

Contaminación atmosférica

CAPÍTULO

7

... desde un particular punto de vista, una disminución del 2% en el humo del tabaco ambiental (fumador pasivo) sería equivalente a la eliminación de todas las centrales eléctricas de carbón del país.

—*Kirk Smith, 1993*

-
- 7.1. Introducción
 - 7.2. Descripción de emisiones
 - 7.3. Ley de Calidad del Aire
 - 7.4. Progresos en el control de emisiones y mejoras de la calidad del aire
 - 7.5. Contaminantes criterio
 - 7.6. Contaminantes atmosféricos tóxicos
 - 7.7. La contaminación atmosférica en las megaciudades del mundo
 - 7.8. Emisiones de los vehículos a motor
 - 7.9. Fuentes inmóviles
 - 7.10. Contaminación ambiental y meteorológica
 - 7.11. Modelo gaussiano de columna de una fuente puntual
 - 7.12. Calidad del aire en espacios cerrados
- Problemas
- Referencias
-

7.1. | Introducción

La contaminación del aire, seguramente, no es un fenómeno nuevo. Referencias cercanas a la Edad Media muestran que el humo procedente de la quema de carbón fue considerado un problema tan serio, que en 1307 el Rey Edward prohibió su uso en los hornos de cal de Londres. En tiempos más recientes, aunque de ello hace décadas, varios episodios serios enfocaron nuestra atención en la necesidad de controlar la calidad del aire que respiramos. Los peores de éstos ocurrieron en Londres, en 1952. Una semana de intensa niebla y humo tuvo como resultado más de 4.000 muertes, que fueron directamente atribuidas a la contaminación. En los Estados Unidos, el episodio más alarmante ocurrió durante un periodo de 4 días en 1948, en Donora, Pensilvania, cuando 20 muertes y al menos 6.000 enfermedades fueron atribuidas a la contaminación del aire. Al tiempo, Donora tenía una población de sólo 14.000 personas, haciendo de éste el índice de mortalidad per cápita más alto registrado para un episodio de contaminación.

Aquellos episodios de contaminación atmosférica fueron el resultado de las excepcionalmente altas concentraciones de óxido de azufre y partículas en suspensión, los componentes primarios de *niebla tóxica industrial* o la *niebla tóxica de sulfuros*. La niebla tóxica de sulfuros está causada casi completamente por la combustión de combustibles fósiles, sobre todo el carbón, en fuentes inmóviles como centrales eléctricas y fundiciones. Por el contrario el problema de contaminación atmosférica en muchas ciudades es causado por las emisiones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y varios compuestos volátiles orgánicos, que se arremolinan alrededor de la atmósfera y que reaccionan unos con otros y con la luz del sol para formar la *niebla tóxica fotoquímica* o *smog*. Aunque las fuentes inmóviles también contribuyen a la niebla tóxica fotoquímica, el problema se asocia más estrechamente con los automóviles. El principal factor de intervención en los Estados Unidos para controlar tanto la niebla tóxica de sulfuros como la niebla tóxica fotoquímica ha sido la eliminación de concentraciones excesivas, máximos de contaminación que eran responsables de los episodios de contaminación atmosférica anteriormente mencionados. En su lugar, sin embargo, es más insidioso el problema de morbilidad¹ y aumento de la mortalidad asociadas con el aumento a largo plazo de la exposición a concentraciones más bajas de contaminación. El número de víctimas es mucho más difícil de documentar pero las estimaciones actuales calculan el exceso de muertes causadas por la contaminación del aire (en su mayoría pequeñas partículas) en varias decenas de miles por año sólo en los Estados Unidos.

La mayor parte del trabajo sobre la contaminación atmosférica en las décadas pasadas se ha centrado en un pequeño repertorio de seis sustancias, llamados contaminantes criterio, que han sido identificados como contribuidores tanto de la formación de sulfuros como de problemas de niebla tóxica fotoquímica. Las fuentes, el transporte, los efectos, y los métodos de control de estos agentes (contaminantes criterio) serán los puntos principales a tratar en este capítulo.

Más recientemente, la atención se ha ido centrando en la caracterización y el control de una lista, cada vez mayor, de contaminantes atmosféricos especialmente peligrosos, a muchos de los cuales estamos expuestos en nuestras casas y lugares de trabajo, donde pasamos aproximadamente el 90% de nuestro tiempo. Como sugiere la evaluación precedente, pequeñas mejoras en la calidad del aire interior pueden mejorar la salud pública tanto más, cuanto

¹ *Nota del traductor:* morbilidad: estudio de los efectos de una enfermedad en una población en el sentido de la proporción de personas que enferman en un sitio y tiempo.

mayor sea la reducción en las fuentes emisoras tradicionales que han sido el centro de atención de la mayor parte de los esfuerzos científicos y políticos de los últimos 50 años.

En el siguiente capítulo, hablaremos de las emisiones y el impacto del dióxido de carbono, clorofluorocarbono, y otros gases que afectan al clima global y causan el agotamiento del ozono estratosférico. De algún modo, estos gases son tan diferentes de los contaminantes atmosféricos habituales que merecen un tratamiento especial.

7.2. Descripción de emisiones

Hay muchas fuentes de gases y otras partículas en suspensión que contaminan nuestra atmósfera. A las sustancias que son emitidas directamente a la atmósfera se las llama contaminantes primarios, y contaminantes secundarios a los que se crean a partir de procesos físicos y reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera. Por ejemplo, los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos cuando quemamos combustibles son agentes contaminantes primarios, pero el ozono creado cuando aquellas sustancias químicas reaccionan unas con otras en la atmósfera es un contaminante secundario.

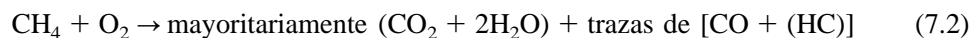
Las fuentes emisoras de contaminantes primarios pueden ser convenientemente clasificadas por los procesos que los crean. La mayoría de los agentes contaminantes primarios entran en la atmósfera como consecuencia de la combustión, la evaporación, la molienda y la abrasión. Las emisiones de gases de combustión de automóviles y la batería de gases de las centrales eléctricas se crean durante la combustión; sustancias volátiles como la gasolina, las pinturas, y los líquidos limpiadores entran en la atmósfera por evaporación; mientras que el polvo que se genera cuando se ara la tierra y las fibras de asbesto procedentes de las escamas de los tubos de aislamiento son ejemplos de molienda y abrasión. De todas las fuentes emisoras, la combustión representa la gran mayoría de emisiones, y los gases y partículas liberadas cuando quemamos combustibles han sido objeto de la mayor parte de los esfuerzos de control, técnicos y legales, de la contaminación.

Para investigar los orígenes de los contaminantes primarios procedentes de la combustión, comenzaremos con la combustión completa de un hidrocarburo puro como es el metano (CH_4):

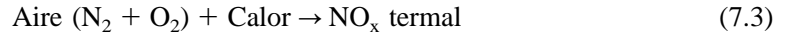


Los productos de la combustión son el dióxido de carbono simple y el agua, ninguno de los cuales era considerado un contaminante atmosférico hasta que comprendimos que la acumulación de CO_2 en la atmósfera aceleraba el efecto invernadero natural de la Tierra (como describiremos en el siguiente capítulo).

Si la temperatura de combustión no es bastante alta, o no hay bastante oxígeno disponible, o si el combustible no tiene el tiempo suficiente para quemarse completamente, entonces no se oxida del todo, y parte del carbón será liberado como monóxido de carbono (CO) en vez de como CO_2 . También, parte del combustible no quemado completamente, producirá emisiones de varios hidrocarburos parcialmente quemados que representaremos por (HC). Entonces podemos escribir la reacción siguiente para representar la combustión incompleta de nuestro combustible de hidrocarburo puro, metano:

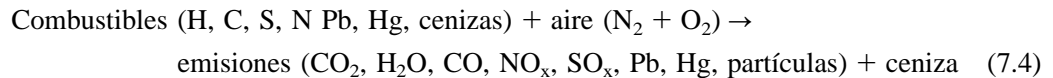


Por supuesto, la mayor parte de la combustión tiene lugar en el aire, no en un ambiente de oxígeno puro, el aire contiene aproximadamente el 78% N_2 y el 21% de O_2 . Cuando la temperatura de combustión es bastante alta, un poco del nitrógeno reacciona con el oxígeno del aire y forma varios óxidos de nitrógeno (NO_x). Ya que estos NO_x se forman cuando las temperaturas de combustión son altas, nos referimos a él como NO_x *termal*.

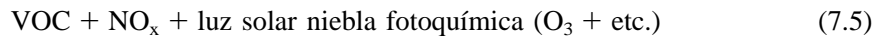


Hasta ahora, hemos asumido que el combustible que está siendo quemado era un hidrocarburo puro como el metano. En la realidad, desde luego, la mayor parte de los combustibles contienen otros elementos como el nitrógeno, el azufre, el plomo (en la gasolina), el mercurio (en el carbón), y otros materiales no quemados llamados cenizas. La combustión del combustible con estas «impurezas» libera NO_x adicionales (llamado NO_x *combustible*), óxidos de azufre (SO_x), plomo (Pb), mercurio (Hg), más partículas en suspensión y cenizas.

Combinando los efectos de la combustión incompleta, la combustión en el aire, y la combustión de los combustibles que no son hidrocarburos puros nos da la siguiente descripción cualitativa de combustión:



Ahora añadiremos una representación simple de las reacciones fotoquímicas que producen ozono (O_3) y otros componentes de la niebla tóxica fotoquímica. Los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que se evaporan fácilmente se llaman *compuestos orgánicos volátiles* (VOC). Los VOC reaccionan con los NO_x en presencia de luz solar para producir la niebla tóxica fotoquímica:



Para distinguir entre el ozono formado cerca del suelo, representado en (7.5) y el ozono existente en la estratosfera (próximo capítulo), se designan *ozono a nivel de tierra* y *ozono estratosférico*. Como veremos, el ozono a nivel de tierra es peligroso para nuestra salud, mientras que el ozono estratosférico la protege al protegernos de la radiación ultravioleta del sol.

Todas las reacciones anteriores, desde la (7.1) a la (7.5), están enormemente simplificadas, desde luego, pero nos presentan realmente a los jugadores principales de la contaminación atmosférica: CO , NO_x , SO_x , O_3 , VOC, Pb, Hg y partículas.

Un modo de aproximarse a las emisiones y control de agentes contaminantes del aire es el de clasificar las fuentes como fuentes *móviles*, fuentes *inmóviles o estáticas* y *fuentes mixtas*. Las fuentes móviles incluyen vehículos de carretera (coches y camiones), y otros medios de transporte, como ferrocarriles, aviones, vehículos de granja, lanchas y barcos. Las fuentes inmóviles a menudo se clasifican como la combustión *inmóvil de fuel*, que incluye plantas de energía y sistemas de energía industriales; *procesos industriales*, como tratamiento de metales, refinerías de petróleo y la fabricación de productos químicos y similares; y *fuentes mixtas*. Hablando muy aproximadamente, las fuentes móviles son responsables de la mayor parte del CO y casi la mitad de los NO_x , mientras que las fuentes inmóviles son responsables de la mayor parte de los SO_x , Hg, partículas en suspensión, y VOC, con un poco más de la mitad de los NO_x . Como veremos, la regulación del control de emisiones, así como las tecnologías empleadas son bastante diferentes para fuentes móviles e inmóviles.

7.3. | Ley de Calidad del Aire

Los esfuerzos iniciales por parte del Congreso estadounidense para dirigir el problema de la contaminación atmosférica nacional comenzaron con la Ley de Control de Contaminación Atmosférica de 1995. Aunque ésta proporcionara sólo la financiación de la investigación y no el control, fue un punto de referencia importante ya que abrió la puerta a la participación federal y aunó esfuerzos para tratar la contaminación atmosférica. Hasta aquel momento, se había considerado un problema estatal y local. A ésta le siguieron una serie de acciones legislativas por el Congreso que incluyeron en las Enmiendas de la Ley de Calidad del Aire de 1963, 1966, 1970, 1977, y 1990, todas ellas son a veces agrupadas y toman simplemente la denominación Ley de Calidad del Aire (CAA). Más recientemente, el Congreso, sin éxito, intentó modificar el CAA con el polémico *Clear Skies Act of 2003* (Ley de Cielos Limpios), que muchos analistas dicen habría debilitado el CAA. Y, en 2005, la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) estableció un nuevo *Clean Air Mercury Rule* (Reglamento sobre emisiones de mercurio) un mercado basado en un sistema de control de emisiones *cap-and-trade* para reducir las emisiones de mercurio de las centrales eléctricas. Esta Ley fue impugnada, pero los tribunales la ratificaron en 2006.

La mayor parte de la verdadera estructura de la Ley de Calidad del Aire fue establecida en las Enmiendas de 1970. En aquellas enmiendas, se requirió a la Agencia de Protección del Medioambiente estadounidense (EPA) para establecer las *Normas Ambientales Nacionales de Calidad del Aire* (NAAQS), y los estados fueron emplazados para suscribir *Planes de Aplicación en los Estados* (*State Implementation Plans*, SIP) que mostrarían las directivas que tenían que aplicar. Además, para ser establecido, el Acto requirió *Normas de Funcionamiento de las Nuevas Fuentes* (NSPS) que limitarían las emisiones de ciertos tipos específicos de plantas industriales y de automóviles.

Calidad del aire y normas de emisión

La CAA requiere que la EPA establezca tanto normas de calidad del aire (NAAQS) como normas de emisión (NSPS), y es importante tener presente la diferencia fundamental entre las dos. Las normas de calidad del aire ambiental son las *concentraciones* aceptables de contaminación en la atmósfera, mientras que las *tasas* de emisión son índices aceptables dentro de los cuales, las fuentes pueden liberar los agentes contaminantes.

Las Normas Ambientales Nacionales de Calidad del Aire han sido establecidas por la EPA en dos niveles: *primario* y *secundario*. Las normas primarias se centran en proteger la salud pública e incluirán «un margen adecuado de seguridad», independientemente de si las normas son económica o tecnológicamente logrables. Las normas primarias deben proteger a los individuos más sensibles, como ancianos y aquellos que sufran insuficiencia respiratoria y trastornos cardiopulmonares. Las NAAQS son, por lo tanto, conceptualmente diferentes a los Niveles Máximos de Contaminante (NMC) que han sido implantados para el agua potable. Recordar que la Ley de Calidad del Agua Potable requiere que la EPA evalúe los beneficios para la salud pública con viabilidad tecnológica y económica en el establecimiento de los NMC para el agua potable.

Las normas secundarias de calidad del aire se proponen para ser aún más rigurosas que las normas primarias. Las normas secundarias se establecen para proteger el bienestar social (p. ej., estructuras, cosechas, animales, telas, etc.). Dada la dificultad en alcanzar las normas primarias, las normas secundarias no han jugado casi ningún papel en el control político de

la contaminación atmosférica, y, de hecho, por lo general, se ponían en el mismo nivel que las normas primarias.

Las Normas Ambientales Nacionales de Calidad del Aire ahora existen para seis contaminantes criterio: monóxido de carbono (CO), plomo (Pb), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono a nivel de tierra (O₃), dióxido de azufre (SO₂), y dos categorías de partículas en suspensión (Tabla 7.1). La CAA requiere que la lista de contaminantes criterio sea repasada de vez en cuando, y su normativa ajustada según las últimas informaciones científicas. Revisiones pasadas han modificado tanto lista de criterios contaminantes como sus concentraciones aceptables. Por ejemplo, el plomo ha sido añadido a la lista, y la amplia clasificación de hidrocarburos ha sido rebajada. El antiguo estándar para la categoría general «de oxidantes» ha sido substituido por un estándar de ozono más específico. Y en 2005, el estándar de tiempo medio para el ozono se redujo a una hora (pero en un número muy limitado de regiones del país), pero el estándar de 8 horas permaneció. También, en gran medida, el estándar original de partículas no se refirió a su tamaño, pero pasado 1987, se fue modificando para incluir sólo partículas con un diámetro menor o igual a 10 micrómetros (PM₁₀). Diez años más tarde, en 1997, se añadió una categoría adicional para pequeñas partículas, partículas más pequeñas de 2,5 micras (PM_{2,5}). En 2006, el estándar PM_{2,5} a corto plazo fue reducido de 65 a 35 µg/m³, y el estándar a largo plazo fue revocado.

Las normas para determinar si una región del país lleva a cabo el cumplimiento de las NAAQS son más bien complicadas. Para el CO y los SO_x, por ejemplo, los estándares no

TABLA 7.1. Normas Ambientales Nacionales de Calidad del Aire (NAAQS) y estándares de California

Contaminantes	Tiempo promedio	NAAQS primario	Estándares California	Efectos más relevantes sobre la salud
Monóxido de carbono (CO)	8 horas 1 hora	9 ppm 35 ppm	9 ppm 20 ppm	Agravamiento de la angina de pecho; disminución de la tolerancia al ejercicio; riesgo para el feto
Plomo	3 meses	1,5 µg/m ³		Afecta a la formación de la sangre; efectos en el desarrollo de los niños
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Media anual 1 hora	0,053 ppm —	0,25 ppm, 1 hr	Agravamiento de enfermedades respiratorias; decoloración atmosférica
Partículas (PM ₁₀)	Media anual 24 horas	— 150 µg/m ³	20 µg/m ³ 50 µg/m ³	Agravamiento del asma; tos; respiración dolorosa; bronquitis crónica;
Partículas (PM _{2,5})	Media anual 24 horas	15 µg/m ³ 35 µg/m ³	12 µg/m ³	disminución de la función pulmonar; muerte prematura en enfermos del corazón y los pulmones
Ozono (O ₃)	8 horas 1 hora	0,08 ppm	0,09 ppm	Disminución de la función pulmonar; contribuye a la irritación de los ojos
Dióxido de azufre (SO ₂)	Media anual 24 horas 1 hora	0,03 ppm 0,14 ppm —	0,04 ppm 0,25 ppm	Sibilancias, falta de aire, opresión en el pecho; muerte prematura

pueden superarse más que una vez por año. Para la mayor parte de los otros, la conformidad está basada en el funcionamiento promedio de tres años. Cabe señalar que la ley permite a los estados establecer normas más estrictas que las NAAQS, como ha hecho California.

Para los gases de la Tabla 7.1, las concentraciones pueden expresarse en partes por millón de volumen (ppm), así como en masa por unidad de volumen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ o mg/m^3). Se prefieren las unidades volumétricas (ppm) ya que son independientes de la presión y la temperatura. En las concentraciones de masa por volumen se asume una temperatura de 25°C y 1 atmósfera de presión. La conversión entre unidades se mostró en la Sección 1.2, y el ejemplo siguiente ilustra el procedimiento.

EJEMPLO 7.1. Normas de calidad del aire en masa por unidad de volumen

La Tabla 7.1 muestra que la calidad del aire en California con el estándar de una hora para el NO_2 es de 0,25 ppm. Expresar ésta como una concentración de masa a 25°C y 1 atm de presión.

Solución. En la Sección 1.2, la ley de los gases ideales se utiliza para mostrar que 1 mol de un gas ideal a 1 atm y 25°C ocupa un volumen de 24,465 L ($24,465 \times 10^{-3} \text{ m}^3$). El peso molecular del NO_2 es

$$\text{MW} = 1 \times 14 + 2 \times 16 = 46 \text{ g/mol}$$

Por tanto

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 &= \frac{0,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (\text{NO}_2)/\text{m}^3 (\text{aire}) \times 46 \text{ g/mol}}{24,465 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}} = \\ &= 470 \times 10^{-6} \text{ g}/\text{m}^3 = 470 \mu\text{g}/\text{m}^3 \end{aligned}$$

Notar que partes por millón de volumen (ppm) es una dimensión menor de la fracción de volumen, independiente de la temperatura y la presión, por lo que es una medida preferida.

Además del establecimiento de las Normas Ambientales Nacionales de Calidad del aire, la CAA también requiere que la EPA establezca normas de emisión para fuentes móviles como coches y camiones. Las Enmiendas de 1970 a la CAA dieron a la industria automovilística una fecha límite de cinco años para alcanzar una reducción del 90% de las emisiones en los coches nuevos. Entonces, aún no sabían si tales reducciones eran tecnológicamente posibles, sin hablar de cómo podrían ponerlas en práctica en un periodo tan corto de tiempo. Esta legislación «que fuerza la tecnología» condujo a numerosos choques entre el Congreso y la industria del automóvil, y las normas fueron modificadas y retrasadas muchos años. Más adelante en este capítulo se describirán con cierto detalle los controles de emisión que tarde o temprano fueron puestos en práctica.

La EPA también es requerida para establecer las normas de emisión de ciertas grandes fuentes inmóviles, como centrales eléctricas de combustibles fósiles, incineradoras, las plantas de cemento Portland, plantas de ácido nítrico, refinerías de petróleo, plantas de tratamiento de aguas residuales, y fundiciones de varias clases. Los métodos para alcanzar las normas de emisión para fuentes inmóviles serán explorados más tarde en este capítulo.

Las enmiendas de la Ley de Calidad del Aire de 1977

El objetivo de las Enmiendas de 1970 era conseguir limpiar el aire hacia 1975, tal y como se define en las NAAQs, con ampliaciones admisibles en determinadas circunstancias hasta 1977. Por ciertas razones, sólo aproximadamente un tercio de las regiones aplicaba las normas de 1977 de control de la calidad del aire en la nación. Esto obligó al Congreso a volver a abordar el problema a través de la reforma de la Ley de Calidad del Aire (CAA) de 1977. Además de la ampliación de las fechas límites, las Enmiendas de 1977 tuvieron que hacer frente a dos preguntas importantes. En primer lugar, ¿qué medidas deberían tomarse en las *áreas que no lo logren* cuándo no cumplan las normas? En segundo lugar, en caso de que la calidad del aire en las regiones donde el aire es más limpio que lo que las normas dictan ¿se permitirá degradar el mismo hasta lo que dictan las normas?, y de ser así, ¿por cuánto tiempo?

Para las áreas que no lo logren, en la Ley de 1970 aparece la prohibición absoluta de cualquier incremento en las emisiones, lo cual eliminó la expansión industrial y coartó gravemente el crecimiento de la economía local. Para atajar esto, la EPA adoptó una política de *compensación de emisión*. Para recibir un permiso de construcción, una nueva fuente principal de contaminación en una área de no logro primero debería encontrar modos de reducir las emisiones de las fuentes existentes. Las reducciones, o la compensación, deben ser superiores a las emisiones previstas por la nueva fuente. El efecto neto de esta política es compensar la realización de progresos que cumplan las normas de calidad del aire a pesar de las nuevas formas de emisión que se van a añadir al aire.

La compensación puede obtenerse de varias maneras. Por ejemplo, las emisiones de las fuentes de emisión en la zona podrían reducirse mediante la instalación de mejores equipos de control de emisiones que pueden, o no, ser propiedad del solicitante del permiso. En algunos casos, el solicitante de un permiso puede simplemente comprar las fuentes de emisión existentes y cerrar sus negocios. Las emisiones de compensación pueden ser «reservadas» para su uso futuro, o pueden ser comercializadas o vendidas a otras empresas haciéndose cargo de ellas el mercado. Además de las compensaciones, las nuevas fuentes en las áreas de no logro, deben usar los controles de emisión que proporciona la *Tarifa de Emisión Mínima Lograble* (LAER) para el proceso particular. La LAER se basa en la tasa de emisión más estricta en la práctica por fuentes similares, sin tener en cuenta el coste económico de la energía o el impacto.

Las Enmiendas de 1970 no especifican sobre las regiones más limpias donde se requieren normas ambientales, y de hecho, parece que la calidad del aire ha empeorado con estas normas. Las Enmiendas de 1977 resolvieron la cuestión de si realmente permitirían esto estableciendo el concepto de *Prevención del Deterioro Significativo* (PSD) en las áreas de logro. Las áreas de logro se encuadran en tres clases y la cantidad de deterioro permitido viene determinado por la clase a la que pertenezcan. Las áreas PSD, requieren la *Mejor Tecnología de Control Disponible* (BACT) sobre las nuevas fuentes principales. BACT es menos riguroso que LAER, esto realmente permite una consideración económica, de energía, e impacto ambiental de la tecnología, pero puede ser más estricto que las limitaciones permitidas por las NAAQ. Es decir, en ninguna circunstancia está permitido deteriorar la calidad del aire más allá del punto donde el área no cumple con la calidad del aire ambiental.

Las enmiendas de la Ley de Calidad del Aire de 1990

Las enmiendas de la Ley de Calidad del Aire de 1990 reforzaron considerablemente los esfuerzos de la EPA para asegurar el aire sano en los Estados Unidos y ampliaron su alcance

para incluir el control de los agentes contaminadores que crean un problema global —el agotamiento del ozono estratosférico. Los principales cambios a la Ley incluyen los siguientes:

- La creación de un nuevo *Programa para la Lluvia Ácida* (Título IV).
- Nuevas exigencias para las áreas de no logro (Título I).
- Ajuste de las normas de emisión para automóviles y nuevas exigencias de combustible (Título II).
- Nuevos controles para la contaminación tóxica del aire (Título I).
- La retirada progresiva y programada de sustancias que agotan el ozono (Título VI).

El programa de la lluvia ácida. Uno de los defectos más importantes de la CAA antes de las enmiendas de 1990, era su ineficacia con respecto a la lluvia ácida (o, más correctamente, la deposición ácida). Como se describirá más tarde, la deposición ácida es el resultado de las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) que se convierte al ácido sulfúrico, y óxidos de nitrógeno (NO_x) que se convierten en ácido nítrico. Las Enmiendas de 1990 se acercaron a este problema a través de un camino nuevo y creativo con un mercado basado en un sistema de control de emisiones *cap-and-trade* (límite máximo y comercio).

El sistema *cap-and-trade* está basado en un sistema de *permisos* más flexible, donde un permiso autoriza al propietario a emitir 1 tonelada de SO_2 . Las grandes centrales térmicas de carbón no están autorizadas a emitir más toneladas de SO_2 que el número de permisos que poseen. Si los permisos son insuficientes para cubrir las emisiones que producen, los propietarios están sujetos a una penalización. El objetivo es que estos permisos se compren o se vendan de la misma manera que otros productos básicos en el comercio. Las nuevas fuentes que no tienen los permisos tienen que comprarlos a las fuentes existentes o en las subastas anuales de la EPA. La idea, desde luego, es que las principales fuentes encuentren la manera menos costosa de reducir sus emisiones y entonces vender algunos de sus permisos a quien no puede reducir sus emisiones de forma barata. El objetivo es la reducción de emisiones a un menor coste que permita a las fuentes la flexibilidad que necesitan para tener opciones más efectivas. A través del número de permisos que la EPA concede cada año, se crea un máximo total de emisiones que intenta tener como resultado un descenso de las emisiones de SO_2 del 50% desde 1980 hasta 2010.

El sistema *cap-and-trade* entró en vigor en 1995; desde entonces hasta ahora tenemos más de una década de resultados para poder evaluar si se ha trabajado bien. Un estudio reciente de Chestnut and Mills (2005) concluye que el programa logra mucho más de lo esperado, y con menor coste del previsto. Entre 1993 y 2002, el programa de la EPA sobre lluvia ácida produjo una reducción de las emisiones de SO_2 de más del 30%, y mejora su camino para reducir las emisiones a la mitad de las que había en 1980 para el 2010.

El éxito del programa *cap-and-trade* para el SO_2 condujo a un esfuerzo similar para controlar las emisiones de los NO_x llamado Programa de comercialización del presupuesto (NBP). El programa se hizo operacional en 2003, y promete resultados pronto. En 2005, de los 2.570 emisores de NO_x vinculados a el NBP, todos excepto 3 fuentes estaban en el cumplimiento, y las emisiones eran el 11% más bajas que en 2004 y el 57% más bajas que en 2000 antes de la puesta en práctica del NBP (U.S. EPA, 2006a).

Mediante el menor contenido en la proporción de azufre del carbón (el cual también contiene menos mercurio) y la instalación de depuradores, no solo han sido reducidos los niveles de los SO_x y NO_x , como era la intención del Título IV, sino también las emisiones de mercurio, altamente tóxico, así como los niveles ambientales de $\text{PM}_{2.5}$ y ozono. El combinado anual de los beneficios para la salud y el bienestar en el 2010 del programa de lluvia ácida en el sur de EEUU y Canadá se estima en más de 120 mil millones de dólares (más

del 90% de las previsiones son debidas a la reducción de las $PM_{2,5}$) mientras que el coste anual del control de los SO_x y NO_x se estima en sólo 3 mil millones de dólares (Chestnut and Mills, 2005). La Tabla 7.2 resume la reducción de las emisiones proyectadas para el año 2010 atribuible al Título IV.

TABLA 7.2. La generación de energía anual de U.S. con la reducción de emisiones del Título IV

Emisiones de U.S. en la generación de energía	SO_2 (millones de toneladas)	NO_x (millones de toneladas)	Mercurio (toneladas)
2010 emisiones sin el Título IV	17,3	7,6	52
2010 emisiones con el Título IV	9,3	5	42
Diferencia al aplicar el Título IV	8,0	2,6	10

Fuente: Chestnut y Mills, 2005.

Estándares Nacionales de Emisiones para Contaminantes Atmosféricos Peligrosos (NESHAP). Las versiones más tempranas de la CAA establecieron los NESHAP, y con ello, una pequeña lista de agentes contaminantes (asbesto, benceno, berilio, las emisiones del horno de coque, el arsénico inorgánico, el mercurio, radionucleidos, y el cloruro de vinilo) fueron controlados. Las Enmiendas de 1990 amplían aquella lista para incluir 189 agentes contaminantes catalogados en la legislación. La lista puede ser cambiada por la EPA, y si hay objeciones a cualquier adición, la carga de prueba recae sobre el solicitante, quien demuestra que no es razonable esperar que la sustancia química cause cualquier efecto adverso en la salud humana o el ambiente. Las normas de emisión para sustancias químicas de la lista están basadas en la Tecnología de Máximo Control Lograble (MACT).

Sustancias que agotan el ozono. Finalmente, el Título VI de las Enmiendas de 1990 fue escrito para proteger la capa de ozono estratosférica retirando sustancias que agotan el ozono progresivamente como los clorofluorocarbonos (CFC). La retirada progresiva fue conferida para ser al menos tan estricta como manda el tratado internacional conocido como el Protocolo de Montreal. Estas sustancias químicas, y el mismo Protocolo, van a ser totalmente descritas en el siguiente capítulo.

