

UNIVERSIDAD ALAS PERUANAS

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL



TESIS

**“INFLUENCIA DEL OZONO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO
EN LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÈRICA EN LA
CIUDAD DE HUANCAYO”**

PRESENTADO POR EL BACHILLER

FRANKLIN MICHAEL PEÑALOZA SAMANIEGO

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE

INGENIERO AMBIENTAL

HUANCAYO - PERÚ

2016

DEDICATORIA

El presente trabajo de investigación, está dedicado a Dios por bendecirme cada día de mi vida y brindarme la oportunidad de continuar mi trayectoria profesional.

A mis padres Gabriel Peñaloza Huaranga y Margarita Samaniego Córdova, por su amor, confianza, apoyo y por hacer de mí una mejor persona cada día. Gracias por estar siempre conmigo.

A mi hijo Leonardo quien es mi fuerza de superación y gracias el estoy logrando muchos objetivos en mi vida.

El autor.

AGRADECIMIENTO

Brindo un profundo agradecimiento a:

- A nuestro patrocinador el Ing. José Valer Silva por darme la oportunidad de la experiencia pese a sus estándares requeridos, permitiendo de esa forma la culminación de una etapa de mi preparación profesional.
- A los docentes de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Ambiental de la Universidad Alas Peruanas, quienes con sus sabias enseñanzas, han permitido que logre un escalón más en el mundo académico científico de la ingeniería.
- Y sobre todo a mis padres que me impulsaron a seguir adelante y dejándome como la mejor herencia una carrera culminada.

El autor.

INDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	02
AGRADECIMIENTO.....	03
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	04
ÍNDICE DE TABLAS.....	10
ÍNDICE DE FIGURAS.....	11
RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	15
INTRODUCCIÓN.....	17
CAPÍTULO I.....	19
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
1.1. Caracterización de la realidad problemática.....	19
1.2. Formulación del problema.....	20
1.2.1. Problema General.....	20
1.2.2. Problemas Específicos.....	20
1.3. Objetivos.....	21
1.3.1. Objetivo General.....	21
1.3.2. Objetivo Específicos.....	21
1.4. Justificación.....	21
1.5. Importancia de la Investigación.....	22
1.6. Limitaciones.....	22
CAPÍTULO II.....	23
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	23

2.1. Marco referencial.....	23
2.1.1. Antecedentes de la investigación.....	23
2.1.1.1. Radiación Solar.....	23
2.1.1.2. Radiación Electromagnética.....	24
A. Longitud de onda y frecuencia.....	25
B. Energía y fotones.....	26
2.1.2. Referencias históricas.	26
2.1.2.1. Balance Térmico.....	26
2.1.2.2. Forzamiento Radiactivo.....	30
2.2. Marco Legal.....	30
2.3. Marco Conceptual.....	32
2.3.1. Atmósfera.....	32
2.3.1.1. Capas de la Atmósfera.....	32
2.3.2. Nubes, Partículas, Aerosoles y Smog.....	35
2.3.2.1. Nubes.....	35
2.3.2.2. Partículas.....	35
2.3.2.3. Aerosoles.	36
2.3.2.4. Smog.....	37
2.3.3. Fuentes de Contaminación del Aire Ambiental.....	38
2.3.4. Atmosfera Urbana.....	40
2.3.4.1. Caudas del Smog Fotoquímico.....	44
2.3.5. Ozono.....	45
2.3.5.1. Fuentes.....	46
2.3.5.2. Efectos del Ozono.....	46
2.3.5.3. Propiedades Físicas y Químicas del Ozono.....	48
2.3.6. Dióxido de Nitrógeno.....	49
2.3.6.1. Fuentes.....	49
2.3.6.2. Efectos del Dióxido de Nitrógeno:	49

2.3.6.3. Propiedades físicas y Químicas del Dióxido de Nitrógeno	52
2.3.7. Parque Automotor en Huancayo.....	52
2.4. Marco teórico.	55
2.4.1. Fotoquímica en la troposfera.....	55
2.4.2. Fotoquímica.....	55
2.4.2.1. Leyes de la Fotoquímica.....	55
2.4.2.2. Cambio Fotoquímico.....	56
A. Teoría de la absorción.....	57
2.4.3. Procesos Fotoquímicos Primarios.....	59
2.4.3.1. Rendimiento cuántico.....	60
2.4.4. Fotodisociación.....	60
2.4.4.1. Fotólisis del NO ₂	61
2.4.4.2. Fotólisis del O ₃ troposférico.....	62
2.4.5. Ciclo Fotolítico del Dióxido de Nitrógeno.....	62
2.4.5.1. Formación del NO ₂	65
2.4.5.2. Reacciones con NO ₂	66
2.4.5.3. Importancia del NO _x	66
2.4.6. Producción De Ozono Troposférico.....	67
2.4.6.1. Reacciones con O ₃	68
2.4.6.2. Importancia del O ₃	69
2.4.7. Estudio Termodinámico del NO ₂ Y O ₃	70
2.4.8. Frecuencia de Fotodisociación.....	71
2.4.8.1. Frecuencia de Fotodisociación del O ₃	72
2.4.9. Flujo Actínico.....	72
2.4.9.1. Efecto de Latitudes, Estación y Hora del día.....	73

2.4.9.2. Efecto de la Elevación de la Superficie.....	73
2.4.9.3. Efecto de la Altura por Encima de la Superficie.....	74
2.4.9.4. Efecto del Albedo.....	75
2.4.9.5. Efecto de la Columna Total de Ozono.....	76
2.4.9.6. Efectos de las Partículas de Aerosol.....	77
2.4.9.7. Efecto de las Nubes.....	77
2.4.10. Estación Del Año.....	77
CAPÍTULO III.....	78
PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO.....	78
3.1. Metodología.....	78
3.1.1. Método de Medición.....	79
3.1.1.1. Radiómetro GUV – 51.....	80
A. Descripción de los Datos Experimentes.....	81
3.1.1.2. Modelamiento Atmosférico.....	83
A. Método TUV.....	85
B. Metodología del Modelamiento.....	88
3.1.1.3. Cinética Química.....	89
A. Cálculo del tiempo de residencia del NO ₂	89
B. Cálculo del tiempo de residencia del O ₃	90
3.1.1.4. Espesor Óptico.....	90
3.1.2. Tipo de la Investigación.....	91
3.1.3. Nivel de la Investigación.....	91
3.2. Diseño de la Investigación.	91
3.3. Hipótesis de la Investigación.....	91
3.3.1. Hipótesis General.....	91

3.3.2. Hipótesis Específicas.....	92
3.4. Variables.....	92
3.4.1. Variable Independiente (X)	92
3.4.2. Variable Dependiente (Y)	92
3.5. Cobertura del Estudio.....	92
3.5.1. Universo.	92
3.5.2. Población.	92
3.5.3. Muestra.	93
3.5.4. Muestreo.	93
3.6. Técnicas e Instrumentos.....	93
3.6.1. Técnicas de la Investigación.	93
3.6.2. Instrumentos de la Investigación.	93
3.6.3. Fuentes.....	93
3.7. Procesamiento estadístico de la información.....	93
3.7.1. Estadísticos.	93
3.7.2. Representación.	94
3.7.3. Técnica de comprobación de la hipótesis.....	94
CAPITULO IV.....	95
ORGANIZACIÓN, PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	95
4.1. Frecuencia de Fotodisociación.....	97
A. Varianza Estacional.....	98
4.2. Comparación de J_1 Experimental con la fórmula de Madronich y ozono troposférico.	99

4.3. Variación estacional del J respecto al ozono troposférico en Huancayo.....	100
CONCLUSIONES.	105
RECOMENDACIONES.	107
REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA.....	108
LINCOGRAFÍA.....	113
ANEXOS.	114

INDICE DE TABLAS

1.1	Distribución de la radiación electromagnética fuera de la atmósfera.....	24
1.2	Estándares de calidad de aire del O ₃ y NO ₂	31
1.3	Composición química del aire atmosférico seco.....	32
1.4	Capas de la atmósfera.....	33
1.5	Clasificación de aerosoles.....	37
1.6	Comparación del smog de Los Ángeles.....	41
1.7	Efectos del O ₃ en los humanos y vegetales.....	47
1.8	Propiedades físicas y químicas del O ₃	48
1.9	Efectos del NO ₂ en los humanos y vegetales.....	50
1.10	Efectos en la salud humana por exposición al dióxido de nitrógeno.....	51
1.11	Propiedades físicas y químicas del NO ₂	52
1.12	Tipos de vehículos que usa la población de Huancayo.....	54
1.13	Tipos de combustibles empleados en Huancayo.....	54
2.1	Especies electrónicas.....	62
2.2	Datos termodinámicos.....	71
3.1	Tiempo de residencia del NO ₂ – Verano 2010.....	90
3.2	Tiempo de residencia de O ₃ – Verano 2010.....	90

INDICE DE FIGURAS

1.1	Onda continua.....	25
1.2	Porción visible de radiación solar.....	25
1.3	Balance térmico del planeta.....	28
1.4	Capas de la atmósfera.....	33
1.5	Fuentes de contaminación del aire.....	39
1.6	Representación esquemática del estado pseudoequilibrio entre los óxidos de nitrógeno, oxígeno y ozono en la atmosfera.....	42
1.7	Ciclo diario de los contaminantes primarios y secundarios en el smog....	43
2.1	Proceso de absorción y emisión.....	58
2.2	Excitación electrónica en la química atmosférica.....	59
2.3	Rendimiento cuántico para la producción de O en la fotólisis del NO ₂ a 298 K.....	63
2.4	Interacción de los hidrocarburos con el ciclo fotolítico del NO ₂	64
2.5	Influencia del NO _x en la química troposférica.....	66
2.6	Reacciones químicas de ozono.....	69
2.7	Efecto de la latitud en el flujo actínico calculado con el TUV.....	73
2.8	Efecto de la elevación de la superficie en el flujo actínico calculado con el TUV.....	74
2.9	Efecto de la altura por encima de la superficie en el flujo actínico calculado con el TUV.....	74
2.10	Efecto del albedo en el flujo actínico calculado con el TUV.....	75
2.11	Efecto de la columna de O ₃ en el flujo actínico calculado con el TUV...	76
3.1	Radiómetro de plato plano.....	79
3.2	Esquema del diagrama del radiómetro 2 π usado para medir flujo actínico	
3.3	Esquema de radiómetro GUV-511 de la fábrica Biospherical Instruments Inc.....	80

3.4	Esquema de funcionamiento del GUV-511.....	82
3.5	Diagrama causal del modelo radiactivo TUV.....	87
4.1	Variación mensual del Coeficiente de Fotolisis, Hyo – 2010.....	96
4.2	Variación estacional de J_1 , Hyo – 2010.....	98
4.3	Variación estacional del J respecto al ozono troposférico en Hyo.....	100
4.4	Flujo actínico de las concentraciones de NO ₂ Hyo 2010.....	102
4.5	Variación de la tasa de fotolisis y su efecto sobre el Ozono Troposférico.....	103
4.6	Variación mensual de la tasa de Fotolisis.....	104

RESUMEN

La atmósfera urbana es un reactor químico gigante, en el cual se encuentran gases contaminantes como los óxidos de nitrógeno (NO_x y NO_y), óxidos de sulfuros (SO_x), hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y metano (CH_4), los cuales reaccionan bajo la influencia de la luz solar produciendo una variedad de compuestos incluyendo el ozono troposférico (O_3) y una variedad de aerosoles. Las oxidaciones fotoquímicas del dióxido de nitrógeno (NO_2) inician la reacción asociada con el smog fotoquímico. La frecuencia y severidad del smog en un área depende del clima, topografía local, densidad poblacional e industrial y los principales combustibles usados en el transporte. Todas las ciudades tienen infición fotoquímica pero es más común en aquellas con climas soleados, cálidos, secos y con un gran número de vehículos.

La presencia del smog fotoquímico en Huancayo (Latitud $12,05^\circ\text{S}$, Longitud $75,21^\circ\text{O}$) se debe principalmente al incremento del parque automotor; siendo este la fuente principal que da inicio a las series de reacciones fotoquímicas primarias y secundarias en la atmósfera urbana.

El objetivo general de la presente tesis, es establecer la influencia de las partículas de ozono troposférico (O_3) y dióxido de nitrógeno (NO_2) en la

formación del smog fotoquímico estacional en la ciudad de Huancayo, para lo cual se calcularon los valores de frecuencia de fotodisociación teóricos y experimentales (J).

El trabajo se realizó en base a la siguiente hipótesis: un detallado estudio de la influencia de las partículas de ozono (O_3) y dióxido de nitrógeno (NO_2) permitirá pronosticar la variabilidad del smog fotoquímico según las estaciones en la ciudad de Huancayo.

Para la realización del presente trabajo se utilizaron los datos registrados por el radiómetro GUV – 511 y se empleó el modelo TUV para calcular las frecuencias de fotodisociación de las partículas en estudio.

Se han calculado las frecuencias de fotodisociación del dióxido de nitrógeno y ozono troposférico para cada estación del año (Otoño, Invierno, Primavera, Verano) el cual sirvió para confrontar los datos teóricos y experimentales, y determinar que la estación de Verano (22 Diciembre – 20 Marzo) llega a la superficie terrestre mayor radiación ultravioleta, los cuales incrementan las reacciones fotoquímicas. Obteniéndose en estos meses los siguientes valores máximos:

Frecuencia de fotodisociación del NO_2	$J_1 = 3,53 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
Frecuencia de fotodisociación del O_3	$J_2 = 8,43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Concentración de ozono troposférico	$[O_3] = 0,298 \text{ ppm}$
Concentración de radical hidroxilo	$[OH] = 0,59 \text{ ppm}$
Espesor óptico total	EOT a 305 nm = 1,86
Espesor óptico total	EOT a 390 nm = 3,29

La investigación realizada deja la posibilidad para el desarrollo de estudios de otras partículas de aerosoles y la influencia de estos en el área urbana.

¹ Ingeniero.ambiental@live.com

ABSTRACT

The urban atmosphere is a giant chemical reactor, in which polluting gases such as nitrogen oxides (NO_x and NO_y), oxides of sulfur (SO_x), hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and methane (CH_4) are which react under the influence of sunlight producing a variety of compounds including tropospheric ozone (O_3) and a variety of aerosols. Photochemical oxidation of nitrogen dioxide (NO_2) initiate the reaction associated with photochemical smog. The frequency and severity of smog in an area depends on the climate, local topography, population density and industrial and major fuels used in transportation. All cities have photochemical infición but is more common in those with sunny, warm, dry climates and a large number of vehicles.

The presence of photochemical smog in Huancayo (12,05 °S Latitude, Longitude 75.21 °O) is mainly due to the increase of the fleet; this being the main source that initiates the series of primary and secondary photochemical reactions in the urban atmosphere.

The overall objective of this thesis is to establish the influence of particles of tropospheric ozone (O_3) and nitrogen dioxide (NO_2) in the formation of smog seasonal photochemical in the city of Huancayo, for which the frequency values were calculated of theoretical and experimental photodissociation (J).

The work was done based on the following assumptions: a detailed study of the influence of the particles of ozone (O₃) and nitrogen dioxide (NO₂) will help forecast the variability of photochemical smog according to the seasons in the city of Huancayo.

511 and TUV model was used to calculate the frequencies of photodissociation of the particles under study - for the realization of this work the data recorded by the radiometer GUV were used.

We calculated the frequencies of photodissociation of nitrogen dioxide and tropospheric ozone for every season (Fall, Winter, Spring, Summer) which was used to compare the theoretical and experimental data, and determine that the summer season (December 22 - March 20) reaches the earth's surface increased ultraviolet radiation, which increase photochemical reactions. Obtained in these months the following maximum values:

Frequency of photodissociation of NO ₂	$J_1 = 3,53 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
Frequency of photodissociation of O ₃	$J_2 = 8,43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Tropospheric ozone concentration	[O ₃] = 0,298 ppm
Concentration of hydroxyl radical	[OH] = 0,59 ppm
Total optical thickness	EOT a 305 nm = 1,86
The total optical thickness	EOT a 390 nm = 3,29

The investigation leaves the possibility for the development of studies of other aerosol particles and the influence of these in urban areas.

¹ Ingeniero.ambiental@live.com

INTRODUCCIÓN

El aire de la ciudad posee una composición peculiar, contiene contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos. La presencia de estos contaminantes se debe a fuentes naturales y antropogénicas los cuales determinan la calidad del aire en un área determinada. Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) a causa de combustiones incompletas de los vehículos da lugar a la formación del smog fotoquímico; el ozono troposférico (O₃) y el radical hidroxilo (OH) son altamente oxidantes que reaccionan en cadena principalmente con los compuestos orgánicos volátiles, óxidos de azufre y dióxido de carbono. La presencia del smog fotoquímico afecta: al ser humano (principalmente a los pulmones y corazón), animales, vegetales y a la visibilidad.

Huancayo, en los últimos años ha tenido un acelerado crecimiento poblacional y desmesurado incremento del parque automotor considerándolo como tercera ciudad de interés prioritario. Además, por su ubicación geográfica (altura, latitud y longitud), está expuesto a altos niveles de radiación ultravioleta durante todo el

año, especialmente en Verano (22 de Diciembre al 20 de Marzo) como lo demuestra el presente estudio.

La finalidad de esta investigación es calcular las frecuencias de fotodisociación del dióxido de nitrógeno (J_1) y del ozono (J_2), obtener los valores del espesor óptico de aerosol del dióxido de nitrógeno y ozono; los datos experimentales se obtuvieron a partir de la base de datos generados con el software Daswin del radiómetro GUV – 511 y del modelo de transferencia radiactivo Tropospheric Ultraviolet – Visible Model (TUV) versión 4.1 a condiciones de Huancayo y del Observatorio de Huancayo.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Caracterización de la realidad problemática

El aire de la ciudad posee una composición peculiar, contiene contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos. La presencia de estos contaminantes se debe a fuentes naturales y antropogénicas los cuales determinan la calidad del aire en un área determinada. Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) a causa de combustiones incompletas de los vehículos da lugar a la formación del smog fotoquímico; el ozono troposférico (O₃) y el radical hidroxilo (OH) son altamente oxidantes que reaccionan en cadena principalmente con los compuestos orgánicos volátiles, óxidos de azufre y dióxido de carbono. La presencia del smog fotoquímico afecta: al ser humano (principalmente a los pulmones y corazón), animales, vegetales y a la visibilidad.

Huancayo, en los últimos años ha tenido un acelerado crecimiento poblacional y desmesurado incremento del parque automotor considerándolo como tercera ciudad de interés prioritario. Además, por su ubicación geográfica (altura, latitud y longitud), está expuesto a altos niveles de radiación ultravioleta durante todo el año, especialmente en Verano (22 de Diciembre al 20 de Marzo) como lo demuestra el presente estudio.

La finalidad de esta investigación es calcular las frecuencias de fotodisociación del dióxido de nitrógeno (J_1) y del ozono (J_2), obtener los valores del espesor óptico de aerosol del dióxido de nitrógeno y ozono; los datos experimentales se obtuvieron a partir de la base de datos generados con el software Daswin del radiómetro GUV – 511 y del modelo de transferencia radiactivo Tropospheric Ultraviolet – Visible Model (TUV) versión 4.1. a condiciones de Huancayo y del Observatorio de Huancayo.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema General

¿Cuál es la influencia del ozono y dióxido de nitrógeno en la contaminación atmosférica en la ciudad de Huancayo?

1.2.2. Problemas Específicos

- ¿Cuál es la frecuencia de fotodisociación del dióxido de nitrógeno y ozono troposférico para cada estación del año?
- ¿En qué estación del año se encuentran los valores máximos de las frecuencias de fotodisociación?
- ¿Cuáles son los factores que influyen en la frecuencia de fotodisociación y en el espesor óptico?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

- Establecer la influencia del ozono y dióxido de nitrógeno en la contaminación en la ciudad de Huancayo.

1.3.2. Objetivo Específicos

- Calcular la frecuencia de fotodisociación del dióxido de nitrógeno y ozono troposférico para cada estación del año.
- Determinar en qué estación del año se encuentran los valores máximos de las frecuencias de fotodisociación.
- Determinar los factores que influyen en la frecuencia de fotodisociación y en el espesor óptico.

1.4. Justificación

El hombre está cambiando severamente la composición de la atmósfera de la tierra a través del cambio de uso de suelos, deforestación, quema de combustibles fósiles y biomasa, que inyectan partículas y diversas especies gaseosas a la atmósfera. Estas perturbaciones tienen algún impacto en la cantidad de ozono troposférico. Además, el transporte de contaminantes del aire contribuyen a que alcancen sitios lejanos de la fuente de origen como sucederían en la Amazonía de Perú (Suárez y col, 2006). Sin embargo, aún es desconocida la cantidad de ozono troposférico contribuidos por los humanos. Aún cosas más fundamentales: no se conoce el actual monto de ozono troposférico en la atmósfera. Así, es difícil poder evaluar el rol del ozono troposférico en el clima y por ende su influencia en el balance de la radiación. Esto incrementa además la incertidumbre de los modelos climáticos.

Sin embargo, solo un monitoreo continuo y detallado permitirá conocer el real estado de la situación en el cual esta investigación pretende para ampliar el conocimiento ya que aún no se hace estos estudios en nuestro país.

1.5. Importancia de la Investigación

El ozono troposférico influye en la variación en el balance de energía ya que proporciona una dispersión de las ondas electromagnéticas hacia el espacio. Dado que aún no se conoce la cantidad de ozono troposférico contribuidos por los humanos y existen estudios que demuestran que el transporte de contaminantes del aire pueden alcanzar sitios tan alejados como la Antártica (Solomon y col, 1986), y la composición química varía mucho de unas partículas a otras, dependiendo del origen, pudiendo ser trasladados a grandes distancias por acción de los vientos, este estudio preliminar pretende informar sobre la velocidad de formación de ozono troposférico debido al dióxido de nitrógeno y sus posibles orígenes donde producen un calentamiento en el sistema terrestre.

1.6. Limitaciones

En el presente estudio muestra que para la cuantificación mejor del smog Fotoquímico es utilizar datos satelitales y hacer sus respectivas Correcciones con modelos de transferencia radiactiva.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Marco referencial

2.1.1. Antecedentes de la investigación

2.1.1.1. Radiación Solar

La energía consumida en casi todos los procesos atmosféricos proviene del Sol, esta energía se transfiere a través de la radiación en forma de ondas electromagnéticas. La radiación solar tiene un espectro (es decir, una gama de longitudes de onda, λ) siendo las principales: la radiación "ultravioleta", "visible" e "infrarroja" como se detalla en la Tabla 1.1. (Houghton, 1985).

