisiones atmosféricas y estructurar los inventarios nacionales en los Estados Unidos. Este grupo desarrolla, mantiene, actualiza y amplía sistemáticamente una serie de documentos que incluyen una variedad factores de emisión (*Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP-42*) que se incluye dentro de Air Chief y que se puede consultar fácilmente con la herramienta de gestión *FIRE (Factor Information Retrieval)*.

### **1.5.3 Las guías del IPCC para el inventario de emisiones de gases de efecto invernadero**

El IPCC fue creado por la *World Meteorological Organization (WMO)* y el *United Nations Environment Programme (UNEP)* en 1988, con el objetivo de evaluar la información científica, técnica y socioeconómica, para un mejor entendimiento de la influencia antropogénica en el cambio climático.

El IPCC está conformado por tres grupos de trabajo y un grupo operativo. El primer grupo evalúa la información científica sobre el sistema climático y el cambio climático. El segundo grupo trata sobre la vulnerabilidad (impactos y adaptación) de los sistemas naturales y socioeconómicos con relación a los efectos del cambio climático. El tercer grupo analiza las opciones y alternativas para limitar la emisión de GEI y la manera de mitigar sus efectos.

El grupo operativo supervisa el *IPCC National Greenhouse Gas Inventories Program (IPCC-NGGIP)*, cuyos principales objetivos son:

- ❑ Desarrollar metodologías y software de aceptación internacional, para el cálculo y presentación de los inventarios nacionales de los GEI.
- ❑ Fomentar el uso generalizado de estas metodologías por parte de los países que suscribieron el CMCCNU.

Inicialmente se desarrollaron los documentos *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories* (IPCC, 1995); que luego fueron reemplazados por las guías *Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories* (IPCC, 1996).

Estos documentos incluyen criterios para el cálculo de las emisiones atmosféricas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub>, compuestos orgánicos volátiles diferentes del metano (NMVOC), halocarbonos (HFCs, PFCs), hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>) y dióxido de azufre SO<sub>2</sub>.

Como complemento, los documentos *Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories*; que fueron aprobados y publicados por el IPCC en el año 2000, proporcionan criterios para el desarrollo de inventarios transparentes, documentados, consistentes, comparables, que incluyan una evaluación de la incertidumbre, que se desarrollen bajo un protocolo de control de calidad y seguridad (IPCC/OCDE/AIE, 2000).

Las guías incluyen también algunos factores de emisión para el cálculo de las emisiones de CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y NMCOV, muchos de ellos tomados a su vez de EMEP/CORINAIR y EPA. Incluyen determinada información específica que puede aplicarse en inventarios de países desarrollados y en vías de desarrollo.

### 1.5.4 Otros documentos o programas de interés

- ❑ La publicación *Guidelines and formulation of an upgrade source emission model for atmospheric pollutants* (Baldasano, 1998), constituye un documento de referencia en materia de inventarios de emisiones. Entre otros aspectos, analiza la importancia y utilidad de los inventarios de emisiones, así como la influencia en la variabilidad de las emisiones debido al tipo de fuente, los procesos de producción, la antigüedad y la tecnología del equipo de producción, el mantenimiento y el tipo de operación, calidad de materia prima o el tipo y la edad de las unidades de depuración.
- ❑ Dentro del programa *COST (European Co-operation in the Field of Scientific and Technical Research)* se desarrolló la acción 319 (COST 319, 1999), con el objetivo de coordinar a nivel europeo las actividades de investigación sobre la emisión de contaminantes gaseosos, el consumo de combustible y el uso de la energía en el sector del transporte (INRETS, 1999). Como parte de esta acción, se desarrolló el proyecto *MEET (Methodologies for Estimating Air Pollutants Emissions from Transport)* (MEET, 1999) cuyos principales resultados establecieron guías para el cálculo de las emisiones, aceptadas por la mayoría de los expertos europeos. Parte de estos resultados se han incorporado en la metodología EMEP/CORINAIR para el cálculo de emisiones gaseosas provenientes del tráfico vehicular.
- ❑ A nivel europeo, recientemente concluyó el proyecto *EUROTRAC 2 (Project on the Transport and Chemical Transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe; Second Phase)*, que tuvo como objetivo promover el desarrollo de estrategias de control de sustancias fotooxidantes y acidificantes, por medio del conocimiento científico de las relaciones fuente – receptor. *GENEMIS (Generation of European Emission Data for Episodes)* es un subproyecto de EUROTRAC2, cuyo objetivo fue el fomento de la generación de datos de emisión, como base para las estrategias de control de la calidad del aire. Los principales resultados de GENEMIS; que se relacionan principalmente con factores de emisión, incertidumbre, validación, verificación y modelos de emisiones, se presentan en Friedrich and Reis (2004).