7.4. | Progresos en el control de emisiones y mejoras de la calidad del aire

La Ley de Calidad del Aire ha ayudado definitivamente a reducir las emisiones de los contaminantes criterio claves, y los resultados en la mejora de la calidad del aire son significativos. Como indica la Figura 7.1, las emisiones de CO , NO_x , SO_x y VOC han sido disminuidas a la mitad comparándolas con los niveles de 1970, y con la eliminación en 1995 del plomo como aditivo de la gasolina, aquellas emisiones han bajado un 98%. Las PM_{10} están bajando significativamente, pero los NO_x son un contaminante más difícil de controlar, sus emisiones han bajado un 17%. Ya que el ozono es un contaminante secundario —es decir, en realidad no se emite, pero se forma rápido por reacciones fotoquímicas que ocurren en la

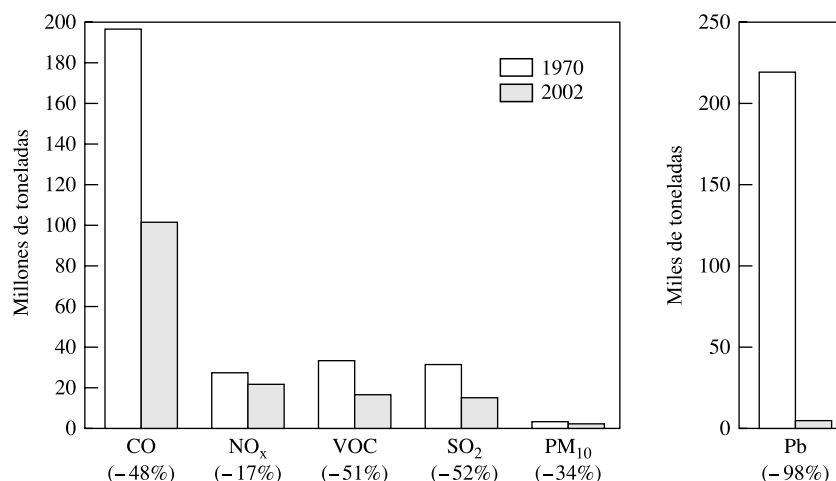


FIGURA 7.1. Comparación de las emisiones de U.S. en 2002 con las de 1970. (Fuente: U.S. EPA, *Air Trends Report*, 2003.)

atmósfera— no se muestra en esta figura de emisiones. En cambio los VOC se usan como indicadores potenciales para la formación de ozono.

La reducción de emisiones durante los 30 años pasados son aún más impresionantes cuando comparamos el crecimiento de los factores clave que normalmente serían tachados de emisiones contaminantes. Cómo muestra la Figura 7.2, mientras que del total de estos

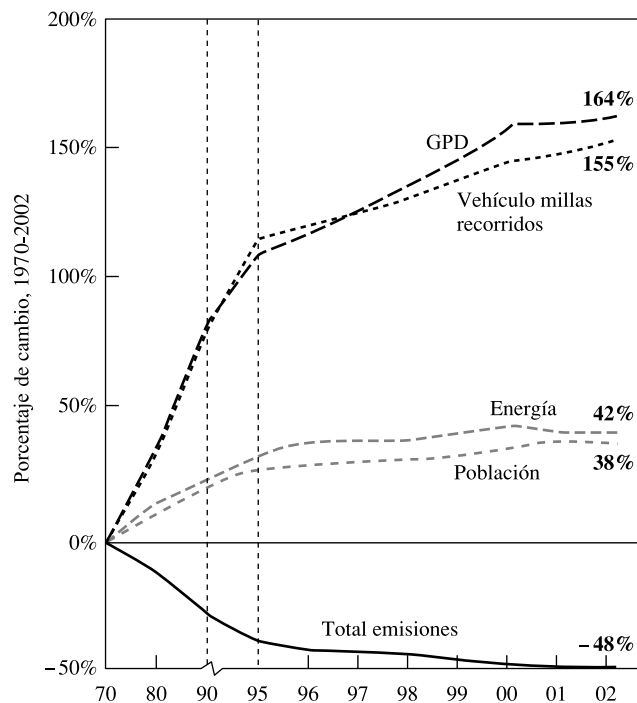


FIGURA 7.2. La reducción de las emisiones de un total de 6 de los principales contaminantes en comparación con el crecimiento del GPD, y vehículo milla recorrida, energía y población. (Fuente: U.S. EPA, *Air Trends Report*, 2003.)

seis agentes contaminantes ha pasado a ser la mitad, la población estadounidense y el consumo de energía han crecido un 40%, mientras el GPD y los vehículos por milla recorrida son más del doble.

La forma base de los NAAQS para el Índice de Calidad del Aire (AQI) de la EPA, se usa para dar al público una evaluación total de la calidad del aire de un día determinado. El AQI integra datos de calidad del aire para cinco criterios contaminantes que representa la peor calidad del aire diaria en un área urbana. Los rangos de AQI se describen siguiendo términos que van desde «bueno» a «peligroso», como muestra la Tabla 7.3, y mensajes como el siguiente pueden ser emitidos en partes meteorológicas locales. Un valor de AQI de 100 indica que por lo menos un contaminante ha alcanzado en su ambiente el estándar de la calidad del aire en ese día. Un índice de 500 indica un peligro inminente y substancial para la salud pública.

- **Bueno** (0-50): No se espera ningún impacto para la salud en este rango.
- **Moderado** (51-100): Las personas excepcionalmente sensibles deben considerar reducir el esfuerzo prolongado o pesado.
- **Poco sano para grupos sensibles** (101-150): Los niños y los adultos activos y las personas con enfermedades pulmonares, tal como el asma, deben reducir el esfuerzo prolongado o pesado fuera. La mayor parte de la población es probable que no se vea afectada.
- **Poco sano** (151-200): Todos pueden comenzar a experimentar efectos sobre la salud. Los miembros de grupos sensibles pueden experimentar efectos más graves en su salud.
- **Muy poco sano** (201-300): La calidad de aire en este rango provoca una alarma de la salud, es decir, que cualquiera puede experimentar efectos graves de la salud.
- **Peligroso** (301-500): La calidad del aire en este rango provoca alerta para la salud en condiciones de emergencia. La población entera es probable que se vea afectada.

El número de días que el AQI está por encima de 100 a menudo se utiliza para describir el progreso que está sucediendo en la calidad del aire. Dado que casi todos los días se marcan niveles altos de ozono, debemos poner especial atención a ese criterio contaminante. Una red especial, las Estaciones de Control y Supervisión Fotoquímicos (PAMS), se ha establecido en las áreas de no logro para el ozono, que proporciona datos detallados sobre el ozono y sus precursores. La Figura 7.3 muestra los sitios de PAMS, en general, que no han mostrado mucha reducción en el número de días sobre 100 con AQI en los años noventa; sin embargo, durante el mismo espacio de tiempo, California vio una reducción de aproximadamente la mitad.

Mientras los beneficios mostrados en las Figuras 7.1, 7.2 y 7.3 son impresionantes, aproximadamente mitad de la población de EE.UU. vive en condados donde por lo menos un NAAQS continúa sobrepasándose. El principal contaminante responsable de esa exposición excesiva es el ozono a nivel del suelo (Figura 7.4). Igualmente inquietante es el hecho de que el 20% de la población vive en condados donde el contaminante más mortal, las $PM_{2,5}$ no se encuentra en su estándar de calidad del aire.

TABLA 7.3. Índice de calidad del aire (AQI) categorías y rangos

Categorías	AQI	8-h O ₃ (ppm)	1-h O ₃ (ppm)	24-h PM _{2,5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24-h PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8-h CO (ppm)	24-h SO ₂ h(ppm)	1-h NO ₂ (ppm)
Bueno	0-50	0,000-0,064	—	0,0-15,4	0-54	0,0-4,4	0,000-0,034	—
Moderado	51-100	0,065-0,084	—	15,5-40,4	55-154	4,5-9,4	0,035-0,144	—
Poco sano para grupos sensibles	101-150	0,085-0,104	0,125-0,164	40,5-65,4	155-254	9,5-12,4	0,145-0,224	—
Poco sano	151-200	0,105-0,124	0,165-0,204	65,5-150,4	255-354	12,5-15,4	0,225-0,304	—
Muy poco sano	201-300	0,125-0,374	0,205-0,404	150,5-250,4	355-424	15,5-30,4	0,305-0,604	0,65-1,24
Peligroso	301-400	uso 1-h	0,405-0,504	250,5-350,4	425-504	30,5-40,4	0,605-0,804	1,25-1,64
	401-500	uso 1-h	0,505-0,604	350,5-500,4	505-604	40,5-50,4	0,805-1,004	1,65-2,04

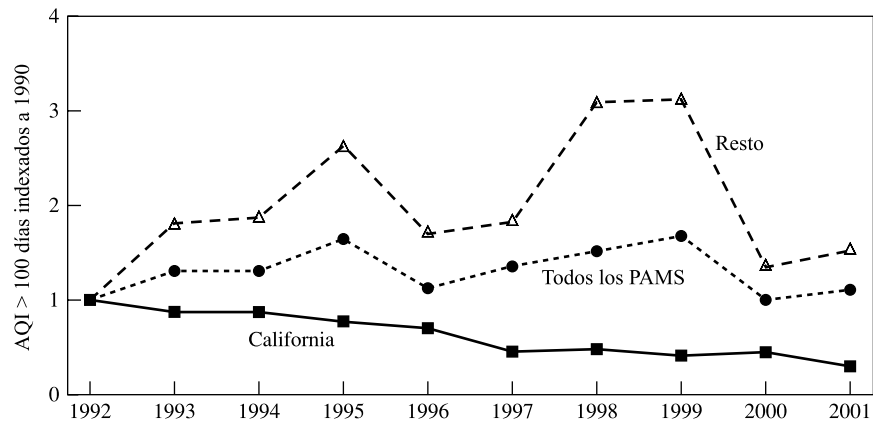


FIGURA 7.3. El número de días al año cuando AQI fue superior a 100 para las ciudades norteamericanas más contaminadas, indexaron a 1990.
(Fuente: U.S. EPA, *Air Trends Report*, 2003.)

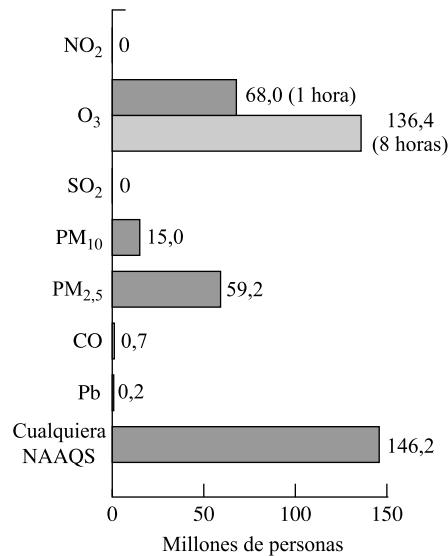


FIGURA 7.4. Número de personas que viven en condados con concentraciones de contaminación por encima de los estándares de los NAAQS sobre una población de 290 millones en 2002 en U.S.
(Fuente: U.S. EPA, *Air Trends Report*, 2003.)

7.5. Contaminantes criterio

Dado el enfoque progresivo de la Ley de Calidad del Aire, la mayor parte del control de emisiones, de las concentraciones, y de los efectos de la contaminación atmosférica ha sido dirigido hacia los seis criterios contaminantes: ozono a nivel del suelo (O₃), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), pequeñas partículas (PM₁₀ y ahora PM_{2,5}), dióxido de nitrógeno (NO₂), y plomo (Pb). La calidad del aire ambiental original para estos contaminantes se basa en una amplia documentación reunida y publicada por la EPA en un multivolumen conjunto, «*Air Quality Criteria*» (*Criterios de la Calidad del Aire*), de la que se sacó el nombre de contaminantes criterio.

Monóxido de carbono

Más de dos tercios de la masa de todas las emisiones contaminantes en los Estados Unidos son gases incoloros, inodoros, insípidos, gases venenosos, monóxido de carbono (CO). Se produce cuando se queman combustibles de carbono por debajo de las condiciones ideales. La combustión incompleta, con rendimiento de CO en vez de CO₂, es el resultado obtenido cuando cualquiera de las siguientes cuatro variables no se mantienen suficientemente altas: (1) el suministro de oxígeno, (2) la temperatura de combustión, (3) el tiempo de residencia del gas a alta temperatura, y (4) la combustión en la cámara de turbulencia. Estos parámetros están en general mucho más controlados en las fuentes inmóviles, como centrales eléctricas, que en automóviles, y las emisiones de CO son correspondientemente menores. Por ejemplo, las centrales eléctricas, que son diseñadas y gestionadas para obtener la máxima eficiencia en la combustión, producen menos del 1% de todas las emisiones de CO a pesar del hecho de que ellas consumen cerca del 30% de los combustibles fósiles.

Alrededor del 80% del total de emisiones de CO provienen del sector del transporte, y casi todo el CO de las zonas urbanas proviene de los vehículos a motor. Cada hora las concentraciones atmosféricas de CO en nuestras ciudades a menudo reflejan los patrones de tráfico rodado de la ciudad: los picos se producen en los días laborables durante la mañana y por la tarde en las horas punta, mientras que los fines de semana, se describe un patrón típico, pero existe un pequeño incremento al atardecer. La exposición de las personas al CO está muy relacionada con la proximidad al tráfico de vehículos a motor, son algunos grupos profesionales, como conductores de taxis, la policía y los empleados de parking, quienes reciben dosis superiores a la media. Las emisiones de monóxido de carbono de los vehículos a motor se redujeron en un 41% en los últimos 20 años (1983-2002) a pesar de que se ha duplicado el número de kilómetros recorridos por los vehículos. El impacto del ajuste de los controles de emisión, junto con la disminución de una parte de los vehículos más antiguos y contaminantes de las carreteras, es muy evidente.

Los niveles de CO que se dan en el aire urbano, no tienen aparentemente efectos perjudiciales sobre materiales ni plantas; esos niveles pueden, sin embargo, afectar adversamente a la salud humana. El monóxido de carbono es un asfixiante; interfiere en la habilidad de la sangre para llevar oxígeno de los pulmones a los órganos del cuerpo y tejidos. Cuando se inhala, inhibe fácilmente a la hemoglobina de la sangre para formar carboxihemoglobina (COHb). La hemoglobina, de hecho, tiene una afinidad mucho mayor para el monóxido de carbono que para el oxígeno, y cantidades aún pequeñas de CO pueden reducir gravemente la cantidad de oxígeno transmitido a través del cuerpo. Si la sangre lleva menos oxígeno, la función del cerebro se ve afectada y aumenta el ritmo del corazón que intenta compensar la falta de oxígeno. La manera usual de expresar la cantidad de carboxihemoglobina en sangre es a través del porcentaje del nivel de saturación, el tanto% de COHb. La cantidad de COHb formada en sangre se relaciona con la concentración de CO y el tiempo de exposición, como se sugiere a continuación.

$$\%COHb = \beta(1 - e^{-\gamma t})[CO] \quad (7.6)$$

donde

%COHb = Porcentaje de saturación de carboxihemoglobina.

[CO] = Concentración de monóxido de carbono en ppm.

$\gamma = 0,402/\text{hr}$.

$\beta = 0,15\%$ ppm CO.

$t =$ Tiempo de exposición en horas.

EJEMPLO 7.2. Estándares federales para el CO

Estimar el porcentaje de COHb esperado para una exposición de 35 ppm durante una hora (el estándar federal).

Solución. De 7.6:

$$\% \text{COHb} = 0,15\% / \text{ppm} [1 - \exp(0,402/\text{hr} \times 1 \text{ hr})] [35 \text{ ppm}] = 1,7\%$$

Podemos notar efectos fisiológicos con pequeños porcentajes de COHb, aumentando la gravedad a medida que se incrementa la concentración. Las personas mayores, los fetos, y los individuos que sufren enfermedades cardiovasculares, especialmente aquellos que sufren angina de pecho (una condición cardíaca caracterizada por dolor de pecho) o una enfermedad vascular periférica, son muy sensibles a la COHb ya que el corazón debe trabajar más duro intentando compensar la reducción de oxígeno. Estudios con pacientes que sufren angina de pecho han mostrado un dolor más temprano que el usual al hacer ejercicio con niveles tan bajos como un 2% de COHb. En el Ejemplo 7.3, calculamos que un individuo que respira CO en el ambiente con el estándar federal para la calidad del aire de 35 ppm por hora sería probable que alcanzara el 1,7% de COHb. Esto está muy cerca del nivel en el que los efectos sobre la salud se notan, y el estándar federal ha sido criticado como consecuencia. California el estándar de CO se ha bajado (20 ppm) en un intento por asegurar menos del 2% de COHb.

La reducción del oxígeno en sangre afecta también al cerebro, a su habilidad para percibir y reaccionar. Los estudios han mostrado que un porcentaje del 2,5 de COHb produce un deterioro en la discriminación del tiempo de un intervalo (los sujetos fueron menos capaces de distinguir la duración de una señal de tono). Los estudios también muestran que con un porcentaje del 5%, el tiempo de respuesta psicomotor se puede ver afectado, y los pacientes que habían sufrido una enfermedad cardíaca aumentaron el estrés fisiológico. Entre el 5 y el 17%, la destreza manual, la habilidad de aprender, y el desempeño en tareas complejas sensoriomotoras tales como conducir se disminuye. En el 10%, el dolor de cabeza es frecuente, y con el 30% de COHb, la mayoría de las personas experimentarán mareos, dolor de cabeza, fatiga, y el juicio dañado. Las concentraciones por encima del 60% producen la pérdida del conocimiento y la muerte si la exposición continúa.

La concentración de monóxido de carbono en nuestras carreteras está entre 5 y 50 ppm frecuentemente, y las medidas hechas en carreteras congestionadas indican que los conductores están expuestos a concentraciones de CO de 100 ppm. El monóxido de carbono es también un contaminante importante en el aire interior. El humo de los cigarrillos contiene más de 400 ppm de CO, y frecuentemente los fumadores tienen los niveles de COHb entre el 5 y el 10%. El humo del tabaco en bares y restaurantes a menudo aumentan el CO interior a niveles de entre 20 y 30 ppm, muy cercano al estándar del ambiente hora (Wadden and Scheff, 1983). Afortunadamente, la COHb se elimina de la sangre cuando se vacía el aire respirado. Los sujetos sanos eliminan cerca de la mitad del CO de su sangre en tres o cuatro horas, así es que los efectos adversos son generalmente temporales.

La Figura 7.5 resume la relación entre el tiempo de exposición y el resultando en tanto por ciento de carboxihemoglobina, junto con las indicaciones de algunos de los impactos más graves que pueden darse. Advierte del efecto de la saturación para exposiciones largas.

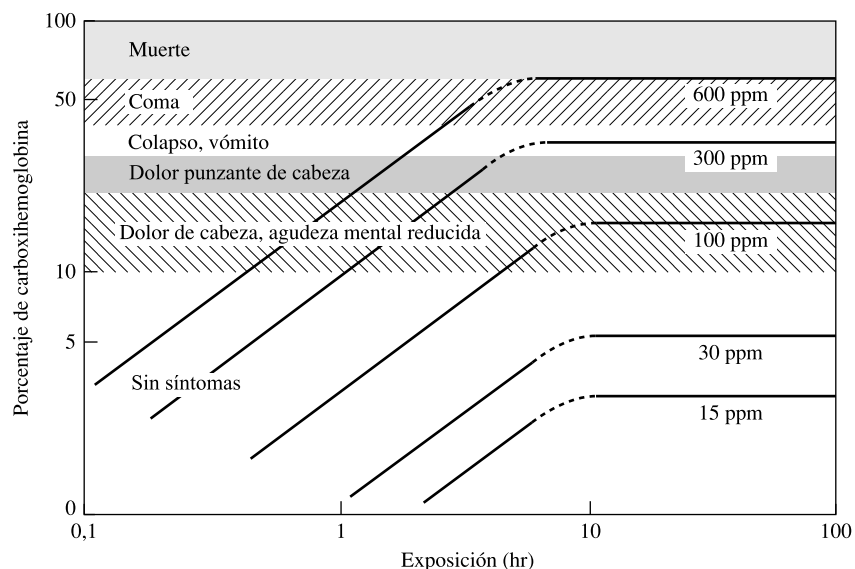


FIGURA 7.5. Efectos de la exposición al monóxido de carbono.
(Fuente: Seinfeld, 1986.)

Óxidos de nitrógeno

Aproximadamente conocemos 7 óxidos de nitrógeno que se pueden producir, NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, and N₂O₅, los únicos dos que son contaminantes atmosféricos importantes son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). Como mencionamos antes, hay dos fuentes de óxidos de nitrógeno (o NO_x), cuando quemamos hidrocarburos. El NO_x *térmico* se crea cuando el nitrógeno y el oxígeno en la combustión del aire se calientan a una temperatura suficientemente alta (acerca de 1.000 K) para oxidar el nitrógeno. El NO_x de *combustión* resulta de la oxidación de los compuestos de nitrógeno que se encuentran químicamente en las propias moléculas del combustible. Diferentes combustibles tienen distintas cantidades de nitrógeno, el gas natural no tiene casi ninguno y algún carbón tiene como mucho el 3% de su peso. Ambos, NO_x térmico y de combustión pueden contribuir significativamente a las emisiones totales de NO_x, pero el NO_x de combustión es a menudo la fuente dominante. En 2003, el transporte justificó el 57% de las emisiones, mientras que la combustión inmóvil del combustible emitió el 37%.

Cerca del 95% de las emisiones antropogénicas de NO_x están en forma de NO, que es un gas sin color que no tiene efectos adversos conocidos sobre la salud en las concentraciones que se encuentran en la atmósfera. Sin embargo, el NO se oxida fácilmente a NO₂, y el NO₂ puede irritar los pulmones, causar bronquitis y pulmonía, y una resistencia más baja a infecciones respiratorias. El NO_x puede reaccionar también con compuestos orgánicos volátiles en presencia de la luz solar formando oxidantes fotoquímicos que tienen también consecuencias adversas sobre la salud.

El dióxido de nitrógeno tiene otras consecuencias ambientales aparte de estar directamente asociadas con la salud humana. Reacciona con el radical hidroxilo (OH) en la atmósfera para formar ácido nítrico (HNO₃) que corroe superficies de metal y contribuye al problema de la lluvia ácida, puede causar también daño a las plantas terrestres, y es una causa significativa de eutrofización, especialmente en estuarios nitrógeno-limitados tales como la bahía de Chesapeake. El dióxido de nitrógeno es el responsable del color café rojizo en la niebla espesa que se cierne sobre ciudades como Los Ángeles.

Las reducciones en emisiones de NO_x han sido más duras de llevar a cabo que las reducciones de otros contaminantes criterio. De hecho, las emisiones aumentaron durante varias décadas después de que la CAA fuera aprobada, debido en parte a los primeros controles de emisiones en automóviles enfocados a reducir las emisiones de CO a costa del crecimiento del NO_x . Desde entonces, una mejor tecnología y unos estándares más rigurosos aplicados a los nuevos coches y camiones empiezan a hacer retroceder estos parámetros. Las emisiones de NO_x de estos vehículos alcanzó el máximo en 1994 y están ahora en descenso, pero en las emisiones de vehículos pesados de gasolina, de camiones diesel, y otros vehículos que no son de carretera aumentan todavía (U.S., EPA, 2003). Las emisiones crecientes del sector transporte han sido pospuestas en favor de las reducciones en emisiones de centrales eléctricas y otras fuentes inmóviles.

A pesar de las dificultades en el control de emisiones de NO_x , todas las localizaciones en los Estados Unidos están monitorizadas por los controles de los NAAQS para el NO_2 , y una gran mayoría tiene concentraciones inferiores a la mitad de los estándares.

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC)

Son los compuestos volátiles que entran en la atmósfera cuando disolventes, combustibles, y otros compuestos orgánicos se evaporan, junto con los hidrocarburos no quemados y parcialmente quemados emitidos por los tubos de escape y los montones de humo procedentes de la combustión incompleta de los combustibles fósiles. La regulación de VOC está basada en su papel como precursores en la formación de la niebla fotoquímica. A menudo, como hidrocarburo menos reactivo, el metano, es excluido, y al resto nos referimos como *Total de Compuestos Orgánicos No Metano* (TNMOC).

Además de las fuentes antropogénicas, hay fuentes naturales de hidrocarburos reactivos tales como robles, píceas, eucaliptos, y árboles de fruta cítrica que emiten isopreno; y el arce, el nogal americano, el pino, la picea, y los abetos emiten monoterpenos. En algunas regiones del país, en su mayor parte en el este, estas fuentes biogénicas pueden ser mayores emisores que las VOC antropogénicas.

El sector del transporte es responsable de casi la mitad de las emisiones VOC antropogénicas, y a pesar de aumentar rápidamente las millas hechas por los automóviles, las emisiones han disminuido el 39% de 1993 a 2003. La reformulación de la gasolina acoplado el descenso de la volatilidad junto con el descenso en el porcentaje de vehículos más sucios y más viejos en la carretera cuenta en el cómputo de las emisiones.

Como las emisiones de los vehículos a motor son menos significativas, otras fuentes como los cortacéspedes accionados por gasolina, los motores fueraborda, los líquidos para encender barbacoas y las pinturas derivadas del petróleo comienzan a cobrar mucha más importancia y empiezan a ser reguladas también.

Las fuentes industriales son las responsables de casi toda la otra mitad de las emisiones VOC, muchas de las cuales son la causa de la evaporización de hidrocarburos. Menos del 2% de los VOC resultan de la combustión de combustibles fósiles en centrales eléctricas y hornos industriales.

En términos de efectos directos sobre nuestra salud, la exposición a una larga lista de compuestos volátiles y tóxicos dentro de nuestros edificios provoca un gran riesgo.

Niebla fotoquímica y ozono

Cuando los NO_x , los VOC, y la luz del sol se reúnen, pueden iniciar un conjunto complejo de reacciones que producen varios contaminantes secundarios conocidos como oxidantes

fotoquímicos. El ozono (O_3) es el oxidante fotoquímico más abundante, y es el primero para el cual se han escrito los estándares ambientales de calidad del aire. Aunque sea el responsable de muchas de las propiedades indeseables de la niebla fotoquímica, desde la constricción del pecho e irritación de la membrana mucosa en personas hasta la rotura de productos de caucho y daños en la vegetación, no es la causa de la irritación de los ojos, que es la queja común sobre la niebla fotoquímica. La irritación de los ojos es causada por otros compuestos de la niebla, principalmente el formaldehído (HCHO), el nitrato de peroxibenzoilo (PBzN), el nitrato de peroxiacetil, (PAM) y la acroleína (CH_2CHCOH).

De forma sencilla podemos expresar la formación de niebla fotoquímica como



La reacción (7.7) nos da una visión general sencilla. Nosotros agregaremos algunos detalles para dar sentido a las reacciones claves indicadas pero está lejos del alcance de este libro mostrar un análisis completo.

Secuencia de la reacción fotoquímica del NO — NO_2 — O_3 . Consideremos algunas reacciones importantes donde están implicados los NO_x , sin las complicaciones asociadas a la adición de hidrocarburos. Podemos comenzar con la formación de NO durante la combustión (para simplificar mostraremos la reacción del NO_x térmico):



El óxido nítrico así emitido puede oxidarse a NO_2 :



Un fotón con la cantidad correcta de energía puede descomponer el NO_2 en un proceso llamado *fotólisis*.



donde $h\nu$ representa un fotón (con la longitud de onda $\lambda < 0,39 \mu m$). El oxígeno atómico liberado (O) entonces puede combinarse con el oxígeno diatómico (O_2) formando ozono (O_3):



donde M representa una molécula (generalmente O_2 o N_2 ya que ellos son muy abundantes en el aire) cuya presencia es necesaria para absorber el exceso de energía de la reacción. Sin M , el ozono tendría demasiada energía para ser estable, y posteriormente disociarse O y O_2 .

El ozono entonces convierte NO de nuevo a NO_2 ,



Advertir la tendencia general del NO_2 para crear O_3 (7.10) y (7.11), mientras que el NO tiende a destruir O_3 (7.12).

Las Ecuaciones (7.8) a (7.12) ayudan a explicar la sucesión de etapas a través de las cuales el NO , NO_2 , y O_3 atmosférico progresan en un típico día de niebla.

Elas sugieren que las concentraciones de NO aumentarían en las primeras horas de la mañana cuando el tráfico emite su carga de NO . Entonces, durante la mañana, esperaríamos ver un descenso del NO y un aumento del NO_2 a medida que el NO se convierte en NO_2 .

Al aumentar la intensidad del sol hacia el mediodía, la tasa de fotólisis del NO_2 aumenta; así, el NO_2 comienza a decaer mientras que el O_3 sube. El ozono es tan efectivo en su reacción con el NO (7.12) que se prolongará mientras haya O_3 presente, Las concentraciones de NO no aumentarán a lo largo de la tarde siempre y cuando no haya nuevas emisiones.

El ciclo del dióxido de nitrógeno fotolítico ayuda a proporcionar una explicación para el paso de NO a NO_2 y a O_3 observable en ambas cámaras de smog del laboratorio y en ciudades tales como Los Ángeles (véase la Figura 7.6). Un análisis cuidadoso de las reacciones, sin embargo, predice que las concentraciones de O_3 son mucho más bajas que las encontradas con frecuencia en días de niebla, si solamente está implicado el ciclo de fotolítico del NO_2 , el O_3 no puede acumularse en suficiente cantidad para explicar la actual medida de los datos. Al introducir ciertos tipos de hidrocarburos al ciclo sin embargo, el balance de producción y destrucción de O_3 puede ser trastornado, permitiendo la acumulación de más O_3 , cerrando la brecha entre niveles teóricos y verdaderos.