Tabla 1.1 Distribución de la radiación electromagnética fuera de la atmósfera.

Nombre de la Radiación	λ (nm)	% de energía total
IR-lejano	10 000	49,4
IR-cercano	1 000	
Luz Visible		42,3
Rojo	700	
Anaranjado	620	
Amarillo	580	
Verde	530	
Azul	470	
Violeta	400	
RUV		
UV – A	400 – 320	6,3
UV – B	320 - 290	1,5
UV – C	< 290	0,5

Fuente: Dr. James H. Gibson, Colorado State University, USA. 1997.

La radiación solar que cae sobre la superficie de la tierra generalmente tiene un rango de 290 – 2500 nm.

2.1.1.2. Radiación Electromagnética

Para discutir las características de la radiación solar, es necesario definir la terminología usada describiendo la naturaleza física de la radiación electromagnética. Científicos describieron la *radiación electromagnética* o "luz" como tener una "onda natural". Esto explica el comportamiento de la luz cuando es desviado por un lente o dispersado en varios colores (espectro) por un prisma o por gotas de agua formando un arco iris. Radiación electromagnética puede ser representada como una onda continua, una porción de la cual se muestra en la Figura 1.1.

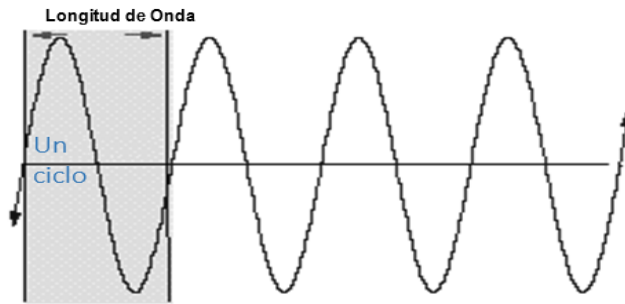


Figura 1.1 Onda continua

A. Longitud de onda y frecuencia

La longitud de onda es definida como la longitud de un ciclo, un pequeño segmento que puede ser repetido para generar una onda continua para la luz visible, la longitud de onda es usualmente expresada en nanómetros (nm) ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Rango de la luz visible desde 400 a 700 nm, que se muestra en la Figura 1.2.

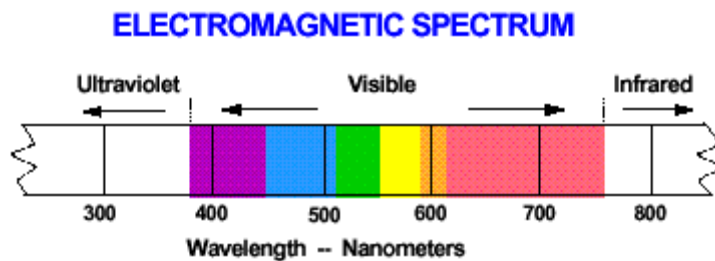


Figura 1.2 Porción visible de radiación solar.

Otro camino para expresar la naturaleza de la radiación electromagnética es como **frecuencia**, ν , la cual es definida como el número de ciclos por segundo, como se muestra en la ecuación (1.1). (Barbara, 2000)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Dónde:

ν : Frecuencia, s⁻¹

C : Velocidad de la luz en el vacío $\cong 3,0 \times 10^{17}$ nm/s

λ : Longitud de onda, nm

B. Energía y fotones

En 1900, Max Planck propuso la teoría cuántica para la energía radiante. Planck sugirió que la energía radiante puede ser absorbida o emitida solamente en cantidades definidas llamadas *cuantos* y la energía de un cuanto, E es proporcional a la frecuencia de la radiación como se muestra en la ecuación (1.2).

$$E = h\nu \quad (1.2)$$

Dónde:

E : energía, J

h : constante de Planck $\cong 6,6262 \times 10^{-34}$ J s

En 1905, Albert Einstein propuso que los **cuantos** de Planck **son paquetes discontinuos de energía**, actualmente esos cuantos son llamados **fotones**. (Mortimer, 1983).

2.1.2. Referencias históricas.

2.1.2.1. Balance Térmico

La intensidad total del flujo solar que incide sobre una unidad de superficie ubicada encima de la atmósfera (S_d) puede ser calculada para la Tierra mediante la ecuación (1.3).

$$S_d = \frac{L_o}{4.\pi.d^2} \quad (1.3)$$

Dónde:

S_d : densidad de flujo de energía solar hacia la tierra, W/m²

L_o : luminosidad solar $\cong 3,87 \times 10^{26}$ W

d : distancia media de la tierra al sol $\cong 1,5 \times 10^{11}$ m

Así, se obtiene:

$$S_d = 1368 \frac{W}{m^2}$$

Salby (1995), determina el balance global de la energía solar entrante en la Tierra, la que se muestra en la Fig. 1.3. Así, el flujo incidente de longitud de onda corta (LOC) promedio global sobre la atmósfera está dado por:

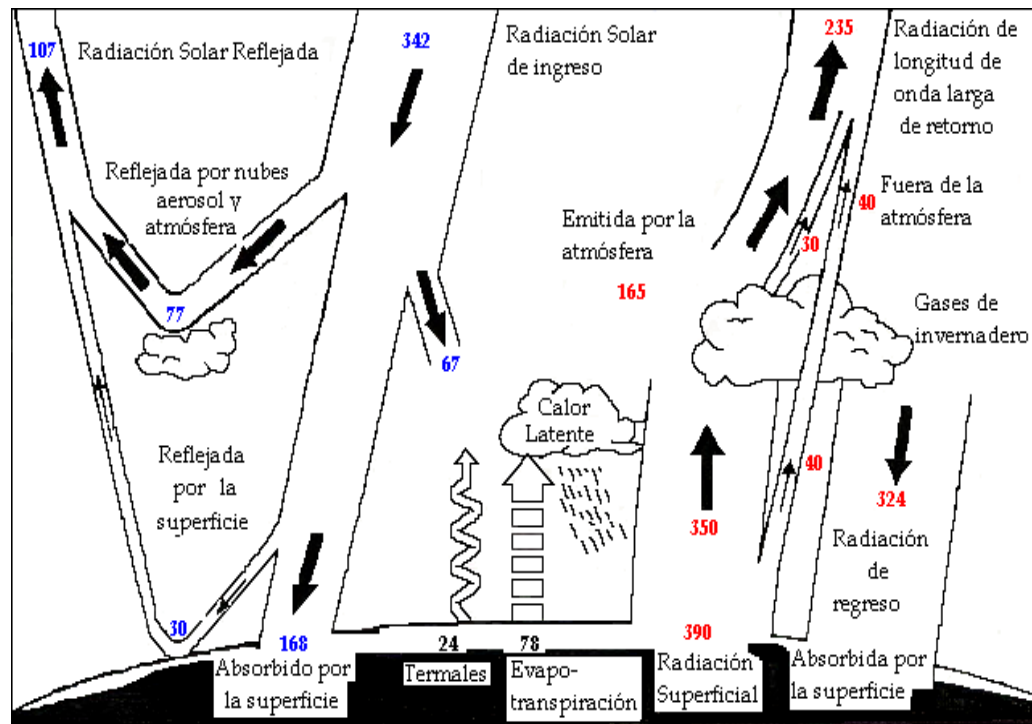
$$F_s = \frac{S_d}{4} = 342 \frac{W}{m^2}$$

Siendo 4 el factor que representa la proporción del área de la superficie de la Tierra con el área de sección transversal que intercepta la radiación de LOC.

La energía del Sol siempre ingresa en la atmósfera, pero si toda la energía se almacenara en el sistema Tierra – Atmósfera, la Tierra se podría recalentar por lo que la energía se debe liberar de nuevo en el espacio. Por lo general, esto es lo que sucede. La radiación recibida, regresa como radiación terrestre y da lugar al **balance térmico**. (Demillo, 1994).

La constante solar es la cantidad promedio de radiación recibida por unidad de área normal en la dirección de la propagación de la luz, su valor es de 1368 W/m^2 .

Figura 1.3 Balance térmico del planeta.



Fuente: Houghton, *Climate Change 1995*, Cambridge

De las 342 W/m^2 de radiación que alcanza la tierra, 30 W/m^2 son reflejadas por la superficie y 77 W/m^2 son reflejadas al espacio mediante nubes, aerosoles y atmósfera en longitud de onda corta (LOC), 168 W/m^2 son absorbidos por la superficie terrestre y 67 W/m^2 son absorbidas por el agua, ozono, aerosol y las nubes. Los 168 W/m^2 absorbidos por la tierra se remiten con la finalidad de mantener el equilibrio térmico de la superficie terrestre.

A una temperatura media global de la superficie de $T_s \cong 288 \text{ K}$, la superficie emite 390 W/m^2 de radiación en longitud de onda larga (LOL) con respecto a la absorbida con radiación de LOC, este exceso de energía es equilibrada por el traslado de energía de otras fuentes, debido

al efecto invernadero la superficie también recibe radiación de LOL que se emite hacia abajo de la atmósfera en una cantidad de 324 W/m^2 . Resultando una fuerza radiactiva neta de la superficie de:

Absorción de LOC	+	Absorción de LOL de la atmósfera	-	Emisión de LOL	=	Fuerza Radiactiva neta de la superficie
168	+	324	-	390	=	+102

Esta energía sobrante de $+102 \text{ W/m}^2$ representa el “calentamiento radiactivo neto de la superficie”, la cual es emitida a la atmósfera en forma de calor sensible y calor latente para mantener el equilibrio siendo 24 W/m^2 el calor sensible emitido a la atmósfera mediante convección, mientras el calor latente de 78 W/m^2 se da a través de la evapotranspiración de los océanos.

La atmósfera recibe 107 W/m^2 directamente a través de la absorción de la radiación de LOC. De los 390 W/m^2 de radiación de LOL que la superficie de la Tierra emite, sólo 40 W/m^2 pasan libremente al espacio (fuera de la atmósfera) y el resto, 350 W/m^2 , son absorbidos y emitidos por la atmósfera: 155 W/m^2 son absorbidos por las nubes, vapor de agua, CO_2 y aerosoles y 195 W/m^2 es emitido por las nubes y atmósfera en LOL. La atmósfera pierde 324 W/m^2 a través de la emisión de LOL a la superficie terrestre:

Absorción de LOC	+	Absorción de LOL de la superficie	-	Emisión de LOL de la superficie	-	Emisión de LOL al espacio	=	Fuerza radiativa neta de la atmósfera
107	+	350	-	324	-	235	=	- 102

Este $-102 \text{ W} / \text{m}^2$ representa el enfriamiento radiactivo neto de la atmósfera, enfriamiento que es balanceado por las transferencias de calor sensible y latente de la superficie de la tierra. (Wayne, 2000).

2.1.2.2. Forzamiento Radiactivo

Los gases de efecto invernadero y los aerosoles antropogénicos afectan el sistema climático, pues alteran el equilibrio entre la energía solar absorbida y la radiación infrarroja emitida. El desequilibrio se cuantifica como “*forzamiento radiactivo*” (W / m^2), que se define como el cambio de radiación neta descendente (solar), que se lleva a cabo en la tropopausa cuando se alteran las cantidades de gases de efecto invernadero y aerosoles; dejando un margen para que la estratosfera se reajuste a un estado de equilibrio radiactivo neto.

Un forzamiento radiactivo, si es positivo calienta la superficie y, si es negativo lo enfría. (IPCC, 1997).

2.2. Marco Legal

En el Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire, norma que establece los siguientes puntos:

Estándares Primarios de la Calidad del Aire consideran los niveles de concentración máxima de los siguientes contaminantes: Dióxido de Azufre (SO_2), Material Particulado con diámetro menor o igual a 10μ (PM 10), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Nitrógeno (NO_2), Ozono (O_3), Plomo (Pb) y Sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Instrumentos y medidas para alcanzar o mantener las concentraciones de los contaminantes por debajo de los estándares de calidad del aire:

- Límites Máximos Permisibles de emisiones gaseosas y material particulado.
- Planes de acción de mejoramiento de la calidad del aire.
- El uso del régimen tributario y otros instrumentos económicos para promocionar el desarrollo sostenible.
- Monitoreo de la Calidad del Aire.
- Evaluación de Impacto Ambiental.

Plazos diferenciados para alcanzar de manera gradual los estándares primarios de calidad del aire.

Los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire se basan en el criterio de protección a la salud, bajo el entendimiento que la contaminación del aire produce los mismos efectos en la salud en cualquier lugar del país. Es por ello que de acuerdo al Decreto Supremo N° 074-2001-PCM se establece lo siguiente:

Tabla 1.2 Estándares de calidad de aire del O₃ y NO₂

Contaminante	Período	Forma del Estándar		Método de Análisis
		Valor	Formato	
Ozono	8 horas	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	No exceder más de 24 veces/año	Fotometría UV (Método automático)
Dióxido de Nitrógeno	Anual	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Promedio Aritmético Anual	Quimiluminiscencia (Método automático)

Fuente: Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire D.S. N° 074-2001-PCM.

2.3. Marco conceptual

2.3.1. Atmósfera

La atmósfera rodea la Tierra y rota con ella a medida que gira alrededor del Sol. Como se muestra en la Tabla 1.3, el aire seco está compuesto por aproximadamente 78% de N₂, 21% de O₂ y 1% de Ar, también existen gases traza como el CO₂, Ne y He. Si bien el aire contiene poco vapor de agua, este absorbe seis veces más radiación que cualquier otro componente atmosférico, por lo cual es un elemento muy importante de la atmósfera. (Moran, 1994).

Tabla 1.3 Composición química del aire atmosférico seco

SUSTANCIA	CONCENTRACIÓN (ppm)
Nitrógeno	780,900
Oxígeno	209,400
Argón	9,300
Dióxido de carbono	315
Neón	18
Helio	5,2
Metano	2,3
Criptón	0,5
Hidrógeno	0,5
Xenón	0,08
Dióxido de nitrógeno	0,02
Ozono	0,01 – 0,04

Fuente: Handbook of Air Pollution, 1968

2.3.1.1. Capas de la Atmósfera

La masa de aire que rodea nuestro planeta, para efectos prácticos y de estudio se ha dividido en diversas capas en relación con la altitud y sus funciones ver Figura 1.4. De acuerdo con las últimas investigaciones realizadas, las principales capas de la atmósfera actualmente

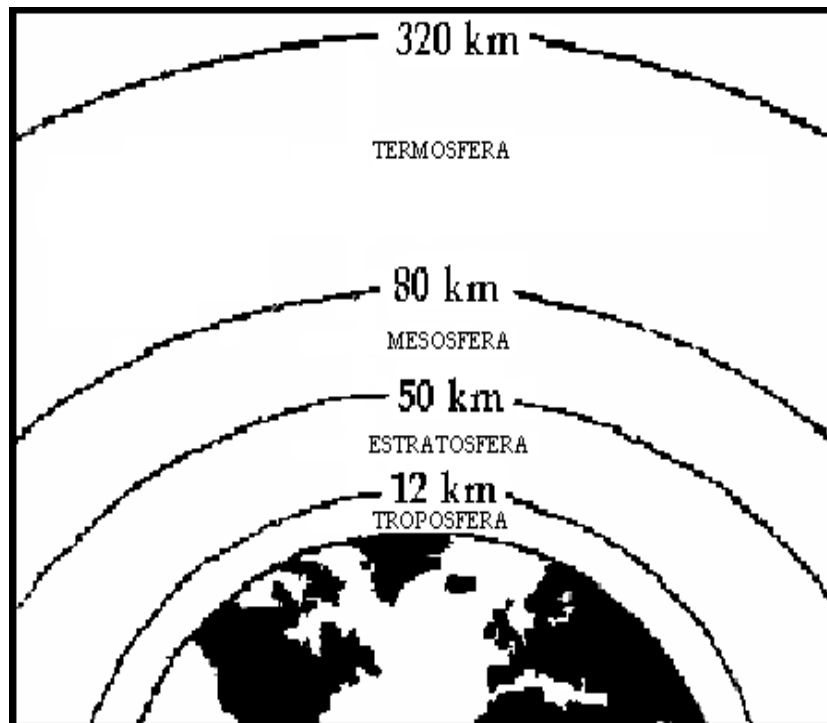
son: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera, como se muestra en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Capas de la atmósfera

CAPAS	ALTURA	FENÓMENOS
TERMOSFERA	De 80 a 320 km	Vacío casi absoluto. Zona de circulación de satélites geofísicos.
MESOSFERA	De 50 a 80 km	Producción de iones. Capas electrizadas. Reflejan ondas radio. Auroras y bólidos
ESTRATOSFERA	De 12 a 50 km	Reacciones químicas. Presencia de capa de ozono. Filtro de la radiación ultravioleta
TROPOSFERA	De 0 a 12 km	Fenómenos meteorológicos: nubes, vientos, lluvia, etc.

Fuente: Moran y Morgan, 1994

Figura 1.4 Capas de la atmósfera.



Fuente: Moran y Morgan, 1994

Troposfera

Es la capa de aire que está en contacto con la superficie terrestre, por lo que es más densa, concentrándose el 90% del peso de la atmósfera. Sus características principales son las corrientes verticales debidas al calor, la variación vertical de la temperatura (0,6 °C por cada 100 metros de altitud), la moderación de las oscilaciones de temperatura a causa del día y la noche, y la formación de los fenómenos meteorológicos como las nubes, las lluvias, las tormentas, los vientos, etc. Por tanto, es la capa más importante para la meteorología.

La altura de la troposfera es de 10 - 12 km y su frontera con la capa superior se denomina tropopausa. En el ecuador llega a una altitud de 16 km, mientras que en los polos sólo llega a los 8 km.

Casi toda la contaminación del aire en exteriores se emite en la troposfera. El transporte de la contaminación del aire está determinado por la velocidad y la dirección de los vientos.

La radiación solar y la humedad, así como otros componentes de la atmósfera causan un impacto en la transformación de las sustancias contaminantes emitidas en el aire. La remoción de los contaminantes no sólo depende de sus características sino también de fenómenos climáticos como la lluvia, la nieve y la niebla. (Williams, 1992).

2.3.2. Nubes, Partículas, Aerosoles y Smog

2.3.2.1. Nubes

Una nube es un conjunto de gotas de agua (grandes o pequeñas) y de cristales de hielo. La masa que forman se distingue a simple vista suspendida en el aire y es producto de un gran proceso de condensación. Estas masas se presentan con los más variados colores, aspectos y dimensiones, según las altitudes en que aparecen y las características particulares de la condensación.

El tamaño de las gotas que integran la nube varía desde unos pocos micrones (μm) hasta $100\ \mu\text{m}$.

En la atmósfera siempre hay gran cantidad de esas partículas o núcleos sobre los cuales las moléculas de vapor de agua tienden a reunirse para transformarse en líquido, formando diminutas gotas de agua. El tamaño de esos núcleos tienen diámetros de $0,01 - 10\ \mu$.

Gran parte de los núcleos de condensación están formados por sustancias químicas conocidas como sulfatos, nitratos, partículas de polen y polvo levantadas de la superficie terrestre por el viento. (Warneck, 1994).

2.3.2.2. Partículas

Las partículas son un componente natural de la atmósfera e incluyen productos de procedencia variada: condensación de procesos naturales (incendios forestales, erupciones volcánicas), reacción de trazas de gases (cloruro de amonio,

sales de sulfatos y nitratos) y materiales dispersados desde la superficie de la Tierra (sales de los océanos y polvo mineral de los continentes).

A todas ellas hay que sumar las emisiones antropogénicas como resultado de combustiones y procesos de incineración. Constituyendo una amplia gama de contaminantes con diámetros: polvo grueso (mayor de $100 \mu\text{m}$), polvo fino (menor de $100 \mu\text{m}$), vapores ($0,001 - 1 \mu\text{m}$) y neblinas ($0,1 - 10 \mu\text{m}$). Por tanto, en el aire podemos encontrar partículas desde $0,001 - 500 \mu\text{m}$, teniendo las más pequeñas (menores de $0,1 \mu\text{m}$) un comportamiento similar al de las moléculas, caracterizándose por grandes movimientos aleatorios causados por los choques con las moléculas de gas. (Wayne, 2000).

2.3.2.3. Aerosoles.

Partículas en suspensión en un medio gaseoso son llamados “aerosoles”. La traducción literal de la palabra “aerosol” es “solución en el aire”. Si las partículas son líquidos nos referimos a aerosoles de nube o niebla, si son sólidos nos referimos a aerosoles de humo o polvo. Las partículas de aerosoles son invisibles al ojo humano. (Andreae, 1997).

Los aerosoles tienen diámetros menores a $50 \mu\text{m}$ y se clasifican en primarios y secundarios como se da a conocer en la Tabla 1.5. Los aerosoles primarios son partículas directamente emitidas dentro de la atmósfera frecuentemente de la combustión de fósiles, petróleo y madera a altas temperaturas. Los aerosoles secundarios

son producidos por la conversión de gases tales como NO_x, SO₂ y NH₃.

Sin embargo, un gran número de aerosoles en la troposfera, causan un impacto en la transmisión de la radiación solar a la superficie de la tierra, debido a la dispersión y absorción de la luz solar que ocasionan los aerosoles afectando así nuestro clima.

Tabla 1.5 Clasificación de aerosoles

	AEROSOL NATURALES	AEROSOL ANTROPOGÉNICOS
PRIMARIOS	Sales de los océanos	Emisiones directas
	Polvo mineral de los continentes	
	Erupciones volcánicas	Quema de biomasa
	Incendios forestales	
SECUNDARIOS	Sulfatos	Sulfatos
	Nitratos	Nitratos
	Compuestos orgánicos	Compuestos orgánicos

Fuente: Warneck P., “Chemistry of the Natural Atmosphere”, 1999

2.3.2.4. Smog

La palabra inglesa *smog*, de *smoke*: humo y *fog*: niebla, está compuesto de una mezcla de contaminantes que invaden la atmósfera. Dos de los contaminantes primarios que componen el smog son el ozono troposférico y finas partículas producidas en el aire llamadas material particulado.

Las grandes urbes están expuestas además a procesos de contaminación específicos como consecuencia de las emisiones propias de la ciudad entre las que cabe destacar partículas y aerosoles procedentes de las calderas de calefacciones domésticas ,y sobre todo, por las emisiones de los vehículos a motor; los óxidos de nitrógeno emitidos en la combustión interna de los motores de dichos vehículos son los principales responsables del "smog" o "nebluno" fotoquímico, así como los hidrocarburos volátiles y otros precursores del ozono troposférico que junto a los aerosoles y partículas dan como resultado una atmósfera que no deja pasar un 15 - 30% de luz. (Demillo, 1994).