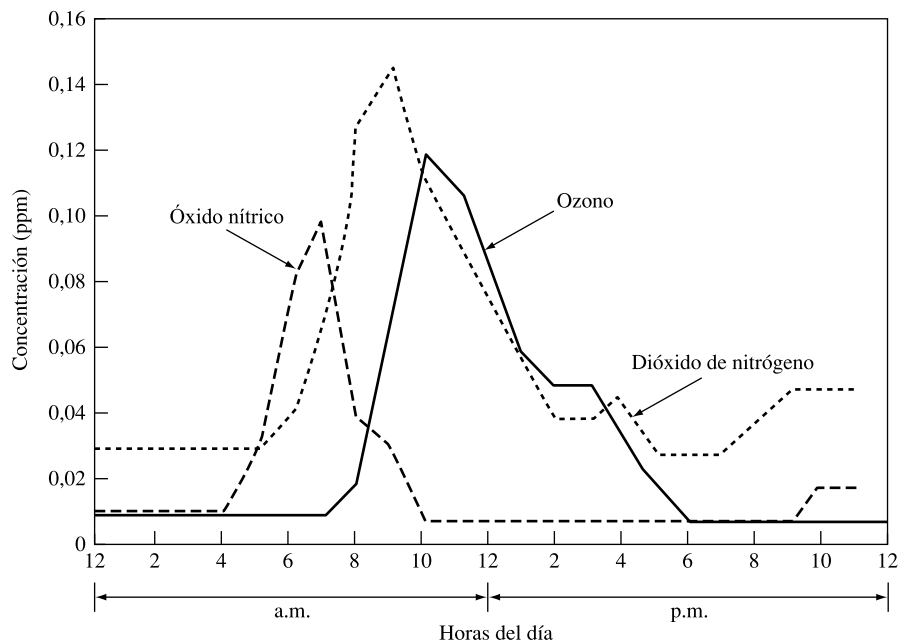


FIGURA 7.6. Variación diurna de concentraciones de NO , NO_2 , and O_3 en Los Ángeles el 19 de julio de 1965.

(Fuente: U.S. HEW, 1970.)

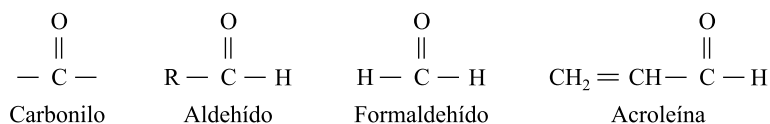
Hidrocarburos y NO_x . Ampliar el ciclo de fotolítico del dióxido de nitrógeno incluyendo hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, ayuda a explicar el aumento del ozono por encima de lo que predeciría el ciclo del NO_x solo. También nos permite justificar algunos de los otros compuestos orgánicos encontrados en la niebla fotoquímica.

La química de la niebla fotoquímica es sumamente compleja. Una multitud de sustancias químicas orgánicas se introducen en la atmósfera cuando quemamos combustibles o se evaporan disolventes, y muchos más son producidos en la atmósfera como resultado de reacciones químicas. Para ayudar a describir algunas de estas reacciones, vamos a empezar con una explicación muy breve de parte de la nomenclatura y las anotaciones utilizadas en química orgánica como hicimos en el Capítulo 2.

Empezaremos por los átomos o moléculas con un número impar de electrones, llamados *radicales libres*. Tener un número impar de electrones significa que ese electrón no se utiliza como un electrón que vincula a otros átomos. Por ejemplo, un átomo de carbono vinculado a tres hidrógenos tiene un electrón sobrante. Podemos representar esa molécula con la anotación $\text{CH}_3\cdot$, donde el punto sugiere el electrón desaparejado. Los radicales libres tienden a ser muy reactivos, y son importantes en el estudio de la contaminación atmosférica.

Como describimos en la Sección 2.5, los *alcanos* son hidrocarburos en los cuales cada carbono forma enlaces simples con otros átomos. La serie de alcanos es una secuencia familiar: metano CH_4 , etano C_2H_6 , propano C_3H_8 , ... ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Si uno de los hidrógenos de un alcano se elimina, el resultado es un radical libre llamado *alquil*. El alquil entonces forma una serie comenzando con el metilo ($\text{CH}_3\cdot$), etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$), etc. Podríamos representar un alquil con la expresión general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot$, pero es más conveniente llamarlo simplemente $\text{R}\cdot$.

Otra unidad química básica que sale una y otra vez en el estudio de la niebla fotoquímica es un *carbonil*, un átomo de carbono con un doble enlace compartido con un alquil, $\text{R}\cdot$, y el otro con un átomo de hidrógeno, formando un *aldehído*. Los aldehídos pueden escribirse como RCHO . El aldehído más sencillo es el *formaldehído* (HCHO), el cual se corresponde con un $\text{R}\cdot$ que es justamente un solo átomo de hidrógeno. Un aldehído más complejo es la acroleína, por ejemplo. Tanto el formaldehído como la acroleína son los responsables de la irritación de los ojos durante la niebla fotoquímica.



Otra clave importante para entender la química orgánica atmosférica es el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$, que se forma cuándo el oxígeno atómico reacciona con el agua:



El radical OH es muy reactivo, y su concentración en la atmósfera es tan baja que ha sido difícil detectarlo. No obstante, juega un papel clave en muchas reacciones, incluida la oxidación del NO_2 a ácido nítrico y el CO a CO_2 .



De hecho, el radical hidroxilo es responsable de iniciar la oxidación de las VOCs y la mayor parte de los otros contaminantes atmosféricos importantes. Es por lo tanto crucial en la eliminación natural de la contaminación atmosférica. Anteriormente mencionamos que el ciclo fotolítico del NO_2 , por sí mismo, no predice las concentraciones observadas de O_3 . Como se describe en el ciclo desde (7.10) a (7.12), la disponibilidad de NO_2 , afecta a la tasa de producción de O_3 , mientras que la disponibilidad de NO afecta a la tasa de destrucción del O_3 . El equilibrio entre la producción y la destrucción de O_3 puede verse modificado si hubiera otras reacciones que aumentarían la tasa de conversión del NO a NO_2 .

Cualquier reacción que convierta el NO en NO_2 aumentará las concentraciones de O_3 , reduciendo la cantidad de NO disponible para destruir O_3 mientras aumenta la cantidad de NO_2 disponible para crear O_3 . Las siguientes tres reacciones proporcionan una explica-

ción sobre la manera en que los hidrocarburos pueden aumentar la tasa de conversión de NO a NO₂ y de ahí aumentar las concentraciones de O₃. Empezando con un hidrocarburo RH, tenemos



Estas reacciones no están completas, aunque muestren cómo los hidrocarburos pueden ayudar a convertir NO en NO₂ y así incrementar el O₃. Como hemos escrito, un hidroxilo bastante escaso OH[•] se requiere para empezar la cadena, y parece ser destruido en el proceso. A menos que haya alguna manera para recuperar ese OH[•], las reacciones no podrían continuar por mucho tiempo. El siguiente par de reacciones muestra un camino que no sólo regenera el OH[•], sino que convierte otro NO en NO₂ en el proceso. Un aldehído puede formarse también de este par de reacciones:



donde R' es el hidrocarburo del equilibria (7.19).

El efecto neto de las reacciones (7.6) a (7.20) es esa molécula de hidrocarburo que convierte dos moléculas de NO en NO₂ y produce un aldehído R'CHO. La eliminación de NO por estas reacciones disminuye la tasa en la que el O₃ se elimina de la atmósfera, mientras la adición de NO₂ aumenta la tasa en la que se produce, que permite niveles más altos de O₃ acumulado en el aire. Éstos son resumidos en la Figura 7.7.

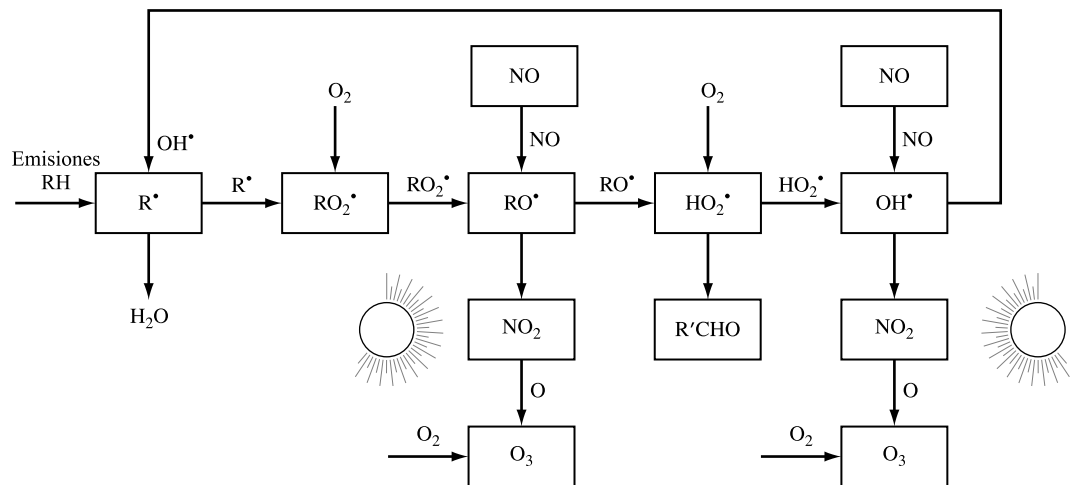
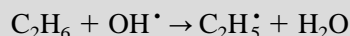


FIGURA 7.7. Muestra un modo en que los hidrocarburos pueden causar la conversión de NO a NO₂. La reducción de NO provoca un descenso de O₃, mientras que el aumento de NO₂ incrementa la producción de O₃, así es que este ciclo ayuda a aclarar los elevados niveles de O₃ atmosférico.

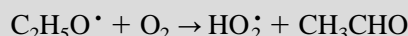
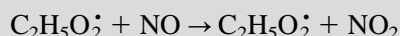
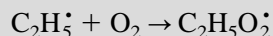
EJEMPLO 7.3. De etano a acetaldehído

Supongamos un hidrocarburo, el etano (C_2H_6), que comienza las reacciones (7.16) hasta la (7.20). Escribe la secuencia de reacciones.

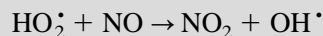
Solución. El hidrocarburo RH que aparece en (7.16), es el etano, (C_2H_6), así es que el radical libre R^\bullet es $C_2H_5^\bullet$. La reacción (7.16) comenzaría entonces



Las reacciones 7.17 a 7.19 son

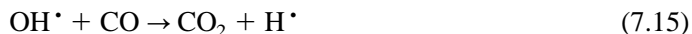


Notar que R' en la reacción 7.19 es aquel CH_3^\bullet . Finalmente (7.20) es

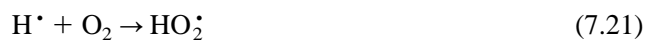


El CH_3CHO producido es un aldehído llamado *acetaldehído*. Que como veremos, juega un papel en la formación del peroxiacetil nitrato (PAN) irritativo de los ojos.

Hay otras maneras de convertir NO en NO_2 . El monóxido de carbono, por ejemplo, lo puede hacer también, en reacciones que son semejantes a las dadas anteriormente. Empezaremos con CO y OH^\bullet , como en (7.15)



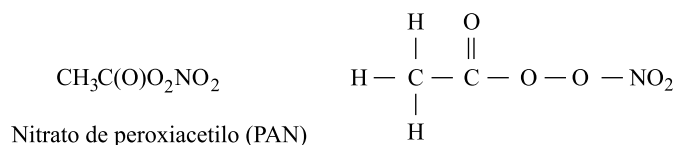
El átomo del hidrógeno entonces se combina rápidamente con el O_2 para formar el radical de hidroperoxilo, HO_2^\bullet :



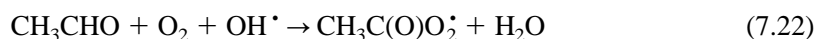
Ahora, volviendo a (7.20), el NO se convierte NO_2 :



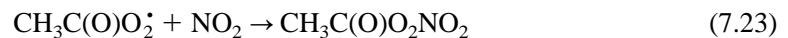
Así vemos el camino que sigue otro de nuestros criterios contaminantes, el CO, que puede contribuir al problema de la niebla fotoquímica. Aumentando la tasa en que NO es convertido en NO_2 , el CO ayuda a la acumulación de O_3 . Podemos extender también estas relaciones para mostrar la formación de otra de las sustancias irritantes del ojo, el nitrato de peroxiacetilo (PAN).



El acetaldehído, CH_3CHO , que en el Ejemplo 7.5 indicado puede ser formado por las emisiones de etano, puede reaccionar con OH^\bullet :



El radical acetilperoxilo resultante puede reaccionar con el NO_2 para crear PAN:



Debemos indicar una vez más que las reacciones precedentes son sólo una muy limitada descripción de la compleja química que tiene lugar cada día en la atmósfera sobre nuestras ciudades.

Las fuentes y efectos de los oxidantes fotoquímicos. Dado que el ozono y otros oxidantes fotoquímicos no son contaminantes primarios, no hay manera directa de especificar las emisiones. Sin embargo, la EPA mantiene una relación anual de las emisiones de los precursores de oxidantes fotoquímicos, es decir, el NO_x y VOC. Cuando todos los precursores se consideran, especialmente si es causado por una fuente próxima a las ciudades, el automóvil es la causa dominante de la niebla fotoquímica. Las condiciones en Los Ángeles por ejemplo, son ideales para la formación de la niebla fotoquímica: casi la totalidad depende de los medios de transporte que emiten altos niveles de hidrocarburos y de NO_x ; las grandes inversiones atmosféricas restringen la dispersión vertical de los contaminantes; una cadena montañosa rodea a la ciudad por tres partes, reduciendo la dispersión horizontal; y la abundancia de sol activa las reacciones fotoquímicas.

La niebla fotoquímica se sabe que causa muchos efectos molestos en la respiración, tales como tos, falta de aliento, constricción de las vías respiratorias, dolor de cabeza, ahogo en el pecho, y síntomas de irritación de ojos y nariz. Estos síntomas pueden ser especialmente graves para asmáticos y personas con otros problemas del sistema respiratorio, pero los individuos sanos que hacen ejercicio arduo en espacios de tiempo relativamente cortos experimentan estos síntomas en niveles cercanos al estándar de calidad del aire en el ambiente. Los estudios con animales sugieren que exposiciones a largo plazo al ozono pueden llegar a afectar permanentemente al tejido pulmonar, disminuir la función pulmonar y reducir la elasticidad pulmonar. Como muestra la Figura 7.4, 136 millones de personas en los Estados Unidos viven en áreas donde los niveles de ozono exceden los estándares nacionales, mucho más que cualquier otro contaminante criterio. Como mencionaremos, la CAA requiere que la EPA establezca los estándares de calidad del aire que protegen la salud pública, sin considerar el coste. Debido a la evidencia acumulada mostrada durante dos décadas el estándar de 0,12 ppm para el ozono no es adecuado para la protección de algunos individuos, especialmente niños y asmáticos. En 1997, después de considerar el debate público, la EPA reforzó el estándar de ozono a 0,08 ppm, esperando 1 millón menos de incidencias con disminución de la función pulmonar si finalmente este estándar se establecía.

El ozono ha sido mostrado como la causa del daño al follaje de los árboles y como reductor de la tasa de crecimiento de ciertas especies sensibles de árboles. El ozono que entra a las hojas de la planta por las aperturas estomáticas produce subproductos que interfieren con la fotosíntesis, y reduce los rendimientos de la recolección para muchas cosechas agrícolas importantes, tal como el maíz, el trigo, la soja, y el maní. El daño causado por el ozono de los automóviles se estima que ha causado unas pérdidas de 2 a 3 mil millones de dólares por año (Murphy *et al.*, 1999).

Partículas en suspensión

Las *partículas atmosféricas en suspensión* consisten en la dispersión, sólida o líquida, donde los agregados individuales comprenden un rango molecular de entre 0,005 micrómetros (μm) de diámetro a partículas toscas de 100 μm (aproximadamente el tamaño de un pelo

humano). Como categoría de contaminante criterio, las partículas en suspensión son muy diversas y complejas, son características importantes desde el tamaño a la composición química, así como la concentración atmosférica.

Utilizamos varios términos para clasificar partículas, dependiendo de su tamaño y la fase (líquido o sólido). El término más general es *aerosol*, que se aplica a algunas partículas diminutas, líquidas o sólidas, dispersadas en la atmósfera. Las partículas sólidas se llaman *polvos* si son causadas por operaciones de molienda o aplastamiento. Las partículas sólidas se llaman *vapores* si se forman por la condensación de vapores. Las partículas líquidas se pueden llamar *niebla*. El *humo* y el *hollín* son los términos empleados para describir las partículas emitidas principalmente del carbono que resulta de la combustión incompleta. La niebla espesa o *smog* es un término derivado de *smoke* (humo) y *fog* (niebla), refiriéndose originalmente a las partículas en suspensión pero ahora describen los contaminantes atmosféricos en general.

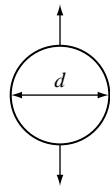
Las partículas en suspensión (PM) pueden emitirse directamente como partículas carbonosas de hollín procedentes de la combustión incompleta, o pueden formarse en la atmósfera, como, por ejemplo, cuando las emisiones gaseosas de SO_2 y NO_x se transforman en gotitas líquidas de sulfatos (ácido sulfúrico) y nitratos (ácido nítrico). En la parte oriental de los Estados Unidos, con una dependencia más grande de centrales eléctricas que queman carbón, los sulfatos (y el amonio asociado) son los componentes más importantes de PM, mientras que en California y otras áreas del oeste, predominan el carbón (el hollín) y los nitratos.

Tamaño y composición química. Los NAAQS originales para partículas no tuvieron en cuenta el tamaño, las partículas más grandes podrían dominar la masa por unidad de volumen pero ser poco importantes en términos de riesgo para la salud humana. En 1987, sin embargo, el estándar PM_{10} fue introducido, y en 1997 el estándar $\text{PM}_{2,5}$ fue agregado. Las partículas más pequeñas de $2,5 \mu\text{m}$ (i.e., $\text{PM}_{2,5}$) se denominan partículas *finas*, mientras aquellas que se encuentran entre $2,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ son la fracción *tosca* de PM_{10} . Las partículas toscas tienden a asentarse rápidamente, así es que su impacto espacial está limitado a áreas cercanas a su fuente, pero las partículas finas tienen una vida atmosférica más larga y son capaces de viajar grandes distancias, por ejemplo, un vendaval de polvo bien estudiado que se originó en el desierto de Gobi en Asia el 6 de abril de 2001, viajó hacia el este del globo, dando medidas de $\text{PM}_{2,5}$, en la costa occidental de los Estados Unidos una semana más tarde y en la costa este dos semanas después.

Aunque las partículas pueden tener formas muy irregulares, su tamaño puede ser descrito por un equivalente, el *diámetro aerodinámico*, determinándolo por comparación con esferas perfectas que tienen la misma velocidad de asentamiento. La mayoría de las partículas de interés tienen diámetros aerodinámicos en la gama de $0,1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ (aproximadamente el tamaño de las bacterias). Las partículas más pequeñas que éstas experimentan un movimiento aleatorio (browniano) y, por coagulación, generalmente crecen a tamaños más grandes de $0,1 \mu\text{m}$. Las partículas más grandes de $10 \mu\text{m}$ se asientan o sedimentan rápidamente; una partícula de $10 \mu\text{m}$, por ejemplo, tiene una velocidad de sedimentación de aproximadamente 20 centímetros por minuto.

Podemos utilizar un análisis bastante sencillo para calcular la velocidad de sedimentación de una partícula esférica. Cuando tal partícula alcanza su velocidad terminal, la fuerza de gravedad se equilibra por una fuerza de rozamiento que podemos estimar. Para las partículas que son más grandes, de cerca de $1 \mu\text{m}$, con una densidad mucho mayor que el aire, podemos utilizar una versión simplificada de la ley de Stoke para aproximarnos a la fuerza de rozamiento:

Fuerza de rozamiento



Fuerza gravitacional

Fuerza gravitacional = fuerza de rozamiento

$$mg = \frac{\pi}{6}d^3 \rho g = 3\pi\eta vd$$

$$v = \frac{d^2 \rho g}{18\eta}$$

(7.24)

donde

 m = Masa de la partícula. g = Aceleración gravitacional = 9,80m/s². d = Diámetro de la partícula. ρ = Densidad de la partícula (g/m³). η = Viscosidad de aire = 0,0172 g/m·s. v = Velocidad de asentamiento (m/sec).**EJEMPLO 7.4. Velocidad de sedimentación de una partícula esférica**

Encontrar la velocidad de sedimentación de una gota esférica de agua con un diámetro de 2 μm , y estimar el tiempo de residencia de cada partícula si se distribuyen uniformemente a lo largo de 1.000 m por la atmósfera y su tasa de eliminación está determinada por la rapidez de sedimentación en el aire.

Solución. Usando (7.24) siendo la densidad del agua igual a 10⁶ g/m³ obtenemos

$$v = \frac{d^2 \rho g}{18 \eta} = \frac{(2 \times 10^{-6} \text{ m})^2 \cdot (10^6 \text{ g/m}^3) \cdot (9,8 \text{ m/s}^2)}{18 \times 0,0172 \text{ g/m} \cdot \text{s}}$$

$$v = 1,27 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

que es aproximadamente 0,5 m/hr.

Podemos usar un simple modelo de casillas para estimar el tiempo de residencia, τ , de N partículas uniformemente distribuidas en una casilla de atmósfera con peso h (m). Necesitamos conocer la tasa de eliminación de partículas.

$$\text{Tasa de eliminación de partículas} = \frac{N \text{ (partículas)}}{h \text{ (m)}} \cdot v \text{ (m/s)} = \frac{Nv}{h} \text{ partículas/s}$$

El tiempo de residencia τ es el ratio del número de partículas en la casilla dividido por la tasa de eliminación de partículas

$$\tau = \frac{\text{Partículas en casilla}}{\text{Tasa de eliminación de partículas}} = \frac{N}{(Nv/h)} = \frac{h}{v}$$

$$\tau = \frac{1.000 \text{ m}}{1,27 \times 10^{-4} \text{ m/s}} = 7,9 \times 10^6 \text{ s} \approx 91 \text{ días}$$

En otras palabras, esas pequeñas partículas no sedimentan muy rápidamente, siendo apropiada la estimación del tiempo de residencia en la atmósfera de meses.

El humo negro, u hollín, emitido por motores diesel y chimeneas, compuesto en su mayor parte por partículas sólidas formadas por numerosos átomos de carbono unidos a anillos de benceno. Aunque estas partículas en sí mismas pueden irritar los pulmones, más a menudo son moléculas orgánicas grandes las que se pegan a la superficie del hollín (adsorción) siendo las responsables de los efectos más graves para la salud. La que más nos concierne es una clase de hidrocarburo bencénico llamado *hidrocarburo aromático polinuclear* (o policíclico) (PAH). Los hidrocarburos aromáticos polinucleares consisten en la fusión de anillos de benceno, el más simple de todos es la naftalina, mostrada en la Figura 7.8. Los PAH se forman cuando la materia que contiene el carbón no se oxida completamente durante la combustión. Ellos son liberados como gases pero se condensan rápidamente en partículas de hollín, las fuentes comunes de PAHs incluyen el humo de tabaco, las emisiones de los automóviles, el carboncillo de los alimentos muy hechos, y en el humo procedente de la combustión de la madera y el carbón. Probablemente el más peligroso de estos PAHs es una sustancia llamada benzo[a]pireno (BaP), que consiste en la fusión de cinco anillos como muestra la Figura 7.8(c). El BaP es un cancerígeno humano de Categoría A que causa cáncer de pulmón y riñón.

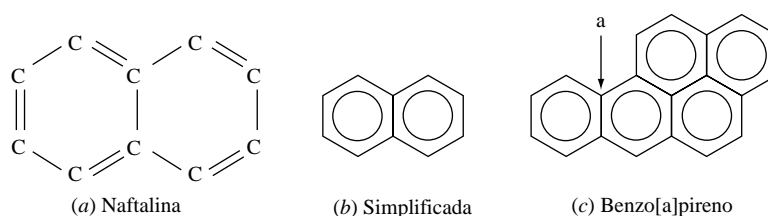


FIGURA 7.8. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos consisten en la fusión de anillos de benceno. (a) Dos anillos de benceno fundidos (naftalina) mostrado sin sus enlaces de hidrógeno, y (b) su representación simplificada; (c) benzo[a]pireno, mostrando el punto de la conexión «a».

Impacto de las partículas en el sistema respiratorio humano. La habilidad del sistema respiratorio humano para defenderse por sí mismo de las partículas en suspensión viene determinada, en gran parte, por el tamaño de las partículas. Para ayudarnos a comprender este mecanismo de defensa, consideremos la ilustración de la Figura 7.9. El sistema respiratorio superior se compone de la cavidad nasal y la tráquea, y el sistema respiratorio inferior se compone de los tubos bronquiales y los pulmones. Cada bronquio se divide una y otra vez en ramas cada vez más pequeñas, terminando en un gran número de diminutos sacos de aire llamados alveolos.

Las partículas grandes que entran en el sistema respiratorio pueden ser atrapadas por los pelos y el fondo de la nariz. Una vez que es capturada, pueden ser eliminadas por la tos o un estornudo. Las partículas pequeñas que pueden entrar en el sistema traqueobronquial son capturadas por el mucus, por cilios parecidos a pelos diminutos que trabajan en la parte de atrás de la garganta y posteriormente eliminados tragando o escupiendo. Las partículas grandes de unas $10 \mu\text{m}$ son eliminadas efectivamente en el sistema respiratorio superior por estos mecanismos de defensa. Las partículas más pequeñas, sin embargo, a menudo pueden dar muchas vueltas a través de las curvas del sistema respiratorio superior sin ser capturadas por el mucus del fondo. Estas partículas pueden estar en los pulmones, pero dependiendo de su tamaño, pueden o no ser depositadas allí. Algunas partículas son tan pequeñas que tienden a seguir la corriente de aire de los pulmones y salir de nuevo. Otras partículas del tamaño de submicrones se depositan por movimientos brownianos. Las partículas entre $0,5 \mu\text{m}$ y

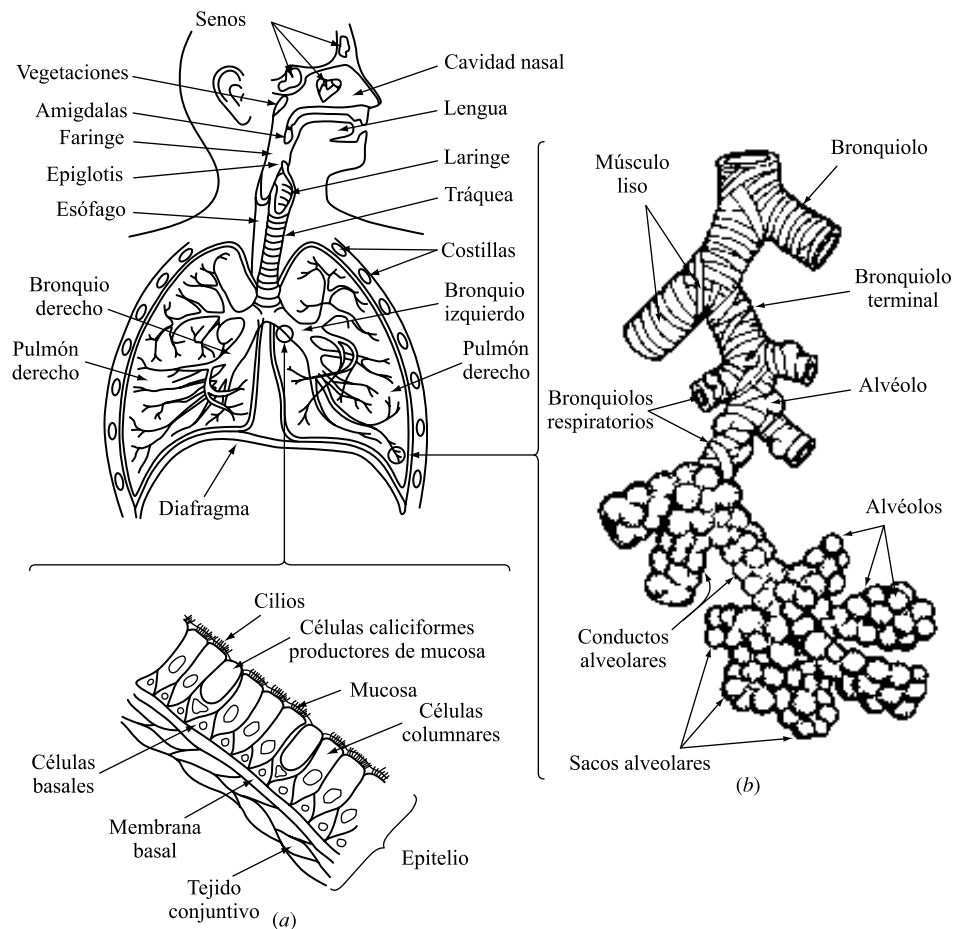


FIGURA 7.9. Sistema respiratorio humano. (a) El sistema en su totalidad y una sección transversal de los bronquios que muestra los cilios, y (b) detalles del sistema respiratorio inferior terminando en los alveolos.

(Fuente: Williamson, 1973.)

10 μm , pueden ser lo suficientemente pequeñas para alcanzar los pulmones y lo suficientemente grandes para depositarse allí por sedimentación. La sedimentación en los pulmones es muy efectiva para partículas de entre 2 μm y 4 μm .

Estas partículas agravan enfermedades respiratorias y cardiovasculares ya existentes y dañan el tejido pulmonar, y algunas son cancerígenas. En concentraciones cercanas al pre-estándar nacional ambiental del 2006, ha sido observado un aumento del número de visitas al hospital por infecciones en las vías respiratorias superiores, desórdenes cardiacos, bronquitis, asma, pulmonía, enfisema e incremento de la tasa de mortalidad. Un estudio estimó que las admisiones en los hospitales por insuficiencia cardiaca congestiva (incapacidad del corazón para bombear toda la sangre que vuelve a él) aumentó un 8% por cada aumento en 100 μm^3 en PM_{10} (Raloff, 1995). Debido a la evidencia de que decenas de millares de muertes prematuras son causadas cada año en los Estados Unidos debido a la inhalación de partículas en suspensión se instó a la EPA a que reevaluara su estándar $\text{PM}_{2.5}$ de calidad del aire en 2006. El nuevo estándar de reducción de 24 horas de 65 a 35 μm^3 espera tener como resultado la reducción anual de 2.500 a 5.700 muertes prematuras en personas con en-

fermedades cardíacas o pulmonares, 2.600 casos de bronquitis crónica y 7.300 casos de bronquitis aguda, 5.000 infartos no mortales, 1.630 admisiones en el hospital con síntomas cardiovasculares o respiratorios, 1.200 visitas a urgencias y 350.000 bajas laborales o de escuela. La EPA estima el coste monetario de estos beneficios entre 17 mil millones y 35 mil millones (U.S., EPA, 2006b).

Óxidos de azufre

Cerca del 86% de los 15 millones de toneladas por año de emisiones de óxido de azufre antropogénico son el resultado de la combustión de hidrocarburos en fuentes inmóviles, y la mayor parte es emitido por las centrales eléctricas que queman carbón. Sólo cerca del 5% proviene de vehículos de carretera. Las únicas fuentes significativas de emisiones de no combustión de azufre están asociadas con la refinación de petróleo, fundición de cobre, y la fabricación de cemento.

Como son extraídos de la tierra, todos los combustibles fósiles contienen algo de azufre. El carbón, más abundante, contiene del 1 al 6% de azufre. Cerca de la mitad es azufre orgánico que está químicamente unido al carbón. La otra mitad simplemente se une físicamente a la porción no carbonosa del carbón, y de esta mitad, la mayor parte puede ser eliminada pulverizando y lavando el carbón antes de la combustión. La cantidad de azufre en el petróleo no es mayor de un pequeño porcentaje, y si se refina, casi todo el azufre se elimina durante el proceso. La gasolina, por ejemplo, tiene mucho menos de 1 ppm de azufre. El gas natural como sale directamente de la fuente contiene una cantidad considerable de azufre en forma de ácido sulfhídrico (H_2S) sumamente tóxico que debe ser eliminado antes de que el gas pueda ser utilizado. No obstante, después de que el gas natural se limpie, quedan cantidades insignificantes de azufre, que lo hacen un combustible sumamente deseable como sustituto del carbón. Cuando estos combustibles se queman, el azufre se libera en su mayor parte como dióxido de azufre (SO_2) pero también pequeñas cantidades de trióxido de azufre (SO_3). El dióxido de azufre, una vez liberado, puede convertirse en SO_3 en una serie de reacciones, que, una vez más, implican a un radical libre tal como el OH^\bullet :



El radical HO_2^\bullet entonces puede reaccionar con el NO para volver al inicial OH^\bullet como en (7.20). El trióxido de azufre reacciona muy rápidamente con H_2O para formar ácido sulfúrico, que es la causa principal de la lluvia ácida.



Las moléculas de ácido sulfúrico llegan a ser rápidamente partículas por condensación con partículas existentes en el aire o uniéndose con el vapor del agua para formar gotitas con esta composición $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$. A menudo, una fracción significativa de las partículas en suspensión de la atmósfera es sulfato (SO_4) procedente de los aerosoles. Las partículas de sulfato en el aire urbano tienen un tamaño típico efectivo de menos de $2 \mu\text{m}$, cuando la mayor parte de ellos están en la gama de $0,2$ a $0,9 \mu\text{m}$. Su tamaño es comparable a las longitudes de ondas de la luz visible, y su presencia afecta mucho a la visibilidad. Ese tamaño permite también la penetración profunda en el sistema respiratorio.

Deposición ácida. La transformación del gas SO_2 en partículas de sulfato (SO_4) es gradual, cuestión de días. Durante ese tiempo, la contaminación de azufre puede ser depositada de nuevo en la tierra o en el agua, bien en forma de SO_2 o sulfato. En cada forma, la contaminación de azufre puede ser depositada por eliminación durante la precipitación (deposición húmeda), o por procesos lentos y continuos de la eliminación que ocurre sin precipitación (deposición seca). La Figura 7.10 muestra el efecto del tiempo y la distancia en la conversión y deposición del azufre.

La Figura 7.11 muestra el pH para la deposición húmeda en los Estados Unidos y Canadá. Recordemos el Capítulo 2, esa lluvia natural tendría un valor de pH entre 5 y 5,6, y por debajo de estos valores lo llamamos «lluvia ácida». Cerca de dos tercios del carbón consumido en EE.UU., la fuente que más azufre emite, está al este del Mississippi, lo que concuerda bien con la acidez de la lluvia en la mitad oriental del país. Desgraciadamente, grandes áreas de la parte oriental de los Estados Unidos y Canadá con la peor lluvia ácida tienen lagos que son intrínsecamente muy sensibles a la acidificación.

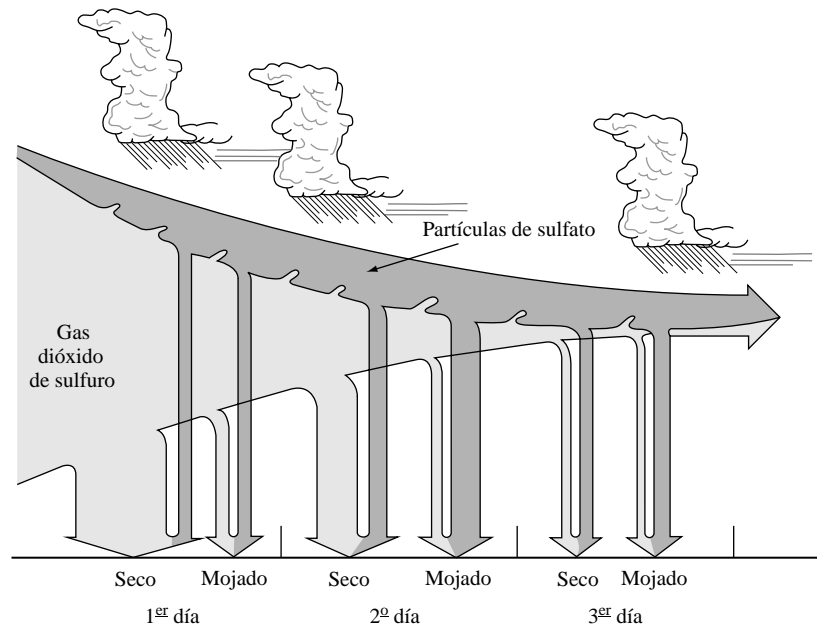


FIGURA 7.10. Los efectos del tiempo y la distancia en la conversión y deposición de la contaminación de azufre
(Fuente: OTA, 1984.)

Las reducciones proyectadas en las emisiones de azufre de las centrales eléctricas manejadas por el Programa de Lluvia Ácida (Título IV del CAA) están creadas para tener un impacto significativo en la fracción de los lagos de EE.UU. que sufren acidificación crónica. La Figura 7.12 muestra los resultados de un estudio en la fracción de los lagos que serán acidificados en 2030 con y sin el Título IV.

Efectos en la salud y bienestar. El dióxido de azufre es sumamente soluble en agua, mucho más que otros contaminantes criterio. Como resultado, cuando se inhala, es muy probable que sea absorbido en los tramos húmedos del tracto respiratorio superior, la nariz y vías respiratorias superiores, donde es menos dañino a largo plazo. Otros gases son menos



FIGURA 7.11. El pH de la deposición húmeda muestra que la mayoría de la lluvia ácida ocurre al este del Mississippi, donde están localizadas la mayor parte de las centrales eléctricas de combustible de carbón.

(Fuente: Programa Atmosférico Nacional de Deposition; 2004 datos de <http://nadp.sws.uiuc.edu>.)

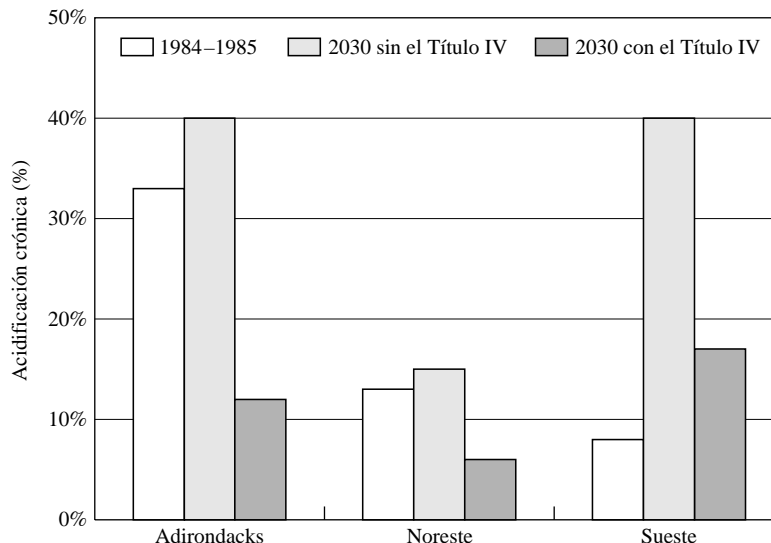


FIGURA 7.12. Fracción de lagos que sufren de la acidificación crónica en tres áreas de los Estados Unidos, comparando los porcentajes de 1984-85 con los de 2030 con y sin el Título IV.

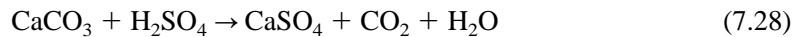
(Fuente: basado en Chestnut and Mills, 2005.)

solubles, es más probable que alcancen áreas más críticas, los alvéolos pulmonares. Cuando el azufre entra en un aerosol, sin embargo, las propiedades aerodinámicas de las partículas

en sí mismas afectan el área de deposición, y es posible que los óxidos de azufre lleguen más lejos, más profundo en los pulmones. La combinación de partículas en suspensión y óxidos de azufre entonces puede actuar sinérgicamente, la combinación de ambos efectos juntos es mucho más perjudicial que cualquiera de ellos por separado. De hecho, en cada gran episodio de contaminación atmosférica, la combinación de óxidos de azufre y partículas ha estado implicada como causa del exceso de mortalidad observada.

Los óxidos de azufre pueden dañar árboles, especialmente cuándo están bañados por niebla ácida o nubes ácidas que tienden a tener niveles muy bajos de pH. La acidificación daña también a las plantas afectando a su capacidad para extraer nutrientes de la tierra. Los nutrientes son lixiviados de las tierras más fácilmente bajo condiciones ácidas, y los niveles bajos de pH permiten que el aluminio se solubilice, el cual interviene en la absorción de nutrientes. Los contaminantes sulfurados pueden decolorar la pintura, corroer metales, y causar el debilitamiento de fibras orgánicas. Los sulfatos en el aire reducen apreciablemente la visibilidad y decoloran la atmósfera. La mayor parte del deterioro de la visibilidad en los Estados Unidos orientales está causado por sulfatos, mientras que en los Estados Unidos occidentales, es más frecuente la acción del nitrógeno y el polvo.

La exposición prolongada a sulfatos causa un daño grave a las construcciones de mármol, piedra caliza, y argamasa, ya que los carbonatos (e.g., caliza, CaCO_3) en estos materiales son reemplazados por sulfatos. La reacción entre la piedra caliza y el ácido sulfúrico muestra tal reemplazo:



El sulfato de calcio (yeso, CaSO_4) producido por esta reacción es soluble en agua y fácilmente lavable, y deja la superficie opuesta erosionada. Muchas de las estatuas y edificios históricos del mundo son degradados rápidamente debido a esta exposición. Es común ahora en monumentos tales como la Acrópolis en Grecia, cambiar la escultura original y llevarla a museos climatizados, sacando copias de yeso en su lugar.

Plomo

La mayoría de las emisiones principales en el pasado fueron de automóviles que queman gasolina que contiene un aditivo antidetonante, tetraetilplomo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Las propiedades antidetonantes del tetraetilplomo fueron descubiertas primero por Thomas Midgley y sus colegas en los Laboratorios de Investigación de la General Motors en 1921; por la coincidencia, en el mismo laboratorio, Midgley desarrolló también los primeros clorofluorocarbonos (Thomas, 1995). Ambos descubrimientos fueron considerados los mayores avances de ese tiempo pero posteriormente resultó tener unas consecuencias ambientales y para la salud humana terribles.

En los Estados Unidos (y unos pocos países desarrollados más), casi todas las emisiones del plomo de la gasolina han sido eliminadas desde 1993, las emisiones per cápita de plomo en los Estados Unidos fueron sólo el 3% del promedio mundial (Thomas, 1995). La disminución en los Estados Unidos fue motivada originalmente por las Enmiendas de la CAA de 1970 que disminuyeron en un 90% el CO , NO_x , y las emisiones de hidrocarburos de los automóviles. Como describiremos más adelante en este capítulo, la industria automovilística decidió utilizar conversores catalíticos, como sistema principal de control de emisiones para esos tres contaminantes. Los conversores catalíticos resultan ser rápidamente ineficaces cuando se exponen al plomo, así es que comenzando el final de la década de los setenta, muchos coches se diseñaron para quemar sólo combustibles sin plomo. A mediados de los

noventa, después de que virtualmente todos los coches en los Estados Unidos tuvieran convertidores catalíticos, la gasolina con plomo fue eliminada progresiva y completamente. Como resultado, el total de las emisiones de plomo en EEUU disminuyó el 93% entre 1982 y 2002 quedando las grandes fuentes que son los procesos industriales (especialmente las plantas de procesamiento de metal) y el combustible con plomo utilizado en los vehículos de aviación y los vehículos agrícolas e industriales (Figura 7.13). Desgraciadamente, en la mayor parte del resto del mundo, la gasolina con plomo es todavía el combustible predominante y las emisiones de plomo son muy elevadas.

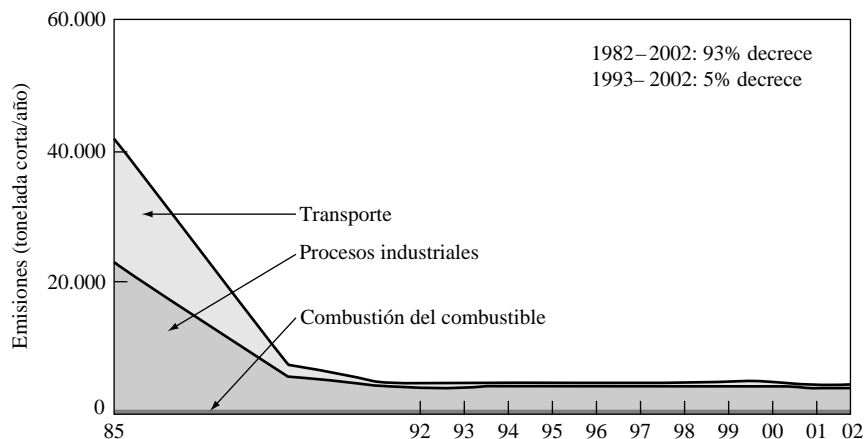


FIGURA 7.13. Tendencia de las emisiones de plomo, 1985-2003.
(Fuente: U.S. EPA, 2003).

El plomo es emitido a la atmósfera primero en forma de partículas inorgánicas. Gran parte de éste es eliminado de la atmósfera asentándose de inmediato en las proximidades de la fuente. El plomo en el aire puede afectar a la población humana por inhalación directa, en caso de personas que vivan más cerca las fuentes mayores tales como carreteras o plantas de procesamiento de metales que son las que tienen más riesgo. A pesar de la eliminación de la mayoría de las emisiones de plomo en automóviles, la tierra alrededor de las carreteras todavía está seriamente contaminada, y puede pasar al aire cuando se remueve. También puede encontrarse dentro de los hogares donde puede terminar incrustado en las alfombras listo para llegar al aire una vez más. Limpiar los pies en un felpudo es una manera fácil y efectiva de ayudar a reducir ese peligro.

La inhalación de plomo puede ocurrir en interiores así como en el exterior. Una fuente interior grande de plomo es el agrietamiento y desconchado de las pinturas con plomo comúnmente utilizadas en el pasado. Las pinturas que contenían $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ fueron utilizadas extensamente en la pintura blanca, y todavía se usa en las pinturas rojas con Pb_3O_4 que sirven para proteger superficies exteriores de metal. Esas sustancias ya no son utilizadas en las pinturas de interiores, pero pueden ser utilizadas para superficies exteriores. Cuando esas pinturas se descascarillan, o se lijan, las partículas de plomo se vuelven polvo que es fácilmente ingerido o inhalado. Las virutas de pintura emplomada son algo dulces y con demasiada frecuencia son ingeridas por los niños que viven en los hogares más viejos.

Aunque la mayoría de las exposiciones humanas al plomo son por inhalación, puede también ser ingerido después de que el plomo del aire se deposite en la tierra, el agua, y comidas crudas como hojas, verduras y frutas. También puede ser ingerido cuando los siste-

mas de agua son contaminados. El plomo se utilizó para hacer tuberías de agua y hasta hace poco fue utilizado en soldaduras de cobre para unir tuberías de agua, pero esos usos han sido prohibidos en los nuevos sistemas de los Estados Unidos. El plomo puede todavía lixiviar fuera de aquellos viejos sistemas de agua, especialmente si el agua es ácida o particularmente suave. Para tales sistemas, dejar correr el agua durante un minuto antes de beber es sumamente recomendable.

El envenenamiento por plomo puede causar agresividad, hostilidad, y cambios conductistas destructivos, así como incapacidad de aprender, ataques, daños cerebrales severos y permanentes, e incluso la muerte. Las medidas actuales en comunidades sugieren que un aumento en la concentración de plomo en el aire de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (el NAAQS es $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tiene como resultado un aumento de cerca de 1 a 2 μg por decilitro ($\mu\text{g}/\text{dl}$) en niveles humanos de sangre. Niveles en sangre de 10 a 15 $\mu\text{g}/\text{dl}$ se asocian con reducción de la inteligencia y efectos perjudiciales en el crecimiento y el desarrollo de niños, el Servicio de Sanidad Pública de los U.S. marca el plomo como la amenaza más grande en sanidad y medio ambiente para nuestros niños (Thomas, 1995 U.S. PHS, 1991). Cuando el plomo fue eliminado progresivamente de la gasolina en los Estados Unidos, la concentración media de plomo en sangre disminuyó de 16 a 3 $\mu\text{g}/\text{dl}$, lo que lo hace uno de los mayores logros de todos los logros ambientales.

7.6. | Contaminantes atmosféricos tóxicos

Las Enmiendas de 1990 a la CAA requieren de la EPA acelerar los esfuerzos de control de contaminantes atmosféricos tóxicos. Como se define en la Ley, éstos son contaminantes que «se sabe que son, o pueden razonablemente ser, precursores cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos, neurotóxicos, los cuales producen disfunción, o son agudos o crónicamente tóxicos». Hay literalmente cientos de sustancias químicas, incluyendo 189 compuestos que están en la lista de las Enmiendas de 1990. La EPA es requerida para establecer los estándares de emisión que logren «el máximo grado de reducción de emisiones» teniendo en cuenta el coste y otros factores de no calidad del aire, y el riesgo basado en los estándares de salud que aseguren no más de 1 entre un millón de riesgo para los individuos más expuestos. A la luz de los años de esfuerzo necesarios para tratar con los seis criterios contaminantes, la promulgación e implantación del estándar de calidad del aire que serán necesarios para centenares de sustancias químicas adicionales intimidan.

Aún antes de que las Enmiendas de 1990 se aprobaran, la EPA había iniciado los Estándares Nacionales de Emisiones para Contaminantes Atmosféricos Peligrosos (NESHAP) bajo la Sección 112 del Acto, pero en 1988, sólo el asbesto, el benceno, el berilio, las emisiones del horno de coque, el arsénico inorgánico, el mercurio, los radionucleidos o radioisótopos, y el cloruro de vinilo estaban regulados. Otro paso importante en la regulación del aire tóxico fue iniciado por la Ley del Plan de Emergencia y el Derecho de la Comunidad a Saber de 1986 (EPCRA) y extendido por el Acto de Prevención de la Contaminación de 1990. Comenzando el año 2000, la EPA se centra en la persistencia de bioacumuladores químicos tóxicos (PBT), los cuales nos conciernen no sólo porque son tóxicos sino también porque tienen una larga vida en la atmósfera lo que les permite acumularse en el tejido del cuerpo. Las sustancias químicas de PBT incluyen, por ejemplo, las dioxinas, el plomo, el mercurio, los compuestos aromáticos policíclicos (PAC), los bifenilos policlorados (PCB), y ciertos pesticidas.

Las instalaciones industriales que utilicen cualquiera de las ahora 650 sustancias químicas listadas deben presentar informes anuales a la EPA de sus liberaciones. Estas liberaciones forman una base de datos llamada Inventario de liberación de tóxico (TRI) eso ha estado operativo desde 1987. Se piensa que poner a disposición del público esa base de datos desalentará a los fabricantes para usar esas sustancias químicas si quieren evitar la publicidad negativa. En 1993, los informes de las emisiones aéreas totalizaron 1,7 mil millones de libras en sustancias químicas tóxicas; en 2004, que había descendido sólo un pequeño porcentaje, bajó a 1,55 mil millones de libras.

7.7. La contaminación atmosférica en las megaciudades del mundo

La población mundial está cada vez más urbanizada, causando presiones ambientales crecientes, la menor de las cuales no es el empeoramiento de la calidad del aire en muchas de las ciudades que experimentan un crecimiento rápido. En 1970, había sólo cuatro ciudades en el mundo con poblaciones superiores a 10 millones de personas (Tokio, Nueva York, Shanghai y Londres); en 1990, había 12; y en 2000, había 24 de estas ciudades. Justamente la mitad de la población del mundo ahora vive en áreas urbanas. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa Ambiental de Naciones Unidas (UNEP) emprendió un estudio de la calidad del aire en 20 megaciudades (ciudades con más de 10 millones de personas), centrándose en los mismos seis criterios contaminantes que son regulados en los EEUU por el Clean Air Act excepto que en la mayoría de las ciudades es el total de las Partículas en Suspensión (Suspended Particulate Matter (SPM)) lo que se mide en vez del PM_{10} . En muchas circunstancias, los datos reunidos son difíciles de obtener y de calidad dudosa, pero está empezando a surgir una evaluación preliminar que muestra el aumento del número de personas expuestas a concentraciones poco sanas de contaminantes aéreos, especialmente en países en vías de desarrollo.

En la mayoría de las megaciudades, la fuente principal de la contaminación atmosférica son los vehículos a motor. En casi todas ciudades en vías de desarrollo del mundo, los combustibles con plomo se queman todavía; un alto porcentaje de vehículos son camiones y autobuses accionados con diesel sin ningún control de emisiones; muchas calles están sin pavimentar y la congestión del tráfico, que intensifica las emisiones, es agobiante. Las concentraciones resultantes de Pb, CO, NO, NO_x , O_3 , y la TSP son a menudo muchas veces más altas que las pautas de calidad del aire definidas por la OMS. Además, muchos países tienen centrales eléctricas que queman carbón y otras instalaciones industriales dentro del perímetro urbano, así es que los niveles de SO_x , NO_x , y partículas son correspondientemente altos.

México D.F. fue situada por la OMS como la ciudad del mundo más contaminada. Las concentraciones de ozono por encima de 0,10 ppm ocurren unos 300 días por año (el estándar de U.S. de 8 horas es 0,09 ppm), y durante un periodo de 5 días en noviembre, de 1997, cada lectura del día subía por encima de 0,25 ppm. Pero ahora, México D.F. ha perdido esa dudosa distinción: las 10 ciudades más contaminadas del mundo ahora están en China.

Un estudio de poblaciones y calidad del aire en 20 megaciudades mostró que altos niveles de partículas en suspensión (SPM) son el problema más predominante de calidad del aire (OMS/UNEP,1992). De estas 20 ciudades, 12 tienen graves problemas con las partículas en suspensión, donde «serios» define para la OMS las pautas de calidad del aire que son exce-

didadas por más de un factor o dos (véase la Figura 7.14). Pekín, México D.F., y Seúl tienen un SPM serio combinado con problemas graves de SO_x , que es una combinación letal que aumenta la mortalidad y la morbilidad. En varias áreas, incluyendo partes de Pekín, Calcuta, Delhi, Shanghai, y Seúl, la combustión de carbón y combustibles de biomasa para cocinar y calentarse provoca concentraciones muy altas de contaminantes interiores donde muchas personas, mujeres especialmente, pasan la mayor parte del tiempo. La calidad del aire interior se describirá más adelante en este capítulo.

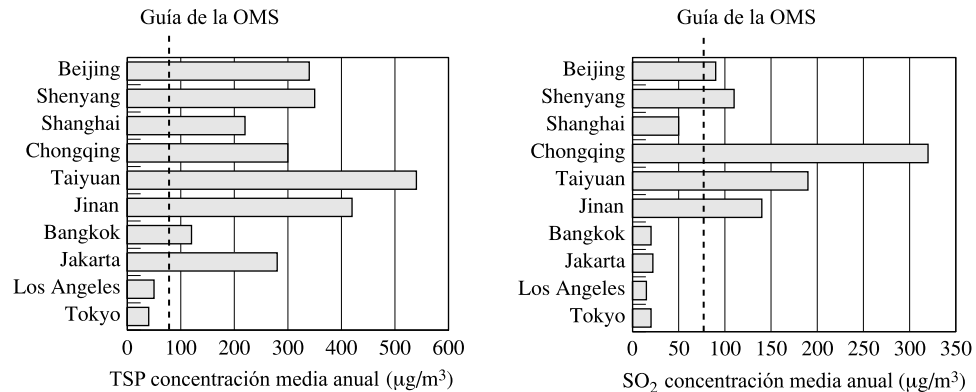


FIGURA 7.14. 1995, concentraciones medias anuales de la TSP y SO_2 en grandes ciudades escogidas.

(Fuente: el banco mundial, 1997.)

7.8. Emisiones de los vehículos a motor

El sector del transporte en los Estados Unidos cuenta con una fracción significativa de todos los contaminantes criterio excepto el óxido de azufre. La mayor parte de esas emisiones provienen de coches y camiones, que emiten esos contaminantes en medio de poblaciones urbanas llenas. En muchos países en vías de desarrollo del mundo, la tasa de crecimiento de vehículos sobrepasa con mucho la tasa de crecimiento demográfico, y esto lleva a la congestión y a una calidad del aire urbano muy poco sana. China proporciona un ejemplo especialmente significativo, con un crecimiento de vehículos proyectado de 30 millones en 2005 a más de 180 millones en 2030 (Figura 7.15). Los vehículos son la causa principal de los problemas urbanos de contaminación atmosférica en China, que se estima que causarán del orden de 400.000 ataques respiratorios y unas 50.000 muertes de niños por año (Fundación de Energía, 2005). Además, la demanda de petróleo importado en China para todos esos coches y camiones subirá rápidamente, del cual la mayor parte vendrá del inestable Oriente Medio. Como muestra la Figura 7.15, las importaciones del petróleo del Golfo Pérsico de China pronto excederán los de Estados Unidos.

Estándares de emisión

La historia legislativa de los controles de emisiones de automóviles empezó en California en 1959 con la adopción de estándares de estado de control de hidrocarburos (CH) y monóxido de carbono (CO). Fue suplementado en 1960 por estándares de control de emisiones que resultan de una mala combustión del motor. Estos estándares, sin embargo, no fueron aplica-

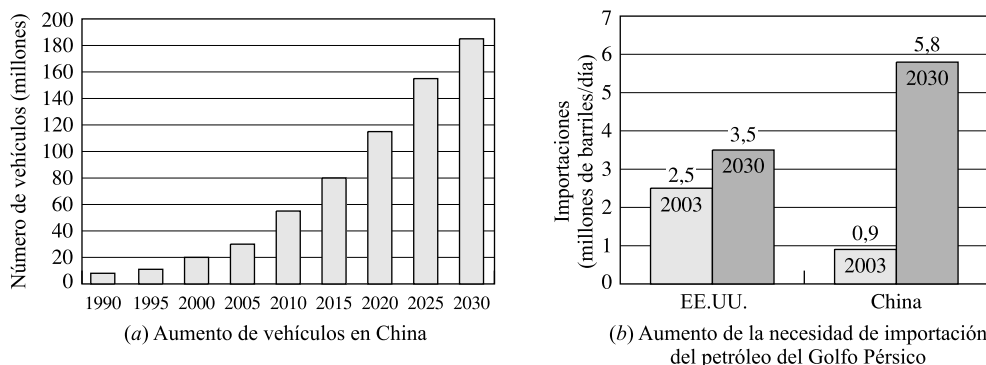


FIGURA 7.15. Proyecto de crecimiento de automóviles en China y la necesidad estimada de petróleo importado del Golfo Pérsico.

(Fuentes: Vehicles Energy Foundation, 2005; oil; EIA, International Energy Outlook, 2006.)

dos completamente hasta que fueron concebidos tecnológicamente posibles en 1966. Los estándares federales para el CO y el HC empezaron en 1968, y 1970, fue el año en el que se decretaron las primeras enmiendas mayores a la CAA, la industria automovilística había reducido las emisiones de hidrocarburos en casi tres cuartas partes y el monóxido de carbono cerca de dos tercios. En aquel momento, no se requirió ningún control para los NO_x, y se hicieron algunas mejoras de las emisiones en HC y CO a costa de aumentar las emisiones de óxidos de nitrógeno.

Las Enmiendas a la CAA de 1970 requirieron que las emisiones de los automóviles fueran reducidas al 90% comparándolo con los niveles ya logrados en 1970. Estos estándares se alcanzaron en 1975 para el CO y el HC, y en 1976 para el NO_x, con una demora permitida de un año si la industria podía demostrar adecuadamente que la tecnología no estaba disponible entonces. Las Enmiendas de 1970 fueron excepcionales en cuanto a «forzar la tecnología», esto es, regularon los niveles específicos de emisiones antes de que la tecnología estuviera disponible para conseguir los estándares. La industria del automóvil abogó, con éxito, en favor de la demora de un año, aunque en 1973 Honda, con un motor de carga estratificado, cumplió en 1975 los requisitos de emisión al conseguir 40 mpg.