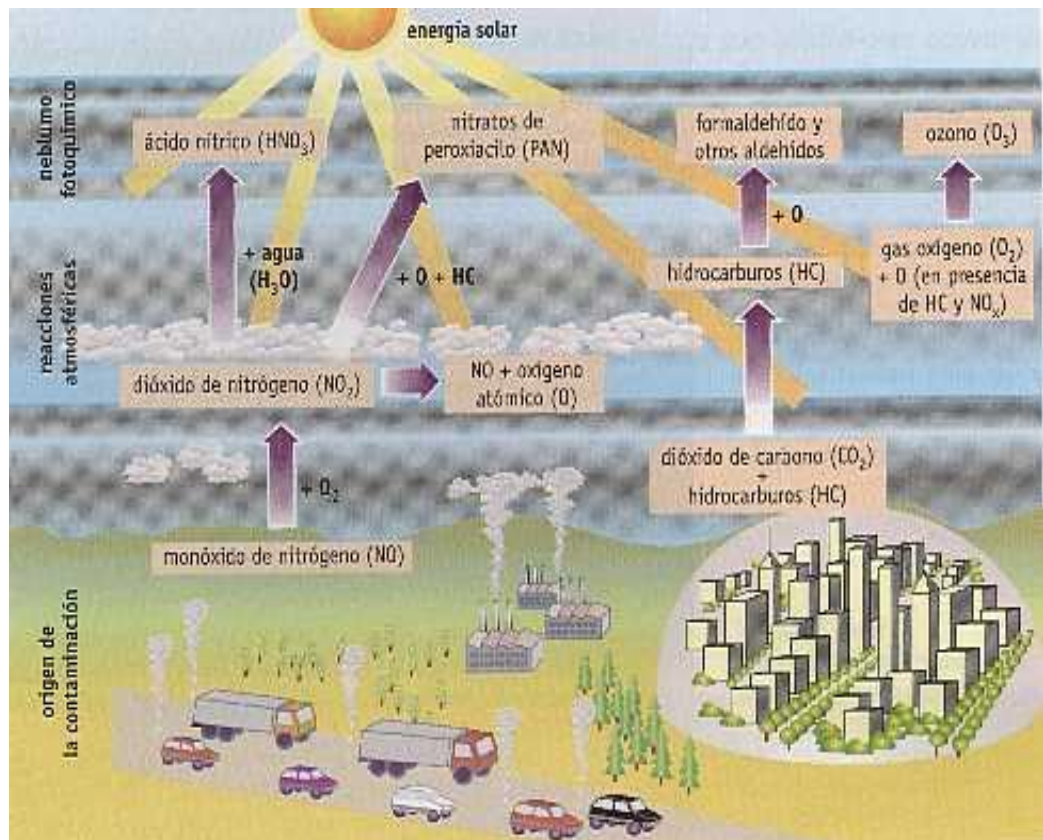
2.3.3. Fuentes de Contaminación del Aire Ambiental

La calidad de la vida diaria depende de muchas comodidades modernas; las personas gozan de libertad para conducir automóviles y viajar en aviones por negocios y placer; esperan que en sus hogares haya electricidad y agua caliente para bañarse y cocinar; usan una amplia variedad de productos, ropa, medicamentos y muebles elaborados de materiales sintéticos. A veces, dependen de servicios que usan solventes químicos, tales como la lavandería e imprenta. No obstante; la disponibilidad de estas conveniencias cotidianas tiene un costo con respecto a la contaminación ambiental.

En las fuentes de contaminación del aire se emplean cuatro términos: *Móvil, estacionaria, puntual y del área*. Las **fuentes móviles** incluyen diversas formas de transportes tales como automóviles, camiones y

aviones. Las **fuentes estacionarias** son las instalaciones no móviles tales como planta de energía y establecimientos industriales. Una **fente puntual** se refiere a una fuente en un punto fijo, tal como una chimenea o tanque de almacenamiento que emite contaminantes. Una **fente del área** se refiere a una serie de fuentes pequeñas que en conjunto pueden afectar la calidad del aire en una región. (CEPIS, 2001).

La Figura 1.5 que se muestra hace referencia a las fuentes existentes de contaminación del aire ambiental y los procesos fotoquímicos que ocurren en ella.



Fuente: www.procedenciadelcontaminacionatmosferica.htm

Figura 1.5 Fuentes de contaminación del aire

2.3.4. Atmosfera Urbana

En el medio ambiente urbano existen compuestos contaminantes emitidos a la atmósfera directamente llamados “**contaminantes primarios**”. Sin embargo, algunos compuestos aparecen después de una reacción en la atmósfera, el producto de estas reacciones son denominados “**contaminantes secundarios**”.

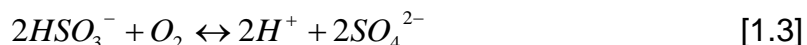
Así, algunos contaminantes primarios pueden reaccionar para producir contaminantes secundarios. Esta diferencia entre los contaminantes mencionados se muestra en la Tabla 1.6, de dos principales ciudades: Londres (Latitud, 51.8° N) y Los Ángeles (Latitud, 33°10'4" N).

➤ Smog de Londres (contaminación primaria)

Usualmente los combustibles contienen impurezas como el sulfuro ferroso (FeS_2) en un 6% que es convertido a SO_2 mediante la combustión:



El dióxido de sulfuro es soluble en agua y puede condensarse alrededor de una partícula de humo, también puede formar gotas de niebla que contengan H_2SO_4 .



El smog de Londres ocurre en invierno, en presencia de humedad y niebla; es por ello que es fuertemente reductor debido al SO_2 .

Tabla 1.6 Comparación entre el smog de Los Ángeles y Londres.

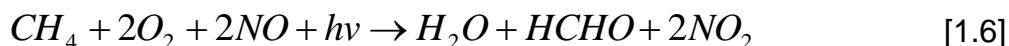
CARACTERÍSTICAS	LOS ÁNGELES	LONDRES
Temperatura del aire	24 a 32 °C	-1 a 4 °C
Humedad relativa	< 70%	85% (+ niebla)
Tipo de inversión de la temperatura	Decrecimiento a unos pocos miles de metros	Radiación (cerca del suelo) a unos cien metros
Velocidad de viento	< 3 m s ⁻¹	Calma
Visibilidad	< 0,8 a 1,6 Km	< 30 m
Meses en que ocurre con mayor frecuencia	Agosto - Setiembre	Diciembre – Enero
Combustibles principales	Petróleo	Derivados del carbón, del petróleo
Constituyentes principales	O ₃ , NO, NO ₂ , CO, materia orgánica	Materia particulada, CO, Compuestos de S
Tipo de reacción química	Oxidativa	Reductiva
Hora de máximo smog	Mediodía	Por la mañana
Principales efectos sobre la salud	Irritación ocular temporal (PAN)	Irritación bronquial, tos (SO ₂ /humo)
Daños materiales	Agrietamiento del caucho (O ₃)	Corrosión del hierro y el cemento

Fuente: Raiswell et al. (1980)

➤ Smog de Los Angeles (contaminación secundaria)

Algunos combustibles contienen compuestos nitrogenados e impurezas. Sin embargo, los contaminantes primarios son emitidos por el motor de un vehículo (monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno). Las reacciones químicas que producen los

contaminantes secundarios en presencia de luz solar son llamadas smog fotoquímico.



Las concentraciones de NO y NO₂ en la atmósfera se mantienen debido a las reacciones cíclicas que se muestran en la Figura 1.6, esta situación es normalmente estable y mantiene los niveles de ozono a un valor uniformemente bajo. Sin embargo, si las sustancias orgánicas son añadidas al sistema, los átomos de oxígeno reaccionan descomponiéndolas en fragmentos reactivos conocidos como radicales libres, estos oxidan el óxido nítrico con mucha eficacia disminuyendo su concentración del NO. Así el ozono ya no reacciona con el NO y su concentración aumenta reaccionando con el H₂O para producir radicales hidroxilos altamente oxidantes que reaccionan con los hidrocarburos para producir los aldehídos y cetonas que caracterizan el smog de Los Angeles. (Andrews, 1996)

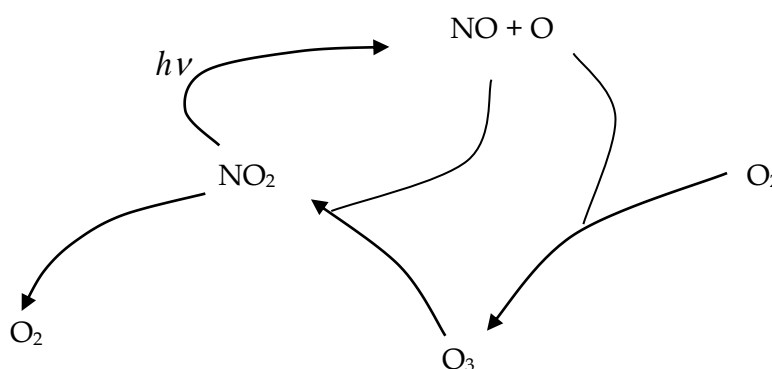


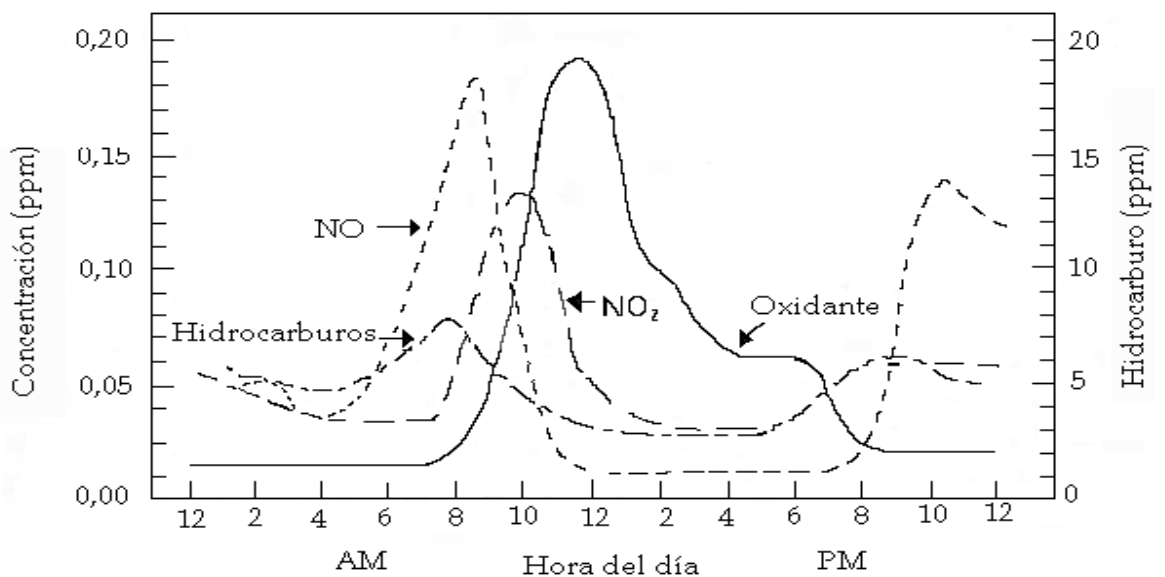
Figura 1.6 Representación esquemática del estado de pseudoequilibrio entre los óxidos de nitrógeno, el oxígeno y el ozono en la atmósfera.

Los Angeles, está rodeada de colinas circundantes donde son frecuentes los efectos de inversión térmica, su smog es altamente oxidante y perjudica la visibilidad a unos pocos metros.

Los contaminantes primarios emitidos por los vehículos en Los Angeles siguen un ciclo diario de forma bimodal, ver Figura 1.7, debido a una elevada densidad de tráfico por las mañanas y al anochecer.

Sin embargo, los efectos más notables del smog de Los Ángeles se hacen notables al mediodía, entre los picos de mayor densidad de tráfico. Por lo tanto, el pico de los contaminantes secundarios, es decir, el smog, sigue al pico de contaminantes primarios. La Figura 1.7 muestra también que no hay ningún pico en los contaminantes secundarios después de las horas de más afluencia de tráfico del atardecer, lo cual indica que las reacciones que produce el smog de Los Ángeles requieren la presencia de luz solar. (Haggen – Smit, 1964).

Figura 1.7 Ciclo diario de los contaminantes primarios y secundarios en el smog.



Fuente: Continuous Air Monitoring Program en Cincinnati 1962-63

2.3.4.1. Caudas del Smog Fotoquímico

El smog fotoquímico siempre se encuentra extensamente en las atmósferas urbanas de ciudades modernas. El petróleo es un combustible diferente al carbón porque produce poco humo.

Los dos gases que caracterizan particularmente al smog fotoquímico son: Ozono y los óxidos de nitrógeno causando problemas respiratorios; el O_3 daña a los pulmones, mientras que el NO_2 a altas concentraciones origina diferentes problemas a los asmáticos; los compuestos orgánicos que contienen oxígeno como los aldehídos causan irritación al ojo, la nariz y garganta, y también dolor de cabeza durante los periodos de exposición al smog.

La irritación de los ojos es una queja frecuente en Los Angeles y otras ciudades contaminadas fotoquímicamente. Esta irritación de ojos se da por un compuesto orgánico que contiene nitrógeno que es el peroxi acetil nitrato ($CH_3C(O)O_2NO_2$), frecuentemente llamado PAN.

El smog fotoquímico no solamente es un problema creado por los vehículos, también están asociados con otros contaminantes como el plomo (Pb) y benceno (C_6H_6), siendo el benceno un potente cancerígeno cuando actúa con los hidrocarburos presentes en la atmósfera urbana.

Los motores Diesel en los vehículos es cada vez mayor en Europa y en nuestro continente, ya no solamente lo usan los grandes vehículos sino también los carros, pues aprovechan su bajo costo del combustible. En el proceso de inyección

del combustible en un motor diesel, se dispersa el combustible en gotitas dentro del motor y no todas se queman totalmente y ahí es donde se produce las grandes cantidades de humo. El humo del diesel ahora contribuye a ensuciar el aire urbano. (Andrews, 1996)

Aunque los peligros letales del smog no son abordados con frecuencia en tiempos modernos, conviene recordar que cuando este problema de contaminación fue precisado a mediados del siglo XX hubo grandes mortandades.

En la capital británica se acumuló una triste marca pues mezclas letales de smog mataron 600 personas en 1948; unas 3,000 en 1952; 1,000 más en 1956 y 750 en 1962.

2.3.5. Ozono

Su nombre deriva del griego *ozein* = *oler*. Se trata de un gas azul de olor metálico y picante. El ozono puede condensarse, y en este estado, se presenta como un líquido de color azul índigo muy inestable, en estado líquido o sólido es una sustancia muy explosiva dado su gran poder oxidante. Su molécula está formada por tres átomos de oxígeno unidos con una geometría angular. De aquí deriva su nombre científico: trioxígeno.

Su estado natural es el gaseoso y se encuentra en el aire, cerca de la superficie de la Tierra, en muy pequeñas cantidades, en una proporción aproximada de 20 partes por mil millones (ppmm) y en verano puede llegar a subir hasta las 100 ppmm.

El ozono en la estratosfera permite filtrar la radiación ultravioleta a través de la denominada "capa de ozono" y a nivel terrestre es precursor del radical oxidante OH.

Muchas actividades de las que realiza el hombre en la actualidad emiten contaminantes a la atmósfera que son precursores del ozono troposférico. Por acción de la luz solar, estos contaminantes reaccionan y provocan la formación de ozono a nivel de la troposfera. Como el proceso requiere además la presencia de la luz solar, es en primavera y verano cuando se alcanzan las máximas concentraciones de ozono troposférico y al aumentar su concentración se convierte en un contaminante que afecta a la salud de las personas y la calidad de aire.

2.3.5.1. Fuentes

Una parte de ozono troposférico proviene de la estratosfera que es transportado hacia la troposfera y otra parte procede de procesos fotoquímicos a partir de emisiones de óxidos de nitrógeno.

2.3.5.2. Efectos del Ozono

El ozono es altamente oxidante que daña a las plantas y afecta a la salud de los seres humanos. La Tabla 1.7 muestra los daños que provoca el O₃ de acuerdo a sus concentraciones.

Tabla 1.7 Efectos de O₃ en los humanos y vegetales.

CONCENTRACIÓN DE OZONO EN EL AIRE (PPM)^A	SÍNTOMAS HUMANOS Y EFECTOS EN LA VEGETACIÓN
10,0	Edema pulmonar severa; posibilidad de bronquiolitis agudo; presión sanguínea baja; aceleración del pulso
1,0	Tos; fatiga extrema; falta de coordinación; incremento de la resistencia respiratoria; decrece el volumen expirado forzado
0,5	Opresión en el pecho; debilita la capacidad de difusión del monóxido de carbono
0,3	Dolor de cabeza; malestar en el pecho; decrece la función pulmonar en sujetos que realizan ejercicios
0,25	Incremento de la incidencia y severidad en los ataques de asma
0,15	Reducción en la función pulmonar; malestar en el pecho; irritación en el tracto respiratorio; tos y jadeo. Peligro para la vegetación
0,12	Reducción en la tasa de producción de trigo, legumbres, algodón y tabaco

^a 1ppm = 1958 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ Ozono

Fuente: Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants, July 1992.

2.3.5.3. Propiedades Físicas y Químicas del Ozono

A continuación en la Tabla 1.8 se muestra las propiedades físicas y químicas del ozono.

Tabla 1.8 Propiedades físicas y químicas del O₃

PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad a 0° C y 1 atm -112° C -195,8° C	2,14 x 10 ⁻⁶ kg/m ³ (Azul pálido) 1,35 x 10 ⁻⁶ Kg/m ³ (Azul índigo) 1,728 x 10 ⁻⁶ Kg/m ³ (Azul violeta)
Condiciones críticas: T _c P _c ρ_c	260,9 K 5532,8 KPa 4,36 x 10 ⁻⁴ Kg/m ³
Solubilidad a 0° C y 1 atm	1,1 x 10 ⁻⁶ kg/m ³ H ₂ O
PROPIEDADES QUÍMICAS	
Entalpía de formación (ΔH_f)	142,6 kJ/mol
Energía libre de Gibss (ΔG_f)	163,2 kJ/mol
Entropía (S°)	238,82 kJ/mol.K
Capacidad calorífica (C_p)	39,2 kJ/mol.K
Calor de vaporización (C_v)	10,84 kJ/mol
Ángulo de enlace	116,8°
Longitud de enlace	0,1278 nm
Peso molecular	48 g/mol-g
Tipos de enlace	Π y σ

Fuente: Ocon, 1974

2.3.6. Dióxido de Nitrógeno

El dióxido de nitrógeno es un gas de color café amarillento sumamente tóxico con un olor sofocante. El óxido de nitrógeno es un óxido ácido.

2.3.6.1. Fuentes

Las fuentes más comunes de óxidos de nitrógeno en la naturaleza son: La descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, incendios forestales, tormentas eléctricas y la actividad volcánica. Las fuentes principales de emisión antropogénica son los escapes de los vehículos, industrias y la quema de combustibles fósiles.

2.3.6.2. Efectos del Dióxido de Nitrógeno:

La presencia de NO_2 en el aire afecta a los humanos, vegetales, materiales y visibilidad como se muestra en la Tabla 1.9.

Tablas 1.9 Efectos del NO_2 en los humanos, vegetales, materiales y visibilidad

CONCENTRACIÓN DE NO₂ EN EL AIRE (PPM)	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	SÍNTOMAS HUMANOS Y EFECTOS EN LA VEGETACIÓN, MATERIALES Y VISIBILIDAD
300	-----	Muerte rápida
150	-----	Muerte de 2 a 3 semanas por bronquios obliteration fibrosa
50	-----	Reversible, bronquios no muy letal
10	-----	Deterioro de la capacidad de detectar el olor del NO ₂
5	15 min	Deterioro del transporte normal de gases entre la sangre y el pulmón en adultos
2,5	2 hr	Incremento de la resistencia respiratoria en adultos
2	4 hr	Peligro para la vegetación
1,0	15 min	Incremento de la resistencia bronquial
1,0	48 hr	Manchas en las hojas pequeñas del frejol, Escarola y algodón
0,3	-----	Color pardo a una distancia de 1 km del objetivo
0,25	Temporada de cultivo	Decrece el crecimiento y cosecha de tomates y naranjas
0,2	8 hr	Las fabricas blancas se tornan amarillentas
0,12	-----	Se percibe a la entrada el olor del NO ₂
0,1	12 semanas	Se destiñe el nylon
0,1	20 semanas	Decrece el crecimiento del grass
0,05	12 semanas	Se destiñe el algodón y el rayon
0,03	-----	Color pardo a una distancia de 10 km del objetivo
0,003	-----	Color pardo a una distancia de 100 km del objetivo

Fuente: Draft Air Quality Criteria for Oxides of Nitrogen, EPA-450/5-82-002, March 1982

A continuación se da a conocer la Tabla 1.10, referente a los efectos en la salud humana debido a la exposición a diferentes concentraciones de dióxido de nitrógeno.

Tabla 1.10 Efectos en la salud humana por exposición al dióxido de nitrógeno.

Concentración (ppm)	Tiempo de exposición	Efecto observado
5	14 hrs.	Individuos normales: Incremento de la resistencia de las vías aéreas, aumento de la hiperreactividad bronquial.
2,5	2 hrs.	Individuos normales: Incremento de la resistencia de las vías aéreas.
1	2 hrs.	Individuos normales: Pequeño cambio en CVF*
0,5 – 5	3 - 60 min.	Individuos con bronquitis crónica: Incremento de la resistencia de las vías aéreas
0,5	20 min.	Individuos asmáticos, con 10 min. De ejercicio moderado: Disminución de FEVI**
CVF*: Capacidad vital forzada, FEVI**: Tasa máxima de flujo expiratorio.		

Fuente: IPCC, 1992

Diversos estudios internacionales de reciente desarrollo han demostrado que el dióxido de nitrógeno y otras partículas contaminantes emitidas por los motores de los vehículos, especialmente los diesel, actúan como potenciadores de enfermedades, como el NO₂ que actúa sobre el asma.

2.3.6.3. Propiedades físicas y Químicas del Dióxido de Nitrógeno.

A continuación en la Tabla 1.11 se muestra las propiedades físicas y químicas del dióxido de nitrógeno.