Subsiguientemente, en respuesta al embargo de petróleo de 1973 y como consecuencia del impacto de los estándares de emisión en la economía del combustible, la Ley Federal de Suministro y Coordinación de la Energía de 1974 anulaban los estándares llevándolos otra vez a los de 1978-1979. Finalmente, las Enmiendas de 1977 a la CAA demoraron los estándares una vez más, poniendo la fecha de conformidad para el HC y CO en 1981. Al mismo tiempo, las Enmiendas de 1977 aliviaron el estándar para los NO_x de 0,4 g/milla a 1 g/milla, llamando la 0,4 g/milla un «objetivo de investigación» a pesar de que en California, a la que le es permitido poner sus propios estándares de emisión de automóviles tan elevados como sean los más rigurosos requisitos federales, permanecieron con el estándar original de 0,4 g/milla para los NO_x. La Tabla 7.4 muestra los Estándares Federales de Emisión de Vehículos a Motor (2006).

Como de costumbre, California va por delante en términos de requisitos de reducción de emisiones. La Tabla 7.4 muestra los requisitos del Consejo de Recursos Aéreos de California (CARB) para que los vehículos (de menos de 3.750 lbs) sean designados como Vehículos de Baja Emisión (LEV), Vehículos de Ultra Baja Emisión (ULEV), y Vehículos de Súper Ultra Baja Emisión (SULEV). Los vehículos más pesados tienen requisitos de emisiones semejantes, pero menos rigurosos. Los nuevos vehículos vendidos en California deben ser

TABLA 7.4. Estándares federales de emisión de vehículos a motor (g/milla)

Estándares federales	CO	NO _x	NMHC ^(a)
Vehículos de pasajeros antes del control (1967)	87,0	3,6	8,8
Vehículos de pasajeros	3,4	0,4	0,25
Camiones ligeros (3.751-5.750 lbs.)	4,4	0,7	0,32
Camiones ligeros (> 5.750 lbs.)	5,0	1,1	0,39
Motocicletas ^(b)	19,3	2,24 ^(c)	
CARB estándar para vehículos < 3.750 lbs.			
Vehículos de baja emisión (LEV)	3,4	0,2	0,075
Vehículos de ultra baja emisión (ULEV)	1,7	0,2	0,040
Vehículos de super ultra baja emisión (SULEV)	1,0	0,02	0,010

^(a) NMHC estándares para hidrocarburos no metanos.

^(b) Desplazamiento de 280 cc o mayores.

^(c) NO_x + HC.

por lo menos LEV. Comparado con los estándares federales para cada peso de vehículo, un vehículo SULEV tiene reducciones en las emisiones del 96% para HC, el 70% para CO, y el 95% para NO_x. California tiene también una designación, Vehículo Parcial de Emisión Cero Tecnología Avanzada (AT-PZEV) para los vehículos que tienen estándares de emisión de SULEV y tienen además cero evaporación en emisiones y una garantía de 15 años/150.000 millas. El hecho de que varios de los vehículos vendidos en California encuentren la designación de AT-PZEV hace que los estándares federales actuales parezcan bastantes modestos.

La Tabla 7.4 indica las regulaciones de las emisiones de los vehículos expresadas en términos de gramos de contaminante por milla. Ya que las emisiones varían considerablemente a medida que las condiciones cambian, ha sido necesario definir con cuidado un «estándar» de ciclos de conducción y basar las regulaciones de emisión en ese ciclo. En 1996, el Procedimiento Federal de Test (FTP) fue aumentado con un Procedimiento Federal Suplementario de Test (SFTP) diseñado para llegar a un acuerdo más preciso con las conductas agresivas en la conducción (velocidades más altas, aceleración rápida, fluctuaciones rápidas de velocidad), los impactos de las condiciones del aire, y de las emisiones después de que el motor se apague. El dos nuevos ciclos de conducción definidos en el SFTP se muestran en la Figura 7.16.

Estándares CAFE de ahorro de combustible

El embargo de petróleo de 1973 centró la atención del Congreso en las emisiones de los vehículos a motor y la eficiencia de los combustibles que los abastecen. Al tiempo, los coches en los Estados Unidos promediaron cerca de 14 millas por cada galón (mpg). Los estándares de la Media Corporativa de Ahorro de Combustible (CAFE) fueron decretados en 1975, los cuales requerían que cada flota de nuevos automóviles fabricados consiguiera una eficiencia del combustible media de por lo menos 27,5 mpg en un periodo de 10 años. Los ciclos de conducción definidos para emisiones del FTP fueron utilizados para determinar la eficiencia del combustible en ciudad y en carretera, entonces en ciudad eran del 55% y en carretera del 45% y determinaban la eficiencia general del combustible. Un estándar separado de la eficiencia del combustible se decretó para cubrir «camiones ligeros». Ese estándar empezó en 20,2 mpg y ha sido ajustado a 22,2 mpg por modelo y año (MY) en 2007 para camiones

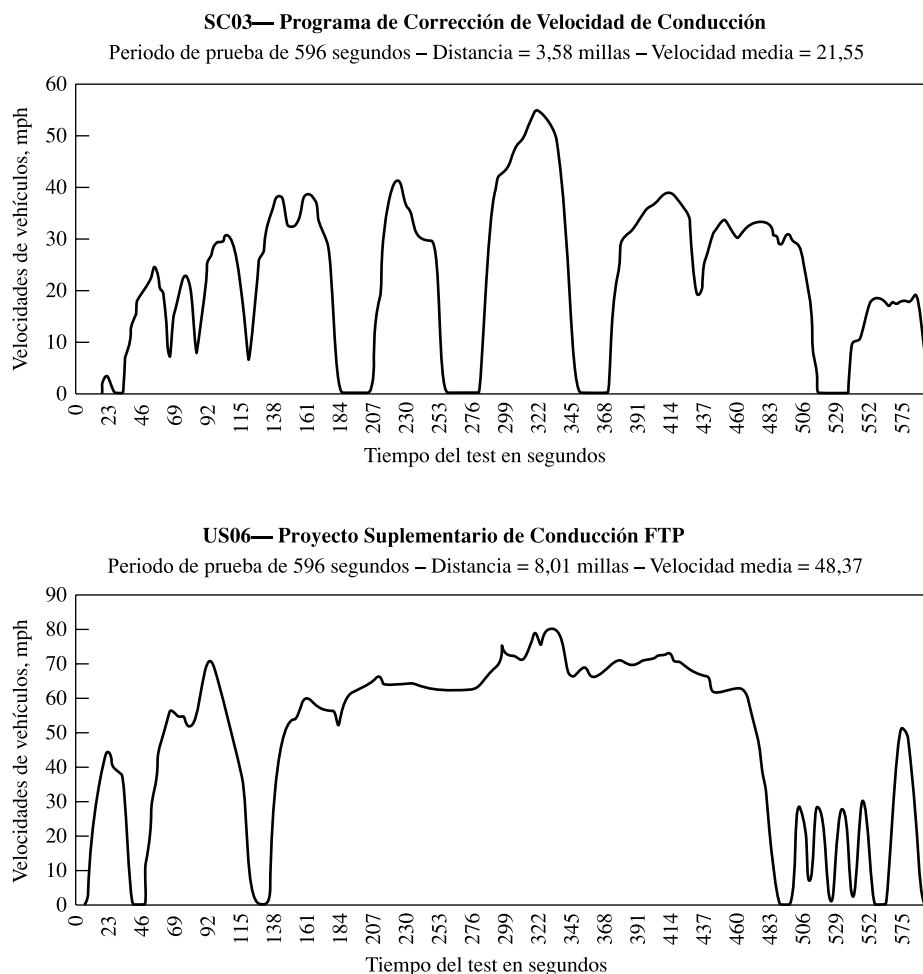


FIGURA 7.16. El nuevo Procedimiento Federal Suplementario de Test para ciclos de conducción. El SC03 representa la conducción inmediatamente después de que el vehículo arranca, inclusive el aire acondicionado, mientras que el US06 comienza con el motor caliente y representa unas pautas de conducción más agresivas que el FTP original.

ligeros. Los camiones ligeros se definen, en parte, teniendo en cuenta si hay pesos adicionales de carga además de los pasajeros convencionales, que incluye asientos traseros fácilmente separables, o la holgura adicional de la carretera (por ejemplo el espacio libre del eje por encima de 18 cm). Eso significa que la mayoría de los SUV han sido concebidos para ser camiones ligeros, sujetos al estándar mpg menos riguroso.

Otro estímulo perverso incentivado por los SUV formó parte de la Ley del Impuesto sobre la Energía 1978, que estableció un impuesto aplicado sólo a coches de pasajeros que tienen menos de 22,5 mpg. El impuesto puede ser considerable; por ejemplo, el impuesto para autos de pasajeros que consiguen menos de 12,5 mpg ronda los 7.700 dólares. La mayoría de los SUV, clasificados como camiones ligeros, están exentos de este impuesto.

La economía media de combustible CAFE para nuevos vehículos de pasajeros vendidos en los Estados Unidos subió al requerido en 1986 de 27,5 mpg, pero la popularidad creciente de los SUV y camiones furgoneta, que ahora son más de la mitad de las nuevas ventas

de vehículos, ha inclinado las escalas, y la eficiencia general que los vehículos ligeros debe bajar su mpg de 25,9 mpg en 1986-1987 a 24 mpg en 2006. El Consejo Norteamericano para una Economía Eficiente de Energía estima que elevar los estándares del CAFE el 5% anualmente hasta el 2012 y el 3% por año después podría ahorrar 67 mil millones de barriles del petróleo en los próximos 40 años. Esto es de 10 a 20 veces más que el suministro potencial de petróleo del Refugio Nacional de Fauna Ártica.

Como la mayoría de los conductores saben, la pegatina de calificación de la eficiencia del combustible del CAFE en sus coches tiende a sobreestimar el mpg verdadero. Un informe de 2006 de la EPA ha generado una estadística más práctica de la eficiencia del combustible que los valores del CAFE de aproximadamente el 15%. Éstos excluyen también los créditos para la capacidad del combustible alternativo, el cual ha permitido a los fabricantes aplicar el 27,5 mpg para vehículos capaces de correr en E85 (el 85% de etanol, 15% de gasolina) aunque haya habido muy pocas gasolineras que ofrezcan este combustible. Usando estas estimaciones más realistas para la eficiencia del combustible en «el mundo real», la media de la economía del combustible para todo los modelos del año 2006 de vehículos ligeros se estiman en 21,0 mpg, el mismo valor logrado en 1994, pero el 5% más bajo que el pico de 1987-88. La Figura 7.17 muestra esta historia del ajuste de la economía del combustible.

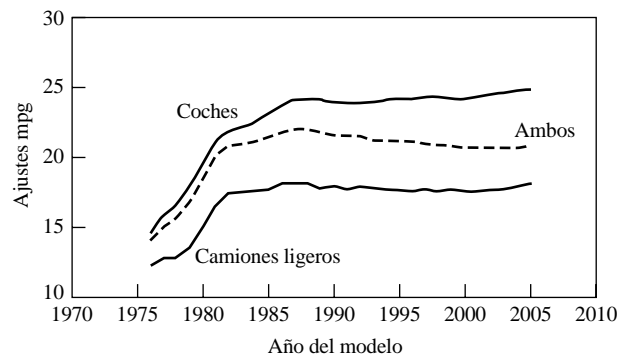


FIGURA 7.17. Ajuste de la economía del combustible por año y modelo (media del movimiento en 3 años).

(Fuente: U.S. EPA, 2006, Technology and Fuel Economy Trends: 1975 a lo largo de 2006, EPA420-S-06-003.)

La crítica al programa CAFE para camiones ligeros tuvo como resultado nuevas definiciones que se aplicarán en un modelo base opcional en los años 2008-2010 y son requisitos para los modelos de vehículos en el año 2011. Bajo los nuevos estándares reformados del CAFE, la definición se basará en la medida del tamaño del vehículo llamada «huella» que es la base de la rueda del vehículo multiplicada por su anchura de la banda de rodadura. Los estándares de economía del combustible entonces estarán basados en esa huella, con un objetivo general para camiones ligeros de 24,1 mpg.

La eficiencia del combustible es importante por varias razones, la menor de las cuales no es la cuestión de la seguridad nacional relacionada con nuestra dependencia de la importación de petróleo (aproximadamente igual a la energía demandada por nuestros vehículos de carretera.). Mientras que las emisiones de los contaminantes convencionales CO, HC, y NO_x no están directamente relacionadas con la eficiencia del combustible, las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) gas de efecto invernadero ciertamente lo están.

EJEMPLO 7.5. Eficiencia media del combustible

Supongamos que una prueba de la eficiencia del combustible indica que un automóvil particular consigue 20 mpg en ciudad y 29 mpg en carretera. ¿Cuál sería la eficiencia de combustible de CAFE?

Si los nuevos coches consiguen un promedio de 27,5 mpg, y los nuevos camiones ligeros un 22,2mpg, ¿cuál sería el promedio de la flota si el 50% de las ventas es de camiones ligeros?

Solución. CAFE asume una eficiencia del 55% en áreas urbanas y el 45% en millas de carretera. Si suponemos que se conduce 1 milla, la eficiencia del combustible sería

$$\text{MPG} = \frac{1 \text{ milla}}{\left(\frac{0,55 \text{ millas}}{20 \text{ millas/gal}} + \frac{0,45 \text{ millas}}{29 \text{ millas/gal}} \right)} = 23,2 \text{ mpg}$$

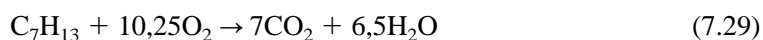
La eficiencia de la flota para coches con 28 mpg y camiones ligeros con 22,2 mpg sería

$$\text{MPG} = 0,50 \times 27,5 \text{ mpg} + 0,50 \times 22,2 \text{ mpg} = 24,8 \text{ mpg}$$

El motor convencional del ciclo Otto

El motor de combustión interna más común es el de pistón, de cuatro tiempos y encendido por chispa inventado alrededor de 1880 por el ingeniero alemán Nicholas Otto. El funcionamiento de un motor de ciclo Otto, o de cuatro tiempos, se describe en la Figura 7.18. El primer paso, o *tiempo de admisión*, consiste en el descenso del pistón que provoca la mezcla del combustible y el aire a través de la válvula de admisión. Le sigue el tiempo de *compresión*, en el cual el pistón sube y comprime la mezcla de aire/combustible en el cilindro contra las válvulas ahora cerradas de entrada y de salida de gases. Cuando el pistón se acerca al tope del tramo de compresión, una chispa enciende el fuego, propagando la mezcla. En el tiempo de *explosión*, la mezcla quemada se expande y fuerza al pistón a bajar, el cual retorna al cigüeñal y libera energía para conducir un tramo. En el cuarto paso, o tiempo de *expulsión*, la válvula de escape se abre y el pistón sube forzando la combustión de productos fuera del cilindro, a través del sistema de escape, y entra el aire. Los motores diesel operan con un ciclo semejante, pero comprimen más el combustible durante el tiempo de compresión, el cual calienta tanto los gases en el cilindro que prenden espontáneamente sin necesitar una bujía.

La mayoría de los factores importantes para determinar las emisiones de un motor de combustión interna de cuatro tiempos es la proporción de aire que abastece al combustible en la mezcla cuando entra en los cilindros durante el tiempo de admisión. Para analizar esa proporción de mezcla y el impacto de sus emisiones, comenzaremos con la estequiometría de la combustión de la gasolina. Como las gasolinas modernas están formadas por la mezcla de varios hidrocarburos, una formulación promedio puede representarse como C_7H_{13} . Podemos escribir lo siguiente para representar su combustión completa con el oxígeno:



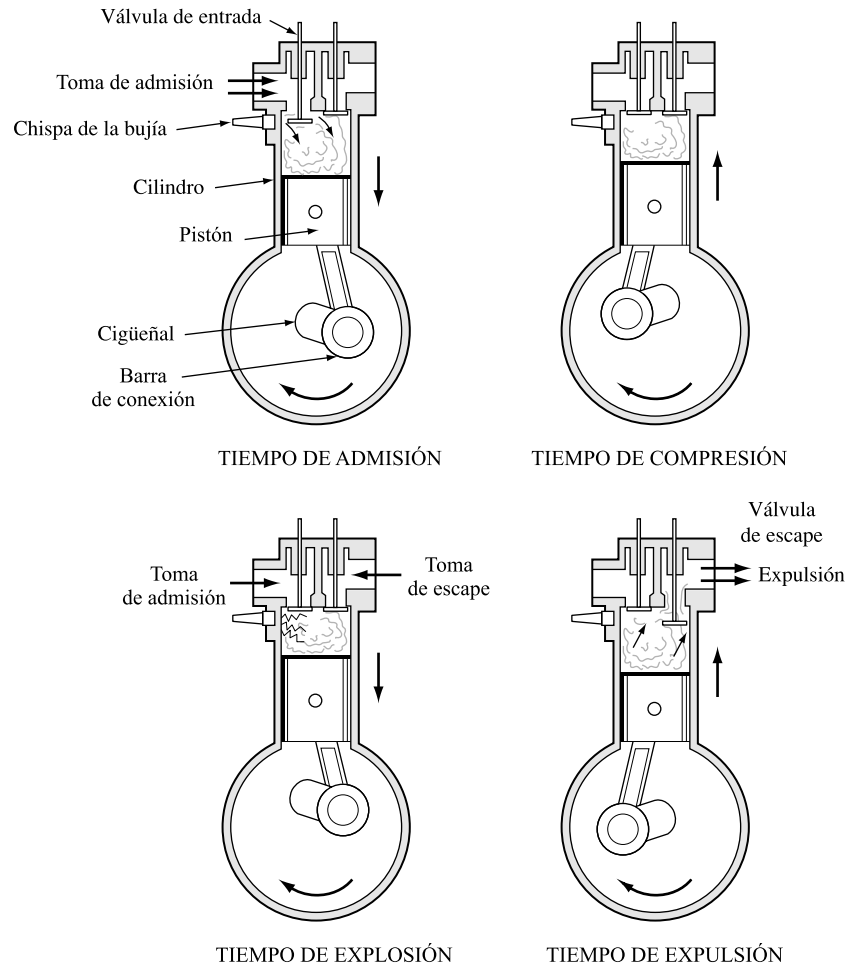
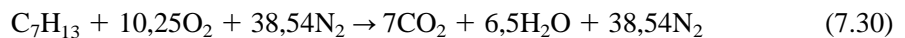


FIGURA 7.18. Esquema de un motor de cuatro tiempos, motor de combustión encendido de chispa. *Admisión:* La válvula de entrada se abre, el movimiento del pistón aspira aire fresco y carga el combustible. *Compresión:* ambas válvulas se cierran, la mezcla de aire y combustible se comprime al subir el pistón, la chispa enciende la mezcla y termina el tramo. *Explosión:* La mezcla de aire y combustible se quema, aumentando la temperatura y la presión, la expansión de la combustión de gases conduce el pistón hacia abajo. *Expulsión:* La válvula de expulsión se abre, los gases gastados son expulsados.

(Fuente: Powell y Brennan, 1988.)

Si queremos representar la combustión completa con el aire, podemos modificar esta reacción para justificar el hecho de que cerca de 3,76 moles de N_2 acompaña cada mol de O_2 en el aire. Así, $10,25 \times 3,76 = 38,54$ moles de N_2 pueden colocarse a cada lado de la igualdad, rindiendo



donde cualquier oxidación de nitrógeno a nitrógeno oxidado ha sido descuidada.

EJEMPLO 7.6. Estequiometría de la proporción aire/combustible

Determinar la proporción aire/combustible requerido para la combustión completa de la gasolina.

Solución. Por cada mol de gasolina, se requieren 10,25 moles de O₂ y 38,54 moles de N₂. Usando (7.30), podemos determinar la masa de cada constituyente como

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol C}_7\text{H}_{13} &= 7 \times 12 + 13 \times 1 = 97 \text{ g} \\ 10,25 \text{ moles de O}_2 &= 10,25 \times 2 \times 16 = 328 \text{ g} \\ 38,54 \text{ moles de N}_2 &= 38,54 \times 2 \times 14 = 1.079 \text{ g} \end{aligned}$$

Considerando sólo el aire necesario para el oxígeno y el nitrógeno, la proporción aire/combustible necesaria para la completa oxidación de la gasolina es

$$\frac{\text{Aire}}{\text{Combustible}} = \frac{(328 + 1.079) \text{ g}}{97 \text{ g}} = 14,5$$

Esto se conoce como la *proporción estequiométrica* de la gasolina.

Si la mezcla real de aire/combustible necesita menos aire de lo que indica la proporción estequiométrica para la combustión completa, se dice que la mezcla es *rica*. Si la proporción de aire es mayor que la necesaria, la mezcla es *pobre*. Una mezcla rica fomenta la producción de CO y no quema los HC ya que no hay suficiente oxígeno para la combustión completa. Por otro lado, una mezcla pobre ayuda a reducir CO y las emisiones de HC a menos que la mezcla llegue a ser tan pobre que produzca un fallo. La producción de NO_x se ve afectada también por la proporción de aire/combustible. Para mezclas ricas, la falta de oxígeno baja la temperatura de combustión, reduciendo las emisiones de NOx. En la otra dirección, más allá de un cierto punto, las mezclas pobres pueden tener tanto exceso de aire que bajen temperatura de la dilución de la llama y reduzcan también la producción de NO_x.

La Figura 7.19 muestra la relación entre las emisiones de CO, HC, y NO_x, y la proporción de aire/combustible. También muestra una indicación de cómo la proporción aire/combustible afecta a la energía liberada y a la economía del combustible. Como podemos ver, el rendimiento máximo se obtiene para mezclas ligeramente ricas, mientras que la máxima economía de combustible ocurre cuando la mezcla es ligeramente pobre. Antes de la conversión catalítica veremos el método convencional de control de emisiones, la mayoría de los coches tienen una mezcla ligeramente rica para tener mayor rendimiento y suavidad. Cuando las primeras limitaciones de emisiones de automóviles fueron escritas en la ley de los años 60, sólo el CO y los HC fueron controlados, así es que los fabricantes simplemente rediseñaron sus motores para funcionar con una mezcla menos rica. Este simple cambio tuvo el efecto deseado reduciendo el CO y los HC, pero al mismo tiempo las emisiones de NO_x se incrementaron. Después, cuando las Enmiendas de 1970 a la CAA reforzaron el control de emisiones en los tres tipos de contaminantes, no lograron limitar las emisiones con la simple modificación de la proporción aire/combustible, y los motores de los automóviles tomaron una tercera vía, la conversión catalítica.

La proporción aire/combustible es, por supuesto, no sólo un factor de influencia en la cantidad de contaminantes creados durante la combustión. Otros factores de influencia incluidos son la ignición del encendido, la ratio de compresión, la geometría de la cámara de

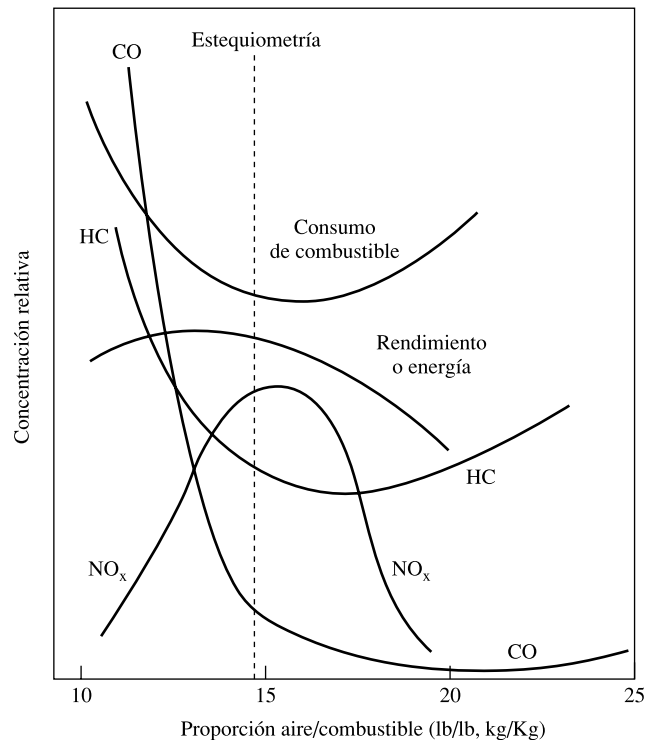


FIGURA 7.19. Efecto de la proporción aire/combustible en las emisiones, rendimiento y economía de combustible.

combustión, y muy importante, si el vehículo está en punto muerto, acelerando, en cruce o decelerando. Es más, no todos los contaminantes creados en la cámara de combustión pasan directamente al sistema de expulsión. Algunos se escapan entre el pistón y la pared del cilindro del cárter durante el tramo de rendimiento y el de compresión. Esta fuga de gases, llamada *blowby*, era descargada desde el cárter a la atmósfera, pero ahora se recicla en el sistema de entrada de aire del motor yendo a una segunda cámara donde se quema y se libera por el tubo de escape. Este método de control se llama *ventilación positiva del cárter* (PVC), y el componente principal es una válvula de ventilación del cárter que ajusta la tasa de eliminación de gases *blowby* combinando los requisitos de toma de aire que entra en el motor, cerciorándose de que la proporción deseada de aire/combustible no se trastorna por estos gases agregados.

Motores de dos tiempos

Los motores de dos tiempos, o dos ciclos, son similares a los motores convencionales de cuatro tiempos que usan una chispa para encender la mezcla de aire/combustible para obtener un rendimiento al conectar el pistón con un cigüeñal. La diferencia clave es que cada dos tiempos se produce un tiempo de explosión en vez de cada cuatro como en el caso del motor ciclo Otto. Como sugiere la Figura 7.20, los tiempos de entrada y compresión se combinan en uno, así como los tiempos de explosión y expulsión. En el tramo superior, el pistón comprime la mezcla de aire/combustible que va a ser encendida mientras desciende el próximo ciclo de combustible al cárter. El combustible se prende por una chispa de la

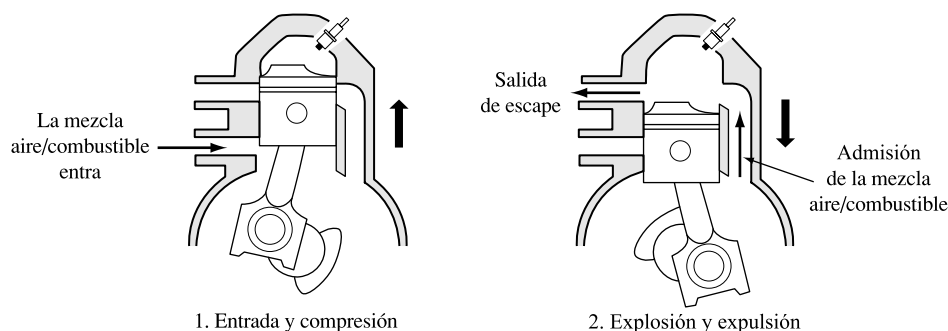


FIGURA 7.20. Un motor del dos-tiempos combina el tramo de entrada y de compresión con la subida del pistón y combina el tramo de rendimiento y el de escape cuando el pistón es conducido hacia abajo.

(Fuente: Powell y Brennan, 1992.)

bujía, bajando el pistón. Durante la bajada del pistón, la mezcla de aire/combustible en el cárter se fuerza alrededor del pistón hacia la cámara de combustión, forzando la salida de los gases por la salida de expulsión. Como duplica los tiempos de explosión, el motor de dos tiempos tiene más potencia para su tamaño que un motor convencional de cuatro tiempos. Además es más simple porque no hay movimiento de válvulas. Más pequeño y ligero, el motor es menos costoso y ha sido muy popular para el uso de motocicletas, cortacéspedes y motores fuera borda.

El problema de los motores de dos tiempos es que emiten muchos más contaminantes que los motores de cuatro tiempos. Como los gases de escape son expulsados fuera de la cámara de combustión, parte del combustible nuevo se expulsa también. Además, el motor de dos tiempos necesita aceite para mezclarse con la gasolina para lubricar las piezas móviles del cárter, lo cual lleva a tener motores grasientos y malolientes que fallan. A pesar de que esos motores constituyen sólo una pequeña fracción de los motores de combustión interna en uso, sus emisiones son desproporcionadamente grandes. Se ha estimado, por ejemplo, que un motor fuera borda de dos tiempos emite tanta contaminación en una hora de uso que un automóvil antiguo en 800 millas. En 1996, la EPA anunció nuevas reglas que eliminarán virtualmente los motores convencionales fueraborda de dos tiempos.

Motores diesel

En este momento, la única competencia real al modelo básico de ignición de chispa, al motor de combustión interna para automóviles, es el *diesel*. Los motores diesel no tienen carburador ya que el combustible se inyecta directamente en el cilindro, y no tienen un sistema convencional de ignición con bujías, con puntos, y condensador puesto que el combustible se enciende espontáneamente durante el tramo de compresión. El diesel tiene una compresión mucho más alta que la de los motores convencionales (el ciclo Otto), y ya que no dependen de la ignición de la chispa, pueden funcionar con mezclas muy pobres. Así es que, ellos son intrínsecamente más eficientes en cuanto al combustible. El incremento de la eficiencia del combustible del motor diesel fue el responsable de su momentánea oleada de popularidad poco después de las crisis del petróleo de los años setenta. Continúan, sin embargo, siendo populares en Europa.

Dado que los motores diesel funcionan con mezclas muy pobres, las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono son intrínsecamente muy bajas. Sin embargo, como las

altas temperaturas que se consiguen son gracias a una compresión muy alta, las emisiones de NO_x pueden ser relativamente altas. Además, como el combustible se quema con exceso de oxígeno, los catalizadores convencionales, que requieren falta de oxígeno para reducir químicamente los NO_x resultan ineficaces, y se usan controles menos eficientes. Además, los motores diesel emiten cantidades significativas de partículas carbonosas de hollín, y las expulsiones de los motores diesel han sido consideradas como un probable cancerígeno humano conteniendo más de 40 sustancias relacionadas con el cáncer. Los riesgos para la salud de las expulsiones de los motores diesel son graves. El Consejo de Recursos Aéreos de California (CARB) estima que el 70% del riesgo de cáncer en el aire del Estado es atribuible a las partículas en suspensión expulsadas por los motores diesel, y la combinación de NO_x y PM es responsable cada año de unas 2.900 muertes prematuras, 3.600 admisiones en el hospital, 240.000 ataques de asma y otros síntomas respiratorios, y 600.000 días laborales perdidos. La necesidad de que avance la tecnología para limpiar los abrasadores motores diesel ha llegado a ser una de las mayores prioridades sanitarias.

El histórico sacrificio de la eficiencia en la economía del combustible de los motores diesel contra la excesiva emisión de NO_x y PM se presenta de nuevo. En Europa, donde la gasolina cuesta dos veces más que en Estados Unidos, los diesel se venden más que los vehículos convencionales de ignición de chispa. Los nuevos controles de emisiones anunciados en 2006 para los fabricantes sugieren que pueden estar en un punto de no retorno.

Controles de emisiones en automóviles

Las emisiones de vehículos son causadas tanto por la combustión como por la evaporación. Durante el tramo de expulsión de un motor de combustión interna, los gases de combustión son expulsados a través del colector de escape o de admisión y del tubo de escape. En este sistema de expulsión, es donde tiene lugar la mayor parte de los controles de emisión de los automóviles. Además, la evaporación del combustible del mismo depósito de gasolina, del motor mientras corre, y al poner combustible en la gasolinera, contribuye a aumentar significativamente los vapores de hidrocarburos a la atmósfera.

Los controles de emisión de los gases de combustión han evolucionado considerablemente. Una primera aproximación a los controles de CO y HC implicaría la inyección de aire en el colector de escape para alentar la oxidación continuada después de que estos gases dejaran la cámara de combustión. Se logró algún grado de control de NO_x al hacer recircular una porción de los gases de combustión en la mezcla entrante de aire/combustible. Este gas relativamente inerte que se añade a la mezcla entrante absorbe parte del calor generado durante la combustión sin afectar la proporción del aire/combustible. El calor absorbido por la recirculación del gas de combustión ayuda a reducir la temperatura de combustión y, por lo tanto, ayuda a disminuir la producción de NO_x . La inyección de aire como método de control no es muy usada, y la recirculación de los gases de combustión es menos común.

La aproximación más favorecedora para los fabricantes de automóviles para conseguir los estándares de emisión dictados por la CAA han sido las tres vías de conversión catalítica («tres vías», que maneje los tres contaminantes, CO, HC, y NO_x). Un catalizador que oxide los hidrocarburos y el monóxido de carbono, y también reduzca las emisiones de óxidos de nitrógeno a N_2 , todo en el mismo catalizador. Ese convertidor catalítico es un control de emisiones muy eficiente, y tiene la ventaja de permitir operar al motor cerca de las condiciones estequiométricas donde los motores tienen un gran rendimiento y eficiencia. De hecho, *deben* operar dentro de una banda muy estrecha de proporción aire/combustible cerca del punto de estequiometría si no su capacidad de reducir los tres contaminantes inmediata-

mente se ve severamente comprometida, como muestra la Figura 7.21(a). Mantener ese grado de control ha requerido el desarrollo de sistemas electrónicos precisos de control de reacción que controlan la composición de los gases de combustión y mandan esa información a un microprocesador que controla el sistema del carburador o inyección como muestra la Figura 7.21(b). A menudo un funcionamiento defectuoso en este sistema sofisticado del control enciende una luz «motor» en el salpicadero del coche.

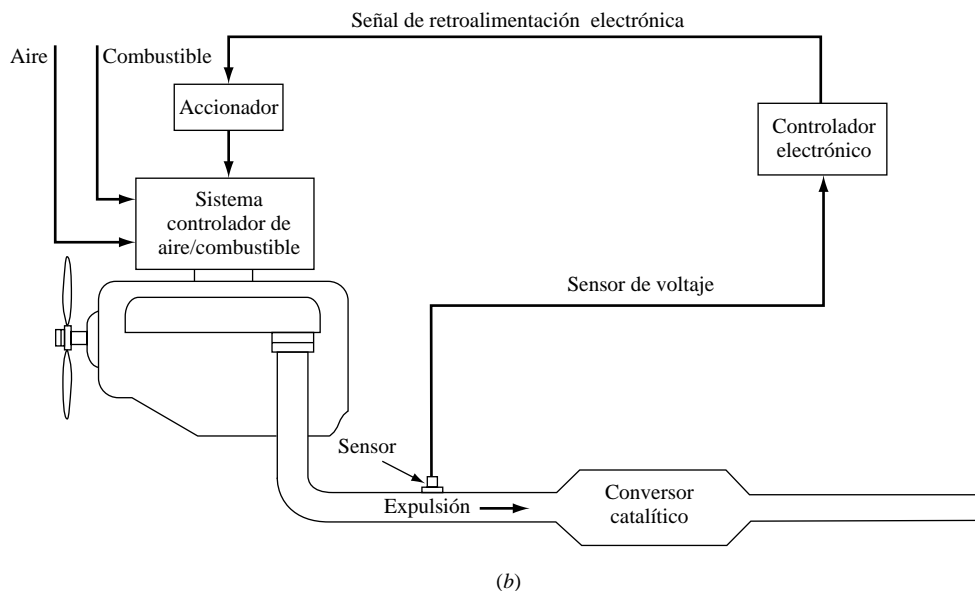
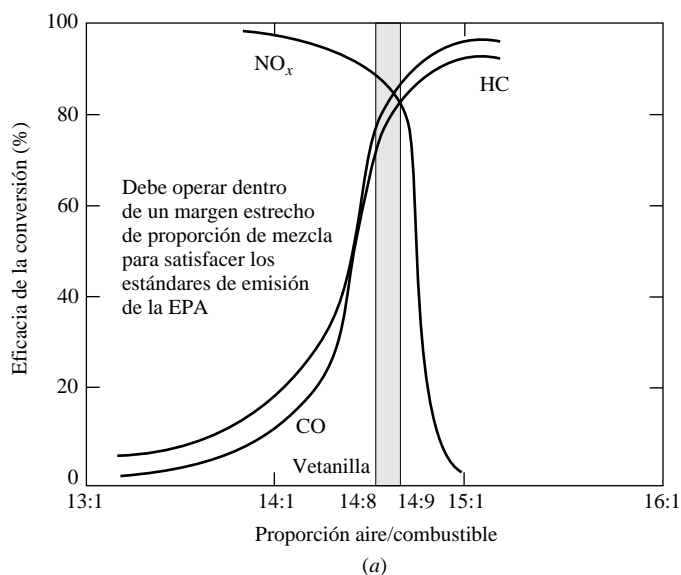


FIGURA 7.21. Para que un catalizador de tres vías funcione correctamente, la proporción aire/combustible debe ser mantenida en unos márgenes muy estrechos como muestra la Figura (a). Para mantener esa proporción, un sistema de circuito cerrado monitoriza la composición de los gases de combustión y envía una señal correctiva al sistema que mide el aire/combustible. (Fuente: Tomado de Powell and Brennan, 1998.)

Los catalizadores son destruidos rápidamente si se queman combustibles con plomo, teniendo como resultado un descontrol de la contaminación. De hecho, fue el desarrollo de los conversores catalíticos lo que llevó a la eliminación virtual del tetraetilplomo como potenciador de octanos en la gasolina. Los enormes beneficios para la salud humana que resultan de la reducción de las principales emisiones son directamente atribuibles al desarrollo de los conversores catalíticos. El plomo, así como otras sustancias, incluido el azufre, el zinc, el manganeso, la silicón, y el fósforo, literalmente «envenenan» el catalizador, produciendo ineffectividad ya que cubren la superficie del catalizador que hace contacto con los gases de combustión.

Los convertidores de tres vías son muy efectivos una vez que se calientan, pero cuando están fríos, así como cuando hay una aceleración o desaceleración repentinas, pueden liberar cantidades excesivas de contaminación que pueden contrarrestar muchos de los beneficios percibidos. Esos inconvenientes están siendo estudiados, y los vehículos de baja-emisión ahora tienen generalmente un conversor catalítico primario separado del sistema para reducir las emisiones al arrancar quemando los hidrocarburos de la mezcla extra-rica utilizada por el motor frío. Otro problema de los conversores catalíticos es su tasa de emisión de óxido nitroso (N_2O , también conocido como gas hilarante), que es relativamente inocuo en términos de salud humana, pero es un poderoso gas de efecto invernadero.

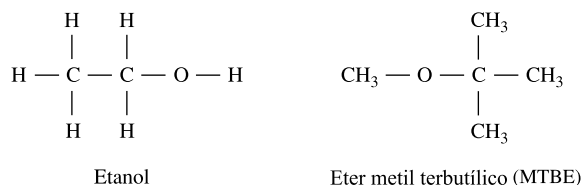
Las emisiones de partículas de hollín se relacionaron intrínsecamente con la alta tasa de NO_x producido en motores diesel esto hace el control de las emisiones del tubo de escape más difíciles que en el caso de los motores convencionales de ignición de chispa. La oxidación catalítica de dos vías se utiliza normalmente para oxidar el CO y HC a CO_2 y H_2O . Estos catalizadores ayudan también a reducir el hollín, pero como el gasóleo es quemado con tanto exceso de oxígeno (muy pobre), los catalizadores convencionales que requieren falta de oxígeno para controlar los NO_x son ineficaces. Las tecnologías del control incluyen absorbentes de NO_x , reducción catalítica selectiva (SCR), y filtros de las partículas de diesel (DPF). Los DPFs son problemáticos ya que pueden atascarse y perder su eficacia con el tiempo.

Una nueva promesa en el diseño de motores diesel es el motor llamado de ignición homogénea de compresión de carga (HCCI). Para controlar con cuidado la concentración y la temperatura del combustible y el aire, la mezcla entera comienza a quemarse simultáneamente durante la compresión. Los motores de HCCI proporcionan una combustión más completa con temperaturas más bajas, que reducen mucho la formación de NO_x , y de ese modo incrementan la probabilidad de que puedan lograrse los estándares de control de las emisiones de los tubos de escape en EE.UU.

Gasolina más limpia

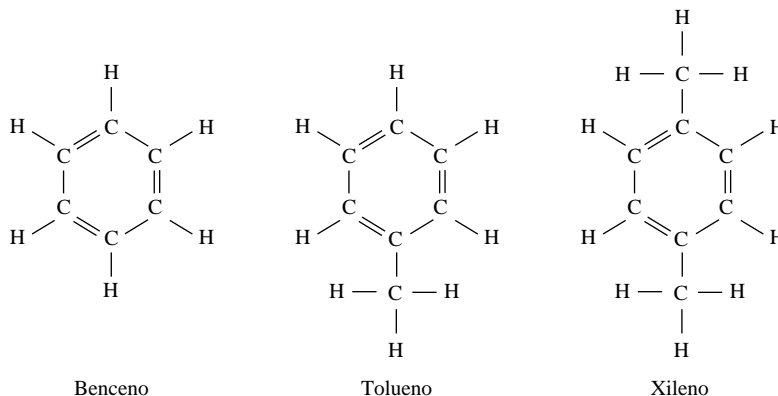
Las emisiones de hidrocarburos del motor de los vehículos no son sólo el resultado de una combustión ineficiente; también se producen por la evaporación del mismo combustible. La tasa de evaporación depende de la temperatura, así es que la evaporación depende especialmente de la temperatura que alcance el motor cuando se *apaga*, del ventilador, del sistema de refrigeración, y del circuito del aire debido al movimiento del vehículo que ya no es operativo. Para ayudar al control de esas emisiones evaporadas, los automóviles están equipados con sistemas de recuperación de vapores, pero estos no son totalmente efectivos. Un enfoque complementario es reducir la volatilidad de la gasolina. En frío, en invierno, es más difícil que los vehículos evaporen combustible, pero en verano, la volatilidad es más alta y podría haber un exceso de evaporación. Las refinerías deben entonces formular combustibles diferentes dependiendo de la localización y la estación.

La gasolina puede también reformularse para ayudar a reducir las emisiones del tubo de escape de CO y HC añadiendo oxigenantes que fomenten una combustión más completa. Las Enmiendas de 1990 a la CAA requieren desde 1992 un 2% de oxígeno (peso) en los combustibles que usamos en áreas que tienen un alto nivel del contaminante CO. Los aditivos usados más comúnmente para crear esta «oxigenación» del combustible han sido el etanol (C_2H_5OH) y el Éter metil terbutílico (MTBE).



El MTBE ha sido preferido al etanol porque tiene un alto número de octanos y no es tan volátil como el etanol. Por otro lado el MTBE es soluble en agua y no es biodegradable fácilmente. Desafortunadamente, tanto las filtraciones de los tanques de fuel, como los derrames de combustible, permiten que el MTBE contamine las aguas subterráneas y las reservas, convirtiéndose en un riesgo potencial para el agua potable. Estudios con ratas y ratones sugieren que beber MTBE puede causar irritación gastrointestinal, daños en el hígado y riñón, y efectos sobre el sistema nervioso. Hay algunas pruebas de que la inhalación de la gasolina mientras la ponemos en nuestro coche puede causar náuseas, mareos, confusión mental, y dolor de cabeza. El impacto completo de los efectos que tiene el MTBE sobre la salud todavía no están completamente valorados. Como consecuencia de esta preocupación, la EPA ha estado luchando para prohibir el MTBE y quizá quitar el requisito del 2% de oxígeno en la gasolina reformulada que motivó su uso en primer lugar. California excluye el uso del MTBE desde 2003.

Otra controversia sobre la formulación de la gasolina tiene que ver con el potenciador de octanos que ha reemplazado al tetraetilplomo. Hasta recientemente, las propiedades antidetonantes del tetraetilplomo han sido alcanzadas en los Estados Unidos al incrementar la proporción en la gasolina de ciertos derivados del benceno como el tolueno, $C_6H_5CH_3$, y el xileno, $C_6H_4(CH_3)_2$. Junto con el benceno, estos son conocidos como BTX. Los BTX estimulan la tasación de octanos de la gasolina, pero son más reactivos que los componentes normales de la gasolina, así es que ellos pueden incrementar la formación de la niebla fotoquímica.



Hay otra controversia con los octanos, el metilciclopentadienil manganeso tricarbonil, más conocido como MMT, se usó en los Estados Unidos hasta 1977 cuando los efectos para la salud se dejaron sentir. Los productos de la combustión del MMT contienen manganeso tóxico, y la EPA se opuso a su uso hasta que los riesgos para la salud fueran evaluados. Los fabricantes de MMT argumentaron que fue usado durante muchos años en Canadá sin efectos aparentes para la salud, y en 1995, un tribunal Federal de apelación dictaminó a su favor y el uso de MMT comenzó de nuevo en los Estados Unidos en 1996.

Combustibles alternativos

Algunas alternativas a la gasolina están siendo investigadas como posibles combustibles para el futuro. Éstas incluyen el etanol, el metanol, la condensación del gas natural (CNG), el propano, el hidrógeno, y la electricidad. La motivación para desarrollar vehículos capaces de andar con estos combustibles es una combinación de la reducción potencial de los contaminantes del aire y, quizá más importante, la reducción de nuestra demanda de petróleo y el impacto ambiental negativo, el agotamiento de un recurso no renovable, y los asuntos de seguridad nacional relacionados con su uso.

La Ley del Combustible Alternativo para Motores de 1988 (AMFA). Uno de los estímulos proporcionados por el Congreso en AMFA es una provisión que permite a los fabricantes ganar «créditos» siempre que sus flotas cuenten con las obligaciones CAFE y vendan vehículos que tenga la capacidad de funcionar con combustibles alternativos. Varios millones de vehículos con *combustible-flexible* (FFV), o *doble-combustible*, están hoy en la carretera a causa de esa provisión.

La eficiencia del combustible de los vehículos de doble-combustible marcado por CAFE está basada en una media ponderada de la eficiencia del combustible de los vehículos de gasolina (o diesel) y los que funcionan con combustibles alternativos. Para proporcionar la motivación de vehículos de combustible-flexible, el cálculo de mpg permite que 1 galón de combustible alternativo sea equivalente a 0,15 galones de gasolina. Asume también que el 50% de las millas conducidas se llevan a cabo por el combustible alternativo, aunque nunca use ese combustible (U.S. DOT, 2002). El Ejemplo 7.6 muestra el cálculo de un ejemplo.

EJEMPLO 7.6. Eficiencia del combustible CAFE para vehículos de combustibles-flexibles

Un vehículo de combustible-flexible obtiene 24 mpg mientras funciona con gasolina y 16 mpg cuando lo hace con etanol (la densidad de energía del etanol es dos tercios de la gasolina). Encuentra la tasación de eficiencia del combustible de CAFE.

Solución. Usando el método estándar de cálculo con el 50% de las millas hechas con gasolina y el otro 50% con etanol, como un galón de etanol cuenta como 0,15 galones de gasolina, tenemos

$$\text{CAFE mpg} = \frac{1 \text{ milla}}{\left[\frac{0,5 \text{ millas}}{24 \text{ millas/gal gas}} + \left(\frac{0,5 \text{ millas}}{16 \text{ millas/gal alcohol}} \times \frac{0,15 \text{ gal gas}}{1 \text{ gal alcohol}} \right) \right]} = 39,2 \text{ mpg}$$

Así es que los fabricantes tienen que vender coches con 24 mpg (gasolina) y cuentan con vehículos de 39,2 mpg en su flota que se venderán cada año, incluso si el comprador jamás utiliza el etanol como combustible.

Mientras los créditos de CAFE para combustible-flexible han tenido como resultado un promedio ligeramente más bajo de economía de combustible para las flotas de vehículos certificados con el estándar de 27,5 mpg, los créditos ayudan a interrumpir el problema de quién viene primero, «la gallina o el huevo»; los coches que pueden andar con combustibles alternativos, o en las gasolineras que proporcionarán esos combustibles.

Etanol. El etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), también conocido como alcohol de grano, ha sido utilizado durante mucho tiempo como oxigenante para reducir las emisiones de CO, en este caso a la mezcla de gasolina/etanol se la denomina generalmente, *gasohol*. Pero ahora se discute mucho más extensamente como combustible potencial capaz de ayudar a reducir nuestra dependencia del petróleo importado.

El etanol se puede mezclar con una amplia gama de proporciones de gasolina. Las dos mezclas más comunes en los Estados Unidos son E10 (etanol 10%, gasolina 90%, del volumen) y E85 (etanol 85%, gasolina 15%). Motivado por AMFA, varios millones de vehículos de doble-combustible capaces de funcionar con cualquier gama de mezclas desde gasolina completamente pura a E85, han formado parte de la flota de automóviles de EE.UU. durante muchos años. De hecho, Henry Ford fabricó el original modelo T y el modelo posterior A capaces de utilizar doble-combustible etanol o gasolina.

Las modificaciones fundamentales requirieron hacer un vehículo de gasolina que incluyera etanol como doble-combustible y un sensor que detectara el tipo de combustible que estaba siendo bombeado al motor, los inyectores de combustible con tasa de flujo más altos se necesitaron acomodar a la densidad de energía más baja del etanol con respecto a la gasolina, y modificaciones electrónicas y de software para asegurar el funcionamiento apropiado del sistema de inyección. Además, son necesarias ciertas reformas en los materiales en líneas de combustible, los depósitos, y los surtidores de gasolina. Estas modificaciones son tan baratas que los fabricantes, motivados en parte por los beneficios de CAFE, a menudo ofrecen sus vehículos de doble-combustible sin ningún coste adicional.

La mayoría de los dueños de estos vehículos de doble-combustible no tienen la menor idea de que son capaces de funcionar con etanol, e incluso si lo hicieran, hay tan pocas gasolineras que ofrecen E85 que la mayoría de ellos nunca han tratado de utilizarlo. Para ayudar a informar a los compradores, se ha sugerido el equipamiento de esos vehículos de doble-combustible con alguna característica que los distinga, tal como la tapa del depósito de gasolina amarilla (simbolizando el color de maíz, de donde se obtiene la mayoría del etanol de EE.UU.). Habrá ciertas diferencias para conductores que utilicen E85. Por ejemplo, la densidad de energía de E85 es el 29% menor que la de la gasolina (Tabla 7.5), lo que sugiere que el E85 necesitaría vender el 29% menos por galón para ser equivalente en el contenido de energía. Por ejemplo, si la gasolina cuesta 3 dólares por galón, el E85 necesitaría costar no más de $0,71 \times 3$ o 2,13 dólares en coste efectivo. El vehículo que conduzca con un tanque de E85 disminuiría su coste de forma proporcional.

En Brasil, las grandes cantidades de etanol se obtienen de la fermentación de la caña de azúcar, el cual sule aproximadamente el 40% del combustible de vehículos no diesel. De hecho, toda la gasolina vendida en Brasil ahora debe tener por lo menos un 20-25% de etanol. En los Estados Unidos, cerca del 90% del etanol proviene del maíz, pero también se produce utilizando una base de petróleo como materia prima. Mientras que el maíz y la caña de azúcar han sido las fuentes tradicionales de etanol, hay un entusiasmo considerable estos días para obtener etanol de la celulosa (madera) procedente del material de desecho como los céspedes perennes de crecimiento rápido, tales como *switchgrass* y *miscanthus*. El etanol de celulosa compite necesariamente por el terreno con las cosechas de alimentos y su ratio

TABLA 7.5. Densidad de la energía del combustible

	(Btu/Galón)	(MJ/L)	% de gasolina
Gasolina	115.400	32,2	100
Etanol	75.670	21,1	66
E85	81.630	22,8	71
Metanol	56.600	15,8	49
M85	65.400	18,2	57
Petro-diesel	137.680	36,4	113
Biodiesel	121.600	32,1	100

Fuente: http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/energy_conv.html.

de equilibrio de energía (la energía obtenida dividida por la energía necesitada en la producción) sería mucho más alto que para el maíz o la caña de azúcar.

En términos de emisiones de CO₂, ha habido controversia sobre si el etanol de maíz es mejor que la gasolina. El quemar combustibles de biomasa tiene la ventaja inherente de que el carbón liberado a la atmósfera equivale al carbón que fue quitado durante la fotosíntesis. Ese equilibrio sencillo se contrarresta, sin embargo, por los combustibles fósiles necesarios para accionar la maquinaria de la granja, fabricar las sustancias químicas y los abonos, el proceso y transporte del combustible de biomasa, etcétera. Igualmente, la perforación, el bombeo, el refinamiento, y el transporte requerido para proveer de gasolina los tanques implican también una inversión en carbón que debe ser justificada al comparar la gasolina y el etanol. Con una contabilidad cuidadosa, las emisiones de gas invernadero del etanol de maíz son semejantes a las de la gasolina, la caña de azúcar es una fuente mejor, y la promesa del etanol de celulosa es mucho mejor que la del maíz o la caña de azúcar (Farrell *et al.*, 2006). Cualquiera de los tres es menos intensivo que la gasolina del petróleo, lo cual es un beneficio para la seguridad nacional.

Hay ventajas claras del carbón con respecto al etanol, y éstas pueden hacer que se desvíe el potencial del etanol ya que empeora la contaminación atmosférica convencional. Un estudio reciente (Jacobson, 2007) concluye que los vehículos abastecidos con combustible E85 tendrían emisiones apreciablemente más altas de gases orgánicos, especialmente formaldehído (HCHO) y acetaldehído (CH₃CHO), que podrían llevar a un aumento en la mortalidad relacionada con el ozono, de las hospitalizaciones, y de visitas a urgencias, especialmente en días soleados y áreas de *smog* como Los Ángeles.

Metanol. El metanol (CH₃OH), también conocido como alcohol de madera, ha sido el combustible elegido para los coches de alta competición en carreras. Tiene un valor en octanos mucho más alto que la gasolina, lo que permite a los motores ser diseñados con proporciones más altas de compresión para aumentar la potencia. Se quema con una temperatura de llama más baja que la gasolina o el gasóleo, así que las emisiones de NO_x son reducidas. Se quema más completamente, también, por lo que las emisiones de HC y CO son reducidas también.

El metanol también presenta problemas. Sus emisiones son mucho más altas en formaldehído (HCHO), una sustancia irritante de los ojos y un posible cancerígeno. La baja volatilidad del metanol puro hace difícil arrancar los motores en frío, y es altamente tóxico. Se quema con una llama que no se ve, y puede provocar situaciones especialmente peligrosas en un accidente que implique fuego. Además, su contenido de energía es sólo cerca de la mitad del de la gasolina, así es que se requerirían depósitos mucho más grandes o el tramo

que se recorriese sería reducido considerablemente. Algunos de los problemas del metanol puro pueden superarse utilizando una mezcla de metanol y gasolina. Una mezcla con un 85% de metanol y un 15% de gasolina (M85) eliminaría el problema del arranque en frío y proporciona también una llama visible. Por otro lado es mucho peor que el metanol puro, por lo que disuade de su uso. La mezcla tiene un valor de octanos (contra 87-92 para la gasolina) y un contenido volumétrico de energía de un poco más de la mitad que la gasolina. Mientras el aumento en la eficiencia de la combustión compensa ligeramente la densidad más baja de energía, el rango que se maneja para el M85 es todavía sólo del 60% con respecto a la gasolina. Finalmente, si el metanol llegara a estar extensamente disponible, sería posible aprovecharse del mayor nivel de octanos con motores más eficientes dedicados al uso M85.

Con respecto a emisiones de gases con efecto invernadero, dióxido de carbono, el metano derivado del gas natural produce ligeramente menos CO₂ que la gasolina. Por otro lado, si el metanol se obtiene del carbón, la emisión de CO₂ total liberada durante el procesamiento del carbón y la combustión del metanol podrían ser el doble que el de la gasolina (Moyer, 1989).

Biodiesel. El biodiesel puede generarse a partir de aceites vegetales, de grasas animales, o de grasas recicladas de los restaurantes. Es un combustible biodegradable, doméstico y una energía renovable que tiene el potencial de ayudar a reducir la necesidad de combustibles basados en el petróleo y su transporte, así como ayudar a los granjeros proporcionándoles un mercado para el petróleo procedente del exceso de soja. Es un combustible renovable cuya producción requiere poco o ningún combustible fósil, sus emisiones netas de CO₂ son sólo la cuarta parte que los del gasóleo estándar (U.S. DOE, 2006). El oxígeno en el biodiesel permite que tenga lugar una combustión más completa, y el contenido más bajo de azufre reduce las emisiones de sulfato. De hecho, la EPA, en las regulaciones del 2006, encuentra al biodiesel como un gasóleo ultra-bajo de azufre. Comparado con el gasóleo convencional, el biodiesel reduce substancialmente las emisiones de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, sulfatos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, y de partículas en suspensión. Las emisiones de NO_x, sin embargo, se incrementan.

El biodiesel puede mezclarse con el gasóleo convencional en cualquier tipo de mezcla, la mezcla más común es la B2 (2% gasóleo estándar) es popular por ser mejor lubricante comparado con los nuevos gasóleos de azufre ultra bajo. Otras mezclas comunes son el B5 y el B20. Los motores gasóleo convencionales pueden andar con B20 sin hacer ninguna modificación, pero concentraciones más altas pueden requerir cierto grado de modificación del motor para evitar mantenimientos o problemas operacionales. Una flota de camiones de basura y reciclaje en San José, CA, funciona actualmente con biogasóleo B100. El biodiesel tiene un número alto de Cetano (bueno para la ignición del combustible en el momento de arrancar cuando esta frío) y una lubricidad superior, que puede ayudar a alargar la vida del motor. La densidad de la energía de B100 (118.170 Btu/Gal) es ligeramente más baja que la del gasóleo No. 2 (normalmente alrededor de 129.000 Btu/Gal), pero a concentraciones bajas en las que se utiliza normalmente, esa disminución pasaría inadvertida. Ese biogasóleo según algunos informes puede causar problemas con ciertos tipos de materiales elastómeros. El B100, e igualmente en altas concentraciones, puede no ser apropiado para climas fríos ya que vuelve viscoso el combustible. Sin embargo, los paquetes de Winterización, tales como calentadores de combustible, pueden mitigar este problema, como se demostró con éxito en los vehículos del Parque Nacional de Yellowstone.

El biodiesel se produce a través de un proceso llamado *Transesterificación* en que la glicerina no deseada del aceite vegetal o la grasa se elimina por medio de reacciones químicas en las que está implicado un alcohol, tal como el metanol o el etanol, y un catalizador. El

catalizador es generalmente hidróxido de sodio o potasio. El producto final del biodiesel consiste en una cadena larga de metil ester. Aunque se ha intentado, utilizar directamente aceite vegetal o aceite reciclado de motores gasóleo pueden causar múltiples problemas al motor y debe evitarse.

El biodiesel puede utilizarse también para calderas o sistemas de calefacción en hogares. En estas aplicaciones, las emisiones de azufre se reducen drásticamente ya que la calefacción con petróleo tiende a tener altos contenidos en azufre, y el biodiesel no tiene casi ninguno. El B20, por ejemplo, puede reducir las emisiones de azufre casi un 20%. Las emisiones de NO_x se reducen aproximadamente en la misma proporción (U.S. DOE, 2006).

Gas Natural comprimido (CNG). Es utilizado por flotas de camiones, camionetas de reparto, y autobuses, especialmente en Canadá y Nueva Zelanda. El CNG es un combustible muy limpio, y con muy pocas emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono, partículas y tóxicos. Las emisiones de NO_x pueden ser más altas que la de la gasolina, pero sólo porque los sistemas de control de emisiones de NO_x no están tan desarrollados como aquellos designados para la gasolina. Se requieren depósitos pesados para contener un gas altamente presurizado, y en 3.600 libras por pulgada cuadrada de presión, almacena tres veces más volumen en cantidad de energía que su equivalente en gasolina. El metano es un gas de efecto invernadero más poderoso que el dióxido de carbono, así que un escape de metano podría ser más perjudicial para el calentamiento global que de gasolina. Los vehículos con CNG son calificados como combustibles alternativos beneficiosos por CAFE. Por ejemplo, un vehículo que recorra 25 millas por 100 ft^3 (STP) de gas natural tiene según CAFE una calificación de 200 mpg (véase el Problema 7.17).

Para contrarrestar el problema de encontrar una estación de servicio con CNG, los fabricantes han introducido un aparato que se pondría en los hogares llamado Phill (Figura 7.22).