Tabla 1.11 Propiedades físicas y químicas del NO₂

PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad relativa	
Líquido (Agua =1)	1,45
De vapor (Aire = 1)	1,85
Punto de fusión	263,7 K
Punto de ebullición	294 K
Condiciones críticas: T _c	431 K
Solubilidad a 0° C y 1 atm	1 x 10 ⁻⁵ kg/m ³
Presión de vapor a 20°C	96kP
PROPIEDADES QUÍMICAS	
Entalpía de formación (ΔH_f)	33,84 kJ/mol
Energía libre de Gibss (ΔG_f)	51,5 kJ/mol
Entropía (S°)	0,24 kJ/mol.K
Peso molecular	46 g/mol-g

Fuente: Ocon, 1974

2.3.7. Parque Automotor en Huancayo

En el Perú, los problemas de contaminación del aire datan desde la década 20 del siglo pasado, y tienen su origen en el desarrollo de

diversas actividades económicas (transporte, industria, comercio, etc.) que en la actualidad viene generando efectos negativos en la salud de la población.

Huancayo, es la tercera ciudad del país con mayor número de vehículos circulando por sus calles, es considerado “zona de atención prioritaria” debido al crecimiento acelerado del parque automotor, que ocasionan impactos negativos sobre la calidad del aire. (GESTA, 2004).

El problema de la contaminación atmosférica en la provincia de Huancayo se ha incrementado agudizándose en los últimos treinta años, como producto de diversos factores y medidas (crecimiento explosivo del parque automotor, importación de autos usados, precario mantenimiento, baja calidad de combustibles como el diesel de alto contenido de azufre, la existencia de gasolina plomada y la planificación urbana deficiente). (GESTA, 2004).

Su solución requiere del establecimiento de medidas integrales como establecimiento de estándares, límites máximos permisibles, redefinición de políticas impositivas e implementación de revisiones técnicas concertadas entre los diferentes actores que tengan competencia, responsabilidad e intereses. Así, con el objeto de proponer los mecanismos de coordinación interinstitucional, los cambios normativos orientados a la mejora de la calidad del aire de Huancayo, plantear acciones y la generación de conciencia; se crea mediante Resolución Presidencial N° 034-2001-CD/CONAM, el GESTA Zonal de Aire de Huancayo según los lineamientos establecidos en el Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire (DS N° 074-2001-PCM).

En la Tabla 1.12 se da a conocer los tipos de vehículos más usados por la población de Huancayo, siendo:

Tabla 1.12 Tipos de vehículos que usa la población de Huancayo

Tipo de Vehículo	%
Combi	38
Auto: (colectivo taxi)	36
Ómnibus	18
Camión	5
Vehículos menores	3

Fuente: ININDETEC, 2002

Las encuestas realizadas a los transportistas con respecto al tipo de combustible que utilizan sus vehículos se muestran en la Tabla 1.13.

Tabla 1.13 Tipos de combustibles empleados en Huancayo

Tipo de Combustible	%
Gasolina:	
84 Octanos	17,95
90 Octanos	23,08
Diesel:	
D1	5,13
D2	10,26
Petróleo	43,58

Fuente: ININDETEC, 2002

2.4. Marco teórico.

2.4.1. Fotoquímica en la troposfera

La troposfera es un gigantesco reactor fotoquímico que tiene como fuente de energía el Sol. Las radiaciones visible y ultravioleta reaccionan con las partículas provenientes de las emisiones antropogénicas y naturales, produciendo átomos, radicales, iones y compuestos oxidantes; cuyos efectos por lo general son nocivos para la vida.

La fotoquímica del aire contaminado está en función de la longitud de onda que es absorbida o dispersada; las especies más importantes en las reacciones fotoquímicas a $\lambda > 280$ nm son ozono troposférico (O₃), dióxido de nitrógeno (NO₂) y acetaldehído (HCHO).

2.4.2. Fotoquímica

La fotoquímica tiene por objeto el estudio de las reacciones químicas resultantes de la acción de las radiaciones sobre las moléculas. Es posible que la interacción altere la configuración electrónica de los átomos o moléculas generando átomos o moléculas excitadas. Estas últimas se pueden descomponer, o bien pueden ceder parte o toda la energía adquirida al colisionar contra otra molécula (transferencia de energía intermolecular). (Dieter, 1972).

2.4.2.1. Leyes de la Fotoquímica

- **Primera Ley**, en 1817, Grotthus: *“Sólo la luz absorbida por un compuesto puede conducir a una reacción química”*.

- **Segunda Ley**, fue enunciada por Albert Einstein: “Cada molécula activada por la luz sólo requiere la absorción de un cuanto ($h\nu$) para que pueda ocurrir el proceso fotoquímico”.
- **Tercera Ley**, es la Ley de Lambert y Beer, la cual rige en los líquidos y gases.

$$I = I_0 \exp(-\sigma_a Nl) \quad (2.1)$$

Donde:

I : Intensidad de la luz transmitida, $\frac{W}{m^2}$

I_0 : Intensidad de la luz incidente, $\frac{W}{m^2}$

σ_a : Sección eficaz de absorción, cm^2

N : Número de moléculas, cm^{-3}

l : Distancia atravesada por la luz, cm

2.4.2.2. Cambio Fotoquímico

Usualmente en fotoquímica $h\nu$ representa al fotón y a la vez al reactante:



La energía está dada por:

$$E_f = Lh\nu = \frac{Lhc}{\lambda} \quad (2.2)$$

Donde:

L : Número de Avogadro $\cong 6,0225 \times 10^{23}$ fotones

Sustituyendo los valores de L, h , c , encontramos que:

$$E_f = \frac{119625}{\lambda} \quad (2.3)$$

Donde:

E_f : Energía de un fotón de frecuencia, KJ mol^{-1}

El tipo de cambio energético depende de la energía de la radiación. Si es muy energético (300 – 700 nm) ocurre un desplazamiento de un electrón de valencia de un orbital a otro, produciendo una transición electrónica; y si es menos energético, sólo ocurre transiciones de rotación – vibración. (Dieter, 1972).

La excitación electrónica es el paso más frecuente asociado a un cambio fotoquímico.

A. Teoría de la absorción

El proceso de absorción de un fotón por una molécula resulta de un cambio en el nivel de energía de la molécula, la cual es transferida de la más baja (E_1) a una más alta (E_2); esta diferencia se expresa como:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.4)$$

Donde, $h\nu$ es la energía del fotón absorbido y la Figura 2.1 muestra este proceso de absorción.

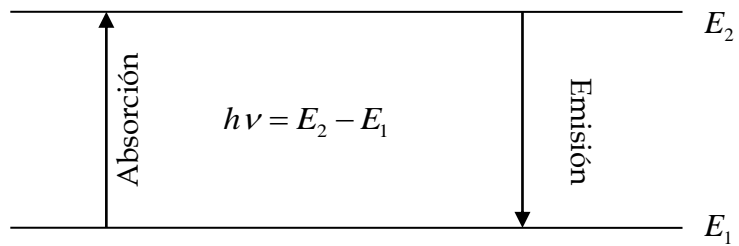


Figura 2.1 Proceso de absorción y emisión

La teoría de la absorción explica como ocurre la interacción y bajo qué condiciones se produce un cambio de contenido energético entre los niveles de energía.

Usualmente, los átomos o moléculas se encuentran en un estado base (nivel energético más bajo) y al ser irradiados pueden ser excitados hasta otro nivel energético, siempre y cuando la energía de la radiación incidente corresponda exactamente a la diferencia de energía entre los dos niveles. Si la radiación no cumple esta condición entonces ocurre una perturbación muy breve (10^{-14} s) y la molécula vuelve a su estado inicial.

El proceso de absorción consiste en que el campo eléctrico de la radiación incidente induce la vibración de un electrón del átomo o molécula irradiada, con una frecuencia igual al de la radiación incidente. Si esta frecuencia corresponde a la del fotón que se requiere para pasar de un nivel a otro, entonces existe resonancia y la interacción es máxima que conduce a un estado excitado al átomo o molécula con una transferencia de energía proveniente de la radiación. Si $E_2 > E_1$, entonces la diferencia de $E_2 - E_1$ es positiva, ocurriendo la transición desde el nivel 1 hasta el 2, donde se absorbe energía (absorción de luz). (Penzhorn, 1972).

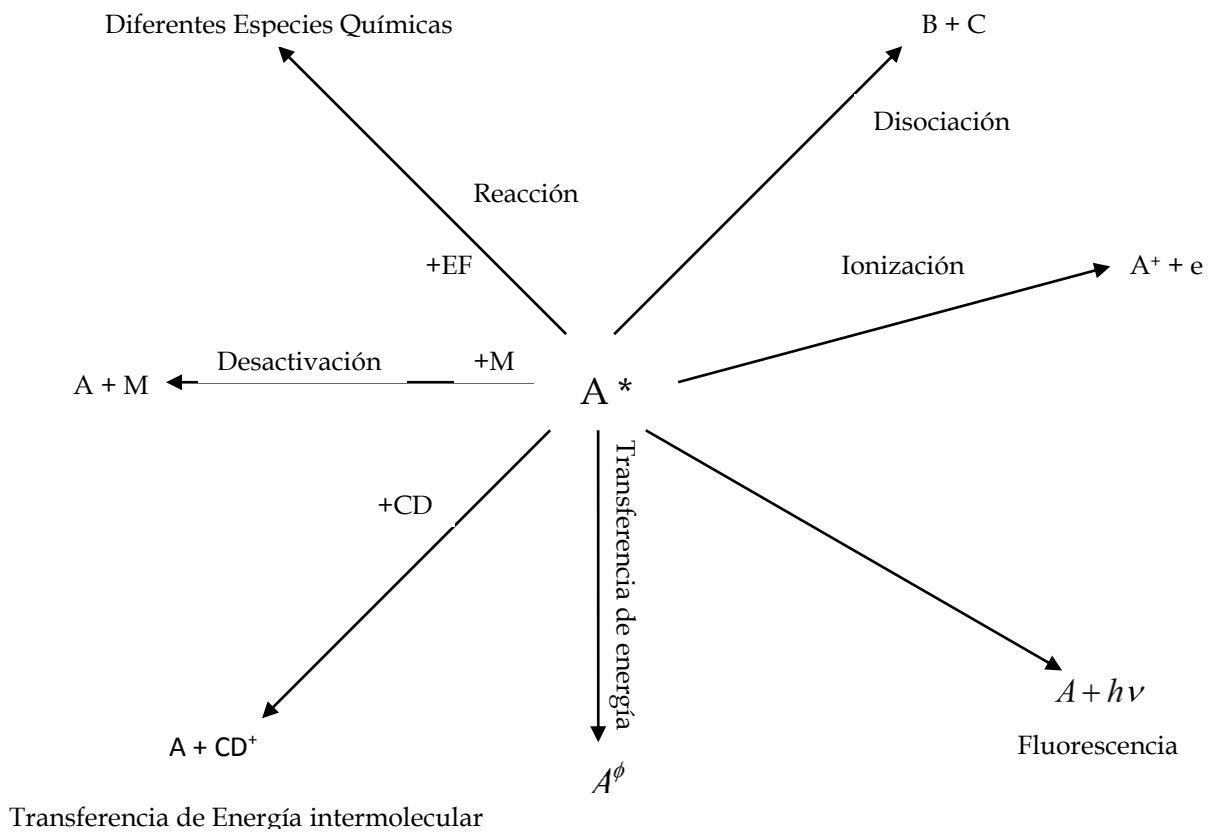
2.4.3. Procesos Fotoquímicos Primarios

La absorción de un fotón (radiación) es el origen de los procesos fotoquímicos. Cuando una molécula A absorbe radiación se genera la especie electrónicamente excitada A* como se muestra en la reacción [2.1]:



Esta especie excitada puede generar procesos fotofísicos y fotoquímicos como se muestra en la Figura 2.2. (Wayne, 1988).

Figura 2.2 Excitación electrónica en la química atmosférica.



2.4.3.1. Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico total para una partícula de producto A, usualmente se denota por ϕ_A definido como el número de moléculas del producto formado por fotón absorbido. El rendimiento cuántico primario para procesos fotofísicos o fotoquímicos está dado por la ecuación (2.5).

$$\phi_A = \frac{\text{Número.de.moléculas.excitados.por.el.proceso}}{\text{Número.total.de.fotones.absorbidos}} \quad (2.5)$$

Una especie reactante es excitada electrónicamente por cada *cuanto* de la radiación absorbida. (Dieter, 1972).

2.4.4. Fotodisociación

La energía de un fotón absorbido excede a toda la energía junta de un enlace químico. La especie A^* excitada puede estar energéticamente por encima de la disociación en la molécula y el enlace puede romperse en el camino existen dos mecanismos para reconocer esta ruptura fotoquímica, nos referimos a la disociación óptica y a la predisociación.

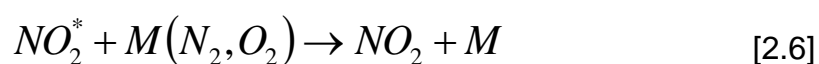
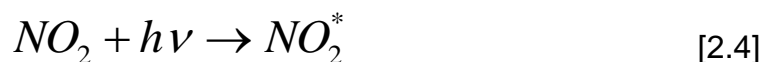
Disociación óptica, es caracterizado desde el estado electrónico donde ocurre primero la absorción que es continua y así formar los productos.



Predisociación, es distinto a una disociación óptica por implicar al estado electrónico de una molécula diferente a la inicial y la energía es transferida entre ellas. (Calvert, 1966).

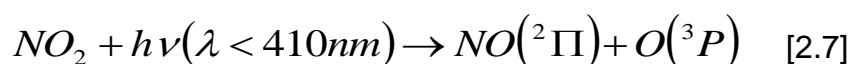


Por ejemplo, cuando NO₂ absorbe luz y está en un estado electrónicamente excitado, este puede disociar o transferir energía a otras moléculas en el aire (M), comúnmente N₂ ó O₂ retornando a un estado superior. (Simón, 1983)



2.4.4.1. Fotolisis del NO₂

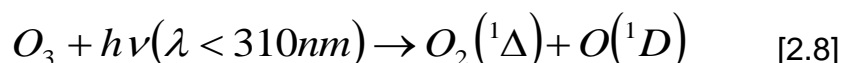
El NO₂ es un contaminante gaseoso, que se descompone a longitudes de onda menores a 410 nm según la reacción [2.7], con un rendimiento cuántico de 0,95 a temperatura ambiente. (Atkins, 1986).



El NO₂ reacciona a 404,7 nm, debido a que la energía de esa radiación (295,46 kJ/mol) es inferior a la energía de enlace de N - O del NO₂ (300,01 kJ/mol). (Heicklen, 1976).

2.4.4.2. Fotolisis del O₃ troposférico

Según este proceso sólo se forman muy pocas moléculas de oxígeno O (¹D) en la troposfera y su tiempo de vida es 0,5 s.



De los procesos fotoquímicos se producen estados electrónicos mostrados en la Tabla 2.1, estas especies electrónicas se encuentran en orden creciente de energía de los átomos y moléculas.

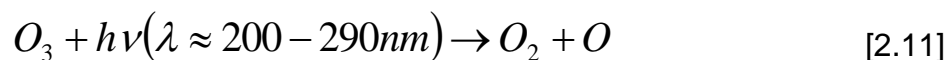
Tabla 2.1 Especies electrónicas

ÁTOMO O MOLÉCULA	ESTADOS ELECTRÓNICOS		
O	³ P	¹ D	¹ S
O ₂	³ Σ _g ⁻	¹ Δ _g	¹ Σ _g ⁺
NO	² Π	⁴ Π	² Σ ⁺

Fuente: Calvert y Pitts (1966)

2.4.5. Ciclo Fotolítico del Dióxido de Nitrógeno

La radiación solar menor de 290 nm no llega a la Tropopausa, habiendo sido eliminada principalmente por el siguiente mecanismo en la Estratosfera:



Por lo tanto, el ozono en la Troposfera deberá producirse por otro mecanismo. Su formación se atribuye por lo general al ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno. (Cohen, 1971). Para radiaciones por debajo de 420 nm, el gas se disocia según la reacción [2.7] produciendo el oxígeno monoatómico O, altamente reactivo que se combina con el O₂ para formar el O₃ mediante la reacción [2.12], luego el O₃ oxida el monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno en la reacción [2.13]. En resumen el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno se puede representar con las siguientes reacciones químicas:



Estas reacciones indicadas son muy rápidas y la combinación tendería a mantener en un estado de nivel bajo y constante de ozono. La Figura 2.3 muestra el rendimiento cuántico de la fotodisociación en λ de 300 a 397 nm con un rendimiento cuántico de 0,82 para la reacción [2.7], debido a su importancia como fuente antropogénica para la producción de O₃ en la Troposfera. (Jones y Bayes, 1973).

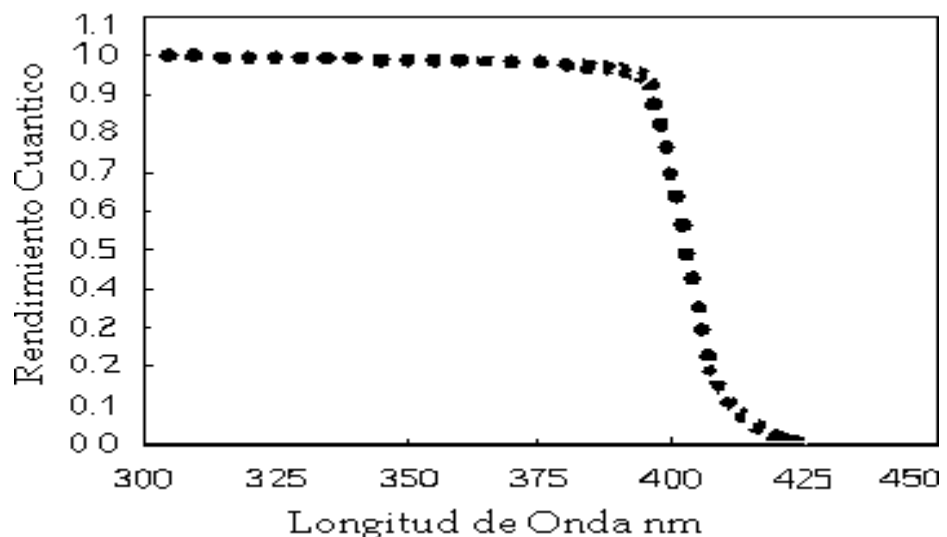


Figura 2.3 Rendimiento cuántico para la producción de O en la fotólisis del NO₂, a 298 K (De More y col., 1997).

En la Figura 2.4 se muestra una representación simplificada del ciclo fotolítico y su interacción con los hidrocarburos. (NAPCA, 1970).

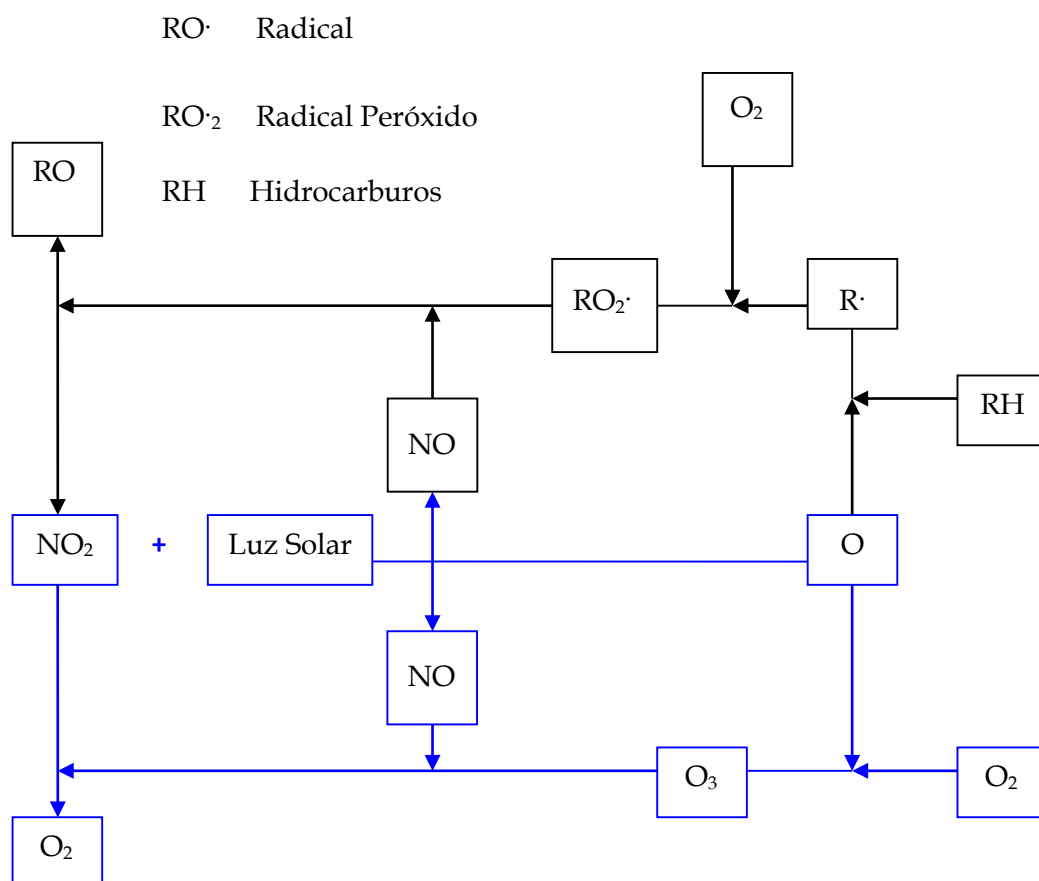


Figura 2.4 Interacción de los hidrocarburos con el ciclo fotolítico del NO₂

2.4.5.1. Formación del NO₂

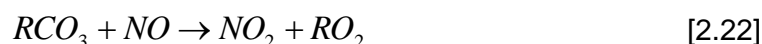
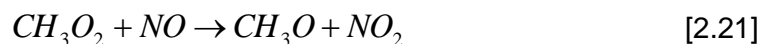
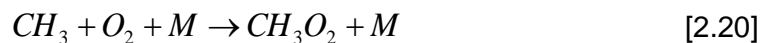
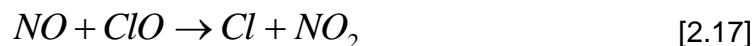
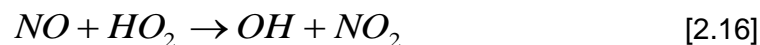
En las áreas donde las emisiones de la industria pesada se combinan con emisiones de fuentes móviles; la atmósfera recibe grandes cantidades de dióxido de azufre (SO₂) y óxido de nitrógeno (NO), que son agentes reductores, e hidrocarburos que por lo general no tienen fuerza oxidante. En ausencia de la luz solar el SO₂ y NO se convierten lentamente en sulfatos y nitratos; caso contrario ocurre con la presencia de luz solar en las áreas urbanas.

Se tiene el problema de la contaminación del aire en la atmósfera urbana por la presencia del SO_2 y NO , hidrocarburos y luz solar.