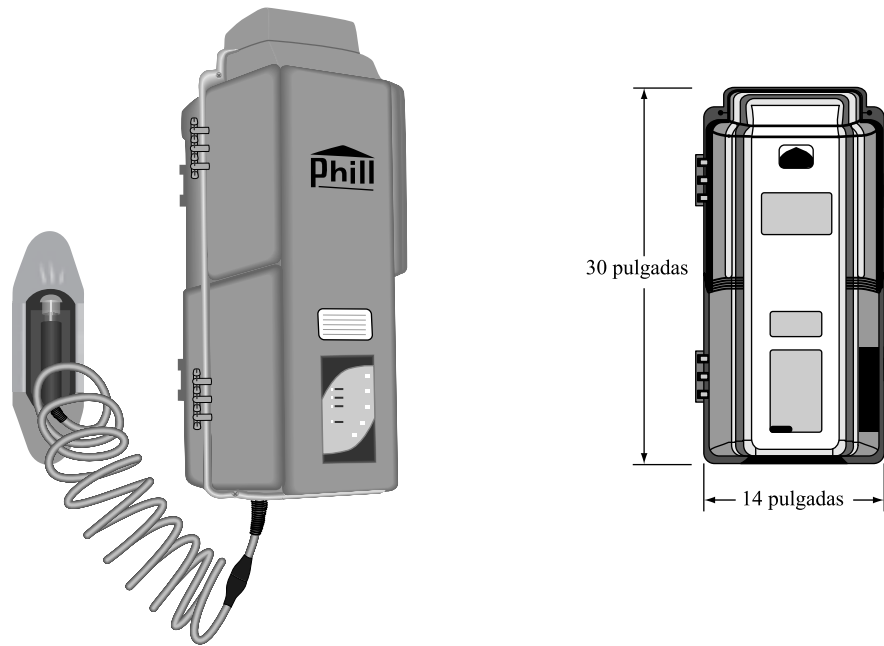


FIGURA 7.22. Phill es un aparato que se coloca en los hogares y que recarga de gas natural los vehículos que funcionan con CNG.

(Fuente: Cortesía de Fuel Maker Corporation.)

hasta 3.600 psi de gas natural, que permite abastecer durante la noche a un vehículo de CNG directamente de una línea de suministro de gas natural hasta el hogar.

La unidad que se monta en la pared tiene un pequeño compresor que puede proporcionar Gas Licuado de Petróleo (LPG). El LPG (propano) es otro combustible que ha sido usado por flotas de vehículos como autobuses escolares, camiones, excavadoras, taxis, y vehículos agrícolas. Algunos vehículos se han diseñado con doble depósito para poner gasolina o LPG, pero la facilidad de uso de dos fuentes de combustible se ve algo contrarrestada por el espacio agregado, por el peso, y por la complicación de cada sistema. Comparado con la gasolina, las emisiones de monóxido de carbono son algo menores; las emisiones de hidrocarburos son prácticamente las mismas pero menos reactivas; las emisiones de NO_x tienden a ser elevadas pero podrían ser menores con el desarrollo de sistemas de control adecuados; y el dióxido de carbono puede ser menor o mayor dependiendo de si el LPG deriva del petróleo o del gas natural.

Vehículos eléctricos

Algunas de las mayores promesas de reducción de los contaminantes atmosféricos de los vehículos a motor están basadas en aumentar, o reemplazar, los motores de combustión interna por motores eléctricos. Ahora, todos conocen los vehículos híbridos o eléctricos (HEV), los cuales se describieron en una edición previa de este libro «un coche para el futuro». Bien, el futuro ha llegado muy deprisa y los HEV y los llamados Vehículos Eléctricos Híbridos y Enchufables (PHEV) se están introduciendo, en 2006, Tesla Motors introdujo un turismo completamente eléctrico con unas fenomenales características en rendimiento, que ha reavivado el entusiasmo por los vehículos eléctricos (VE). Finalmente, algunos son optimistas sobre el rendimiento del hidrógeno o los vehículos con células de combustible como coches del futuro.

Vehículos Eléctricos Híbridos (HEV). Los HEV tienen un motor de combustión interna (ICE) y un sistema de carga eléctrica compuesto por un generador, un motor eléctrico, y una batería de almacenaje. Los dos sistemas designados se usan. En el diseño de *serie*, el ICE envía toda su potencia al generador. Entonces el generador carga las baterías o acciona el motor eléctrico que maneja las ruedas. El motor nunca envía directamente energía al coche. En el más popular designado como *en paralelo*, ambos, el ICE y el motor eléctrico, pueden suministrar potencia a las ruedas, e intercambiarse sucesivamente variando las condiciones de conducción.

La Figura 7.23 muestra una versión del sistema en paralelo de los HEV bajo varias condiciones de funcionamiento. Nótese la doble función del motor/generador. Cuando se manda energía eléctrica a un motor/generador, actúa como un motor eléctrico que envía energía al eje; cuándo el eje de energía se conecta, actúa como un generador enviando electricidad. Para conducciones muy lentas-rápidas, el coche puede correr enteramente con sus baterías. Al ir circulando, el ICE y el motor/generador (actuando como un motor eléctrico) proporcionan la energía, con quizá algún eje de energía que maneje un pequeño generador adicional para recargar las baterías. Cuándo se necesita más potencia, se usa el paquete de baterías para proporcionar energía adicional al motor eléctrico. Una ventaja adicional de la conducción eléctrica es la capacidad de regeneración del freno; esto es, cuando se está en punto muerto o cuando se frena los frenos el motor eléctrico devuelve la energía al generador que recarga las baterías con la energía que sería normalmente disipada por las pastillas de freno. Así, el dispositivo de almacenamiento de energía se carga en parte por el sistema de carga eléctrica y en parte por la frenada.

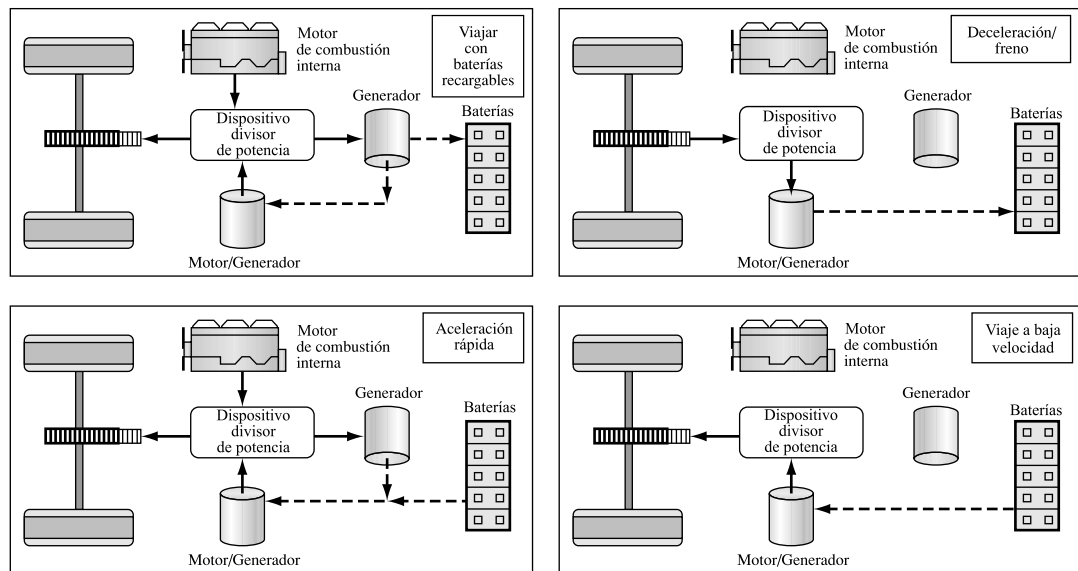


FIGURA 7.23. Muestra los flujos de energía a través de un HEV en paralelo bajo cuatro condiciones diferentes de conducción. La figura está hecha después del sistema Toyota Prius Hybrid Synergy Drive.

Los vehículos eléctricos híbridos y con enchufe (PHEV). Las baterías de tracción en un HEV convencional tienen dos propósitos. Proporcionan energía para la aceleración, y proporcionan un lugar para almacenar la energía capturada durante la ralentización o frenando. Ellos actúan principalmente como un búfer de energía, no como una fuente de energía para accionar el vehículo muy rápido, o muy lejos, sólo con electricidad. Un PHEV, por otro lado, es un HEV con capacidad extra de batería agregada para permitir la conducción del coche durante una distancia considerable con la energía de la batería únicamente. La intención sería cargar esas baterías, muy probablemente de noche y en casa, para que al día siguiente, las primeras 30 o más millas sean hechas por las baterías, y después de eso, el coche operaría como un HEV convencional que se mueve con gasolina. Con el típico modelo de conducción, probablemente la mitad o más de las millas conducidas serían hechas con electricidad en vez de con gasolina, lo cual podría fácilmente tener como resultado PHEV que pudieran viajar unas 100 millas por cada galón de gasolina (mas la entrada eléctrica).

Si los vehículos eléctricos como los PHEV se extienden, virtualmente no habría emisiones del tubo de escape, así es que la contaminación de la ciudad donde vehículos y personas conviven se trasladaría hacia el campo, que es donde suelen ubicarse las centrales eléctricas. No sólo cambiaría la ubicación de las emisiones, sino que el tipo de emisiones cambiaría también. Si las centrales eléctricas queman combustibles fósiles, entonces las emisiones de HC y CO serían reducidas, los NO_x podrían ser todavía un problema, y las emisiones de partículas y las emisiones de SO_x podrían aumentar mucho. Los problemas de la niebla fotoquímica (smog) se solucionarían fácilmente, pero la lluvia ácida y otros problemas de smog industriales podrían ser exacerbados. Por supuesto, hasta el punto en que la producción eléctrica quizás cambie los combustibles fósiles, especialmente el carbón, a fuentes de energía renovables o energía nuclear, habría una ventaja obvia de la calidad del aire aún junto a las ciudades. El beneficio adicional de manejar coches con combustibles domésticos antes que importar petróleo también es muy importante (el petróleo se utiliza para generar menos del 2% de la electricidad de EE.UU.).

Asumiendo que los PHEV se cargan de noche, cuando aproximadamente la mitad de los generadores de la nación descansan (y la energía barata), con la planificación y estímulos apropiados, una flota considerable podrían operar sin construir nuevas centrales eléctricas. De hecho, la única infraestructura adicional necesaria para un PHEV es un alargador. La Figura 7.24 muestra un escenario que indica que aproximadamente el 40% de las millas hechas por los vehículos de California podrían ser con vehículos eléctricos abastecidos por plantas que actualmente no trabajan mucho de noche.

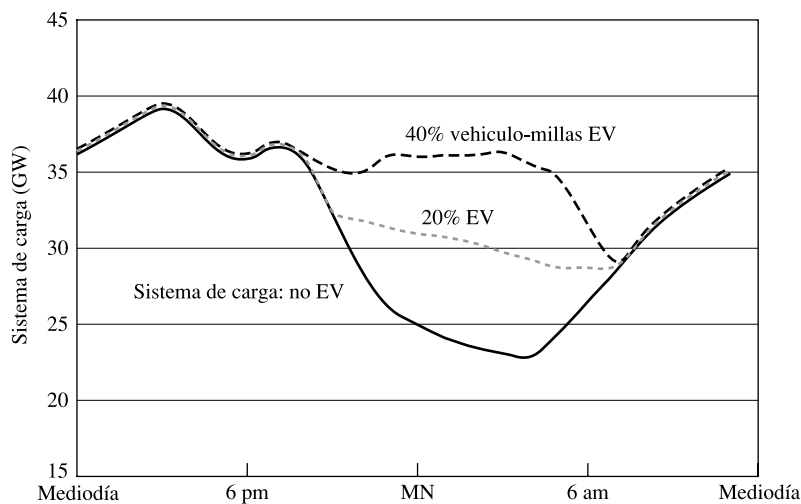


FIGURA 7.24. Muestra la típica curva de carga de un día en California y el impacto del 2% y el 40% de automóviles vehiculo-millas suministradas por energía fuera del máximo de utilización.

Como muestra el ejemplo siguiente, el coste del «combustible» para la electricidad en un PHEV eficiente es aproximadamente la cuarta parte que el de la gasolina. La indecisión actual por abrazar los PHEV está basada en lo concerniente al coste adicional de baterías y su probable longevidad. Asumiendo que esto será superado, los PHEV podrían ser la manera más rápida y más fácil de aliviar nuestra dependencia del petróleo extranjero y reducir la contaminación atmosférica urbana.

EJEMPLO 7.7. Coste de electricidad para un PHEV

Supongamos que un PHEV consigue 45 mpg mientras funciona con gasolina que cuesta 3 dólares el galón. Si toma 0,25 kWh al conducir 1 milla con electricidad, compara el coste del combustible para la gasolina y la electricidad. Asumir que la electricidad se compra en un valle de uso de energía a 6 centavos (¢) kWh.

Solución. Para recorrer una milla típica, el coste de la gasolina es

$$\text{Gasolina} = \frac{3,00 \text{ \$/gal}}{45 \text{ mi/gal}} \times \frac{100 \text{ ¢}}{\$} = 6,67 \text{ ¢/millas}$$

El coste al conducir con electricidad es

$$\text{Electricidad} = 0,25 \text{ kWh/mi} \times 6 \text{ ¢/kWh} = 1,5 \text{ ¢/milla}$$

Los vehículos eléctricos (EV). La vieja imagen de vehículos eléctricos con el diseño de cochecito de golf fue quebrantada en 2006 cuando una pequeña compañía llamada Tesla Motors introdujo los turismos totalmente eléctricos con un rango de recorrido de 250 millas que acelera de 0 a 60 mph en aproximadamente 4 segundos. Comparado con un PHEV, o aún un ICE convencional, un EV es especialmente sencillo ya que el sistema de conducción eléctrica consiste casi enteramente en apenas un motor/generador, un banco de batería, la transmisión, y la potencia electrónica. El peso extra de las baterías se compensa por las reducciones de peso con un sistema simple de conducción. Con un 90% de eficiencia, en el motor/generador Tesla de 185 kW (250 hp), por ejemplo, es mucho más pequeño, mas eficiente, y ligero que un modelo convencional ICE (su peso es de aproximadamente 70 libras y es del tamaño de una gran sandía).

Los vehículos eléctricos tienen inherentemente asociado un diseño beneficioso así como emisiones reducidas, al compararlos con los convencionales ICE. La curva del par de torsión (torque) para motores eléctricos es bastante diferente para los ICE (véase Figura 7.25), y es el pie-libra del giro del eje del par de torsión el que determina la habilidad de un coche para acelerar rápidamente. Los motores eléctricos tienen su par de torsión más alto en cero rpm, y continúa alto durante la mayor parte de sus curvas de motor-velocidad. Eso significa que ellos pueden acelerar rápidamente, especialmente cuando permanecen encendidos. Los ICE, por otro lado, tienen muy poco par de torsión a bajas rpm, y para alcanzar el máximo rendimiento, sus rpm tienen que ser mantenidas dentro de un margen muy estrecho, que se traduce en frecuentes cambios de marcha para mantener el par de torsión óptimo.

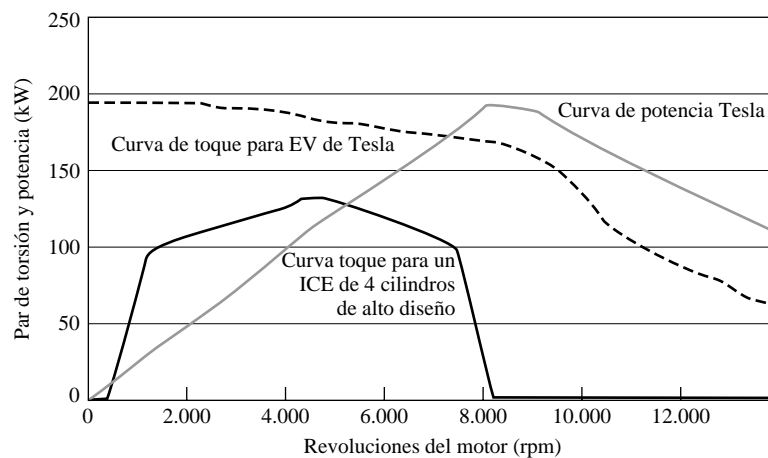


FIGURA 7.25. Curvas de par de torsión y potencia para el Tesla EV comparado con un motor de gran rendimiento de ICE. Los motores eléctricos muestran el par de torsión alto durante el periodo de aceleración del motor.

Los vehículos de célula de combustible (FCV). A ojos de algunos, el vehículo ideal del futuro sería uno que convierta al hidrógeno y al oxígeno en una célula de combustible para producir electricidad, el cual podría entonces accionar un sistema de conducción eléctrica. La única emisión del vehículo en sí sería agua pura. Varias tecnologías diferentes de células de combustible para vehículos eléctricos y aplicaciones inmóviles se han estado desarrollando durante varios años. La tecnología más apropiada para vehículos se llama membrana de intercambio de protones de célula de combustible (PEM) (a veces llamada membrana de polímero electrolítico de células de combustible).

Como muestra la Figura 7.26, una célula de PEM consiste en dos electrodos porosos de difusión de gases separados por una membrana delgada que permite a los iones positivos del hidrógeno pasar a través de ella, mientras que bloquea los electrones y neutrones del gas. El catalizador incita al gas de hidrógeno que pasa a disociarse en protones y electrones. Los protones pasan por el electrolito y los electrones fluyen por un circuito externo que genera fuerza eléctrica. Los iones y electrones del hidrógeno se recombinan en el cátodo, formando agua. Una sola célula produce cerca de 1/2 voltio, muchas células se conectan en serie para formar un paquete de células de combustible con el voltaje suficiente para cargar baterías o accionar el motor eléctrico del vehículo.

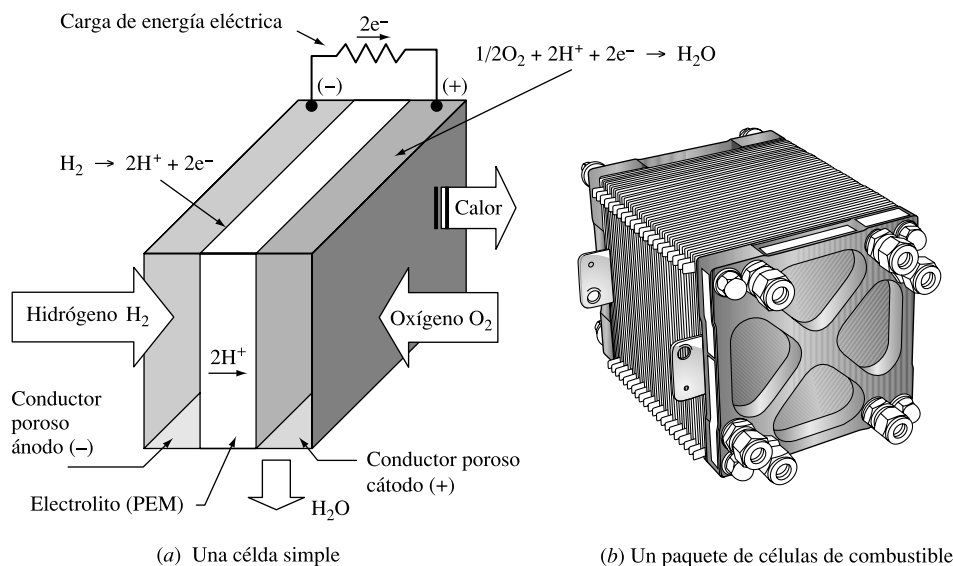


FIGURA 7.26. Configuración básica de una célula individual en una célula de combustible de un PEM. Un paquete de células de combustible consiste en múltiples células conectadas en serie.

La fuente de hidrógeno para una célula de combustible puede ser de varios combustibles de hidrocarburos, incluido el gas natural, e incluso la gasolina, o puede ser el gas de hidrógeno obtenido por la electrólisis del agua. En circunstancias normales, el gas natural podría ser desprovisto de su hidrógeno usando vapor y un catalizador en un combustible reformado. El remanente de CO_2 se libera a la atmósfera, así es que hay emisiones de gas invernadero. El segundo enfoque, la electrólisis, implica pasar una corriente eléctrica por agua para romper parte de las moléculas de H_2O , liberando los gases H_2 y O_2 . Esencialmente no se producirían emisiones de gas invernadero si la electricidad para la electrólisis proviene de fuentes solares, del viento, o la nuclear. La eficiencia general de la electricidad del hidrógeno y la electricidad generada por células de combustible es muy baja. Como muestra la Figura 7.27, esa conversión es sólo aproximadamente la tercera parte de eficiente que las baterías en un EV.

El hidrógeno puede ser presurizado y almacenado como un gas comprimido, pero aún en 8.000 psi, tendría un volumen casi cinco veces mayor que el necesario para almacenar la misma energía como gasolina. Al menos un fabricante trata de desarrollar a menos $253^\circ C$, un sistema de almacenamiento de hidrógeno líquido. Aún como líquido, la densidad de energía del hidrógeno es todavía sólo la cuarta parte que el de la gasolina. El hidrógeno

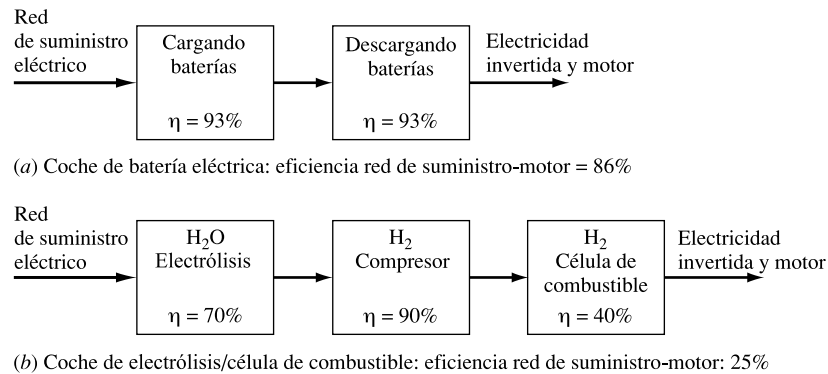


FIGURA 7.27. La eficiencia de la red eléctrica para liberar potencia eléctrica en el motor de un coche de batería eléctrica es tres veces más eficiente que la electrólisis que proporciona el hidrógeno para un vehículo de células de combustible.

(Fuente: Cortesía de Motores Tesla).

también se puede almacenar en forma de hidruros metálicos en los que el gas de hidrógeno es absorbido en la estructura cristalina de un metal como el titanio o el magnesio. Los hidruros metálicos han sido utilizados para almacenar hidrógeno para el uso experimental de células de combustible en autobuses, pero asuntos como el peso y el volumen son todavía significativos. Para almacenar la misma energía de hidruro metálico como unos 15 galones, requeriría un tanque de 150 libras de gasolina, un tanque de 45 galones pesa aproximadamente 600 libras de peso.

Los coches de células de combustible tienen numerosos conflictos que superar antes de que puedan considerarse como una tecnología viable. Aparte de los problemas técnicos de la complejidad, el peso, la gama, y de la aceleración del vehículo mismo, hay cuestiones que resolver sobre de dónde procederá el hidrógeno en primer lugar, o cómo será transportado y distribuido por las estaciones de abastecimiento de combustible. El problema de quien viene primero «la gallina o el huevo», coches accionados con células de combustible o estaciones de servicio con combustible de hidrógeno, es problemático.

Emisiones de gas invernadero *well-to-wheels*. Un *well-to-wheels* (del pozo a las ruedas) es el análisis de las emisiones de CO₂ empezando en la fuente de combustible y terminando con la potencia cedida a las ruedas. Para un coche convencional accionado por gasolina, el análisis es razonablemente claro. Empieza con una estimación de la eficiencia con la que el petróleo es extraído del suelo, es procesado en gasolina, y transportado a la gasolinera local (alrededor del 82%). Combinando la suposición de que todo el carbono que contiene la gasolina se libera en forma de CO₂, junto con la estimación de las millas por galón, obtenemos las emisiones por milla. Para PHEV, EV, y FCV, necesitamos estimar las emisiones de CO₂ por kWh de electricidad, que depende de la combinación de combustibles y eficiencia de la fuente de esa energía. Y necesitamos una estimación de millas por kWh. Para PHEV, que quemen gasolina y funcionen con electricidad, necesitamos asumir alguna proporción de millas conducidas con cada una de las fuentes de energía. En otras palabras, una comparación entre estos tipos de vehículos depende mucho de las suposiciones que hagamos.

La Figura 7.28 muestra un análisis *well-to-wheels* en el que el carbón de la electricidad es el promedio de la red de suministro de EE.UU. (incluyendo el 96% de eficiencia en la transmisión). Para el PHEV, la mitad de las millas conducidas son impulsadas por electricidad alimentada a 0,25 kWh/milla, y la otra mitad por gasolina a 45 mpg (un poco inferior a

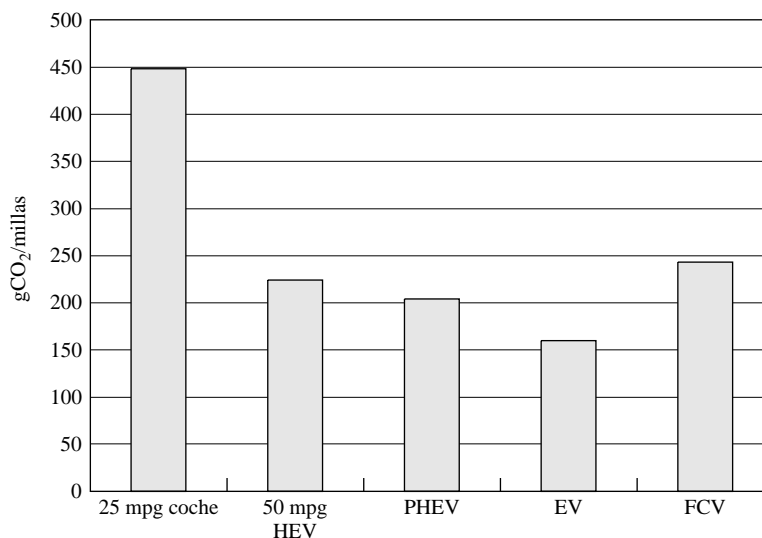


FIGURA 7.28. Análisis *well-to-wheels* para el carbono de cinco vehículos.

Suposiciones: *well-to-wheels* gasolina 11,2 kg CO₂/gal; la electricidad media de la red de suministro 640 g CO₂/kWh (incluyendo un 96% de eficiencia de la red de suministro); HEV: 50 millas/galón; PHEV: media de las millas con gasolina @ 45 mpg, la mitad en 0,25 kWh/m; 25 EV: 0. kWh/m; FCV: 0,36 millas/MJ, el gas natural @ 14,4 gC/MJ, y una eficiencia del 61% NG-to-H₂.

los 50 mpg del EV, para justificar el peso extra de las baterías). Otras suposiciones y datos clave se muestran en la figura. Comparando las 50 mpg del HEV, el PHEV tiene un 9% de carbono menos, y el EV es un 29% menor. Interesa notar que el vehículo de célula de combustible es responsable de la emisión de un 8% más de carbono que un coche convencional de 50 mpg y el 53% más que un vehículo de batería eléctrica.

Las emisiones de carbono asociadas con la electricidad para el PHEV y el EV en la Figura 7.28 provienen de la media de la red de suministro de EE.UU. La eficiencia general de esa energía es menos de la tercera parte, y más de la mitad de ésta se genera con el carbón de alta intensidad de las centrales eléctricas que queman carbón. Si nos imaginamos que la energía procede de un sistema más nuevo y un 60% más eficiente, plantas de energía de gas natural, plantas de ciclo combinado (NGCC), y con un sistema de suministro de red eléctrica un 96% más eficiente, las emisiones de carbono para el EV disminuirían cerca de 76 g CO₂/milla, que es la tercera parte de un HEV de 50 mpg (*véase* el Problema 7.23).

Hay otra posibilidad para reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero y contaminantes criterio de nuestra flota de automóviles. Tanto los PHEV como los EV podrían conseguir su electricidad indirectamente del sol utilizando como red de suministro la conexión fotovoltaica (PV). Bajo un esquema llamado «medición neta» (net metering), el propietario de un sistema PV puede vender energía eléctrica a la red de suministro siempre que produzca más energía de la que necesita, y comprarla de nuevo en cualquier momento. La Figura 7.29 ilustra el concepto. Como el Ejemplo 7.8 sugiere, una serie PV aproximadamente del tamaño del techo de un garaje de un sólo coche podría generar suficiente electricidad para conducir un PHEV o un EV eficientes más de 10.000 millas por año libres de contaminación gracias a la energía solar. Los aspectos económicos son también interesantes. Como ha demostrado el Ejemplo 7.7, la electricidad utilizada para sustituir a la gasolina tiene un valor aproximado de 0,25 dólares/kWh, que es más o menos el coste actual de la electricidad de PV sin ningún tipo de subvención.

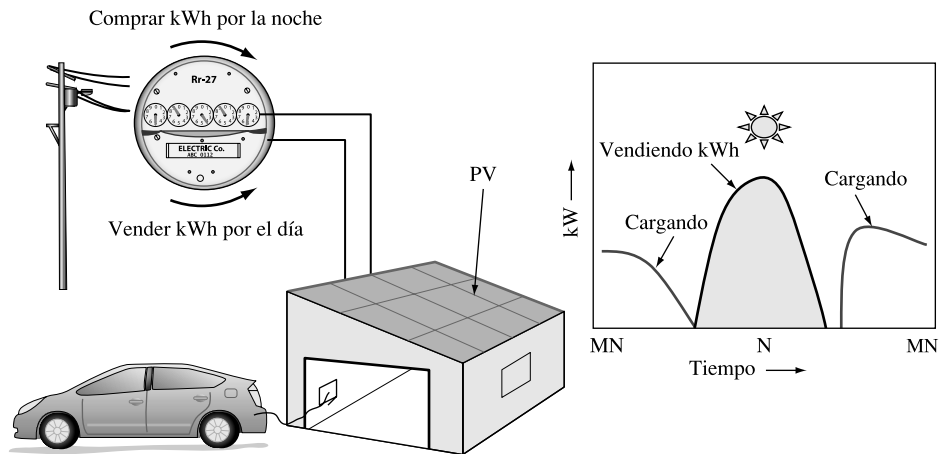


FIGURA 7.29. Un panel fotovoltaico en el tejado de un garaje para un solo coche con una ubicación razonablemente soleada podría proporcionar suficiente energía para que un PHEV o un EV viajara más de 10.000 millas por año.