El monóxido de nitrógeno es liberado por fuentes estacionarias y móviles, que tienden a oxidarse en NO_2 por medio de la reacción [2.14].

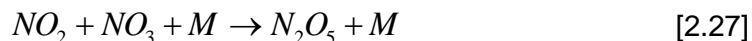


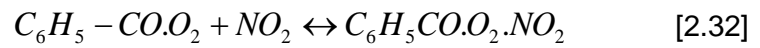
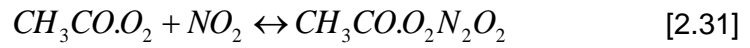
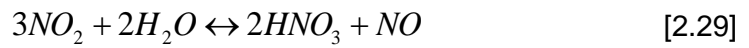
Otras reacciones que ocurren en la troposfera para producir NO_2 a partir de otros compuestos: (Crutzen, 1974)



2.4.5.2. Reacciones con NO_2

Las siguientes reacciones ocurren con la presencia de NO_2 y otros compuestos existentes en la troposfera:





2.4.5.3. Importancia del NOx

El uso de la representación NOx se refiere al NO y NO₂. La velocidad de oxidación total y la distribución de O₃ en la troposfera son importantes por la presencia del NOx.

La influencia del NOx se da en la Figura 2.5.

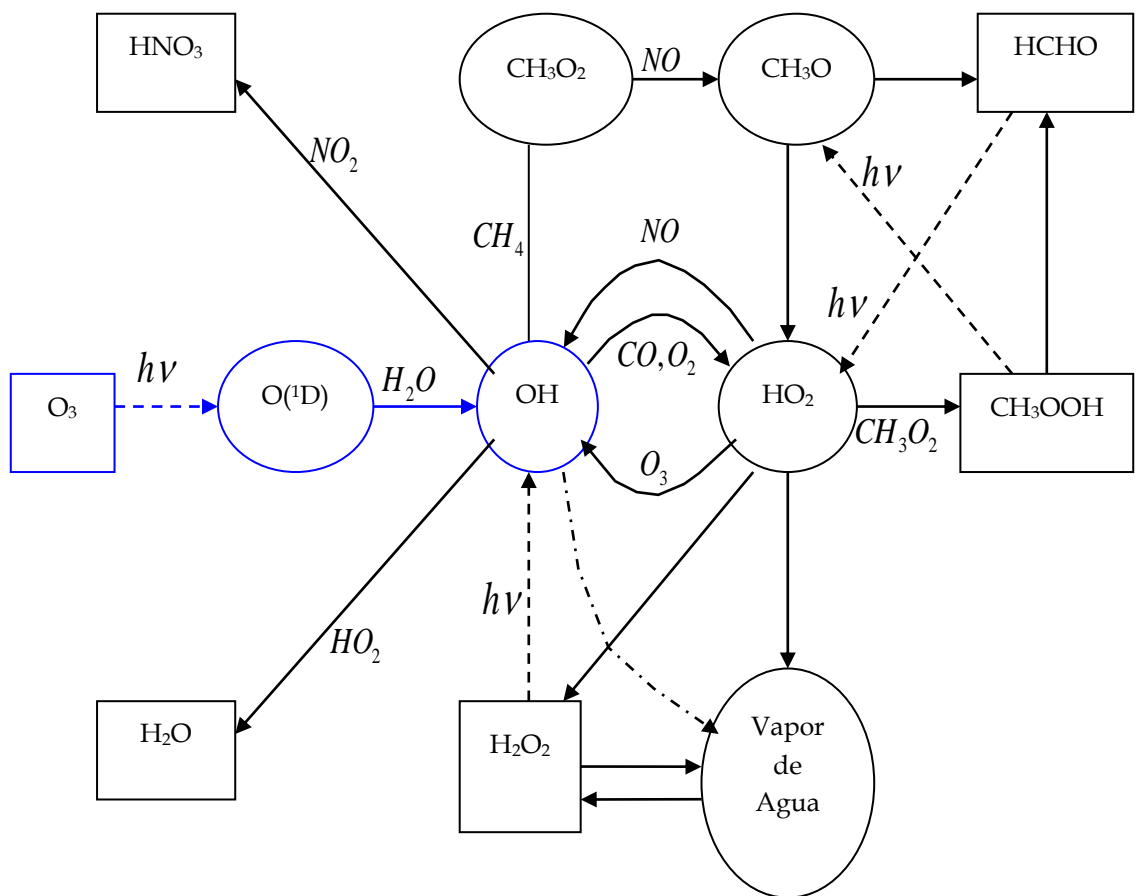
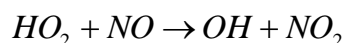


Figura 2.5 Influencia del NOx en la química troposférica.

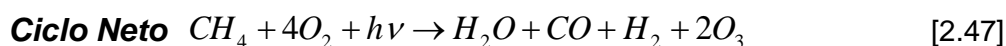
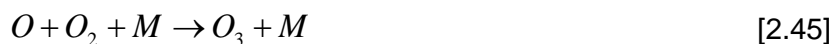
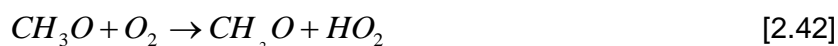
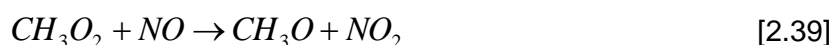
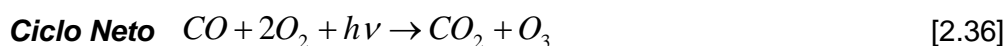
2.4.6. Producción De Ozono Troposférico

La fotólisis de NO_2 es el camino de la producción de ozono en la troposfera, reacciones [2.7] y [2.12], donde la formación de O_3 es limitado por la presencia de HC, CO, CH_4 y NO_x .

Los procesos cíclicos en la troposfera para la producción de ozono son: (Crutzen, 1974).



[2.35]



2.4.6.1. Reacciones con O₃

La oxidación atmosférica de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) producen radicales hidroxil durante el día y radicales nitrato durante la noche. **(Crutzen, 1999)**.



Una representación simplificada se muestra en la Figura 2.6.

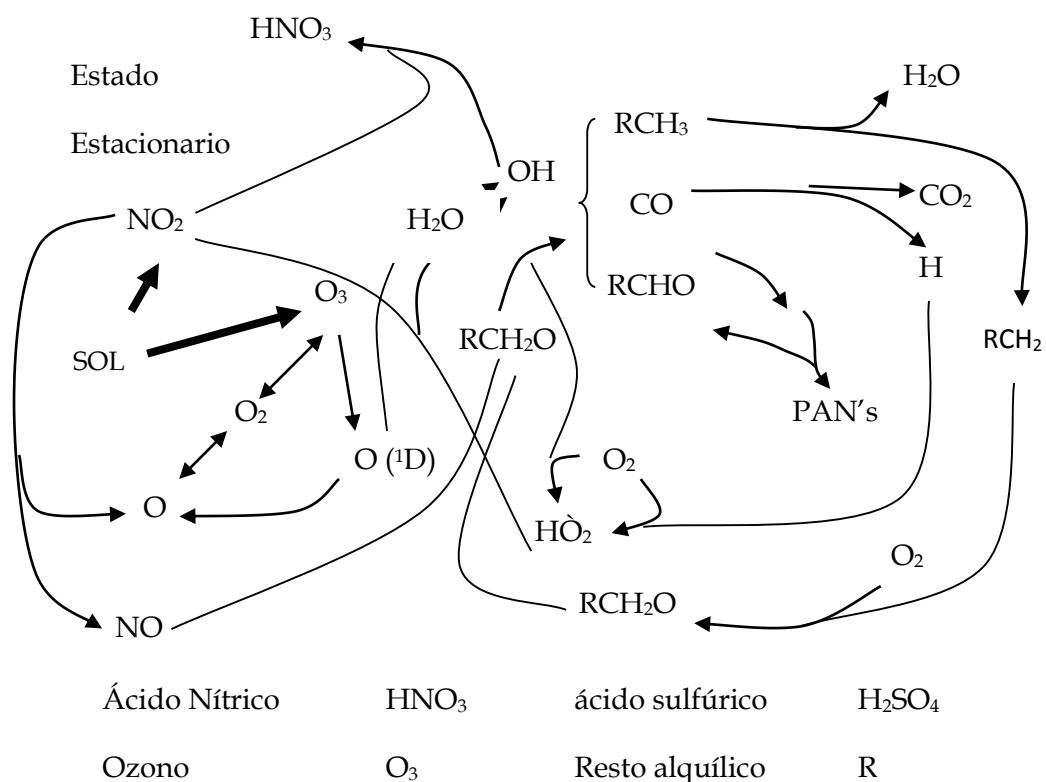
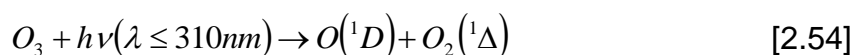


Figura 2.6 Reacciones químicas del ozono (Staehelin y Domen, 1994).

2.4.6.2. Importancia del O_3

El ozono desempeña un rol central en la química troposférica, no solamente es reactivo y tóxico, este absorbe la radiación ultravioleta e infrarroja contribuyendo al efecto invernadero.

La fotólisis del ozono produce un oxígeno molecular y un átomo de oxígeno:



Es de particular importancia, ya que él $\text{O} (^1D)$ tiene suficiente energía para reaccionar con una molécula de agua formando radicales hidroxilos:



Los radicales hidroxilos formados en este proceso reaccionan con una gran variedad de compuestos presentes en la atmósfera. En particular las reacciones de los hidrocarburos con el radical hidroxilo son de gran importancia porque representan el inicio de la cadena de reacciones que conducen al smog fotoquímico. (Goody, 1995).

2.4.7. Estudio Termodinámico del NO₂ Y O₃

El estudio termodinámico en las reacciones fotoquímicas demuestran que efectivamente las moléculas para disociarse en los productos indicados, requerían de una cantidad de energía, es decir, son endotérmicas y cuando liberan calor son exotérmicas. (Hampson y Garvin, 1978).

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactantes}}$$

Se calcula el ΔH y ΔG con el Anexo 1. (Shum y Benson, 1983)

Así partiendo de sus energías internas (ΔH), se determinó las longitudes de onda que requiere cada reacción para reaccionar, debido a que la cantidad de energía que requiere la reacción va a ser igual a la cantidad de energía que emite un Einstenio (N° Avogadro de fotones) de una determinada longitud de onda, para fotolizar una mol de una especie en particular.

$$\Delta H \leq \frac{hc}{\lambda} x L$$

Tabla 2.2 Datos termodinámicos

Número Reacción	Reacción	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	λ (nm)
[2.7]	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	306,30	-39,28	390,55
[2.8]	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta) + O(^1D)$	390,50	-227,38	306,33
[2.12]	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	-106,50	-68,57	1123,2 0
[2.13]	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	-199,80	-202,13	598,72
[2.55]	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2HO$	-118,50	297,4	1009,4 9

2.4.8. Frecuencia de Fotodisociación

La reacción [2.2] representa el proceso fotoquímico en el que se forman los fragmentos B y C.



La velocidad de este proceso puede ser expresada por:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = J[A] \quad [2.56]$$

Es una ecuación formalmente igual a la expresión de la velocidad para una reacción de primer orden en que la constante efectiva de fotólisis, J, reemplaza a la constante específica de velocidad.

La velocidad del proceso fotoquímico dependerá de la luz absorbida por unidad de volumen y del rendimiento cuántico del proceso; J, está determinado por el número de fotones disponibles (q), la capacidad de la molécula para absorber estos fotones (σ) y la probabilidad de que las moléculas podrían destruirse fotoquímicamente (ϕ). Este producto es integrado sobre todas las longitudes de onda que se requiere. (Lissi, 1995).

$$J_{(A)} = \int \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot q(\lambda) d\lambda \quad (2.9)$$

Siendo:

σ : Sección eficaz, $\frac{cm^2}{moléculas}$

q : Flujo actínico solar, $\frac{fotones}{cm^2 \cdot nm \cdot s}$

2.4.8.1. Frecuencia de Fotodisociación del O₃

La velocidad del proceso de la reacción [2.8] está dada por:

$$\frac{d[O(^1D)]}{dt} = J[O_3] \quad [2.57]$$

Con

$$J_{O_3} = \int \sigma \cdot \phi \cdot q \cdot d\lambda \quad (2.10)$$

Para los compuestos cuyo único proceso de remoción es la descomposición fotoquímica, su vida media o tiempo de residencia atmosférica t estará dado por:

$$t = \frac{1}{J} \quad (2.9)$$

2.4.9. Flujo Actínico

El flujo actínico q , definido como la intensidad total en todas las direcciones a diferentes alturas que depende de la λ , el ángulo cenit y la altitud.

2.4.9.1. Efecto de Latitudes, Estación y Hora del día

La tierra es ligeramente elíptica por lo que varía la distancia del sol a la tierra causando un cambio de 3% en el flujo solar según las estaciones como se muestra en la Figura 2.7. El ángulo cenit varía con la latitud y está en función al mes y hora solar en referencia a que el sol cruza el meridiano. (Demerjean, 1980).

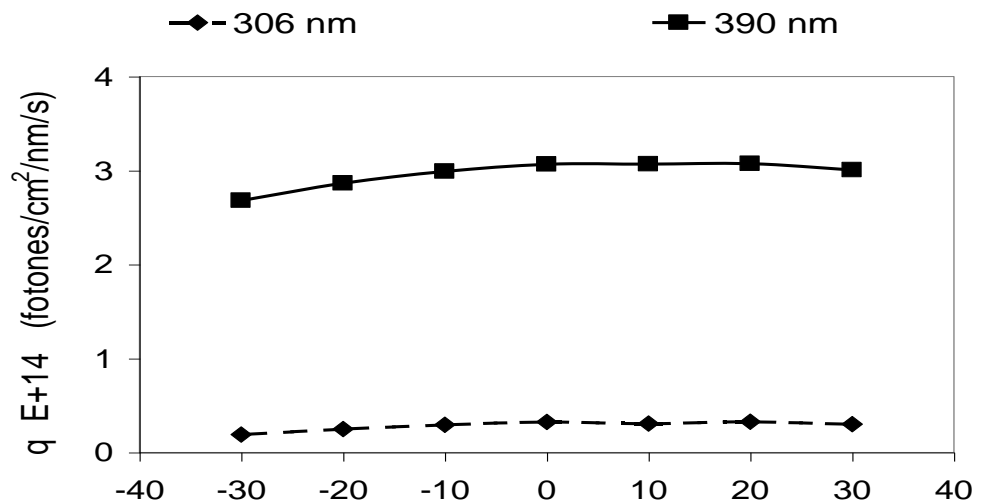


Figura 2.7 Efecto de la latitud en el flujo actínico calculado con el TUV.

2.4.9.2. Efecto de la Elevación de la Superficie

El incremento del flujo actínico en los sitios altos es porque atraviesa menor distancia a través de la atmósfera como se ve en la Figura 2.8 y se produce menor absorción y dispersión; también está en función del ángulo cenit, sus

mediciones reportan $9 \pm 2\%$ por 1000 m. (Blummthaler, 1997).

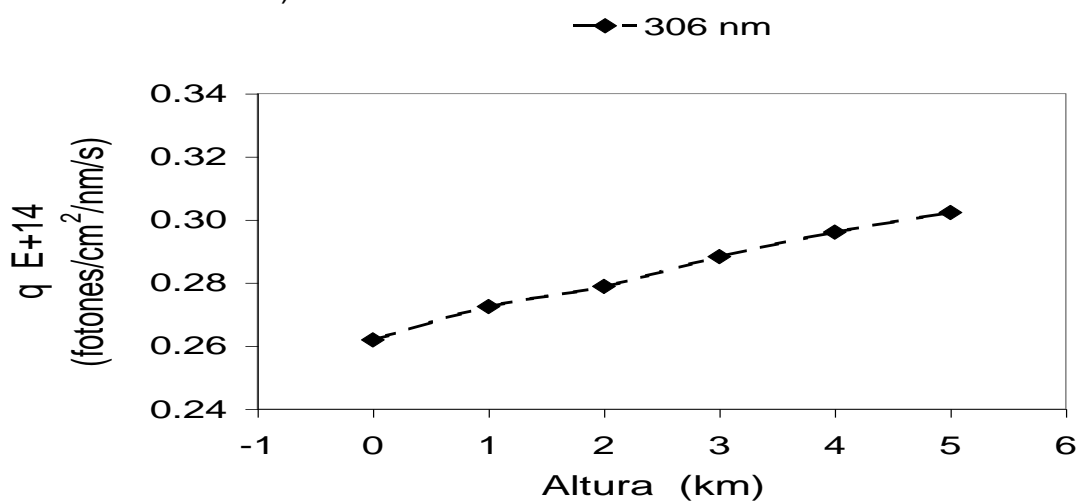


Figura 2.8 Efecto de la elevación de la superficie en el flujo actínico calculado con el TUV.

2.4.9.3. Efecto de la Altura por Encima de la Superficie

El flujo actínico se incrementa significativamente en los primeros km debido a que la luz se dispersa por la presencia del material particulado y la luz es absorbida por el O₃ troposférico que se encuentra cerca de la superficie. (Kelley, 1995). Se puede notar la pequeña variación en la Figura 2.9.

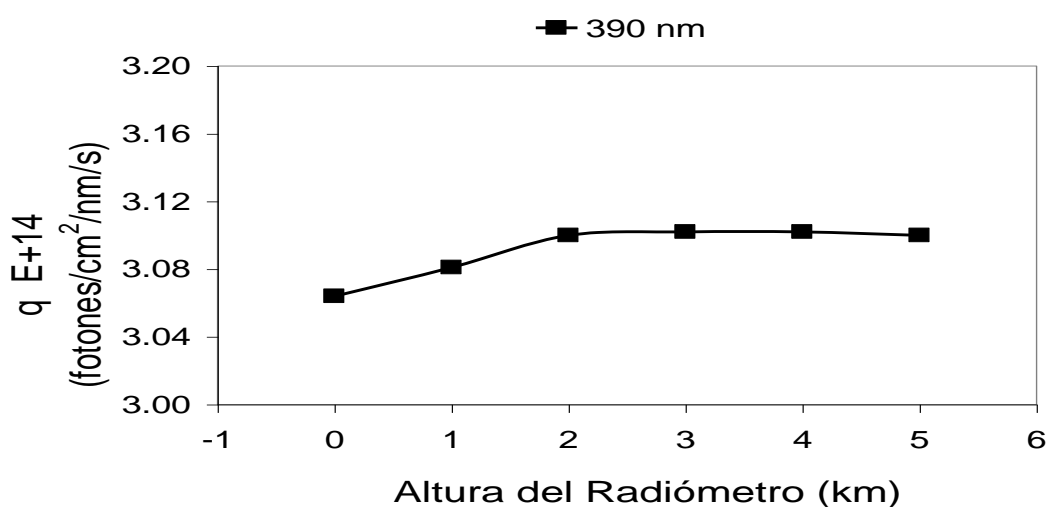


Figura 2.9 Efecto de la altura por encima de la superficie en el flujo actínico calculado con el TUV.

2.4.9.4. Efecto del Albedo

Albedo es la relación entre la radiación reflejada y la radiación que llega a la superficie horizontal.

Las superficies de alta reflectividad conducen sustancialmente a altos flujos actínicos por lo tanto aumentan las reacciones fotoquímicas. Como se muestra en la Figura 2.10.

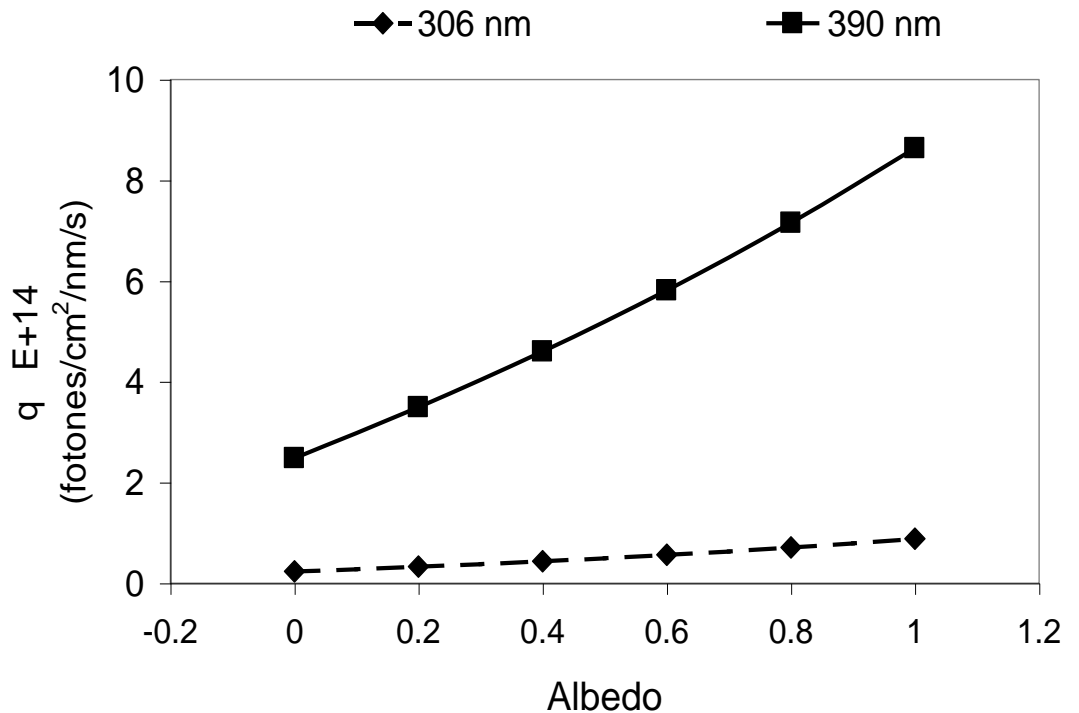


Figura 2.10 Efecto del albedo en el flujo actínico calculado con el TUV.

2.4.9.5. Efecto de la Columna Total de Ozono

Dado que el O_3 absorbe la luz ultravioleta, ocurre un cambio en su concentración que afecta las longitudes de ondas menores. Esto es particularmente importante porque la columna total de O_3 puede cambiar en un 10% o más entre una estación o latitud.

A menos columna total de O_3 se incrementa el flujo actínico. (Madronich, 1998). Este incremento se muestra en la Figura 2.11.