EJEMPLO 7.8. Conducir con luz solar

A «pleno sol» (definido como 1 kW/m^2 de radiación solar), una serie eficiente al 15% de PV puede generar $0,15 \text{ kW/m}^2$ DC de energía en test con condiciones estándar. Después de tener en cuenta la suciedad, los efectos de la temperatura, y la conversión de CC a CA, cerca del 75% será cedido a la red de suministro. Para una ubicación con una insolación media anual (radiación solar) equivalente a 5 horas/día de pleno sol, ¿cuántos kWh por día podrían generarse? Si un EV o un PHEV requieren $0,25 \text{ kWh}$ de energía de la red de suministro para viajar 1 milla, ¿cuántas millas pueden conducir con la electricidad generada por una serie PV de 15 m^2 (161 ft^2)?

Solución. La media diaria de energía generada por la serie de PV sería

$$\text{PV energía diaria} = 15 \text{ m}^2 \times 0,150 \text{ kW/m}^2 \times 0,75 \times 5 \text{ hr/día} = 8,44 \text{ kWh/día}$$

A $0,25 \text{ kWh/milla}$, el vehículo podría conducir

$$\text{Millas anuales} = \frac{8,44 \text{ kWh/día}}{0,25 \text{ kWh/milla}} \times 365 \text{ día/año} = 12.320 \text{ millas/año}$$

7.9. Fuentes inmóviles

La combustión no evacuada de combustibles fósiles es responsable del 90% del SO_x y de casi la mitad del NO_x y de PM_{10} emitidos en los Estados Unidos. La mayor parte de éste es liberado por las centrales eléctricas, y muchas emisiones de estas centrales resultan de la combustión del carbón. Ambos acercamientos, reguladores y tecnológicos, para reducir estas

emisiones son muy diferentes a los descritos anteriormente para los vehículos a motor. Aunque las mayores emisiones de las fuentes estacionarias o inmóviles se deben a la combustión de combustibles fósiles, otros procesos como la evaporación de sustancias orgánicas volátiles, la molienda, y los incendios forestales, pueden ser fuentes importantes. Nuestro interés principal, sin embargo, será la combustión.

Ya que la mayoría de los gases contaminantes se producen durante la combustión, una de las más importantes, pero a menudo pasada por alto, aproximación para reducir las emisiones, es simplemente, reducir el consumo de combustibles fósiles. Hay tres amplios planteamientos que pueden utilizarse para reducir el consumo de combustibles fósiles: (1) Aumentar la eficacia de conversión del combustible en energía, (2) aumentar la eficacia con la cual la energía es utilizada, y (3) sustituir las fuentes de energía por otras menos contaminantes. Podemos observar progresos en los tres planteamientos anteriores. La eficacia en la conversión del combustible en electricidad por las centrales eléctricas ha mejorado en un óctuplo desde aquel 5% de eficacia de las plantas originales de Edison de hace un siglo, a casi un 40% para una central eléctrica moderna alimentada con carbón, y casi un 60% para las centrales eléctricas de ciclo combinado (NGCC) alimentadas con el nuevo gas natural. Las alentadoras ganancias se han obtenido mejorando la eficacia en la utilización de la energía, y algunas estimaciones sugieren que las mejoras hechas en los motores eléctricos o en los controles, como mejores sistemas de alumbrado, o procesos de fabricación más eficaces, en adelante, pueden reducir a la mitad las demandas de electricidad per cápita. El tercer planteamiento es reducir nuestra confianza en los combustibles fósiles aumentando la producción de energía eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica y las fuentes nucleares.

En caso de que los combustibles fósiles sigan extendiéndose, hay tres proposiciones generales que pueden usarse para reducir emisiones:

1. Los *controles de pre-combustión* reducen la emisión potencial del combustible en sí mismo. Los ejemplos incluyen cambios de combustibles con menos contenido en azufre o nitrógeno en las centrales eléctricas. En algunos casos, los combustibles fósiles pueden ser física o químicamente tratados para eliminar algo de azufre o de nitrógeno antes de la combustión.
2. Los *controles de combustión* reducen emisiones mejorando el mismo proceso de combustión. Los ejemplos incluyen quemadores nuevos en centrales eléctricas que reducen las emisiones de NO_x , y nuevas calderas de lecho fluidizado que reducen ambos, NO_x y SO_x .
3. Los *controles post-combustión* captan las emisiones después de que se hayan formado pero antes de que se disipen en el aire. En las centrales eléctricas, éstos pueden combinarse con dispositivos de recolección de partículas y con técnicas de desulfurización del gas en la chimenea, usadas después de la combustión pero antes de que la chimenea los expulse.

Las centrales eléctricas de combustión de carbón

Las centrales eléctricas que funcionan por combustión de carbón generan más de la mitad de la electricidad de los Estados Unidos. Hacen esto por el mínimo coste de esta fuente de energía. Además, en los Estados Unidos el recurso del carbón es lo suficientemente abundante como para poder suministrar a esas centrales eléctricas durante decenios. Esos beneficios están algo descompensados frente al daño medioambiental causado por el carbón. No sólo son las plantas de carbón las responsables de emitir grandes cantidades de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, y partículas, también emiten dos veces más CO_2 por kWh que

el generado por plantas que funcionan con gas natural. Los controles de emisiones anticipados para el carbón fueron diseñados para producir partículas más pequeñas usando equipamientos de post-combustión tales como «cámaras de filtros» (baghouses) y precipitadores electrostáticos. Más recientemente, especialmente como resultado de la seria conciencia creada por la lluvia ácida y la conversión de gases SO_x y NO_x en partículas de sulfato y de nitrato, ha cambiado algo la posición sobre las cámaras de combustión rediseñadas para reducir los NO_x , y los controles de limpieza para los SO_x .

Antes de entrar en cualquier tipo de detalle de éstas y otras técnicas de control de emisiones, es útil introducir el funcionamiento de una típica central eléctrica que quema carbón, como se muestra en la Figura 7.30. En esta planta, el carbón aplastado en un pulverizador se quema para conseguir vapor en una caldera con un sistema de generador de turbina. El vapor, en este caso, se condensa usando una torre de refrigeración para disipar el calor desperdiciado a la atmósfera, y una vez condensado es entonces bombeado de vuelta a la caldera. El gas del tiro de la chimenea de la caldera se envía a un precipitador electrostático, el cual añade carga a las partículas de la corriente del gas a fin de que puedan ser atraídas por electrodos que las retienen. Posteriormente, un limpiador húmedo rocía una lechada de caliza sobre el gas del tiro de la chimenea, precipitando el azufre y quitándole el fango de sulfato de calcio o de sulfito de calcio, el cual luego debe ser tratado y dispuesto.

Toda esa emisión controlada mostrada en la Figura 7.30 es muy cara, hoy en día cuesta cerca del 40% de la construcción de una nueva central eléctrica por combustión de carbón. No sólo tener controles de emisiones cuesta mucho en términos monetarios, también acostumbran a subir aproximadamente el 5% de la energía generado por la planta, reduciendo la eficacia global de la misma.

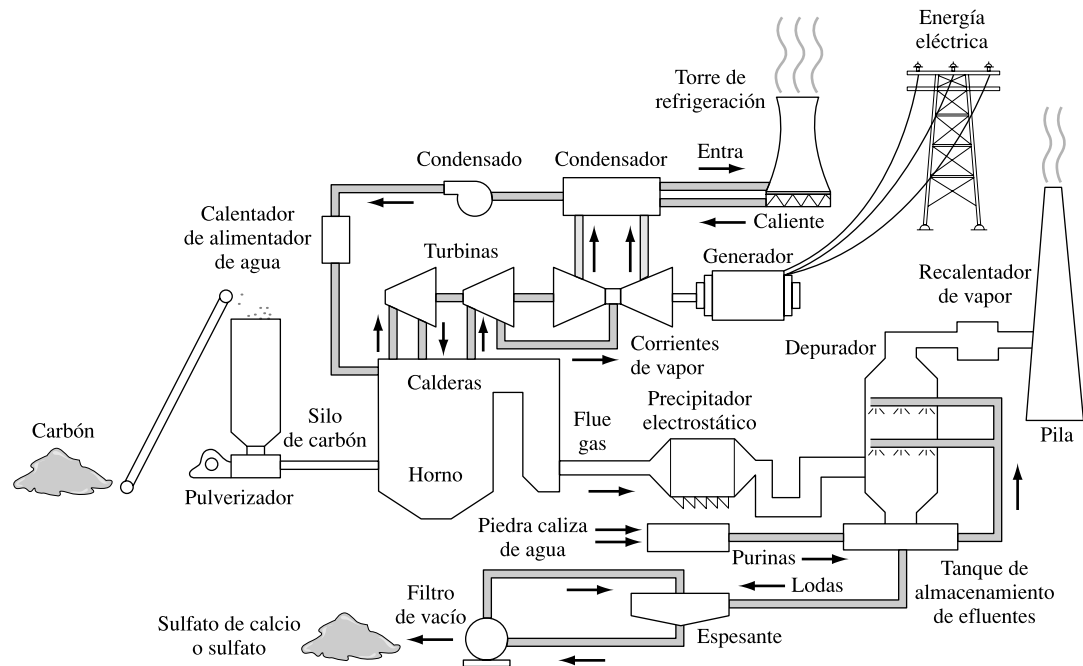


FIGURA 7.30. Típico modelo de central eléctrica que quema carbón usando un precipitador electrostático para el control de partículas y piedra caliza para depurar el SO_2 . En la torre de refrigeración se muestra el control térmico de la contaminación.

Los controles de precombustión

Uno de los dos controles técnicos de pre-combustión, que se usaron en centrales eléctricas que funcionan quemando carbón, para controlar las emisiones de azufre es la *conmutación del combustible*. Como el nombre sugiere, implica sustituir el carbón con contenido más alto de azufre por un combustible bajo en azufre, o quizá, mezclar los dos. El cambio de combustible puede hacer más pequeñas las emisiones de SO₂, aproximadamente del 30 al 90%, dependiendo del azufre contenido en el combustible usado para la combustión. A menudo, el cambiar de combustibles puede ser una medida temporal tomada sólo durante un periodo de tiempo, como cuando las condiciones atmosféricas son particularmente adversas.

El azufre contenido en el carbón algunas veces se expresa en tanto por ciento, o, muy a menudo, en términos de masa de emisiones de SO₂ por unidad de calor que da energía. El carbón de una central eléctrica típica tiene un contenido de azufre del 0,2 para el 5,5% (peso), correspondiendo a una tasa no controlada de emisiones de SO₂ de aproximadamente 0,4 para 10 lb/MBtu (0,17 para 4,3 g/MJ). Las Normas de funcionamiento para nuevas fuentes (NSPS) para plantas de carbón restringen las emisiones a no más de 1,2 lb/MBtu (0,5 g/MJ). El carbón que puede cumplir las NSPS sin controles se llama, algunas veces, carbón de «conformidad», o más informalmente, carbón de «azufre bajo».

En números redondos, menos de la mitad de la reserva de carbón de Estados Unidos está en la mitad del este de Estados Unidos (principalmente Illinois, Virginia del Oeste, Kentucky, Pensilvania, y Ohio), y la otra mitad está en los Estados Unidos occidentales (Montana, Wyoming, Colorado, y Tejas). Mientras esa distribución es casi pareja, la posición de las reservas de carbón de azufre bajo está muy dispersa. La mayor parte de nuestro carbón de azufre bajo, cerca del 85%, está ubicado en los estados occidentales (las únicas excepciones notables son pequeñas reservas en el oeste de Virginia y Kentucky). Pero las dos terceras partes de nuestro consumo de carbón y las tres cuartas partes de la producción tienen lugar al este del Mississippi. A medida que aumente la confianza en el combustible cambiado, entonces, aumentará el coste de transportar el carbón desde la mina hasta las plantas de energía. También afectaría significativamente a la economía de numerosos estados si las minas del este disminuyen su producción mientras las occidentales la aumentan. Además, el carbón occidental a menudo tiene una ceniza, humedad, y contenido en energía diferente, lo que puede requerir modificaciones para las centrales eléctricas existentes que utilizan el combustible conmutado. Tal coste, sin embargo, es relativamente menor comparado con el coste del combustible bajo en azufre.

El otro planteamiento de pre-combustión actualmente en uso para reducir las emisiones de azufre es limpiar el carbón. El azufre del carbón está vinculado bien a cualquier molécula de carbón en sí misma, en cuyo caso la pre-limpieza requeriría un tratamiento químico o biológico (ahora en investigación), o puede estar en forma de pirita inorgánica (FeS₂), la cual puede separarse fácilmente usando un tratamiento físico. La pirita tiene una densidad específica 3,6 veces más grande que la del carbón, y esta diferencia permite varios «lavados» para separarlos. La limpieza física no sólo reduce el sulfuro contenido en el carbón sino que también reduce el contenido de ceniza, aumenta la energía por unidad de peso de combustible (que reduce el coste del transporte del carbón y su pulverización), y crea mas uniformidad en el carbón que puede aumentar la eficiencia de la caldera, estos beneficios pueden compensar mucho el coste de la limpieza del carbón. Se ha estimado que esta simple limpieza del carbón puede reducir las emisiones de azufre en aproximadamente un 10%.

Combustión de lecho fluidizado

La Combustión de Lecho Fluidizado (FBC) es una de las alentadoras tecnologías del carbón más limpias. En una caldera FBC, el carbón machacado y mezclado con la caliza queda en suspensión (fluidizado) ayudado por el aire inyectado rápidamente desde el fondo del lecho o cama.

Los óxidos de azufre formados durante la combustión reaccionan con la caliza (CaCO_3) para formar sulfato de calcio sólido (CaSO_4), que cae al fondo del horno y desaparece. Las tasas de eliminación de azufre pueden ser mayores del 90%.

En una caldera FBC, el calor fluidiza las partículas, que están en contacto directo con los tubos de la caldera. Esto facilita mucho que el calor sea transferido a los tubos de la caldera por conducción, lo que es mucho más eficiente que la convección y la radiación del calor transferido que tiene lugar en una caldera convencional. El incremento en la eficacia permite el transporte del calor a las calderas para funcionar a unos 800°C , lo cual es la mitad de la temperatura de las calderas convencionales, y está bien por debajo del umbral de 1.400°C en el que se forman los NO_x . Además del control eficiente de los SO_x y los NO_x , las calderas FBC son menos sensibles a las variaciones de la calidad del carbón. El carbón con un contenido más alto de ceniza puede quemarse sin ensuciar las superficies de intercambio de calor ya que la inferior temperatura de combustión está por debajo del punto de fusión de la ceniza. De hecho, las cámaras de combustión de lecho fluidizadas pueden quemar eficazmente casi cualquier combustible sólido, incluyendo residuos municipales, el estiércol de vaca, y los desechos agrícolas como la corteza de los árboles.

La aplicación a escala de la utilidad FBC simplemente está comenzando, la primera unidad se puso en funcionamiento en 1986. Si bien todavía la tecnología está siendo modificada y mejorada, las ventajas de flexibilidad del combustible y los inherentes controles de emisiones, le han permitido a FBC cruzar el umbral comercial, y en 2005, la mayoría de los fabricantes de calderas las ofrecieron como un paquete estándar.

Gasificación integrada en ciclo combinado

Otra tecnología prometedora, denominada gasificación integrada de ciclo combinado (IGCC), ofrece la combinación del incremento de la eficacia de la combustión con una reducción de las emisiones (Figura 7.31). En la primera etapa de un IGCC, los lodos del carbón se ponen en contacto con la corriente para formar el gas combustible, o *syngas*, compuesto mayoritariamente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2):



El *syngas* se limpia antes, eliminando la mayor parte de las partículas, el mercurio, y el azufre, y entonces se quema en una turbina de gas de alta eficacia que da vueltas gracias a un generador. La unidad de separación de aire proporciona N_2 para enfriar la turbina de gas y O_2 para aumentar la eficacia de la combustión del *syngas*. El residuo caliente de la turbina de gas recorre un ciclo de corriente convencional, generando más electricidad. Despide menos energía en el proceso de gasificación, la combinación de la turbina de gas y la turbina de corriente compensa esas pérdidas, la eficiencia global de electricidad producida por el combustible puede acercarse al 45%. Esto es considerablemente más alto que las mejores plantas pulverizadoras de carbón las cuales normalmente producen menos del 40%.

Las plantas IGCC son más caras que las de carbón pulverizado, y tienen problemas al competir económicamente con las plantas de ciclo combinado que funcionan con gases naturales. Hasta el 2006 había sólo cuatro plantas de estas en el mundo.

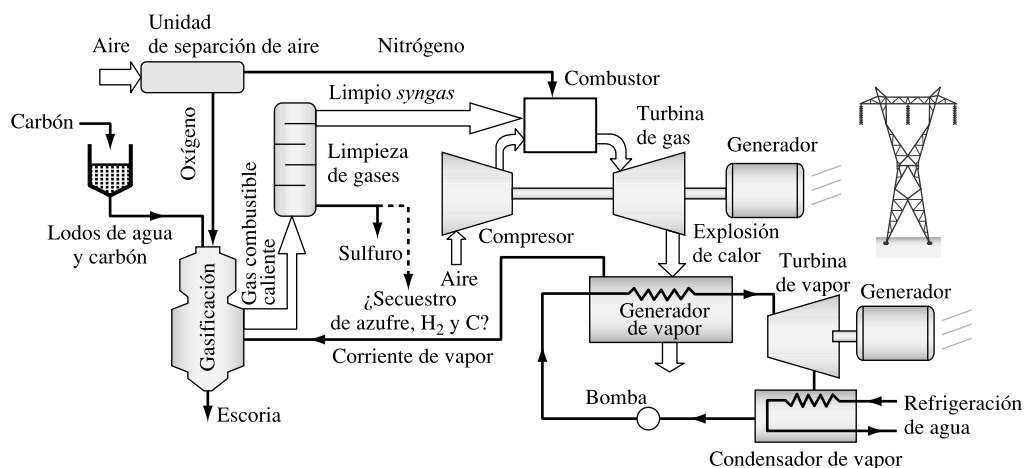


FIGURA 7.31. Gasificación integrada de ciclo combinado. La gasificación del carbón es un combustible eficiente para la turbina de gas; calor residual de la turbina de gas de ciclo de vapor. El CO_2 es eliminado durante la limpieza del gas, ofreciendo la oportunidad de extraer el carbono y a la larga ayudar a reducir los impactos del calentamiento global.

IGCC con eliminación de carbón

Lo más interesante de las IGCC es que se basan en el control potencial de las emisiones de carbono de las centrales eléctricas que funcionan quemando carbón. Primero convierten el carbón en *syngas*, es posible diseñar una plataforma que limpie el gas de tal manera que el carbono pueda extraerse antes de la combustión. Haciendo esto, es posible construir centrales eléctricas de «carbón limpio» que podrían aprovecharse de la abundancia relativa del carbón sin contribuir demasiado al calentamiento global.

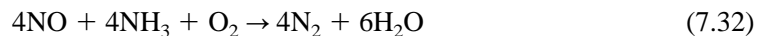
La llave, por supuesto, se encuentra en la manera de almacenar todo ese carbono, esencialmente para siempre. Una de las promesas más alentadoras es el almacenamiento permanente del CO_2 en formaciones geológicas como profundos acuíferos salinos. Estas formaciones consisten en rocas altamente porosas, similares a aquellas que contienen el petróleo y el gas, pero sin los hidrocarburos producidos por nuestros combustibles fósiles. En lugar de eso se llenan de agua conteniendo altas concentraciones de sales disueltas de las rocas circundantes. Cuando estas formaciones se sellan con una roca impermeable podría ser viable el almacenamiento de CO_2 para un futuro indefinido.

Control de las emisiones de NO_x

Recordemos que los óxidos de nitrógeno se forman en parte por la oxidación del nitrógeno en el mismo combustible (NO_x combustible) y en parte por la oxidación del nitrógeno en el aire de combustión (NO_x termal). Las centrales eléctricas de carbón, son las responsables de aproximadamente una cuarta parte del total de las emisiones de NO_x en los Estados Unidos, y de ellas más de la mitad es NO_x termal. Las modificaciones en los procesos de combustión descritas a continuación están diseñadas para reducir ambas fuentes de NO_x . En una técnica llamada *bajo exceso de aire*, la cantidad de aire disponible para la combustión se controla cuidadosamente para que sea la mínima cantidad necesaria para una combustión completa. La tecnología de bajo exceso de aire puede actualizarse en algunas calderas a bajo precio, reduciendo del 15 al 50% las emisiones de NO_x .

La tecnología de segunda generación *low NO_x burner* (quemador de bajo NO_x) promete reducir significativamente la formación de óxidos de nitrógeno, y puede ser renovada a partir de los hornos ya existentes. Los quemadores de bajos NO_x emplean un dispositivo de combustión que retrasa la mezcla de combustible y aire en la caldera. En la primera etapa de combustión, el combustible empieza a arder en una cámara estanca, obligando al combustible de nitrógeno a liberarse como gas nitrógeno, N₂, en vez de NO_x. La siguiente etapa introduce más aire para que tenga lugar la combustión completa del combustible. Parece probable una reducción potencial de NO_x del 45 al 60%. Otra modificación de la combustión incorpora un dispositivo quemador para el control del NO_x combinado con la inyección de caliza que controla el SO₂. Esta tecnología, *Multidispositivo Quemador y de Inyección de Piedra Caliza* (LIMB) esta todavía en desarrollo pero promete.

Mientras las teorías mejoradas de combustión son, hoy por hoy, el método principal de control de emisiones, los nuevos controles de post-combustión pueden aumentar o reemplazar a los quemadores de bajo NO_x. Tal tecnología *Reducción Catalítica Selectiva* (SCR), esta siendo extensamente utilizada en Europa y Japón, pero sólo recientemente a sido aplicada al carbón de alto contenido en azufre de los Estados Unidos. Con los procesos de la SCR, el amoníaco (NH₃) se inyecta en la caldera como gas de combustión, y la mezcla pasa a través de un lecho catalizador en el cual el NO_x y el NH₃ reaccionan para formar nitrógeno y vapor de agua. Las reacciones primarias son

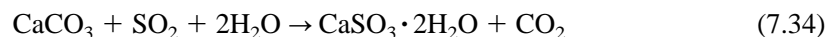


Se estima que la SCR para eliminar el 90% del NO_x tendría un coste adicional de 66 dólares/kW (dólares de 1996) del coste de una central eléctrica de carbón de 250-MW, lo cual se traduce para 30 años, en un coste extra de aproximadamente en 0,3 centavos/kWh (U.S. DOE and Southern Company, 1997).

Desulfurización de los gases de combustión (depuradores)

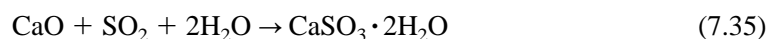
La tecnología de la desulfurización de los gases (FSD) puede clasificarse en *húmedos* o *secos* dependiendo de la fase en la cual tengan lugar las reacciones, y como *descartadores* o *regeneradores*, dependiendo de si el azufre del gas de combustión es descartado o reconvertido en una forma utilizable. La mayoría de los depuradores de los Estados Unidos utilizan procesos húmedos y descartadores.

En la mayoría de los depuradores húmedos, la caliza (CaCO₃) finalmente pulverizada se mezcla con agua y se crea un lodo que es pulverizado a los gases de combustión. El gas de combustión SO₂ se absorbe por el lodo produciendo sulfito de calcio (CaSO₃) o un sedimento de sulfato cálcico (CaSO₄). El sedimento se elimina del depurador como un fango. Aunque las reacciones químicas entre el SO₂ y la caliza implican un número de etapas, en general, el resultado de la reacción es un dihidrato inerte de sulfito de calcio.



Aproximadamente el 90% del SO₂ puede captarse de los gases de combustión usando caliza en depuradores húmedos.

Los depuradores húmedos a veces usan cal (CaO) en lugar de caliza en el lodo y aplicamos la siguiente reacción general



Los lodos de cal pueden lograr mayor eficacia en la eliminación del SO_2 , hasta un 95%, sin embargo, la cal es más cara que la caliza, así es que no se utiliza demasiado. Los depuradores secos deben usar cal, y esto incrementa el coste siendo esta una de las razones que explica su relativa falta de uso.

Aunque los depuradores húmedos pueden capturar fracciones muy altas de SO_2 de los gases de combustión, han sido aceptados por los servicios públicos con alguna reticencia. Son caros, costando del orden de 200 millones de dólares para una central eléctrica grande. Si se instalan en viejas centrales con una vida más corta, su coste debe ser amortizado en un periodo de tiempo más corto, y los requisitos anuales de renta aumentan consecuentemente. Los depuradores también reducen la energía neta liberada al tendido eléctrico, la energía in-fundida para el funcionamiento del depurador, el ventilador, y los sistemas de recalentamiento de los gases de combustión, requieren cerca del 5% de la energía total producida por la central. Los depuradores también se corroen, desconchan y crean problemas, lo cual puede reducir la fiabilidad general de la central eléctrica.

Los depuradores también, usan grandes cantidades de agua y, de modo semejante, crean grandes cantidades de fango que tienen la consistencia de una pasta dentífrica. Una central grande, de 1.000-MW, quemando un carbón con el 3% de azufre, puede producir el suficiente fango cada año como para cubrir una milla cuadrada de tierra de un pie de profundidad (Shepard, 1988). El tratamiento del fango a menudo implica la oxidación de sulfito de calcio a sulfato de calcio, el cual precipita fácilmente condensándose y filtrándose. El sulfato cálcico (yeso) puede usarse de nuevo en la industria de la construcción.

Control de partículas

Varios mecanismos pueden usarse para eliminar partículas. El dispositivo más apropiado para una fuente dada dependerá de factores como el tamaño de la partícula, la concentración, la corrosividad, la toxicidad, la tasa de flujo volumétrico, la eficiencia requerida para la recolección, el descenso de presión permitido, y el coste.

Colector ciclón. Para partículas relativamente grandes, el dispositivo de control más comúnmente usado es la recolección centrífuga, o *ciclón*. Como muestra la Figura 7.32, el gas cargado de partículas entra tangencialmente cerca de la parte superior del ciclón. Como el gas da vueltas en el cartucho cilíndrico, la fuerza centrífuga causa que las partículas choquen contra las paredes, y entonces la gravedad hace que caigan en una tolva de la parte inferior. Los gases suben vertiginosamente y salen por el borde superior. La eficiencia de los ciclones puede ser aproximadamente del 90% para partículas mayores de $5 \mu\text{m}$, pero esta eficiencia disminuye rápidamente para partículas de pequeño tamaño, que son las que más afectan a la salud humana. Luego no son suficientemente eficaces para conseguir los estándares de emisión, aunque son relativamente baratos y su mantenimiento es gratuito, lo que les hace ideales como pre-limpiadores para dispositivos de control finales más caros, como cámaras de filtro (baghouse) o precipitadores electrostáticos.

Precipitadores electrostáticos. Para recolectar realmente las partículas pequeñas, la mayoría de las centrales eléctricas utilizan precipitadores electrostáticos. La Figura 7.33 nos muestra la configuración de un precipitador electrostático consistente en una serie de cables verticales colocados entre placas colectoras paralelas. Las placas se llevan a tierra, y los cables se cargan con un voltaje (negativo) muy alto de quizá 100.000 V. El intenso campo eléctrico creado cerca de los cables causa una corona de descarga, ionizando las moléculas del gas en la corriente de aire. Los iones negativos y los electrones liberados creados se

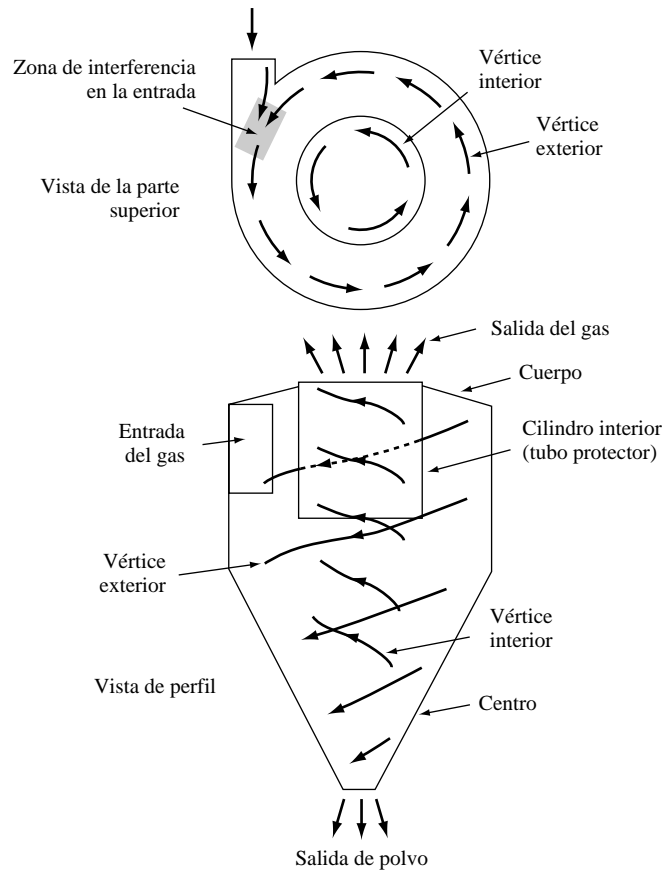


FIGURA 7.32. Ciclón convencional de flujo inverso.
(Fuente: U.S. HEW, 1969.)

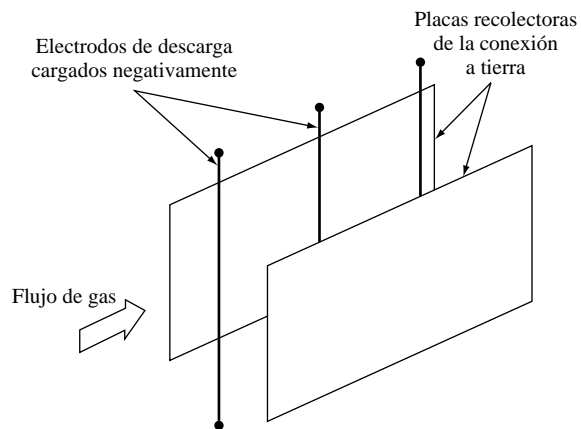


FIGURA 7.33. Representación esquemática de una sección horizontal tipo de un precipitador electrostático. Las partículas en la corriente de gas adquieren carga negativa cuando pasan a través de la corona y entonces son atraídas hacia las placas recolectoras de la toma de tierra.