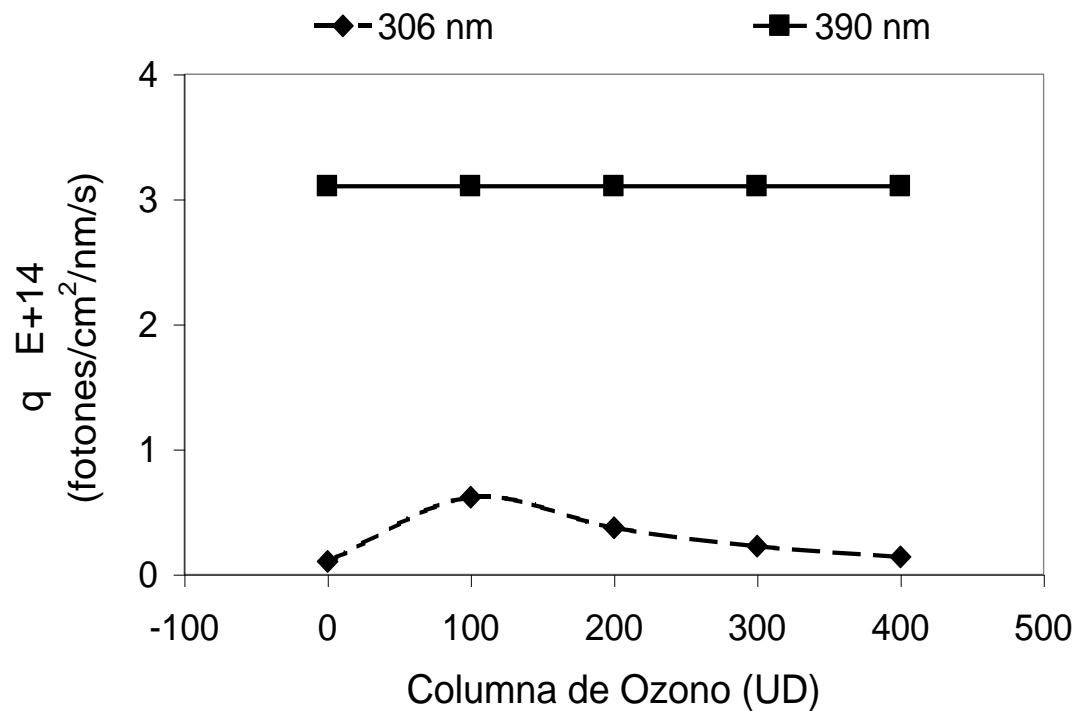


Figura 2.11 Efecto de la columna de ozono en el flujo actínico calculado con el TUV.

2.4.9.6. Efectos de las Partículas de Aerosol

Puede ser altamente variable porque depende del número de partículas y su composición física y química (cenizas de sulfato, hollín, polvo, sales de mar, etc.). Estas absorben la luz principalmente el O₃, decreciendo así el flujo actínico. (Jacobson, 1998).

2.4.9.7. Efecto de las Nubes

El efecto es complejo porque ellas reducen la radiación directa del sol a la superficie terrestre. El flujo actínico incide en las gotas de agua de diferentes tamaños y la disolución del material particulado en la fase gaseosa de la nube.

2.4.10. Estación Del Año

En el Hemisferio Sur, debido al movimiento de traslación se derivan las estaciones y la duración del día. Siendo:

Verano	:	22 de Diciembre	–	20 de Marzo
Otoño	:	21 de Marzo	–	20 de Junio
Invierno	:	21 de Junio	–	22 de Setiembre
Primavera	:	23 de Setiembre	–	21 de Diciembre.

Las estaciones del año se dan por la inclinación del eje de la tierra que tiene un ángulo de 23,5°.

CAPÍTULO III

PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO

3.1. Metodología

Las mediciones y simulaciones de modelos matemáticos, sugieren que los contaminantes atmosféricos han aumentado desde tiempos pre-industriales.

Estos modelos son necesarios para estudiar los efectos del crecimiento o decrecimiento de emisiones en especies altamente reactivas (como: ozono troposférico, NO_x, PAN e hidrocarburos) de los procesos fotoquímicos.

3.1.1. Método de Medición

La intensidad de la luz puede ser medida por radiómetros.

- A. **Radiómetros de plato plano**, miden la intensidad en longitudes de ondas individuales con un relativo ancho de banda espectral como se muestra en la Figura 3.1.

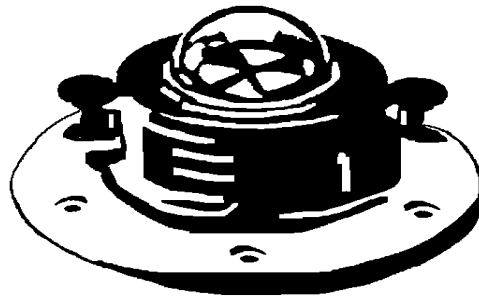


Figura 3.1 Radiómetro de plato plano (Eppley Laboratorios Model 8 - 48).

- B. **Radiómetro 2π ó de Media-esfera** se muestra en la Figura 3.2, la luz es colectada de todas las direcciones del hemisferio, también existe un detector de filtro que puede medir la fotólisis del O_3 y NO_2 . (Junkermann, 1989).

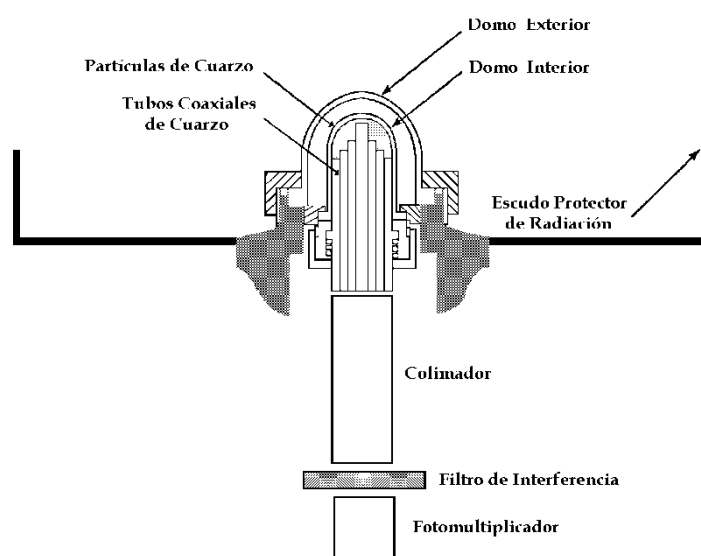


Figura 3.2 Esquema del diagrama del radiómetro 2π usado para medir flujo actínico.

3.1.1.1. Radiómetro GUV – 511

Es comercializado por la empresa Biospherical Instruments Inc. La teoría de operación del radiómetro GUV – 511, Figura 3.3, consiste en que la luz solar que ingresa al detector es difuminada y filtrada para diferentes fotodiodos en forma independiente produciendo sus respectivas corrientes proporcionales.

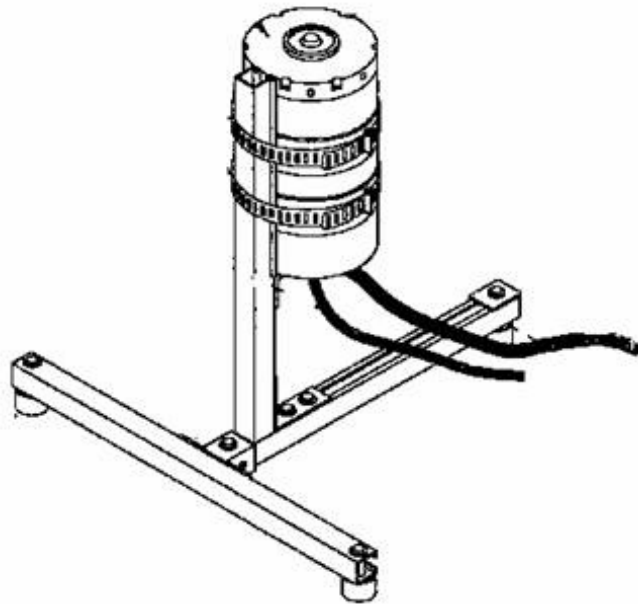


Figura 3.3 Esquema del radiómetro GUV-511 de la fábrica Biospherical Instruments Inc., instalado en el Observatorio de Huancayo.

El GUV – 511 mide la irradiancia en 305, 320, 340 y 380 nm (con un ancho de banda de ± 10 nm) y la PAR (Photosynthetic Active Region, 400 – 700 nm) cuenta con un controlador de temperatura que lo mantiene a 40° para reducir la dependencia de temperatura.

El sistema de GUV – 511 cuenta con un software llamado DASWIN, el cual es el encargado de almacenar y generar una base de datos con los valores espectrales. Cada uno de los canales del GUV – 511 registra valores de irradiancia

promedio cada 3 segundo, medidas en mV los cuales son convertidos en $\frac{\mu W}{cm^2 nm}$; cada una de ellas cubriendo un radio de 15 km sobre la superficie terrestre, Huancayo se encuentra dentro del área.

A. Descripción de los Datos Experimentes

Para la realización de las mediciones de *Irradiancia a 305 y 380 nm* del presente trabajo se utilizó el radiómetro GUV – 511 de filtro multicanal.

Este equipo fue instalado en el Observatorio de Huancayo en el Instituto Geofísico del Perú (12.05 °S y 75.32 °O, 3 313 msnm) debido a las características del lugar (bajo albedo, mínima polución, entre otros).

De los valores extraídos de la base de datos se elaboró dos matrices para todo el año completando con N a N para los datos no disponibles, obteniéndose cada matriz de 240 x 365; siendo 240 el número de filas cada 3 minutos desde las 6:00 a.m. hasta 6:00 p.m. y 365 el número de columnas para todos los días del año. Estas cinco matrices finales permitieron elegir y comparar los días disponibles para el análisis de datos.

La Figura 3.4 muestra el esquema de cómo se obtienen y procesan los datos en el GUV – 511 para la elaboración de las 2 matrices experimentales.

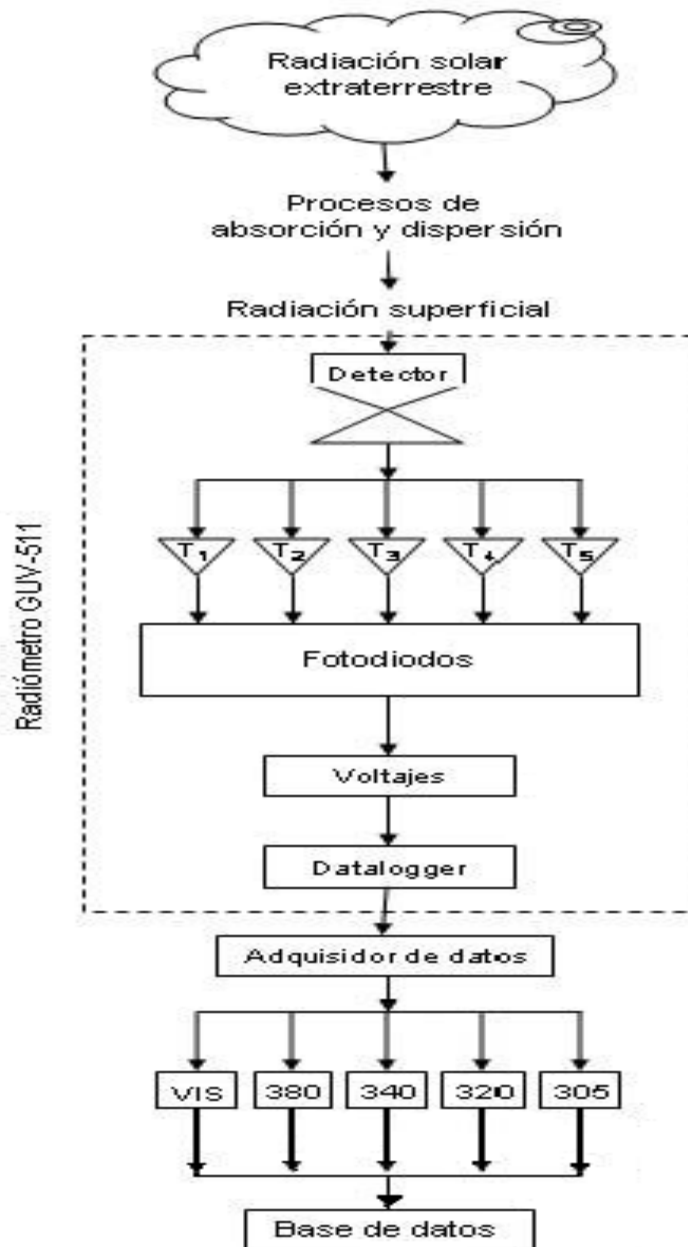


Figura 3.4 Esquema de funcionamiento del GUV-511

3.1.1.2. Modelamiento Atmosférico

El entendimiento del Sistema Terrestre es un problema de gran interés científico, por ello, se han desarrollado modelos teóricos para estudiar los procesos químicos, físicos y biológicos en el medio ambiente global, para describir complejas interacciones no lineales y retroalimentaciones que afectan el sistema terrestre. En particular, tales modelos simulan la distribución espacial y evolución temporal de compuestos químicos en la atmósfera y su intercambio con el océano y la biosfera terrestre. Por definición, los modelos son desarrollados para probar hipótesis que necesitan ser verificadas por observaciones o experimentaciones. Los modelos pueden ser vistos como representaciones matemáticas de las leyes fundamentales que gobiernan el comportamiento de la atmósfera y otros compuestos de la geosfera, e intentar replicar los complejos procesos que ocurren en este sistema natural, como herramientas de diagnóstico, asisten en la interpretación de observaciones de campo y en la identificación de variables y procesos claves. Son también usados para probar la sensibilidad de cantidades calculadas a procesos físicos y químicos que no son siempre bien entendidos. Como herramientas de pronóstico, los modelos pueden proveer información acerca del futuro del sistema terrestre, pero tales predicciones son consideradas como confiables, solo si, suficiente confianza ha sido adquirida en el modelo. Como una base para mediciones regulatorias, diversos cambios en la composición química de la atmósfera o en el sistema climático en respuesta a esperadas perturbaciones antropogénicas (por ejemplo, emisión de clorofluorcarbonos, dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno a la atmósfera).

Durante las pasadas dos décadas, los modelos atmosféricos han sido ampliamente usados para proveer pronóstico del tiempo y predicciones del clima. Ellos son ahora también considerados como poderosas herramientas para estudiar la variación del balance radiactivo terrestre habiéndose desarrollado diversos modelos de transferencia radiativa para poder estudiar los diversos procesos de interacción de la radiación electromagnética proveniente del sol con la atmósfera terrestre. La formulación y desarrollo de un modelo es necesariamente un proceso iterativo que Jacobson (1999) describe en 18 pasos:

1. Definir y entender el problema de interés.
2. Determinar la escala temporal y espacial del problema.
3. Determinar la dimensión del modelo.
4. Seleccionar los procesos físicos, químicos y/o dinámicos a simular.
5. Seleccionar las variables.
6. Seleccionar la estructura de computadora.
7. Codificar e implementar los algoritmos.
8. Optimizar el modelo en una arquitectura de computadora.
9. Seleccionar pasos de tiempo e intervalos.
10. Establecer condiciones iniciales.
11. Establecer condiciones de frontera.
12. Obtener datos de ingreso.
13. Obtener datos ambientales para comparación.
14. Interpolar datos de ingreso y predicciones de modelo.
15. Desarrollar técnicas estadísticas y gráficas.
16. Comparar resultados con datos.
17. Realizar pruebas de sensibilidad y analizar los resultados.
18. Mejorar los algoritmos.

A. Método TUV

El modelo de Transferencia Radiativo Tropospheric Ultraviolet-Visible Model (TUV) versión 4.1 del National Center for Atmospheric Research (NCAR) de EE.UU (Madronich, 1993).

El modelo TUV es empleado sobre un rango de longitud de onda de 121 – 750 nm, para el cálculo de la irradiancia espectral, el flujo actínico espectral, los coeficientes de fotodisociación (J) e irradiancia efectiva biológica; utiliza el método generalizado de dos flujos para resolver la ecuación (3.1) de transferencia radiativa para la irradiancia espectral $I(\tau, \theta, \phi)$,

$$\begin{aligned} \cos \theta [dI(\tau, \theta, \Phi) / d\tau] = & -I(\tau, \theta, \Phi) + (\omega_0 / 4\pi) F_\infty e^{-\tau / \cos \theta_0} P(\theta, \Phi, \theta_0, \Phi_0) \\ & + (\omega_0 / 4\pi) \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} I(\tau, \theta', \Phi') P(\theta, \Phi; \theta', \Phi') d \cos \theta' d\Phi' \end{aligned} \quad [3.1]$$

Donde:

θ y Φ : Son las coordenadas usuales angular (θ_0 y Φ_0 para el rayo solar directo)

τ : Coordenada vertical medida en unidades de profundidad óptica

F_∞ : Irradiancia espectral extraterrestre

$P(\theta, \Phi; \theta', \Phi')$: Función fase de dispersión, definida como la probabilidad que un fotón viniendo de la dirección definida por los ángulos θ', Φ' será dispersada en los ángulos θ, Φ

ω_0 : Albedo individual de dispersión

Las incertidumbres generadas por el uso de este modelo simple son mínimos para las consideraciones de interés del presente trabajo.

El esquema de adquisición y procesamiento de datos del modelo radiactivo se muestra en la Figura 3.5, debe indicarse que el código del modelo TUV versión 4.1, está escrito en el lenguaje de programación FORTRAN 7.7 Estándar y opera bajo entorno Linux.

El modelo radiactivo TUV implementado a condiciones geográficas y atmosféricas de Huancayo, presentó un coeficiente de correlación promedio de 0,88 comprobándose su significancia estadística; lo cual nos indica su adecuada implementación y su eficiente capacidad de réplica para esta ubicación. (Contreras, 2003).

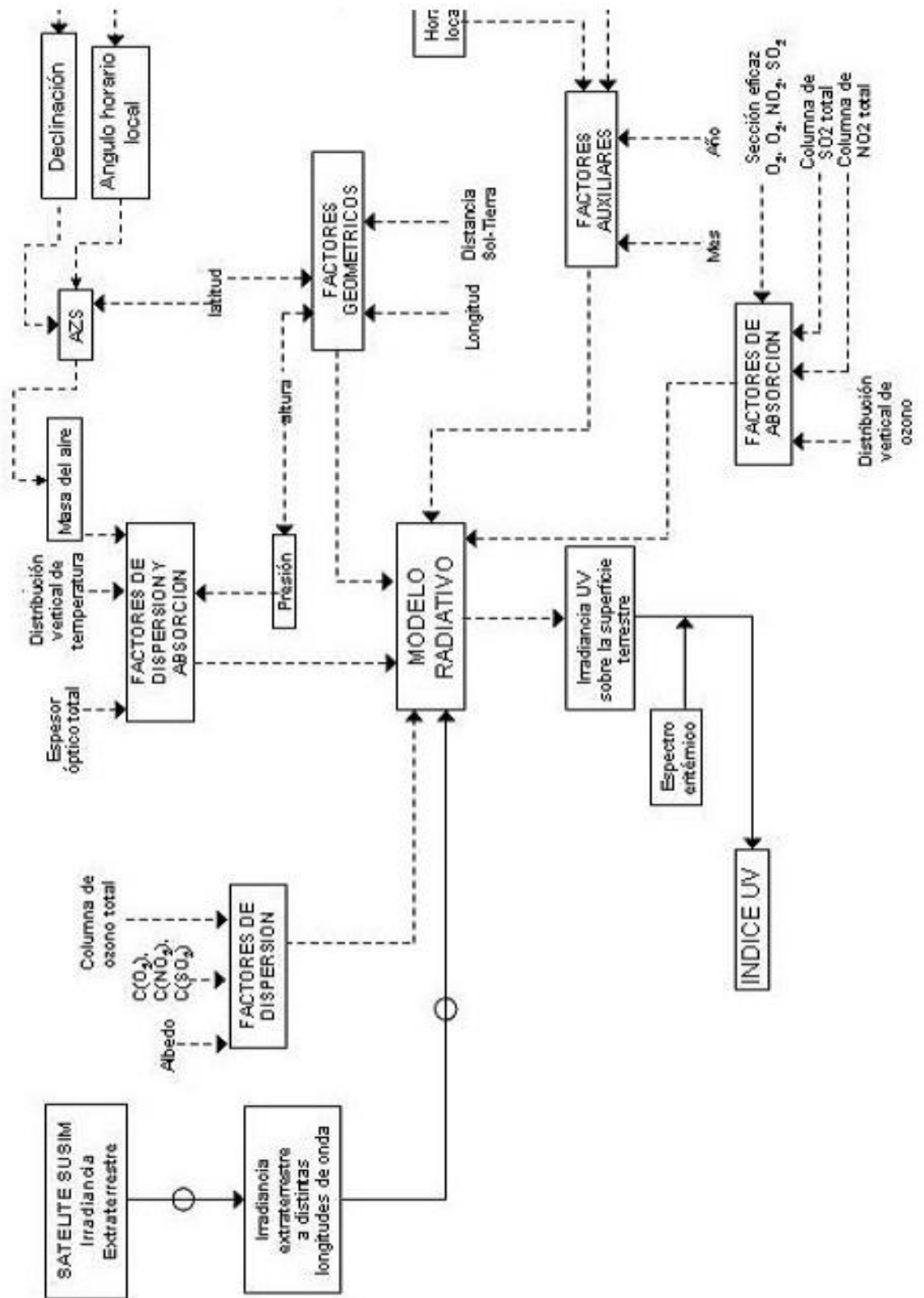


Figura 3.5 Diagrama causal del modelo radiactivo TUV

B. Metodología del Modelamiento

Para la determinación del flujo actínico a 390,55 y 306,33 nm y las frecuencias de fotodisociación del NO₂ y O₃ en la ciudad de Huancayo y en el Observatorio se utilizó el modelo TUV. Este modelo tuvo que ser adaptado a las condiciones atmosféricas típicas del lugar. Para esto los cambios que se efectuaron fueron:

- **Presión Atmosférica:** Correspondiente a la ciudad de Huancayo, ubicado a 3250 m.s.n.m. y al observatorio ubicado a 3313 m.s.n.m es de 688.1 milibar (\cong 516 mmHg) (Base de Datos Observatorio de Huancayo).
- **Columna de Ozono Total (Climatología 1965 - 1990):** Existen mediciones en tierra desde Febrero de 1964 a Diciembre de 1992; sin embargo, para el año 1964 no hay datos registrados del mes de Enero y; en los años de 1991 y 1992 se tuvo la influencia de la explosión del volcán M.T. Pinatubo (Suarez y Contreras, 2001); por ello, para determinar la variación de la capa de ozono en Huancayo sólo se consideró el período 1965 - 1990.
- **Distribución Vertical de Ozono:** Aunque existen mediciones de la distribución vertical de ozono efectuadas en el Observatorio de Huancayo, estas no son adecuadas para utilizar en el modelo debido a su poca periodicidad y baja resolución, \cong 5 km. Por ello, se utilizó las mediciones con ozonosondas en San Cristóbal, Ecuador (Latitud 1° S). (Thompson y Coll, 2003).

- **Distribución Vertical de Temperatura:** Del mismo modo se utilizó los datos de la estación de San Cristóbal, Ecuador (Latitud 1° S).
- **Albedo de Superficie:** El albedo fue asumido considerando las características de vegetación existentes en el Observatorio de Huancayo, y se asumió el valor promedio de 1,0% (promedio de 0,8 y 1,2) para superficie de pasto corto verde y para Huancayo se asumió el valor promedio de 12,5% (15,8 y 9,8) para superficie de concreto viejo y nuevo.
- **Ubicación Geográfica:** Las coordenadas geográficas para el Observatorio es: Latitud 12,05° S y Longitud 75,32° O y para Huancayo es: Latitud 12,05° S y Longitud 75,21° O.
- **Altitud:** Como se indicó, la altura registrada es de 3313 m.s.n.m. para el Observatorio y para Huancayo es de 3250 m.s.n.m.

3.1.1.3. Cinética Química

A. Cálculo del tiempo de residencia del NO₂

Considerando los valores máximos de J_1 calculados en las formas F, C, E, B e I, hallamos su tiempo de residencia como lo muestra la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Tiempos de residencia del NO₂-Verano 2010

FORMA	HORA	J_1 (1/s)	t (hr)
F	12:00	1,22E-04	2,28
C	12:00	1,47E-04	1,89
E	12:00	1,51E-04	1,84
B	12:00	1,82E-04	1,53
I	13:00	8,43E-05	3,30

B. Cálculo del tiempo de residencia del O₃

Los valores máximos de J_2 determinados de las formas C, B, F, E e I, calculamos su tiempo de residencia como lo muestra la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tiempos de residencia del O₃-Verano 2010

FORMA	HORA	J_2 (1/s)	t (día)
C	12:00	5,66E-06	2,045
B	12:00	5,27E-06	2,19
F	12:00	4,66E-06	2,48
E	12:00	4,34E-06	2,67
I	13:00	3,53E-06	3,28

3.1.1.4. Espesor Óptico

Se denomina espesor óptico al logaritmo neperiano entre el flujo luminoso antes de atravesar la capa y después de atravesarla.

$$za = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I_f}\right)}{m} \quad (3.11)$$

$$m = \sec(SZA) = \frac{1}{\cos(SZA)} \quad (3.12)$$

Dónde:

z_a : Espesor óptico

I_f : Irradiancia final, $\frac{w}{m^2}$

I_0 : Irradiancia inicial, $\frac{w}{m^2}$

m : Masa del aire, $\frac{g}{mol}$

SZA : Ángulo cenit solar, °

3.1.2. Tipo de la Investigación

El tipo de investigación que se utilizara es la investigación aplicada.

3.1.3. Nivel de la Investigación

El nivel de investigación que se utilizara será la investigación descriptiva.

3.2. Diseño de la Investigación.

Se evaluara en distintos momentos la Radiación UV cada minuto con el GUV511 a la superficie terrestre para el cálculo del coeficiente de fotolisis durante un periodo largo (1 año) cada 1 minuto.

T1	T2	T3	T4	T5.....
V1	V2	V3	V4	V5.....

3.3. Hipótesis de la Investigación

3.3.1. Hipótesis General

El ozono y NO₂ influye en la formación de smog fotoquímico en Huancayo que es influenciado por las quemadas forestales.

3.3.2. Hipótesis Específicas

- Existe influencia en frecuencia de fotodisociación del dióxido de nitrógeno y ozono troposférico para cada estación del año.
- Existe variación estacional del año donde se encuentran los valores máximos de las frecuencias de fotodisociación.
- Existe influencia en la temperatura y presión sobre frecuencia de fotodisociación y en el espesor óptico.

3.4. Variables

3.4.1. Variable Independiente (X)

- Temperatura del aire
- Presión de superficie
- Tiempo

3.4.2. Variable Dependiente (Y)

- Smog fotoquímico (Contaminante Atmosférico)

3.5. Cobertura del Estudio.

3.5.1. Universo.

Se consideró en el universo la atmosfera de Huancayo para el estudio del coeficiente de fotolisis.

3.5.2. Población.

La población estará representada por la toma de 1 año de datos medidos de NO₂, RUV, ozono troposférico.

3.5.3. Muestra.

La muestra constara de los datos medidos durante 1 año de datos medidos de NO₂ y calibrar con el modelo TUV.

3.5.4. Muestreo.

El análisis para la determinación de las variables de fotolisis fue con el modelo TUV 4.1

3.6. Técnicas e Instrumentos

3.6.1. Técnicas de la Investigación.

Se hará modelamiento para calcular el coeficiente fotolisis con el modelo TUV y utilizaremos el software Matlab y SBDART

3.6.2. Instrumentos de la Investigación.

Modelo TUV

3.6.3. Fuentes

- Artículos científicos
- Libros
- Páginas web

3.7. Procesamiento estadístico de la información.

3.7.1. Estadísticos.

Se realizara las pruebas estadísticas de T-student de 2 colas para comprobar si existe diferencia significativa entre los datos satelitales y terrestre.

3.7.2. Representación.

La selección y representación se dará en las mediciones con el GUV511 cada minuto en el cual se hará su variación temporal.

3.7.3. Técnica de comprobación de la hipótesis.

Los programas a utilizar para este trabajo de investigación y para la comprobación de hipótesis y para cumplir los objetivos será: Matlab, Excel.

CAPITULO IV

ORGANIZACIÓN, PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los días representativos para cada estación se obtuvieron de la base de datos del radiómetro GUV – 511 del año 2010, las figuras 4.1 nos muestran las curvas de fotolisis durante el día; luego se calcularon los valores de las frecuencias de fotodisociación experimentales, observándose que los valores de irradiancias disminuyen en esta secuencia: Verano, Primavera, Otoño e Invierno.

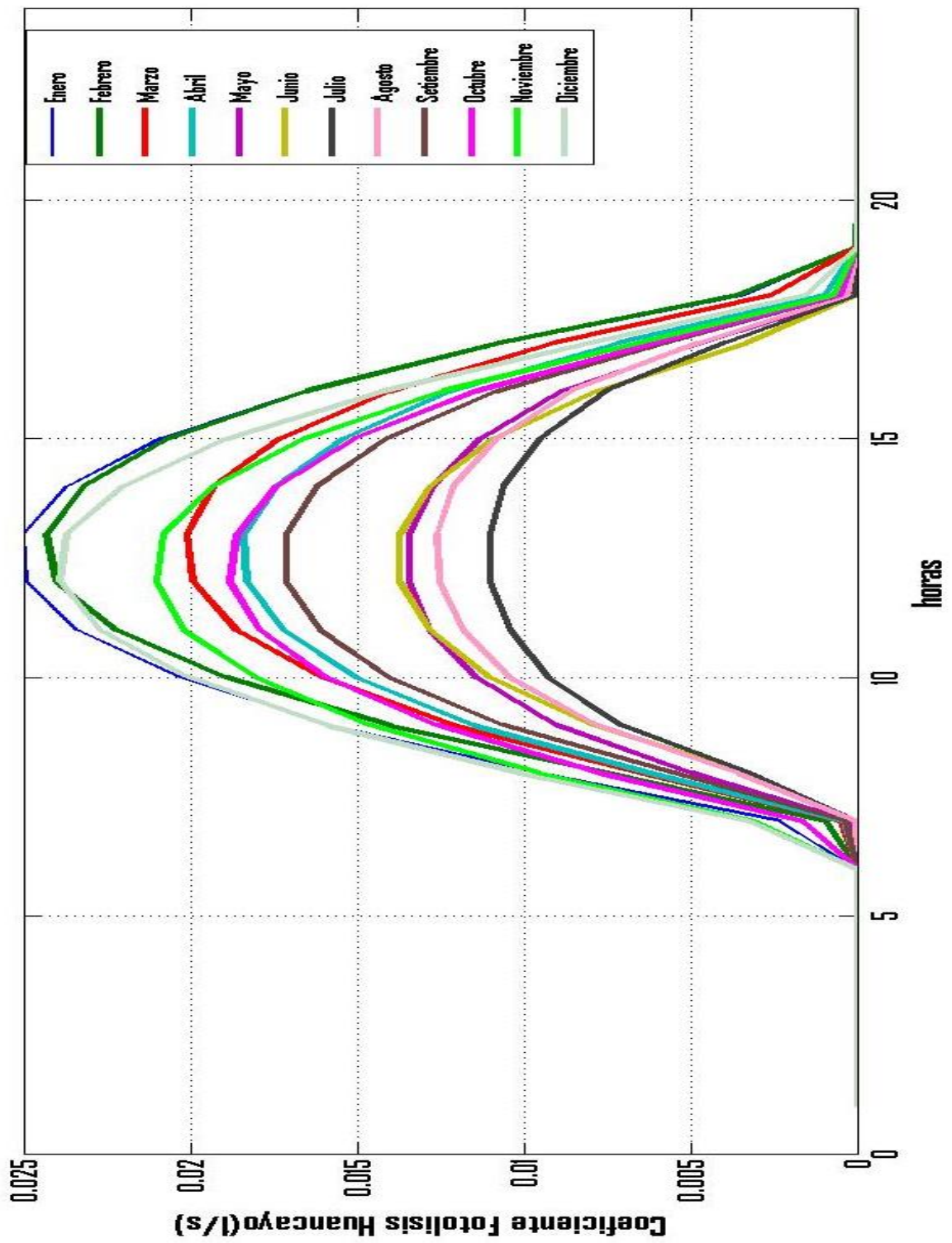


Figura 4.1 Variación mensual del Coeficiente de fotolisis, Hyo – 2010

4.1. Frecuencia de Fotodisociación.

Los valores de J_1 y J_2 calculados a partir de las mediciones realizadas con el radiómetro GUV-511 son los datos experimentales con los que trabajamos, las Figuras 4.2 y 4.3 nos muestra la variación estacional en la ciudad de Huancayo

Podemos notar que los valores de J tienen ese comportamiento:

$$J_1 \text{ Verano} > J_1 \text{ Primavera} > J_1 \text{ Otoño} > J_1 \text{ Invierno}$$

$$J_2 \text{ Verano} > J_2 \text{ Primavera} > J_2 \text{ Otoño} > J_2 \text{ Invierno}$$

Observamos que el Verano es la estación donde las partículas de NO_2 reaccionan con mayor insistencia para formar O_3 troposférico cumpliéndose así el ciclo fotolítico del nitrógeno y las partículas de O_3 troposférico formadas reaccionan para formar el OH un radical altamente oxidante que será el precursor para producir una cadena de reacciones fotoquímicas con otras partículas presentes en la troposfera; también observamos que entre las 10 a.m. – 2 p.m. es el horario donde se producen mayormente las reacciones fotoquímicas de las partículas NO_2 y O_3 .

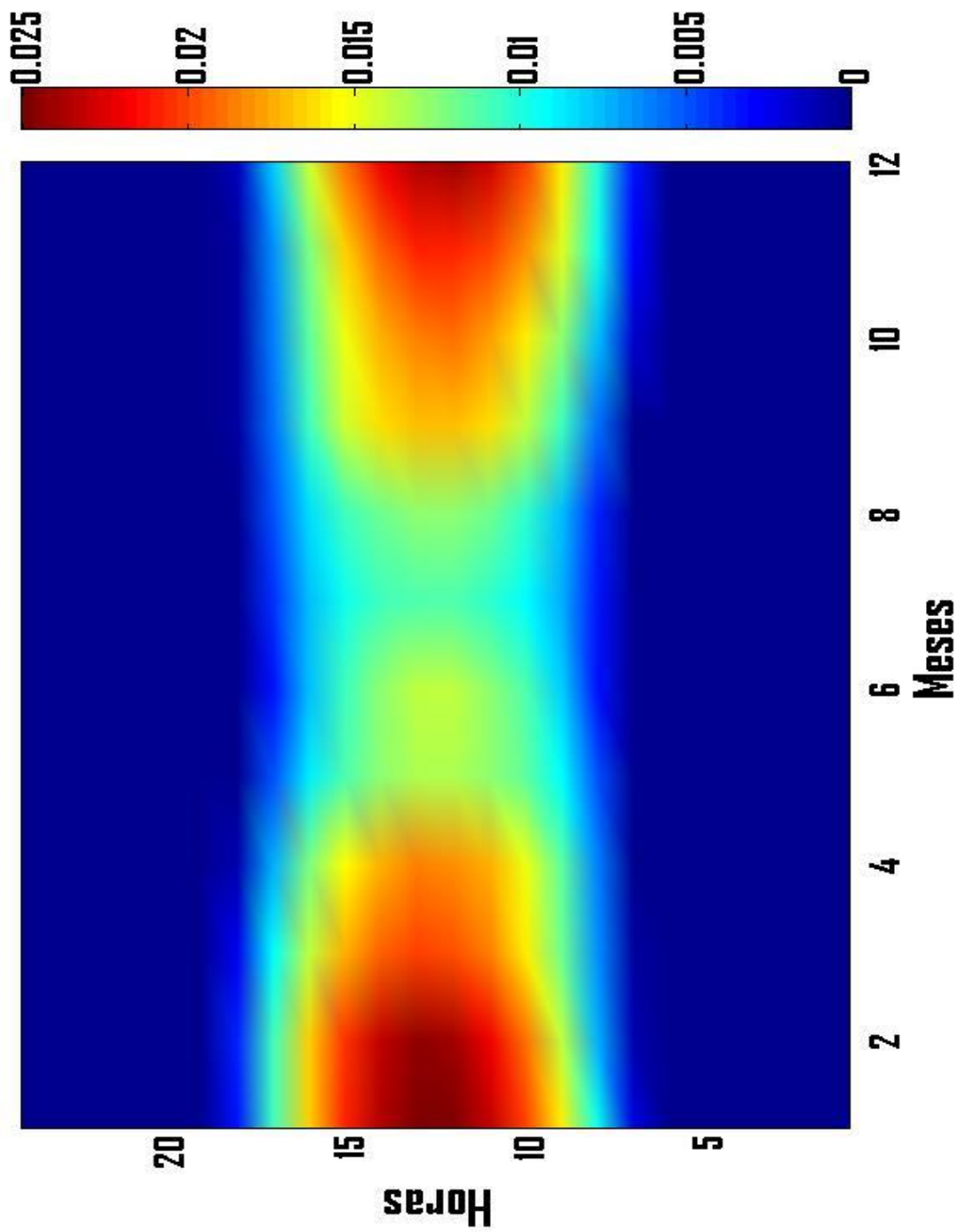


Figura 4.2 Variación estacional de J_1 , Hyo – 2010

4.2. Comparación de J_1 Experimental con la fórmula de Madronich y ozono troposférico.

Debido a la importancia de la fotólisis de NO_2 en la química de la troposfera, la constante de fotólisis J_{NO_2} o J_1 ha sido determinada experimentalmente en condiciones atmosféricas, Madronich, (1989) derivó una fórmula semiempírica que permite estimar valores de J_{NO_2} .

Madronich nos envió el posible gráfico que se obtendría a esta latitud, él dice que la tendencia de la curva debe ser como su gráfico pero que los valores varían porque su fórmula está elaborada para el Hemisferio Norte a nivel del mar y otros factores que influyen al flujo actínico.

La Figura 4.5 es la realizada por Madronich y la Figura 4.6 es la que obtuvimos experimentalmente, notándose que Madronich tenía razón, las tendencias de las curvas son muy parecidas para cada estación.

Podemos afirmar entonces que la diferencia más notable es la influencia del flujo actínico, ya que Huancayo se encuentra a mayor altura donde la radiación es más intensa llegando así RUV que es el que favorece a las reacciones fotoquímicas.

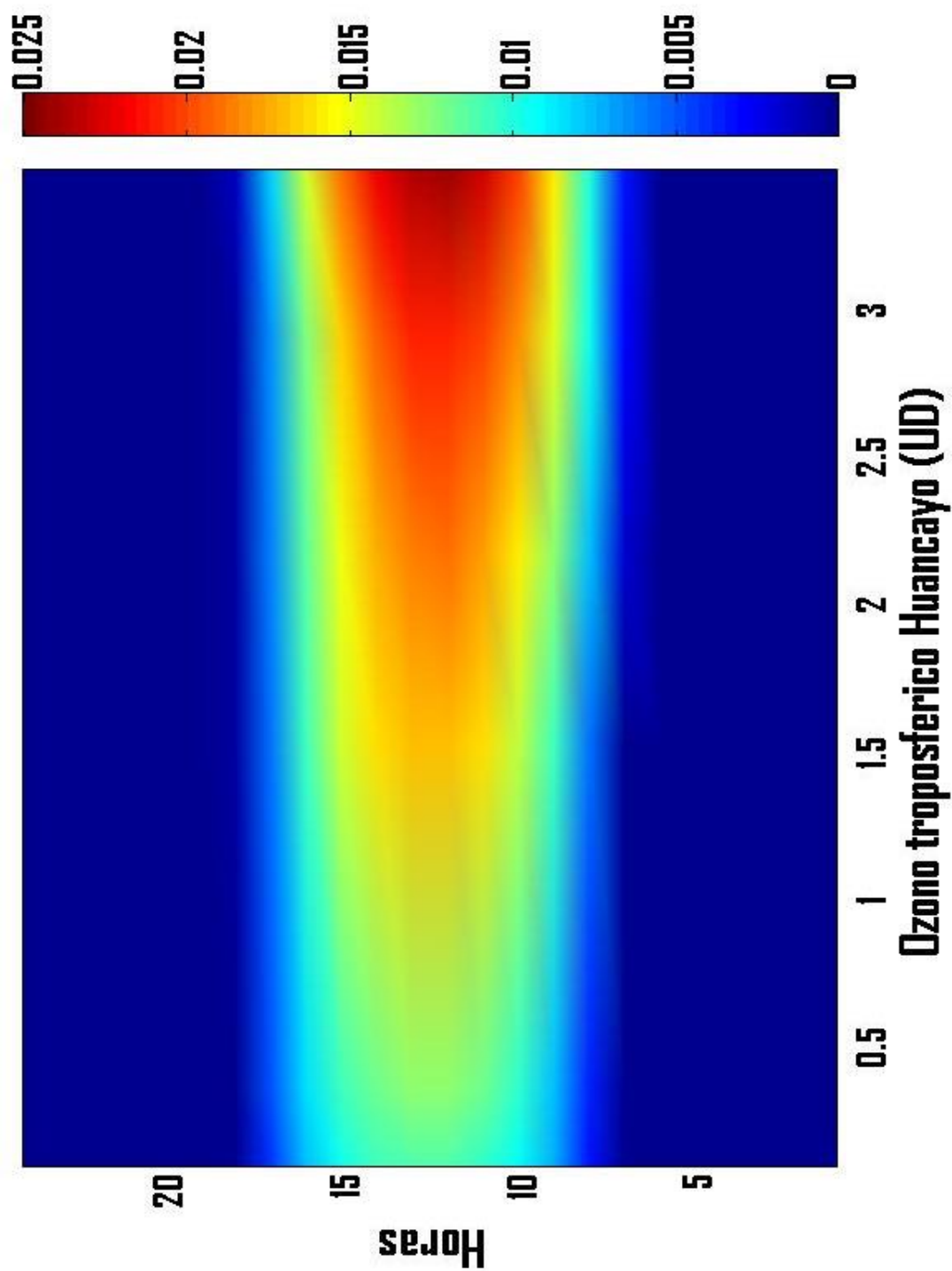


Figura 4.3 Variación estacional del J respecto al ozono troposférico en Huancayo-2010.

El Flujo actínico y tasa de fotólisis para NO₂ se estimaron mediante distribución del tamaño y propiedades ópticas de los aerosoles con un modelo de transferencia radiativa teórica (delta-Eddington aproximación) en Huancayo.

Una variación mensual del exponente de angstrom mostró que se obtuvieron valores más altos durante la post-monzón e invierno debido a la preferencial eliminación de partículas grandes por precipitación. Los valores más altos en los meses de verano pueden ser atribuidos a la resuspensión de aerosoles debido a la fuerte convección durante el día.

Constantes de velocidad Fotólisis variaron de un casi mediodía valor máximo de $8.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para un sitio no costero. Estudios paramétricos indicaron la importancia del contenido de carbono elemental fraccionaria de la aerosoles en los cálculos de las constantes de velocidad de fotólisis

Concentraciones de NO₂ simulados fueron más fuertemente afectado por las diferencias en los parámetros de velocidad de fotólisis en las concentraciones de O₃. Las diferencias entre las concentraciones parámetros usando las tasas simuladas derivan a partir de mediciones de flujo actínico y los basados en modelos de transferencia radiativa fueron significativas para el Episodio julio – agosto.

Ozono y NO₂ son dos componentes clave oxidantes de la atmósfera de la tierra. Sobreestimar las tasas de fotólisis no sólo estima NO₂ y las concentraciones de ozono, sino también las vidas de COV y otros gases de efecto invernadero. El estudio muestra la importancia de medir el flujo actínico como parte de uno de los principales estudios de campo tanto para aplicaciones científicas y normativas

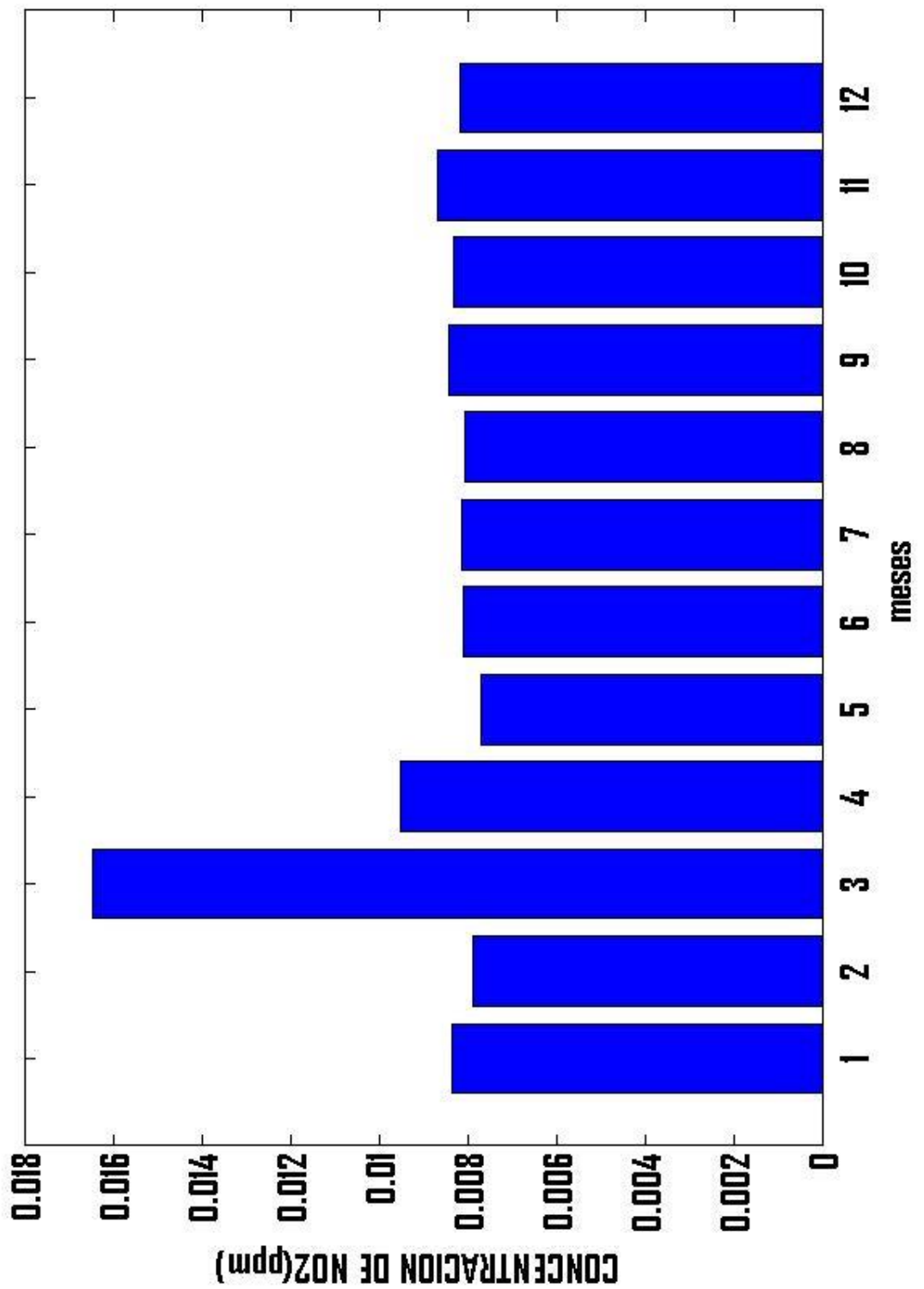


Figura 4.4: Flujo actínico de la concentraciones de NO₂ Hyo-2010

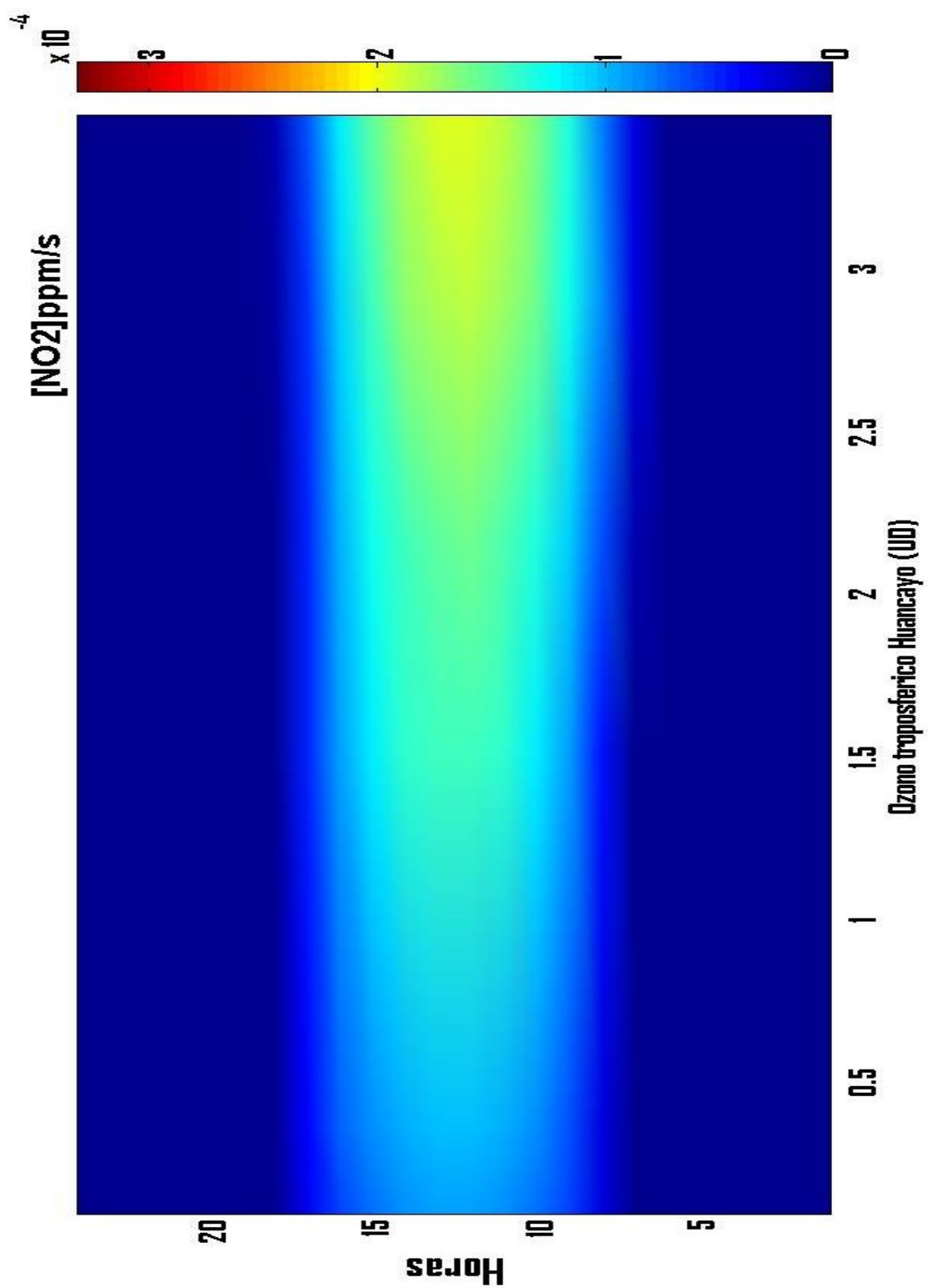


Figura 4.5: Variación de la tasa de fotólisis y su efecto sobre el Ozono troposférico.

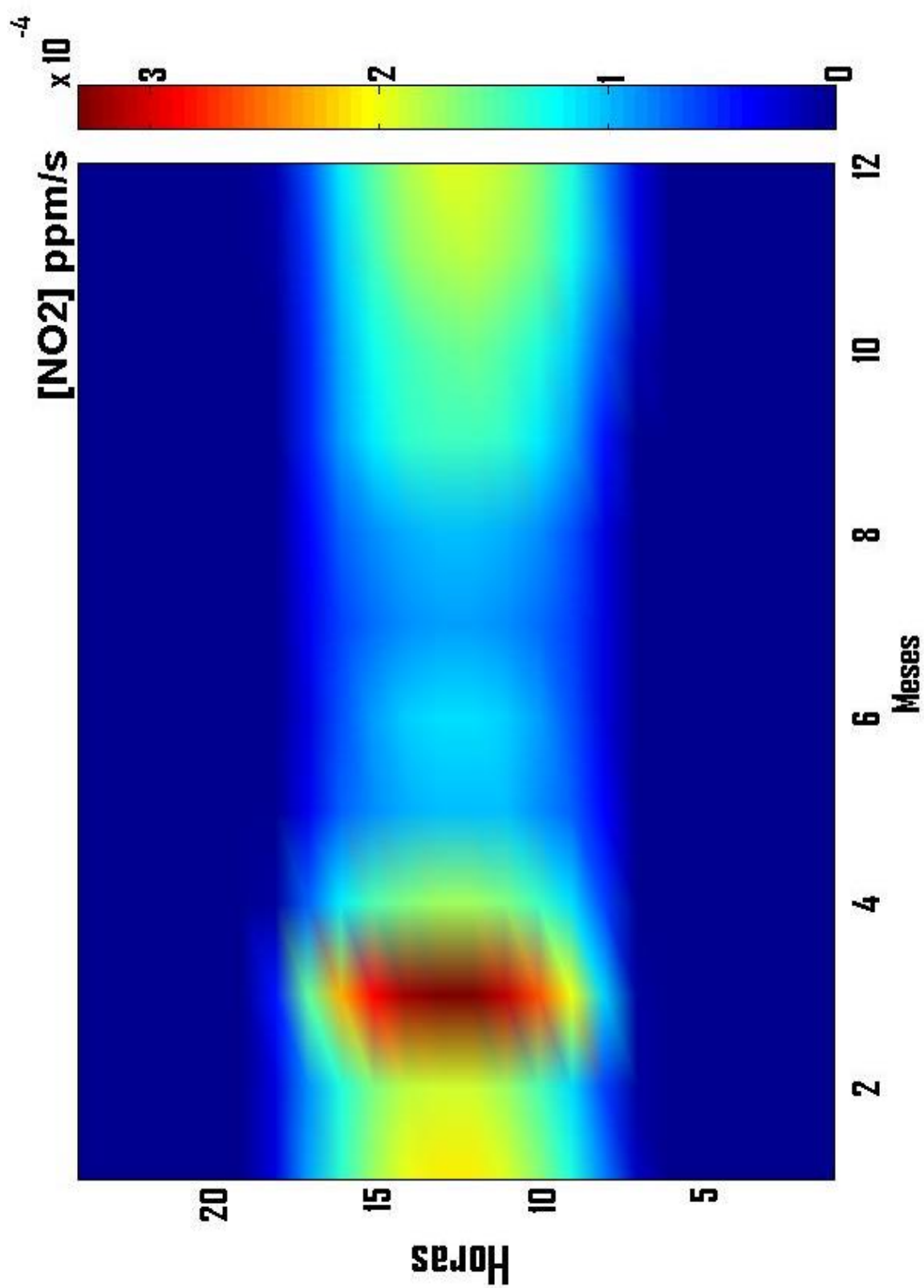


Figura 4.6: Variación mensual de la tasa de fotólisis.

CONCLUSIONES

1. El trabajo realizado da a conocer que en la estación de verano (22 de Diciembre al 20 de Marzo) se recibe mayor radiación ultravioleta en Huancayo a causa de la disminución de la capa de ozono, generándose el ciclo de reacciones fotoquímicas del dióxido de nitrógeno (NO_2) produciéndose mayor producción de ozono troposférico (O_3).
2. Los valores experimentales de las frecuencias de fotodisociación del dióxido de nitrógeno J_1 son: Verano $8,43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, Primavera $7,44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, Otoño $6,92 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e Invierno $5,68 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
3. Los valores teóricos y experimentales nos dan a conocer que las frecuencias de fotodisociación J_1 y J_2 decrecen estacionalmente en el siguiente orden: Verano (22 Diciembre al 20 de Marzo), seguido por la Primavera (23 de Setiembre al 21 de Diciembre), Otoño (21 de Marzo al 20 de Junio) y finalmente Invierno (21 de Junio al 22 de Setiembre). Siendo las horas

promedio entre las diez de la mañana hasta las dos de la tarde aproximadamente.

4. En Huancayo, a mayor altura hay mayor flujo actínico, incrementándose las reacciones fotoquímicas con gases presentes en la atmósfera urbana generando el ozono troposférico.

5. Por lo expuesto, el uso inadecuado de las diferentes unidades vehiculares generan y emiten gases contaminantes a la atmósfera; cuya influencia directa se plasma en la baja calidad de vida y problemas de salud en la ciudadanía.

RECOMENDACIONES

1. Al conocer que existe mayor incidencia de radiación ultravioleta en Huancayo, se deberían realizar estudios de reacciones fotoquímicas de otros compuestos presentes en la troposfera.
2. Incluir el espesor óptico en el monitoreo de la contaminación atmosférica y determinar la calidad de aire que tenemos.
3. Dar conocimiento a la población Huancaína que uno de los problemas del smog fotoquímico es causado por el desmesurado incremento del parque automotor. Las diferentes instituciones relacionadas a los sectores de salud, transporte y afines, deberían realizar: charlas de sensibilización, capacitación en especial a los conductores de vehículos, revisiones y mantenimientos técnicos más estrictos, control y uso de combustibles, incentivos y otros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants, EPA 600/8-78-004, July 1992.
2. Andreae, M.O. y P.J.Crutzen, (1997). Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry, science 221,744.
3. Andrews, J.E., P. Brimblecombe, T.D. Jickells y P.S. Liss, (1996). An Introduction to Environmental Chemistry, School of Environmental sciences-University of East Anglia, Australia, 27-45.
4. Atkins, P.W., (1986). Physical Chemistry, 3ra. Ed. Witt. Freeman and Company, New York.
5. Barbara, J.P. Finlayson, N. James y J. Pitt, (2000). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, EEUU.
6. Blumthaler, M., W. Ambach y R. Ellingere, (1997). Increase in Solar Uv Radiation with Altitude, J. Photochem B: Biol. 39,130-134.
7. Bodhaine, B. A.,N. B. Wood, J. R. Slusser y E. G. Duttin, (1999). On Rayleigh Optical Depth Calculations, J. Atmos. Ocean. Tech 16, 1854 – 1861.
8. Calvert, J. G. y J.N. Pitts, (1966). Photochemistry, Wiley, New York
9. CEPIS, (2001). Curso de Orientación para el Control de Contaminación del Aire, CEPIS-OPS-OMS, Estados Unidos.
10. Cohen, N., K. Westberg y K.W. Wilson, (1971). Carbon Monoxide: Its Role in Photochemical Smog Formation, science, 1001-1031.
11. Continuous Air Monitoring Program on Cincinnati, (1962-63), U.S. Dep. Of Health, Education and Welfare, 1965.
12. Contreras, M.A. y S.L. Suarez, (2003). Estudio de la Radiación Ultravioleta en la Región Ecuatorial para su aplicación en el índice UV en la ciudad de Huancayo, UNCP, 85.
13. Crutzen, P.J., (1974). Photochemistry, Tellus.

14. Crutzen, P.J., M.G. Lawrence y Poschl, (1999). On the Background Photochemistry of Tropospheric Ozone, U. Tellus A51, 123.
15. Data from P. Warneck, (1999). Chemistry of the Natural Atmosphere, 2da. Ed., Internatl. Geophys. Ser 71.
16. De More, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson y M.J. Molina, (1997). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Nro.12, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.
17. Demerjian, K.L., K.L. Schere y T. Peterson, (1980). Theoretical Estimates of Actinic (Spherically Integrated) Flux and Photolytic Rate Constants of Atmospheric Species in the Lower Troposphere, Adv. Environ. Sci, Technol, 10, 369-459.
18. Demillo, R., (1994). How Weather Works, Emeryville, CA: ziff, Davis Press.
19. Dieter R. y H. Penzhorn, (1972). Fotoquímica de Gases, OEA, 1-45
20. Draft Air Quality Criteria for Oxides of Nitrogen, EPA-450/5-82-002, March 1982.
21. Dutton, E. G., P. Reddy, S. Ryan y J. J. De Luisi, (1994). Features and Effects of Aerosol Optical Depth Observed at Mauna Loa, Hawaii: 1982-1992, J. Geophys Res., 99, 8295-8306.
22. ECAs, (2001). Programa Anual 2001 para Estándares de Calidad Ambiental (ECAs) y Límites Máximos Permisibles (LMPs), Julio.
23. GESTA, (2004). Grupo de Estudios Técnicos Ambientales, Inventario de Fuentes Móviles de Huancayo.
24. Gibson, J.H., (1995). UV Radiation: Definition and Characteristics, USDA UVB Monitoring Program, Natural Resource Ecology Laboratory, Colorado State University.
25. Goody, R., (1995). Principles of Atmospheric Physics and Chemistry, Oxford University Press, New York Oxford, 191-195.
26. Hagen-Smit, A.J., (1964). The Control of Air Pollution, Scientific American, 210, 25-31.
27. Handbook of Air Pollution, (1968), Publication AP-44(PB 190-247).

28. Hampson, R.F. y D. Garvin, (1978). Reaction Rate and Photochemical Data of Atmospheric Chemistry, U.S. Dept. of commerce, WBS special publication, 513.
29. Heicklen, J., N.Y. Kelly y K. Parrymiller, (1976). The Photophysics and Photochemistry of SO₂, Rev. Chem. Int, 3, 315.
30. Houghton, D.D., (1985). Handbook of Applied Meteorology, New York: John Wiley & Sons.
31. Houghton, J.T., (1996). Climate Change 1995, Cambridge University Press, Cambridge.
32. ININDETEC, (2002). Emisiones del Parque Automotor en Huancayo
33. IPCC, (1992). Climate Change; the Supplementary Report to the IPCC Scientific Assesment, Cambridge University Press.
34. IPCC, (1997). Introducción a los Modelos Climáticos Simples utilizados en el segundo Informe de Evaluación del IPCC, Documento Técnico II del IPCC.
35. Jacobson, M.Z., (1999). Fundamentals of Atmospheric Modeling, Cambridge, Gran Bretaña.
36. Jones, I.T.N. y K.D. Bayes, (1977). Photolysis of Nitrogen Dioxide, J. Chem. Phys, 59, 4836-4844.
37. Junkermann, W., N. Plat y A. Volz-Thomas, (1989). A Photoelectric Detector for the Measurement of Photolysis Frequencies of ozone and other Atmospheric Molecules, J. Atmos. Chem., 8, 203-227.
38. Kelley, P., R.R. Dickerson, W.T. Luke y GL. Kokey, (1995). Rate of NO₂ Photolysis from the surface to 7.6 km Altitude in Clear Sky and Clouds, Geophys Res. Lett. 22,2621-2624.
39. Lissi, E. y E. Sanhueza, (1995). Radiación Solar y Fotoprecesos Atmosféricos, Editorial Universidad de Santiago, 110-135.
40. Madronich, S., (1993). UV Radiation in the Natural and Perturbed Atmosphere, en M. Tevini, (ed.), Environmental Effects of UV (ultraviolet) Radiation, Lewis Publisher, Boca Raton, 17-69.

41. Madronich, S.R.L., Mckenzie L.O. Bjorn y M.M. Caldwell, (1998). Changes in Biologically Active Ultraviolet Radiation Reaching the Earth's Surface, Photochem, Photobiol, B: Biol, 46, 5-19.
42. Moran, J.M., M.D. Morgan y P.M. Pauley, (1994). The Atmosphere and the Science of Weather, 4ta. Ed. New York: Macmillan College Publishing.
43. Mortimer, C.E., (1983). Química, Muhlenberg College, Grupo Editorial Iberoamericana, 84-88.
44. NAPCA, (1970). Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants, AP-63 Washington, D.C. Hew.
45. Ocon, J.G. y G. T. Barreiro, (1974). Problemas de Ingeniería Química, Tomo I, Tercera edición, Aguilar S.A. ediciones 1963, Madrid.
46. Penzhorn, R. D., (1972). Fotoquímica de Gases, Monografías Científicas Serie Química Nro. 7, OEA, 58.
47. Raiswell, (1980). The Big Smoke, Methuen, London.
48. Reglamento de Estándares Nacionales de Calidad Ambiental de Aire, D.S., Nro. 074-2001-PCM.
49. Salby, M.L., (1995). Fundamental of Atmospheric Physics, Academic Press, San Diego, 627-629
50. Shum, L.G. y S.W. Benson, (1983). Review of the Heat of Formation of the Hidroperoxyl Radical, J. Phys. Chem, 87, 3479.
51. Simon, P. C. y G. Brasseur, (1983). Photodissociation Effects of Solar UV Radiation, Planet Space Sci, 31-987.
52. Staehelin, J. y J. Domen, (1994). Sommersmog Aus Der Sicht Der Atmospharenchemie Gaia 3, 157-169.
53. Stephens, G. L., (1994). Remote Sesting of the Lower Atmosphere, Oxfort University Press, 523 pp.
54. Thompson, A.M. , J.C. Witte, R.D. Mc. Peters, S.J. Oltmans, F.J. Schmidlin, J.A. Logan, M. Fujiwara, V.W.J.H. Kirchhoff, F. Posny , G.R. Coetzee, B. Hogger, S. Kawakami, T. Ogawa, B.J. Johnson, H. Vomel y G. Labow, (2003). The 1998-2000 Shadoz (Southern Hemisphere Additional Ozonesondes) Tropical Ozone Climatology, 1 Comparisons

with total Ozone monitoring Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements, J. Geophys. Res, 108(D2), 8238.

55. Warneck, P., (1994). Clouds, Rain and Aerosols, Springer-Verlag, Berlin

56. Wayne, R.P., (1988). Principles of Atmospheric Physics and Chemistry, Oxford University Press, New York Oxford, 324.

57. Williams, J., (1992). The Weather Book, USA Today, New York: Random House.

LINCOGRAFÍA

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080959757009116>
- http://ac.els-cdn.com/S0001731011000238/1-s2.0-S0001731011000238-main.pdf?_tid=a7305ba4-38a3-11e6-9be2-0000aab0f01&acdnat=1466618801_22e572a13f4999bea2608e9e4d4e4d41
- <http://www.cepis.ops-oms/bvsc1/e/fulltext/orienta/prologo.html>
- http://www.ozosystems.com/files/3_5_fichero_1302597250.pdf
- http://datateca.unad.edu.co/contenidos/358022/contenidoLinea/leccin_11_contaminantes_primarios_y_secundarios.html
- <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5722426>
- http://ac.els-cdn.com/B9780080959757009116/3-s2.0-B9780080959757009116-main.pdf?_tid=98770546-38a2-11e6-8177-0000aacb360&acdnat=1466618347_51b5f195001df640ed8062e7e15db761
- http://ac.els-cdn.com/B9780123822253002231/3-s2.0-B9780123822253002231-main.pdf?_tid=05771f18-38a4-11e6-bc38-0000aab0f6b&acdnat=1466618960_bb722376fea4846e64e15bf4c7c7e8f7
- http://ac.els-cdn.com/S1352231013001258/1-s2.0-S1352231013001258-main.pdf?_tid=4df50dd0-38a5-11e6-bb2c-0000aacb361&acdnat=1466619511_7c2100bb23645deebd38150443f8fbf3
- http://ac.els-cdn.com/B978012382225300270X/3-s2.0-B978012382225300270X-main.pdf?_tid=85a155c6-38a6-11e6-9fba-0000aab0f02&acdnat=1466620034_96f3c27ed31b590140d53841922ba849

ANEXOS.